

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

**UNIVERSITE CONSTANTINE 1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre : .....

Série : .....

**THESE**

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

**THEME**

***Influence de la symétrie dans les molécules  
aromatiques sur la conformation des groupes  
méthyles et leurs propriétés spectroscopiques***

*Par*

***Soumia GHANEMI***

*Soutenue le : / /*

***Devant le jury***

<b><i>Président</i></b>	<i>A. BOULTIF</i>	<i>Prof.</i>	<i>Univ. Constantine 1</i>
<b><i>Rapporteur</i></b>	<i>A. BOUDJADA</i>	<i>Prof.</i>	<i>Univ. Constantine 1</i>
<b><i>Co-rapporteur</i></b>	<i>J. MEINNEL</i>	<i>Prof. Emérite</i>	<i>Univ. Rennes 1 France</i>
<b><i>Examineurs</i></b>	<i>M. FOURMIGUE</i>	<i>Prof.</i>	<i>Univ. Rennes 1 France</i>
	<i>N. BEN ALI CHERIF</i>	<i>Prof.</i>	<i>Univ. Laghrour Khenchela</i>

*A la mémoire de mon **PERE** avec lequel je n'aurai pas le plaisir de partager cet événement, mais qui demeurera dans mon cœur et à jamais.*

*J'espère que je saurai à la hauteur des valeurs que tu as semé en nous.*

*Que dieu l'accueille dans son vaste paradis.*

*A celle qui est et qui sera un symbole de courage et qui m'a non seulement accompagné durant toutes les étapes de ma vie, mais aussi guidé, encouragé et n'a lésiner sur aucun moyen. Celle à qui je dois*

*tout, même ma vie, mon adorable **MERE**.*

*A toute ma famille*

## **Remerciements**

*Cette thèse de doctorat a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire de Cristallographie de la faculté des Sciences de l'université Mentouri de Constantine et l'UMR Sciences Chimiques de Rennes UMR-CNRS.*

*Je tiens à remercier et à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **Ali Boudjada**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, directeur de cette thèse, pour m'avoir fait confiance et pour la grande liberté dont j'ai bénéficié pendant ces années.*

*Je tiens à remercier de manière très particulière et à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **Jean Meinel**, Professeur émérite à l'Université de Rennes 1, co-directeur de cette thèse; il m'a constamment guidé, conseillé et soutenu jusqu'à l'achèvement de ce travail. Il m'a largement fait profiter de son expérience. Sa gentillesse et sa rigueur scientifique ont été une école pour moi. Qu'il me soit permis ici de lui exprimer ma très vive reconnaissance.*

*Je remercie Monsieur **Ali Boultif**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je le remercie pour ses encouragements.*

*Je remercie Monsieur **Marc Fourmigué**, Professeur à l'Université de Rennes 1 et responsable de l'équipe MaCSE, de m'avoir accueillie au sein de son équipe et d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse, malgré leur lourde responsabilité.*

*Je remercie Monsieur **Noureddine Ben ali Cherif** Professeur à l'Université de Khenchela d'avoir d'examiner mon travail de thèse.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à **Olivier Jeannin** pour l'aide qui m'a apportée au cours de ce travail. Je le remercie, en particulier sa sympathie. Je n'oublierai pas*

*de le remercier également de m'avoir réalisé la synthèse de quelques composés d'halogénomésithylènes.*

*J'adresse mes remerciements les plus respectueux au professeur **Abdou boucekine** pour la réalisation des calculs de DFT.*

*Je ne saurais omettre dans mes remerciements, toutes les personnes qui ont participé à ce travail : **Olivier Hernandez** pour la DRX, **Alain Moréac** pour les spectres Raman, **Yann Le Gal** pour les spectres infrarouges.*

*L'aboutissement de cette thèse a été rendu possible grâce à une bourse Algérienne P.N.E. Je remercie le gouvernement Algérien pour l'aide financière qui m'a été offerte.*

*Je voudrais remercier ma famille : mes parents pour leur soutien sans faille, parfois inquiets mais toujours compréhensifs, tout au long de ces années, ainsi que ma sœur et mes frères et pour leur soutien affectif et moral.*

*Enfin, je remercie toute personne qui m'a aidé de près ou de loin à réaliser ce modeste travail.*

# *SOMMAIRE*

# Sommaire

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Partie I Techniques expérimentales et de modélisation numérique .....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I Techniques expérimentales .....</b>	<b>6</b>
Introduction.....	7
1. Diffraction des rayons X.....	7
1.1. Principe.....	7
1.2. Protocole expérimental.....	8
1.3. Traitement des données de la diffraction des rayons X.....	10
1.4. Support informatique.....	11
2. Spectroscopie de diffusion neutronique.....	12
2.1. Principe.....	12
2.1.1. Les bases du phénomène de diffusion .....	13
2.2. Les différentes spectroscopies neutroniques .....	16
2.3. Protocole expérimental.....	17
3. Spectroscopie infrarouge .....	17
3.1. Principe.....	17
3.2. Protocole expérimental.....	18
4. Spectroscopie Raman .....	18
4.1. Principe.....	18
4.2. Protocole expérimental.....	20
<b>Chapitre II Techniques de modélisation numérique.....</b>	<b>21</b>
Introduction.....	22
1. Hamiltonien moléculaire.....	22
1.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	24
1.3. Approximation de Hartree-Fock .....	24

2. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT .....	25
2.1. Principe .....	25
2.2. Signification de quelques bases gaussiennes .....	27
2.3. Support informatique.....	28
Références.....	29

## **Partie II Conformation et structure des poly-halogéno-mésitylènes .....31**

Avant propos .....	32
--------------------	----

### **Chapitre III Conformation et structure du tribromomésitylène .....33**

1. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT .....	34
1.1. Description de la conformation moléculaire calculée $C_{3h}$ .....	34
1.2. Description de la conformation moléculaire calculée $C_s$ .....	37
1.2.1. Rappel sur la structure cristalline de tribromomesitylène .....	40

### **Chapitre IV Conformation et structure du dibromoiodomésitylène .....41**

1. Conformation moléculaire du dibromoiodomésitylène calculée à partir de la DFT .....	42
1.1. Description de la conformation moléculaire calculée $C_s$ .....	42
2. Structure de dibromoiodomésitylène à partir des RX .....	45
2.1. Synthèse et cristallisation .....	45
2.2. Structure de dibromoiodomésitylène à 293 K .....	45
2.2.1. Données cristallographiques .....	45
2.2.2. Affinement de la structure .....	47
2.2.3. Structure moléculaire .....	50
2.2.4. Structure cristalline.....	54
2.3. Structure de dibromoiodomésitylène à 90 K .....	57
2.3.1. Données cristallographiques .....	57
2.3.2. Affinement de la structure .....	59
2.3.3. Structure moléculaire.....	61

2.3.4. Structure cristalline .....	65
3. Conclusion .....	65

## **Chapitre V Conformation et structure du dibromochloromésitylène .....66**

1. Conformation moléculaire du dibromochloromésitylène calculée à partir de la DFT .....	67
1.1. Description de la conformation moléculaire calculée $C_1$ .....	67
2. Structure de dibromochloromésitylène à partir des RX .....	70
2.1. Synthèse et cristallisation .....	70
2.2. Structure de dibromochloromésitylène à 293 K .....	70
2.2.1. Données cristallographiques .....	70
2.2.2. Affinement de la structure .....	72
2.2.3. Structure moléculaire .....	74
2.2.4. Structure cristalline .....	78
2.3. Structure de dibromochloromésitylène à 100 K .....	81
2.3.1. Données cristallographiques .....	81
2.3.2. Affinement de la structure .....	83
2.3.3. Structure moléculaire .....	86
2.3.4. Structure cristalline .....	94
3. Conclusion .....	96
Références.....	97

## **Partie III Modes de Vibration de poly-halogéno-mésitylènes .....99**

Avant propos .....	101
--------------------	-----

## **Chapitre VI Modes de vibration du tribromomésitylène .....102**

Introduction.....	103
1. Attribution des modes de vibrations internes à 293 K .....	104



1.1. Attribution des modes de vibration du squelette .....	104
1.1.1. Vibrations dans le plan : Attribution des modes A' et E' .....	104
1.1.2. Vibrations hors du plan : Attribution des modes E'' et A'' .....	106
1.2. Attribution des modes de balancement, flexion, étirement et torsion des groupements méthyles .....	108
2. Attribution des modes de vibration à basses températures .....	112
2.1. Evolution des attributions des modes A' et A'' à 6 K .....	112
2.2. Eclatement et déplacement des modes (anciennement) E' et E'' à 6 K .....	115
2.3. Diffusion inélastique des neutrons à 14 K .....	120
2.4. Attribution des modes de balancement, flexion et étirement des groupements méthyles .....	120
2.4.1. Modes de balancement des groupements méthyles (rocking) .....	120
2.4.2. Modes de flexion symétriques des groupements méthyles (bending) .....	120
2.4.3. Modes de flexion antisymétriques des groupements méthyles (bending) .....	122
2.4.4. Modes d'étirement des groupements méthyles (stretching) .....	122
2.5. Modes de torsion des groupements méthyles .....	124
3. Conclusion .....	128

## **Chapitre VII Modes de vibration du dibromiodométylène .....129**

Avant propos .....	130
Introduction .....	131
1. Attribution des modes de vibration du squelette .....	132
1.1. Vibrations dans le plan : Attribution des modes A' .....	132
1.2. Vibrations hors du plan : Attribution des modes A'' .....	135
1.3. Diffusion inélastique des neutrons à 14 K .....	135
2. Attribution des modes de balancement, flexion, étirement et torsion des groupements méthyles .....	140
3. Conclusion .....	146

<b>Chapitre VIII Modes de vibration du dibromochloromésitylène .....</b>	<b>147</b>
Introduction .....	148
1. Attribution des modes de vibration à 293 K .....	149
1.1. Attribution des modes de vibration du squelette .....	149
1.1.1. Vibrations dans le plan aromatique .....	149
1.1.2. Vibrations hors du plan aromatique .....	152
1.2. Attribution des modes de balancement, flexion, étirement et torsion des groupements méthyles .....	152
2. Evolution des modes de vibration à 10 K .....	155
2.1. Attribution des modes de vibration du squelette .....	155
2.1.1. Vibrations dans le plan aromatique .....	155
2.1.2. Vibrations hors du plan aromatique .....	158
2.1.3. Diffusion inélastique des neutrons à 14 K .....	158
2.2. Attribution des modes de balancement, flexion et étirement des groupements méthyles .....	162
3. Conclusion .....	165
Références .....	166
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>170</b>



# *INTRODUCTION GENERALE*

Il y aura bientôt une centaine d'années qu'a été établie la conformation hexagonale plane du benzène. Il s'en est suivi de multiples travaux tant expérimentaux et théoriques pour comprendre le type de liaison entre les atomes de carbone du cycle benzénique et entre les atomes de carbones « aromatiques » avec des atomes pouvant se substituer aux hydrogènes. Parmi les études spectroscopiques générales sur les benzènes poly-substitués, nous avons particulièrement considéré deux publications : une de Draeger [1] qui ont comparé les fréquences de vibration dans 12 échantillons de poly-méthylebenzènes et celle de Bussian et Eysel [2] qui ont étudié six hexachloro-méthylbenzènes (HCIMB). Dans ces études, les spectres de vibration ont été attribués en utilisant des calculs de coordonnées normales avec détermination d'un champ de force comportant plus de 40 variables. Ces travaux donnent un bon accord entre calculs et expérience, mais laissent une complète incertitude concernant la fréquence du mode de « rotation » du (ou des) groupes méthyles. Il y a une dizaine d'années, au laboratoire à Rennes, a été faite une étude analogue pour deux autres composés de symétrie ternaire: le tribromomésitylène (TBM) et le triiodomésitylène (TIM) [3,4], elle s'est révélée en partie décevante vue la précision obtenue alors par les méthodes de calculs de la mécanique quantique. Ainsi à cette époque était étudiée la spectroscopie des composés symétriques  $C_6F_3H_3$  et  $C_6F_6$  [5] utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité ou DFT (density functional theory) avec 5 bases différentes et comparant les spectres calculés aux spectres expérimentaux ; Raman, infrarouge et de diffusion neutronique. Les différences entre les fréquences calculées et celles trouvées expérimentalement sont toutes inférieures à  $30\text{ cm}^{-1}$ . Ceci montre la qualité des prédictions théoriques obtenues par les calculs basés sur la mécanique quantique.

---

[1] J. A. Draeger, *Spectrochimica Acta A* **41**, 607 (1985)

[2] B. Bussian, H. Eysel, *Spectrochim. Acta, Part A* **41**, 1149 (1985)

[3] A. Boudjada, Thèse de Doctorat, Université De Constantine, (2000)

[4] F. Boudjada, Thèse de Doctorat, Université De Rennes, France, (1999)

[5] D. A. Braden, B. S. J. Hudson, *Chem. Phys.* **105**, 982 (2000).

Les groupements méthyles montrent des effets quantiques particuliers dus à l'existence d'un moment magnétique et d'un moment cinétique (spin) pour les protons. Ce spin intervient lors des vibrations de torsion des groupes  $\text{CH}_3$  et se traduit par des transitions entre divers états rotationnels par "effet tunnel". Dans le cas de solides cristallins et de méthyles très localisés, ceci s'étudie en RMN par l'examen des temps de relaxation spin-réseau. Mais depuis 1974 par diffusion inélastique des neutrons a permis une étude particulièrement riche des transitions quantifiées entre les états torsionnels (ou de rotation gênée) des méthyles peu contraints d'un point de vue stérique. Des études faites par l'équipe de Rennes sur des halogénomésitylènes ont montré qu'ils sont des systèmes prototypes pour l'étude de l'effet tunnel (dit rotationnel) pour des groupements méthyles à environnement symétrique à la fois dans la molécule et dans le cristal. C'est le cas du groupe méthyle dans la molécule de 4-méthylpyridine à l'état de vapeur qui est en état de rotation quasi libre, l'éclatement tunnel (gap) de l'état fondamental est de  $5.4 \text{ cm}^{-1}$ , les premiers états excités sont aux alentours de  $15\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$  dans un potentiel gêneur en  $V_6 \cos 6\theta$ ,  $V_6$  valant moins de  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cristal à maille tétragonale,  $V_6$  augmente à peu près de  $120 \text{ cm}^{-1}$  en gardant la symétrie d'ordre 6, le gap tunnel devient égal à  $4.3 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui indique un méthyle rotor quasi libre. Pour le tribromomésitylène (TBM) molécule à symétrie trois qui cristallise dans le système triclinique, les trois méthyles ont des « gaps » respectifs de 0.1, 0.2 et  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  à 4 K et des états excités dans la gamme  $50\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$  pour des potentiels de l'ordre de  $250\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$  et une composante de symétrie trois prépondérante [6]. Plus intrigant a été de trouver que dans le dibromomésitylène (DBM) solide, le groupe méthyle ( $\text{Me}_2$ ) situé entre les deux bromes était un rotateur presque libre avec un gap de  $3.1 \text{ cm}^{-1}$  [7] dans un potentiel de composante majoritaire  $V_6$  d'environ  $160 \text{ cm}^{-1}$  et des transitions entre états excités dans la gamme  $16\text{-}22 \text{ cm}^{-1}$  alors que les deux autres groupes méthyles étaient fortement gênés, leurs gaps étant de l'ordre de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  dans un potentiel de  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

---

[6] J. Meinnel, C.J. Carlile, K.S. Knight, J. Godard, *Physica B* **226**, 238 (1996).

[7] J. Meinnel, B. Hennion, M. Mani, B. Wyncke, C.J. Carlile, *Physica B* **213**, 649 (1995).

Une étude antérieure par diffraction des neutrons sur un monocristal, a montré qu'à 293 K et à 14 K le réseau est monoclinique ( $P2_1/n$ ) et que les molécules de DBM y sont parfaitement ordonnées. De plus, à 14 K la diffraction neutronique a confirmé que les protons du groupe méthyle ( $Me_2$ ) étaient très délocalisés conformément à la probabilité de présence calculée dans un potentiel gênant peu la rotation [8]. Mais pour des molécules telles que TIM et TBM comportant des groupements méthyles séparés par des atomes substitués lourds (I, Br, Cl), une difficulté spécifique apparaît pour l'attribution des fréquences de torsion des méthyles car elles apparaissent dans la même gamme des fréquences que les modes de vibration du réseau et que certains modes internes. Dans le but de préciser les facteurs responsables de la différence de comportement des méthyles du DBM et du TBM nous avons entrepris une étude détaillée tant structurale que spectroscopique de composés voisins : des trihalogéno-mésitylènes «mixtes» ; le dibromoiodo-mésitylène (DBIM) et le dibromochloro-mésitylène (DBCM).

Nous commencerons par présenter les techniques expérimentales et de modélisation numérique utilisées pour l'étude structurale et spectroscopique des composés. Les structures seront abordées à travers la diffraction des rayons X. Nous présenterons le protocole du traitement du désordre structural –inattendu- observé pour les deux composés DBCM et DBIM. La dynamique moléculaire de ces composés sera traitée en se servant à celle du TBM en attribuant à des modes de vibrations spécifiques les fréquences révélées par les spectres d'absorption infrarouge (IR) et ceux de diffusion Raman et de diffusion inélastique des neutrons.

---

[8] O. Hernandez, Alain Cousson, Marie Plazanet, Martine Nielich, J. Meinnel, *Acta Cryst. C* **59**, 445 (2003).

*PARTIE I*

*TECHNIQUES EXPERIMENTALES  
ET DE MODELISATION NUMERIQUE*



# *CHAPITRE I*

## *TECHNIQUES EXPERIMENTALES*

## Introduction

Dans ce chapitre sont présentées les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail : la diffraction des rayons X, la diffusion neutronique, l'absorption infrarouge et la diffusion Raman.

Les méthodes de diffraction offrent la possibilité de déterminer les structures cristallines complètes des composés, mais elles ne sont pas capables d'expliquer certains phénomènes physiques et dynamiques de ces composés. L'utilisation des techniques de spectroscopie est indispensable pour une étude complète.

La spectroscopie des rayonnements regroupe un ensemble de méthodes d'analyse permettant d'accéder à la composition, à la structure et la dynamique de la matière fondées sur l'étude des spectres fournis par l'interaction des atomes et des molécules avec divers rayonnements électromagnétiques qu'ils absorbent ou diffusent.

L'intérêt de la diffusion inélastique des neutrons "INS" est de déceler d'une part les excitations quantiques des groupements méthyles  $\text{CH}_3$  : le "tunneling" et d'autre part pour déterminer les modes internes des composés étudiés.

Les spectroscopies infrarouge "IR" et Raman sont des techniques expérimentales complémentaires et sont utilisées pour renseigner dans notre cas sur les modes de vibrations, précisément "les Vibrations Interatomiques".

## 1. Diffraction des rayons X

### 1.1. Principe

#### Diffusion des rayons X

Les « rayons X » sont des ondes électromagnétiques (Eq 1.1). Ils interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a diffusion élastique, ou diffusion Rayleigh.

$$\chi(\mathbf{t}, \vec{\mathbf{r}}) = A \exp[(i\omega \mathbf{t} + \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}}) + \alpha] \quad \text{Eq. 1.1}$$

A : Amplitude de l'onde

$\omega$  : Pulsation en  $\text{rad.s}^{-1}$ ,  $\omega = 2\pi\nu$  avec  $\nu$  la fréquence en Hz.

$\vec{k}$  : Vecteur d'onde,  $\|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $\lambda$  étant la longueur d'onde en m.

$\alpha$  : Phase en rad.

Dans la diffusion élastique, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l'espace en gardant la même énergie et la même longueur d'onde.

### Interférences des rayons X

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent), destructives dans d'autres (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de Diffraction.

## 1.2. Protocole expérimental

### Réduction des données et correction d'absorption

La détermination des positions atomique dans la maille cristalline est directement reliée à la connaissance des facteurs de structure  $F(hkl)$  qui peuvent être déduits de la mesure des intensités intégrées  $I(hkl)$  par la relation :

$$I(hkl) = N.L(hkl).P(hkl).A(hkl).|F(hkl)|.|F^*(hkl)| \quad \text{Eq 1.2}$$

avec N : facteur d'échelle

$$\left( N = \frac{\sum_{hkl} |F_{\text{cal}}(hkl)|^2}{\sum_{hkl} |F_{\text{obs}}(hkl)|^2} \right)$$

$L(hkl)$  : facteur de Lorentz, traduisant l'influence de la vitesse à laquelle un nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald.

$P(hkl)$  : facteur de polarisation, caractérisant la polarisation du rayonnement de rayon X diffracté

$A(hkl)$  : facteur d'absorption ; traduisant l'atténuation de l'intensité du rayonnement X par le milieu qu'il traverse. Il dépend du coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  et du chemin optique du faisceau dans le cristal.

### Qualité des mesures

Pour contrôler la qualité des intensités mesurées et des corrections apportées, un facteur d'accord  $R_{\text{interne}}$  est calculé pour l'ensemble des  $m$  groupes de réflexions de symétrie équivalentes

$$R_{\text{int}}(\mathbf{I}) = \frac{\sum_{i=1}^{m'} \left[ \sum_{j=1}^{m(i)} I_j - \langle I(i) \rangle \right]}{\sum_{i=1}^{m'} \left( \sum_{j=1}^{m(i)} I_j \right)} \quad \text{Eq. 1.3}$$

avec  $\langle I(i) \rangle = \frac{1}{m(i)} \cdot \sum_{j=1}^{m(i)} I_j$

où  $I(i)$  représente l'intensité moyenne du groupe de réflexions  $i$  équivalentes (comportant  $m(i)$  réflexions).

L'enregistrement des intensités a été réalisé sur un diffractomètre automatique Nonius de type Kappa CCD Nonius équipé d'un cryostat à azote liquide (80-370 K). Il est géré par le service de diffractométrie X automatique au laboratoire de Cristallographie de l'université de Rennes 1. La radiation utilisée est la radiation  $K_{\alpha}$  du Molybdène.

### 1.3. Traitement des données de la diffraction des rayons X

#### Méthode de détermination de structure cristalline

La détermination de structure à partir de la diffraction consiste à déterminer le facteur de structure  $F(hkl)$  qui est une quantité complexe :

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{\left[-B_j \frac{\sin\theta}{\lambda}\right]} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{Eq. 1.4}$$

$$F(hkl) = \|F(hkl)\| e^{i\varphi(hkl)} \quad \text{Eq. 1.5}$$

où  $\varphi(hkl)$  est la phase de l'onde diffractée par le plan  $(hkl)$  et  $\|F(hkl)\|$  : module de  $F(hkl)$

Cette connaissance des phases  $\varphi(hkl)$  est en fait le problème crucial de la détermination de structures cristallines.

#### Affinement de la structure

La structure est affinée par la méthode des moindres carrés qui consiste à faire varier les paramètres structuraux qui gouvernent les facteurs de structures (positions atomiques, facteurs d'agitation thermique .....), de manière à minimiser la fonction

$$\mathfrak{R} = \sum_{hkl} w(hkl) \cdot \left\{ |F_{\text{obs}}(hkl)| - |g F_{\text{cal}}(hkl)| \right\} \quad \text{Eq. 1.6}$$

où  $w(hkl)$  désigne un poids attribué à l'observation  $F_{\text{obs}}(hkl)$  et  $g$  un facteur d'échelle.

La validité d'un modèle cristallographique est en général appréciée à l'aide des différents facteurs d'accord entre le modèle et l'observation. On définit ainsi les facteurs  $R$  et  $R_w$  par les relations suivantes :

$$R = \frac{\sum_n \left| |F_{\text{obs}}(\text{hkl})| - |F_{\text{cal}}(\text{hkl})| \right|}{\sum_n |F_{\text{obs}}(\text{hkl})|} \quad \text{Eq.1.7}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_n w \cdot (F_{\text{obs}}^2(\text{hkl}) - F_{\text{cal}}^2(\text{hkl}))^2}{\sum_n w \cdot (F_{\text{obs}}^2(\text{hkl}))^2}} \quad \text{Eq.1.8}$$

ainsi que le goodness of fit, noté S (reflétant la qualité de l'affinement) :

$$S = \left[ \frac{\sum_n w (F_{\text{obs}}^2(\text{hkl}) - F_{\text{cal}}^2(\text{hkl}))}{n - p} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.1.9}$$

où  $n$  et  $p$  représentent le nombre de réflexions (indépendantes et observables) et le nombre de paramètres affinés respectivement

## 1.4. Support informatique

Dans le travail présenté dans cette thèse, la résolution structurale cristalline des composés étudiés est faite par les méthodes directes (détermination de la phase associée à chaque facteur de structure  $F(\text{hkl})$  à l'aide des programmes SIR [1].

Les différents paramètres structuraux (positions atomique et paramètres de déplacements atomiques) sont affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme Crystals [2].

Les représentations structurales sont réalisées à l'aide du programme Cameron [3]. Les ellipsoïdes de déplacements atomiques anisotropes ont été représentés avec une probabilité de présence 50%.

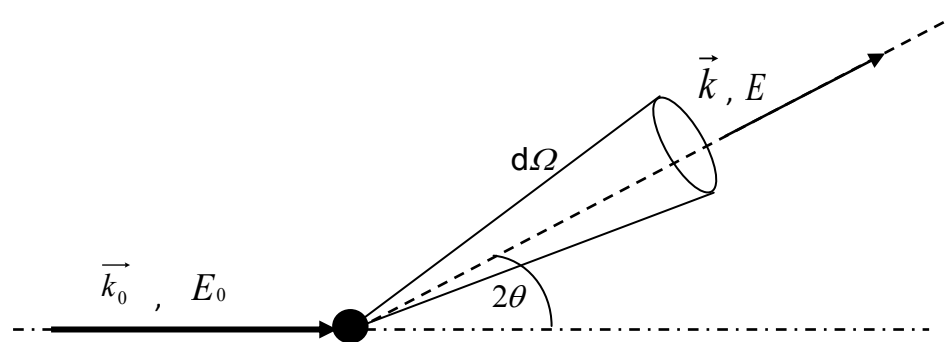
## 2. Spectroscopie de diffusion neutronique

### 2.1. Principe

La pertinence de l'outil neutronique vient du fait qu'il donne accès, non seulement à des informations structurales, mais aussi à des informations dynamiques. On peut donc se concentrer selon le type d'expérience réalisée sur :

- des études de structure permettant de préciser la position moyenne des objets : atomes, molécules.....
- des études de dynamique qui rendent compte du mouvement de ces objets, caractérisé par des échanges d'énergie entre le neutron et l'échantillon (modes internes de vibration, rotation...). Les traitements détaillés des concepts théoriques sont trouvés dans plusieurs ouvrages [4-9].

Le résultat de l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de neutrons incidents est caractérisé par la section efficace différentielle partielle  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$  qui mesure le nombre de neutrons diffusés dans l'angle solide  $d\Omega$  en ayant subi un échange d'énergie  $dE$ .



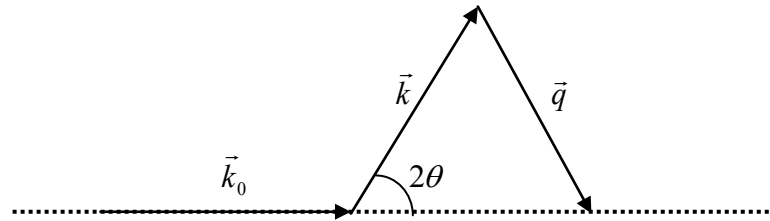
**Figure 1.1.** Neutron frappant le système avec une énergie  $E_0$  et un vecteur d'onde  $\vec{k}_0$ , diffusé avec une énergie  $E$ , un vecteur d'onde  $\vec{k}$  dans un angle solide  $d\Omega$ .

### 2.1.1. Les bases du phénomène de diffusion [4,10]

#### Les variables $q$ et $w$

Un faisceau incident de neutrons de longueur d'onde  $\lambda_0$  est caractérisé par un vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  de norme :

$$k_0 = 2\pi/\lambda_0 \quad \text{Eq. 1.10}$$



**Figure 1.2.** Diffusion d'un neutron par un noyau

Le vecteur de diffusion ou vecteur de transfert de moment  $\vec{q}$  est alors défini comme étant la différence entre le vecteur d'onde incident  $\vec{k}_0$  et le vecteur d'onde  $\vec{k}$ , que l'on écrit:

$$\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k} \quad \text{Eq. 1.11}$$

Si on considère la diffusion élastique, sans échange d'énergie entre les neutrons et l'échantillon, alors les modules des vecteurs d'ondes incidents et diffusés sont identiques

$$k_0 = k = \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad \text{Eq. 1.12}$$

En posant l'angle  $(\vec{k}_0, \vec{k}) = 2\theta$ , on déduit la norme du vecteur de diffusion  $q$ :

$$q = |\vec{k}_0 - \vec{k}| = 2 k_0 \sin(\theta) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sin(\theta) \quad \text{Eq. 1.13}$$



Pour un processus de diffusion inélastique ( $k \neq k_0$ ) mettant en jeu un échange d'énergie  $\Delta E$  on a :

$$\Delta E = E - E_0 = \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k_0^2) \quad \text{Eq. 1.14}$$

où  $m$  est la masse du neutron

### Le potentiel ponctuel d'interaction

Le potentiel d'interaction neutron-noyau  $V_j(q)$  est considéré comme ponctuel, centré sur le diffuseur  $j$  se trouvant à la position  $R_j$  [11] :

$$V_j(q) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_j} b_j e^{i\vec{q}\vec{R}_j} \quad \text{Eq. 1.15}$$

Pour  $N$  diffuseurs, le potentiel d'interaction est la somme des potentiels d'interaction :

$$V(q) = \sum_{j=1}^N \frac{2\pi\hbar^2}{m_j} b_j e^{i\vec{q}\vec{R}_j} \quad \text{Eq. 1.16}$$

où  $b_j$  est la longueur de diffusion du centre diffuseur,  $m_j$  la masse du neutron.

### La section efficace différentielle partielle

Au cours de la diffusion, le neutron qui passe d'un état défini par le vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  à un état défini par le vecteur d'onde  $\vec{k}$  est décrit par l'expression de la section efficace différentielle partielle de diffusion [11,12]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \mathbf{b}_{j'} \mathbf{b}_j e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_j(0)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 1.17}$$

où les crochets décrivent la moyenne thermique de l'expression, à la température T du milieu.

### Notions de cohérence et d'incohérence

La quantité mesurée en spectroscopie neutronique peut être séparée en 2 contributions: une diffusion cohérente caractéristique des propriétés structurales et dynamiques d'ensemble des noyaux diffuseurs de l'échantillon et une diffusion incohérente due aux interactions particulières de chaque noyau avec les neutrons.

La section efficace différentielle partielle s'écrit donc en termes de section efficace partielle incohérente et cohérente

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left\{ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right\}_{\text{inc}} + \left\{ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right\}_{\text{coh}} \quad \text{Eq. 1.18}$$

$$\left\{ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right\}_{\text{coh}} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \sum_{jj'}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_j(0)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 1.19}$$

$$\left\{ \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right\}_{\text{inc}} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_j(t)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 1.20}$$

où

$$\sigma_{\text{coh}} = 4\pi \langle b \rangle^2$$

$$\sigma_{\text{inc}} = \langle \Delta b^2 \rangle = 4\pi \left( \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right)$$

## 2.2. Les différentes spectroscopies neutroniques

La diffusion de neutrons permet non seulement des études de structure cristalline, notamment par la diffusion cohérente de neutrons (diffusion élastique), mais aussi des études de dynamiques par diffusion incohérente qui peut être décomposée en deux termes :

- diffusion quasi-élastique avec faible transfert d'énergie s'il existe des mouvements de sauts diffusifs ou des effets quantiques locaux (effets tunnels).

- diffusion inélastique résulte des vibrations des atomes sous l'effet des modes internes.

La diffusion incohérente renseigne sur :

### Les transitions par effet tunnel

De nombreux auteurs [13,14] ont travaillé sur le développement de la diffusion des neutrons par un rotateur à une dimension ; dans notre cas le CH<sub>3</sub>. D'après les travaux de ces auteurs, l'éclatement du niveau fondamental torsionnel en deux sous-niveaux se manifeste à des énergies inférieures à 655  $\mu\text{eV}$  et n'est observable qu'à des températures inférieures à 50 K.

## Les transitions torsionnelles des groupements méthyles

Les transitions torsionnelles sont attribuées à des excitations de l'un des sous-niveaux de l'état fondamental, noté  $(A_0, E_0)$  et l'un des sous-niveaux du premier état excité  $(A_1, E_1)$  ou du second état excité  $(A_2, E_2)$ , ces transitions sont situées dans la gamme d'énergie de 2-30 meV. Leur observation dépend fortement de la résolution instrumentale et souvent, seule une transition moyenne est observée. Les pics torsionnels des  $\text{CH}_3$  sont intenses à cause du mouvement de grande amplitude des protons et leur intensité diminue quand la température croît.

### Les modes internes et de réseau

Dans les halogénométhylbenzènes, la limite inférieure des modes internes se situent aux environ de 5 à 6 meV. Or, les modes de réseau sont situés dans la gamme d'énergie de 2-20 meV. Dans cette gamme de fréquences, on rencontre donc deux types d'excitations superposées aux torsions des méthyles ; les modes internes et les modes du réseau. Ce travail est développé dans la partie III.

## 2.3 Protocole expérimental

Les mesures expérimentales de spectroscopie inélastique des neutrons ont été réalisées à l'aide du spectromètre TFXA (à ISIS, UK). Ce spectromètre particulièrement utilisé pour étudier les modes de vibrations des molécules hydrogénés qui s'étalent sur la bande d'énergie des vibrations moléculaires allant de 20 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3. Spectroscopie infrarouge

### 3.1. Principe

La spectroscopie d'absorption infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique dans la gamme infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques [15,17]. Les positions d'équilibre des atomes d'une molécule sont déterminées par les forces de liaisons. Tout écart par rapport à ces positions engendre des forces de rappel qui mettent la molécule en vibration. La vibration

d'une molécule peut être décomposée en un nombre fini de vibrations simples. Chacune de ces vibrations qui impliquent une variation du moment dipolaire (Eq. 1.21), rentre en résonance et absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. Les fréquences d'absorption correspondent donc aux fréquences des vibrations moléculaires et l'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la variation du moment dipolaire. On obtient ainsi des spectres de fréquences caractéristiques pour chaque composé.

$$\vec{\mu}_k = \vec{\mu}_0 + \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) Q_k + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial Q_k^2} \right) Q_k^2 + \dots \quad \text{Eq. 1.21}$$

avec

$$Q_k = Q_{k0} (\cos 2\pi\nu_k t + \varphi_k)$$

### 3.2. Protocole expérimental

Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles 10% de matériau contre 90% de KBr (Bromure de potassium) en masse. L'analyse par infrarouge a été réalisée sur un spectromètre à transformée de Fourier Bruker Equinox 55. La transmission infrarouge a été déterminée pour le domaine de fréquences 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4. Spectroscopie Raman

### 4.1. Principe

On suppose habituellement dans les lois de l'absorption que la lumière non transmise doit être absorbée. En réalité, il y a toujours diffusion, mais l'effet reste très faible s'il n'intervient qu'au niveau de la molécule. Cette diffusion moléculaire, ou diffusion Rayleigh, se produit sans variation de longueur d'onde. La diffusion peut aussi se produire avec une variation de longueur d'onde, on l'appelle alors diffusion Raman. Ces diffusions résultent d'interactions entre le rayonnement et la matière avec formation ; au niveau de la molécule, d'un moment dipolaire proportionnel au champ électrique inducteur  $\vec{E}$  [18-20].

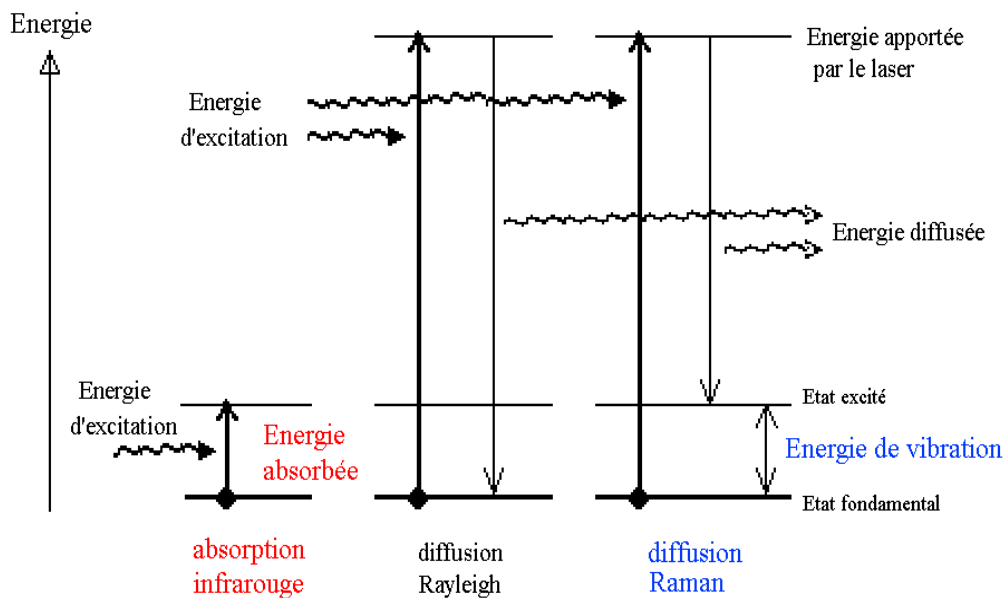
La constante de proportionnalité  $\alpha$  est appelée polarisabilité de la molécule (Eq. 1.22).

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E} \quad \text{Eq. 1.22}$$

avec  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t$

En diffusion Rayleigh, l'énergie de la molécule reste constante et il n'y a pas de différence de longueur d'onde entre les radiations excitatrices et diffusées. Pour l'effet Raman, au contraire, la molécule ne revient pas à son état énergétique initial et cette variation d'énergie se traduit par l'émission d'une radiation de longueur d'onde différente et caractéristique.

La figure 1.3 met en évidence les transitions énergétiques mise en jeu au cours de ces différents phénomènes



**Figure 1.3.** Processus d'interaction entre rayonnement électromagnétique et molécules

Les fréquences de transitions Raman correspondent aux mêmes vibrations moléculaires que celles des bandes d'absorption infrarouge. On peut alors s'attendre à une très grande similitude des spectres infrarouges et Raman. Les deux processus ont toutefois des règles de sélection et des rapports d'intensités différentes, de sorte que chacun d'eux possède des raies spécifiques et un certain nombre de raies communes. La règle de sélection d'une transition Raman est que pour être active, elle doit s'accompagner d'une variation induite du moment dipolaire. L'intensité est proportionnelle au carré de la variation de la polarisabilité (laquelle n'est pas un scalaire, mais un tenseur).

## 4.2. Protocole expérimental

Dans notre cas, les conditions de mesures pour les composés ont été différentes :

Tribromomesitylène (TBM): deux types de mesures spectroscopiques ont été effectuées.

Les premières mesures ont été réalisées sur un monocristal à la température ambiante. Ces mesures sont faites à l'aide d'un spectromètre HORIBA JOBIN YVON avec une source de lumière laser (HeNe) de longueur d'onde 514 nm.

Les deuxièmes mesures faites à basses températures (6 K) ont été réalisées sur deux monocristaux : le monocristal 1 qui est découpé selon des facettes parallèles au plan du noyau benzénique est orienté de telle manière que le faisceau incident soit dirigé perpendiculairement aux faces du cristal. Dans ce cas, le vecteur de polarisation de la lumière est presque parallèle au plan de la molécule et il est alors observé l'excitation des vibrations dans le plan. Le monocristal 2 est orienté perpendiculairement au plan benzénique, le vecteur de polarisation est dirigé perpendiculairement au plan benzénique et les vibrations hors du plan sont donc excitées. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de type Bruker « triple grating », la source de lumière est la radiation rouge d'un laser titane-saphir,  $\lambda = 747,77$  nm. La résolution est de  $2.4 \text{ cm}^{-1}$ .

Dibromochloromesitylène : les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de type HORIBA JOBIN YVON, la source de lumière est un laser HeNe délivrant une radiation de longueur d'onde égale à 514 nm.

*CHAPITRE II*

*TECHNIQUES DE MODELISATION  
NUMERIQUE*



## Introduction

En réalité, les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [21] dans les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui permettent de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leurs origines dans le comportement des électrons présents au sein de tels système et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique. Nous donnons en bref les deux familles de calculs quantiques : approximation de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité.

### 1. Hamiltonien moléculaire

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde  $\varphi$  satisfaisant à l'équation de Schrödinger [22] :

$$H\varphi = i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Dans un grand nombre de cas, l'Hamiltonien H n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions : l'une dépend des coordonnées  $\vec{R}$  des noyaux et  $\vec{r}$  des électrons et l'autre dépend uniquement du temps :

$$\varphi = \psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_M; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \theta(t) \quad \text{Eq. 2.2}$$

On est, dans ce cas, amené à résoudre une équation stationnaire :

$$H\psi = E|\psi\rangle \quad \text{Eq. 2.3}$$

L'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase

$$\theta(t) = e^{-i\left(\frac{Et}{\hbar}\right)} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Le terme défini dans Eq. 2.4 ne joue généralement aucun rôle dans le calcul des quantités physiques et n'est pas en général considéré.

L'Hamiltonien d'un système à M noyaux et N électrons est donné par l'équation

$$H = \left( \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \left( \sum_{A=1}^M \sum_{B=1, B>A}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} \right) - \left( \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} \right) + \left( \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j>i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad \text{Eq. 2.5}$$

$e$ ,  $m_e$  : charge et masse de l'électron

$Z_A$ ,  $M_A$  : charge et masse du noyau A

$r_{ij}$ ,  $r_{Ai}$  et  $r_{AB}$  : distance entre les électrons  $i$  et  $j$ , distance entre l'électron  $i$  et le noyau A et distance entre le noyau A et B respectivement.

Les deux premiers termes de l'équation sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux  $T_{\text{noy}}$  et des électrons  $T_{\text{él}}$ ; les autres termes sont des termes d'interaction de Coulomb pour chaque paire de particules chargées : terme de répulsion noyau- noyau  $V_{\text{noy-noy}}$ , terme d'attraction électron-noyau  $V_{\text{él-noy}}$  et terme de répulsion électron-électron  $V_{\text{él-él}}$ .

La résolution exacte d'un tel Hamiltonien est hors de portée de toute méthode numérique. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrice associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

## 1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [23]. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. La fonction d'onde électronique  $\psi_{el}(\vec{R}, \vec{r})$  dépend explicitement alors des coordonnées  $\vec{r}$  et paramétriquement des  $\vec{R}$ . L'équation de Schrödinger est résolue en deux étapes : tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons.

## 1.3. Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes ab initio (basées sur la fonction d'onde). La méthode de Hartree-Fock consiste à négliger les corrélations électroniques [24]. La fonction d'onde totale est le produit de fonctions mono-électroniques. Chaque fonction mono-électronique est elle-même le produit d'une fonction de spin, développée sur une base de deux états, par une fonction orbitale spatiale pour donner une fonction spin-orbitale  $\psi_k(i)$ . Le produit de fonction spin-orbitales s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater afin de respecter l'antisymétrie de la fonction d'onde sous l'échange de deux fermions [25].

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde  $\psi$  est appelé Hartree-Fock restreint [24,26]. La théorie Hartree-Fock utilise le principe variationnel [27] permettant d'affirmer que, pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée est antisymétrique,  $\psi$  sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte  $\psi_0$  d'où  $\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0$ ,  $E_0$  représentant la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte.

L'énergie de la fonction d'onde exacte peut ainsi servir de borne limite inférieure à l'énergie calculée pour n'importe quelle autre fonction d'onde antisymétrique normalisée. Ainsi, le déterminant de Slater optimal est obtenu en cherchant le minimum énergétique et en minimisant le terme  $\langle \psi | H | \psi \rangle$ . Dans cette méthode, la précision est donnée par la taille de la

base. Plus les fonctions d'onde utilisées décrivent de manière précise l'orbitale atomique, plus l'énergie du système est proche de la valeur exacte. Le nombre de gaussiennes utilisées pour décrire les orbitales donne lieu à la construction de différentes bases (3-21G ... 6-31G\*\*).

## 2. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

### 2.1. Principe

Au cours de ces trente dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT de l'anglais " *Density functional Theory* " a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes HF. Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde  $\psi$ . Pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique ( $\rho$ ) du système.

Les méthodes de calcul d'énergie électronique par DFT sont basées sur le théorème de Hohenberg-Kohn [28] qui a montré que l'énergie totale d'un système d'électrons et de noyaux est une fonctionnelle de la densité électronique et que le minimum de cette fonctionnelle correspond à l'état fondamental du système.

Kohn et Sham [29] ont alors montré que le problème pour un gaz d'électrons en présence de noyaux, incluant les corrélations entre les électrons est équivalent au problème d'un seul électron évoluant dans un potentiel effectif non local. La fonctionnelle, pour un jeu d'états électroniques doublement occupés s'écrit :

$$E(\{\psi_i\}) = 2 \sum_i \int \psi_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i d^3r + \int V_{\text{ion}}(r) n(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{\text{ion}}(\{\mathbf{R}_i\}) + E_{\text{xc}}[n(r)] \quad \text{Eq. 2.6}$$

$n(r)$  est la densité électronique donnée par :

$$n(r) = 2 \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad \text{Eq. 2.7}$$

$V_{\text{ion}}$  est le potentiel statique électron-ion,  $E_{\text{ion}}$  est l'énergie de Coulomb associée à l'interaction entre les noyaux et  $E_{\text{xc}}$  est le terme d'échange-corrélation. L'énergie cinétique peut être divisée en deux termes : celle d'un système d'électrons non corrélés, que l'on sait

calculer exactement, à la quelle on ajoute l'énergie due aux corrélations. De cette manière, la fonctionnelle citée ci-dessus reste exacte et le terme d'échange-corrélation s'écrit

$$E_{XC} = (T - T_{NC}) + (E - E_C) \quad \text{Eq. 2.8}$$

où  $T$  est l'énergie cinétique exacte et  $T_{NC}$  du système d'électrons corrélés.  $E - E_C$  représente l'énergie électrostatique d'échange. Finalement, il faut résoudre les équations auto-consistantes de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(r) + V_{\text{II}}(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \text{Eq. 2.9}$$

où

$$V_{\text{II}}(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad \text{Eq. 2.10}$$

Le potentiel d'échange-corrélation est donné formellement par la différentiation

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad \text{Eq. 2.11}$$

La difficulté vient alors de l'estimation du potentiel d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique.

**LDA** : l'approximation dite de la densité locale (local density approximation) considère l'énergie d'échange-corrélation par électron en un point  $r$  avec une densité électronique  $n(r)$  égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène de même densité  $n(r)$ . L'extension LSDA permet de prendre en compte des densités de spin  $\alpha$  et  $\beta$  non identiques.

**GGA** : la méthode GGA ou "Generalized Gradient Approximation" apporte une amélioration en considérant le gaz d'électrons non-uniforme. Il modifie le potentiel LDA en introduisant une dépendance dans les dérivées de la densité électronique.

**Hybride** : les méthodes hybrides utilisent l'énergie d'échange calculée exactement par la méthode de Hartree-Fock. Elles évaluent sa contribution dans le terme d'échange-corrélation et y ajoutent une fraction de  $E_{xc}^{LSDA}$  et de  $E_{xc}^{GGA}$ . Par exemple la fonctionnelle B3 s'écrit [30]:

$$E_{xc} = (1-a)E_{xc}^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta_x^{B88} + E_c^{LSDA} + c\Delta_c^{GGA} \quad \text{Eq. 2.12}$$

où B88 est une fonctionnelle de type GGA [31]. Les paramètres a, b et c sont déterminés à partir des données expérimentales.

Dans notre travail de thèse, nous avons utilisé les fonctionnelles MPWPW91 (PW=Perdrew-Wang, fonctionnelles basées sur un gaz uniforme d'électrons avec des corrections de gradient) [32,33] qui ont données des meilleurs accords avec les résultats expérimentaux.

## 2.2. Signification de quelques bases gaussiennes

Il existe un grand nombre de bases gaussiennes possibles. Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs.

On distingue plusieurs types de bases d'orbitales atomiques, Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople [34,35]. 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 orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

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 .

### **2.3. Support informatique**

Tous les calculs ont été effectués sur une station SUNHPC6500 à l'université de Rennes 1 au moyen du code GAUSSIAN 98 [36].

**REFERENCES**

- [1] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **32**, 115 (1999).
- [2] P.W. Betteridge, J.R. Carruthers, R.I. Cooper, K. Prout, D. Watkin, *J. Appl. Cryst.* **36**, 1487 (2003).
- [3] D.J. Watkin, C.K. Prout, L.J. Pearce, CAMERON. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, (1996).
- [4] S.W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Oxford Science Publication, (1984).
- [5] S.W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Oxford University Press, (1986)
- [6] R.J. Newport, B.D. Rainford, R. Cywinsky, *Neutron Scattering at a Pulsed Source*, Adam Hilger, (1988).
- [7] M. Bée, *Quasielastic Neutron Scattering*, Adam Hilger, (1988)
- [8] G.L. Squires, *Introduction of the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press, (1980)
- [9] W. Paulus, J. Meinel, ‘‘Neutrons et matériaux’’, Trégastel, France, (2003).
- [10] M. Bée, *Quasielastic Neutron Scattering, General Aspect of Neutron Scattering Chp 2, 9* Adam Hilger, (1988)
- [11] J. Schweizer, *Diffusion de Neutrons, Neutrons et Système Désordonnés*, EDP Science. *Journal de Physique IV*, France, 17 (2003).
- [12] S. Chen, M. Kotlarchyk, *Interaction of Photons and Neutrons with Matter. World Scientific Chp 6*, 180, (1996).
- [13] W. Press, *Single particle Rotations in Molecular Crystals*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1981).
- [14] M. Prager, A. Heideman, *Chem. Rev.* **97**, 2933 (1997).
- [15] H.H. Willard, L.L. Merritt, J.A. Dean, F.A. Settle, *Instrumental Methods of Analysis*, Wadworth Publishing Co., New York, 198 (1981).
- [16] R. J. Bell, *Introductory Fourier transform spectroscopy Academic*, New York (1972)
- [17] P.R. Griffiths, J.A. De Haseth, *Chemical infrared Fourier transform spectroscopy*, Wiley, New York, (1986)
- [18] I. L. Fabelinskii, *Molecular Scattering of Light*, Plenum Press, New York, (1968)



- [19] H. Poulet, J.P. Mathieu, *Spectre de Vibration et Symétrie des Cristaux*, Gordon and Breach, (1970).
- [20] B.J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, John Wiley and Sons, Luc, New York, (1976).
- [21] L. de Broglie, *Ann. Physik* **3**, 22 (1925).
- [22] E. Schrödinger, *Ann. Physik* **84**, 361 (1926).
- [23] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, (1927).
- [24] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos.*, **24**, 89 (1928).
- [25] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **57**, 57 (1930).
- [26] V.Z. Fock, *Z. Physik.* **61**, 126 (1930).
- [27] A. Szabo, N.S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry". Mc.Graw-Hill, New York, (1982).
- [28] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [29] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **137**, 1697 (1965).
- [30] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1983).
- [31] A.D. Becke, *Phys. Rev. B* **38**, 3098 (1988).
- [32] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [33] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [34] W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 2657 (1969).
- [35] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
- [36] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, A.M. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Jr. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J.A. Pople, *Gaussian 98*, revision A.5; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA (1998).

*PARTIE II*

*CONFORMATION ET STRUCTURE DES  
POLY-HALOGENO-MESITYLÈNES*

## Avant propos

La plupart des composés du benzène hexasubstitués par des halogènes, groupes méthyles ou d'autres petits radicaux cristallisent à la température ambiante dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/n$  ( $Z=2$ ), selon le type de structure hexachlorobenzène [1-5]. L'empilement dans ces composés est dominé par des interactions intermoléculaires de type  $\pi-\pi$  et les molécules sont disposées en colonnes (à une distance voisine de 3.4 à 3.8 Å) parallèles à l'axe monoclinique. En plus, ils forment des plans moléculaires (110) en forme zigzag, avec des interactions halogène-halogène dans ces plans qui se révèlent plus faibles que les forces inter-colonnes de type  $\pi-\pi$ . Un autre type d'empilement cristallin se produit aussi, à température ambiante, si les molécules possèdent un axe de symétrie ternaire ; ils sont empilés dans une maille triclinique, groupe d'espace  $P\bar{1}$  ( $Z=2$ ), provenant de type de structure hexaméthylbenzène [6,7]. C'est le cas de 1,3,5-trihalogeno-2,4,6-triméthylbenzènes également appelées trihalogeno-mésitylènes (THM), dont seulement le tribromomésitylène TBM [8], le trichloromésitylène TCM [4,9] et le triiodomésitylène TIM [10,11] ont été caractérisés à ce jour. En outre, les mesures de RMN ont établi que, pour les composés hydrogénés, il y a une réorientation dynamique des molécules par des sauts de  $120^\circ$  par rapport à un axe perpendiculaire au plan moléculaire [12]. D'un autre côté, les groupes méthyles dans ces composés de THM présentent des barrières de potentiel faibles et donc des propriétés intéressantes de l'effet tunnel [13-15]. Que se passe-t-il lorsque l'un des halogènes est remplacé par un autre atome d'halogène, en brisant la symétrie moléculaire  $D_{3h}$  dans ces composés ? S'il est remplacé par un atome d'hydrogène, comme c'est le cas pour le dibromomésitylène (DBM) [16], le cristal est ordonné au dessous de 297 K et cristallise dans le système monoclinique  $P2_1/n$  ( $Z=4$ ). De façon inattendue, d'un point de vue purement stérique le groupement méthyle situé entre les deux bromes est quasiment libre, tandis que la rotation des deux autres groupes méthyles est quasi-interdite [17,18].

Afin d'établir l'importance des petits changements dans la symétrie moléculaire de la série des trihalogenomésitylènes, nous rapportons dans cette partie les structures de deux nouveaux composés ; le 1,3-dibromo-5-iodomésitylène (DBIM) et le 1,3-dibromo,5-chloromésitylène (DBCM) et cela après un bref rappel sur la structure de tribromomésitylène (TBM).

## *CHAPITRE III*

### *CONFORMATION ET STRUCTURE DU TRIBROMOMESITYLENE*

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

Il est bien connu que les méthodes de calculs de Hartree-Fock sous-estiment les longueurs de liaisons, contrairement aux méthodes de calcul de DFT pour une molécule isolée, en utilisant les fonctionnelles B3LYP ou MPW1PW91 qui avec des bases étendues mènent à des prédictions précises des conformations moléculaires, après optimisation géométrique des longueurs et angles de liaison [19, 20]. Pour les trihalogénomésitylènes, la fonctionnelle modifiée de Perdew-Wang s'est révélée bien adaptée [21]. Nos calculs ont été faits en utilisant la chaîne du programme Gaussian 98 [22]. Le choix de la fonctionnelle MPW1PW91 avec la base LanL2DZ est justifié par les bons résultats obtenus pour des composés isotypes étudiés par notre équipe [15].

Les calculs de DFT pour le tribromomésitylène (TBM) trouve que la conformation la plus stable correspond à la symétrie  $C_{3h}$  ou  $C_s$ .

### 1.1. Description de la conformation moléculaire calculée $C_{3h}$

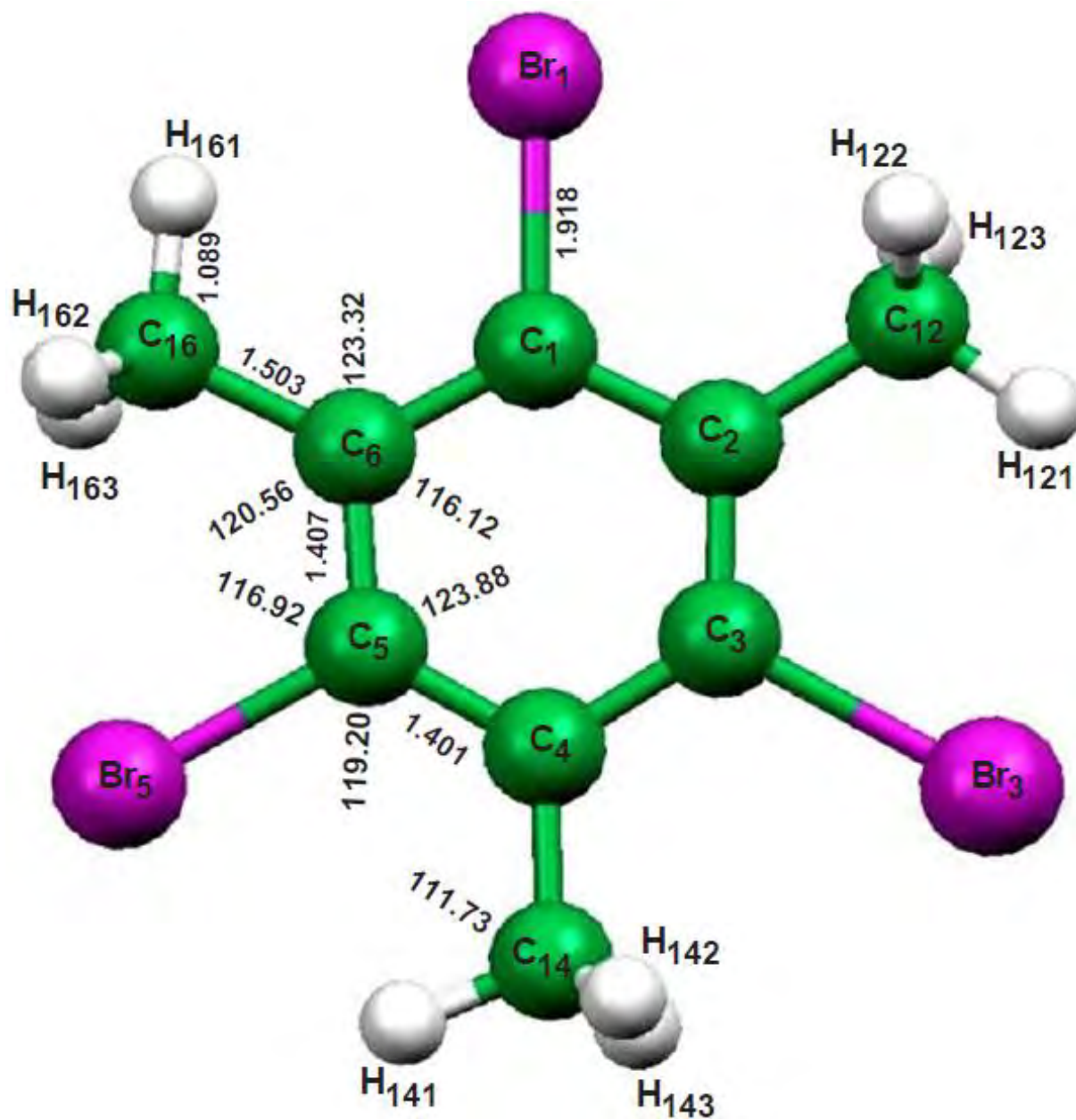
La conformation moléculaire  $C_{3h}$  de TBM est indiquée par la figure 3.1. Elle montre une déformation remarquable des angles par rapport à un hexagone régulier. Les angles endocycliques sont égaux à  $116.12^\circ$  pour les atomes de carbone liés aux groupements méthyles et à  $123.88^\circ$  pour les atomes de carbone liés aux atomes de Brome. Concernant les distances, on peut noter les différences suivantes : dans le cycle benzénique, la longueur de liaison  $C_{ar}-C_{ar}$  en face de la liaison dans le plan (dite éclipsée)  $C-H_{ecl}$  d'un groupe méthyle est égale à  $1.4013 \text{ \AA}$ , ce qui est plus court que  $1.4069 \text{ \AA}$ , valeur trouvée pour les liaisons  $C_{ar}-C_{ar}$  en face de la liaison hors plan (dite écartée)  $C-H_{sta}$  (en anglais staggered). Pour les groupements méthyles, nous avons obtenu une différence significative entre les longueurs de liaison éclipsées et écartées, soit  $C-H_{ecl} = 1.0888 \text{ \AA}$  et  $C-H_{stag} = 1.0947 \text{ \AA}$ , comme il a été obtenu par plusieurs auteurs [23]. Les longueurs de liaison  $C_{ar}-Br$  sont égales à  $1.9178 \text{ \AA}$ . Toutes les données de calcul sont rassemblées dans les tableaux 3.1 et 3.2

Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	116.921	C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	120.557
Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	119.197	C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	123.322
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	123.880	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	116.119
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	120.557	Br <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	119.197
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	123.322	Br <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	116.922
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	116.119	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	123.880
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	119.197	C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	120.557
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	116.922	C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	123.322
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	123.880	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	116.119

**Tableau 3.1.** Angles de liaison en (°) de TBM, calculés à partir de MPW1PW91/LanL2DZ en utilisant la symétrie C<sub>3h</sub>

Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	1.9178	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.4069
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	1.9178	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.4013
Br <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	1.9178	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.4013
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub>	1.5028	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.4069
C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub>	1.5028	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.4013
C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub>	1.5028	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.4069

**Tableau 3.2.** Distances interatomiques en (Å) de TBM, calculées à partir de MPW1PW91/LanL2DZ en utilisant la symétrie C<sub>3h</sub>



**Figure 3.1.** Conformation moléculaire de TBM calculée à partir MPW1PW91/LanL2DZ en utilisant la symétrie  $C_{3h}$

## 1.2. Description de la conformation moléculaire calculée $C_s$

La conformation moléculaire  $C_s$  de TBM obtenue est représentée par la figure 3.2. Les principales modifications affectent seulement la moitié de la molécule. Les angles exocycliques de part et d'autre de la liaison  $C_6-C_{16}$  varient à cause de l'effet de répulsion entre les atomes  $H_{163}$  et  $Br_1$ , conduisant à un changement entre valeurs  $\sim 120^\circ$  et  $123^\circ$  de ces angles. A cause de la symétrie de ce changement, les angles endocycliques en faces des liaisons  $C_6-C_{16}$  et  $C_3-Br_3$  ne sont pas affectés, mais les quatre autres varient alternativement et approximativement de  $\pm 0.5^\circ$ . Les longueurs de liaison  $C_{ar}-Br$  sont légèrement affectées. Les longueurs de liaison  $C_{ar}-C_{ar}$ , notées  $C_1-C_2$  décroît de  $1.4069 \text{ \AA}$  à  $1.4030 \text{ \AA}$  et  $C_4-C_5$  croît de  $1.4013 \text{ \AA}$  à  $1.4050 \text{ \AA}$ . Toutes les données des calculs sont rassemblées dans les tableaux 3.3 et 3.4

$Br_1-C_1-C_2$	117.706	$C_{14}-C_4-C_3$	120.243
$Br_1-C_1-C_6$	117.879	$C_{14}-C_4-C_5$	123.294
$C_2-C_1-C_6$	124.413	$C_3-C_4-C_5$	116.462
$C_{12}-C_2-C_1$	120.673	$Br_5-C_5-C_4$	118.391
$C_{12}-C_2-C_3$	123.590	$Br_5-C_5-C_6$	118.227
$C_1-C_2-C_3$	115.735	$C_4-C_5-C_6$	123.381
$Br_3-C_3-C_2$	118.993	$C_{16}-C_6-C_1$	123.614
$Br_3-C_3-C_4$	117.103	$C_{16}-C_6-C_5$	120.281
$C_2-C_3-C_4$	123.902	$C_1-C_6-C_5$	116.104

**Tableau 3.3.** Angles de liaison en ( $^\circ$ ) de TBM à partir de MPW1PW91/LanL2DZ en utilisant la symétrie  $C_s$

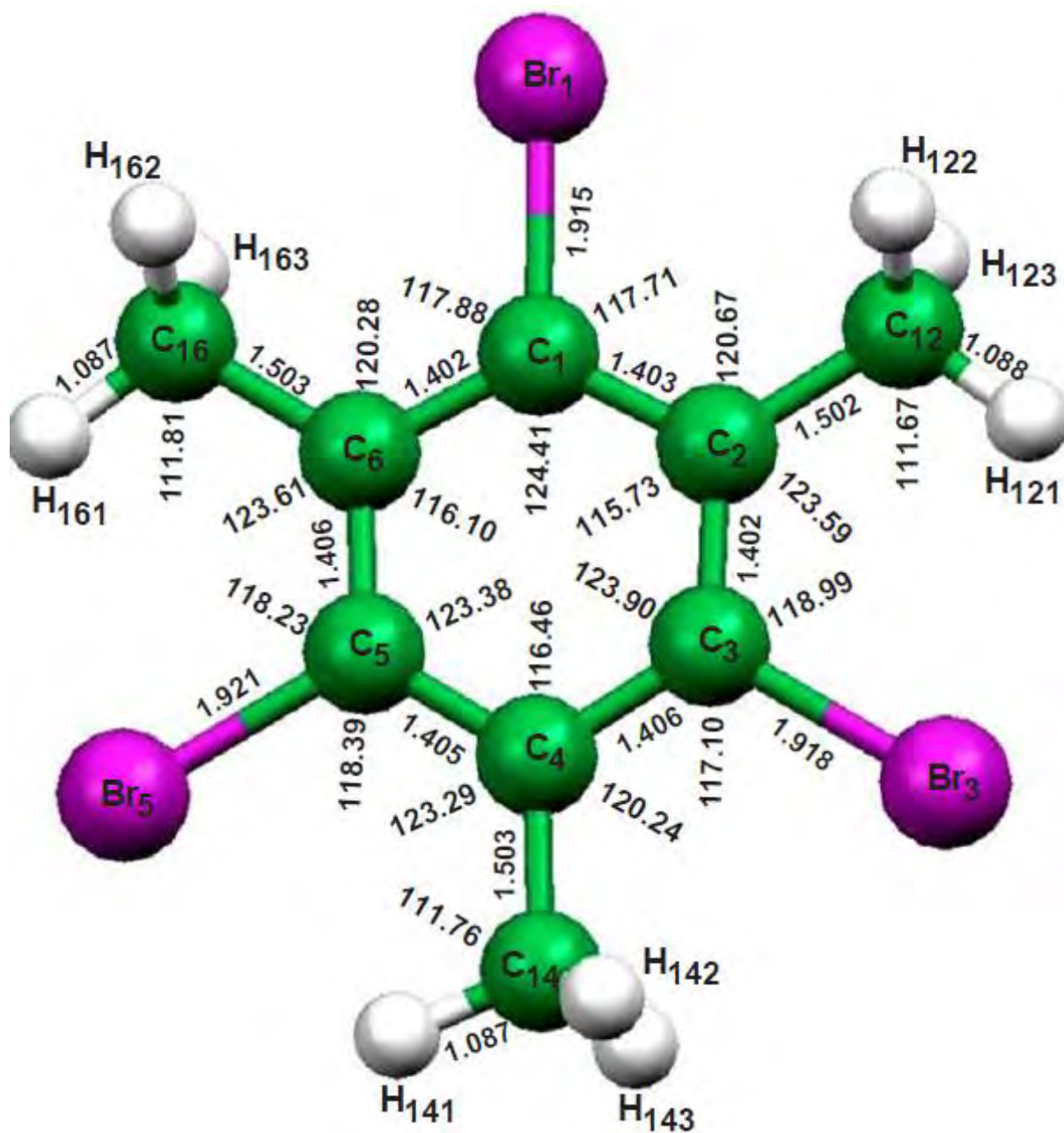


---

Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	1.9149	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.4030
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	1.9179	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.4024
Br <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	1.9209	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.4019
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub>	1.5019	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.4061
C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub>	1.5027	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.4050
C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub>	1.5026	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.4056

---

**Tableau 3.4.** Distances interatomiques en (Å) de TBM à partir de MPW1PW91/LanL2DZ en utilisant la symétrie C<sub>s</sub>



**Figure 3.2.** Conformation moléculaire de TBM calculée à partir de MPW1PW91/LanL2DZ en utilisant la symétrie  $C_s$

## 2. Rappel sur la structure cristalline de tribromomesitylène

La structure de TBM a été décrite par Meinnel et al. [8]. Nous donnons les principaux résultats :

Le TBM cristallise dans le système triclinique  $P\bar{1}$  avec deux molécules par maille; les molécules forment un arrangement pseudo-hexagonal dans le plan (bc). L'empilement se fait selon l'axe **a**. La structure moléculaire de TBM présente une symétrie  $D_{3h}$ . Le tableau 3.3 résume les données de la structure cristalline à 295 K et 14 K.

T (K)	295	14 (neutron)
a (Å)	7.808(8)	7.613(1)
b (Å)	9.123(8)	9.017(1)
c (Å)	9.143(8)	9.016(1)
$\alpha$ (°)	59.77(3)	59.99(3)
$\beta$ (°)	67.97(3)	67.27(3)
$\gamma$ (°)	73.18(3)	72.54(3)
V (Å <sup>3</sup> )	517.5	489.9
Z	2	2

**Tableau 3.3.** Données expérimentales de TBM dans différentes températures [8]

## *CHAPITRE IV*

### *CONFORMATION ET STRUCTURE DU DIBROMOIODOMESITYLENE*

## 1. Conformation moléculaire du dibromiodomésitylène calculée à partir de la DFT

Les calculs de la théorie de DFT pour une molécule isolée de dibromiodomésitylène (DBIM) donnent des valeurs de fréquences pour la symétrie  $C_s$  très proches de celles trouvées expérimentalement. Cette symétrie correspond bien à la conformation la plus stable. Elle est donc retenue pour décrire la géométrie moléculaire.

### 1.1. Description de la conformation moléculaire calculée $C_s$

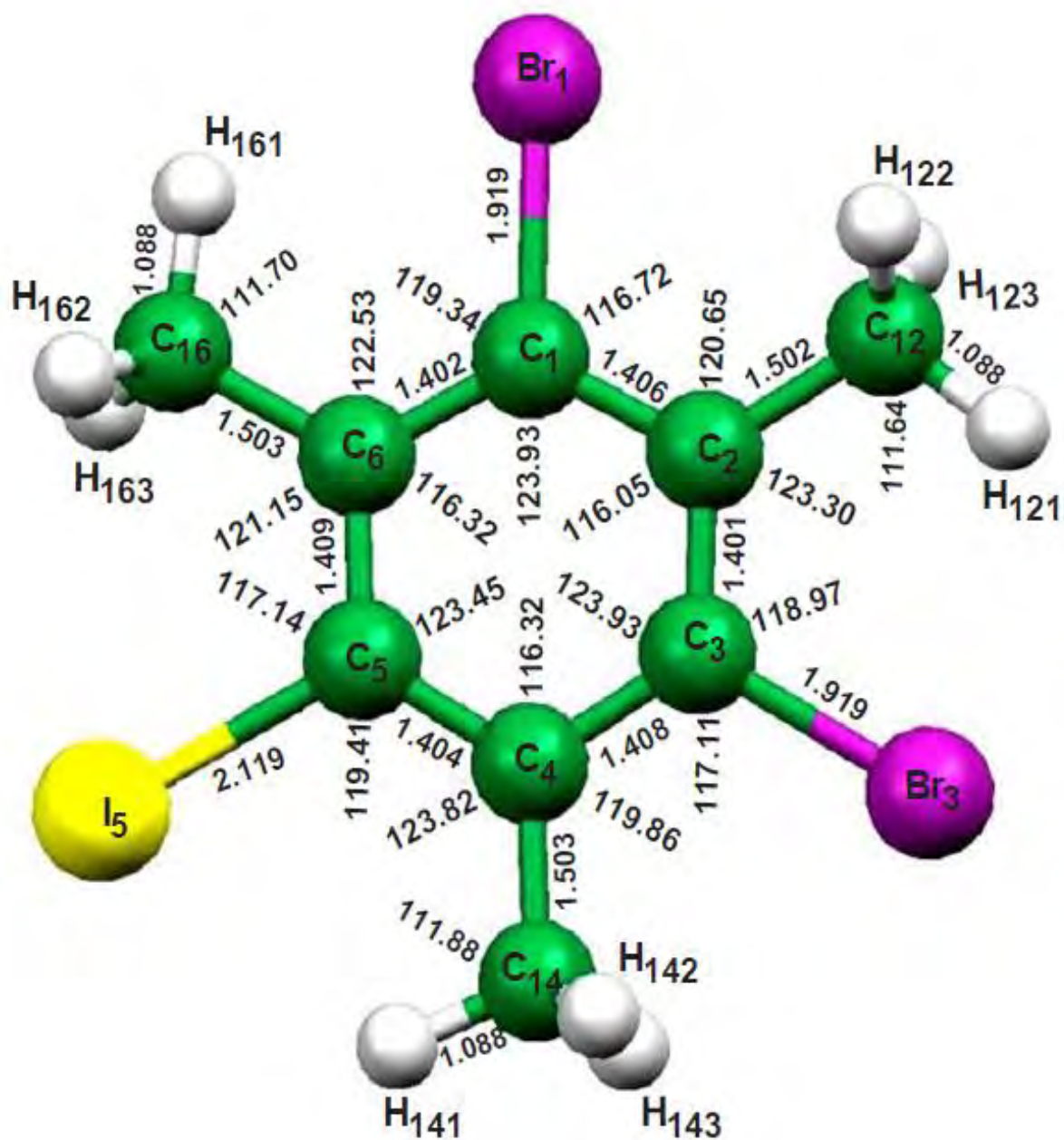
La figure 4.1 présente la conformation moléculaire  $C_s$  de DBIM. Les angles endocycliques sont égaux à  $116.23^\circ$  pour les atomes carbone en face des méthyles,  $123.45^\circ$  pour les atomes de carbone en face de l'atome d'iode et  $123.93^\circ$  pour les atomes de carbone en face des atomes de brome. Concernant les longueurs de liaison, on peut noter les différences suivantes : pour le cycle benzénique, les longueurs moyennes des liaisons  $C_{ar}-C_{ar}$  en face d'une liaison éclipsée  $C_{Me}-H_{ecl}$  sont égales à  $1.401 \pm 0.003 \text{ \AA}$ , elles sont plus courtes que  $1.406 \pm 0.003 \text{ \AA}$ , valeur trouvée pour les liaisons  $C_{ar}-C_{ar}$  en face des liaisons écartées  $C_{Me}-H_{stag}$ . Dans les groupements méthyles, une légère différence est trouvée entre les longueurs de liaison éclipsées et écartées, soit  $C_{Me}-H_{ecl}=1.088 \text{ \AA}$  et  $C_{Me}-H_{stag}=1.093 \text{ \AA}$  comme reporté dans la littérature [23]. Les longueurs de liaison  $C_{ar}-Br$  et  $C_{ar}-I$  sont respectivement égales à  $1.919 \text{ \AA}$  et  $2.118 \text{ \AA}$ . Toutes les données des calculs sont rassemblées dans les tableaux 4.1 et 4.2

Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	116.723	C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	119.856
Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	119.342	C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	123.821
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	123.934	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	116.321
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	120.645	I <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	119.411
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	123.303	I <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	117.139
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	116.051	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	123.448
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	118.966	C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	121.154
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	117.105	C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	122.529
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	123.928	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	116.316

**Tableau 4.1.** Angles de liaison en (°) de DBIM, calculés à partir de MPW1PW91/LanL2DZ en utilisant la symétrie C<sub>s</sub>

Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	1.9193	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.4063
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	1.9191	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.4021
I <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	2.1187	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.4007
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub>	1.5019	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.4078
C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub>	1.5025	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.4036
C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub>	1.5028	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.4092

**Tableau 4.2.** Distances interatomiques en (Å) de DBIM, calculées à partir de MPW1PW91/LanL2DZ en utilisant la symétrie C<sub>s</sub>



**Figure 4.1.** Conformation moléculaire du DBIM calculée à partir de MPW1PW91/LanL2DZ en utilisant la symétrie C<sub>s</sub>

## 2. Structure de dibromiodomésitylène à partir des RX

### 2.1. Synthèse et cristallisation

Le principe de synthèse de dibromiodomésitylène (DBIM) se fait par iodation directe du dibromomésitylène (DBM) en présence d'acides  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  agents oxydants. L'expérience s'effectue dans un ballon tricol, lequel est plongé dans un bain d'huile de silicone, placé sur un banc chauffant à une température de 353 K pendant une heure. Dans le ballon tricol, 200 ml d'acide acétique est versé auquel est ajouté 40 g de dibromomésitylène et 18 g d'iode. Le mélange est homogénéisé par un agitateur magnétique. Un tube à décanter, contenant 150 ml d'acide acétique, 30 ml d'acide nitrique et 20 ml d'acide sulfurique est relié au ballon tricol. L'expérience s'amorce dès que le mélange contenu dans le tube à décanter s'écoule goutte à goutte dans le ballon tricol.

A la fin de l'expérience, on obtient une solution contenant le produit final sous forme de poudre. Ce produit est solubilisé dans du chloroforme. Une recristallisation est faite par évaporation du chloroforme. On obtient de petits monocristaux sous forme d'aiguilles qui peuvent être utilisés pour des analyses aux rayons X.

### 2.2. Structure de dibromiodomésitylène à 293 K

#### 2.2.1. Données cristallographiques

Le tableau 4.3 résume les données expérimentales de la structure de DBIM.



<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> I
Masse molaire	403.80
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$
a (Å)	7.8950(10)
b (Å)	9.3180(9)
c (Å)	9.3130(9)
$\alpha$ (°)	60.187(8)
$\beta$ (°)	72.998(9)
$\gamma$ (°)	95.100(9)
V (Å <sup>3</sup> )	545.33(13)
Z	2
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	10298
Forme du cristal	Plaque
Taille du cristal (mm)	0.29 0.28 0.18
Couleur du cristal	Transparent
Densité calculée (mg m <sup>-3</sup> )	2.46
F(000)	371.930
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	10.21
<b>Collection des données</b>	
Radiation utilisée	Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub>
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Nonius Kappa
Méthode de collection des données	CCD
Correction d'absorption	Multiscan SADAB
Nombre de réflexions mesurées	5479
Nombre de réflexions indépendantes	2995
R <sub>int</sub>	0.045
$\theta$ min(°)	3.547
$\theta$ max(°)	29.999
h	-10 $\rightarrow$ h $\rightarrow$ 9
k	-11 $\rightarrow$ k $\rightarrow$ 13
l	-13 $\rightarrow$ l $\rightarrow$ 13

**Tableau 4.3.** Données expérimentales de détermination de structure de DBIM à 293 K

### 2.2.2. Affinement de la structure

Le tableau 4.4 résume les données de la collecte des intensités, des facteurs de structure observés et des paramètres d'affinement.

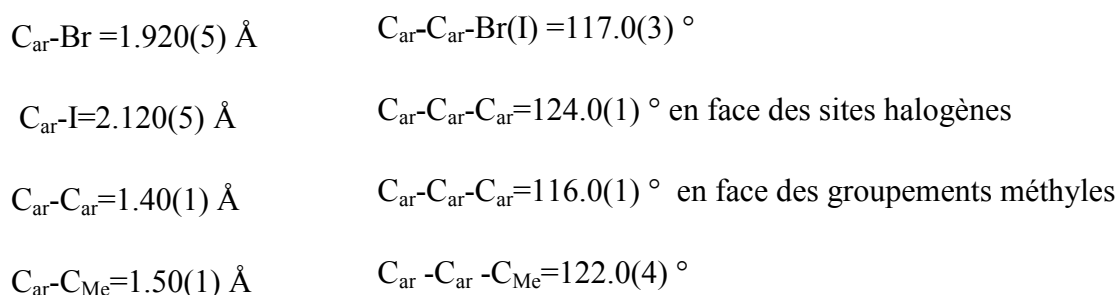
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	1629
Nombre de paramètres affinés	138
Critère sur les réflexions utilisées	$I > 3\sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Générés géométriquement
Facteur d'affinement R	0.040
Facteur d'affinement pondéré $R_w$	0.044
S	1.18
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.0001
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 5 paramètres [24].
$\Delta\rho_{\max}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	1.21
$\Delta\rho_{\min}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	-1.01
Collection des données	Collect [25]
Affinement de la maille	Dirax\lambdaeq [26]
Réduction des données	Eval CCD [26]
Programmes utilisés pour	
Résolution de la structure :	Sir 92 [27]
Affinement de la structure	Crystals [28]
Représentation graphique	Cameron [29]

**Tableau 4.4.** Données de l'affinement de détermination de la structure de DBIM à 293 K

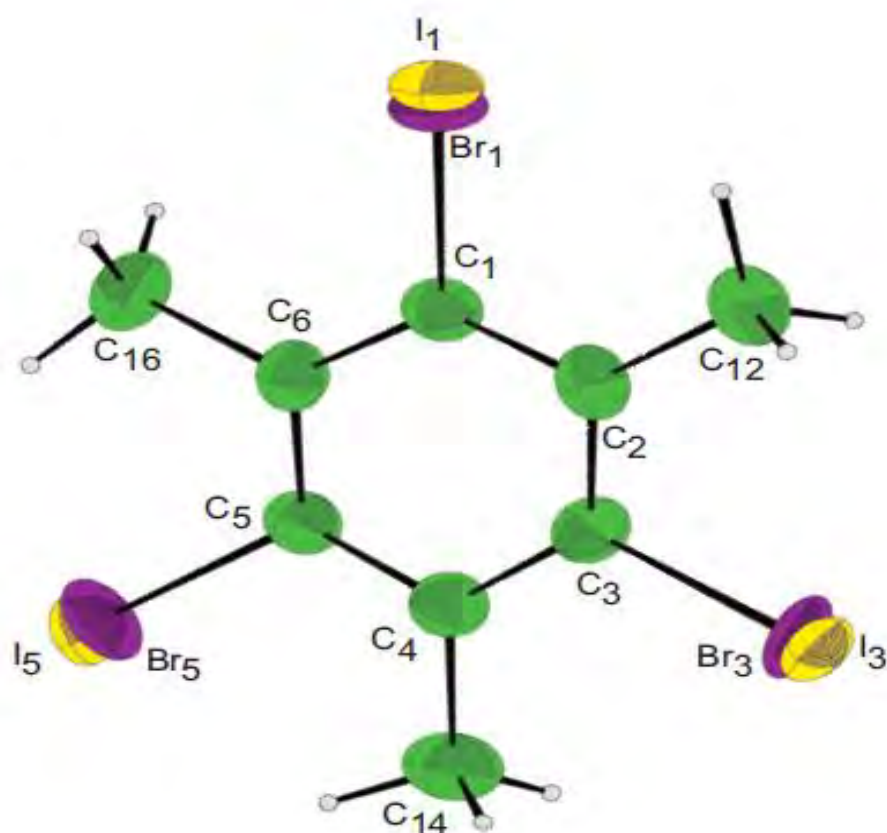
En premier temps, la structure a été résolue et affinée sans considération du désordre. Les cycles d'affinement ont été portés sur le facteur d'échelle, le paramètre d'extinction et les paramètres de positions et de déplacement atomique isotropique puis anisotropique sur tous les atomes de la molécule. Les derniers cycles d'affinement ont été portés sur les taux d'occupation de tous les atomes (les atomes d'hydrogène sont exclus). Une bonne convergence a été trouvée, mais les distances  $C_{ar}-I$  et  $C_{ar}-Br$  sont de l'ordre de 2.02 Å. Ceci confirme l'hypothèse du désordre. Les mesures de RMN à l'état solide et à température ambiante montrent dans cette famille de composés, qu'il y a une évidence de la réorientation dynamique des molécules de  $2n\pi/6$  (n entier) dans leurs plans, à des fréquences de l'ordre des MHz [12]. Dans le composé de DBIM, le désordre correspond donc à une réorientation de la molécule dans son plan de  $2\pi/3$ , entre trois positions discernables des atomes halogènes induisant au chevauchement des atomes de Br et d'I dans un rapport de 2/3 : 1/3. Ce nouveau comportement a été caractérisé par la diffraction grâce à la symétrie moléculaire  $C_{2v}$  pour une molécule isolée (les atomes d'hydrogène sont exclus), qui est une symétrie apparente  $D_{3h}$ . Les composés de TCM, TBM et TIM présentent le même caractère de désordre rotationnel, mais il n'a pas été détecté à cause de la symétrie trois de leurs molécules.

Nous avons procédé à l'affinement de la structure en tenant compte du caractère désordonné de la molécule de la manière suivante :

Les taux d'occupation des atomes de Br et de I ont été fixés à 0.667 et 0.333 respectivement sur les sites des atomes d'halogène. Ces valeurs sont en accord avec la composition stœchiométrique et le caractère désordonné de la molécule. Afin de maintenir une molécule chimiquement raisonnable, 54 contraintes géométriques molles ont été imposées, accordées à des distances et des angles calculés pour une molécule isolée en se servant des valeurs trouvées à partir de la théorie de la fonctionnelle de densité (MPW1PW91/LanL2DZ) [22] :



avec une contrainte de planéité de 0.02 Å pour tous les atomes de la molécule (atomes d'hydrogène exclus). Les cycles d'affinement ont été portés sur les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement isotropique puis anisotropique. Les atomes d'hydrogène non détectés dans la carte de différence de fourrier ont été générés géométriquement avec leurs positions atomiques restant liées à leurs atomes de carbone parentèle. Les paramètres de déplacement isotropique ont été obtenus par des calculs d'affinement de moindres carrés. Ce modèle d'affinement converge avec des valeurs de facteur de confiance  $R=4.0\%$  et des résidus de la carte de densité électronique  $\Delta\rho_{\max}=1.21\text{ e}\text{\AA}^{-3}$  et  $\Delta\rho_{\min}=-1.01\text{ e}\text{\AA}^{-3}$  (figure 4.2).



**Figure 4.2.** Représentation de la molécule du DBIM à 293 K dans son plan avec des taux d'occupation de 66.7% Br et 33.3% I, les ellipsoïdes de déplacements sont à 50% et les atomes d'hydrogène sont représentés comme des sphères de rayon arbitraire

### 2.2.3. Structure moléculaire

Une distorsion significative des angles du cycle benzénique à partir de la symétrie hexagonale  $D_{6h}$  ( $6/mmm$ ) est observée. L'angle endocyclique moyen est égale à  $124.14(6)^\circ$  en face des atomes de Carbone liés aux sites de Br/I, et une valeur moyenne de  $115.85(2)^\circ$  en face des atomes de carbone liés aux groupements méthyles  $CH_3$  (tableau 4.5), formant ainsi un anneau aromatique déformé, donnant approximativement une symétrie  $D_{3h}$ . Cette déformation est proche de celle trouvée dans les composés de TCM, TBM et TIM à la même température et en accord avec les tendances systématiques établissant que l'angle endocyclique en face du carbone portant le substituant le plus électronégatif est le plus grand [30]. Après des affinements restreints, les valeurs principales des distances  $C_{ar}-Br$  et  $C_{ar}-I$  sont égales respectivement à  $1.907(9) \text{ \AA}$  et  $2.106(6) \text{ \AA}$  (tableau 4.6).

$Br_1-C_1-C_2$	118.03(19)	$C_2-C_3-C_4$	124.19(8)
$I_1-C_1-C_2$	118.30(18)	$C_{14}-C_4-C_3$	122.2(2)
$Br_1-C_1-C_6$	117.91(19)	$C_{14}-C_4-C_5$	121.9(2)
$I_1-C_1-C_6$	117.64(18)	$C_3-C_4-C_5$	115.85(9)
$C_2-C_1-C_6$	124.06(8)	$Br_5-C_5-C_4$	117.80(18)
$C_{12}-C_2-C_1$	122.2(2)	$I_5-C_5-C_4$	117.88(18)
$C_{12}-C_2-C_3$	122.0(2)	$Br_5-C_5-C_6$	118.00(18)
$C_1-C_2-C_3$	115.82(9)	$I_5-C_5-C_6$	117.93(18)
$Br_3-C_3-C_2$	117.8(2)	$C_4-C_5-C_6$	124.18(8)
$I_3-C_3-C_2$	117.9(2)	$C_{16}-C_6-C_1$	122.0(2)
$Br_3-C_3-C_4$	118.0(2)	$C_{16}-C_6-C_5$	122.1(2)
$I_3-C_3-C_4$	117.9(2)	$C_1-C_6-C_5$	115.87(9)

**Tableau 4.5.** Angles de valence en ( $^\circ$ ) du DBIM à 293 K

---

Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	1.919(4)	C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub>	1.520(7)
I <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	2.113(5)	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.389(5)
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	1.897(4)	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.385(5)
I <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	2.100(5)	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.383(5)
Br <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	1.904(4)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.393(5)
I <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	2.105(5)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.378(5)
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub>	1.505(6)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.392(5)
C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub>	1.518(6)		

---

---

**Tableau 4.6.** Distances intramoléculaires en (Å) du DBIM à 293 K

Dans le tableau 4.7, nous observons qu'il y a une forte agitation thermique pour l'atome Br<sub>1</sub> selon la direction U<sub>11</sub> [0.104(3) Å<sup>2</sup>] de l'ellipsoïde de déplacement. L'atome I<sub>3</sub> présente aussi une forte agitation thermique mais dans les directions U<sub>11</sub> [0.119(4) Å<sup>2</sup>] et U<sub>33</sub> [0.120(3) Å<sup>2</sup>] de l'ellipsoïde de déplacement.

Les atomes de carbone du cycle aromatique C<sub>ar</sub> présentent des paramètres de déplacement U<sub>eq</sub> significativement plus faibles (en moyenne 0.041 Å<sup>2</sup>) que ceux des atomes substituants (en moyenne 0.058 Å<sup>2</sup>, 0.064 Å<sup>2</sup> et 0.062 Å<sup>2</sup> pour les atomes de Br, I et C<sub>Me</sub> respectivement) (tableau 4.8). Afin de clarifier ce point, nous avons effectué une analyse de TLS (translation, libration et vis (screw)) en utilisant le programme de Crystals [28]. Les tenseurs de mouvement de corps rigide global T, L et S [31] sont obtenus par affinement des moindres carrés sur les paramètres de déplacement anisotrope individuel. En première étape, nous considérons que les atomes de carbone dans le traitement du corps rigide, la valeur du facteur de confiance était R=5.4%, révélant le caractère rigide des atomes du cycle aromatique et des groupements méthyles. Clairement, les tenseurs de translation et vis sont négligeables, le mouvement du cycle benzénique est essentiellement de libration où les valeurs diagonales du tenseur de libration sont L<sub>11</sub>=9°<sup>2</sup> (libration plane), L<sub>22</sub>=19°<sup>2</sup> et L<sub>33</sub>=22°<sup>2</sup> (les deux correspondent aux mouvements de librations hors plans). Le centre du mouvement pour lequel la matrice de libration devient diagonale, se trouve confondu avec le centre de masse de la molécule.

Dans une deuxième étape de l'analyse de TLS, nous avons ajouté les atomes de Br et de I; nous avons pris tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène). Les principales caractéristiques du TLS n'ont pas changés. Les facteurs de confiance divergent considérablement R=13.1%, indiquant une agitation supplémentaire due aux vibrations des atomes de Brome et d'iode.

Atoms	U(11)	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
Br <sub>1</sub>	0.104(3)	0.064(2)	0.0286(10)	0.0197(13)	0.0260(12)	0.0445(18)
I <sub>1</sub>	0.067(2)	0.058(2)	0.039(2)	0.0333(18)	0.0176(14)	0.0266(16)
Br <sub>3</sub>	0.0596(14)	0.0430(13)	0.0380(7)	0.0301(8)	0.0144(8)	0.0232(11)
I <sub>3</sub>	0.119(4)	0.071(3)	0.120(3)	0.068(3)	0.030(3)	0.032(3)
Br <sub>5</sub>	0.080(3)	0.0347(14)	0.088(2)	0.0304(13)	0.0179(15)	0.0247(14)
I <sub>5</sub>	0.066(3)	0.0424(18)	0.0206(8)	0.0059(9)	0.0125(11)	0.0307(16)
C <sub>12</sub>	0.073(4)	0.041(3)	0.054(3)	0.020(3)	0.023(3)	0.025(3)
C <sub>14</sub>	0.081(5)	0.058(4)	0.045(3)	0.028(3)	0.010(3)	0.026(3)
C <sub>16</sub>	0.088(5)	0.058(4)	0.066(4)	0.042(3)	0.028(4)	0.035(4)
C <sub>1</sub>	0.042(3)	0.047(3)	0.040(3)	0.025(2)	0.009(2)	0.020(2)
C <sub>2</sub>	0.035(3)	0.038(3)	0.048(3)	0.020(2)	0.011(2)	0.014(2)
C <sub>3</sub>	0.039(3)	0.039(3)	0.048(3)	0.027(2)	0.008(2)	0.011(2)
C <sub>4</sub>	0.036(3)	0.043(3)	0.037(2)	0.020(2)	0.010(2)	0.007(2)
C <sub>5</sub>	0.038(3)	0.036(2)	0.043(3)	0.021(2)	0.007(2)	0.014(2)
C <sub>6</sub>	0.042(3)	0.041(3)	0.042(3)	0.024(2)	0.013(2)	0.017(2)

**Tableau 4.7.** Paramètres de déplacement anisotrope en ( $\text{\AA}^2$ ) du DBIM à 293 K



Atoms	x/a	y/b	z /c	U <sub>eq</sub>	Occupancy
Br <sub>1</sub>	0.2262(7)	-0.1375(6)	0.5472(6)	0.0652	0.6670
I <sub>1</sub>	0.2262(8)	-0.1335(7)	0.5372(8)	0.0505	0.3330
Br <sub>3</sub>	0.2354(4)	-0.2599(3)	1.0951(2)	0.0423	0.6660
I <sub>3</sub>	0.2334(9)	-0.2603(7)	1.0928(7)	0.0971	0.3340
Br <sub>5</sub>	0.2890(6)	0.4319(4)	1.2311(4)	0.0695	0.6660
I <sub>5</sub>	0.2870(6)	0.4353(4)	1.2367(3)	0.0462	0.3330
C <sub>12</sub>	0.2248(10)	-0.3524(7)	0.7211(7)	0.0582	1.0000
C <sub>14</sub>	0.2667(11)	0.1429(8)	1.3214(7)	0.0628	1.0000
C <sub>16</sub>	0.2594(11)	0.2502(8)	0.8353(8)	0.0646	1.0000
C <sub>1</sub>	0.2409(7)	-0.0485(5)	0.7900(5)	0.0416	1.0000
C <sub>2</sub>	0.2369(7)	-0.1653(5)	0.8430(5)	0.0425	1.0000
C <sub>3</sub>	0.2434(7)	-0.0989(5)	1.0152(5)	0.0420	1.0000
C <sub>4</sub>	0.2588(7)	0.0762(5)	1.1348(5)	0.0406	1.0000
C <sub>5</sub>	0.2626(7)	0.1839(5)	1.0713(5)	0.0406	1.0000
C <sub>6</sub>	0.2537(7)	0.1273(5)	0.8992(5)	0.0415	1.0000

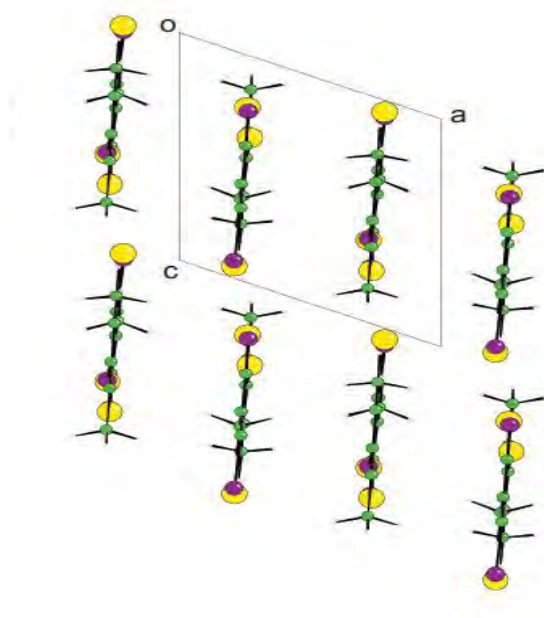
**Tableau 4.8.** Coordonnées atomiques fractionnaires, paramètres de déplacement atomique équivalent en ( $\text{\AA}^2$ ) et taux d'occupation du DBIM à 293 K

### 2.2.4. Structure cristalline

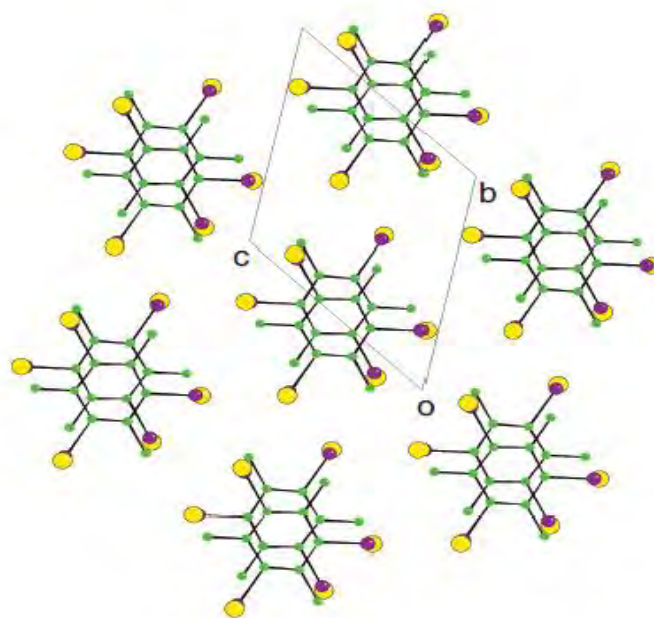
La structure cristalline de la molécule de DBIM peut être décrite comme un empilement de couches moléculaires quasi perpendiculaires à l'axe oblique  $a$ , situées à  $x/a=1/4$  et  $x/a=3/4$  ; formant ainsi des colonnes qui se propagent dans la direction de cet axe (figure 4.3). Nous avons calculé par affinement des moindres carrés le meilleur plan passant à travers tous les atomes (les atomes d'hydrogène non compris) avec le sous programme Molax de Crystals [28], l'angle que fait la normale au cycle aromatique et la normale au plan (100) est égal à  $4.1^\circ$ . Dans une même colonne, l'arrangement est presque "antiferroélectrique" ; une molécule est en sandwich entre deux molécules à  $4.06 \text{ \AA}$ , générées par des centres d'inversion et appartenant à des couches adjacentes ; un pseudo-atome Br/I est plus ou moins directement au-dessous des groupements méthyles et vice versa (figures 4.3).

Les centres de symétrie sont situés sur l'axe  $a$ , tandis que les centres de masse de ces molécules ne sont pas situés sur cet axe, ils sont décalés de  $0.46 \text{ \AA}$  par rapport à l'axe  $a$  (figures 4.3 et 4.4), ce qui explique la forme zigzag de l'arrangement moléculaire.

Dans une même couche (100), une molécule de ce composé est entourée par six proches voisins de telles sortes que des contacts intermoléculaires triangulaires halogène-halogène et  $C_{Me}-C_{Me}$ , sont formés. Les trois distances de contact correspondantes sont très similaires ; la valeur principale est de  $3.61 \text{ \AA}$  pour I-I. Pour les molécules situées dans des couches différentes, les plus courtes distances intermoléculaires comparées à celles entre les molécules dans une même couche sont significativement faibles pour  $C_{Me}-C_{Me}$ , restent inchangées pour  $C_{Me}$ -halogène et sont considérablement augmentées pour halogène-halogène. Le même comportement a été trouvé dans les composés TBM [8], TCM (phase IV) [9] et TIM [10].



**Figure 4.3.** Vue suivant l'axe **b** de la structure de DBIM à 293 K



**Figure 4.4.** Projection de la structure de DBIM dans le plan (100) à 293 K. Dans les plans (100), l'environnement pour une molécule est pseudo-hexagonal

### 2.3. Structure de dibromiodomésitylène à 90 K

Afin de mieux comprendre l'évolution du désordre observé à la température ambiante, une collecte de données cristallographiques est faite à basse température (90 K).

#### 2.3.1. Données cristallographiques

Le tableau 4.9 résume les données expérimentales de diffraction X.

Données du cristal	
Formule chimique	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> I
Masse molaire	403.81
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$
a (Å)	7.7303(16)
b (Å)	9.2760(2)
c (Å)	9.235(2)
$\alpha$ (°)	60.038(17)
$\beta$ (°)	72.881(18)
$\gamma$ (°)	95.383(19)
V (Å <sup>3</sup> )	524.6(3)
Z	2
Forme du cristal	Plaque
Taille du cristal (mm)	0.29 0.28 0.18
Couleur du cristal	Transparent
Densité calculée (mg.m <sup>-3</sup> )	2.50
F(000)	371.942
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	10.613

Collection des données	
Radiation utilisée	MoK $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Nonius Kappa
Méthode de collection des données	CCD
Correction d'absorption	Multiscan SADAB
Nombre de réflexions mesurées	7479
Nombre de réflexions indépendantes	3377
R <sub>int</sub>	0.0006
$\theta_{\min}$ (°)	4.095
$\theta_{\max}$ (°)	33.000
h	-9 $\rightarrow$ h $\rightarrow$ 11
k	-14 $\rightarrow$ k $\rightarrow$ 14
l	-13 $\rightarrow$ l $\rightarrow$ 14

**Tableau 4.9.** Données expérimentales de détermination de structure de DBIM à 90 K

### 2.3.2. Affinement de la structure

Le tableau 4.10 résume les données de la collecte des intensités, des facteurs de structure observés et des paramètres d'affinement.

Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	1736
Nombre de paramètres affinés	134
Critère sur les réflexions utilisées	$I > 3\sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Générés géométriquement
Facteur d'affinement R	0.055
Facteur d'affinement pondéré $R_w$	0.060
S	1.18
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.0033
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 5 paramètres [24].
$\Delta\rho_{\max}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	1.58
$\Delta\rho_{\min}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	-2.04
Collection des données	Collect [25]
Affinement de la maille	Dirax\lambdaeq [26]
Réduction des données	EvalCCD[26]
Programmes utilisés pour	
Résolution de la structure :	Sir 92 [27]
Affinement de la structure	Crystals[28]
Représentation graphique	Cameron [29]

**Tableau 4.10.** Données de l'affinement de détermination de structure de DBIM à 90 K

La structure a été résolue puis affinée sans considération du désordre de la même manière qu'à la température ambiante. Les cycles d'affinement ont été portés sur le facteur d'échelle, le paramètre d'extinction et les paramètres de positions et de déplacement atomique isotropique puis anisotropique sur tous les atomes de la molécule. Les derniers cycles d'affinement ont été portés sur les taux d'occupation de tous les atomes (atomes d'hydrogène sont exclus). Une bonne convergence a été trouvée, mais les distances  $C_{ar}-I$  et  $C_{ar}-Br$  sont de l'ordre de 2.02 Å. De ce fait, la molécule présente toujours une structure désordonnée. Le désordre correspond donc à une réorientation de la molécule dans son plan de  $2\pi/3$ , entre trois positions discernables des atomes halogènes.

Nous avons alors procédé à l'affinement de la structure en tenant compte du caractère désordonné de la molécule de la manière suivante :

Les taux d'occupation des atomes de Br et de I ont été fixés à 0.667 et 0.333 respectivement sur les sites des atomes d'halogène. Afin de maintenir une molécule chimiquement raisonnable, 54 contraintes géométriques molles ont été imposées, accordées à des distances et des angles calculés pour une molécule isolée en se servant des valeurs trouvées à partir de la théorie de la densité fonctionnelle (MPW1PW91/LanL2DZ), avec une contrainte de planéité de 0.02 Å pour tous les atomes de la molécule (atomes d'hydrogène exclus). Les cycles d'affinement ont été portés d'abord sur le facteur d'échelle, d'extinction et les paramètres de positions, de déplacement isotrope de tous les atomes et des taux d'occupation des atomes halogènes. Les derniers cycles d'affinement ont été portés sur les taux d'occupation, les paramètres de position, de déplacement anisotropique de tous les atomes. Les atomes d'hydrogène ont été générés géométriquement et leurs positions atomiques restent liées à leurs atomes de carbone parentèle. Les paramètres de déplacement isotropique ont été obtenus par des calculs d'affinement de moindres carrés. Un dernier cycle d'affinement où il est observé seulement des résidus de densité électronique de l'ordre de  $\Delta\rho_{max}=1.58 \text{ e \AA}^{-3}$  et  $\Delta\rho_{min} = -2.04 \text{ e \AA}^{-3}$ , ce qui est acceptable pour une structure désordonnée.

### 2.3.3 Structure moléculaire

La structure moléculaire à 90 K ne présente pas une différence significative par rapport à celle déterminée à la température ambiante. Les paramètres géométriques correspondants aux angles et distances intramoléculaires ainsi les positions atomiques, paramètres de déplacement équivalents et taux d'occupation sont donnés dans les tableaux 4.11, 4.12 et 4.13 respectivement. L'angle endocyclique moyen est égale à  $124.12(9)^\circ$  en face des atomes de Carbone liés aux sites de Br/I et une valeur moyenne de  $115.86(9)^\circ$  en face des atomes de carbone liés aux groupements méthyles, formant ainsi un anneau aromatique déformé, donnant approximativement une symétrie  $D_{3h}$ . Après des affinements restreints, les valeurs principales des distances  $C_{ar}-Br$  et  $C_{ar}-I$  sont égales respectivement à  $1.926(4)$  Å et  $2.094(4)$  Å.

Les forts paramètres de déplacement anisotropique de l'atome  $Br_1$  selon la direction  $U_{11}$  de l'ellipsoïde et celui de l'atome  $I_3$  selon les directions  $U_{11}$  et  $U_{33}$  ont disparus comparés à ceux qui ont été observés à la température ambiante pour les mêmes atomes (tableau 4.14).



Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	117.65(19)	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	124.11(9)
I <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	118.62(17)	C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	122.0(2)
Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	118.19(19)	C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	122.1(2)
I <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	117.21(17)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	115.84(9)
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	124.16(9)	Br <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	117.67(17)
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	122.2(3)	I <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	118.09(19)
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	121.9(3)	Br <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	118.21(17)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	115.86(9)	I <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	117.80(19)
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	117.62(19)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	124.11(9)
I <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	118.0(2)	C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	121.8(2)
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	118.24(19)	C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	122.3(2)
I <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	117.9(2)	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	115.88(9)

**Tableau 4.11.** Angles de valence en (°) du DBIM à 90 K

Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	1.942(4)	C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub>	1.501(7)
I <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	2.077(4)	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.399(5)
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	1.903(4)	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.382(5)
I <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	2.117(5)	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.379(5)
Br <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	1.934(3)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.403(5)
I <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	2.089(4)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.381(5)
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub>	1.516(7)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.398(5)
C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub>	1.504(8)		

**Tableau 4.12.** Distances intramoléculaires en (Å) du DBIM à 90 K

Atoms	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso/equiv}}$	Occupancy
Br <sub>1</sub>	0.2323(9)	0.0504(6)	0.6305(7)	0.0190(13)	0.444(7)
I <sub>1</sub>	0.2313(5)	0.0342(3)	0.6326(4)	0.0194	0.553(7)
Br <sub>3</sub>	0.2316(10)	0.5907(5)	0.7551(6)	0.0174	0.758(7)
I <sub>3</sub>	0.2216(19)	0.5986(9)	0.7744(10)	0.0137	0.242(7)
Br <sub>5</sub>	0.2881(4)	0.7339(3)	0.0656(3)	0.0165	0.799(7)
I <sub>5</sub>	0.2891(10)	0.7454(7)	0.0457(7)	0.0135(13)	0.205(7)
C <sub>12</sub>	0.2257(10)	0.2188(9)	0.8538(9)	0.0209	1.0000
C <sub>14</sub>	0.2634(11)	0.8208(10)	0.3542(9)	0.0262	1.0000
C <sub>16</sub>	0.2630(11)	0.3375(9)	0.2447(10)	0.0243	1.0000
C <sub>1</sub>	0.2442(8)	0.2912(4)	0.5429(6)	0.0172	1.0000
C <sub>2</sub>	0.2375(8)	0.3429(5)	0.6629(5)	0.0174	1.0000
C <sub>3</sub>	0.2413(9)	0.5137(5)	0.5973(5)	0.0215	1.0000
C <sub>4</sub>	0.2568(9)	0.6348(5)	0.4205(6)	0.0192	1.0000
C <sub>5</sub>	0.2639(8)	0.5723(5)	0.3115(5)	0.0181	1.0000
C <sub>6</sub>	0.2574(9)	0.4004(6)	0.3673(6)	0.0178	1.0000

**Tableau 4.13.** Coordonnées atomiques fractionnaires, paramètres de déplacement atomique équivalent en ( $\text{\AA}^2$ ) et taux d'occupation du DBIM à 90 K

Atoms	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
I <sub>1</sub>	0.0308(10)	0.0029(6)	0.0235(9)	-0.0047(5)	-0.0146(5)	0.0049(5)
Br <sub>3</sub>	0.0231(10)	0.0208(10)	0.0172(10)	-0.0170(8)	-0.0074(9)	0.0051(6)
I <sub>3</sub>	0.0222(18)	0.0129(17)	0.0085(15)	-0.0099(12)	-0.0029(14)	0.0010(12)
Br <sub>5</sub>	0.0231(8)	0.0129(7)	0.0064(6)	0.0004(5)	-0.0090(6)	0.0018(4)
C <sub>12</sub>	0.024(3)	0.017(4)	0.021(4)	-0.010(3)	-0.008(3)	0.007(3)
C <sub>14</sub>	0.024(3)	0.023(4)	0.021(4)	-0.010(3)	-0.003(3)	-0.002(3)
C <sub>16</sub>	0.033(4)	0.017(4)	0.029(4)	-0.014(3)	-0.016(3)	0.010(3)
C <sub>1</sub>	0.014(2)	0.013(3)	0.023(3)	-0.008(3)	-0.010(2)	0.005(2)
C <sub>2</sub>	0.014(2)	0.016(3)	0.016(3)	-0.007(3)	-0.004(2)	0.001(2)
C <sub>3</sub>	0.015(3)	0.025(4)	0.013(3)	-0.005(3)	-0.005(2)	-0.002(3)
C <sub>4</sub>	0.014(2)	0.026(4)	0.013(3)	-0.009(3)	-0.004(2)	0.002(3)
C <sub>5</sub>	0.011(2)	0.016(3)	0.014(3)	0.000(3)	-0.005(2)	-0.001(2)
C <sub>6</sub>	0.016(3)	0.015(3)	0.022(3)	-0.009(3)	-0.007(2)	0.006(2)

**Tableau 4.14.** Paramètres de déplacement anisotrope en (Å<sup>2</sup>) du DBIM à 90 K

### 2.3.4. Structure cristalline

La structure cristalline du DBIM trouvée à 90K ne présente pas une différence significative par rapport à celle trouvée à la température ambiante.

## 3. Conclusion

La conformation moléculaire et la structure cristalline du dibromiodomésitylène (DBIM) a été déterminée à partir de la diffraction des RX à température ambiante et 90 K. Les molécules de DBIM cristallisent dans le système triclinique  $P\bar{1}$  avec 2 molécules par maille. La molécule présente un désordre réorientationnel dans son plan moléculaire de  $2\pi/3$  entre trois positions discernables, conduisant au chevauchement apparent des atomes de Br et de I dans un rapport de 0.66 :0.33 à 293 K. On peut considérer que la molécule a la symétrie  $D_{3h}$  (sans tenir compte des atomes d'hydrogène). Les pseudo-atomes de Br et de I ont des rapports différents à 90 K : on a obtenu des probabilités d'occupation 0.44 :0.55, 0.76 :0.24 et 0.80 :0.20. Ces nouvelles valeurs indiquent très nettement un début de mise en ordre. Il sera donc intéressant de résoudre des structures et de faire des mesures de calorimétrie et de RMN à l'état solide à de plus basses températures pour étayer cette hypothèse.

*CHAPITRE V*

*CONFORMATION ET STRUCTURE  
DU DIBROMOCHLOROMESITYLENE*

## 1. Conformation moléculaire du dibromochloromésitylène calculée à partir de la DFT

Les résultats de calcul théoriques de DFT du dibromochloromésitylène (DBCM) trouvent que les fréquences des modes de vibrations normaux calculées à partir de la symétrie  $C_1$  sont très proches de celles trouvées expérimentalement. Cette symétrie correspond bien à la conformation la plus stable. Elle est donc retenue pour décrire la géométrie moléculaire.

### 1.1. Description de la conformation moléculaire calculée $C_1$

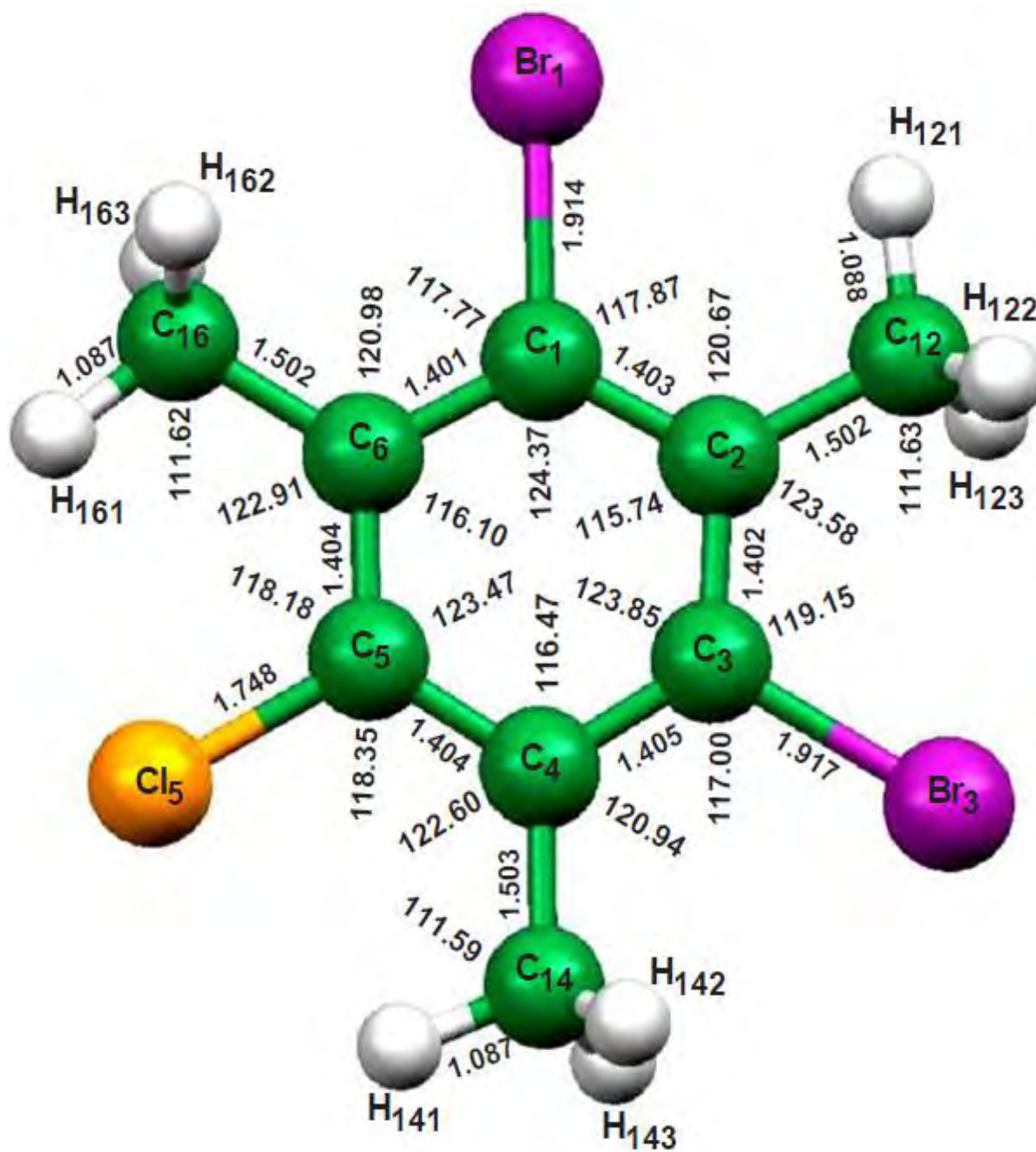
La figure 5.1 donne la conformation moléculaire calculée en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 avec la base LanL2DZ et en supposant la symétrie  $C_1$ . Elle montre une déformation remarquable des angles du cycle aromatique du DBCM à partir de l'hexagone régulier. Les angles endocycliques sont égaux à  $116.10^\circ$  pour les atomes carbones en face des méthyles,  $123.46^\circ$  pour les atomes de carbone en faces de l'atome de chlore et  $124.10^\circ$  pour les atomes de carbones en face des atomes de brome. Concernant les angles exocycliques, on peut noter les différences suivantes : les angles exocycliques des deux cotés de la liaison  $C_3-Br_3$  sont égaux à  $117.82 \pm 0.10^\circ$ , de même pour la liaison  $C_5-Cl_5$ , les angles exocycliques des deux cotés de cette dernière sont égaux à  $118.26 \pm 0.17^\circ$ . Par contre pour la liaison  $C_1-Br_1$ , l'angle exocyclique en face de la liaison éclipsée  $C_{Me}-H_{ecl}$  est égal à  $119.15^\circ$  et celui en face de liaison écartée  $C_{Me}-H_{stag}$  est égal à  $117.00^\circ$ . Dans les groupements méthyles, une légère différence a été trouvée entre les longueurs de liaison éclipsées et écartées, soit  $C_{Me}-H_{ecl} = 1.087 \text{ \AA}$  et  $C_{Me}-H_{stag} = 1.090 \text{ \AA}$  comme reportée dans la littérature [23]. Les longueurs de liaison  $C_{ar}-Br$  et  $C_{ar}-Cl$  sont égaux à  $1.9157 \text{ \AA}$  et  $1.7480 \text{ \AA}$  respectivement. Toutes les données de calcul sont rassemblées dans les tableaux 5.1 et 5.2

Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	117.002	C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	120.981
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -Br <sub>1</sub>	119.146	C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	122.914
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	123.851	C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	116.465
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub>	120.673	Cl <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	118.179
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub>	123.581	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -Cl <sub>5</sub>	118.352
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	115.744	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	123.468
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	117.867	C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	122.5973
C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -Br <sub>3</sub>	117.768	C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	120.937
C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	124.365	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	116.104

**Tableau 5.1.** Angles de liaison en (°) de DBCM, calculés à partir de MPW1PW91/LanL2DZ en utilisant la symétrie C<sub>1</sub>

C <sub>1</sub> -Br <sub>1</sub>	1.9172	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.4023
C <sub>3</sub> -Br <sub>3</sub>	1.9143	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.4034
C <sub>5</sub> -Cl <sub>5</sub>	1.7480	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.4013
C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub>	1.5017	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.4043
C <sub>4</sub> -C <sub>14</sub>	1.5021	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.4036
C <sub>6</sub> -C <sub>16</sub>	1.5025	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.4051

**Tableau 5.2.** Distances interatomiques en (Å) de DBCM, calculées à partir de MPW1PW91/LanL2DZ en utilisant la symétrie C<sub>1</sub>



**Figure 5.1.** Conformation moléculaire de DBCM, calculée à partir de MPW1PW91/LanL2DZ en utilisant la symétrie  $C_1$



## 2. Structure de dibromochloromésitylène à partir des RX

### 2.1. Synthèse et cristallisation

Dans 50 ml d'acide acétique dégazé par bullage d'argon, 1g (4.4 mmol) de dibromomésitylène et 1.83g (4.4 mmol) de benzyltriméthyle ammonium tétrachloro iodate sont ajoutés suivi de 0.58g (4.4 mmol) de chlorure de zinc. Le mélange est chauffé à 353 K pendant deux heures. Après refroidissement jusqu' à l'ambiante, on ajoute 50 ml d'eau distillée suivi d'une solution de bisulfite de sodium (36g/l) jusqu'à décoloration. Le produit est extrait à l'éther de pétrole puis séché sur sulfate de magnésium.

Le produit est purifié par recristallisation dans l'éther de pétrole puis sublimé pour fournir 0.78g (57%) d'aiguilles incolores.

### 2.2. Structure de dibromochloromésitylène à 293 K

#### 2.2.1. Données cristallographiques

Le tableau 5.3 résume les données expérimentales de la structure de DBCM.

Données du cristal	
Formule chimique	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> Cl
Masse molaire	312.44
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	8.3641(17)
b (Å)	3.9700(8)
c (Å)	15.315(3)
β(°)	90.09(3)
V (Å <sup>3</sup> )	508.55(18)
Z	2
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	4 4 4
Forme du cristal	Plaque
Taille du cristal (mm)	0.45 0.11 0.10
Couleur du cristal	Transparent
Densité calculée (mg.m <sup>-3</sup> )	2.04
F(000)	300
μ (mm <sup>-1</sup> )	8.175
Collection des données	
Radiation utilisée	MoK <sub>α</sub>
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Bruker Kappa
Méthode de collection des données	CCD
Correction d'absorption	Multiscan SADAB
Nombre de réflexions mesurées	7392
Nombre de réflexions indépendantes	6810
R <sub>int</sub>	0.0000
θ <sub>min</sub> (°)	4.639
θ <sub>max</sub> (°)	27.6082
h	-10 → h → 10
k	-5 → k → 4
l	-19 → l → 19

**Tableau 5.3.** Données expérimentales de la détermination de structure de DBCM à 293 K

### 2.2.2. Affinement de la structure

Le tableau 5.4 résume les données de la collecte des intensités, des facteurs de structure observés et des paramètres d'affinement.

Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	3221
Nombre de paramètres affinés	110
Critère sur les réflexions utilisées	$I > 3\sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Générés géométriquement
Facteur d'affinement R	0.048
Facteur d'affinement pondéré $R_w$	0.045
S	1.15
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.0002
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 5 paramètres [24].
$\Delta\rho_{\max}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	1.46
$\Delta\rho_{\min}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	-1.45
Collection des données	Collect [25]
Affinement de la maille	Dirax\leq [26]
Réduction des données	EvalCCD[26]
Programmes utilisés pour	
Résolution de la structure :	Sir 92 [27]
Affinement de la structure	Crystals [28]
Représentation graphique	Cameron [29]

**Tableau 5.4.** Données de l'affinement de détermination de structure de DBCM à 293 K

L'analyse des extinctions systématiques observées a conduit au choix du groupe d'espace monoclinique  $P 2_1/n$ . Ce groupe d'espace monoclinique étant centrosymétrique, il présente donc une multiplicité égale à 4. Par ailleurs, vu la valeur de la densité du DBCM, on en déduit une valeur de  $Z$  égale à 2. L'unité asymétrique doit donc contenir une demi-molécule. La molécule entière est générée par l'application d'un centre d'inversion cristallographique, mais la molécule de DBCM ne possède pas un centre d'inversion moléculaire. Ceci ne peut être expliqué que lorsqu'on considère le caractère désordonné dynamique dans cette famille de composés [12]. Dans le composé de DBCM, le désordre correspond donc à une réorientation de la molécule dans son plan de  $2\pi/6$ , entre six sites discernables, induisant au chevauchement apparent des atomes de carbone, de brome et de chlore dans une proportion de 0.50:0.33:0.17. Ce nouveau comportement a été caractérisé par la diffraction grâce à la symétrie moléculaire  $C_{2v}$  pour une molécule isolée (les atomes d'hydrogène sont exclus), qui est une symétrie apparente  $D_{6h}$ .

Nous avons alors procédé à l'affinement de la structure de la manière suivante :

Les taux d'occupation des atomes de carbone, de Brome et de chlore ont été fixés à 0.50, 0.33 et 0.17 respectivement sur les sites des atomes de carbone et d'halogène. Ces valeurs sont en accord avec la composition stœchiométrique et le caractère désordonné de la molécule. Afin de maintenir une molécule chimiquement raisonnable, 90 contraintes géométriques molles ont été imposées, accordées à des distances calculées pour une molécule isolée en se servant des valeurs trouvées à partir de la théorie de la fonctionnelle de densité (MPW1PW91/LanL2DZ) [22] :

$$C_{ar}-Br = 1.920(5) \text{ \AA}$$

$$C_{ar}-Cl = 1.750(5) \text{ \AA}$$

$$C_{ar}-C_{ar} = 1.40(1) \text{ \AA}$$

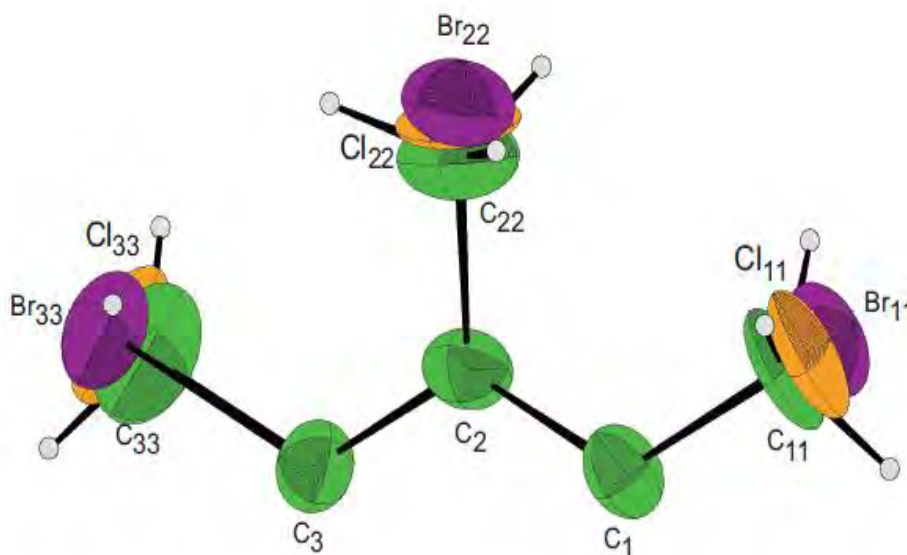
$$C_{ar}-C_{Me} = 1.50(1) \text{ \AA}$$

Les angles sont égaux à  $120.0(1)^\circ$ , avec une contrainte de planéité de  $0.02 \text{ \AA}$  pour tous les atomes de la molécule (atomes d'hydrogène exclus). Les cycles d'affinement ont été portés sur le facteur d'échelle, d'extinction, les paramètres de positions et de déplacement anisotropique des atomes de carbone du cycle. Les atomes de carbone des groupements méthyles, de brome et de chlore ont été affinés d'une manière anisotropique avec des

contraintes d'équivalence. Les atomes d'hydrogène non détectés dans la carte de différence de fourrier ont été générés géométriquement et leurs positions atomiques restent liées à leurs atomes de carbone parentèle. Les paramètres de déplacement isotropique ont été obtenus par des calculs d'affinement de moindres carrés. Un dernier cycle d'affinement donne une structure de la molécule représentée par la figure 5.2.

### 2.2.3. Structure moléculaire

Les tableaux 5.5 et 5.6 donnent les valeurs géométriques de la molécule. Les angles endocycliques et exocycliques sont en moyenne égaux à  $119.90(6)^\circ$ , formant ainsi un anneau aromatique régulier donnant approximativement une symétrie  $D_{6h}$  ( $6/mmm$ ). Cette déformation est proche de celle trouvée dans le composé de TCM à 343 K (phase II) [9]. Après des affinements restreints, les valeurs principales des distances  $C_{ar}-Br$ ,  $C_{ar}-Cl$  et  $C_{ar}-C_{Me}$  sont respectivement  $1.866(3) \text{ \AA}$ ,  $1.728(9) \text{ \AA}$  et  $1.491(9) \text{ \AA}$ .



**Figure 5.2.** Représentation de la molécule du DBCM à 293 K, avec des taux d'occupation de 50% de C, 33% de Br et 17% de Cl. Les ellipsoïdes de déplacements sont à 50% et les atomes d'hydrogène sont représentés comme des sphères de rayon arbitraire

Br <sub>11</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	119.90(8)	C <sub>22</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	120.08(8)
C <sub>11</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	119.98(10)	Cl <sub>22</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	120.11(8)
Cl <sub>11</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	119.97(10)	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	119.90(6)
Br <sub>22</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	119.68(7)	Br <sub>33</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	120.51(8)
C <sub>22</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	120.01(8)	C <sub>33</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	120.04(10)
Cl <sub>22</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	119.99(8)	Cl <sub>33</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	120.07(10)
Br <sub>22</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	120.42(7)		

**Tableau 5.5.** Angles de valence en (°) du DBCM à 293 K

Br <sub>11</sub> -C <sub>1</sub>	1.890(3)	Br <sub>33</sub> -C <sub>3</sub>	1.847(3)
C <sub>11</sub> -C <sub>1</sub>	1.495(9)	C <sub>33</sub> -C <sub>3</sub>	1.489(9)
Cl <sub>11</sub> -C <sub>1</sub>	1.729(10)	Cl <sub>33</sub> -C <sub>3</sub>	1.731(10)
Br <sub>22</sub> -C <sub>2</sub>	1.863(3)	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.374(2)
C <sub>22</sub> -C <sub>2</sub>	1.490(9)	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.418(2)
Cl <sub>22</sub> -C <sub>2</sub>	1.726(10)		

**Tableau 5.6.** Distances intramoléculaires en (Å) du DBCM à 293 K

Le tableau 5.7 montre qu'il y a une forte agitation thermique de l'atome de Br<sub>33</sub> selon la direction U<sub>22</sub> de l'ellipsoïde de déplacement mais les atomes C<sub>33</sub> et Cl<sub>33</sub> présentent une forte agitation thermique selon les directions U<sub>11</sub> et U<sub>22</sub> de l'ellipsoïde de déplacement.

Les atomes de carbone du cycle aromatique C<sub>ar</sub> présentent des paramètres de déplacements U<sub>eq</sub> significativement plus faible (en moyenne 0.0409 Å<sup>2</sup>) que ceux des atomes substituants (en moyenne 0.0667 Å<sup>2</sup>, 0.0707 Å<sup>2</sup> et 0.0570 Å<sup>2</sup> pour les atomes de Br, Cl et C<sub>Me</sub> respectivement) (tableau 5.8). Afin de clarifier ce point, nous avons effectué une analyse de TLS (translation, libration et vis (screw)) en utilisant le programme de Crystals [28]. Les tenseurs de mouvement de corps rigide global T, L et S [31] sont obtenus par affinement des moindres carrés sur les paramètres de déplacement anisotrope individuel. En première étape, on ne considère que les atomes de carbone dans le traitement du corps rigide, les facteurs d'accord des paramètres de déplacements U<sub>ij</sub> soient égaux à R=3.0% et R<sub>w</sub>=3.0%. Clairement, les tenseurs de translation et vis sont négligeables, le mouvement du cycle benzénique est essentiellement de libration où les valeurs diagonales du tenseur de libration sont L<sub>11</sub>=19°<sup>2</sup> (libration dans le plan), L<sub>22</sub>=33°<sup>2</sup> et L<sub>33</sub>=67°<sup>2</sup> (les deux correspondent aux mouvements de librations hors plans). Le centre du mouvement pour lequel la matrice de libration devient diagonale, se trouve confondu avec le centre de masse de la molécule.

Dans une deuxième étape de l'analyse de TLS, nous avons ajouté les atomes de brome, de chlore et de carbone des groupements méthyles ; nous avons pris tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène). Les principales caractéristiques du TLS n'ont pas changé. Les facteurs d'accord ont augmenté considérablement à R=17% et R<sub>w</sub>=18%, indiquant une contribution due aux mouvements des atomes de Brome, de chlore et de carbone des groupements méthyles.

Atoms	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br <sub>11</sub>	0.0458(8)	0.0739(11)	0.0582(8)	0.0125(9)	-0.0211(7)	0.0068(9)
C <sub>11</sub>	0.042(4)	0.059(4)	0.065(4)	0.009(4)	-0.035(3)	0.010(4)
Cl <sub>11</sub>	0.048(4)	0.060(5)	0.069(5)	0.013(5)	-0.040(4)	0.001(5)
Br <sub>22</sub>	0.0371(9)	0.0866(14)	0.0782(11)	-0.0161(11)	0.0096(8)	0.0054(10)
C <sub>22</sub>	0.042(5)	0.077(5)	0.085(4)	-0.008(4)	0.021(3)	0.001(4)
Cl <sub>22</sub>	0.028(4)	0.077(5)	0.083(5)	-0.032(4)	0.032(3)	0.007(4)
Br <sub>33</sub>	0.0724(10)	0.1092(14)	0.0393(9)	-0.0006(10)	0.0062(7)	-0.0100(11)
C <sub>33</sub>	0.106(5)	0.129(6)	0.059(6)	0.000(5)	0.013(4)	-0.007(5)
Cl <sub>33</sub>	0.112(6)	0.123(6)	0.036(5)	-0.002(5)	0.023(4)	-0.007(6)
C <sub>1</sub>	0.0347(11)	0.0375(13)	0.0464(11)	0.0017(9)	-0.0065(9)	-0.0070(9)
C <sub>2</sub>	0.0306(10)	0.0425(13)	0.0504(12)	-0.0063(9)	0.0042(9)	-0.0076(9)
C <sub>3</sub>	0.0417(12)	0.0487(14)	0.0356(9)	-0.0026(11)	0.0020(9)	-0.0100(10)

**Tableau 5.7.** Paramètres de déplacement anisotropes en ( $\text{\AA}^2$ ) du DBCM à 293 K

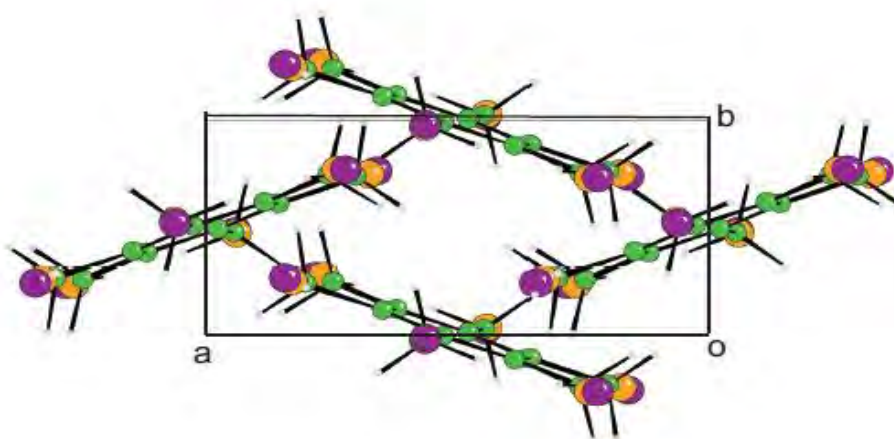


Atoms	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>	Occupancy
Br <sub>11</sub>	-0.2800(3)	0.7697(11)	0.36618(13)	0.0593	0.3400
C <sub>11</sub>	-0.2447(11)	0.745(4)	0.3823(4)	0.0554	0.5000
Cl <sub>11</sub>	-0.2634(12)	0.770(4)	0.3729(5)	0.0592	0.1600
Br <sub>22</sub>	-0.3407(4)	0.7626(12)	0.57498(10)	0.0673	0.3300
C <sub>22</sub>	-0.3001(12)	0.739(4)	0.5669(3)	0.0678	0.5000
Cl <sub>22</sub>	-0.3267(13)	0.748(4)	0.5723(3)	0.0628	0.1700
Br <sub>33</sub>	-0.0604(2)	0.4805(9)	0.70793(18)	0.0736	0.3300
C <sub>33</sub>	-0.0565(8)	0.475(4)	0.6845(6)	0.0979	0.5000
Cl <sub>33</sub>	-0.0617(9)	0.471(4)	0.7000(6)	0.0902	0.1700
C <sub>1</sub>	0.11819(18)	0.6179(5)	0.44298(12)	0.0395	1.0000
C <sub>2</sub>	0.14552(17)	0.6123(5)	0.53142(8)	0.0412	1.0000
C <sub>3</sub>	0.02531(19)	0.4922(6)	0.58892(10)	0.0420	1.0000

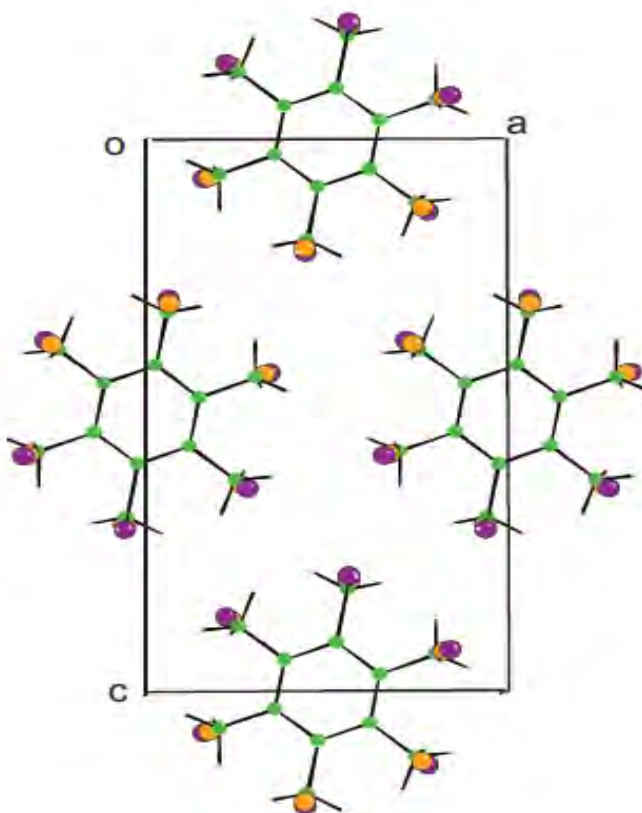
**Tableau 5.8.** Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement atomique équivalent ( $\text{\AA}^2$ ) du DBCM à 293K

### 2.2.4. Structure cristalline

La structure cristalline de la molécule de DBCM est caractérisée par la présence des couches moléculaires orientées le long de l'axe **b**. Nous avons calculé par affinement des moindres carrés le meilleur plan passant à travers tous les atomes (les atomes d'hydrogène non compris) avec le sous programme Molax de Crystals [28], l'angle que fait la normale au cycle aromatique et la normale au plan (010) est égal à 20.76°. Dans une même colonne, les centres de masse de chacune des molécules sont à l'aplomb les uns par rapport aux autres. Suivant les directions [101] et  $[10\bar{1}]$ , deux colonnes moléculaires successives sont orientées suivant l'axe **b**, mais l'une est décalée par rapport à l'autre de  $b/2$  et forment entre eux un angle de 44.63° (figure 5.3). En conséquence, l'arrangement pseudo hexagonal dans des couches moléculaires rencontrées dans les trihalogénomésitylènes TBM [8], TCM [9], TIM [10] et DBIM [32] est modifié dans ce composé. On note que les distances entre les plus proches voisins suivant  $\{(101)\}$  sont en moyenne égales à 3.76 Å pour Br-Br, 3.81 Å pour Cl-Cl et 4.21 Å pour  $C_{Me}-C_{Me}$  (figure 5.4).



**Figure 5.3.** Vue suivant l'axe *c* de la structure de DBCM à 293 K



**Figure 5.4.** Vue suivant l'axe *b* de la structure de DBCM à 293 K

### 2.3. Structure de dibromochloromésitylène à 100 K

Afin de mieux comprendre le comportement de la molécule à basse température, une collecte de données cristallographiques a été réalisée à basse température (100 K).

#### 2.3.1. Données cristallographiques

Dans le tableau 5.9 sont résumées les données expérimentales de la détermination de structure de DBCM à 100 K.

Données du cristal	
Formule chimique	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> Cl
Masse molaire	312.6
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
a (Å)	7.7710 (16)
b (Å)	9.1230 (18)
c (Å)	15.180 (3)
$\alpha$ (°)	90.17(3)
$\beta$ (°)	89.26(3)
$\gamma$ (°)	64.92(3)
V (Å <sup>3</sup> )	974.6 (4)
Z	4
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	4044
Forme du cristal	Plaque
Taille du cristal (mm)	0.40 0.13 0.10
Couleur du cristal	Transparent
Densité calculée (mg.m <sup>-3</sup> )	2.13
F(000)	600.321
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	8.533

Collection des données	
Radiation utilisée	MoK $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Nonius Kappa
Méthode de collection des données	CCD
Correction d'absorption	Multiscan SADAB
Nombre de réflexions mesurées	7198
Nombre de réflexions indépendantes	4406
R <sub>int</sub>	0.0005
$\theta_{\min}$ (°)	3.172
$\theta_{\max}$ (°)	27.554
H	-10 $\rightarrow$ h $\rightarrow$ 9
K	-11 $\rightarrow$ k $\rightarrow$ 11
L	-13 $\rightarrow$ l $\rightarrow$ 14

**Tableau 5.9.** Données expérimentales de détermination de structure du DBCM à 100 K

### 2.3.2. Affinement de la structure

Le tableau 5.10 résume les données de la collecte des intensités, des facteurs de structures observées et des paramètres d'affinement.

Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	3163
Nombre de paramètres affinés	256
Critère sur les réflexions utilisées	$I > 3\sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Générés géométriquement
Facteur d'affinement R	0.052
Facteur d'affinement pondéré $R_w$	0.060
S	1.03
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.0006
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 5 paramètres [24].
$\Delta\rho_{\max}$ ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	1.07
$\Delta\rho_{\min}$ ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	-1.06
Collection des données	Collect [25]
Affinement de la maille	Dirax\leq [26]
Réduction des données	EvalCCD [26]
Programmes utilisés pour	
Résolution de la structure :	Sir 92 [27]
Affinement de la structure	Crystals [28]
Représentation graphique	Cameron [29]

**Tableau 5.10.** Données de l'affinement de détermination de la structure de DBCM à 100 K

Dans un premier temps, la structure a été résolue (avec deux molécules) puis affinée sans considération du désordre. Les cycles d'affinement ont porté sur le facteur d'échelle, le paramètre d'extinction et les paramètres de position et de déplacement atomique isotropique puis anisotropique sur tous les atomes. Les derniers cycles d'affinement sont portés sur les taux d'occupation de tous les atomes (atomes d'hydrogène exclus). Une bonne convergence est trouvée, mais les distances  $C_{ar}-Br$  et  $C_{ar}-Cl$  restent de l'ordre de 1.81 Å. Ainsi ceci confirme l'hypothèse du désordre. A 100 K, le désordre correspond donc à une réorientation de la molécule dans son plan de  $2\pi/3$ , entre trois positions discernables des atomes halogènes, induisant au chevauchement des atomes de brome et de chlore dans un rapport de 2/3 :1/3. De même, ce comportement est caractérisé par la diffraction grâce à la symétrie moléculaire  $C_{2v}$  pour une molécule isolée (les atomes d'hydrogène exclus), qui est une symétrie apparente  $D_{3h}$ . Il est donc similaire à celui observé dans le composé de DBIM.

Nous avons alors procédé à l'affinement de la structure de la manière suivante :

Les taux d'occupation des atomes de brome et de chlore sont fixés à 0.667 et 0.333 respectivement sur les sites des atomes d'halogène. Ces valeurs sont en accord avec la composition stœchiométrique et le caractère désordonné de la molécule. Afin de maintenir une molécule chimiquement raisonnable, des contraintes géométriques molles ont été imposées, accordées à des distances et des angles calculés pour une molécule isolée en se servant des valeurs trouvées à partir de la théorie de la fonctionnelle de densité (MPW1PW91/LanL2DZ) [22] :

$$C_{ar}-Br = 1.920 (10) \text{ \AA}$$

$$C_{ar}-Cl = 1.740 (10) \text{ \AA}$$

$$C_{ar}-C_{ar} = 1.40 (1) \text{ \AA}$$

$$C_{ar}-C_{Me} = 1.50 (1) \text{ \AA}$$

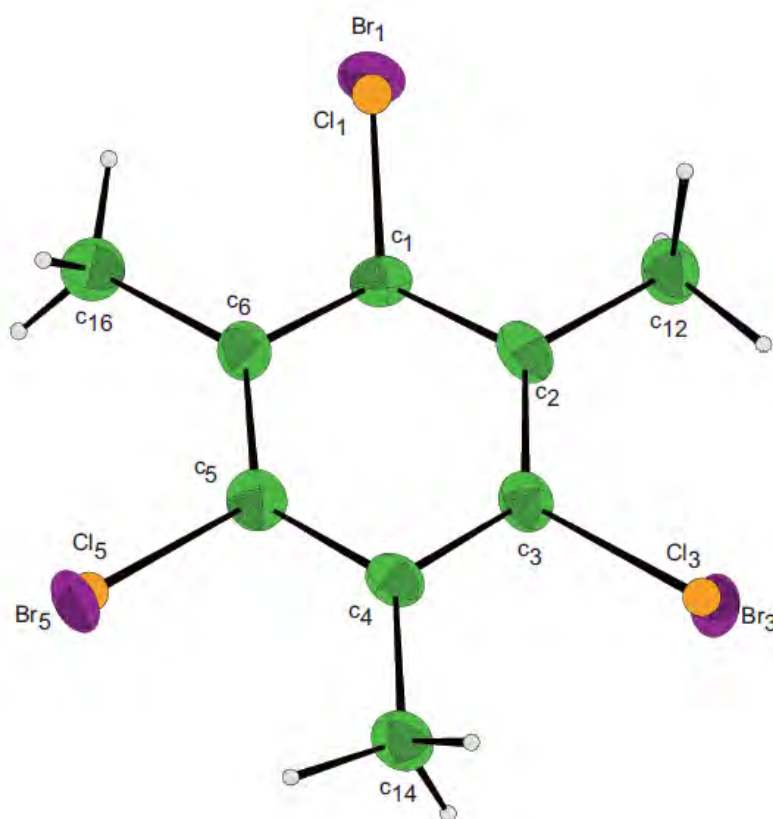
$$C_{ar}-C_{ar}-Br(Cl) = 118.0 (1) ^\circ$$

$$C_{ar}-C_{ar}-C_{ar} = 124.0 (1) ^\circ \text{ en face des sites halogènes}$$

$$C_{ar}-C_{ar}-C_{ar} = 116.0 (1) ^\circ \text{ en face des groupements méthyles}$$

$$C_{ar}-C_{ar}-C_{Me} = 122.0 (1) ^\circ$$

avec une contrainte de planéité de 0.02 Å pour tous les atomes de la molécule (atomes d'hydrogène exclus). Les cycles d'affinement sont faits d'abord sur les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement isotropique et les taux d'occupation. Les derniers cycles d'affinement sont portés seulement sur les paramètres de déplacement anisotrope des atomes de carbone et de brome. Les atomes d'hydrogène non détectés dans la carte de différence de fourrier sont générés géométriquement avec leurs positions atomiques restant liées à leurs atomes de carbones parentèles. Les paramètres de déplacement isotropique sont obtenus par des calculs d'affinement de moindres carrés. Ce modèle d'affinement converge avec des valeurs de facteur de confiance  $R=5.0\%$  et des résidus de la carte de densité électronique  $\Delta\rho_{\max}=1.07 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  et  $\Delta\rho_{\min}=-1.06 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  (figure 5.5).



**Figure 5.5.** Représentation de la molécule du DBCM à 100 K. Les ellipsoïdes de déplacements sont à 50 % et les atomes d'hydrogène sont représentés comme des sphères de rayons arbitraires



### 2.3.3. Structure moléculaire

Une distorsion significative des angles du cycle benzénique à partir de la symétrie hexagonale  $D_{6h}$  ( $6/mmm$ ) est observée. L'angle endocyclique moyen est égale à  $124.01(6)^\circ$  en face des atomes de carbone liés aux sites de Br/Cl, et une valeur moyenne de  $115.99(7)^\circ$  en face des atomes de carbone liés aux groupements méthyles  $CH_3$  (tableau 5.11), formant ainsi un anneau aromatique déformé, donnant approximativement une symétrie  $D_{3h}$ . Cette déformation est proche de celle trouvée dans les composés de TCM, TBM, TIM et DBIM. Après des affinements restreints, les valeurs principales des distances  $C_{ar}-Br$  et  $C_{ar}-Cl$  sont égaux respectivement à  $1.894(4)$  et  $1.746(9)$  Å (tableau 5.12).

Les atomes de brome et de chlore ainsi que les atomes de carbone des groupements méthyles voient leurs paramètres de déplacement équivalent diminuer considérablement par rapport aux ceux calculés à la température ambiante (tableau 5.13)

---

Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	118.06(7)	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	123.99(6)
Cl <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	118.01(8)	C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	121.98(8)
Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	117.96(7)	C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	121.99(8)
Cl <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	118.00(8)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	116.03(7)
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	123.98(6)	Br <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	117.99(7)
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	122.05(8)	Cl <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	117.96(8)
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	122.05(8)	Br <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	117.95(7)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	115.90(7)	Cl <sub>5</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	117.98(8)
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	118.05(7)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	124.06(6)
Cl <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	118.01(8)	Cl <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	121.99(8)
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	117.94(7)	C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	121.97(8)
Cl <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	117.99(8)	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	116.04(7)

---

---

Molécule 1

Br <sub>21</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>22</sub>	118.00(7)	C <sub>22</sub> -C <sub>23</sub> -C <sub>24</sub>	124.02(6)
Cl <sub>21</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>22</sub>	118.02(8)	C <sub>214</sub> -C <sub>24</sub> -C <sub>23</sub>	121.96(8)
Br <sub>21</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>26</sub>	118.04(7)	C <sub>214</sub> -C <sub>24</sub> -C <sub>25</sub>	121.95(8)
Cl <sub>21</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>26</sub>	118.02(8)	C <sub>23</sub> -C <sub>24</sub> -C <sub>25</sub>	116.09(7)
C <sub>22</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>26</sub>	123.95(6)	Br <sub>25</sub> -C <sub>25</sub> -C <sub>24</sub>	117.94(8)
C <sub>212</sub> -C <sub>22</sub> -C <sub>21</sub>	122.04(8)	Cl <sub>25</sub> -C <sub>25</sub> -C <sub>24</sub>	117.92(8)
C <sub>212</sub> -C <sub>22</sub> -C <sub>23</sub>	122.02(8)	Br <sub>25</sub> -C <sub>25</sub> -C <sub>26</sub>	118.00(8)
C <sub>21</sub> -C <sub>22</sub> -C <sub>23</sub>	115.94(7)	Cl <sub>25</sub> -C <sub>25</sub> -C <sub>26</sub>	118.03(8)
Br <sub>23</sub> -C <sub>23</sub> -C <sub>22</sub>	118.05(7)	C <sub>24</sub> -C <sub>25</sub> -C <sub>26</sub>	124.05(6)
Cl <sub>23</sub> -C <sub>23</sub> -C <sub>22</sub>	118.00(8)	C <sub>216</sub> -C <sub>26</sub> -C <sub>21</sub>	122.05(8)
Br <sub>23</sub> -C <sub>23</sub> -C <sub>24</sub>	117.93(7)	C <sub>216</sub> -C <sub>26</sub> -C <sub>25</sub>	122.00(8)
Cl <sub>23</sub> -C <sub>23</sub> -C <sub>24</sub>	117.98(8)	C <sub>21</sub> -C <sub>26</sub> -C <sub>25</sub>	115.95(7)

Molécule 2

Tableau 5.11. Angles de valence en (°) du DBCM à 100 K

Br <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	1.905(4)	C <sub>16</sub> -C <sub>6</sub>	1.506(6)
Cl <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	1.749(9)	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.400(4)
Br <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	1.889(4)	C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.398(4)
Cl <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	1.753(9)	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.405(4)
Br <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	1.886(4)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.394(4)
Cl <sub>5</sub> -C <sub>5</sub>	1.750(8)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.400(4)
C <sub>12</sub> -C <sub>2</sub>	1.515(6)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.399(4)
C <sub>14</sub> -C <sub>4</sub>	1.506(6)		
Molécule 1			
Br <sub>21</sub> -C <sub>21</sub>	1.915(3)	C <sub>216</sub> -C <sub>26</sub>	1.511(5)
Cl <sub>21</sub> -C <sub>21</sub>	1.739(10)	C <sub>21</sub> -C <sub>22</sub>	1.400(4)
Br <sub>23</sub> -C <sub>23</sub>	1.902(3)	C <sub>21</sub> -C <sub>26</sub>	1.395(4)
Cl <sub>23</sub> -C <sub>23</sub>	1.743(10)	C <sub>22</sub> -C <sub>23</sub>	1.404(4)
Br <sub>25</sub> -C <sub>25</sub>	1.871(6)	C <sub>23</sub> -C <sub>24</sub>	1.398(4)
Cl <sub>25</sub> -C <sub>25</sub>	1.746(6)	C <sub>24</sub> -C <sub>25</sub>	1.390(4)
C <sub>212</sub> -C <sub>22</sub>	1.503(5)	C <sub>25</sub> -C <sub>26</sub>	1.409(4)
C <sub>214</sub> -C <sub>24</sub>	1.513(5)		
Molécule 2			

**Tableau 5.12.** Distances intramoléculaires en (Å) du DBCM à 100 K

---

Atoms	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br <sub>1</sub>	0.0315(8)	0.0219(6)	0.0361(9)	0.0020(4)	0.0040(3)	-0.0093(5)
Br <sub>3</sub>	0.0375(11)	0.0320(10)	0.0189(7)	-0.0027(4)	0.0013(5)	-0.0074(5)
Br <sub>5</sub>	0.0314(11)	0.0242(9)	0.0260(9)	-0.0109(6)	0.0016(5)	-0.0106(6)
C <sub>12</sub>	0.030(3)	0.033(3)	0.029(3)	-0.004(2)	-0.003(2)	-0.011(2)
C <sub>14</sub>	0.039(3)	0.027(3)	0.032(3)	-0.002(2)	0.004(2)	-0.017(3)
C <sub>16</sub>	0.031(3)	0.032(3)	0.033(3)	0.000(2)	-0.001(2)	-0.010(3)
C <sub>1</sub>	0.022(2)	0.023(3)	0.029(3)	0.004(2)	0.000(2)	-0.008(2)
C <sub>2</sub>	0.022(2)	0.025(3)	0.031(3)	-0.008(2)	0.003(2)	-0.007(2)
C <sub>3</sub>	0.021(2)	0.027(3)	0.026(3)	-0.004(2)	0.002(2)	-0.007(2)
C <sub>4</sub>	0.021(2)	0.021(3)	0.030(3)	-0.002(2)	0.001(2)	-0.004(2)
C <sub>5</sub>	0.021(2)	0.030(3)	0.030(3)	-0.001(2)	0.000(2)	-0.009(2)
C <sub>6</sub>	0.022(2)	0.027(3)	0.023(3)	-0.002(2)	0.004(2)	-0.006(2)

---

Molécule 1

Atoms	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br <sub>21</sub>	0.0257(5)	0.0241(5)	0.0272(5)	-0.0073(3)	0.0046(3)	-0.0059(3)
Br <sub>23</sub>	0.0258(6)	0.0223(6)	0.0330(7)	0.0007(3)	-0.0026(3)	-0.0045(4)
Br <sub>25</sub>	0.051(3)	0.040(2)	0.0146(18)	0.0010(9)	-0.0025(10)	-0.0104(12)
C <sub>212</sub>	0.033(3)	0.026(3)	0.024(3)	-0.001(2)	-0.001(2)	-0.007(2)
C <sub>214</sub>	0.030(3)	0.025(3)	0.027(3)	-0.004(2)	0.003(2)	-0.006(2)
C <sub>216</sub>	0.025(3)	0.029(3)	0.031(3)	0.006(2)	-0.004(2)	-0.004(2)
C <sub>21</sub>	0.024(2)	0.024(3)	0.029(3)	-0.006(2)	0.005(2)	-0.010(2)
C <sub>22</sub>	0.025(2)	0.027(3)	0.028(3)	-0.001(2)	0.002(2)	-0.014(2)
C <sub>23</sub>	0.024(3)	0.024(3)	0.032(3)	-0.001(2)	0.001(2)	-0.010(2)
C <sub>24</sub>	0.026(3)	0.024(3)	0.027(3)	-0.006(2)	0.003(2)	-0.010(2)
C <sub>25</sub>	0.026(3)	0.029(3)	0.023(3)	-0.002(2)	0.000(2)	-0.013(2)
C <sub>26</sub>	0.023(2)	0.024(3)	0.028(3)	-0.004(2)	0.001(2)	-0.009(2)

Molécule 2

**Tableau 5.13.** Paramètres de déplacement anisotrope en (Å<sup>2</sup>) du DBCM à 100 K

Atoms	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>	Occupancy
Br <sub>1</sub>	-0.2833(3)	0.8430(3)	1.42042(8)	0.0305	0.746(5)
Cl <sub>1</sub>	-0.282(2)	0.8268(13)	1.4242(3)	0.034(6)	0.264(5)
Br <sub>3</sub>	-0.2099(5)	0.42830(18)	1.70860(16)	0.0320	0.664(5)
Cl <sub>3</sub>	-0.214(2)	0.4321(8)	1.6999(6)	0.029(4)	0.336(5)
Br <sub>5</sub>	-0.2448(5)	0.2174(3)	1.36258(13)	0.0276	0.590(5)
Cl <sub>5</sub>	-0.250(2)	0.2307(10)	1.3684(4)	0.033(4)	0.410(5)
C <sub>12</sub>	-0.2517(8)	0.7492(6)	1.6193(3)	0.0315	1.0000
C <sub>14</sub>	-0.2194(9)	0.1871(6)	1.5663(3)	0.0316	1.0000
C <sub>16</sub>	-0.2834(9)	0.5573(5)	1.3075(4)	0.0333	1.0000
C <sub>1</sub>	-0.2655(7)	0.6424(4)	1.46536(14)	0.0253	1.0000
C <sub>2</sub>	-0.2510(7)	0.6195(4)	1.5566(2)	0.0269	1.0000
C <sub>3</sub>	-0.2367(7)	0.4692(3)	1.58644(19)	0.0261	1.0000
C <sub>4</sub>	-0.2356(7)	0.3465(4)	1.5311(2)	0.0254	1.0000
C <sub>5</sub>	-0.2502(7)	0.3802(4)	1.44088(16)	0.0279	1.0000
C <sub>6</sub>	-0.2656(7)	0.5263(4)	1.40511(18)	0.0256	1.0000

Molécule 1

Atoms	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub>	Occupancy
Br <sub>21</sub>	0.51143(15)	0.28139(14)	0.86721(7)	0.0274	0.894(5)
Cl <sub>21</sub>	0.499(2)	-0.2652(12)	0.8747(5)	0.022(8)	0.106(5)
Br <sub>23</sub>	-0.0774(3)	0.3454(2)	0.93318(6)	0.0290	0.807(5)
Cl <sub>23</sub>	-0.0616(19)	0.3288(13)	0.9367(3)	0.021(5)	0.193(5)
Br <sub>25</sub>	0.3029(7)	-0.0509(4)	1.2167(3)	0.0383	0.299(5)
Cl <sub>25</sub>	0.3001(6)	-0.0489(4)	1.2086(4)	0.0284(16)	0.701(5)
C <sub>212</sub>	0.1991(7)	0.0579(5)	0.8163(3)	0.0298	1.0000
C <sub>214</sub>	0.0067(7)	0.2585(6)	1.1310(3)	0.0297	1.0000
C <sub>216</sub>	0.5351(8)	-0.3025(6)	1.0724(3)	0.0312	1.0000
C <sub>21</sub>	0.3593(6)	-0.1139(4)	0.94830(16)	0.0262	1.0000
C <sub>22</sub>	0.2234(6)	0.0302(4)	0.91378(18)	0.0258	1.0000
C <sub>23</sub>	0.1112(6)	0.1474(4)	0.97577(14)	0.0264	1.0000
C <sub>24</sub>	0.1302(6)	0.1278(4)	1.06694(19)	0.0258	1.0000
C <sub>25</sub>	0.2694(5)	-0.0188(3)	1.09527(17)	0.0256	1.0000
C <sub>26</sub>	0.3873(6)	-0.1444(4)	1.0382(2)	0.0253	1.0000

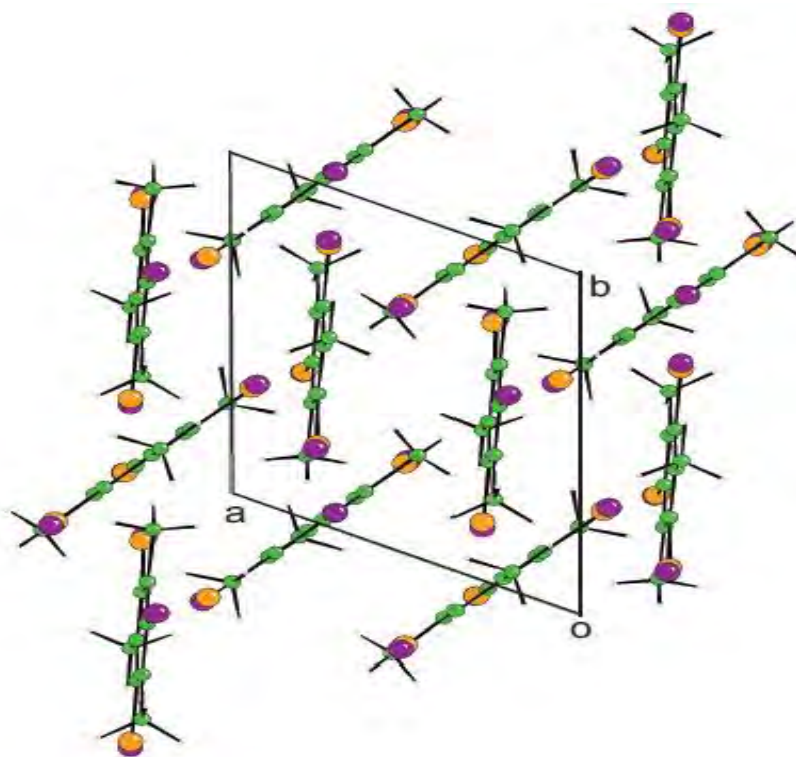
Molécule 2

**Tableau 5.14.** Coordonnées atomiques fractionnaires, paramètres de déplacement atomique équivalent et taux d'occupation en (Å<sup>2</sup>) de DBCM à 100 K

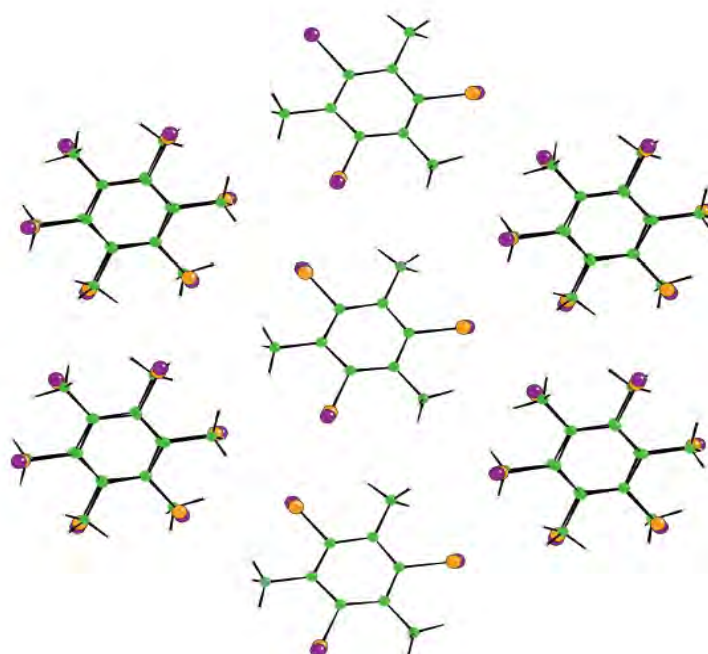


### 2.3.4. Structure cristalline

La structure cristalline de la molécule de DBCM à 100 K peut être décrite comme un empilement de couches moléculaires perpendiculaire à l'axe **a**, situées à  $x/a=1/4$  et  $x/a=3/4$  ; formant ainsi des colonnes qui se propagent dans la direction de cet axe (figure 5.6 et 5.7). Dans une même colonne, l'arrangement est presque 'antiferroélectrique' ; une molécule est en sandwich entre deux molécules à  $3.88 \text{ \AA}$ , générées par des centres d'inversion et appartenant à des couches adjacentes. Un pseudo-atome Br/Cl est plus ou moins directement au-dessous des groupements méthyles et vice versa. Nous avons calculé par affinement des moindres carrés le meilleur plan passant à travers tous les atomes (les atomes d'hydrogène non compris) avec le sous programme Molax lié au Crystals [28]. L'angle entre la normale au cycle aromatique et la direction  $[100]$  est égal à  $22.93^\circ$ . Suivant les directions  $[011]$  et  $[0\bar{1}\bar{1}]$ , deux colonnes moléculaires successives sont orientées suivant l'axe **a**, mais l'une est décalée par rapport à l'autre de  $a/2$ , formant un angle de  $44.69^\circ$  entre elles (figure 5.6).



**Figure 5.6.** Vue de la structure de DBCM suivant le plan (001) à 100 K



**Figure 5.7.** Projection de la structure de DBCM dans le plan (100) à 100 K

### 3. Conclusion

La structure du dibromochloromésitylène (DBCM) est déterminée à partir de la diffraction des RX à température ambiante et à 100 K.

A 293 K, la structure cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/n$  avec 2 molécules par maille. La molécule présente un désordre réorientationnel dans son plan moléculaire de  $2\pi/6$  entre six positions discernables, conduisant au chevauchement entre les atomes de C, Br et Cl selon un rapport de 0.50 :0.33 :0.17. On peut alors considérer que la molécule a la symétrie  $D_{6h}$  (sans tenir compte des atomes d'hydrogène).

A 100 K, la structure cristallise dans le système triclinique  $P\bar{1}$  avec 4 molécules par maille. La molécule présente un désordre réorientationnel dans son plan moléculaire de  $2\pi/3$  entre trois positions discernables, conduisant au chevauchement apparent des atomes de Br et de Cl dans des rapports différents. On peut considérer que la molécule a la symétrie  $D_{3h}$  (sans tenir compte des atomes d'hydrogène).

## REFERENCES

- [1] G.M. Brown, O.A.W. Strydom, *Acta Cryst. B* **30**, 801 (1974).
- [2] C.M. Reddy, M.T. Kirchner, R.C. Gundakaram, K.A. Padmanabhan, G.R. Desiraju, *J Chem. Eur* **12**, 2222 (2006).
- [3] A.I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, 89 (1973).
- [4] M. Tazi, J. Meinnel, M. Sanquer, M. Nusimovici, F. Tonnard, R. Carrie, *Acta Cryst. B* **51**, 838 (1995).
- [5] C.P. Brock, Y. Fu, *Acta Cryst. B* **53**, 613 (1997).
- [6] W.C. Hamilton, J.W. Edmonds, A. Tippe, J.J. Rush, *Discuss. Faraday Soc.* **48**, 192 (1969).
- [7] P. Le Maguères, S.V. Lindeman, J.K. Kochi, *Organometallics* **20**, 115 (2001).
- [8] J. Meinnel, M. Mani, A. Cousson, F. Boudjada, W. Paulus, M. Johnson, *Chem. Phys.* **261**, 165 (2000).
- [9] O. Hernandez, K.S. Knight, W.V. Beek, A. Boucekkine, A. Boudjada, W. Paulus, J. Meinnel, *J. Mol. Struct.* **791**, 41 (2006).
- [10] A. Boudjada, O. Hernandez, J. Meinnel, M. Mani, W. Paulus, *Acta Cryst. C* **57**, 1106 (2001).
- [11] E. Bosch, C.L. Barnes, *Cryst. Growth Des.* **2**, 299 (2002).
- [12] M. Eveno, J. Meinnel, *J. Chem. Phys.* **63**, 108 (1966).
- [13] J. Meinnel, W. Hausler, M. Mani, M. Tazi, M. Nusimovici, M. Sanquer, B. Wyncke, A. Heidemann, C.J. Carlile, J. Tomkinson, B. Hennion, *Physica B* **180**, 711 (1992).
- [14] J. Meinnel, A. Boudjada, A. Boucekkine, F. Boudjada, A. Moreac, S.F. Parker, *J. Phys. Chem.* **112**, 11124 (2008).
- [15] O. Hernandez, A. Cousson, M. Plazanet, M. Nierlich, J. Meinnel, *Acta Cryst. C* **59**, 445 (2003).
- [16] J. Meinnel, B. Hennion, M. Mani, B. Wyncke, C.J. Carlile, *Physica B* **213**, 649 (1995).
- [17] M. Plazanet, M.R. Johnson, A. Cousson, J. Meinnel, H.P. Trommsdorff, *Chem. Phys.* **285**, 299 (2002).
- [18] M.J. Frisch, G.M. Trucks, J.R. Cheesman, In *Recent Developments and Applications of Modern Density Functionnel Theory*, Elsevier Science, New York, 679 (1996).
- [19] W. Koch, M.C. Holthausen, *Chemist's Guide to Density functionnel Theory*, wiley VCH, New York, 119 (2000)

- [20] C. Adamo, V.J. Barone, Chem. Phys. **108**, 664 (1968).
- [21] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, A.M. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Jr. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 98, revision A.5; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA (1998).
- [22] C. Zhu, H.G. Kjaergard, B.R.J. Henry, Chem. Phys. **107**, 691 (1997).
- [23] E.Prince, Mathematical Techniques in Crystallography and Materials Science, Springer-Verlag, New York, (1982).
- [24] Nonius, COLLECT. Nonius BV, Delft, the Netherlands, (2001).
- [25] A.J.M. Duisenberg, L.M.J. Kroon-Batenburg, A.M.M. Schreurs, J. Appl. Cryst. **36**, 220 (2003).
- [26] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, J. Appl. Cryst. **32**, 115 (1999).
- [27] P.W. Betteridge, J.R. Carruthers, R.I. Cooper, K. Prout, D.J. Watkin, J. Appl. Cryst. **36**, 1487 (2003).
- [28] D.J. Watkin, C.K. Prout, L.J. Pearce, CAMERON. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, (1996).
- [29] A. Domenicano, A. Vaciago, C.A. Coulson, Acta Cryst. B **31**, 221 (1975).
- [30] V. Schomaker, K.N. Trueblood, Acta Cryst. B **24**, 63 (1968).
- [31] S. Ghanemi, O. Hernandez, A. Boudjada, J. Meinnel, Acta Cryst. C **65**, 498 (2009).

*PARTIE III*

*MODES DE VIBRATION DE  
POLY-HALOGENO-MESITYLENES*

## Avant propos

La spectroscopie vibrationnelle est peut être la méthode instrumentale la plus simple et la moins coûteuse pour des analyses structurales qui puisse être dans toutes les branches de la chimie et de la physique. Ainsi, ces jours-ci les spectres infrarouges sont systématiquement mesurés par des chimistes organiques pour vérifier la formation de molécules avec des structures souhaitées. Toutefois, comme les structures de molécules et donc leurs spectres deviennent de plus en plus complexes, la confirmation de la présence de fragments de structure spécifiques sur la base des spectres empiriques [1] deviennent gênants, même pour des spectroscopistes expérimentés. Avec le développement des méthodes de calculs de la chimie théorique, des simulations des spectres de vibration basées sur des calculs de la mécanique quantique peuvent aidées à l'identification structurale. L'utilisation de ces méthodes est devenue une approche réaliste qui peut éventuellement être appliquée, même par des non-spécialistes. Les résultats de ces calculs, cependant ne peuvent pas toujours être considérés comme acquis. Les méthodes de la mécanique quantique, sans mise à l'échelle appropriée du champ de force calculée peut conduire à une mauvaise attribution de certaines fonctions spectrales. La philosophie des méthodes de calcul appliquées dans la spectroscopie vibrationnelle a considérablement changé au cours des deux dernières décennies. Les champs de force de valence empirique utilisés précédemment [2], ont été remplacés par des champs de forces harmoniques à partir des calculs du mécanique quantique ab initio [3-9]. Avec certaines chaînes de programme de la mécanique quantique, les fréquences de vibration et les modes normaux peuvent être facilement calculés et même le calcul des intensités IR et Raman est devenu facile en tenant compte des électrons de corrélation. Durant ces dernières années, plusieurs méthodes de la mécanique quantique ont été appliquées aux études de vibrations [10, 11]. Il semble que la méthode de DFT en utilisant des bases standard donne un bon accord avec les résultats expérimentaux. En raison de certaines erreurs systématiques, cependant, une sorte de correction empirique du champ de force est nécessaire pour obtenir un accord acceptable (de l'ordre de  $15\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ ) de fréquences observées et calculées. Pour les molécules simples, un facteur d'échelle commun mis pour le champ de force théorique peut s'avérer satisfaisant [10]. Il a été démontré, toutefois, que l'application de facteurs d'échelle multiples au champ de force calculée développé par Pulay et al. [12-14] conduit à des meilleurs résultats. Les différentes approches de mécanique quantique utilisées pour les forces de constantes ont été examinées et discutées par Panchenko [15,16]. Progressivement, en utilisant des bases d'orbitales plus étendues, l'accord entre les calculs et les résultats

expérimentaux s'améliore, mais pour des systèmes contenant des atomes d'hydrogène, des divergences existent toujours, elles sont due principalement à l'hypothèse de l'approximation harmonique pour les potentiels utilisés.

Des études de diffusion neutronique sur les halogénométhylbenzènes ont montré qu'ils sont des systèmes prototypes pour l'étude de l'effet tunnel des protons des groupements méthyles [17]. Dans ce contexte, il est très intéressant de compléter ces études par celles de leurs spectres vibrationnels pour établir une attribution de l'ensemble des modes internes. Certains halogénométhylbenzènes, en particulier les dihalogénomésitylènes présentent des transitions tunnel larges et des modes de torsions faibles, des groupes méthyles y sont des rotateurs quasi libres, ceci a été décelé par Meinnel et al [18-23] et d'autres groupes de chercheurs [24, 25] ; les attributions des transitions tunnels sont plus faciles. Dans d'autres cas, les modes de torsions des méthyles se trouvent dans la même gamme de fréquences que des modes de vibration du réseau et certains modes internes [19, 26-33] ; il est donc difficile de faire des attributions. Parmi ces halogénométhylbenzènes, on trouve le triiodomésitylène (TIM), le tribromomésitylène (TBM) et le trichloromésitylène (TCM).

Dans notre cas, nous allons étudier en détail les modes de vibration internes du tribromomésitylène (TBM) qui est à l'état isolé a une symétrie  $C_{3h}$ , le dibromoiodomésitylène (DBIM) et le dibromochloromésitylène (DBCM) qui ont à l'état isolé une symétrie  $C_s$ , pour observer l'influence d'une perte de symétrie de la molécule ayant établi qu'elles cristallisent dans le même système triclinique. Les travaux faits sur le TIM [33] ont montré que la fonctionnelle MPW1PW91 avec la base LanL2DZ (d,p) donne un très bon accord avec l'expérience. En conséquence, nous avons utilisé la même fonctionnelle et la même base dans notre calculs de DFT.



## *CHAPITRE VI*

### *MODES DE VIBRATION DU TRIBROMOMESITYLENE*

## Introduction

Les calculs de la mécanique quantique basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) sont largement utilisés pour les calculs des fréquences de vibration [34-37]. L'énergie et les calculs de fréquences de vibration sont effectués avec la chaîne du programme Gaussian 98 [38] en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 [39,40] combinée à la base LanL2DZ (d, p). Les calculs ont été menés en considérant que la molécule possède un groupe de symétrie  $C_{3h}$  dont la table de caractères est définie dans le tableau 6.1. Les symétries des modes de vibration ont été déterminées par la procédure standard [41] de décomposition des traces de l'opération de symétrie des représentations irréductibles. Les 57 modes normaux de TBM sont décrits par la représentation irréductible  $\Gamma=12A'+7A''+12E'+7E''$  en concordance avec la symétrie  $C_{3h}$  (les 2 derniers sont doublement dégénérés). Dans les molécules avec la symétrie  $C_{3h}$ , les modes de vibration  $A'$  sont actifs en Raman, les modes  $E'$  sont actifs en IR et Raman, les modes  $A''$  sont actifs seulement en IR et les modes  $E''$  ne sont actifs qu'en Raman. Au dessous de  $150\text{ cm}^{-1}$ ,  $6N$  modes de réseau sont prédits dont  $6N-3$  optiquement actifs plus trois modes acoustiques ( $N$  est le nombre de molécules par maille ici égal à 2). Dans cette gamme de fréquence, une précaution est nécessaire pour distinguer entre les modes du réseau et les modes internes de la molécule. Les détails des attributions vibrationnelles de tous les modes de TBM sont décrits dans les paragraphes suivants.

$C_{3h}$	I	$2C_3$	$\sigma_h$	$2S_3$	
$A'$	1	1	1	1	$R_z$
$A''$	1	1	-1	-1	$T_z$
$E'$	2	-1	2	-1	$T_x, T_y$
$E''$	2	-1	-2	1	$R_x, R_y$

**Tableau 6.1.** Table de caractères du groupe  $C_{3h}$

## 1. Attribution des modes de vibrations internes à 293 K

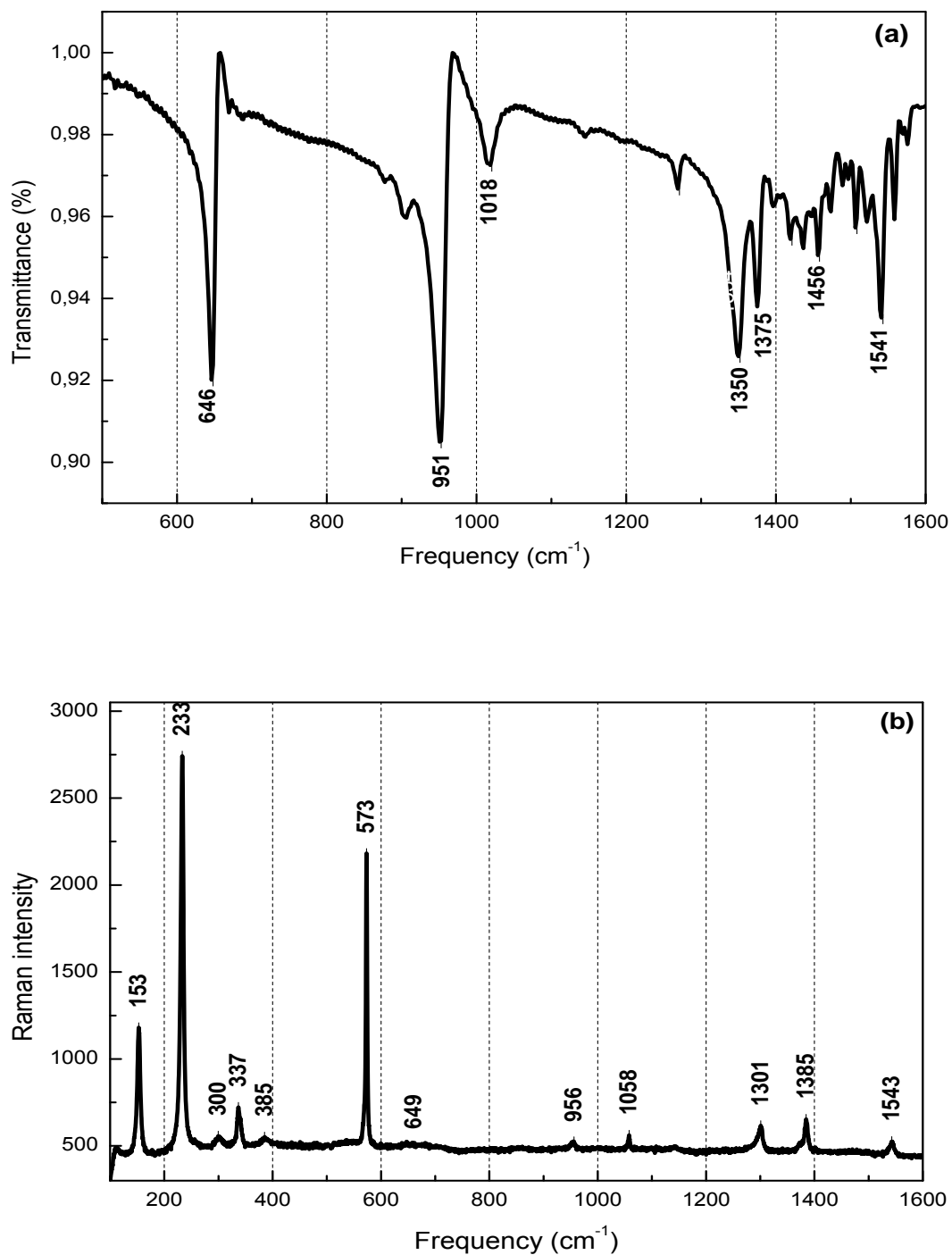
### 1.1. Attribution des modes de vibration du squelette

#### 1.1.1. Vibrations dans le plan : Attribution des modes A' et E'

Pour décrire les déplacements atomiques, nous avons utilisé les coordonnées internes similaires à celles définies par Wilson [42] et Varsanyi [43,44] dans leurs études du benzène et ses dérivés. Les liaisons d'étirement  $s_{Br}$ ,  $s_m$  et  $t$  sont pour les étirements  $C_{ar}-Br$ ,  $C_{ar}-C_{Me}$  et  $C_{ar}-C_{ar}$  respectivement. L'accroissement des angles entre les liaisons de valence sont  $\alpha_{Br}$  et  $\alpha_m$  pour les angles  $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$  en face du Br et groupement méthyle  $CH_3$  respectivement. Les angles  $\beta_{Br}$  et  $\beta_m$  sont pour les différences entre les angles exocycliques à droite et à gauche de la liaison  $C_{ar}-Br$  et  $C-C_{Me}$  respectivement.

La figure 6.1 permet l'attribution des modes E' des 3 excitations visibles dans les spectres Raman et IR. Elles sont situées à 649, 956 et 1543  $cm^{-1}$  en Raman et 646, 951, 1541  $cm^{-1}$  en IR. Ces bandes correspondent aux modes de vibration calculés à 664, 986 et 1614  $cm^{-1}$  respectivement. Le mode E' calculé à 1406  $cm^{-1}$  est attribué à l'excitation forte IR située à 1350  $cm^{-1}$ , elle est très faible en Raman. Les modes de vibration E' calculés à 153 et 381  $cm^{-1}$  correspondent aux raies situées respectivement à 153 et 385  $cm^{-1}$  dans le spectre Raman. Pour ces six modes de vibration, le facteur d'échelle calculé ( $S=v_o/v_c$ ) est compris entre 0.96 et 1.02, ceci donne confiance au choix de la méthode de calcul utilisée (tableau 6.2). Le spectre Raman montre 3 autres excitations très intenses, situées à 233, 573 et 1301  $cm^{-1}$  et deux plus faibles à 300 et 1058  $cm^{-1}$ . Elles sont attribuées aux modes de vibration A' calculés à 235, 577, 1353, 305 et 1079  $cm^{-1}$  respectivement. Le mode de vibration calculé à 1313  $cm^{-1}$  n'est pas observé. Des spectres obtenus à basses températures nous permettrons une meilleure attribution car les bandes larges deviennent plus intenses et s'éclatent en plusieurs pics. Le tableau 6.2 donne une comparaison entre les fréquences calculées et observées à 293 K.

En résumé, pour les vibrations dans le plan, six sur sept excitations E' ont été observées et comparées à celles obtenues à partir des calculs de la mécanique quantique. Il est à noter que pour les modes dans le plan A', un seul mode seulement n'est pas détecté.



**Figure 6.1.** Spectres de vibration de TBM étudié à 293 K: (a) spectre d'absorption infrarouge d'une poudre dans la gamme 550-1600  $\text{cm}^{-1}$ , (b) spectre Raman d'un cristal dans la gamme 100- 1600.  $\text{cm}^{-1}$

### 1.1.2. Vibrations hors du plan : Attribution des modes E'' et A''

Les mouvements hors du plan de la molécule sont définis par les coordonnées angulaires :  $\gamma_{\text{Br}}$  pour la flexion hors du plan des  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{Br}}$ ,  $\gamma_{\text{Me}}$  pour la flexion hors du plan des  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{Me}}$  et  $\tau_{\text{c}}$  pour le plissement hors du plan des  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}_{\text{ar}}$ .

L'examen des résultats de nos calculs de DFT dans le tableau 6.2, pose des difficultés pour l'attribution des données spectroscopiques à 293 K. Plusieurs modes sont prédits comme étant faibles en intensité ou inactifs. De plus, il est très difficile de les détecter à cause de la largeur de leurs bandes. Dans la figure 6.1, ils existent 2 raies parmi 6 qu'on peut les attribuer aux fréquences calculées. La raie Raman située à  $337 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode dégénéré E'' calculé à  $346 \text{ cm}^{-1}$ . Le mode dégénéré E'' calculé à  $591 \text{ cm}^{-1}$  correspond aussi à la raie Raman situé à  $573 \text{ cm}^{-1}$ . Les modes de vibration calculés à  $143$  et  $724 \text{ cm}^{-1}$  ne sont pas observés.

DFT			IR			Raman			Main. Displ.
$n^\circ$	$\nu_{\text{cal}}$	$S_{\text{cal}}$	$\nu_{\text{obs}}$	$I_{\text{cal}}$	$I_{\text{obs}}$	$\nu_{\text{obs}}$	$I_{\text{cal}}$	$I_{\text{obs}}$	
Symmetry Modes E'									
7+8	153	1.000		0.06		153	2.1	S	$C(\beta_{\text{Br}})$
11+12	259	1.000		2.6		259	1.9	VW	$C(\alpha_{\text{m}})$
16+17	381	1.004		0.15		385	0.78	W	$C(\beta_{\text{m}})$
22+23	664	0.977	646	23	S	649	1.1	W	$C(S_{\text{Br}})$
25+26	986	0.969	951	59	VS	956	3.2	W	$C(s_{\text{m}})$
36+37	1406	0.960	1350	20	S	?	0.88	?	$C(\alpha_{\text{Br}})$
47+48	1614	0.956	1541	12	M	1543	34	M	$C(t_{\text{Br}}-t_{\text{m}})$
Symmetry Modes A'									
10	235	0.991		0		233	7.9	VS	$\sum S_{\text{Br}}$
13	305	0.983		0		300	0.00	W	$\sum \beta_{\text{Br}}$
18	577	0.993		0		573	22	VS	$\sum \alpha_{\text{m}}$
21	595	0.963		0		573	4.7	VS	$\sum \beta_{\text{m}}$
33	1079	0.980		0		1058	0.48	W	$\sum \alpha_{\text{Br}}$
34	1313			0		?	3.3	?	$\sum(t_{\text{Br}}-t_{\text{m}})$
35	1353	0.961		0		1301	31	M	$\sum(t_{\text{Br}}-t_{\text{m}})$
Symmetry Modes A''									
6	147			2.6			0		$\sum \gamma_{\text{m}}$
9	189			4.3			0		$\sum \gamma_{\text{Br}}$
24	724		?	0.36	VW		0		$\sum(\tau_{\text{Br}}-\tau_{\text{m}})$
Symmetry Modes E''									
4+5	143	0.818		0		?	0.85	VW	$C(\gamma_{\text{m}})$
14+15	346	0.973		0		337	0.26	M	$C(\gamma_{\text{Br}})$
19+20	591	0.969		0		573	2.4	VS	$C(\tau_{\text{c}})$

**Tableau 6.2** Modes internes de vibration du squelette de TBM\*

\*  $\nu_{\text{cal}}$  : fréquences calculées par la DFT,  $\nu_{\text{obs}}$  : fréquences observées expérimentalement en IR et Raman à 293 K,  $I_{\text{obs}}$  : intensité observée, VS et S pour intensité forte, M pour intensité moyenne, W pour intensité faible, VW pour intensité non détectée. Les principaux déplacements sont donnés par :  $\sum$  est la sommation pour les mêmes types de déformation ; par exemple,  $\sum_{S_{\text{Br}}} = s_1 + s_3 + s_5$  est la somme des étirements des trois liaisons C-Br. C est la sommation partielle.

## 1.2. Attribution des modes de balancement, flexion, étirement et torsion des groupements méthyles

Pour caractériser chaque type de mouvement des méthyles, il est nécessaire de donner la définition des principales forces de constante. Les mouvements sont partagés en deux classes ip ou op selon que les mouvements des atomes de carbone  $C_{Me}$  des groupements méthyles sont dans le plan aromatique de la molécule ou perpendiculaires.

1. Etirement asymétrique : ip,  $aS_h'$  (Asymmetrical  $C_{Me}$ -H stretching)
2. Etirement symétrique: ip,  $sS_h'$ ; op,  $sS_h''$  (Symmetrical  $C_{Me}$ -H stretching)
3. Flexion asymétrique: ip,  $\eta$ ; op,  $\eta''$  (Asymmetrical  $C_{ar}$ - $C_{Me}$ -H methyl bending)
4. Flexion symétrique: ip,  $\theta'$  (Symmetrical  $C_{ar}$ - $C_{Me}$ -H methyl bending)
5. Balancement: ip,  $\rho'$ ; op,  $\rho''$  ( $C_{ar}$ - $C_{Me}$ -H methyl rocking)
6. Rotation autour de  $C_{ar}$ - $C_{Me}$ : op,  $\Phi''$

Les fréquences des 27 excitations calculées (5  $A'$ , 4  $A''$ , 5  $E'$  et 4  $E''$ ) sont données dans le tableau 6.3 et sont comparées avec celles obtenus expérimentalement. Dans la gamme de fréquences au dessous de  $100\text{ cm}^{-1}$ , les calculs prédisent pour les modes de torsion, deux faibles excitations ; un mode dégénéré à  $62\text{ cm}^{-1}$  et un mode  $A''$  à  $67\text{ cm}^{-1}$ .

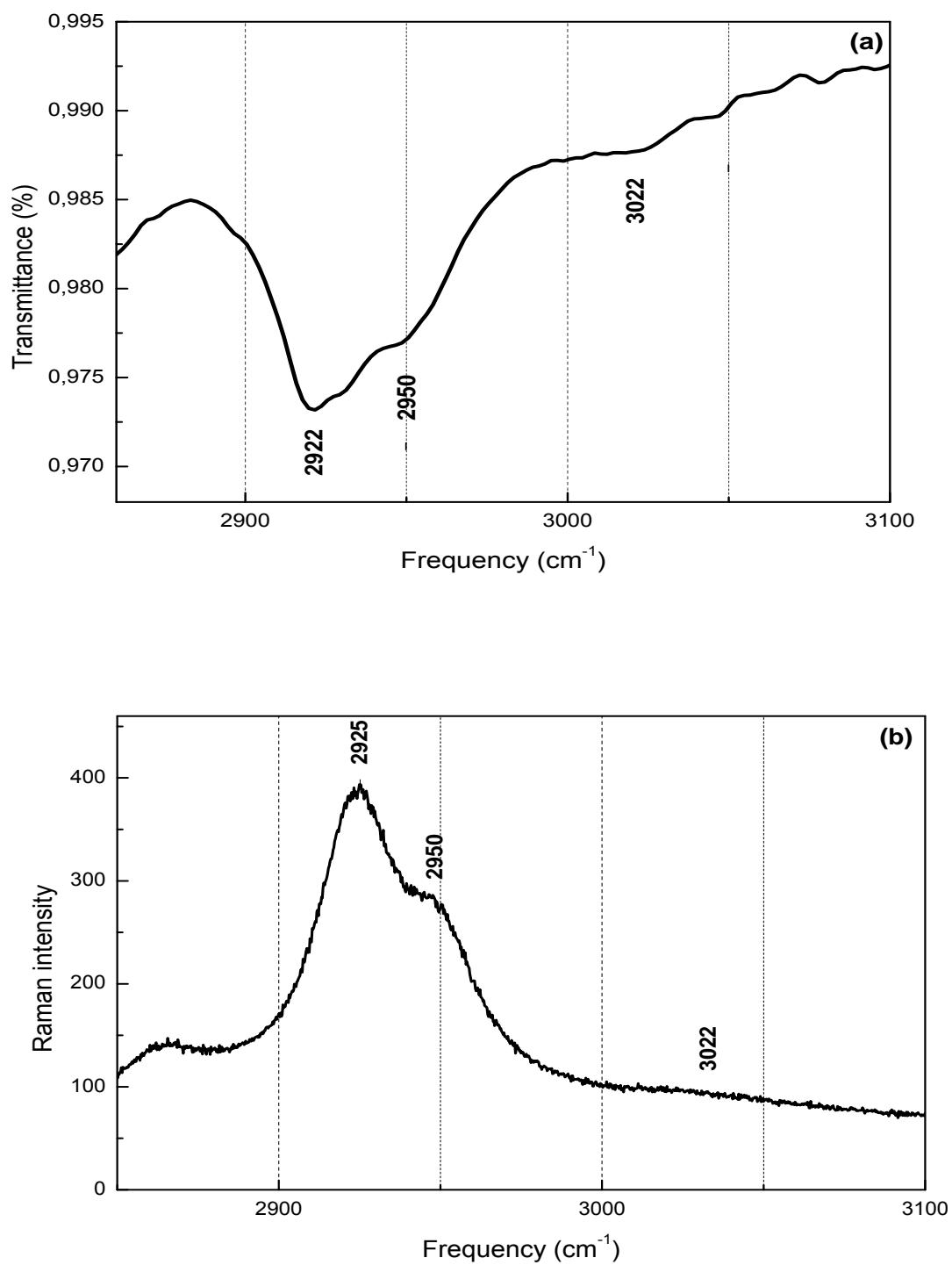
Les modes de balancement sont situés dans la gamme  $1050\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ . Dans le spectre IR de la figure 6.1, il existe une excitation autour de  $1018\text{ cm}^{-1}$ , elle est très faible en Raman. Cette excitation est attribuée aux modes de vibration dans le plan, dégénéré n° 27 + 28 ( $E'$ ) et n° 32 ( $A'$ ). Elle est aussi attribuée aux modes hors du plan n° 29 ( $A''$ ) et n° 30 + 31 ( $E''$ ).

Les modes de flexion symétriques, calculés à  $1439\text{ cm}^{-1}$  ( $A'$  n° 40) et à  $1434\text{ cm}^{-1}$  ( $E'$  n° 38+39) peuvent être attribués aux excitations larges et intenses observées à  $1375\text{ cm}^{-1}$  en IR et à  $1385\text{ cm}^{-1}$  en Raman. Les modes de flexion asymétriques (3 dans le plan et 3 hors du plan) sont calculés dans la gamme de fréquences  $1502\text{-}1509\text{ cm}^{-1}$ . Ils correspondent à la bande large située autour de  $1456\text{ cm}^{-1}$  en IR, elle est très faible en Raman.

La figure 6.2 montre les modes d'étirement qui se situent autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Ils sont en nombre 9. Le mode d'étirement symétrique  $A'$  (n° 51) calculé à  $3089\text{ cm}^{-1}$ , comme une excitation Raman intense est observée comme une bande située à  $2925\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est aussi attribuée au mode dégénéré  $E'$  (n° 49 +50). Dans le spectre IR, ce mode apparait comme une bande située à  $2922\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière présente un épaulement situé à  $2950\text{ cm}^{-1}$ , il peut être attribué au mode hors du plan  $A''$  calculé à  $3159\text{ cm}^{-1}$ . L'étirement asymétrique

A' calculé à  $3213\text{ cm}^{-1}$  correspond à la bande Raman située à  $3022\text{ cm}^{-1}$ . Cette même bande est attribuée au mode dégénéré E' calculé à  $3214\text{ cm}^{-1}$ , elle est située à  $3022\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR.





**Figure 6.2.** Modes d'étirement des groupements méthyles de TBM à 293 K.

(a) spectre d'absorption infrarouge. (b) spectre Raman.

DFT			IR			Raman			Main. displ
Symmetry	n°	v <sub>cal</sub>	v <sub>obs</sub>	I <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>	v <sub>obs</sub>	I <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>	
E''	1+2	62		0			0.42	?	Φ''
A''	3	67		0.085	?		0		
E'	27+28	1050	1018	6.5		1020	0.5		ρ'
A'	32	1060	1018?	0	M	1020	1.45	VW	
E''	30+31	1058	1018?	0		1020	0.8		ρ''
A''	29	1051	1018	4.28		1020?	0		
E'	38+39	1434	1375	34		1385	7		θ'
A'	40	1439	1375?	0	M	1385	27	M	
E'	41+42	1502	1456	45					η'
A'	43	1507	1456?	0	M	?	4	?	
E''	45+46	1509	1456?	0			11		η''
A''	44	1508	1456	34			0		
E'	49+50	3088	2922	12		2925	25		sS <sub>h</sub> '
A'	51	3089	2922?	0	VS	2925	462	VS	
E''	52+53	3158	2950?	0		2950	89		sS <sub>h</sub> ''
A''	54	3159	2950	15	S	2950?	0	S	
E'	56+57	3214	3022	7		3022	25		aS <sub>h</sub> '
A'	55	3213	3022?	0	VW	3022	31	VW	

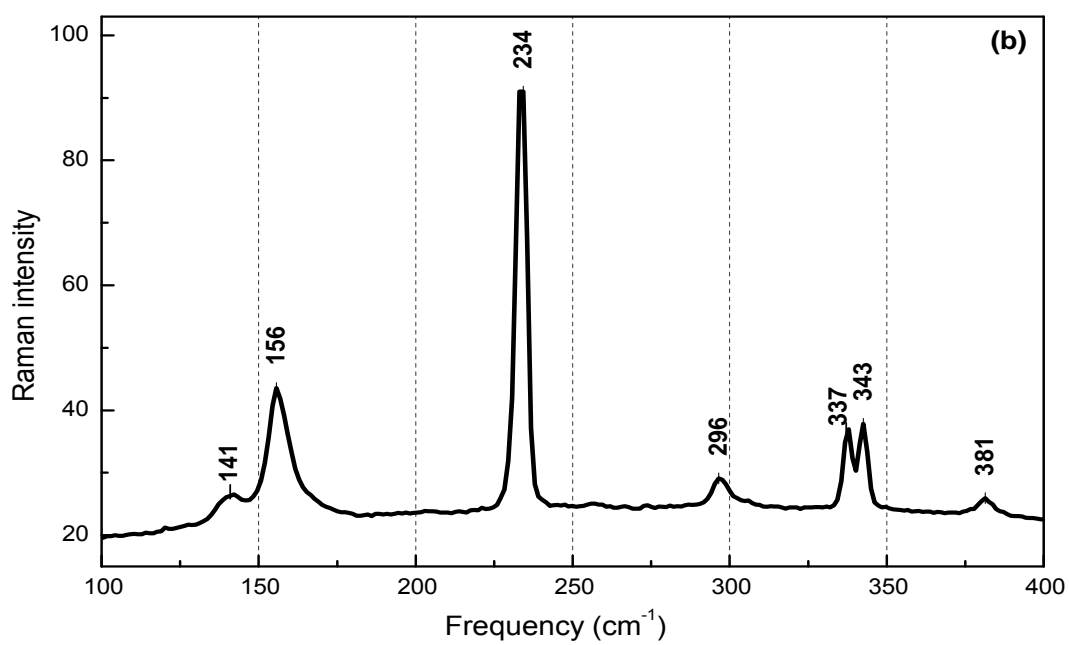
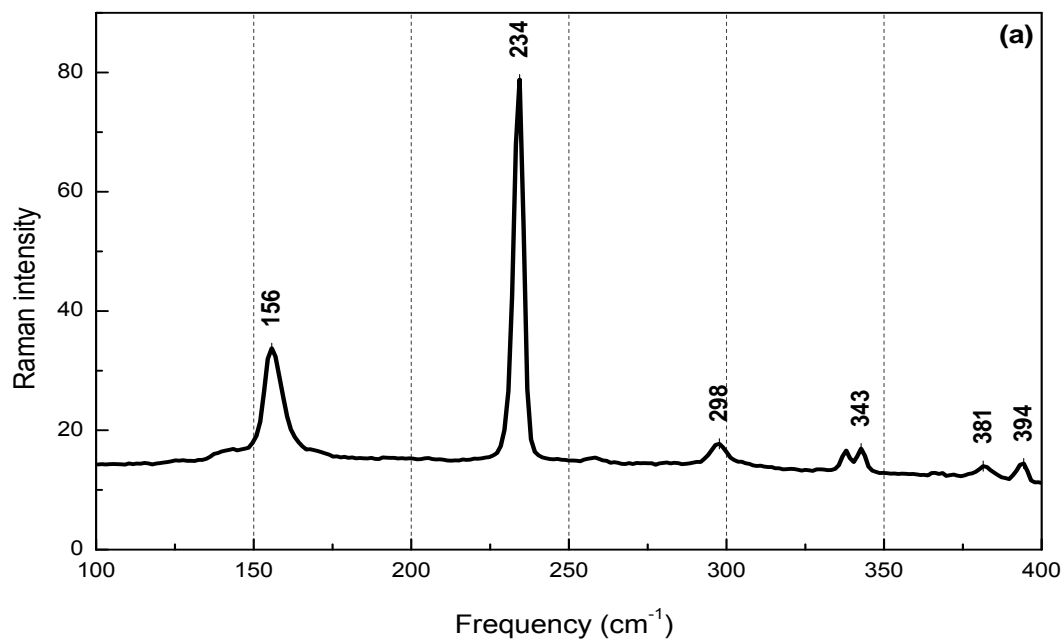
**Tableau 6.3.** Attributions des modes de vibration des méthyles de TBM. Comparaison entre les calculs de DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman à 293 K.

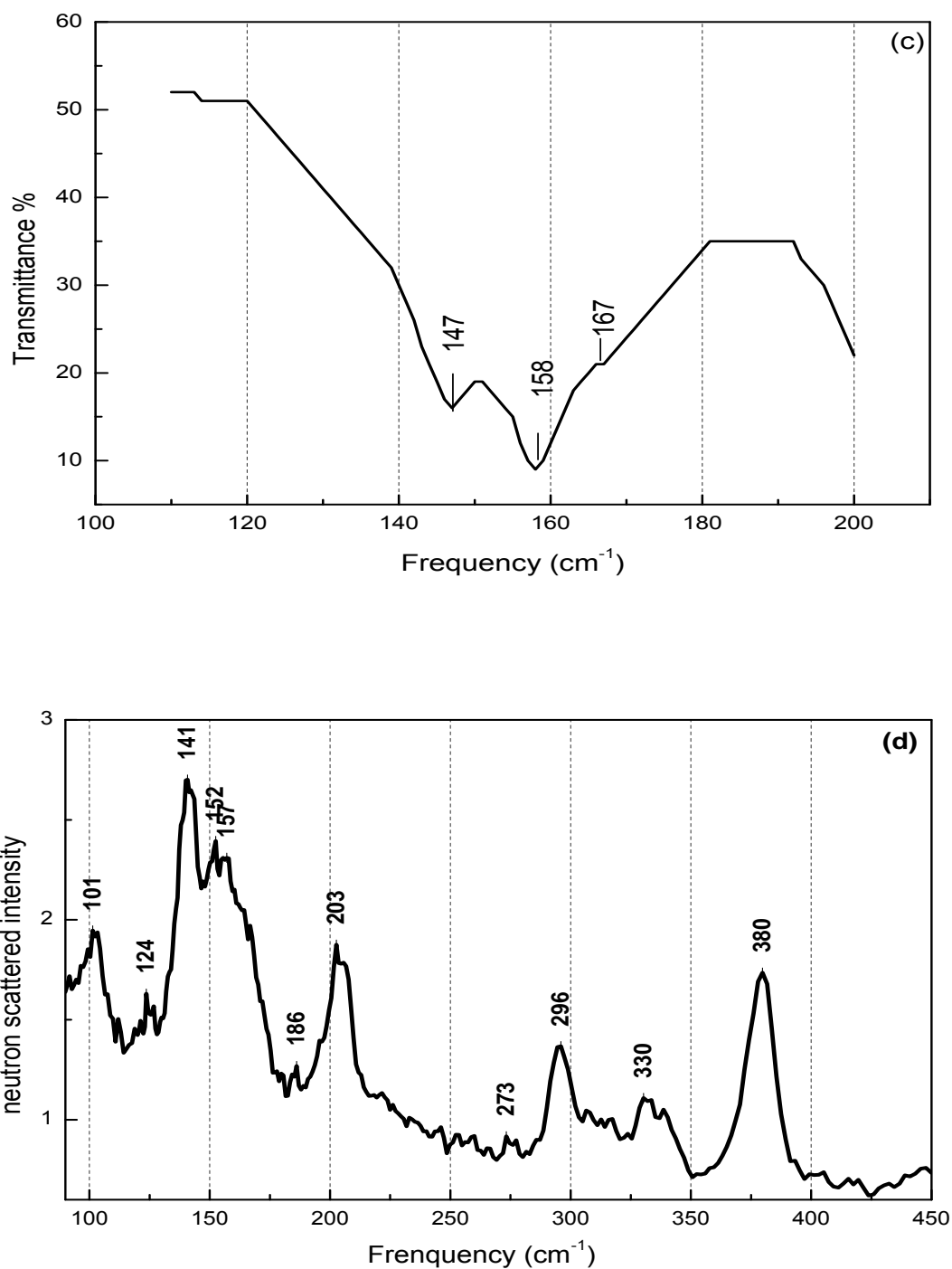
## 2. Attribution des modes de vibration à basses températures

A 293 K, la conformation moléculaire de TBM trouvée par les rayons X a presque la symétrie  $C_{3h}$ , les hydrogènes des groupes méthyles étant très agités. Aux basses températures, la diffraction des neutrons pour le TBM a montré quand la conformation des groupements méthyles est prise en compte, le seul élément de symétrie qui existe est le plan du cycle aromatique. De ce fait, une symétrie  $C_{3h}$  rigoureuse est perdue et la symétrie  $C_s$  donne une bonne représentation de la conformation moléculaire. En conséquence, les modes dégénérés  $E'$  et  $E''$  (dans la symétrie  $C_{3h}$ ) s'éclatent en deux modes  $A'$  et  $A''$  distincts de quelque  $\text{cm}^{-1}$ . Les figures 6.3, 6.4 et 6.7 montrent que les excitations Raman sont fines à 6 K. Plusieurs raies sont maintenant bien séparées. En particulier autour de 337, 573, 649, 956  $\text{cm}^{-1}$ , les éclatements peuvent être identifiés aux modes dégénérés  $E'$  et  $E''$  précédents.

### 2.1. Evolution des attributions des modes $A'$ et $A''$ à 6 K

Le tableau 6.4 montre que les changements dans les fréquences calculées des modes  $A'$  et  $A''$  sont très petits quand la symétrie a changé de  $C_{3h}$  vers  $C_s$ . Concernant les modes  $A'$ , au lieu d'une bande large observée à 573  $\text{cm}^{-1}$ , il est possible maintenant de distinguer 2 modes. La raie située à 573  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode  $A'$  n° 18. Les modes  $A''$  n° 19 et 20 correspondent à la raie Raman située à 586  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière peut aussi être attribuée au mode  $A'$  calculé à 588  $\text{cm}^{-1}$  (figure 6.4.b). La raie intense en Raman située à 1061  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode  $A'$  n° 33 calculé à 1078  $\text{cm}^{-1}$ . Les autres bandes autour de 1000  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux modes de balancement des groupements méthyles (figure 6.4.c). Les modes  $A'$  calculés à 1318 et 1348  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent à 1296 et 1306  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Pour les autres modes  $A''$  dans l'infrarouge lointain, une bande située à 141  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée au mode n° 6 calculé à 130  $\text{cm}^{-1}$ . Les modes  $A'$  n° 13 et 24 calculés respectivement à 304 et 731  $\text{cm}^{-1}$  ne sont pas détectés. La figure 6.5 montre les mouvements dans le plan du squelette de TBM avec la symétrie  $C_s$  (dans chaque image, 3 lignes sont données respectivement numéro du mode, la fréquence calculée et principaux déplacements). La figure 6.6 montre les mouvements hors du plan du squelette de TBM avec la symétrie  $C_s$  (dans chaque image, 2 lignes sont données respectivement numéro du mode et la fréquence calculée), les principaux déplacements de ces mouvements sont donnés dans le tableau 6.4.



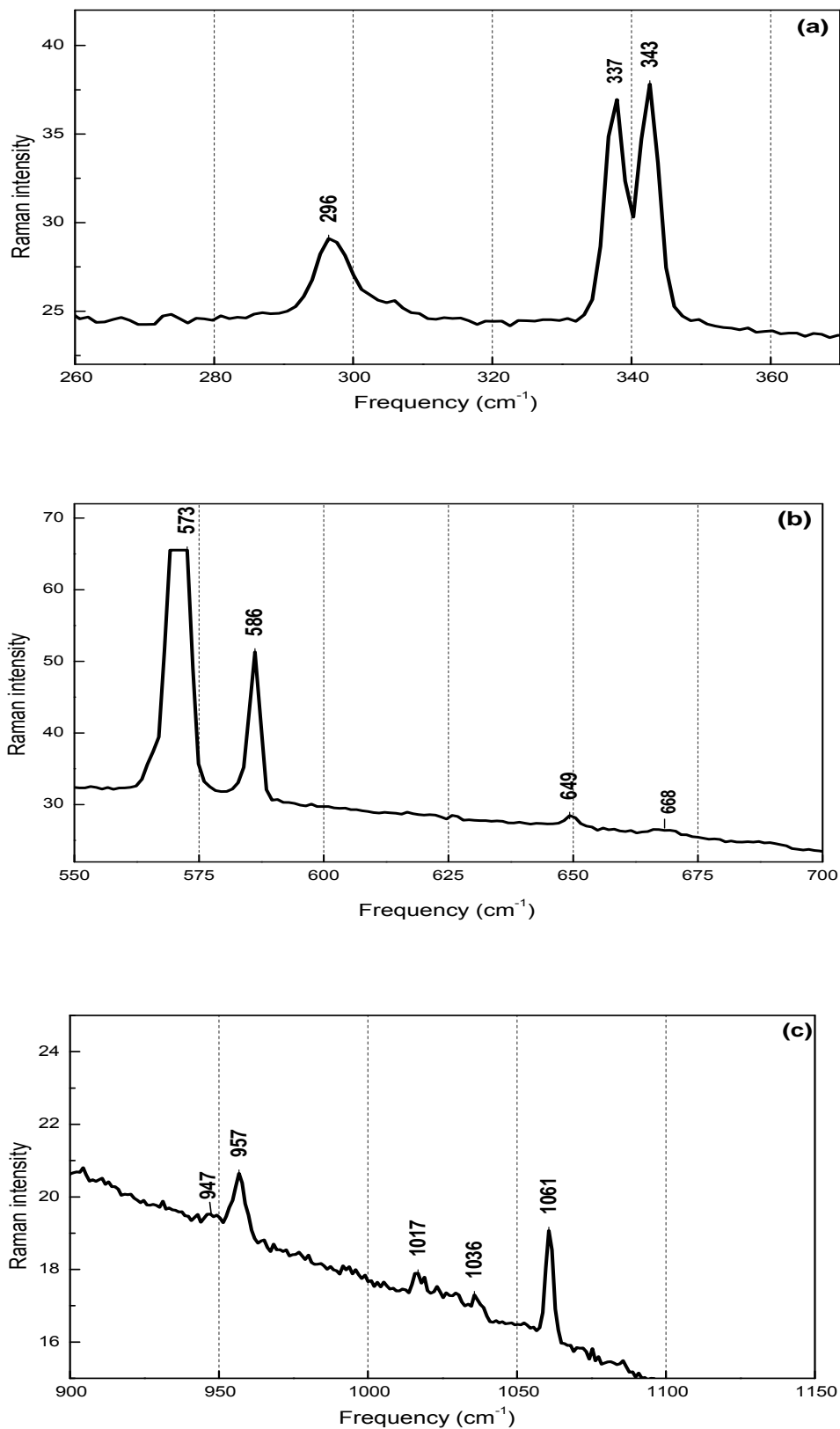


**Figure 6.3.** Spectres expérimentaux de TBM dans la gamme 100-450  $\text{cm}^{-1}$ . Spectre Raman d'un monocristal à 6 K ; la polarisation de la lumière incidente et diffusée est dans le plan de la molécule (a) et perpendiculaire à lui (b). (c) spectre d'absorption IR d'une poudre à 4 K. (d) spectre INS d'une poudre à 14 K.

## 2.2. Eclatement et déplacement des modes (anciennement) E' et E'' à 6 K

Les modes d'étirement des liaisons C<sub>ar</sub>-Br (n° 22 et 23) sont calculés à 659-668 cm<sup>-1</sup> et sont observés à 649-668 cm<sup>-1</sup> (figure 6.4.b). Les modes d'étirement des C<sub>ar</sub>-C<sub>Me</sub> (n° 25 et 26) calculés à 982-987 cm<sup>-1</sup> correspondent au doublet Raman situé à 947-957 cm<sup>-1</sup> (figure 6.4.c). Les raies faibles situées à 381-394 cm<sup>-1</sup> en Raman sont attribuées aux modes de flexion C<sub>ar</sub>-C<sub>Me</sub> (n° 16 et 17) calculés à 374-385 cm<sup>-1</sup> (figure 6.3.a). Pour les excitations E', on n'a pas pu observer d'éclatement pour les modes de flexion C<sub>ar</sub>-Br (n° 7 et 8) observés à 156 cm<sup>-1</sup>, ceux de la respiration du cycle (n° 11 et 12) à 298 cm<sup>-1</sup> et d'étirement du cycle aromatique (n° 36 et 37) à 1546 cm<sup>-1</sup>.

Les modes de vibration A'' en symétrie C<sub>s</sub> dérivent des modes E'' en symétrie C<sub>3h</sub>. L'intensité maximale est observée quand le vecteur de polarisation est perpendiculaire au plan de la molécule (figure 6.4). Les modes de flexion hors du plan C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>-Br (n° 14 et 15) sont calculés comme intensités faibles mais avec un éclatement large situé à 339-353 cm<sup>-1</sup>. Expérimentalement, ils sont mesurés comme un doublet situé à 337-343 cm<sup>-1</sup> dans le spectre Raman (figure 6.4.a). Pour les modes de flexion hors du plan C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>-C<sub>Me</sub> (n° 19 et 20) calculés à 590-592 cm<sup>-1</sup>, on n'observe pas d'éclatement. Ils apparaissent comme une raie à 586 cm<sup>-1</sup>. Cette dernière se chevauche avec le mode plan A' n° 21. Les modes n° 4 et 5 calculés à 103 et 116 cm<sup>-1</sup> ne sont pas observés. Pour les attributions proposées des modes hors du plan A'', une comparaison entre les fréquences mesurées à 6 K (et 293 K) et celles prédites par les calculs de DFT montre un bon accord. Les principaux déplacements sont donnés dans le tableau 6.4.



**Figure 6.4.** Spectres Raman d'un cristal orienté perpendiculairement à la lumière incidente. Ils montrent l'éclatement des raies à 6 K.

n°	DFT, C <sub>3h</sub>		DFT, C <sub>s</sub>		IR		Raman			Neutron	Main displ
		v <sub>cal</sub>		v <sub>cal</sub>	v <sub>obs</sub>	l <sub>cal</sub>	v <sub>obs</sub>	l <sub>cal</sub>	l <sub>obs</sub>	v <sub>obs</sub>	
10	A'	235	A'	235		0.0	234	8	VS		ΣS <sub>Br</sub>
13		305		307		0.7	?	0.2	?		Σβ <sub>Br</sub>
18		577		581		0.1	573	24	VS	566	Σα <sub>m</sub>
21		595		588		0.7	586	2	M	583	Σβ <sub>m</sub>
33		1079		1078		0.2	1061	0.4	M		Σα <sub>Br</sub>
34		1313		1318		0.1	1296	0.9			Σ(t <sub>Br</sub> -t <sub>m</sub> )
35		1353		1348		0.2	1306	34			ΣS <sub>m</sub>
7	E'		A'	151		0.1		2.0		152	
8		153		153	157	0.1	156	2.1	S	157	C(β <sub>Br</sub> )
11				290		2.3		2.0			
12		295		297		2.3	298	1.5	M	296	C(α <sub>m</sub> )
16				374		0.1	381	1.3	W		
17		381		385		0.0	394	0.5	W	380	C(β <sub>m</sub> )
22				659		24	649	1.0	W		
23		664		668		22	668	1.2	W	641	C(S <sub>Br</sub> )
25				982		46	947	3.5	W		
26		986		987		64	957	4.3	W	951	C(s <sub>m</sub> )
36				1401		15		3.1			
37		1406		1404		28		2.1			C(α <sub>Br</sub> )
47				1611		13		35			
48		1614		1613		9	1546	36	M	1527	C(t <sub>Br</sub> -t <sub>m</sub> )
6	A''	147	A''	130	147	1.5	141	0.3	W	141	Σγ <sub>m</sub>
9		189		189		5		0	VW	203	Σγ <sub>Br</sub>
24		724		731		0.3	?	0.1			Σ(τ <sub>Br</sub> -τ <sub>m</sub> )
4	E''		A''	108		0.0	?	1.2		101	
5		143		116		0.7	?	0.5		124	C(γ <sub>m</sub> )
14				339		0.0	337	0.2	M		
15		346		353		0.0	343	0.3	M	330	C(γ <sub>Br</sub> )
19				591.8		0.0		3.0			
20		591		592		0.0	586	2.0	M	583	C(τ <sub>c</sub> )

**Tableau 6.4.** Attribution des modes de vibration observés du squelette de TBM à 6 K\*

\* Comparaison entre les fréquences calculées par la DFT en utilisant la symétrie C<sub>3h</sub> ou C<sub>s</sub> et les valeurs expérimentales. Les mesures IR sont faites au dessous de 200 cm<sup>-1</sup>. Des détails sont donnés dans la figure 6.5



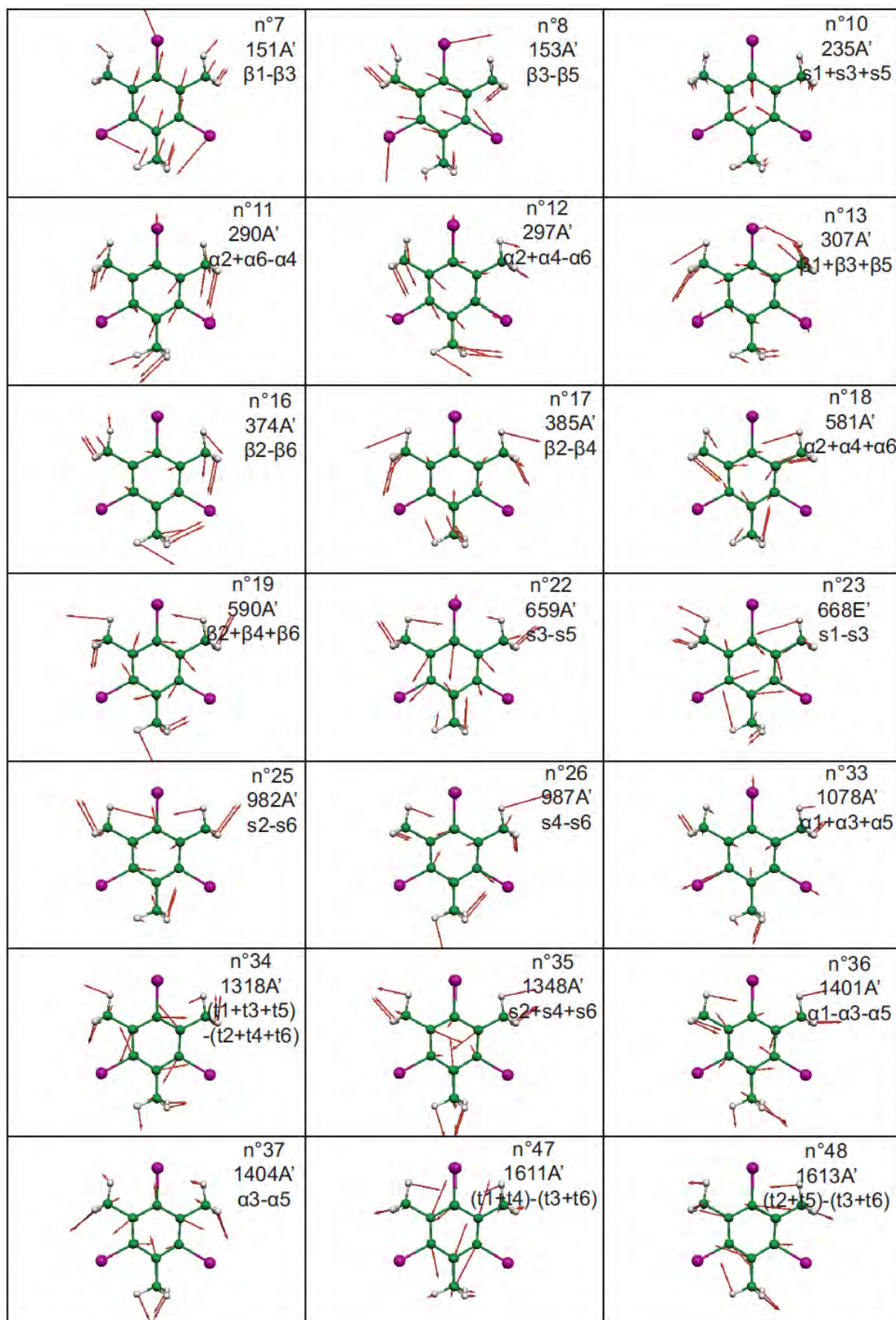
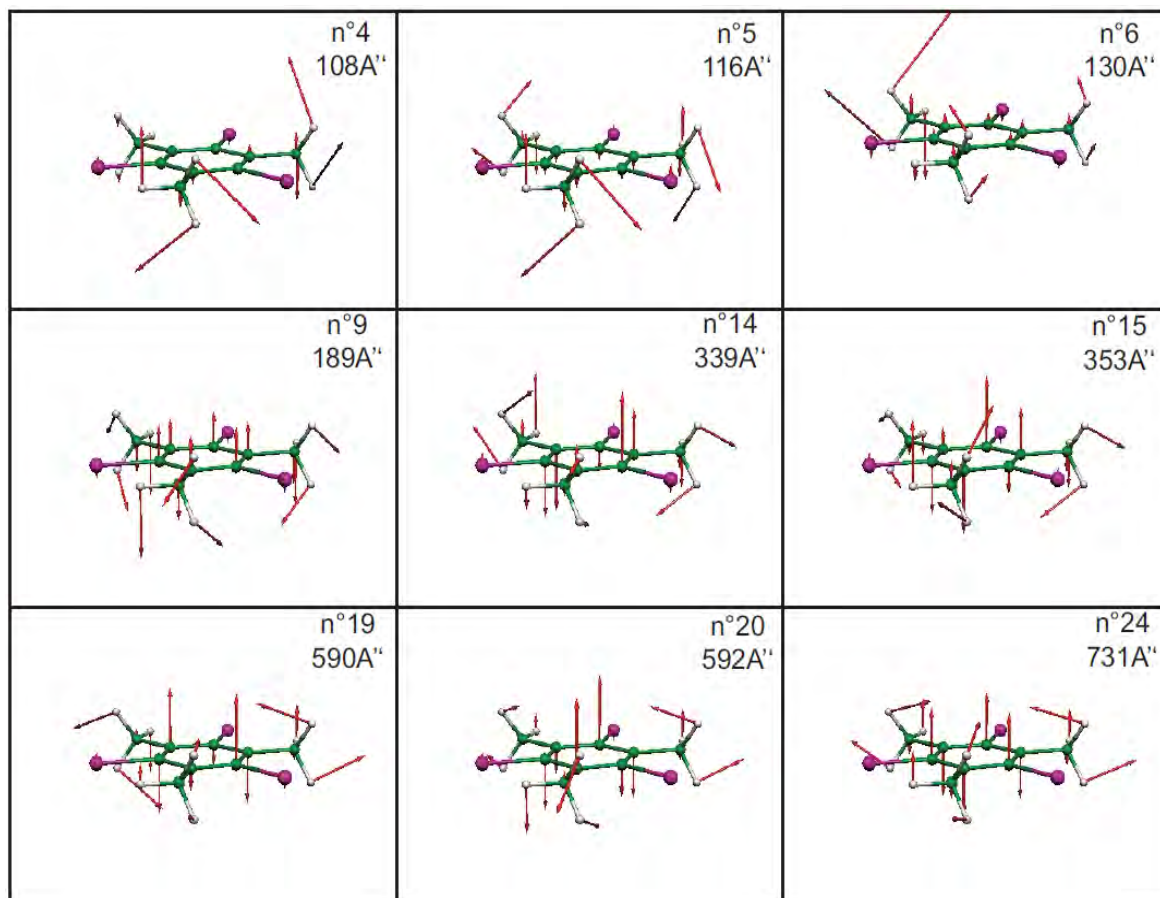


Figure 6.5. Mouvements dans le plan du squelette de TBM avec la symétrie  $C_s$



**Figure 6.6.** Mouvements hors du plan du squelette de TBM avec la symétrie  $C_s$

### 2.3. Diffusion inélastique des neutrons à 14 K

Les figures 6.3.d et 6.8.c montrent les spectres INS de TBM. Il existe un bon accord avec les spectres IR et Raman et donnent une autre confirmation pour d'autres attributions. Les modes de flexion dans le plan  $C_{ar}-C_{Me}$  observés comme intensité faibles en IR et Raman, donnent des raies intenses situées à 380 et 583  $cm^{-1}$ . La respiration du cycle aromatique (n° 11 et 12) est observée à 296  $cm^{-1}$ . Les modes de flexion hors du plan  $A''$  (n° 4 et 5) correspondent aux excitations situées à 101 et 124  $cm^{-1}$  respectivement.

### 2.4. Attribution des modes de balancement, flexion et étirement des groupements méthyles

#### 2.4.1. Modes de balancement des groupements méthyles (rocking)

A partir du tableau 6.5, les calculs montrent que les 6 modes de balancement des groupements méthyles (3 dans le plan et 3 hors du plan) se situent dans la gamme des fréquences 1039-1060  $cm^{-1}$ . Expérimentalement, ces modes correspondent aux excitations situées dans la gamme de fréquences 1017-1036  $cm^{-1}$  (figure 6.4.c). Les raies situées à 1018 et 1030  $cm^{-1}$  sont peu intenses, elles sont attribuées aux modes hors du plan n° 28 et 30 calculés à 1048 et 1053  $cm^{-1}$  respectivement. Les modes de vibration dans le plan calculés à 1039, 1048 et 1060  $cm^{-1}$  correspondent aux raies situées à 1017, 1019 et 1036  $cm^{-1}$  respectivement.

#### 2.4.2. Modes de flexion symétriques des groupements méthyles (bending)

Les mouvements de flexion symétriques sont actifs seulement dans le plan. Ils sont calculés dans la gamme des fréquences 1417-1428  $cm^{-1}$ . La raie la plus intense située à 1385  $cm^{-1}$  dans le spectre Raman est attribuée à l'excitation calculée à 1428  $cm^{-1}$  et les modes de vibration  $A'$  calculés à 1417 et 1421  $cm^{-1}$  correspondent aux raies situées à 1372 et 1374  $cm^{-1}$  respectivement (figure 6.7.a et b).

n°	DFT, C <sub>3h</sub>		DFT, C <sub>s</sub>		IR	Raman			Main. displ.
		v <sub>cal</sub>		v <sub>cal</sub>	I <sub>cal</sub>	I <sub>cal</sub>	v <sub>obs</sub>	I <sub>obs</sub>	
1				49	0.00	0.02			
2	E''	62	A''	57	0.00	0.00			Φ''
3	A''	67		62	0.00	0.01			
27	E'	1050		1039	13	0.57	1017	W	ρ'
29			A'	1050	2.0	1.4	1019	W	
32	A'	1060		1060	3.0	0.1	1036	W	
28	A''	1051		1048	5	0.1	1018	W	ρ''
30			A''	1053	0.1	1.0	1030	W	
31	E''	1058		1056	0.1	0.5			
38				1417	11	9	1372	M	
39	E'	1434	A'	1421	41.0	6	1374	M	θ'
40	A'	1439		1428	19	21	1385	VS	
41				1479	1.4	1.8	1402	W	
42	E'	1502	A'	1487	25	5	1437	M	η'
43	A'	1507	A''	1488	26	0.5	1437		η''
46			A'	1495	61	10.5	1445	M	η'
45	E''	1509		1490	5.5	7	1445		η''
44	A''	1508	A''	1489	2.5	15	1452	M	
49	E'	3088		3092	8.7	37.5	2921		sS <sub>h</sub> '
50			A'	3092.5	14	94	2922		
51	A'	3089		3092.8	2.0	381	2929		
52	E''	3158		3163	7	86			sS <sub>h</sub> ''
53			A''	3164	0.01	55	2954		
54	A''	3159		3164	9.0	37			
56	E'	3214		3221.8	0.5	1.5			aS <sub>h</sub> '
57			A'	3222.5	10.0	54	3023		
55	A'	3213		3219		27			

**Tableau 6.5.** Attribution des modes de vibration observés des groupements méthyles de TBM à 6 K\*

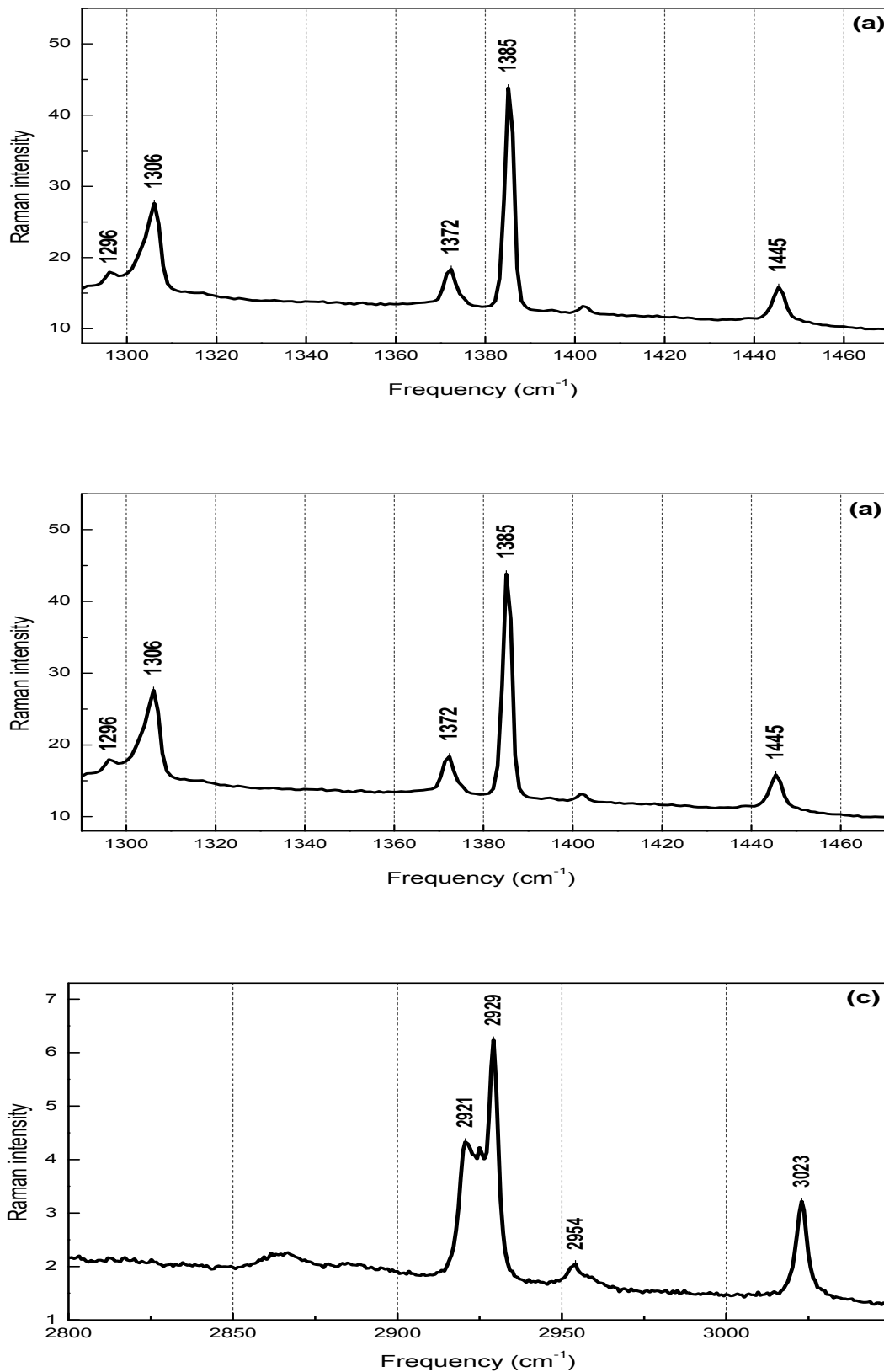
\* Comparaison entre les fréquences calculées par la DFT en utilisant la symétrie C<sub>3h</sub>, C<sub>s</sub> et les valeurs expérimentales en Raman.

### 2.4.3. Modes de flexion antisymétriques des groupements méthyles

A partir des calculs de la DFT (tableau 6.5), les modes de flexion asymétriques sont en nombre de 6 (3 dans le plan et 3 hors du plan). Le spectre Raman présente 3 raies situées à 1437, 1445 et 1452  $\text{cm}^{-1}$ , ils sont attribués aux modes calculés à 1487, 1490 et 1495  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Les modes n° 42 et 46 calculés à 1487 et 1495  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux raies situées à 1437 et 1456  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. La raie faible située à 1402  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée au mode plan n° 41 calculé à 1479  $\text{cm}^{-1}$  (figure 6.7.a et b).

### 2.4.4. Modes d'étirement des groupements méthyles (stretching)

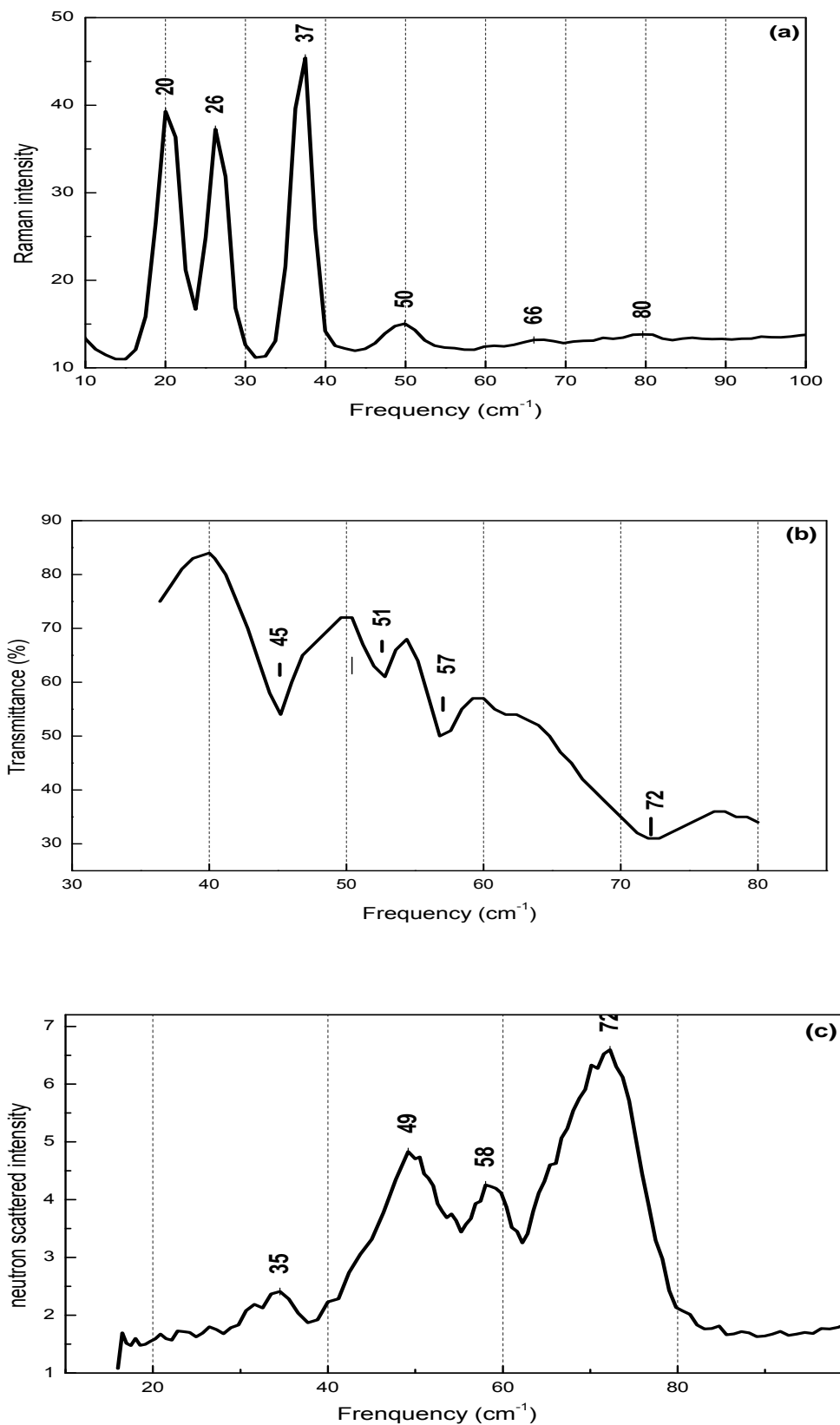
Les modes d'étirement sont donnés dans le tableau 6.5. Le mode d'étirement symétrique n° 51 calculé à 3093  $\text{cm}^{-1}$  présente une intensité plus forte que les deux autres, il correspond à la raie située à 2929  $\text{cm}^{-1}$ . Les raies situées à 2921 et 2922  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux modes n° 49 et 50 respectivement. La raie Raman située à 2954  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux modes d'étirement hors du plan n° 52, 53 et 54. Les modes d'étirement dans le plan calculés à 3219.3, 3221.8 et 3222.5  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la raie Raman située à 3023  $\text{cm}^{-1}$  (figure 6.7.c). Les figures 6.9 et 6.10 montrent les mouvements dans le plan et hors du plan des groupements méthyles de TBM avec la symétrie  $C_s$  (dans chaque image, 2 lignes sont données respectivement numéro du mode et la fréquence calculée). Les principaux déplacements relatifs aux différents mouvements sont donnés dans le tableau 6.5.



**Figure 6.7.** Spectre Raman d'un cristal de TBM à 6 K. (a) Modes de flexion ; la polarisation de l'excitation est dans le plan de la molécule. (b) modes de flexion ; la polarisation est normale au plan de la molécule. (c) modes d'étirement

## 2.5. Modes de torsion des groupements méthyles

Les modes de rotation des groupements méthyles diffèrent de ceux des autres modes parce qu'ils sont situés dans la gamme des fréquences au dessous de  $200\text{ cm}^{-1}$  et manifestent le plus clairement la quantification des niveaux d'énergie de « rotation gênée ». De plus dans cette gamme de fréquences, ils coexistent avec les modes du réseau et les quelques modes internes moléculaires. Dans les paragraphes précédents, nous avons attribué toutes les excitations observées aux 54 autres modes internes calculés. Les plus basses fréquences sont les modes de flexion hors du plan des  $C_{ar}-C_{ar}-C_{Me}$  calculés à  $108-116\text{ cm}^{-1}$  et les modes de balancement dans le plan des  $C_{ar}-Br$  calculés à  $151-153\text{ cm}^{-1}$ . Or les calculs de DFT prédisent l'existence de 3 modes de vibration au dessous de  $100\text{ cm}^{-1}$ . La figure 6.10 indique bien que ces sont les modes de rotations « incomplètes » encore appelées « librations » des groupements méthyles. Nous n'entrerons pas dans l'étude détaillée des excitations des groupements méthyles, mais nous devons à présent rappeler qu'un traitement quantique doit tenir compte du fait que les protons et en conséquence les groupements méthyles ont un spin 4 et dans notre laboratoire qu'il a été établi que le niveau fondamental des groupes méthyles du TBM était éclaté avec des sauts énergétiques pratiquement égaux à 0.9, 0.2 et  $0.4\text{ cm}^{-1}$ . Ce sont donc les niveaux torsionnels excités qui sont prédits dans la gamme  $30-100\text{ cm}^{-1}$ . La figure 6.8 montre justement les spectres IR, Raman et surtout INS dans la gamme de fréquence  $10-100\text{ cm}^{-1}$ . D'après le spectre de diffusion neutronique, les librations des trois méthyles en position 2, 4 et 6 sont responsables des trois diffusions intenses observées à 49, 58 et  $72\text{ cm}^{-1}$ .

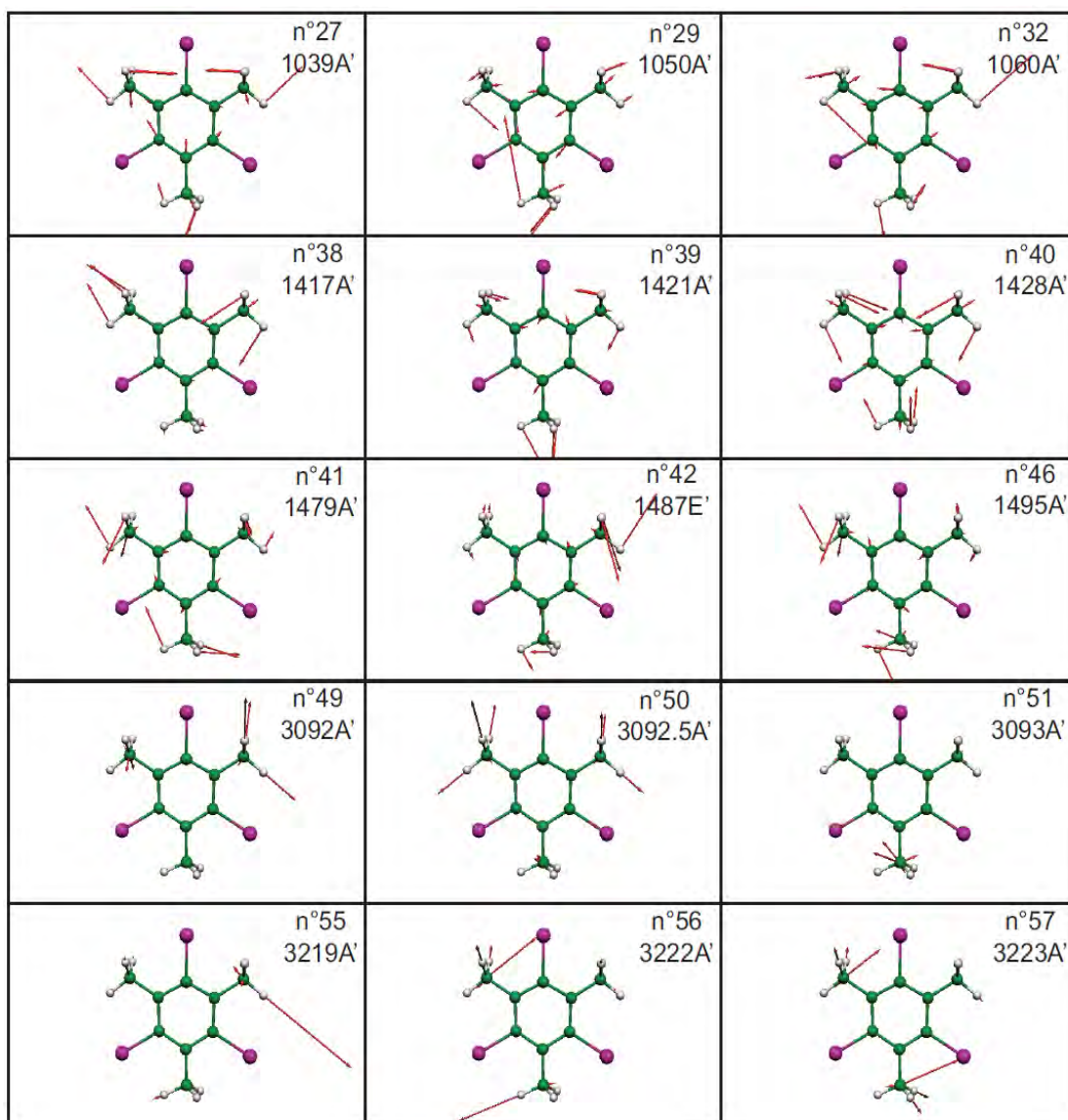


**Figure 6.8.** Spectres de TBM dans la gamme de fréquences 10-100  $\text{cm}^{-1}$ .

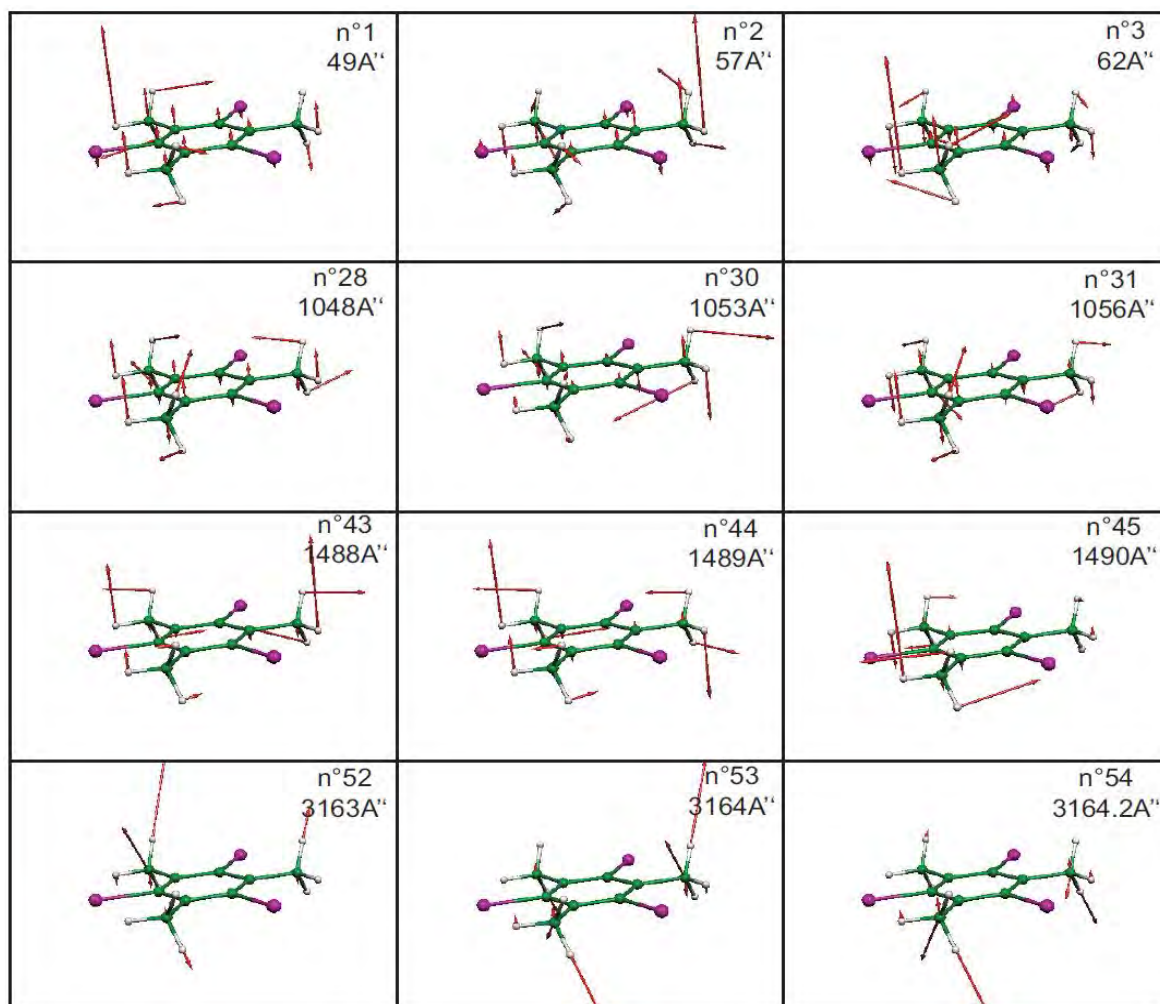
(a) Spectre Raman à 6 K, polarisation est dans le plan de la molécule.

(b) Spectre IR lointain à 4 K. (c) INS à 14 K





**Figure 6.9.** Mouvements dans le plan des groupements méthyles de TBM avec la symétrie  $C_s$



**Figure 6.10.** Mouvements hors du plan des groupements méthyles de TBM avec la symétrie  $C_s$

## Conclusion

L'étude spectroscopique vibrationnelle (IR et Raman) de TBM a permis l'attribution de tous les modes internes. A température ambiante, les rayons X prouvent que la structure de TBM a presque la symétrie  $C_{3h}$ . L'attribution des fréquences des modes de vibration calculées avec la DFT en utilisant la fonctionnelle MPWP1W91 avec la base LanL2DZ (d,p) et en supposant la symétrie  $C_{3h}$  est en bon accord avec celles des fréquences observées. A basse température, la diffraction des neutrons montre que la structure de TBM a la symétrie  $C_s$ . De ce fait, Des calculs de DFT en utilisant la fonctionnelle MPWP1W91 avec la base LanL2DZ (d,p) et en supposant une symétrie  $C_s$  ont été réalisés. Au plus, des mesures spectroscopiques ont été faites à basses températures ; les spectres montrent l'apparition de nouvelles raies. L'attribution des fréquences observées montre un très bon accord avec celles des fréquences calculées sauf pour les modes de torsion des méthyles où elles se chevauchent avec les modes du réseau. Les spectres INS ont permis l'attribution de certains modes non détectés en Raman.

*CHAPITRE VII*

*MODES DE VIBRATION DU  
DIBROMOIODOMESITYLENE*

## Avant propos

L'étude de la conformation des groupements méthyles dans le tribromomésitylène (TBM) a montré que la dissymétrie dans les interactions de la part des molécules voisines du réseau cristallin provoquait une différence des potentiels « gênant » leur rotation suffisante pour que les trois méthyles d'une molécule ayant a priori une symétrie trois, aient en réalité des énergies de transition tunnel (des gaps) nettement différents. Par contre les éclatements des autres modes de vibration sont modestes et difficiles à mettre en évidence. Dans le cas du dibromomésitylène (DBM), il y a une différence profonde due à la dissymétrie dans l'environnement moléculaire, le méthyle entouré symétriquement par deux bromes est peu gêné et a un gap tunnel important contrairement aux deux autres. Nous allons étudier deux molécules de compositions très intermédiaires entre le TBM et le DBM : le dibromiodomésitylène (DBIM) et le dibromochloromésitylène (DBCM) afin de préciser les conséquences, au point de vue spectroscopiques, de la dissymétrie due au changement de l'un des bromes par un iode ou un chlore, ceci ayant déjà établi la structure cristalline de ces composés.

## Introduction

L'énergie et les calculs de fréquences de vibration ont été effectués avec le programme Gaussian 98 [38] en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 [39,40] combinée à la base LanL2DZ (d, p). Les calculs ont été faits en supposant que la molécule possède un groupe de symétrie  $C_s$  dont la table de caractères est définie le tableau 7.1. La symétrie de la molécule a été également utile pour les attributions des modes de vibration. Les symétries des modes de vibration ont été déterminées par la procédure standard [41] de décomposition des traces de l'opération de symétrie des représentations irréductibles. Les 57 modes normaux de DBIM sont décrits par la représentation irréductible  $\Gamma = 39 A' + 18 A''$  en concordance avec la symétrie  $C_s$ . Tous les modes de vibration sont actifs à la fois dans la diffusion Raman et l'absorption IR. Les détails des attributions vibrationnelles de tous les modes de DBIM sont décrits dans les paragraphes suivants à 293 K.

$C_s$	E	$\sigma_h$		
$A'$	1	1	x,y , $R_z$	$x_2, y_2, z_2, xy,$
$A''$	1	-1	$z, R_x, R_y$	$y_z, x_z$

**Tableau 7.1.** Table de caractères du groupe de symétrie  $C_s$

## 1. Attribution des modes de vibration du squelette

### 1.1. Vibrations dans le plan : Attribution des modes A'

Les liaisons d'étirement  $s_{Br}$  (ou  $s_I$ ),  $s_m$  et  $t$  sont pour les étirements  $C_{ar}-Br$  (ou  $C_{ar}-I$ ),  $C_{ar}-C_{Me}$  et  $C_{ar}-C_{ar}$  respectivement. L'accroissement des angles entre les bandes de valence sont  $\alpha_{Br}$  (ou  $\alpha_I$ ) et  $\alpha_{Me}$  pour les angles  $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$  en face de Br (ou I) et groupement méthyle. Les flexions  $\beta_{Br}$  (ou  $\beta_I$ ) et  $\beta_{Me}$  sont les différences entre les angles exocycliques à droite et à gauche de la liaison  $C_{ar}-Br$  (ou  $C_{ar}-I$ ) et  $C-C_{Me}$  respectivement.

Les spectres IR et Raman présentent 4 raies intenses, elles sont situées à 621, 640, 945 et 1529  $cm^{-1}$  en IR et 628, 646, 951 et 1538  $cm^{-1}$  en Raman. Les différences observées entre les fréquences IR et Raman sont dues au calibrage des instruments. Ces raies sont attribuées aux modes de vibrations calculés à 636, 660, 975 (982), 1604 (1607)  $cm^{-1}$  respectivement, cette proposition indique déjà qu'il y a une grande proximité entre l'expérience (même à température ambiante) et les calculs malgré des imperfections dans le modèle théorique utilisé.

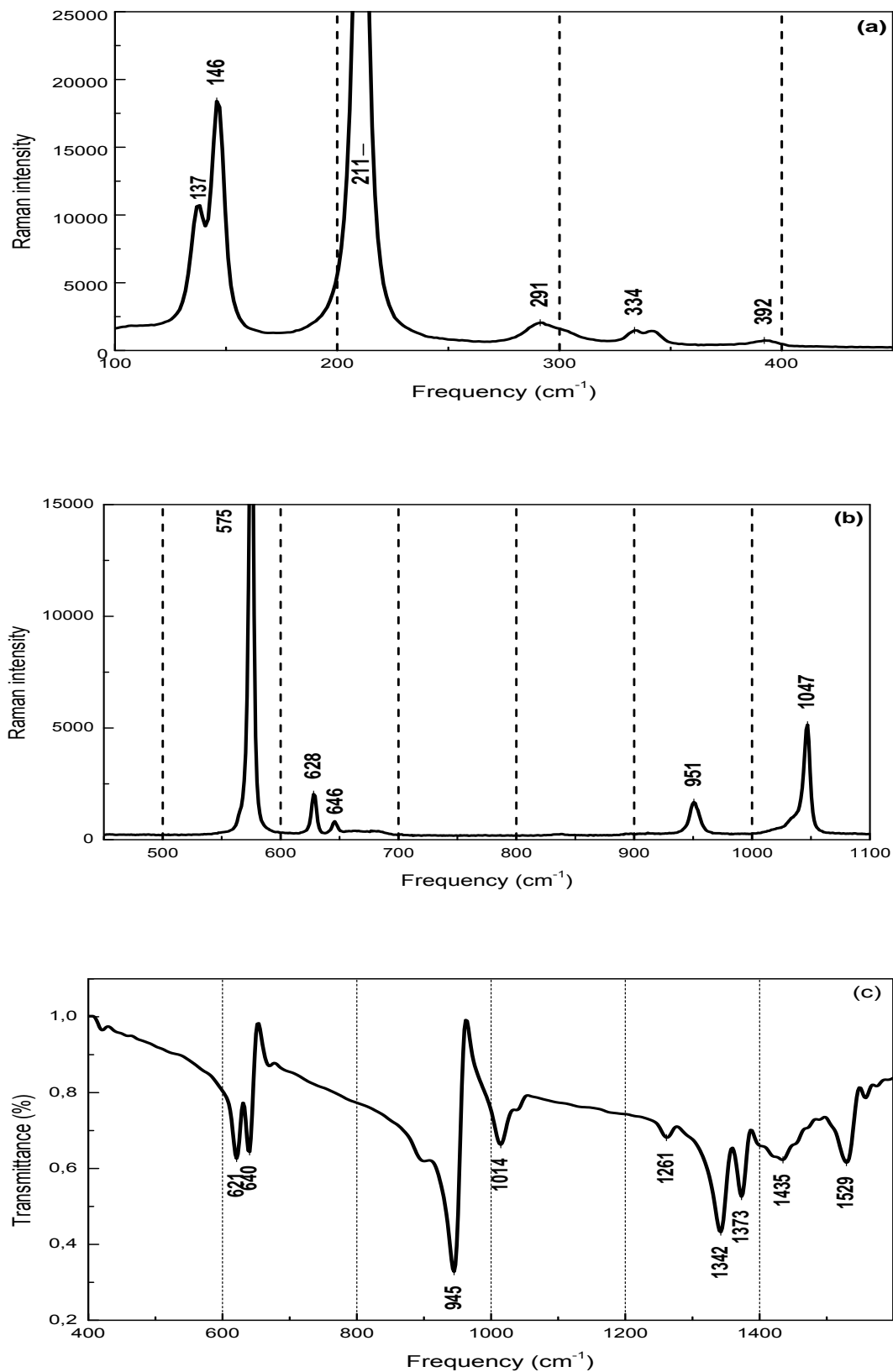
Les modes de balancement des liaisons  $C_{ar}-Br$  (et  $C_{ar}-I$ ) calculés à 133-143  $cm^{-1}$  correspondent aux raies Raman situées à 137-146  $cm^{-1}$ . Le mode d'étirement symétrique et en phase des liaisons  $C_{ar}-Br$  (et  $C_{ar}-I$ ) calculé à 211  $cm^{-1}$  est observé comme une raie intense en Raman à 211  $cm^{-1}$ . Les raies situées à 628-646  $cm^{-1}$  en Raman et à 621-640 en IR, sont attribuées aux modes d'étirement déphasés de ces mêmes liaisons, ils sont calculés à 636-660  $cm^{-1}$ . La raie Raman située à 291  $cm^{-1}$  est attribuée aux modes de déformation du cycle aromatique calculés à 285-293  $cm^{-1}$ . Les modes de balancement des liaisons  $C_{ar}-C_{Me}$  calculés à 380-382  $cm^{-1}$  donnent une excitation Raman située à 392  $cm^{-1}$  (figure 7.1.a). La bande située à 291  $cm^{-1}$  en Raman est attribuée aux modes de déformation du cycle aromatique calculés à 285-293  $cm^{-1}$ .

Les modes d'étirement des liaisons  $C_{ar}-C_{Me}$  calculés à 975-982  $cm^{-1}$  apparaissent comme une bande située à 951  $cm^{-1}$  en Raman et 945  $cm^{-1}$  en IR. La bande située à 1342  $cm^{-1}$  en IR est attribuée aux modes n° 36 et 37 calculés à 1395-1396  $cm^{-1}$  (figure 7.1.b). Les modes d'étirement du cycle aromatique calculés à 1604-1607  $cm^{-1}$  sont observés à 1538  $cm^{-1}$  en Raman et à 1529  $cm^{-1}$  en IR. Le mode n° 18 calculé à 574  $cm^{-1}$  apparaît à 565  $cm^{-1}$ . La raie intense située à 575  $cm^{-1}$  est attribuée au mode de balancement des liaisons  $C_{ar}-C_{Me}$  calculé à 590  $cm^{-1}$ . La raie Raman située à 1047  $cm^{-1}$  est attribuée au mode n° 33 calculé à 1066  $cm^{-1}$ .

Le mode d'étirement des liaisons C<sub>ar</sub>-C<sub>Me</sub> apparaît comme une raie très forte en Raman située à 1297 cm<sup>-1</sup>. Les modes n° 13 et 34 calculés respectivement à 302 cm<sup>-1</sup> et 1307 cm<sup>-1</sup> ne sont pas détectés.

Le tableau 7.2 donne une comparaison entre les fréquences calculées et observées à 293 K. La figure 7.3 montre les mouvements dans le plan du squelette de DBIM avec la symétrie C<sub>s</sub> (dans chaque image, 3 lignes sont données respectivement numéro du mode, la fréquence calculée et principaux déplacements).





**Figure 7.1.** Spectres expérimentaux de DBIM à 293 K : (a) et (b) spectres Raman d'un cristal orienté parallèlement au faisceau incident. (c) spectre infrarouge d'une poudre

## 1.2. Vibration hors du plan : Attribution des modes A''

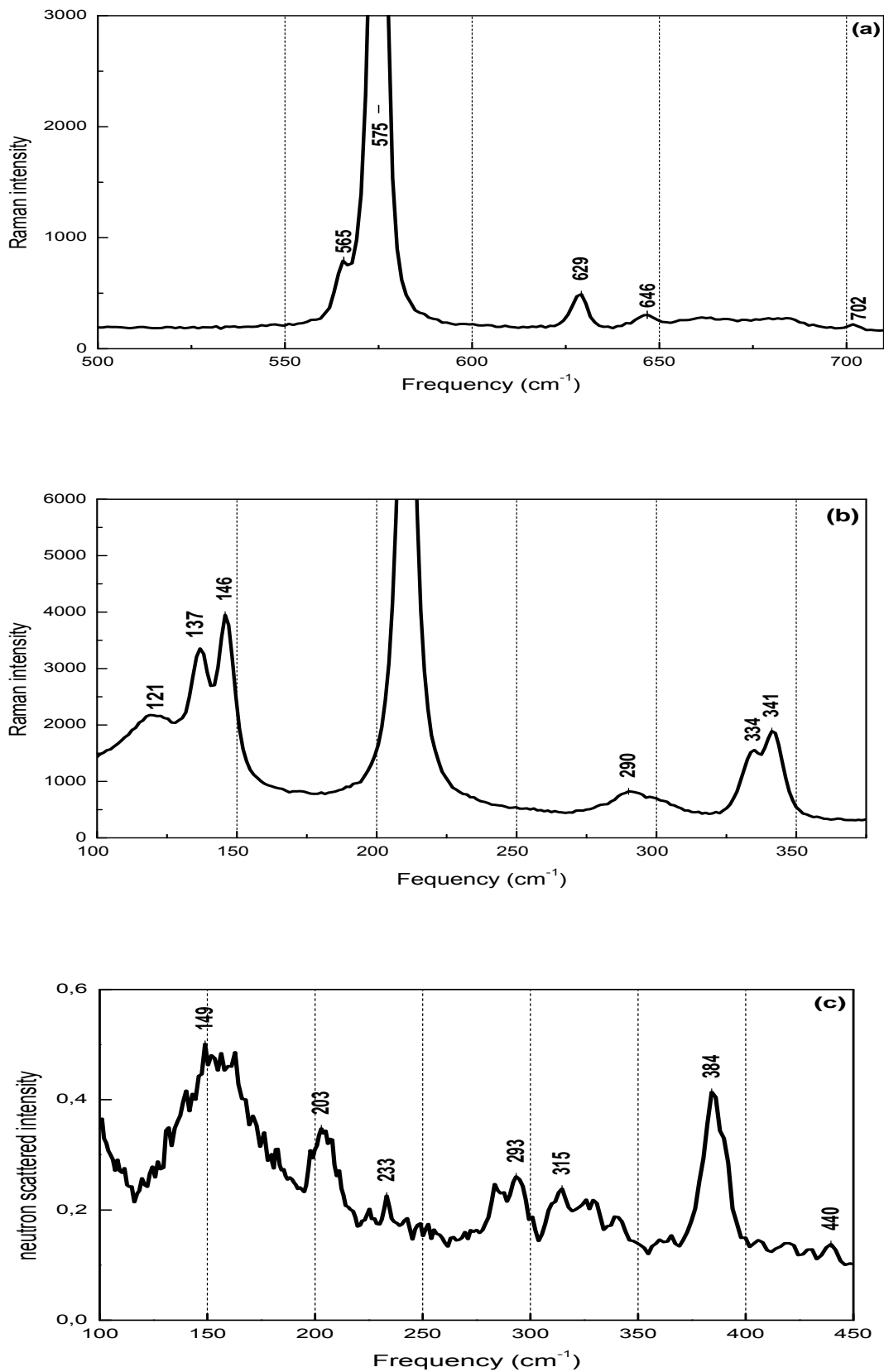
Les mouvements hors du plan sont définis par les coordonnées angulaires :  $\gamma_{Br}$  (ou  $\gamma_I$ ) pour la flexion hors du plan des  $C_{ar}-C_{ar}-C_{Br}$  (ou  $C_{ar}-C_{ar}-C_I$ ),  $\gamma_m$  pour la flexion hors du plan des  $C_{ar}-C_{ar}-C_{Me}$  et  $\tau_c$  pour le plissement aromatique des  $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$ .

Les modes de flexion hors du plan calculés à 339-347  $cm^{-1}$  correspondent aux raies Raman situées à 334-341  $cm^{-1}$ . La raie Raman située à 575  $cm^{-1}$  est attribuée aux modes de plissement du cycle aromatique calculés à 584-593  $cm^{-1}$ . La raie Raman observée à 121  $cm^{-1}$  peut être attribuée au mode de flexion des liaisons  $C_{ar}-C_{Me}$  n° 4 calculé à 131  $cm^{-1}$ . Ces flexions sont accompagnées d'après les calculs de faibles rotations des groupements méthyles. Pour le mode de plissements alternés n° 24 calculé à 725  $cm^{-1}$ , les calculs de DFT donnent une intensité faible. Expérimentalement, il est observé comme une raie très faible située à 702  $cm^{-1}$  dans le spectre Raman. Les modes de flexions n° 6, 7 et 9 ne sont pas détectés.

La figure 7.4 montre les mouvements hors du plan du squelette de la molécule de DBIM (dans chaque image, 2 lignes sont données respectivement numéro du mode et la fréquence calculée), les principaux déplacements de ces mouvements sont donnés dans le tableau 7.2.

## 1.3. Diffusion inélastique des neutrons à 14 K

La figure 7.2.c montre le spectre INS de DBIM. Il montre un bon accord avec le spectre Raman. Les modes de balancement des  $C_{ar}-C_{Me}$  n° 16 et 17 apparaissent comme une bande intense située à 384  $cm^{-1}$ . Les modes de déformation du cycle aromatique n° 11 et 12 sont observés à 282 et 293  $cm^{-1}$  respectivement. Le mode de flexion hors du plan n° 9 correspond à l'excitation située à 203  $cm^{-1}$ .



**Figure 7.2.** Spectre expérimentaux de DBIM. (a) et (b) spectre Raman d'un cristal orienté perpendiculairement au faisceau incident. (c) spectre INS à 14 K

DFT, C <sub>s</sub>		IR			Raman			Neutron	Main displ	
n°	v <sub>cal</sub>	Scal	v <sub>obs</sub>	I <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>	v <sub>obs</sub>	I <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>	v <sub>obs</sub>	
Symmetry Modes A'										
10	211			0.01		211	7.05	VS		Σ(S <sub>H</sub> )
13	302			0.30		?	0.01	?	315	Σ(β <sub>H</sub> )
18	574			0.05		565	21.08	S	570	Σα <sub>m</sub>
20	590			0.10		575	7.84	VS		Σβ <sub>m</sub>
33	1066		?	0.79		1047	5.99	M		Σα <sub>H</sub>
34	1307		?	0.24		?	0.9	?	1234	Σ(t <sub>H</sub> +t <sub>m</sub> )
35	1349		?	0.16		1297	37.56	VS		ΣS <sub>m</sub>
5	133			0.17		137	1.93	M		
8	143			0.03		146	2.59	M	149	C(β <sub>H</sub> )
11	285			1.53		291	2.54		282	C(α <sub>m</sub> )
12	293			1.86			2.30	W	293	
16	380			0.15		392	0.42		384	C(β <sub>m</sub> )
17	382			0.25			0.46	W		
22	636		621	21.21	S	628	0.69	W	626	C(S <sub>H</sub> )
23	660		640	22.78	S	646	0.59	W		
25	975		945	57.62	M	951	4.01		947	C(s <sub>m</sub> )
26	982			62.33	M		4.06	M		
36	1395		1342	26.76		1346	0.90			C(α <sub>H</sub> )
37	1396			23.86	S		1.00	VW		
47	1604		1529	11.04		1538	32.08			C(t <sub>H</sub> +t <sub>m</sub> )
48	1607			13.29	M		34.37	M		
Symmetry Modes A''										
4	131			0.00		121	0.98	VW		Σγ <sub>m</sub>
6	134			0.53		?	0.74	?		Σγ <sub>H</sub>
24	725			0.54		702	0.03	VW		Σ(τ <sub>H</sub> +τ <sub>m</sub> )
7	140			1.71		?	0.20	?		C(γ <sub>m</sub> )
9	190			4.78		?	0.00	?	203	
14	339			0.05		334	0.05	W	330	C(γ <sub>H</sub> )
15	347			0.00		341	0.24	W	338	
19	584			0.05		575	3.78	S	570	C(τ <sub>c</sub> )
21	593			0.00			2.39	VS		

**Tableau 7.2.** Modes internes de vibration du squelette de DBIM\*

\* v<sub>cal</sub> : fréquences calculées par la DFT, v<sub>obs</sub>: fréquences observées expérimentalement en IR (au dessus de 450 cm<sup>-1</sup>) et Raman à 293 K et en neutron à 14 K. Σ<sub>S<sub>H</sub></sub> = s<sub>1</sub>+s<sub>3</sub>+s<sub>5</sub> est la somme des étirements des trois liaisons halogène C-Br et C-I.

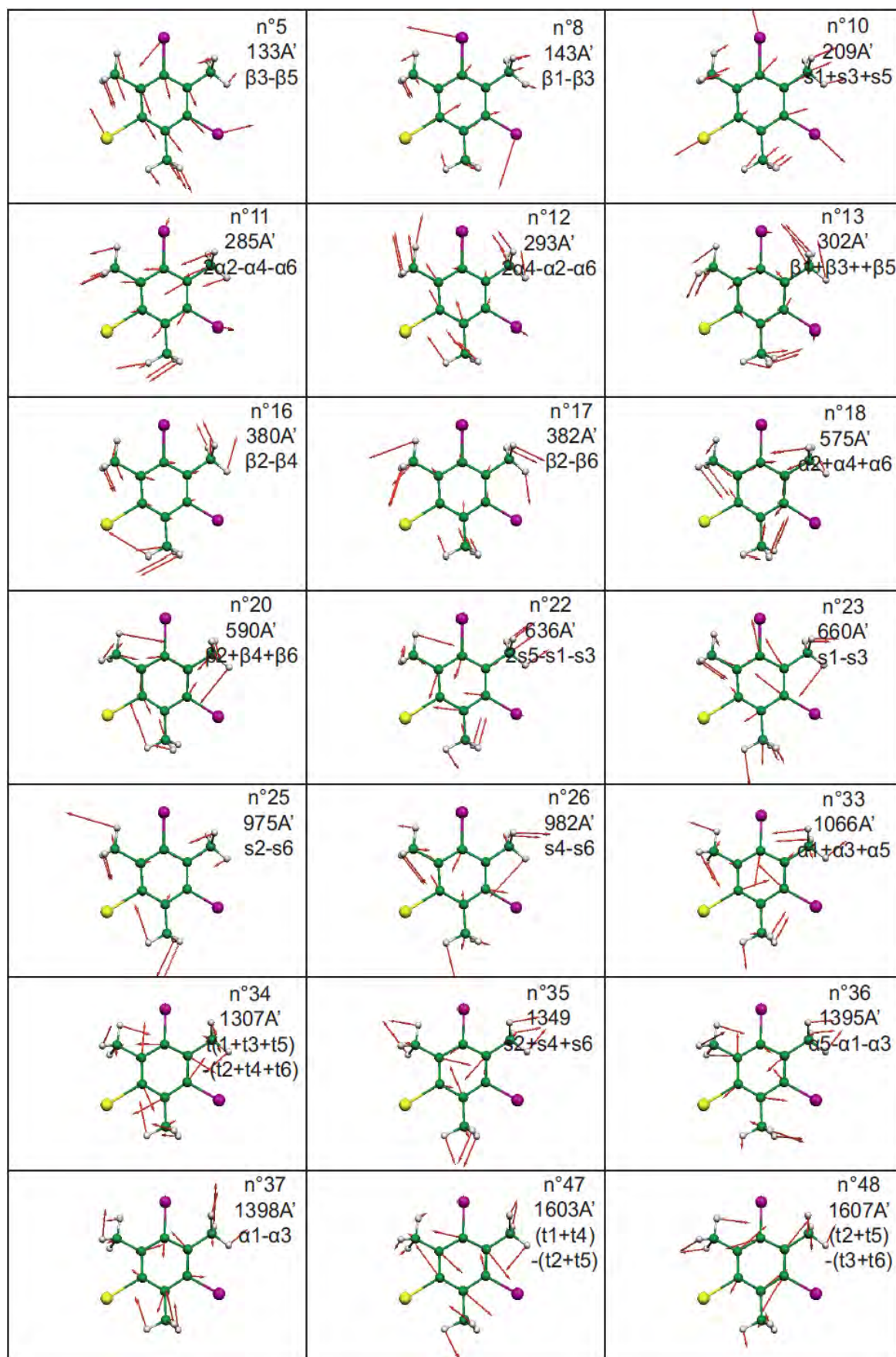


Figure 7.3. Mouvements dans le plan du squelette de DBIM avec la symétrie  $C_s$

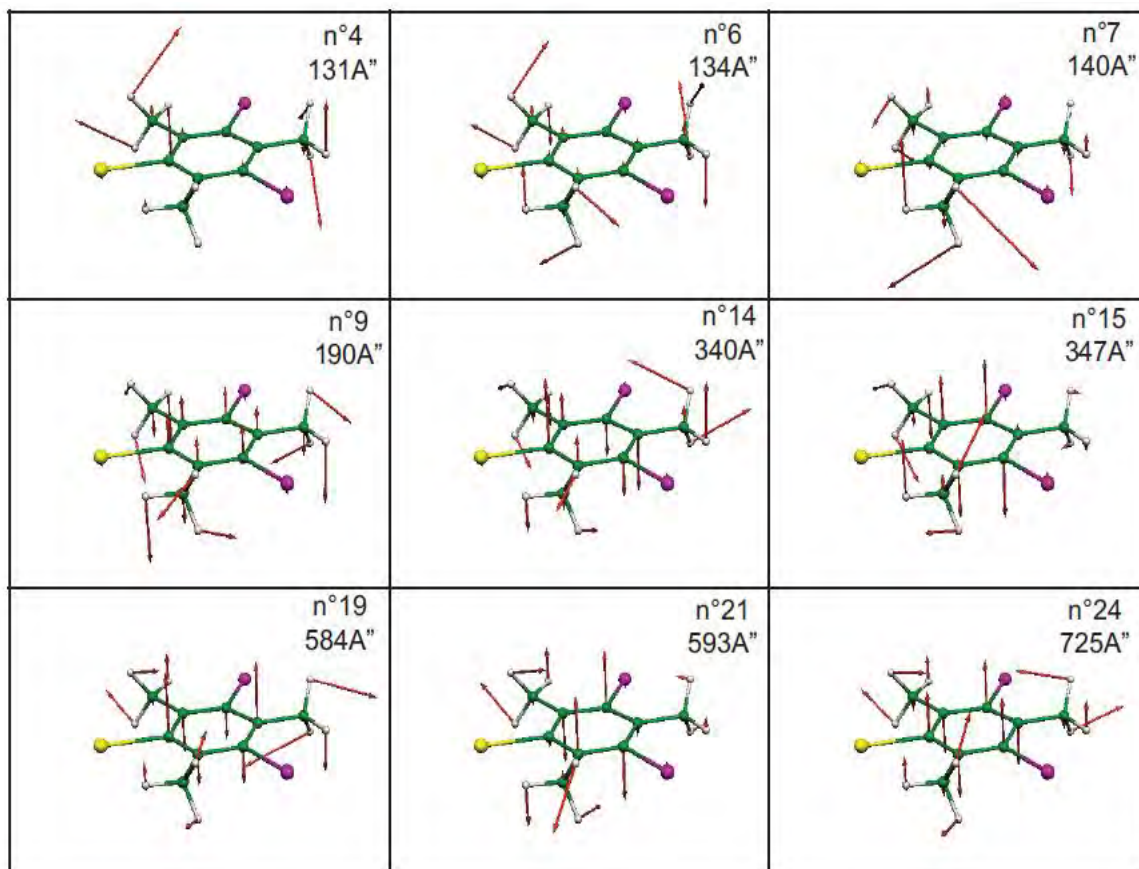


Figure 7.4. Mouvements hors du plan du squelette de DBIM avec la symétrie  $C_s$

## 2. Attribution des modes de balancement, flexion, étirement et torsion des groupements méthyles

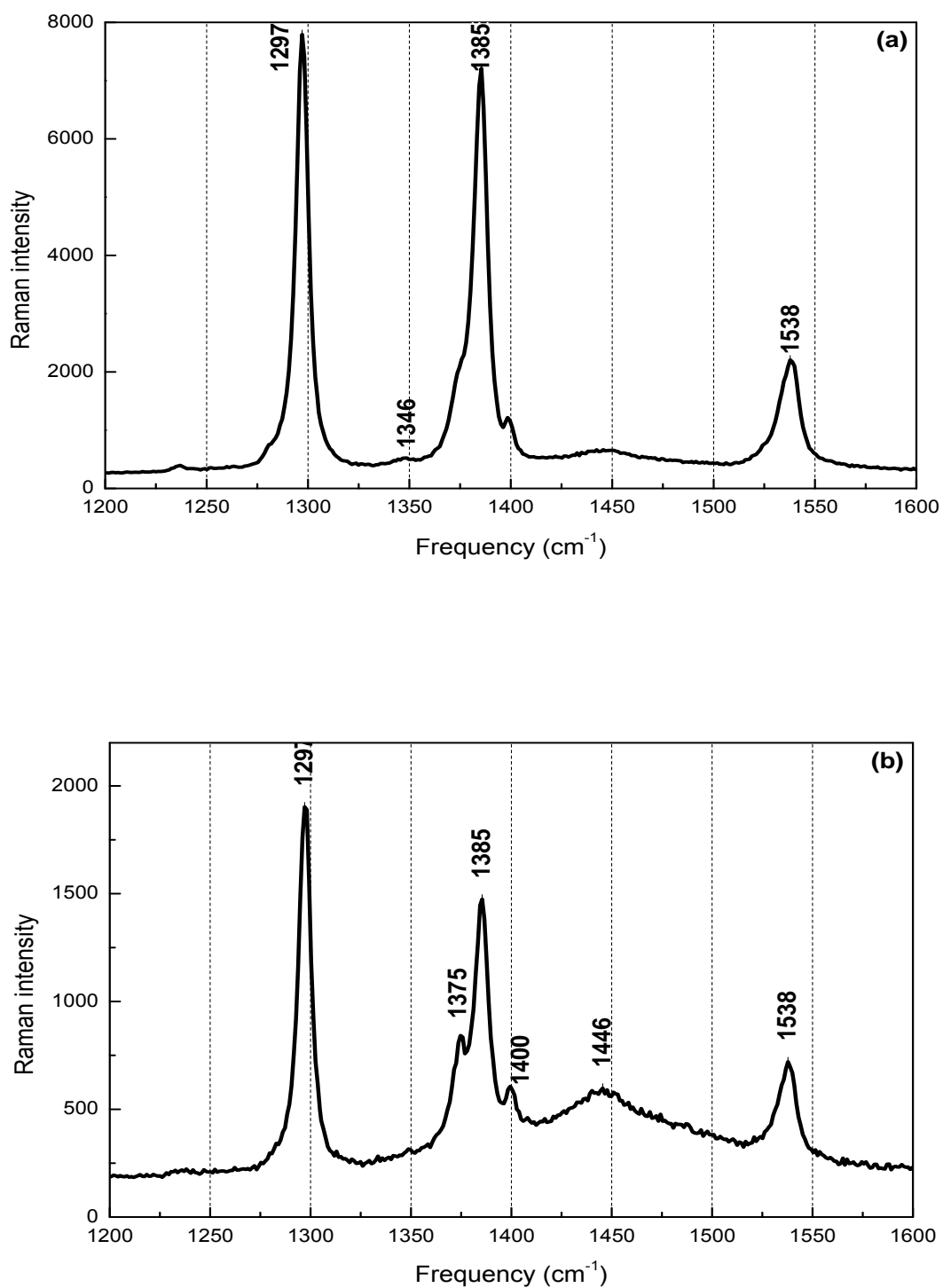
Les fréquences des 27 excitations calculées (15 A', 12 A'') sont données dans le tableau 7.3 et sont comparées avec celles obtenus expérimentalement. Dans la gamme de fréquences au dessous de  $100\text{ cm}^{-1}$ , les calculs prédisent pour les modes de torsions, trois faibles excitations : 46, 57 et  $63\text{ cm}^{-1}$ .

Les modes de balancement sont situés proches de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , ils sont au nombre de 6 (3 dans le plan et 3 hors du plan). Dans la figure 7.1, il existe une raie située à  $1014\text{ cm}^{-1}$  en IR et elle est très faible en Raman. Elle est attribuée aux modes n° 27, 29 et 32, aussi aux autres modes n° 28, 30 et 31.

Les modes de flexion symétriques sont en nombre de 3. Ils sont calculés dans la gamme  $1419\text{-}1424\text{ cm}^{-1}$ . Le mode n° 40 calculé comme une excitation intense à  $1424\text{ cm}^{-1}$  correspond à la raie Raman située à  $1385\text{ cm}^{-1}$ . Les autres modes n° 38 et 39 sont observés à  $1375\text{ cm}^{-1}$ . Les modes de flexion asymétriques sont en nombre de 6 (3 dans le plan et 3 hors du plan). Les modes du plan sont observés à  $1400\text{ cm}^{-1}$  et les autres modes hors du plan sont situés à  $1446\text{ cm}^{-1}$  en Raman (figure 7.5.).

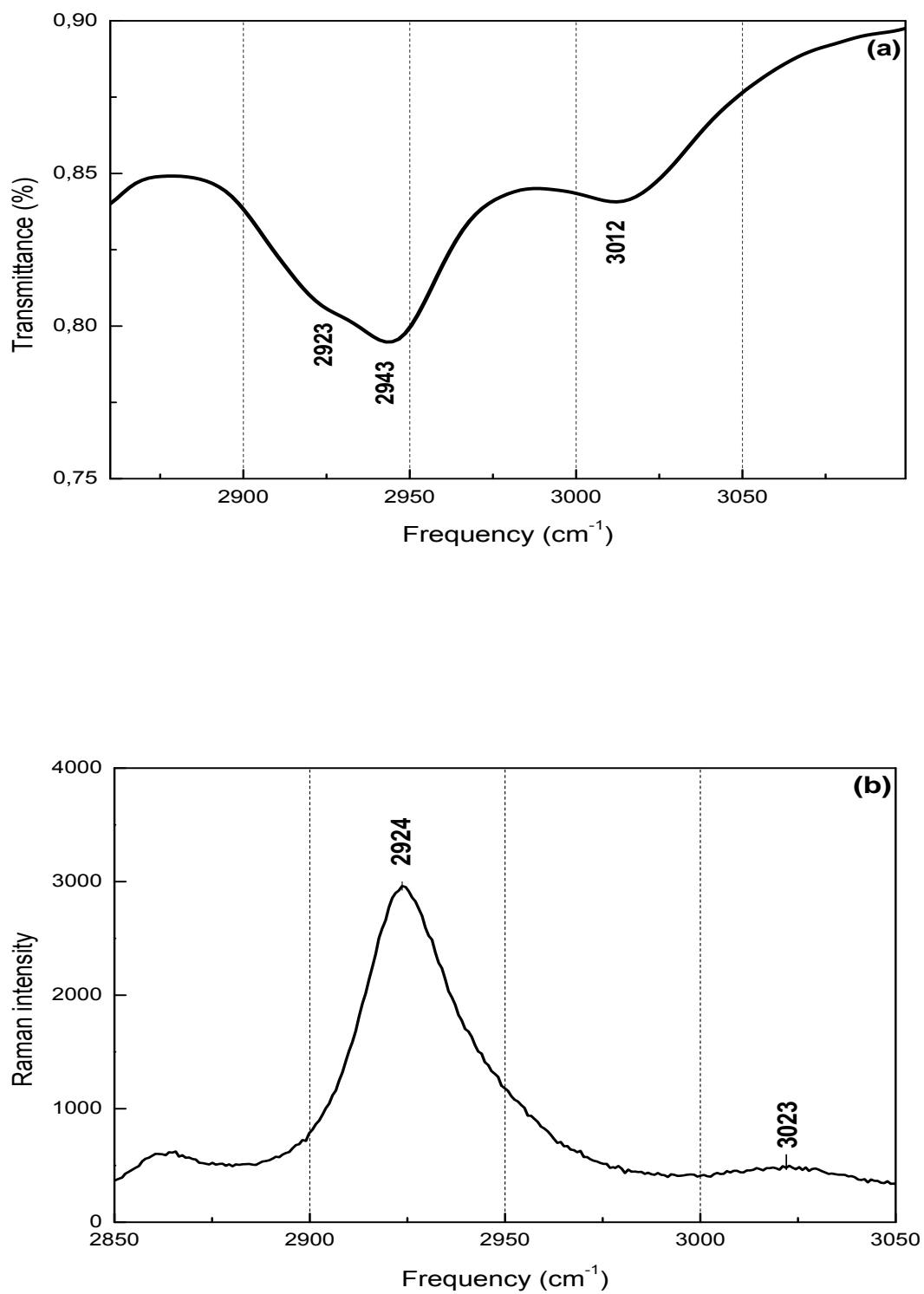
La figure 7.6 montre les modes d'étirement. Les trois modes d'étirement symétriques dans le plan n° 49, 50 et 51 correspondent à la bande Raman située à  $2924\text{ cm}^{-1}$ . La bande IR située à  $2943\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux modes d'étirement asymétrique A'' n° 52, 53 et 54. Les modes d'étirement asymétriques dans le plan calculés à  $3213$ ,  $3218$  et  $3221\text{ cm}^{-1}$  sont observés à  $3022\text{ cm}^{-1}$  en Raman et à  $3012\text{ cm}^{-1}$  en IR. Des mesures spectroscopiques à basses températures permettront de voir ainsi d'attribuer tous les modes internes.

Les figures 7.7 et 7.8 montrent respectivement les mouvements dans le plan et hors du plan des groupements méthyles de DBIM avec la symétrie  $C_s$  (dans chaque image, 2 lignes sont données respectivement numéro du mode et la fréquence calculée). Les principaux déplacements relatifs aux différents mouvements sont donnés dans le tableau 7.3.



**Figure 7.5.** Spectres Raman d'un cristal de DBIM. (a) Modes de balancement, polarisation de l'excitation est dans le plan de la molécule. (b) modes de balancement, polarisation est normale au plan de la molécule.



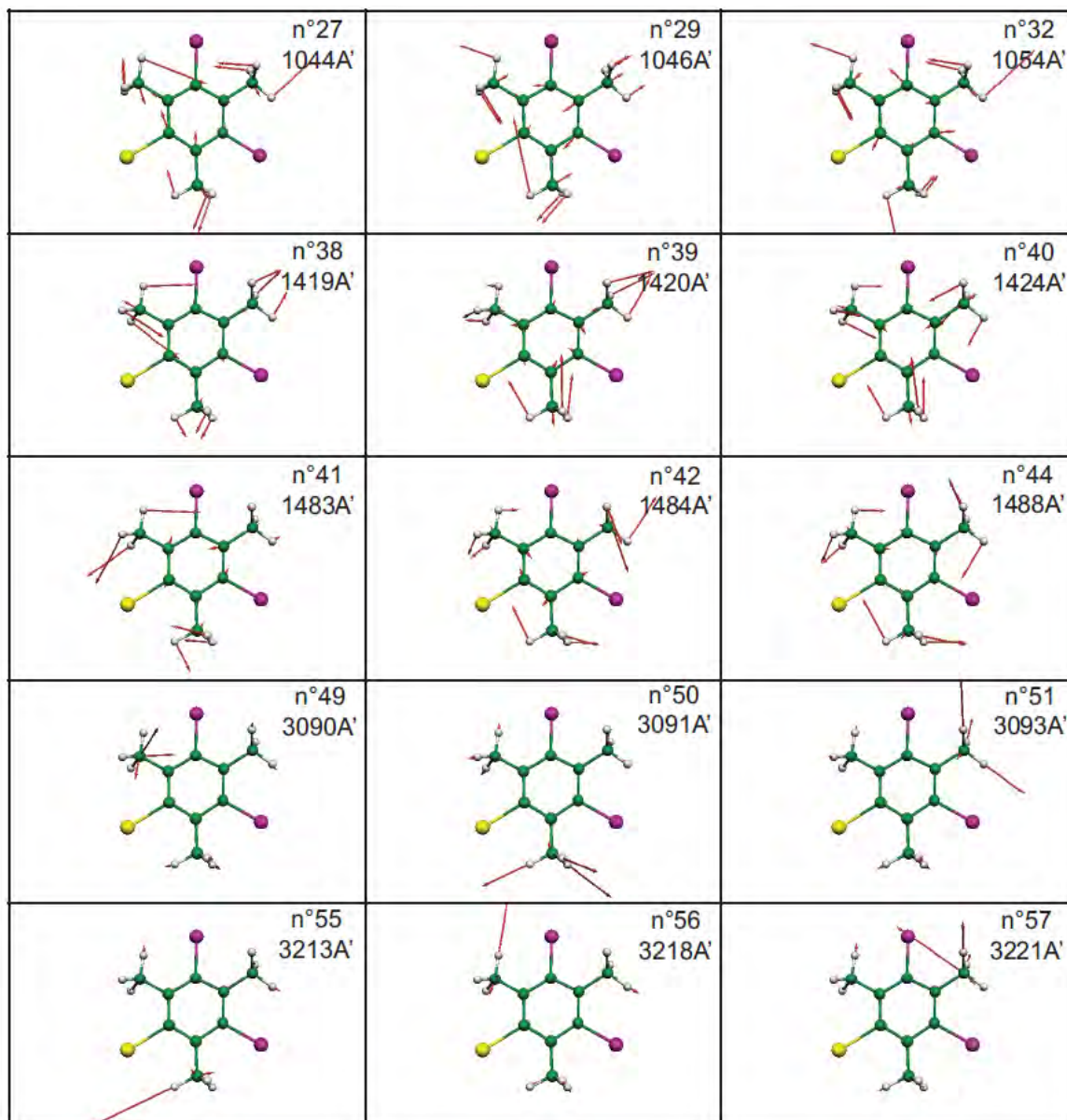


**Figure 7.6.** Modes d'étirement des groupements méthyles de DBIM.

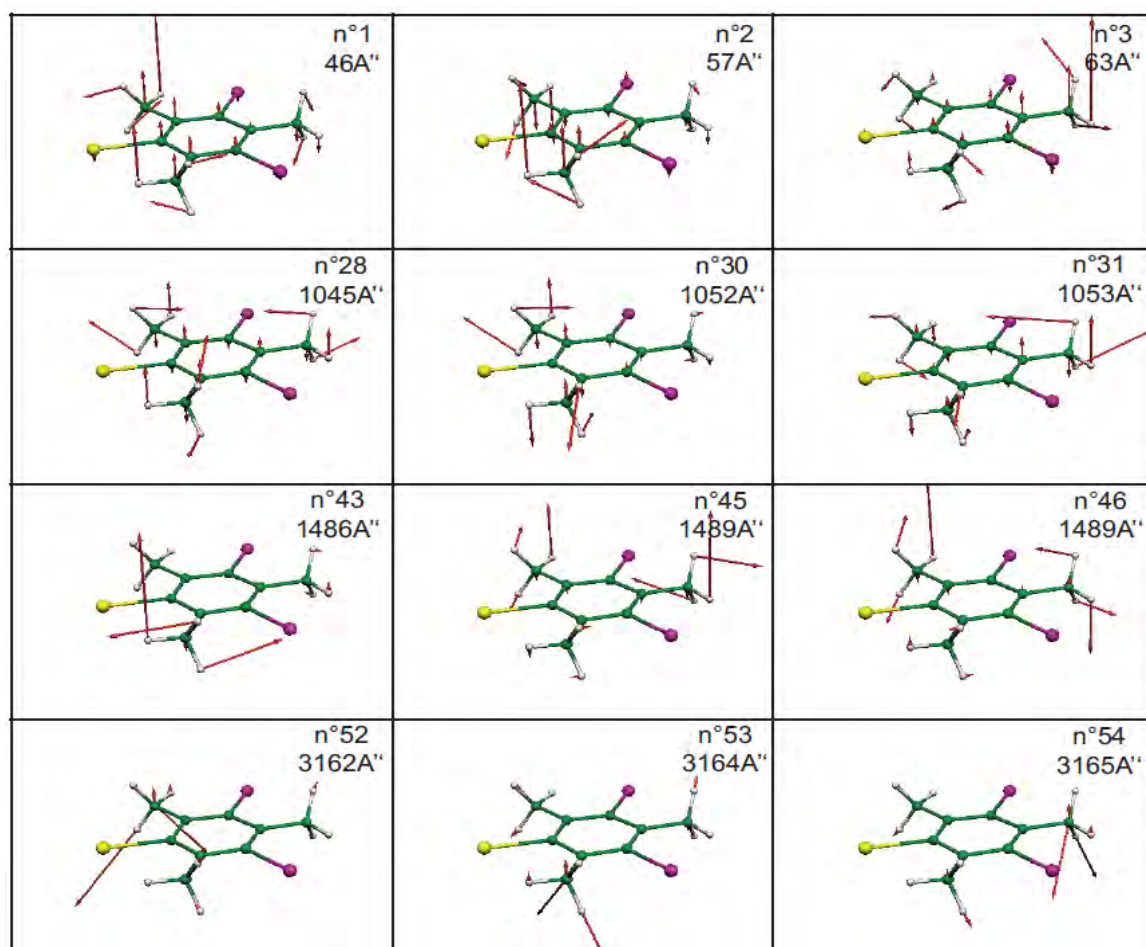
(a) spectre d'absorption infrarouge. (b) spectre Raman

n°	DFT, C <sub>s</sub>		IR			Raman			Main. Displ
	symmetry	v <sub>cal</sub>	v <sub>obs</sub>	I <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>	v <sub>obs</sub>	I <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>	
1		46		0.00			0.1		
2	A''	57		0.0	?		0.4	?	Φ''
3		63		0.01			0.3		
27		1044	1012	5.4		?	0.8	?	
29	A'	1045.4	1012	6		?	0.8		ρ'
32		1053.6	1012	1.2		?	2.3		
28		1045.3	1012	5.1		?	0.00		
30	A''	1051.9	1012?	0.00	W	?	0.8		ρ''
31		1053.2	1012	0.1		?	0.6		
38		1419.0	1373	30	S	1375	8	M	
39		1420.2	1373	32		1375	8		θ'
40	A'	1424.3	?	1.0	?	1385	26	S	
41		1483.4	1437	45		1400	6		
42		1484.1	1437	42		1400	8.4	W	η'
44		1488.1	1437	1.0	M	1400	1.0		
43		1486.1	1437	11		1446	7		
45	A''	1489.2	1437	22		1446	4.4		η''
46		1489.4	1437	2.0		1446	10.2		
49		3089.8		8			121		
50	A'	3091.1	2923	7.6	W	2924	176	S	
51		3092.9		7.2			212		sS <sub>n</sub> '
52		3161.8		3.6			56		
53	A''	3164.1	2943	4	S	?	62	VW	
54		3164.9		6			56		aS <sub>n</sub> ''
56		3218.4		5.8			29		
57	A'	3220.6	3012	5.9	W	3023	27	W	aS <sub>n</sub> '
55		3212.9		5.0			25		

**Tableau 7.3.** Attributions des modes de vibration des méthyles de DBIM. Comparaison entre les calculs de DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman à 293 K



**Figure 7.7.** Mouvements dans le plan des groupements méthyles de DBIM avec la symétrie  $C_s$



**Figure 7.8.** Mouvements hors du plan des groupements méthyles de DBIM avec la symétrie  $C_s$ .

### 3. Conclusion

L'étude spectroscopique des modes internes de DBIM est réalisée en faisant une comparaison entre les spectres expérimentaux (IR et Raman) et les calculs de DFT. Ces derniers donnent une conformation stable en utilisant la fonctionnelle MPWP1W91 avec la base LanL2DZ (d,p) et en supposant la symétrie  $C_s$ . Dans les spectres expérimentaux en particulier Raman, toutes les fréquences du squelette sont détectées sauf deux. Ils donnent une très bonne concordance avec les calculs de DFT. Pour les groupements méthyles, toutes les fréquences observées sont attribuées sauf les modes de torsion où ils se chevauchent avec les modes du réseau. En conséquence, la symétrie  $C_s$  donne un bon agrément pour la conformation moléculaire.

## *CHAPITRE VIII*

### *MODES DE VIBRATION DU DIBROMOCHLOROMESITYLENE*

## Introduction

Dans ce chapitre, il est présenté les calculs de fréquences avec la chaîne du programme Gaussian 98 [38] en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 [39,40] combinée à la base LanL2DZ (d, p). Ces calculs sont menés en considérant que la molécule possède un groupe de symétrie  $C_1$  dont la table de caractères est définie dans le tableau 8.1. Les symétries des modes de vibration ont été déterminées par la procédure standard [41] de décomposition des traces de l'opération de symétrie des représentations irréductibles. Les 57 modes normaux de DBCM sont décrits par la représentation irréductible  $\Gamma = 57A$  en concordance avec la symétrie  $C_1$ . Tous les modes de vibration sont actifs à la fois dans la diffusion Raman et l'absorption IR. Les détails des attributions vibrationnelles de tous les modes de DBCM sont décrits dans les paragraphes suivants.

$C_1$	E
A	1

**Tableau 8.1.** Table de caractères du groupe de symétrie  $C_1$

## 1. Attribution des modes de vibration à 293 K

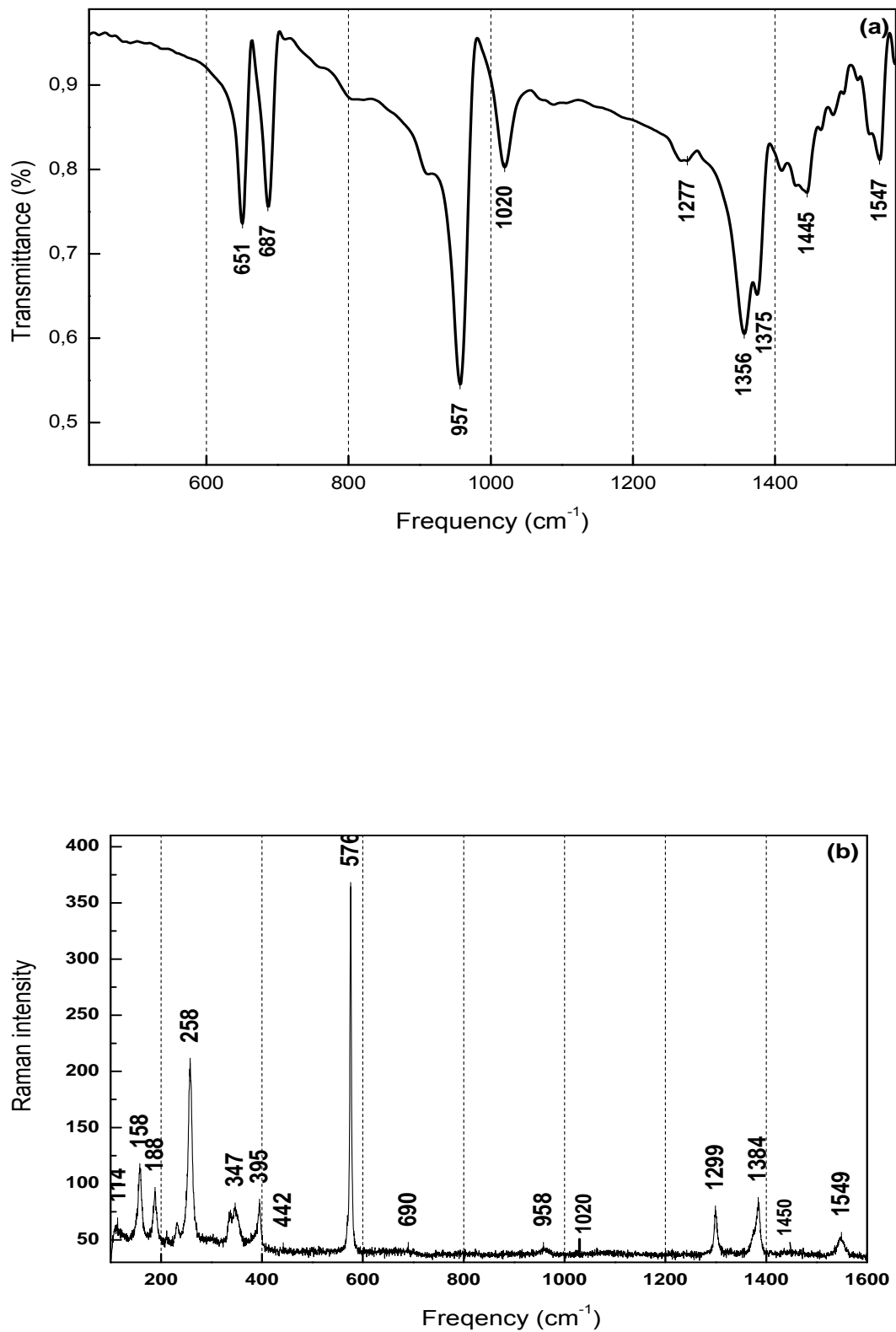
### 1.1. Attribution des modes de vibration du squelette

#### 1.1.1. Vibrations dans le plan aromatique

Les liaisons d'étirement  $s_{Br}$  (ou  $s_{Cl}$ ),  $s_m$  et  $t$  sont pour les étirements  $C_{ar}-Br$  (ou  $C_{ar}-Cl$ ),  $C_{ar}-C_{Me}$  et  $C_{ar}-C_{ar}$  respectivement. L'accroissement des angles entre les bandes de valence  $\alpha_{Br}$  et  $\alpha_m$  sont pour les angles  $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$  en face de l'halogène et groupement méthyle. Les angles  $\beta_{Br}$  (ou  $\beta_{Cl}$ ) et  $\beta_m$  sont les différences entre les angles exocycliques à droite et à gauche de la liaison  $C_{ar}-Br$  (ou  $C_{ar}-Cl$ ) et  $C_{ar}-C_{Me}$ .

La figure 8.1 permet l'attribution rapide des excitations intenses visibles dans les spectres IR et Raman. Ainsi, celle située à  $1549\text{ cm}^{-1}$  en Raman et  $1547\text{ cm}^{-1}$  en IR. Cette bande correspond aux modes de vibration calculés à  $1618-1621\text{ cm}^{-1}$ . Les modes de vibration calculés à  $989-994\text{ cm}^{-1}$  apparaissent comme une bande intense en IR située à  $957\text{ cm}^{-1}$  et une raie très faible en Raman située à  $958\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes situées à  $651-687\text{ cm}^{-1}$  en IR sont attribuées aux modes de vibration calculés à  $672-708\text{ cm}^{-1}$ , ces modes apparaissent en Raman comme une raie très faible à  $690\text{ cm}^{-1}$ . Les raies Raman observées à  $347$  et  $395\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes n° 14 et 17 calculés à  $344$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Le spectre Raman présente 5 autres raies intenses situées à  $158$ ,  $188$ ,  $258$ ,  $576$  et  $1299\text{ cm}^{-1}$ , elles sont attribuées aux modes de vibration calculés à  $158$ ,  $190$ ,  $257$ ,  $583$  et  $1418\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Certains modes ne sont pas détectés. Le tableau 8.2 présente une comparaison entre les fréquences calculées et observées en IR et Raman.





**Figure 8.1.** Spectres de vibration de DBCM à 293 K: (a) spectre d'absorption infrarouge d'une poudre. (b) spectre Raman d'un monocristal

DFT, C <sub>1</sub>		IR			Raman		
n°	v <sub>cal</sub>	v <sub>obs</sub>	I <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>	v <sub>obs</sub>	I <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>
Modes in Aromatic Plane							
10	257		0.4		258	6	S
12	331		1.5		?	0.1	?
18	583		0.1		576	24	VS
20	596		0.6			0.8	
33	1101	?	4.1		?	1.0	VW
34	1322		0.8		?	1.0	?
35	1418	-	0.1		1299	30	M
7	158		0.0		158	1.0	M
9	190		0.1		188	2.3	M
11	294		2.1		?	1.6	?
14	344		3.0		347	3.0	W
16	372		0.0		?	2	
17	400		1.2		394	3.8	W
22	672	651	24	S		1.5	vw
23	708	687	32	S		1.0	
25	989	957	26	VS	959	3	
26	994		54			3.5	W
36	1405	1356	11	S	?	3	?
37	1412		24			6.5	
47	1618	1547	13	S	1549	34	W
48	1621		12			38	
Modes out of Aromatic Plane							
6	138		2.0		?	0.3	-
8	189		4			0.0	
24	735		0.2		?	0.2	
4	121		0.2		114	2.0	W
5	128		0.6			0.5	
13	340		0.0		?	0.2	?
15	361		0.1		?	0.6	-
19	591		0.0		576	3.0	VS
21	602		0.1			1.2	

**Tableau 8.2.** Modes de vibrations internes du squelette de DBCM à 293 K\*

\* v<sub>cal</sub> : fréquences calculées par la DFT, v<sub>obs</sub>: fréquences observées expérimentalement en IR (au dessus de 450 cm<sup>-1</sup>) et Raman à 293 K.

### 1.1.2. Vibrations hors du plan aromatique

Les mouvements hors du plan de la molécule sont définis par les coordonnées angulaires :  $\gamma_{Br}$  (ou  $\gamma_{Cl}$ ) sont pour les flexions hors du plan des  $C_{ar}-C_{ar}-C_{Br}$  (ou  $C_{ar}-C_{ar}-C_{Cl}$ ),  $\gamma_m$  sont pour les flexions hors du plan des  $C_{ar}-C_{ar}-C_{Me}$  et  $\tau_c$  sont pour les plissements du cycle aromatique des  $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$ . Les modes n° 19 et 21 calculés à 591 et 602  $cm^{-1}$  correspondent à la raie Raman située à 576  $cm^{-1}$ . La raie Raman située à 114  $cm^{-1}$  peut être attribuée aux modes n° 4 et 5 calculés à 121-128  $cm^{-1}$ . Les modes calculés à 138, 189, 340 et 735  $cm^{-1}$  ne sont pas observés. Des mesures spectroscopiques aux basses températures sont nécessaires pour permettre de voir tous les modes internes.

### 1.2. Attribution des modes de balancement, flexion, étirement et torsion des groupements méthyles

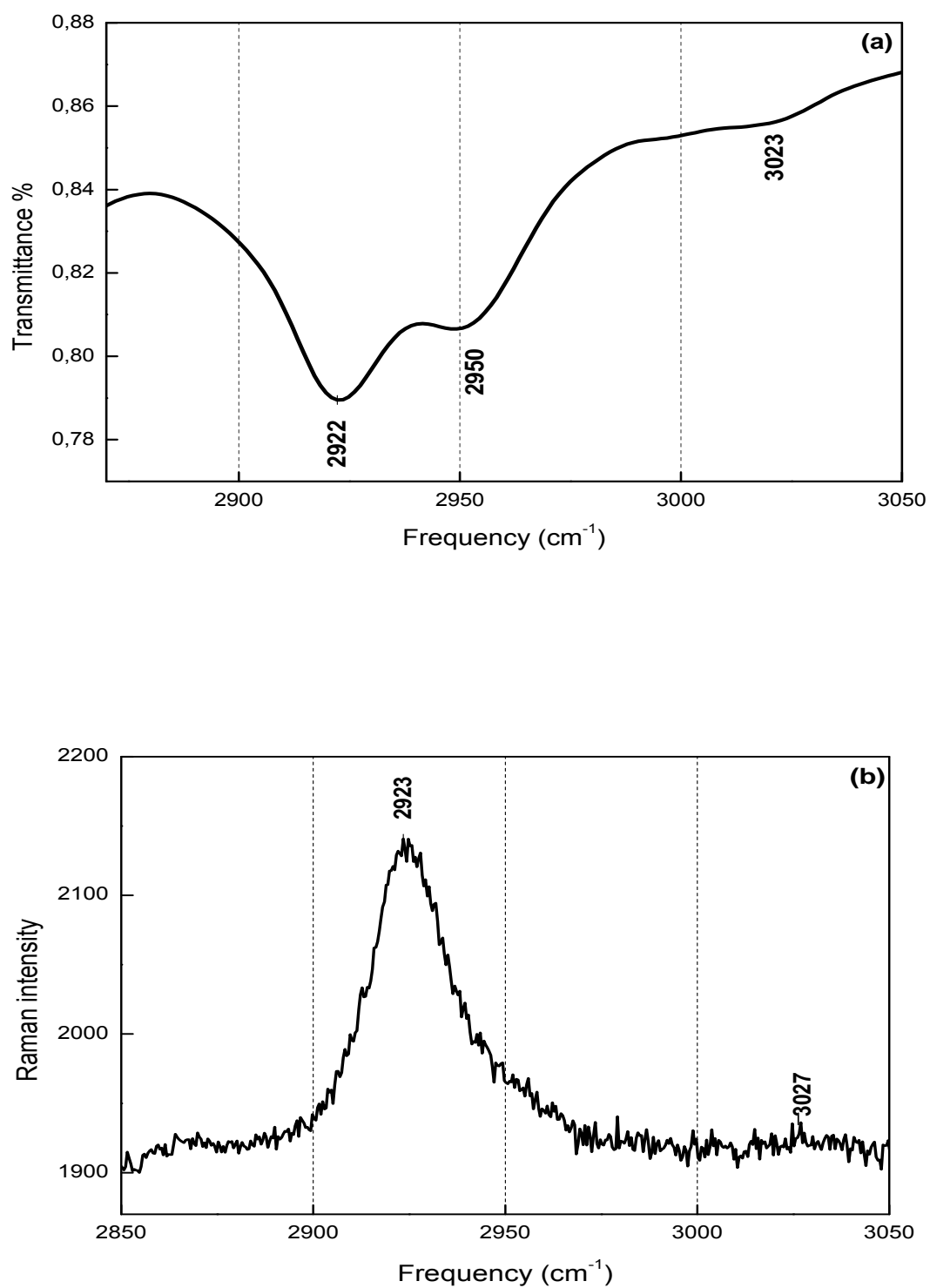
Le tableau 8.3 montre les 27 fréquences calculées des modes de vibration des méthyles ainsi les fréquences observées en IR et Raman. Dans la gamme de fréquences au dessous de 100  $cm^{-1}$ , les calculs prédits 3 modes de torsions des méthyles à 65.5, 70.7 et 82.2  $cm^{-1}$ .

Les modes de balancement sont situés proches de 1000  $cm^{-1}$ , ils sont au nombre de 6 (3 dans le plan et 3 hors du plan aromatique). Dans la figure 8.1, il existe une raie située à 1020  $cm^{-1}$  en IR et elle est très faible en Raman. Elle est attribuée aux modes n° 27, 29 et 32 aussi aux autres modes n° 28, 30 et 31. Les modes de flexion symétriques calculés dans la gamme 1418-1430  $cm^{-1}$  peuvent être attribués aux excitations intenses situées à 1374  $cm^{-1}$  en IR à 1384  $cm^{-1}$  en Raman. Les 6 autres modes asymétriques (3 dans le plan et 3 hors du plan) apparaissent comme une bande large et faible en intensité située à 1445  $cm^{-1}$  en IR, elle est très faible en Raman.

La figure 8.2 montre les modes d'étirement. Les trois modes d'étirement symétrique dans le plan n° 49, 50 et 51 correspondent à la bande située à 2923  $cm^{-1}$  en IR et 2923  $cm^{-1}$  en Raman. La bande IR située à 2950  $cm^{-1}$  est attribuée aux modes d'étirement n° 52, 53 et 54. Les modes d'étirement asymétriques calculés à 3213, 3218 et 3221  $cm^{-1}$  sont observés à 3023  $cm^{-1}$  en IR et 3027  $cm^{-1}$  en Raman. Des mesures spectroscopiques à basses températures permettront de voir tous les modes internes.

Symmetry	DFT, C <sub>1</sub>		IR			Raman 293 K			Main. Displ.
	n°	v <sub>cal</sub>	I <sub>cal</sub>	v <sub>obs</sub>	I <sub>obs</sub>	I <sub>cal</sub>	v <sub>obs</sub>	I <sub>obs</sub>	
A	1	65.5	0.01			0.1			
	2	70.5	0.00			0.4			φ''
	3	82.2	0.1			0.0			
	27	1042.2	13	1020		0.4	?		
	29	1051.4	2.1	1020		1.2	?		ρ'
	32	1062.8	3.1	1020		0.3	?		
	28	1049.0	5.5	1020		0.1	?		
	30	1052.8	0.0	1020?		1.1	?		ρ''
	31	1055.9	0.0	1020?	M	0.5	?	VW	
	38	1417.9	12	1374		9	1384		
	39	1423.4	40	1374		5.3	1384		θ'
	40	1429.7	22	1374	S	18	1384	M	
	41	1481.6	1.7	1445		0.5	1450		
	42	1488.9	23	1445		5.3	1450		η'
	44	1492.3	15	1445		11	1450		
	43	1489.3	17	1445		5	1450		
	45	1492.7	7.1	1445		7.5	1450		η''
	46	1498.2	71	1445	M	9	1450	VW	
	49	3092.0	9	2922		80	2923		
	50	3092.9	13	2922		96	2923		
	51	3093.2	3	2922	S	337	2923	VS	sS <sub>h</sub> '
	52	3163.2	5	2950		91	?		
	53	3163.5	7	2950		37	?		
	54	3164.2	5	2950	M	47	?	VW	aS <sub>h</sub> ''
	55	3218.4	5	3023		27	3026		
	56	3224.0	1.0	3023		3.3	3026		aS <sub>h</sub> '
	57	3224.6	10	3023	VW	67	3026	VW	

**Tableau 8.3.** Attributions des modes de vibration des groupements méthyles de DBCM. Comparaison entre les calculs de DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman à 293 K.



**Figure 8.2.** Modes d'étirement des groupements méthyles de DBCM à 293 K. (a) spectre d'absorption infrarouge d'une poudre. (b) spectre Raman d'un monocristal

## 2. Evolution des modes de vibration à 10 K

### 2.1 Attribution des modes de vibration du squelette

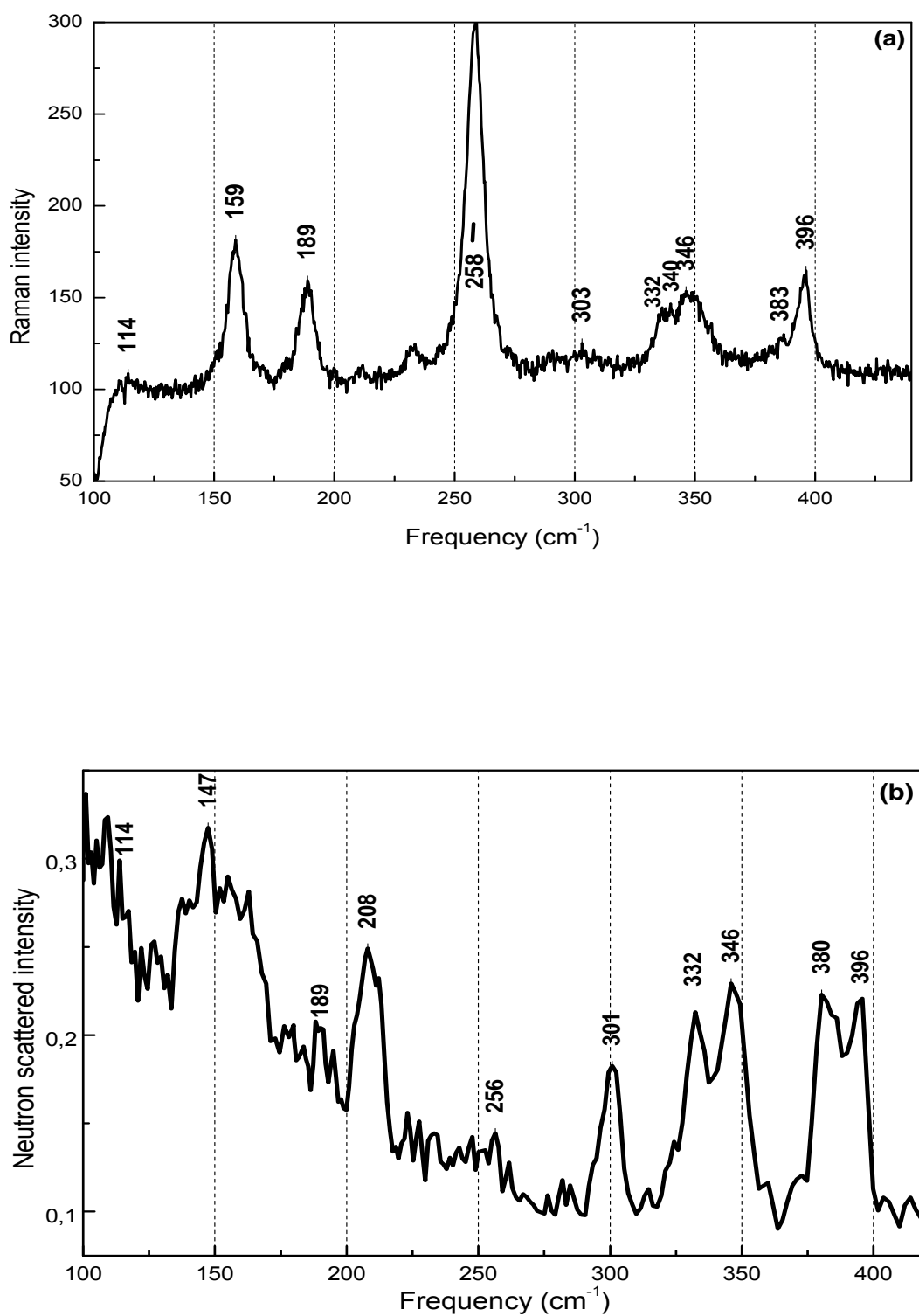
A basses températures, certaines raies deviennent plus intenses et plus fines. En même temps, d'autres raies s'éclatent et donnent lieu à de nouvelles raies. Ceci permet d'attribuer la majorité des raies observées aux modes de vibration calculés (figure 8.3 et 8.4). Le tableau 8.4 donne une comparaison entre les fréquences calculées et expérimentales et les principaux déplacements relatifs aux mouvements du squelette de DBCM.

#### 2.1.1. Vibrations dans le plan aromatique

Les modes de balancement des liaisons  $C_{ar}-Br$  ( $C_{ar}-Cl$ ) calculés à 158 et 190  $cm^{-1}$  apparaissent à 159 et 189  $cm^{-1}$  respectivement. Les modes d'étirement de ces liaisons sont observés à 647 et 683  $cm^{-1}$ . La raie Raman située à 332  $cm^{-1}$  est attribuée au mode calculé à 331  $cm^{-1}$  (n° 12). Les modes de balancement des liaisons  $C_{ar}-C_{Me}$  (n° 16 et 17) calculés à 372-400  $cm^{-1}$  sont observés à 383-395  $cm^{-1}$  (figure 8.3.a). Les raies très faibles situées à 303-346  $cm^{-1}$  sont attribuées aux modes de respiration du cycle aromatique (n° 11 et 14) calculés à 294-344  $cm^{-1}$ . Les modes d'étirement des liaisons  $C_{ar}-C_{Me}$  (n° 25 et 26) calculés à 989-994  $cm^{-1}$  ne sont pas éclatés et correspondent à la raie très faible Raman située à 959  $cm^{-1}$ . Les modes (n° 47 et 48) calculés à 1618-1621  $cm^{-1}$  apparaissent à 1546  $cm^{-1}$ . La raie située à 258  $cm^{-1}$  est attribuée au mode d'étirement en phase des liaisons  $C_{ar}-Br$  ( $C_{ar}-Cl$ ) calculé à 257  $cm^{-1}$ . Le mode d'étirement en phase des liaisons  $C_{ar}-C_{Me}$  calculé à 1418  $cm^{-1}$  correspond à la raie située à 1300  $cm^{-1}$ . La raie Raman située à 1064  $cm^{-1}$  est très probablement attribuée au mode n° 33 calculé à 1101  $cm^{-1}$  (figure 8.4.b). Le mode de respiration du cycle aromatique en face des groupements méthyles calculé à 583  $cm^{-1}$  (n°18) correspond à la raie Raman située à 565  $cm^{-1}$ . Le mode de balancement des liaisons  $C_{ar}-C_{Me}$  calculé à 596  $cm^{-1}$  apparaît à 576  $cm^{-1}$ . Il reste une ambiguïté pour les modes n° 34, 36 et 37. La figure 8.5 montre les mouvements dans le plan du squelette de DBCM ayant la symétrie  $C_1$  (dans chaque image, 3 lignes sont données respectivement numéro, principaux déplacements du mode et la fréquence calculée)

DFT, C <sub>1</sub>		IR	Raman			Neutron	Main displ
n°	v <sub>cal</sub>	I <sub>cal</sub>	v <sub>obs</sub>	I <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>	v <sub>obs</sub>	
Modes in Aromatic Plane							
10	257	0.4	258	6	S	256	Σ(S <sub>H</sub> )
12	331	1.5	332	0.1	M		Σ(β <sub>H</sub> )
18	583	0.1	568	24	M	573	Σ(α <sub>m</sub> )
20	596		576	0.8	VS		Σ(β <sub>m</sub> )
33	1101	4.1	1064	1.0	W		Σ(α <sub>H</sub> )
34	1322	0.8	?	1.0	?		Σ(t <sub>H</sub> -t <sub>m</sub> )
35	1418	0.1	1300	30	VS	1317	Σ(S <sub>m</sub> )
7	158	0.0	159	1.0	S	155	C(β <sub>H</sub> )
9	190	0.1	189	2.3	S	208	
11	294	2.1	303	1.6		301	C(α <sub>m</sub> )
14	344	3.0	346	3.0	-	346	
16	372	0.0	383	2		380	C(β <sub>m</sub> )
17	400	1.2	396	3.8	M	396	
22	672	24	647	1.5	W	652	C(S <sub>H</sub> )
23	708	32	683	1.0	W	689	
25	989	26	959	3	W	957	C(S <sub>m</sub> )
26	994	54		3.5			
36	1405	11	?	3	?		C(α <sub>H</sub> )
37	1412	24	?	6.5	?		
47	1618	13	1546	34	VS		C(t <sub>H</sub> -t <sub>m</sub> )
48	1621	12		38			
Modes out of Aromatic Plane							
6	138	2.0	?	0.3	?	147	Σ(γ <sub>m</sub> )
8	189	4	?	0.0	?	189	Σ(γ <sub>H</sub> )
24	735	0.2	704	0.2	VW	702	Σ(τ <sub>H</sub> -τ <sub>m</sub> )
4	121	0.2	114	2.0	M	114	C(γ <sub>m</sub> )
5	128	0.6	?	0.5	?	127	
13	340	0.0	338	0.2	M		C(γ <sub>H</sub> )
15	361	0.1	361	0.6	W	-	
19	591	0.0	590	3.0	W	590	C(τc)
21	602			1.2	VW		

**Tableau 8.4.** Attribution des modes de vibration du squelette de DBCM observés à 10 K



**Figure 8.3.** Spectres expérimentaux de DBCM dans la gamme 100-450  $\text{cm}^{-1}$ . (a) Spectre Raman d'un monocristal à 10 K. (b) Spectre INS d'une poudre à 14 K.

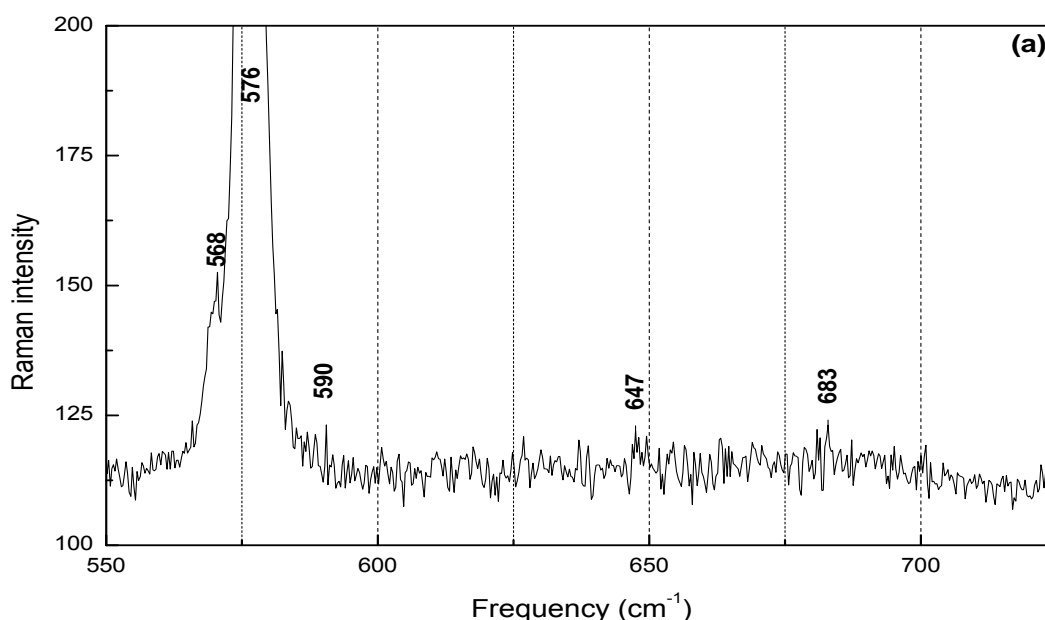


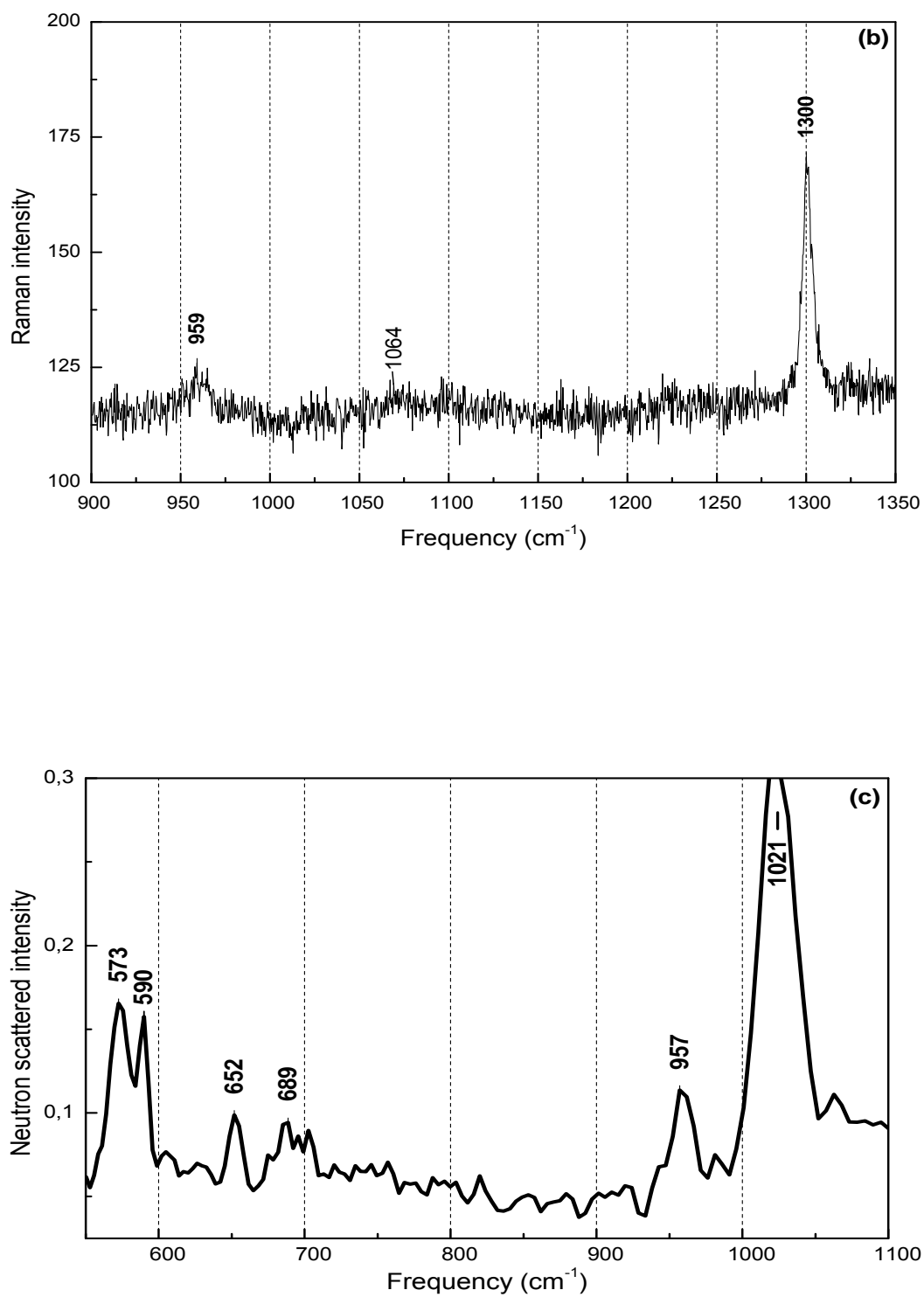
### 2.1.2. Vibrations hors du plan aromatique

La raie Raman située à  $114\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux modes de flexion calculés à  $121\text{ cm}^{-1}$  et  $128\text{ cm}^{-1}$ . Le mode de flexion hors du plan n° 13 correspond à la raie située à  $340\text{ cm}^{-1}$  (figure 8.3.a). Les modes de plissement n° 19 et 21 sont observés à  $590\text{ cm}^{-1}$  (figure 8.4.a). Les modes calculés à  $138$ ,  $189$  et  $361\text{ cm}^{-1}$  ne sont pas détectés. La figure 8.6 montre les mouvements hors du plan du squelette de DBCM ayant la symétrie  $C_1$  (dans chaque image, 2 lignes sont données respectivement numéro du mode et la fréquence calculée).

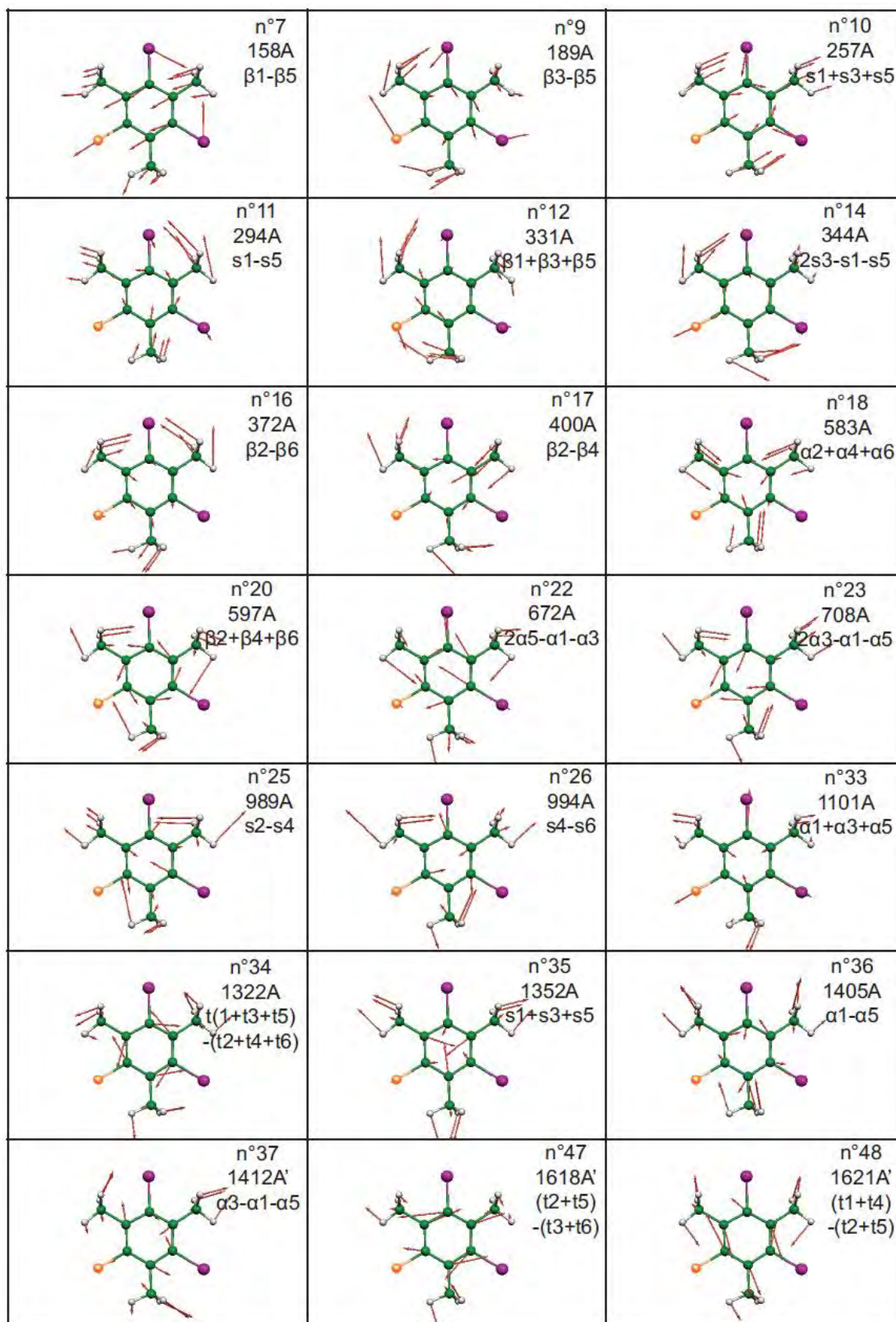
### 2.1.3. Diffusion inélastique des neutrons à 14 K

Les figures 8.3.b et 8.4.c montrent les spectres INS de DBCM à 14 K. Il existe un bon accord avec les spectres IR et Raman. En plus, les modes non détectés en Raman apparaissent dans les spectres INS. Le mode d'étirement dans le plan calculé à  $294\text{ cm}^{-1}$  (n° 11) apparaît à  $301\text{ cm}^{-1}$ . La raie très intense située à  $380\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de flexion dans le plan calculé à  $394\text{ cm}^{-1}$  (n° 16). Le mode de flexion hors du plan n° 8 est observé à  $189\text{ cm}^{-1}$ . Les raies situées à  $652$  et  $689\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes d'étirement des  $C_{\text{ar}}-\text{Br}$  ( $C_{\text{ar}}-\text{Cl}$ ) calculés à  $672$  et  $708\text{ cm}^{-1}$  (n° 22 et 23).

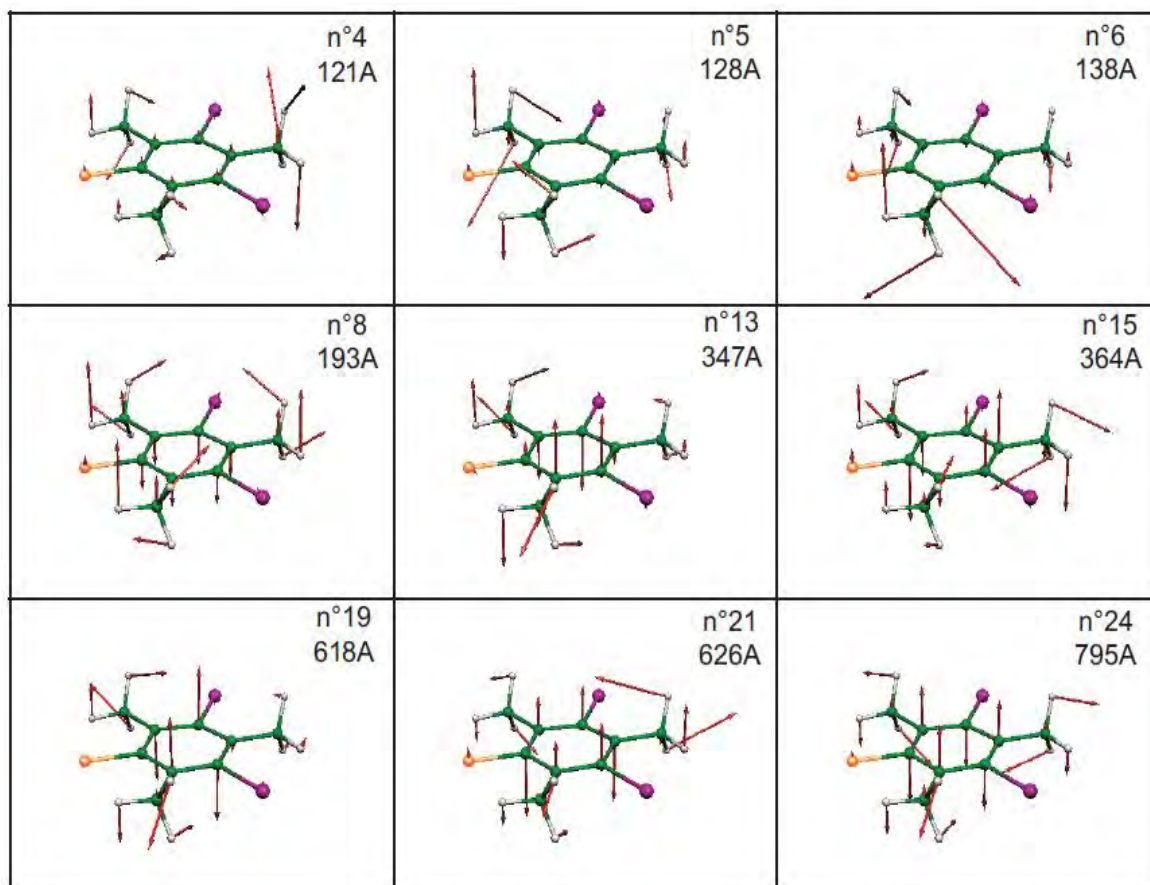




**Figure 8.4.** Spectres expérimentaux de DBCM dans la gamme 500-1350 cm<sup>-1</sup>. (a) et (b) Spectres Raman d'un monocristal à 10 K. (c) Spectre INS d'une poudre à 14 K.



**Figure 8.5.** Mouvements dans le plan aromatique du squelette de DBCM avec la symétrie  $C_1$



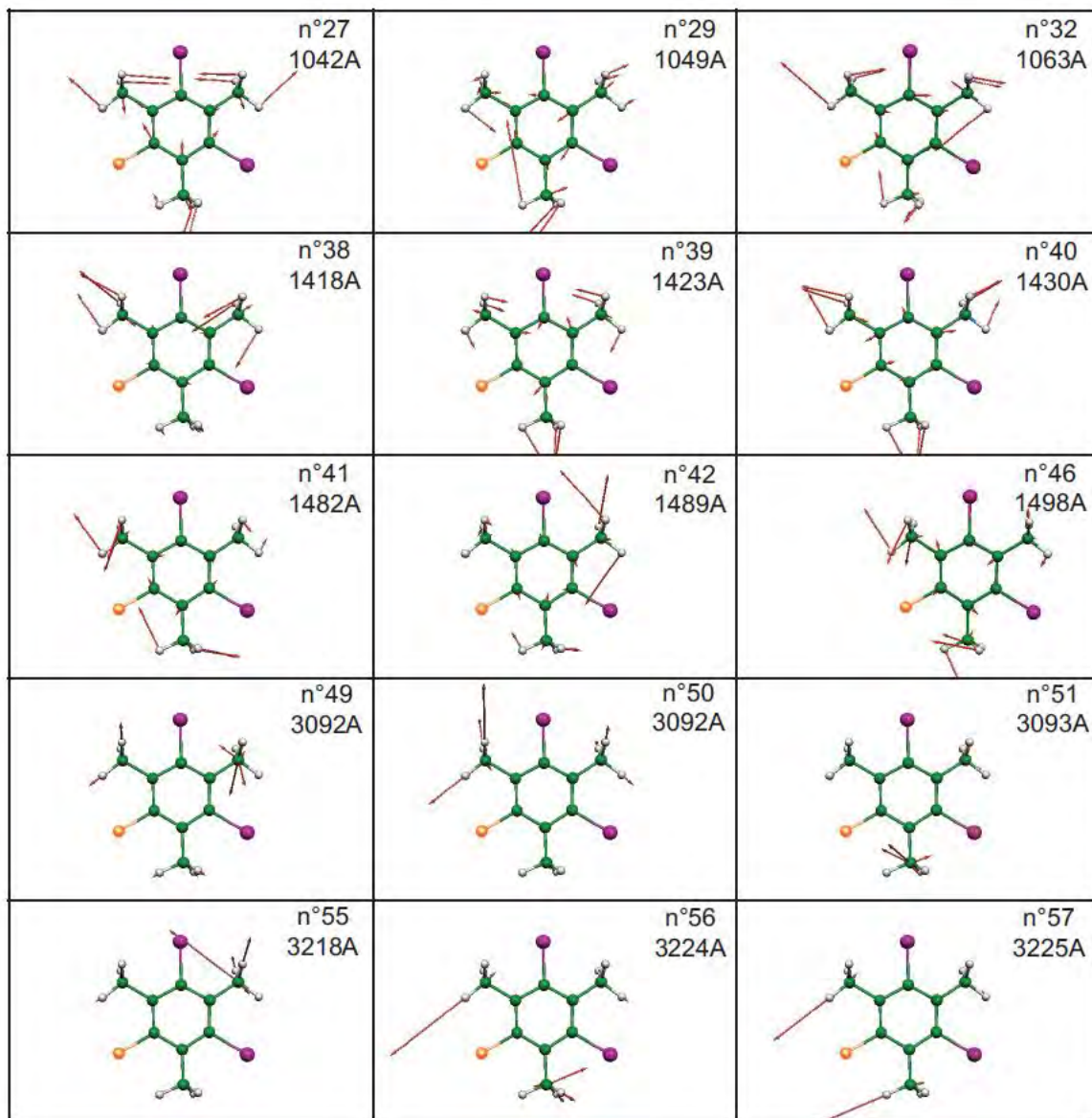
**Figure 8.6.** Mouvements hors du plan aromatique du squelette de DBCM avec la symétrie  $C_1$

## 2.2. Attribution des modes de balancement, flexion et étirement des groupements méthyles

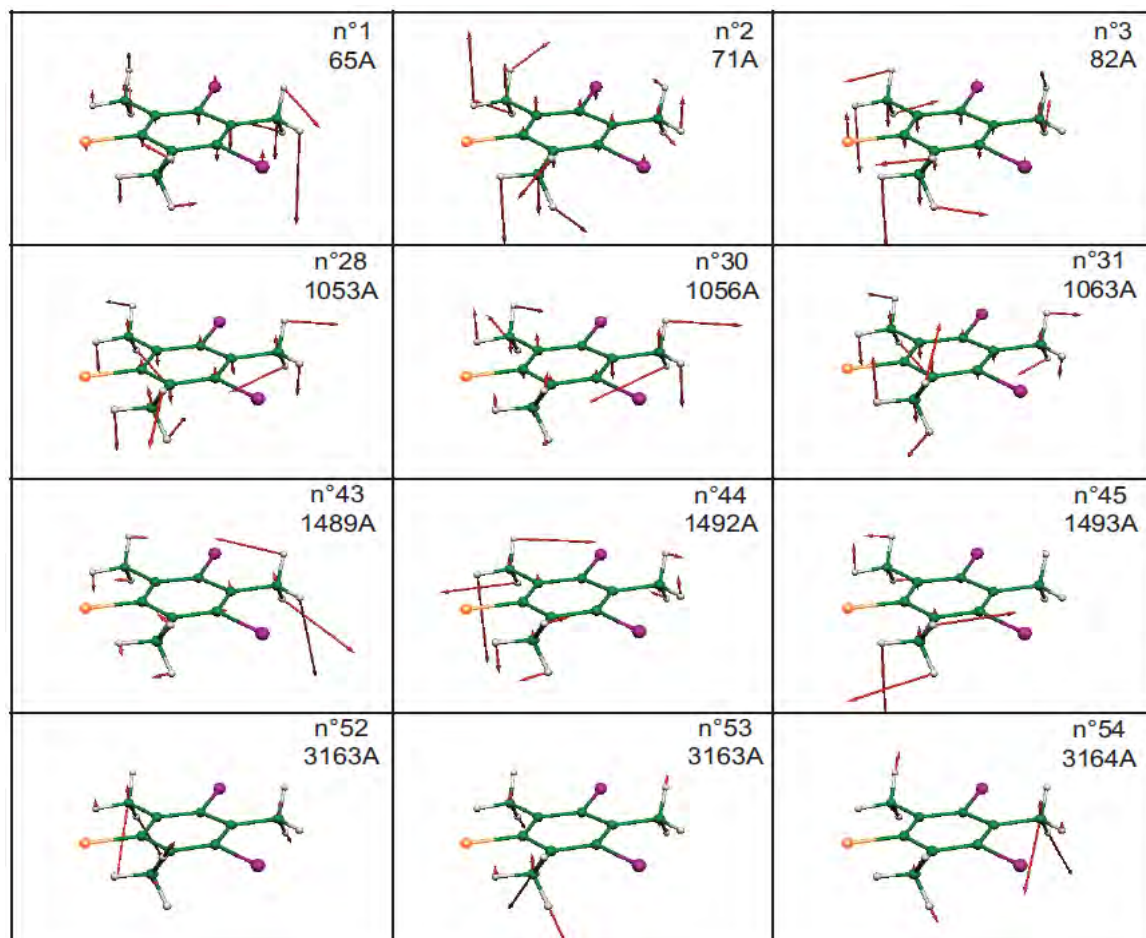
Les modes de balancement apparaissent comme une raie très faible située à  $1020\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre INS confirme cette attribution. Il donne une raie très intense située à  $1021\text{ cm}^{-1}$  (figure 8.4).

Les modes de flexion symétriques sont actifs seulement dans le plan, La raie la plus intense située à  $1386\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre Raman est attribuée à l'excitation calculée à  $1430\text{ cm}^{-1}$  et les modes calculés à  $1418\text{ cm}^{-1}$  et  $1423\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la raie située à  $1375\text{ cm}^{-1}$ . Les modes de flexion antisymétriques apparaissent comme une raie très faible située à  $1455\text{ cm}^{-1}$ . Les modes d'étirement ne sont pas éclatés, il n'y a pas de changement par rapport à la température ambiante.

Les figures 8.9 et 8.10 montrent les mouvements dans le plan et hors du plan des groupements méthyles de DBCM ayant la symétrie  $C_1$  (dans chaque image, 2 lignes sont données respectivement numéro du mode et la fréquence calculée).



**Figure 8.9.** Mouvements dans le plan aromatique des groupements méthyles de DBCM avec la symétrie  $C_1$



**Figure 8.10.** Mouvements hors du plan aromatique des groupements méthyles de DBCM avec la symétrie  $C_1$

### 3. Conclusion

L'étude spectroscopique des modes internes de DBCM est réalisée en faisant une comparaison entre les spectres expérimentaux (IR et Raman) et les calculs de DFT. Ces derniers donnent une conformation stable en utilisant la fonctionnelle MPWP1W91 avec la base LANL2DZ (d,p) et en supposant la symétrie  $C_1$ . A température ambiante, les fréquences des spectres expérimentaux et celles trouvées par les calculs de DFT sont en bon accord. Des mesures spectroscopiques, en particulier Raman à basse température (10 K) montrent l'apparition de nouvelles raies. Ceci est dû à la diminution de l'agitation thermique.



## REFERENCES

- [1] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts, Wiley, Chichester, (2001).
- [2] E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, Molecular Vibrations, Mc Graw Hill, (1955).
- [3] P. Pulay, W. Meyer, J. Mol. Spectrosc. **40**, 59 (1971).
- [4] J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel, J.S. Binkley, Int. J. Quantum Chem. Symp. **13**, 225 (1979).
- [5] P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J.E. Boggs, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7037 (1983).
- [6] G. Fogarasi, P. Pulay, in: J.R. Durig (Ed.), Vibrational Spectra and Structure **14**, 125 Elsevier, Amsterdam, (1985).
- [7] P. Pulay, G. Fogarasi, X. Zhou, P.W. Taylor, Vib. Spectrosc. **1**, 159 (1990).
- [8] G. Fogarasi, X. Zhou, P.W. Taylor, P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. **114**, 8191 (1992).
- [9] P. Pulay, Application of Electronic Structure Theory, Modern Theoretical Chemistry, Plenum, in: H.F. Schaefer III (Ed.) **4**, 153 New York (1997).
- [10] A.P. Scott, L. Radom, J. Phys. Chem. **100**, 16502 (1996).
- [11] P. Pulay, J. Mol. Struct. **347**, 293 (1995).
- [12] P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J.E. Boggs, A. Vargha, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7037 (1983).
- [13] G. Rauhut, P. Pulay, J. Phys. Chem. **99**, 3093 (1995).
- [14] J. Baker, A.A. Jarzecki, P. Pulay, J. Phys. Chem. A **102**, 1412 (1998).
- [15] Y.N. Panchenko, J. Mol. Struct. **567**, 217 (2001).
- [16] Y.N. Panchenko, G.R. De Mare, J. Mol. Struct. **611**, 147 (2002).
- [17] M. Prager, A. Heidemann, Chem. Rev. **97**, 2933 (1997).
- [18] J. Meinnel, W. Hausler, M. Mani, M. Tazi, M. Nusimovici, M. Sanquer, B. Wyncke, A. Heidemann, C.J. Carlile, J. Tomkinson, B. Heinnion, Physica B **180**, 181(1992).
- [19] J. Meinnel, B. Hennion, M. Mani, B. Wyncke, C.J. Carlile, Physica B **213**, 649 (1995).
- [20] J. Meinnel, C.J. Carlile, K.S. Knight, J. Godard, Physica B **226**, 238 (1996).
- [21] M. Plazanet, M.R. Johnson, A. Cousson, J. Meinnel, H.P. Trommsdorff, Chem. Phys. **285**, 299 (2002).
- [22] A. Del Rio, A. Boucekkine, J. Meinnel, J. Comput. Chem. **24**, 2093 (2003)
- [23] J. Meinnel, H. Grimm, O. Hernandez, E. Jansen, Physica B **350**, 459 (2004).

- [24] D.A. Dolson, K.W. Holtzclaw, D.B. Moss, C.S. Parmenter, J. Phys. Chem. **84**, 1119 (1986).
- [25] Z.Q. Zhao, C.S. Parmenter, D.B. Moss, A.J. Bradley, A.E. Knight, K.G. Owens, J. Chem. Phys. **96**, 6362 (1992).
- [26] J. Meinnel, M. Mani, M. Nusimovici, C. Carlile, A. Heidemann, B. Hennion, R. Carrié, B. Wyncke, M. Sanquer, F. Tonnard, Physica B **202**, 293 (1994).
- [27] J. Meinnel, M. Mani, A. Cousson, F. Boudjada, W. Paulus, M. Johnson, Chem. Phys. **261**, 165 (2000).
- [28] F. Boudjada, J. Meinnel, A. Cousson, W. Paulus, M. Mani, M. Sanquer, Neutron and Num. Methods A.I.P. CP **479**, 217 (1999).
- [29] F. Boudjada, Thèse de doctorat, Université de Rennes, France, (1999).
- [30] J. Meinnel, A. Cousson, F. Boudjada, M. Plazanet, M. Mani, J. Low Temp. Phys. **122**, 257 (2001).
- [31] A. Boudjada, Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algerie (2000).
- [32] A. Boudjada, J. Meinnel, A. Boucekkine, O. Hernandez, M.T.J. Fernandez-Dhiaz, Phys. Chem. **117**, 10173 (2002).
- [33] J.Meinnel, A.Boudjada, A.Boucekkine, F.Boudjada, A.Moreac, S.F.Parker, J.Phys. Chem. **112**, 11124 (2008).
- [34] R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford, New York (1989).
- [35] R.O. Jones, O. Gunnarson, Rev. Mol. Phys. **61**, 689 (1989).
- [36] T. Ziegler, Chem. Rev. **91**, 651 (1991).
- [37] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [38] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, A.M. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Jr. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 98, revision A.5; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA (1998).

- [39] J.P. Perdew, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [40] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).
- [41] F.A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, Wiley Interscience, New York, (1971).
- [42] E.B. Wilson, J. C. Decius, P.C. Cross, Molecular Vibrations, Mc Graw-Hill, (1955).
- [43] G. Varsanyi, Vibrational Spectra of Benzene Derivatives, Academic Press, (1969).
- [44] G. Varsanyi, Assignement for Vibrational Spectra of 200 Benzene Derivatives, Adam Higler, London, (1974).

## *CONCLUSION GENERALE*

Les benzènes polysubstitués sont une classe importante des composés organiques qui ont été objet de vastes études expérimentales et théoriques ; parmi eux, on considère les halogénomésitylènes. L'intérêt essentiel que présentent ces derniers est "l'effet tunnel".

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des trihalogénomésitylènes afin d'étendre les travaux antérieurs réalisés par notre équipe. Nous avons concentré notre travail sur le tribromomésitylène (TBM) vu la haute symétrie de la molécule qui pourrait être  $D_{3h}$  lorsqu'on considère les groupements  $CH_3$  comme des entités globales et qui est  $C_{3h}$  (pour une molécule isolée) en tenant compte des groupements méthyles et sur deux autres composés de type  $C_9H_9X_2Y$  ; en particulier le 1,3-dibromo,5-iodomésitylène (DBIM) et le 1,3-dibromo,5-chloromésitylène (DBCM). Les symétries de ces deux derniers pour une molécule isolée (les atomes d'hydrogène ne sont pas pris en considération) décroissent de  $D_{3h}$  vers  $C_{2v}$ .

Par diffraction des RX, à l'état cristallin, les composés de DBIM et de DBCM présentent un désordre. Ce désordre, de type rotationnel selon des mesures de RMN correspond à la réorientation des molécules par des sauts de  $2n\pi/6$  dans leurs plans, à des fréquences de l'ordre des MHz. Ce nouveau comportement est révélé pour la première fois par diffraction de la symétrie moléculaire  $C_{2v}$ . Dans le composé de DBIM, le désordre correspond à des réorientations de  $2\pi/3$  de la molécule entre trois sites discernables conduisant au chevauchement apparent des atomes de Br et de I selon un rapport de 0.66 : 0.33 à la température ambiante et des rapports différents à 90 K. La molécule est donc considérée avoir approximativement une symétrie  $D_{3h}$  (sans tenir compte des atomes d'hydrogènes). Les méthodes de calculs de DFT montrent en utilisant la fonctionnelle MPWP1W91 avec la base LanL2DZ(d,p) que la conformation la plus stable de la molécule isolée présente une symétrie  $C_s$ .

Dans le composé de DBCM, à température ambiante, l'empilement des molécules présente un désordre réorientationnel de  $2\pi/6$  entre six positions discernables, conduisant au chevauchement apparent entre les atomes de C, Br et Cl selon un rapport de 0.50 : 0.33 : 0.17. Tandis qu'à 100 K, la molécule présente un désordre réorientationnel dans son plan de  $2\pi/3$  entre trois positions discernables, conduisant au chevauchement apparent des atomes de Br et de Cl dans des rapports différents. La molécule est donc considéré avoir une symétrie  $D_{6h}$  à température ambiante et une symétrie  $D_{3h}$  à 100 K (sans tenir compte des atomes d'hydrogènes). Les méthodes de calculs de DFT montre en utilisant la fonctionnelle

MPWP1W91 avec la base LanL2DZ(d,p) que la conformation la plus stable de la molécule isolée présente une symétrie  $C_1$ .

Nous avons étudié les modes internes du tribromomésitylène (TBM). Pour cela, nous nous sommes servis à des mesures spectroscopiques Raman et infrarouge à température ambiante. Les attributions ont été basées sur les résultats des calculs de DFT en utilisant la fonctionnelle MPWP1W91 avec la base LanL2DZ(d,p) et en supposant la symétrie  $C_{3h}$ . La différence entre les calculs théoriques et les données expérimentales est moins de 3% pour les modes de vibrations du squelette. A cause de l'approximation harmonique du potentiel utilisé dans les calculs de DFT, les fréquences des modes de vibrations des groupements méthyles sont plus grandes que celles trouvées expérimentalement. En plus, les spectres expérimentaux montrent des bandes larges pour les groupements méthyles. Ceux-ci nous ont poussés de faire des mesures spectroscopiques Raman, IR et INS à basses températures afin de diminuer les effets de l'agitation thermique. Elles montrent l'apparition de nouvelles raies. Les attributions ont été basées sur des nouveaux calculs de DFT en supposant la symétrie  $C_s$ . Les modes dégénérés  $E'$  et  $E''$  se splittent et deviennent  $A'$  et  $A''$ . Les résultats expérimentaux, en particulier le spectre Raman montrent un très bon accord avec les calculs de DFT. A part deux fréquences, Toutes les fréquences du squelette sont détectées en supposant la symétrie  $C_s$ . Pour les méthyles, la plupart des fréquences observées sont attribuées sauf pour les modes de rotation qui sont situées dans la gamme de fréquences faibles où elles se chevauchent avec les modes du réseau.

Nous avons étudié les modes de vibrations internes des composés de DBIM et de DBCM très proches de TBM. Nous nous sommes servis à des mesures spectroscopiques Raman, IR et INS. Comme pour le TBM, les attributions ont été basées sur les résultats des calculs de DFT en utilisant la fonctionnelle MPWP1W91 avec la base LanL2DZ (d,p) et en supposant la symétrie  $C_s$  pour le DBIM et  $C_1$  pour le DBCM.

A la différence de TBM, la plupart des fréquences dans le composé de DBIM, apparaissent à la température ambiante. Cela est dû en fait que la symétrie  $C_{3h}$  dans TBM décroît vers  $C_s$  dans DBIM. Par conséquent, tous les modes dégénérés  $E'$  et  $E''$  se splittent et deviennent des modes  $A'$  et  $A''$ . Les résultats expérimentaux, en particulier Raman montrent un très bon accord avec les calculs de DFT. A part deux fréquences, toutes les fréquences du squelette sont détectées. Pour les méthyles, toutes les fréquences observées sont attribuées aux

fréquences calculées sauf pour les modes de rotation qui sont situées dans la gamme de fréquences faibles où elles se chevauchent avec les modes du réseau.

Pour le composé de DBCM, les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les calculs de DFT pour les fréquences du squelette. Des mesures spectroscopiques à basse température ont permis l'apparition de nouvelles raies. Ceci est dû principalement à la diminution de l'agitation thermique.

## ABSTRACT

Within the framework of this thesis, we have focused our interest in the structural and spectroscopic of trihalogenomesitylene TBM, DBIM and DBCM.

By X-rays diffraction, we have revealed that the molecular symmetry  $C_{2v}$  compounds DBIM and DBCM present a disorder. This disorder, according to the type rotational NMR measurements, corresponds to the reorientation of the molecules by jumps of  $2\pi/6$  within their plane. In DBIM, it corresponds to reorientation of the molecules by jumps of  $2\pi/3$  between three discernable locations, inducing the apparent overlap between the Br and I atoms. In DBCM, at room temperature, the molecule presents a rotational disorder of the molecules by jumps of  $2\pi/6$  between six discernable locations, inducing the apparent overlap between the C, Br and Cl atoms. Whereas at 100 K, it present a rotational disorder by jumps of  $2\pi/3$  between three discernable locations, inducing the apparent overlap of atoms Br and Cl.

We have studied the internal modes of the three compounds TBM, DBCM and DBIM. In the TBM, Raman and infrared spectroscopic measurements at room temperature have shown a good agreement with the results of DFT calculations using the functional MPWP1W91 with LanL2DZ (d, p) basis set and assuming symmetry  $C_{3h}$  for vibration modes of skeletal. Raman, IR and INS spectroscopic measurements at low temperature were necessary in order to reduce the effects of thermal agitation. The experimental results, in particular the Raman spectra show a very good agreement with DFT calculations. Except for two frequencies, all frequencies are detected for skeletal vibrations. For Methyl, most of the observed frequencies are assigned except for rotation modes which are located in the low frequency range where they overlap with the lattice modes. In DBIM, we could assign most frequencies at room temperature, assuming symmetry  $C_s$ . The experimental results, in particular Raman show a very good agreement with DFT calculations. In DBCM, the experimental results are consistent with the DFT calculations for vibration modes of skeletal. Spectroscopic measurements at low temperature have enabled the appearance of new lines. This is mainly due to the decrease of thermal agitation.

**Keywords:** Trihalogenomesitylenes, X-ray diffraction, Disorder, Raman scattering, Inelastic neutron scattering, Theory of density functional (DFT).



## لمخص

في إطار هذه الأطروحة اهتمامنا بالدراسة البنيوية والطيفية لثريهالوجينومزيثيان DBIM، TBM و DBCM.

بواسطة انعراج الأشعة السينية ، وجدنا أن المركبين DBIM و DBCM واللذان يملكان تناظر  $C_{2v}$  يشكلان عدم انتظام. هذا الاضطراب هو من النوع الدوراني وفقا لقياسات RMN، يتوافق مع إعادة توجيه الجزيئات بقفزات تقدر بـ  $2n\pi/6$  في مستويها. في DBIM هو يتوافق مع إعادة توجيه الجزيء بقفزات تقدر بـ  $2\pi/3$  بين ثلاثة وضعيات قابلة للتمييز ، مما يؤدي إلى تداخل واضح لذرات Br و I. في DBIM، عند درجة حرارة الغرفة، يتوافق عدم الانتظام مع إعادة توجيه الجزيء بقفزات تقدر بـ  $2\pi/6$  بين ستة وضعيات قابلة للتمييز ، مما يؤدي إلى تداخل واضح لذرات C، Br و Cl. بينما عند 100 كلفن، فإنه يتوافق مع إعادة توجيه الجزيء بقفزات تقدر بـ  $2\pi/3$  بين ثلاثة وضعيات قابلة للتمييز ، مما يؤدي إلى تداخل واضح لذرات Br و Cl.

قمنا بدراسة الأنماط الداخلية للمركبات الثلاثة DBIM، TBM و DBCM. في TBM، القياسات الطيفية رامان و الأشعة تحت الحمراء عند درجة حرارة الغرفة تظهر اتفاق جيد مع حسابات نظرية وظيفية الكثافة DFT و ذلك باستعمال الوظيفة WPM1WP91 و القاعدة LanL2DZ(d,p) و هذا بافتراض التناظر  $C_{3h}$  للأنماط الاهتزازية الخاصة بالهيكل. القياسات الطيفية رامان ، الأشعة تحت الحمراء و INS عند درجة حرارة منخفضة كانت جد مهمة وذلك من أجل تخفيض مفعول الارتجاج الحراري. النتائج التجريبية، وخاصة قياسات رمان تبين اتفاق جيد مع الحسابات DFT بافتراض التناظر  $C_s$ . باستثناء ترددين، فإن جميع الترددات الخاصة بالهيكل تم الكشف عنها. بالنسبة للميثيل، تم تصوير معظم الترددات باستثناء بعض الأنماط الدوارانية التي توجد داخل مجال الترددات الضعيفة أو التي تتداخل مع أنماط الشبكة. في المركب DBIM، عند درجة حرارة الغرفة، تمكنا من تصوير أغلب الترددات و هذا باستخدام التناظر  $C_s$ . النتائج التجريبية، و خاصة قياسات رمان تتوافق مع الحسابات DFT. في المركب DBCM، النتائج التجريبية تتطابق مع حسابات DFT و هذا بافتراض التناظر  $C_1$  للأنماط الاهتزازية الخاصة بالهيكل. القياسات الطيفية عند درجة حرارة منخفضة سمحت بظهور خطوط جديدة. هذا يرجع أساسا إلى انخفاض مفعول الارتجاج الحراري.

**الكلمات المفتاحية:** ثريهالوجينومزيثيان، إنعراج الأشعة السينية ، عدم انتظام ، تشتت رامان، تشتت غير مرئي للنيترونات، طريقة نظرية وظيفية الكثافة (DFT)

## RESUME

Dans le cadre de cette thèse, nous avons porté notre intérêt à l'étude structurale et spectroscopique des trihalogénomésitylènes TBM, DBIM et DBCM.

Par diffraction des RX, nous avons révélé que les composés de DBIM et de DBCM de symétrie moléculaire  $C_{2v}$  présentent un désordre. Ce désordre, de type rotationnel selon les mesures de RMN, correspond à la réorientation des molécules par des sauts de  $2\pi/6$  dans leur plan. Dans le DBIM, il correspond à une réorientation de la molécule par des sauts de  $2\pi/3$  entre trois positions discernables, conduisant au chevauchement apparent des atomes de Br et de I. Dans le DBCM, à température ambiante, Le désordre correspond à une réorientation de la molécule par des sauts de  $2\pi/6$  entre six positions discernables, conduisant au chevauchement entre les atomes de C, Br et Cl. Tandis qu'à 100 K, il correspond à une réorientation par des sauts de  $2\pi/3$  entre trois positions discernables, conduisant au chevauchement apparent des atomes de Br et de Cl.

Nous avons étudié les modes internes de trois composés TBM, DBIM et DBCM. Dans le TBM, les mesures spectroscopiques Raman et infrarouge à température ambiante montrent un bon accord avec les calculs de DFT en utilisant la fonctionnelle MPWP1W91 avec la base LanL2DZ(d,p) et en supposant la symétrie  $C_{3h}$  pour les modes de vibration du squelette. Des mesures spectroscopiques Raman, IR et INS à basse température ont été nécessaires afin de diminuer les effets de l'agitation thermique. Les résultats expérimentaux, en particulier Raman montrent un bon agrément avec les calculs de DFT en supposant la symétrie  $C_s$ . A part deux fréquences, toutes les fréquences du squelette sont détectées. Pour les méthyles, la plupart des fréquences observées sont attribuées sauf pour les modes de rotation qui sont situées dans la gamme de fréquences faibles où elles se chevauchent avec les modes du réseau. Dans le DBIM, à température ambiante, nous avons pu attribuer la majorité des fréquences en utilisant la symétrie  $C_s$ . Les résultats expérimentaux, en particulier Raman montrent un très bon accord avec les calculs de DFT. Dans le DBCM, les résultats expérimentaux se concordent avec les calculs de DFT en supposant la symétrie  $C_1$  pour les modes de vibration du squelette. Des mesures spectroscopiques à basse température ont permis l'apparition de nouvelles raies. Ceci est dû principalement à la diminution de l'agitation thermique.

**Mots clés :** Trihalogénomésitylènes, Diffraction X, désordre, Diffusion Raman, diffusion inélastique des neutrons, Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).