



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



UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI-CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de doctorat 3^{ème} cycle (LMD) en Physique

SPECIALITE

Nanomatériaux et matériaux avancés

THÈME



**Structure et spectroscopie (IR, Raman et neutron)
des molécules aromatiques encagées dans des
dérivés de triazines**



PAR

***Meriem* MEDJANI**

Soutenue le : 11/07/2018 devant le jury

Président	Boubekeur BOUDINE	Pr. Université frères Mentouri-Constantine 1
Directeur de Thèse	Ali BOUDJADA	Pr. Université frères Mentouri-Constantine 1
Examineur	Chaouki BOUDAREN	Pr. Université frères Mentouri-Constantine 1
Examineur	Mourad ZAABAT	Pr. Université Larbi Ben M'hidi Oum Bouaghi

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

UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI-CONSTANTINE 1
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de doctorat 3^{ème} cycle (LMD) en Physique

SPECIALITE

Nanomatériaux et matériaux avancés

THÈME



**Structure et spectroscopie (IR, Raman et neutron)
des molécules aromatiques encagées dans des
dérivés de triazines**



PAR

***Meriem* MEDJANI**

Soutenue le : 11/07/2018 devant le jury

Président	Boubekeur BOUDINE	Pr. Université frères Mentouri-Constantine 1
Directeur de Thèse	Ali BOUDJADA	Pr. Université frères Mentouri-Constantine 1
Examineur	Chaouki BOUDAREN	Pr. Université frères Mentouri-Constantine 1
Examineur	Mourad ZAABAT	Pr. Université Larbi Ben M'hidi Oum Bouaghi

“La chance ne sourit qu'aux esprits bien préparés.”

LOUIS PASTEUR, 1822-1895

Remerciements

La fameuse page des remerciements. On y pense beaucoup pendant la rédaction, mais il y a beaucoup de travail avant d'y arriver. C'est enfin le moment d'exprimer ma gratitude envers toutes celles et tous ceux qui ont contribué à ce travail, qui m'ont aidée ou soutenue pendant ces quelques années qui sont passées si rapidement. Mais je souhaite aussi remercier certaines personnes sans qui je ne serai jamais arrivée jusqu'ici.

Je remercie avant tout **DIEU** |الله| le tout puissant de sa grade infinie pour moi, pour la volonté, la santé et la puissance qu'il m'a données durant toutes ces longues années d'étude et de travail pour que je puisse arriver à ce stade.

Cette thèse de doctorat a été réalisée au sein du Laboratoire de cristallographie de l'Université frères Mentouri Constantine 1 en collaboration avec l'université de Rennes 1. Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, le Professeur **Ali BOUDJADA** au cours de ces trois années, m'a offert l'opportunité de travailler sur un projet scientifique intéressant et stimulant, pour m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions. Sa disponibilité, sa gentillesse, son expérience et ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude à monsieur le Professeur émérite **Jean MEINNEL** de l'Université de Rennes 1 pour son soutien scientifique mélangé avec une amitié et un humanisme d'une excellente qualité. Je lui dois beaucoup dans la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à **Boubekur BOUDINE** Professeur à l'Université Frères Mentouri – Constantine 1 pour avoir accepté de présider le jury. Veuillez trouver, cher professeur, le témoignage de ma grande reconnaissance et de mon profond respect.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur **Chaouki BOUDAREN** professeur à l'université Frères Mentouri – Constantine 1 et Monsieur **Mourad ZAABAT** professeur à l'Université Larbi Ben Mhidi Oum El Baouaghi pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je ne saurais omettre dans mes remerciements, toutes les personnes qui ont participé à ce travail : Olivier Jeannin pour la DRX et la synthèse, Alain Moréac pour les spectres Raman, Frédéric Barriere pour les calculs de DFT de l'université de Rennes 1, Zack Evencen de Heinz Maie-Leibnitz Zentrum Lichtenbergstr. Garching en Allemagne et Jacques Olivier de l'institut Laue-Langevin Grenoble France pour l'INS.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Ministère de l'Enseignement Supérieur Algérien pour son soutien financier.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à mes enseignants S. BOUDJADAR, M.SEBAIS, O.HALIMI, A.BOULTIF et Z.OUILI professeurs à l'université Frères Mentouri – Constantine 1 ainsi que Madame B.ANAK maitre de conférences à l'école normal supérieur Constantine.

L'aboutissement d'une thèse ne peut se faire sans le soutien de mes amis et collègues de laboratoire de cristallographie : Dr Ouarda Brihi, Dr Noudjoud Hamdouni, Monsieur Mohamed Medjroubi, Dr Hazem Bouraoui, Melle Wissem Zemamouche et Monsieur Fayçal Saidi ingénieur du laboratoire de Cristallographie ainsi mes amies Meryem Lehbili et Dallel Benelarbi pour l'aide qui m'ont apportées au cours de ce travail.

Un immense merci à toute ma famille en particulier ma chère mère et ma chère sœur Meroua et tous mes amis pour avoir toujours cru en moi et avoir été à mes côtés dans mes déceptions et mes joies et un spécial merci à mon premier enseignant de physique Mr. Omar KOURI. A travers ce manuscrit, je tiens également à les remercier de m'avoir supportée tout au long de cette thèse. Et je continue d'apprécier leur chaleureuse présence à mes côtés.

Un grand merci aussi à tous ceux qui ont contribué de près comme de loin au bon déroulement de cette thèse...

Liste des figures

Figure I.1 :	Schéma de principe de la diffraction des rayons X	7
Figure I.2 :	Principe de la diffraction des RX sur monocristal	9
Figure I.3 :	Comment Choisir et manipuler le monocristal	10
Figure I.4 :	Représentation du diffractomètre automatique à 4-Cercles Xcalibur, laboratoire de cristallographie université frères Mentouri Constantine 1	15
Figure I.5 :	Goniomètre du Kappa CCD	15
Figure I.6 :	Le domaine de l'infrarouge	17
Figure I.7 :	Spectrophotomètre Infrarouge (Faculté des sciences exactes, laboratoire de cristallographie université des frères Mentouri Constantine	18
Figure I.8 :	Montage optique d'un spectromètre à transformateur de Fourier (TF)	19
Figure I.9 :	Processus de diffusion Raman	22
Figure I.10 :	Spectrophotomètre μ -Raman (Faculté des sciences exactes, laboratoire de Cristallographie, Université Constantine 1	23
Figure I.11 :	Représentation schématique du montage de diffusion Raman	23
Figure II.1 :	Couleurs adaptées à d_{norm} dans la surface de Hirshfeld	44
Figure IV.1 :	Conformation moléculaire de la molécule du 4,6-dichloro-5- methylpyrimidine (4,6dC5MP) à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de présence probabilité	60
Figure IV.2 :	(a), (b) et (c) la maille du 4,6-dichloro-5-methylpyrimidine suivant les directions : [100] l'axe a, [010] l'axe b, [001] l'axe c à 293 K	64
Figure IV.3 :	Projection de la structure moléculaire du 4,6-dichloro-5- methylpyrimidine (4,6dC5MP) selon la direction:(a) [100], (b) [010] et (c) [001]	65
Figure IV.4 :	Les interactions intermoléculaires de la molécule du (4,6dC5MP) entourée par trois molécules avec les plus courtes distances de contact	66
Figure IV.5 :	(a), (b) Vue de la surface de Hirshfeld illustrée sur d_{norm} et (c) représente le potentiel électrostatique	69
Figure IV.6 :	L'environnement moléculaire de la surface de Hirshfeld de l'unité asymétrique échelle de couleur entre -2.0944 eV au (bleu) 28.3968 eV au (rouge).	70

Figure IV.7 :	La surface de Hirshfeld représente Shape index	70
Figure IV.8 :	Les empreintes digitales bidimensionnelles pour (4,6dC5MP): (a) toutes les interactions sont délimitées, (b) C...H/H...C, (c) Cl...H/H...Cl (mode de représentation dnorm et de), (d) N.....H/H...N, (e) Cl.....Cl	72
Figure IV.9 :	Illustration du spectre expérimental IR de (4,6dC5MP) à 293K	74
Figure IV.10 :	Illustration du spectre Raman du (4,6dC5MP) à 293K	74
Figure V.1 :	Conformation moléculaire de la molécule du 3,5-dibromo-4-methylpyridine (3,5dB4MPn) à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de présence probabilité	84
Figure V.2 :	(a), (b) et (c) la maille du 3,5-dibromo-4-methylpyridin suivant les directions :(a) [100], l'axe a , (b) [010], l'axe b, (c) [001], l'axe c à 293 K	85
Figure V.3 :	Projection de la structure moléculaire du 3,5-dibromo-4-methylpyridine (3,5dB4MPn) selon la direction:(a) [100], (b) [010] et (c) [001]	86
Figure V.4 :	Les interactions intermoléculaires de la molécule du (3,5dB4MPn) entourée par quatre molécules avec les plus courtes distances de contact	87
Figure V.5 :	(a), (b) Vue de la surface de Hirshfeld illustrée sur dnorm et (c) représente le potentiel électrostatique	90
Figure V.6 :	L'environnement moléculaire de la surface de Hirshfeld de l'unité asymétrique échelle de couleur entre -0,089 au (bleu) à 1,057 au (rouge)	90
Figure V.7 :	a et b La surface de Hirshfeld représente Shape index	91
Figure V.8 :	Les empreintes digitales bidimensionnelles pour (3,5dB5MPn): (a) toutes les interactions sont délimitées, (b) Br.... Br, (c) Br....H/H...Br (mode de représentation dnorm et de), (d) H..H, (e Br..N/N..Br)	92
Figure V.9 :	Illustration du spectre expérimental IR de (3,5dB5MPn) à 293K	94
Figure V.10 :	Illustration du spectre Raman du (3,5dB5MPn) à 293K	94
Figure VI.1 :	Conformation moléculaire de la molécule du 2,4,6-collidine engagée dans le BrPOT à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de	95

	présence de probabilité	
Figure VI.2 :	(a), (b) et (c) la maille du 2,4,6-collidine engagée dans le BrPOT suivant les directions : (a) [100], l'axe a , (b) [010], l'axe b, (c) [001], l'axe c à 293 K	101
Figure VI.3 :	Projection de la structure moléculaire du 2,4,6-collidine engagée dans le BrPOT selon la direction: (a) [100], (b) [010] et (c) [001]	108
Figure VI.4 :	(a) Vue de la surface de Hirshfeld illustrée sur dnorm (b) et (c) représente le potentiel électrostatique	108
Figure VI.5 :	L'environnement moléculaire de la surface de Hirshfeld de l'unité asymétrique échelle de couleur entre -0,28 au (bleu) à 1,50 au (rouge)	109
Figure VI.6 :	(a) La surface de Hirshfeld représentée de et (b) Shape index	112
Figure VI.7 :	Les empreintes digitales bidimensionnelles pour (2,4,6-collidine): (a) toutes les interactions sont délimitées, (b) Br... Br, (c) Br...H/H...Br (mode de représentation dnorm et de), (d) H..H, (e Br..N/N..Br)	113
Figure VI.8 :	Illustration du spectre expérimental Raman de (2,4,6-collidine engagée dans le BrPOT) à 293K	114
Figure VI.9 :	Les empreintes digitales bidimensionnelles pour (2,4,6-collidine): (a) toutes les interactions sont délimitées, (b) Br... Br, (c) Br...H/H...Br (mode de représentation dnorm et de), (d)H..H, (eBr..N/N..Br)	115
Figure VI.10 :	Spectres Raman du 2,4,6-collidine engagée dans le BrPOT à température ambiante pour deux polarisations du faisceau laser incident	117
Figure VII .1 :	Conformation moléculaire de la molécule du (4,6dC5MP) (symétrie C ₁) obtenue à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ)	125
Figure VII.2 :	Courbe de corrélation des distances de liaison DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) /expérience du 4.6dC5MP	129
Figure VII.3 :	Courbe de corrélation des angles de liaison DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) /expérience du 4.6dC5MP	130
Figure VII.4 :	Comparaison du spectre IR expérimental du 4,6dC5MP avec le spectre calculé à partir de la DFT : (en rouge) spectre observé à 293 K, (noire) spectre calculé avec MPW1PW91/Lanl2DZ	132
Figure VII.5 :	Comparaison du spectre Raman expérimental du 4,6dC5MP avec le spectre calculé à partir de la DFT : (en rouge) spectre observé à 293	133

	K, (noire) spectre calculé avec MPW1PW91/Lanl2DZ	
Figure VII.6 :	Illustration de 33 mouvements de vibrations (spécifiés dans le plan) de la molécule du 4,6dC5MP obtenus par la MPW1PW91/Lanl2DZ	139
Figure VII.7 :	Illustration de 33 mouvements de vibrations (spécifiés par hors du plan) de la molécule du 4,6dC5MP obtenus par la MPW1PW91/Lanl2DZ	140
Figure VIII.1 :	Conformation moléculaire de la molécule du (3,5dB4MPn) (symétrie C ₁) obtenue à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ)	144
Figure VIII.2 :	Courbe de corrélation des distances de liaison DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) /expérience du 3,5dB4MPn	148
Figure VIII.3 :	Courbe de corrélation des angles de liaison DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) /expérience du 3,5dB4MPn	149
Figure VIII.4 :	Comparaison du spectre IR expérimental du 3,5dB4MPn avec le spectre calculé à partir de la DFT : (en rouge) spectre observé à 293 K, (noire) spectre calculé avec MPW1PW91/Lanl2DZ	151
Figure VIII.5 :	Comparaison du spectre Raman expérimental du 3,5dB4MPn avec le spectre calculé à partir de la DFT : (en rouge) spectre observé à 293 K, (noire) spectre calculé avec MPW1PW91/Lanl2DZ	152
Figure VIII.6 :	Illustration de 36 mouvements de vibrations (spécifiés dans le plan) de la molécule du 3,5 dB4MPn obtenus par la MPW1PW91/Lanl2DZ	157
Figure VIII.7 :	Illustration de 36 mouvements de vibrations (spécifiés par hors du plan) de la molécule du 3,5dB4 MPn obtenus par la MPW1PW91/Lanl2DZ	158
Figure IX.1 :	Conformation moléculaire de la molécule du (2,4,6-collidine) (symétrie C ₁) obtenue à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ)	162
Figure IX.2 :	Courbe de corrélation des distances de liaison DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) /expérience du 3,5dB4MPn	167
Figure IX.3 :	Courbe de corrélation des angles de liaison DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) /expérience du 2,4,6-collidine	168
Figure IX.4 :	Spectres Raman expérimentales (a et b) et théorique (c (isolée) et d (encagée)) (MPW1PW91/Lanl2DZ) du 2,4,6-collidine encagée dans le BrPOT	170
Figure IX.5 :	Illustration des mouvements de vibrations (spécifiés dans le plan) de	173

	la molécule du 2,4,6-collidine obtenus par la MPW1PW91/Lan12DZ	
Figure IX.6 :	Illustration des mouvements de vibrations (spécifiés par hors du plan) de la molécule du 2,4,6-collidine obtenus par la MPW1PW91/Lan12DZ	176
Figure IX.7 :	Eclatement des niveaux fondamentaux du méthyle dans le TBM à 4 et 18K.....175	177
Figure IX.8 :	Spectres INS du 2,4,6-collidine de 4 K jusqu'à 30K	181

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Spins et sections de diffusion des trihalogénomésithylènes	26
Tableau III.1 :	Paramètres de la maille (Å), longueurs de liaisons (Å) et angles de liaisons (°) du benzène à différentes températures	47
Tableau IV.1 :	Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) à 293K	57
Tableau IV.2 :	Distances de liaison (Å)	61
Tableau IV.3 :	Angles de torsion (°)	61
Tableau IV.4 :	Angles de liaison (°)	61
Tableau IV.5 :	Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotrope en Å ²	62
Tableau IV.6 :	Paramètres de déplacement atomique anisotrope (Å ²)	62
Tableau IV.7 :	La géométrie de la liaison hydrogène (Å)	63
Tableau IV.8 :	Pourcentage de contribution de différentes interactions intermoléculaires à la surface de Hirshfeld de (4,6dC5MP)	69
Tableau IV.9 :	La plus courte distance des contacts intermoléculaires	70
Tableau V.1 :	Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn) à 293K	77
Tableau V.2 :	Angles de torsion (°)	81
Tableau V.3 :	Angles de liaison (°)	81
Tableau V.4 :	Angles de torsion (°)	81
Tableau V.5 :	Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotrope en Å ²	81
Tableau V.6 :	Paramètres de déplacement atomique anisotrope (Å ²)	82
Tableau V.7 :	Pourcentage de contribution de différentes interactions intermoléculaires à la surface de Hirshfeld de (3,5dB4MPn)	89
Tableau VI.1 :	Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements du 2,4,6-collidine engagée dans le	99

	BrPOT à 293K	
Tableau VI.2 :	Liste des contraintes sur les taux d'occupation chimiques utilisées lors des affinements dans le groupe d'espace P 1 211.	98
Tableau VI.3 :	Distances de liaison (Å)	102
Tableau VI.4 :	Angles de liaison (°)	102
Tableau VI.5 :	Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotrope en Å ²	104
Tableau VI.6 :	Paramètres de déplacement atomique anisotrope (Å ²)	105
Tableau VI.7 :	Pourcentage de contribution de différentes interactions intermoléculaires à la surface de Hirshfeld de (2,4,6-collidine engagée dans le BrPOT)	111
Tableau VII.1 :	L'énergie minimale de formation obtenue à partir des calculs de la DFT avec la fonctionnelle MPW1PW91 correspondant à la géométrie moléculaire la plus stable	122
Tableau VII.2 :	Paramètres géométriques du (4,6dC5MP) à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ)	126
Tableau VII.3 :	Ecart des longueurs de liaison calculées à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 293K	128
Tableau VII.4 :	Ecart entre les angles de liaison calculés à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) et ceux obtenus par la diffraction des rayons X à 293K	128
Tableau VII.5 :	Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman du 4,6dC5MP avec les attributions des modes normaux de la molécule	134
Tableau VIII.1 :	L'énergie minimale de formation obtenue à partir des calculs de la DFT avec la fonctionnelle MPW1PW91 correspondant à la géométrie moléculaire la plus stable	141
Tableau VIII.2 :	Paramètres géométriques du (3,5dB4MPn) à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ)	145
Tableau VIII.3 :	Ecart des longueurs de liaison calculées à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des	147

	rayons X à 293K	
Tableau VIII.4 :	Ecart entre les angles de liaison calculés à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) et ceux obtenus par la diffraction des rayons X à 293K	147
Tableau VIII.5 :	(Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman du 3,5dB4MPn avec les attributions des modes normaux de la molécule	153
Tableau IX.1 :	L'énergie minimale de formation obtenue à partir des calculs de la DFT avec la fonctionnelle MPW1PW91 correspondant à la géométrie moléculaire la plus stable	159
Tableau IX.2 :	Paramètres géométriques du (3,5dB4MPn) à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ)	163
Tableau IX.3 :	Ecart des longueurs de liaison calculées à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 293K	165
Tableau IX.4 :	Ecart entre les angles de liaison calculés à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) et ceux obtenus par la diffraction des rayons X à 293K	166
Tableau IX.5 :	Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman du 3,5dB4MPn avec les attributions des modes normaux de la molécule	171

Table des matières

Titre.....	i
Remerciements.....	ii
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	viii
Table des matières.....	xii
Introduction générale.....	1

Partie I

Aperçu sur les techniques expérimentales utilisées et les concepts théoriques

Chapitre I

Aperçu sur les techniques expérimentales : diffraction des RX, spectroscopie optique et neutronique

I. Introduction.....	6
II. Diffraction des rayons X.....	6
II.1. Principe de la diffraction des rayons X.....	7
II.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.....	8
II.2.1. Choix du monocristal.....	10
II.2.2. Enregistrement des données.....	10
II.2.3. Traitement des données de la diffraction des rayons X.....	11
II.2.4. Dispositif expérimental utilisé.....	14
III. La spectroscopie Optique.....	16
III.1. Spectroscopie infrarouge.....	16
III.1.1. Principe.....	17
III.1.2. Dispositif expérimental utilisé.....	18
III.1.3. Avantages de la spectroscopie FT-IR.....	20
III.2. Spectroscopie Raman.....	20
III.2.1. Principe.....	21
III.2.2. Dispositif expérimental.....	22
IV. Spectroscopie neutronique.....	24
IV.1. Les propriétés du neutron.....	24
IV.2. La diffusion des neutrons.....	25
IV.3. La diffusion cohérente élastique de neutrons.....	26
IV.4. La diffusion incohérente des neutrons.....	27

IV.5. Les différentes spectroscopies neutroniques.....	28
IV.6. Dispositif expérimental	29

Chapitre II

Rappels sur les concepts théoriques : la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT) et la surface de Hirshfeld

II.1. Notions fondamentales sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	30
II.1.1. Introduction	30
II.1.2. Hamiltonien moléculaire	31
II.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer	33
II.1.4. Approximation relativiste	33
II.1.5. La méthode de Hartree-Fock	33
II.1.6. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT	35
II.1.6.1. Principe des calculs DFT	35
II.1.6.2. Fondements de la DFT	35
II.1.6.3. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	36
II.1.6.4. Les équations de Kohn-Sham	38
II.1.6.5. Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	40
II.1.6.6. Codes de DFT	41
II.1.7. Support informatique	41
II.2. Surface Hirshfeld	42
II.2.1. Introduction	42
II.2.2. Fondements.....	42
II.2.3. Propriétés des surfaces <i>de</i> et <i>di</i>	43
II.2.4. Propriétés des surfaces <i>dnorm</i>	43
II.2.5. Empreintes 2d Des Surfaces Hirshfeld	44
II.2.6. Curvedness et Shape Index	45

Chapitre III

Rappel bibliographique sur quelques cristaux moléculaire

III. Rappel bibliographique sur quelques cristaux moléculaires	46
III.1. Introduction	46
III.2. Résultats de quelques structures cristallines de produits aromatiques	46
III.2.1. La structure cristalline de quelques-uns de dérivés de benzène.....	48
III.2.2. Poly substitution du benzène.....	49
III.2.3. Structures de Pyrimidines et de Pyridine	50

Partie II

Résultats expérimentaux

<i>Avant-propos</i>	54
---------------------------	----

Chapitre IV

Etude cristallographique du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine, l'analyse de la SH et la spectroscopie IR, Raman

IV.1. Détermination de la structure cristalline du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) à 293K par la diffraction des rayons X	55
IV.1.1. Préparation des monocristaux	55
IV.1.2. Enregistrement des intensités	55
IV.1.3. Détermination et affinement de la structure	56
IV.1.4. Description et discussion de la structure moléculaire	58
IV.1.5. Description et discussion de la structure cristalline	63
IV.2.2. Analyse des surfaces de Hirshfeld de 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) à 293K	67
IV.3. La spectroscopie infrarouge et Raman du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP)	73

Chapitre V

Etude cristallographique du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine, l'analyse de la SH et la spectroscopie IR, Raman

V.1. Détermination de la structure cristalline du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB5MPn) à 293K par la diffraction des rayons X	75
V.1.1. Préparation des monocristaux	75
V.1.2. Enregistrement des intensités	75
V.1.3. Détermination et affinement de la structure	76
V.1.4. Description et discussion de la structure moléculaire	78
V.1.5. Description et discussion de la structure cristalline	83
V.2. Analyse des surfaces de Hirshfeld du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine à 293K	88
V.3. La spectroscopie optique infrarouge et Raman du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn)	93

Chapitre VI

Etude cristallographique du 2,4,6-collidine encagée dans le BrPOT, l'analyse de la SH et la spectroscopie Raman

VI.1. Travaux déjà réalisés sur la 2,4,6-collidine	95
VI.2. Détermination de la structure cristalline du 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine par la diffraction des rayons X	96

VI.2.1 Synthèse et cristallisation.....	96
VI.2.2. Enregistrement des intensités.....	96
VI.2.3. Détermination et affinement de la structure.....	97
VI.2.4. Description et discussion de la structure moléculaire.....	100
VI.2.5. Description et discussion de la structure cristalline.....	107
VI.3. Analyse des surfaces de Hirshfeld de 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine à 293K.....	110
VI.4. La spectroscopie Raman du 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine.....	116
Conclusion.....	118

Partie III

Les calculs théoriques comparés aux résultats expérimentaux

<i>Avant-propos</i>	120
---------------------------	-----

Chapitre VII

Les calculs théoriques comparés aux résultats expérimentaux du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine

VII.1 Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine.....	122
VII.2 Description de la Conformation moléculaire obtenue à partir des fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ.....	123
VII.3. Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT de la conformation moléculaire avec les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine.....	127
VII.4. Modes internes calculés à partir de la (DFT) de la molécule du 4,6dC5MP comparés aux résultats expérimentaux de la spectroscopie IR, Raman.....	131
VII.4.1. Mouvement dans et hors du plan du squelette de la molécule du 4,6dC5MP.....	135

Chapitre VIII

Les calculs théoriques comparés aux résultats expérimentaux du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine

VIII.1 Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine.....	141
VIII.2 Description de la Conformation moléculaire obtenue à partir des fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ.....	142
VIII.3. Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT de la conformation moléculaire avec les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine.....	146

VIII.4. Modes internes calculés à partir de la (DFT) de la molécule du 3,5dB4MPn comparés aux résultats expérimentaux de la spectroscopie IR, Raman	150
VIII.4.1. Mouvement dans et hors du plan du squelette de la molécule du 3,5dB4MPn...	154

Chapitre IX

Les calculs théoriques comparés aux résultats expérimentaux du 2,4,6-collidine

IX.1. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT du 2,4,6-Collidine	159
IX.2. Description de la Conformation moléculaire obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ.....	160
IX.3. Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT de la conformation moléculaire avec les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X du 2,4,6-collidine	164
IX.4. Modes internes calculés à partir de la (DFT) de la molécule du 2,4,6-collidine comparés aux résultats expérimentaux de la spectroscopie Raman	169
IX.4.1. Mouvement de la molécule du 2,4,6-collidine.....	172
IX.5. Effet tunnel des protons de méthyle du 2,4,6-collidine piégé dans une tris-2.4.6-(bromo-phénoxy) -1.3.5-triazine.....	176
IX.5.1. Eclatement tunnel des groupes méthyles	172
IX.5.2. Étude par INS de l'effet tunnel entre les niveaux de symétrie A et E de l'état fondamental des rotors à empêchement du méthyle pour Col-BrPOT.	178
Conclusion.....	182
Conclusion générale et perspectives	184
Références bibliographiques	xiii



Introduction Générale

STRUCTURE ET SPECTROSCOPIE (IR, RAMAN
ET NEUTRON) DES MOLECULES AROMATIQUES
ENCAGEES DANS DERIVES DE TRIAZINES

Introduction générale

Dans ce travail il sera présenté une étude sur le comportement du groupement méthyle à partir de molécule présentant une haute symétrie. Cette étude que notre groupe a entrepris depuis plusieurs décades a porté sur une matrice qui est le benzène où des produits polycycliques substitués par des halogènes et des méthyles. Notre intérêt à comprendre les propriétés relatives au comportement de ce radical est multiple pour ne citer que quelques-unes :

D'un point de vu fondamental nous rappelons quelques travaux de notre groupe sur les trihalogénomésitylénes, $C_6(CH_3)_3X_3$, où $X=Cl, I, Br$. Ces produits cristallisent dans le groupe d'espace P-1 triclinique où les trois groupes méthyle dans ces molécules hautement symétriques voient des environnements différents. En effet, nous avons détecté trois transitions tunnel et trois transitions de torsion dans les composés purs. Dans le cas d'un mélange du tribromomésityléne (TBM) protoné dans une matrice d'hexabromobenzène, nous n'avons détecté qu'une transition tunnel à $102\mu\text{ev}$ ce qui signifie que les trois méthyles (Me) de la molécule (TBM) dans le mélange dilué sont équivalents dans un environnement relativement symétrique et par conséquent également isolée. Une solution solide du trichloromésityléne (TCM) entièrement protoné dans une matrice de TCM complètement deutérée donne trois transitions similaires à celles du composé pur, indiquant qu'il n'y a pas de couplage fort entre les différents groupes méthyles. Dans le cas du triiodomésityléne (TIM) les trois groupes Me voient un environnement différent avec des potentiels gênants différents ce qui explique pourquoi ils sont tunnelés à des différentes énergies.

Notre intérêt à comprendre le comportement de ce groupement Me est aussi médical comme par exemple comprendre le rôle de la méthylation dans les cancers, le rôle des nombreux médicaments méthylés etc...

Ce domaine d'étude a attiré beaucoup d'attention au cours des dernières années, et un certain nombre de papier construit par des techniques expérimentales et des méthodes théoriques sont apparues dans la littérature. Divers composés tels que les alcaloïdes, essentiels acides aminés, vitamines, hémoglobine, hormones, grand nombre de drogues de synthèse et les colorants contiennent des systèmes cycliques hétérocycliques. Là sont un grand nombre de

composés hétérocycliques synthétiques, comme la pyrimidine, pyridine, pyrrole, pyrrolidine, furane, thiophène ¹.

La cristallographie est un outil extrêmement puissant qui pourrait être utilisé par de nombreux scientifiques dont les sujets de recherche sont en fait très éloignés. L'évolution des techniques ces dernières années a relégué par exemple la cristallographie des rayons X des petites molécules des composés hétérocycliques à un rôle mineur, un rôle de service. Certains ont même le sentiment semble-t-il que toutes les connaissances sont contenues dans de multiples logiciels capables par eux-mêmes de conduire une analyse structurale à un résultat correct unique.

Dans notre travail on est intéressé d'étudier les propriétés structurales et spectroscopiques de composés azotés isolés et encagés en utilisant des techniques spectroscopiques, le choix de chaque technique dépend, d'une part de la grandeur physique que nous voulons mesurer et d'autre part, de la molécule elle-même.

Dans notre cas les techniques les plus couramment utilisées pour étudier le comportement des molécules ou des rotateurs sont la diffraction des rayons X et des neutrons, la diffusion inélastique des neutrons (INS), les spectroscopies infrarouge (IR) et Raman.

Les champs d'applications concernés sont ainsi tous ceux dans lesquels les informations obtenues par spectroscopie « rotationnelle, vibrationnelle ou translationnelle » sont utiles : matériaux, nanoscience, chimométrie, environnement, supramoléculaire, électrochimie, magnétisme, etc... Ses intérêts se portent également sur l'instrumentation et ses développements en optique, neutronique ou toute autre technique, ainsi que sur les techniques numériques.

La technique de diffusion des neutrons est particulièrement avantageuse dans plusieurs situations où il permet une interprétation relativement directe des observations expérimentales en termes de paramètres physiques microscopiques telles que les énergies potentielles locales ou les diffusivités moléculaires. Ce type d'information expérimentale est également précieux pour paramétrer les modèles atomistiques^{2,3} qui peuvent alors être utilisés dans des simulations de champ de force d'un large éventail de propriétés matérielles. Ces études ont fourni des informations perspicaces sur la rotation des groupes méthyle, La

¹ T.G. Kraljevic, S. Krištafor, L. Šuman, M. Kralj, S.M. Ametamey, M. Cetina, S.R. Malic, *Bioorg. Med. Chem.* 18 (2010) 2704–2712.

² M. Prager, W. I. F. David, and R. M. Ibberson, *J. Chem. Phys.* 98, 5653–1993.

³ E. Jaramillo and S. M. Auerbach, *J. Phys. Chem. B* 103, 9589 ~1999.

connaissance précise des interactions intramoléculaires, intermoléculaires ainsi que l'effet de la structure électronique détaillée et des propriétés structurales des molécules sur la division par effet tunnel.

La modélisation moléculaire implique l'utilisation de méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique ab - initio ou semi-empirique...) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques associées⁴.

Les études théoriques s'orientent actuellement vers la conception rationnelle "Rational design" qui signifie que la connaissance de la relation entre les propriétés physico-chimiques et la structure moléculaire expérimentale permet aux scientifiques de développer de nouvelles molécules, avec une assez bonne anticipation⁵.

Le but final, a alors été une meilleure compréhension du groupe méthyle CH₃ dans les molécules aromatiques premièrement voir comment les substituants halogènes influent sur les modes de CH₃, deuxièmement bien spécifier la conformation de groupe méthyle car ils ont des comportements différents du point de vue effet tunnel.

Dans ce manuscrit, il est présenté une étude de la détermination structurale par la diffraction des rayons X pour le 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP), le 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn) et le 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1, 3, 5-triazine (BrPOT) avec la 2, 4, 6-collidine pour comprendre l'effet de la substitution de chlore, brome et les méthyles sur le reste de la molécule ainsi que leur conjugaison en utilisant des techniques d'investigation différentes et récentes la chaîne de programme WINGX (SHELX, SIR92, CRYSTALS...). Les deux structures cristallines du (4,6dC5MP), (3,5dB4MPn) à la température ambiante cristallisent dans le groupe d'espace P 21/c et Pnma respectivement avec quatre molécules par maille et le 4, 6-tris-(bromo-phenoxy)-1, 3, 5-triazine (BrPOT) avec la 2, 4, 6-collidine à la température ambiante cristallisent dans le groupe d'espace P 1 21 1 avec Z=2. Grâce au programme Crystal Explorer, nous avons analysé la surface de Hirshfeld, comprendre l'empilement cristallin et identifié les interactions intermoléculaires qui assurent la cohésion dans le cristal des trois structures.

⁴ S.Belaidi, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2002.

⁵ J.Acar, La recherche, 1998, 314,50.

Puis nous avons calculé ses conformations moléculaires en utilisant les méthodes de chimie quantique. Ces calculs sont élaborés avec des programmes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle de corrélation et d'échange, MPW1PW91 et le jeu de base Lanl2DZ. Après optimisation géométrique les résultats trouvés des longueurs et angles de liaison sont très proches de l'expérience.

Les résultats de calcul des fréquences théoriques obtenues à partir de la chimie quantique (DFT) sont comparés aux résultats expérimentaux spectroscopiques infrarouges et RAMAN.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de cristallographie de l'université frères Mentouri Constantine 1 en collaboration avec l'université de RENNE 1 dirigé par le Professeur Jean Meinnel de l'université de Rennes 1 sur 'le solide moléculaire'.

Après avoir situé les motivations de ce travail, le plan de ce manuscrit de thèse se présente de la manière suivante :

La première partie est divisée en trois chapitres, dans le premier chapitre de cette thèse il est présenté des notions qui concernent des notions théoriques à la détermination de structures à partir des rayons X des composés étudiés et quelques notions théoriques sur la spectroscopie optique et neutronique.

Le deuxième chapitre portera essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous avons utilisé lors de notre travail ainsi que sur les différentes représentations des surfaces Hirshfeld qui ont permis d'identifier l'ensemble des contacts intermoléculaires ayant lieu au sein de ces cristaux.

Dans le chapitre III, nous présentons un rappel bibliographique sur les composés benzéniques relatifs à quelques produits isotypes aux pyrimidines et des pyridines.

Quant à la deuxième partie de notre travail constituée des chapitres IV, V, et VI, il est présenté respectivement les résultats cristallographiques expérimentaux de la diffraction des rayons X relatifs à la résolution de la structure des trois produits : (4,6dC5MP) et le 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn) et la 2,4,6-Collidine engagée dans le BrPOT à la température ambiante ainsi que leur étude de spectroscopie IR, Raman. Toutes les interactions intermoléculaires présentes dans ces composés ont été élucidées et étudiées en établissant des surfaces Hirshfeld.

Nous avons choisi d'utiliser le programme GAUSSIAN09 pour exécuter les calculs de la DFT avec la fonctionnelle MPW1PW91 pour respectivement les trois produits étudiés avec le jeu de base LanlD2DZ, conduisant aux plus faibles énergies de formation.

Cette étude des trois produits à partir de la chimie quantique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité d'une molécule isolée et la comparaison de ces résultats théoriques avec l'expérience de la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge (IR), Raman et INS, constitue les chapitres VII, VIII et IX. Les résultats obtenus pour la molécule isolée confirment la planéité de la molécule déjà trouvée dans l'expérience.

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



PARTIE I.

APERÇU SUR LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET LES CONCEPTS THEORIQUES



STRUCTURE ET SPECTROSCOPIE (IR, RAMAN
ET NEUTRON DES MOLECULES AROMATIQUES
ENCAGEES DANS DES DERIVES DE TRIAZINES





CHAPITRE I.

APERÇU SUR LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES : DIFFRACTION DES RX, SPECTROSCOPIE OPTIQUE ET NEUTRONIQUE



PARTIE I.

Aperçu sur les techniques expérimentales utilisées et les concepts théoriques



I. Introduction

Dans ce chapitre sont présentées les techniques de plus en plus performantes et puissantes expérimentales pour l'étude et la caractérisation des molécules de ce travail : la diffraction des rayons X, la diffusion inélastique neutronique, l'absorption infrarouge et la diffusion Raman.

La diffraction des rayons X est l'outil le plus approprié pour l'étude structurale de ce type des composés, mais elle n'est pas capable 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 fondée sur l'étude des spectres fournis par l'interaction des atomes et des molécules avec divers rayonnements électromagnétiques qu'ils absorbent ou diffusent.

La diffusion inélastique des neutrons "INS", complémentaire à la spectroscopie IR et Raman, rend possible l'observation des excitations tunnel supérieures à $1 \mu\text{eV}$ (8.10^{-3}cm^{-1}), ainsi que les excitations de très basse fréquence du réseau cristallin (phonons).

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".

Les descriptions des appareillages utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés sont brièvement décrits ci-dessous.

II. Diffraction des rayons X

La cristallographie est la science des cristaux et la radiocristallographie est l'étude des solides cristallisés à l'aide des rayons X. Elle concerne la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux, et par excellence elle est la méthode d'analyse la plus adaptée, dans la mesure où elle procure des informations précises

sur l'arrangement et la disposition des atomes dans l'espace. Pour remonter à la structure tridimensionnelle à partir des intensités diffractées, ces dernières sont traitées, corrigées des facteurs physiques et soumis à des transformées de fourrier et des itérations d'affinement par moindres carré jusqu'à ce que le modèle calculé de la molécule coïncide avec le modèle observé.

II.1. Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est principalement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et leurs textures. La diffraction est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Cette notion d'interférence prend toute son ampleur lorsque l'objet a une structure périodique.

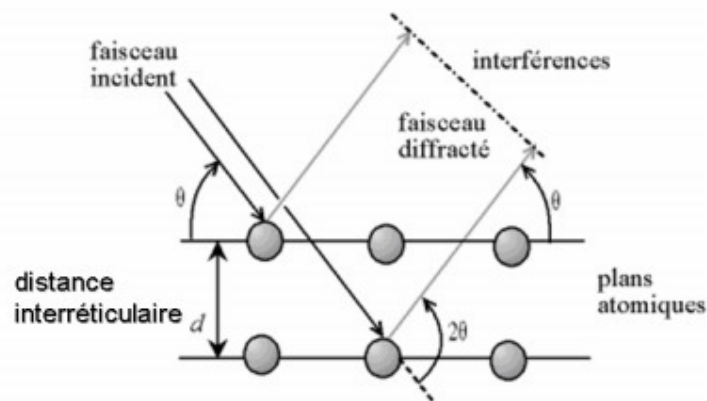


Figure I.1 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

La figure I.1 schématise le principe de la diffraction des rayons X. La longueur d'onde du faisceau sondé doit être de l'ordre de grandeur des distances inter réticulaires. L'intensité diffractée par un cristal est le produit entre un facteur de forme et le facteur de structure :

$$I(\vec{R}) = |\vec{G}(\vec{R})|^2 = |\vec{F}(\vec{R}) \times \vec{L}(\vec{R})|^2 \quad (I.1)$$

Où \vec{R} est le vecteur de direction dans le réseau réciproque, F le facteur de structure et L le facteur de forme. Le facteur de forme dépend de la forme et de la taille du cristal. Le calcul de ce facteur est classique en optique pour les études de diffraction-interférence, et peut s'avérer utile pour des cristaux ayant une ou plusieurs dimensions très petites (en nombre de

paramètres de maille), ce qui introduit un relâchement des conditions de diffraction (l'amplitude diffractée ne s'annule pas tout de suite dès qu'on s'écarte des conditions de diffraction exactes). Par contre, le facteur de structure dépend du contenu diffusant dans la maille. Chaque maille peut être constituée de plusieurs atomes qui ont un pouvoir diffusant différent. En d'autres termes, le facteur de structure représente la somme des pouvoirs diffusants en chaque point de la maille. Quand la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les plans atomes est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a interférence constructive. Soit 2θ l'angle entre la direction des rayons incidents et celle des rayons diffractés, il y a donc interférence constructive quand la loi de Bragg est satisfaite :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (I.2)$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire de la famille de plan (h k l), θ l'angle entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon, λ la longueur d'onde et n l'ordre de diffraction.

La condition de Bragg se traduit de manière plus générale par l'égalité vectorielle suivante :

$$\vec{Q} = \vec{R} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (I.3)$$

Où k_0 et k sont respectivement les vecteurs d'onde de faisceaux incidents et diffractés, Q le vecteur de diffusion et R le vecteur du réseau réciproque qui s'exprime par la relation suivante :

$$\vec{R} = h\vec{a}^* - kb^* + lc^* \quad (I.4)$$

Où h, k, l sont les indices de Miller et a^* , b^* et c^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque ⁶.

II.2. Diffraction des rayons X sur monocristal

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Angström (Å), du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

⁶ Khalid Hoummada. Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Cézanne - Aix- Marseille III, 2007. France. <tel-00345420>.

Lorsqu'un cristal est soumis à un flux de rayons X, un phénomène de diffraction a lieu aboutissant à la création de nouveaux faisceaux de rayons X sous des angles et d'intensités bien spécifiques. Ces angles de diffraction sont reliés par la loi de Bragg $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ et reflètent la géométrie du réseau direct (système cristallin, paramètres de maille). Les taches de diffraction forment le réseau réciproque et sont donc nommées par leurs indices de Miller (hkl).

Les intensités des faisceaux diffractés portent l'information sur le contenu atomique de la maille qui compose le cristal, qui est défini comme la convolution de cette maille (forme et contenu atomique) par le réseau direct.

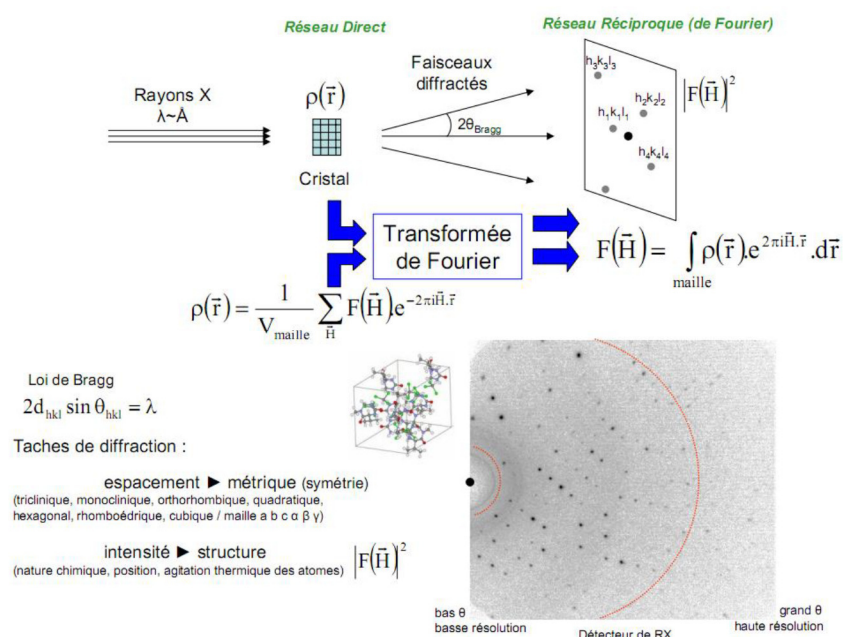


Figure I.2 : Principe de la diffraction des RX sur monocristal.

L'interprétation de ce phénomène permet de déduire deux types d'informations :

- * Analyse de la symétrie : caractéristique de la maille, réseau, groupe ponctuel et groupe spatial.
 - * L'architecture des molécules d'une part, et l'agencement des molécules entre elles d'autre part, autrement dit la détermination de l'arrangement atomique dans l'espace tridimensionnel.
- L'étude de la structure cristalline fait intervenir :

- Choix du monocristal
- Enregistrement des données
- Traitement des données

II.2.1. Choix du monocristal

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction est de choisir un bon cristal, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible, c'est à dire un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène, Il n'est pas nécessaire qu'il ait des faces parfaites bien que cela soit souvent un critère de qualité.

Le cristal choisi ne doit être ni trop gros, ni trop petit, et de forme aussi régulière que possible. Donc il est choisi en fonction de sa dimension et de sa morphologie, il doit être relativement brillant et présente une forme régulière.

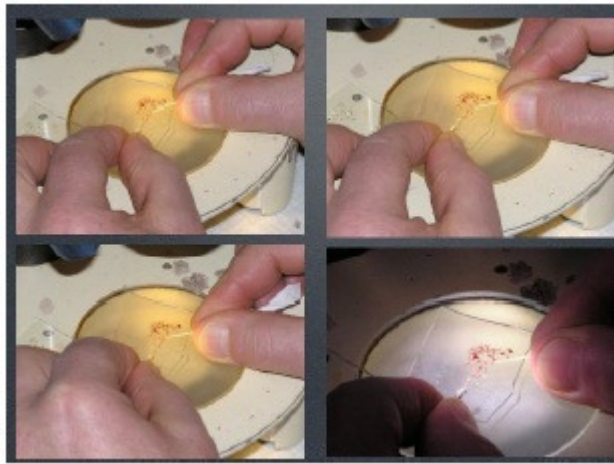


Figure I.3 : Comment Choisir et manipuler le monocristal.

II.2.2. Enregistrement des données

L'enregistrement des données a été effectué en deux temps, tout d'abord une mesure rapide a permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire pour l'acquisition globale, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrements des données. Ensuite on lance les mesures.

Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD, et l'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images.

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

II.2.3. 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 :

$$F(\mathbf{hkl}) = \sum_i f_j e^{[-B_j \frac{\sin \theta}{\lambda}]} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + kz_l)} \quad (I.5)$$

$$F(\mathbf{hkl}) = \|F(\mathbf{hkl})\| e^{i\varphi(\mathbf{hkl})} \quad (I.6)$$

où $\varphi(\mathbf{hkl})$ est la phase de l'onde diffractée par le plan (hkl) et $\|F(\mathbf{hkl})\|$ module de $F(\mathbf{hkl})$. Cette connaissance des phases $\varphi(\mathbf{hkl})$ est en fait le problème crucial de la détermination de structures cristallines.

Affinement de la structure

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode de moindre carré, les positions atomiques données grossièrement par l'hypothèse de départ. Nous avons utilisé le programme SHELX⁷ pour la résolution structurale. La quantité qui doit être minimisée au cours de l'affinement est :

$$\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 \quad (I.7)$$

Où :

L'indice 0 ou c indique que le facteur de structure est observé ou calculé et w désigne le poids statistique que l'on attribue à l'observation $|F_0|$.

- Pondération : Nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev⁸. La pondération attribuée à la réflexion mesurée dépend de la précision de la mesure et fournit un

⁷ G. M. Sheldrick, Acta Cryst. A64, 112–122 (2008).

⁸ J.R. Carruthers, D. Watkin, Acta Cryst., A35, 698 (1979).

schéma fiable pour l'attribution directe des poids empiriques lors de l'affinement par moindres carrés quand les erreurs sont fonction de $|F_0|$.

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

$$R_w = \left\{ \frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w|F_0|^2} \right\}^{1/2} \quad (I.8)$$

et

$$R = \frac{\sum (|F_0| - |F_c|)}{\sum |F_0|} \quad (I.9)$$

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

$$S = \left\{ \frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{n - m} \right\}^{1/2} \quad (I.10)$$

n : nombre de réflexions dans l'affinement

m : nombre de paramètres dans l'affinement

Quand S tend vers 1 nous avons un bon affinement.

L'analyse des paramètres de déplacements atomique a été faite en utilisant les programmes SHELX⁷ en minimisant l'expression du facteur de confiance :

$$R_w = \left\{ \frac{\sum w|U_{obs} - U_{cal}|^2}{\sum wU_{obs}^2} \right\}^{1/2} \quad (I.11)$$

Où w est la pondération affectée et U_{obs} et U_{cal} sont les coefficients d'agitation thermique d'affinement.

Résolution structurale

Les structures cristallines des composés ont été résolues par des logiciels modulaires permettant la recherche de la structure brute et son affinement. Les différents paramètres structuraux : positions atomiques, paramètres de déplacement isotropes et les occupations statiques des sites cristallographiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliqués sur le carré des modules des facteurs de structure, à l'aide du programme SHELX⁷ et CRYSTALS⁹. La méthode de l'atome lourd, la méthode de Patterson ainsi que les méthodes directes à l'aide de programme SIR 2002¹⁰ et SHELXS-97¹¹ permettent de localiser les positions. Les positions des atomes d'hydrogène peuvent être déterminées par analyse des cartes Fourier différence ou calculées géométriquement par l'intermédiaire des programmes CALC-OH¹² et XHYDEX¹³. Tous ces programmes ont été utilisés en s'aidant de la chaîne de programme WINGX¹⁴.

Vérification de la résolution structurale et présentation des résultats.

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

⁹ P. W Betteridge, J. R.Carruthers, R. I. Cooper, K .Prout.,et D. J. Watkin, J. Appl. Cryst. 36, 1487. (2003).

¹⁰ Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G.Academic Press.

¹¹ Sheldrick, G. M. (1997a). SHELXS97: Programs for crystal Appl. Cryst. 36, 1103.

¹² Nardelli, M. (1999). J.Appl.Crystallogr, 32, 563-571.

¹³ Orpen, A. G. (1980) J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2509.

¹⁴ J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 45, 849-854. (2012).

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

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

La présentation des structures sous forme d'illustrations graphiques par différents programmes de dessin tels que : Ortep3¹⁴, Mercury¹⁵, Platon¹⁶ et sous-programme de Crystals CAMERON¹⁷, sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective des molécules.

II.2.4. Dispositif expérimental utilisé

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

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

¹⁵ C. F Macrae, P. R Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P Shields, R Taylor, M. Towler, et J. van de Streek, J. Appl. Cryst. 39, 453-457(2006).

¹⁶ A. L. Spek, ActaCryst. D65, 148-155(2009).

¹⁷ D.J.Watkin, C.K.Prout, J.R.Carruthers, P.W.Betteridge, R.I.Cooper, (CRYSTALS).

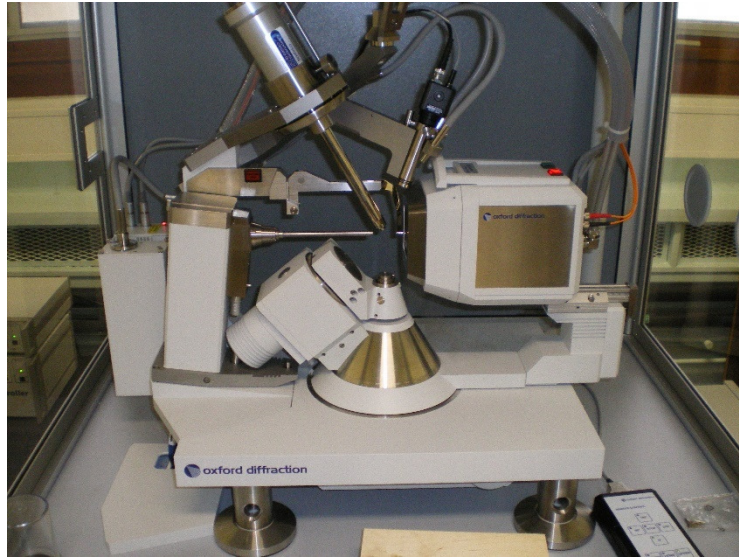


Figure I.4: Représentation du diffractomètre automatique à 4-Cercles Xcalibur, laboratoire de cristallographie université frères Mentouri Constantine 1.

La géométrie

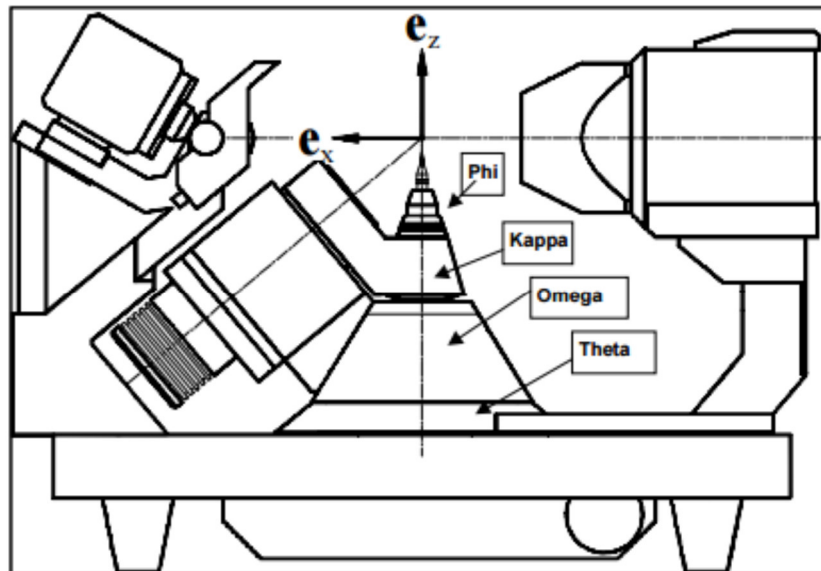


Figure I.5: Goniomètre du Kappa CCD.

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

III. La spectroscopie Optique

Les spectroscopies optiques sont basées sur l'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec le nuage électronique des liaisons chimiques (matière), sachant que la lumière désigne les ondes électromagnétiques visibles à l'œil humain.

Les différences entre les divers types de spectromètres portent sur la manière dont le spectre est extrait de l'expérience proprement dite. Mais certains éléments sont nécessaires quelle que soit la technique utilisée : la source de radiation et le détecteur de signal.

La spectroscopie Raman, infrarouge et neutron sont des méthodes d'analyse vibrationnelles complémentaires, elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atome d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle.

III.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est une classe de spectroscopie qui traite la région infrarouge du spectre électromagnétique et est devenue la méthode la plus répandue, principalement à cause du fait qu'elle est beaucoup plus facile à utiliser de part le développement de capteurs infrarouges très sensibles et des avancées de l'électronique.

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouge, nommées en relation avec le spectre visible. L'infrarouge lointain, allant approximativement de 400 à 10 cm^{-1} (1000–30 μm), mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle. L'infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} (30–1,4 μm) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure vibrationnelle associée. Le proche infrarouge, plus énergétique, allant approximativement de 14000 à 4000 cm^{-1} (1,4–0,8 μm) peut exciter les vibrations harmoniques. Seuls les modes de vibration pour lesquels la variation du moment dipolaire de la molécule est en résonance avec la fréquence de la composante électrique de l'onde électromagnétique peuvent absorber les radiations infrarouges. Le coefficient d'extinction sera proportionnel à l'intensité de la variation du moment dipolaire.

Avec les appareils IRTF il a fallu attendre la commercialisation de détecteurs sensibles et rapides, du type MCT (mercure, cadmium, tellure), pour avoir des performances acceptables étant donné la faible quantité d'énergie qui atteint le détecteur après le passage à travers le cache du microscope.

Le spectromètre à transformée de Fourier est basé sur un interféromètre de Michelson¹⁸. Lors de l'acquisition du spectre, un miroir mobile coulisse régulièrement conduisant à une figure d'interférence qui est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche p .

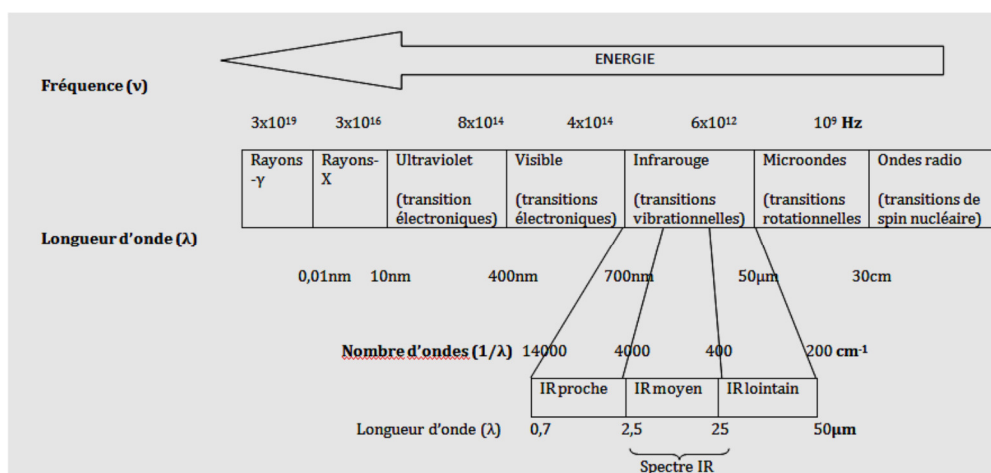


Figure I.6: Le domaine de l'infrarouge.

III.1.1. Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTf) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé qui se situe entre 2 μ m et 50 μ m en longueur d'onde. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques^{19,20} selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier. 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. I.12), rentre en résonance et

¹⁸ J. M. Hollas. Spectroscopie. Dunod.Paris, (2003).

¹⁹ Y.N. Panchenko, J. Mol. Struct. **567**, 217 (2001).

²⁰ Y.N. Panchenko, G.R. De Mare, J. Mol. Struct. **611**, 147 (2002).

²¹ M. Prager, A. Heidemann, Chem. Rev. **97**, 2933 (1997).

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 :

$$\vec{\mu}_k = \vec{\mu}_{k0} + \left(\frac{\partial \vec{\mu}_k}{\partial Q_k}\right) Q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \vec{\mu}_k}{\partial Q_k^2}\right) Q_k^2 + \dots \quad (\text{I.12})$$

avec

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

III.1.2. Dispositif expérimental utilisé

Nous avons menés nos expériences sous forme de poudre, L'analyse par infrarouge a été réalisée sur un spectromètre à transformée de Fourier JASCO 6300 dans le domaine 400-4000 cm^{-1} (Figure I.7). La région IR se divise en trois parties : le proche IR (4000-15600 cm^{-1}), le moyen IR (400-4000 cm^{-1}) et l'IR lointain (40-400 cm^{-1}). Chacune de celles-ci dispose de sources, systèmes de détection et de lames séparatrices spécifiques. La région (400-4000 cm^{-1}) sera particulièrement analysée dans ce travail, car c'est dans cette région qu'on trouve la plupart des modes de vibration interne des molécules.



Figure I.7 : Spectrophotomètre Infrarouge (Faculté des sciences exactes, laboratoire de cristallographie université frères Mentouri Constantine 1).

L'interféromètre est un instrument formé d'une lame séparatrice semi-transparente O qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe F , l'autre transmis vers un miroir mobile M (Figure I.8). Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, se déplace à une vitesse constante le long de son axe. Le mouvement du miroir mobile introduit une différence de trajet optique entre les deux faisceaux. Cette différence de trajet, dite différence de marche optique, provoque un déphasage entre les deux faisceaux. Les interférences sont créées lorsque les faisceaux réfléchis par les miroirs se recombinaient au niveau de la lame séparatrice. En raison de ces interférences, l'intensité du faisceau est renvoyé par la séparatrice au détecteur.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir, cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération appelée transformée de Fourier.

La figure montre la configuration optique standard de cet appareil, des miroirs et des fenêtres optiques peuvent être ajoutées pour permettre un routage extérieur du rayon IR.

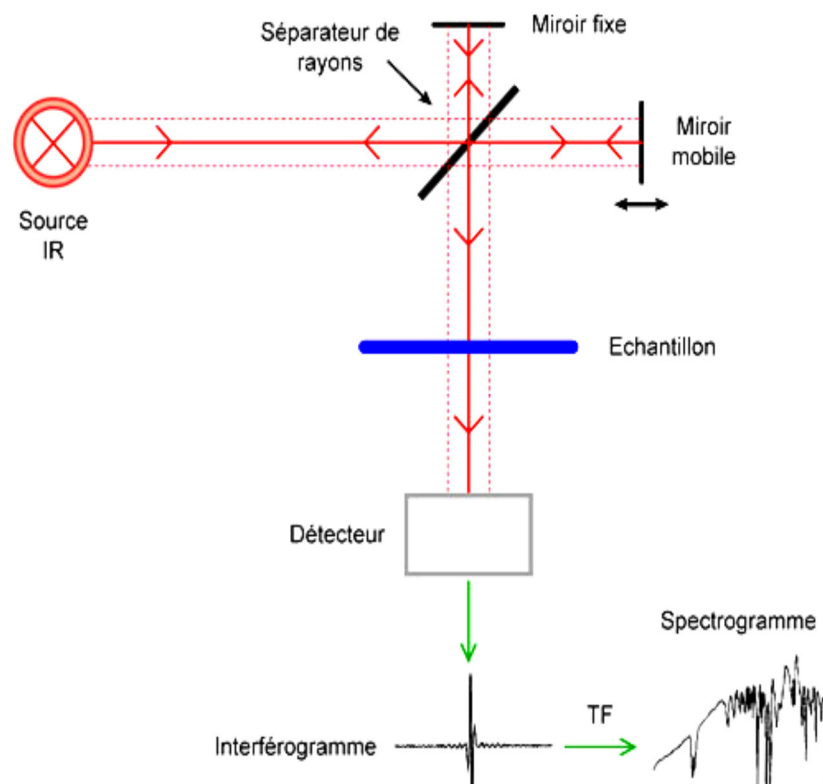


Figure I.8 : Montage optique d'un spectromètre à transformée de Fourier (TF).

III.1.3. Avantages de la spectroscopie FT-IR

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

III.2. Spectroscopie Raman

L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière, laquelle comporte en outre les effets Tyndall, Rayleigh et Brillouin, du nom de leur découvreur respectif. Cet effet fut expérimentalement mis en évidence par le physicien indien C.V.Raman en 1928²², lauréat du prix Nobel de physique en 1930 pour cette découverte²³, et quasi-simultanément par les physiciens russes G. Landsberg et L. Mandelstam^{24,25}, bien que sa prédiction par L. Brillouin²⁶ puis A. Smekal²⁷ remonte respectivement à 1922 et 1923. A la suite de ces premiers travaux, les bases théoriques furent posées par J. Cabannes²⁸, par Y. Rocard²⁹ et par C.V. Raman et Krishnan³⁰.

Depuis sa découverte en 1928, l'effet Raman a été reconnu comme un outil analytique puissant. En 1970, le constructeur Jobin-Yvon a eu l'idée de coupler un

²² C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature*. 121(1928) 501-502.

²³ C. V. Raman, *Nobel Lectures, Physics 1922-1941* (1930) 267-275.

²⁴ G. Land sberg, L. Mandelstram, *Naturwissenschaften*, 16 (1928) 772.

²⁵ G. Landsberg, L. Mandelstram, *Naturwissenschaften*, 16 (1928) 557-558.

²⁶ L. Brillouin, *Annales de Physique.*, 17 (1922) 88-122.

²⁷ A. Smekal, *Naturwissenschaften.*, 11(1923) 873-875.

²⁸ J. Cabannes, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.*, 186 (1928) 1201-1202.

²⁹ Y. Rocard, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.*, 186 (1928) 1107-1109.

³⁰ C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Proceeding of the Royal Society of London*, A122 (1929) 23- 35.

spectromètre Raman à une microscopie optique connue sous le nom de 'Mole' qui donna une résolution latérale de 1 micron. Cette configuration a été modernisée depuis en utilisant un filtre holographique de type 'notch' pour éliminer plus efficacement la raie excitatrice et en remplaçant le détecteur type photomultiplicateur par des barrettes CCD (Charged Coupled Device).

III.2.1. Principe

Le principe de la spectroscopie Raman est régi par la règle fondamentale de la conservation de l'énergie et par des règles de symétrie qui dépendent du matériau étudié. Une des utilisations principales est l'identification des matériaux analysés. En effet, les énergies de vibration sont caractéristiques non seulement des éléments chimiques du matériau, mais aussi de la structure cristalline dans le cas des solides cristallins. C'est pourquoi cette technique est utilisée dans des domaines aussi variés telle que la chimie, la physique du solide et l'électronique.

Le matériau à analyser est excité par un rayonnement monochromatique puissant (un laser). Il émet alors un rayonnement diffusé qui est collecté et analysé par un détecteur adéquat. Ce rayonnement comporte deux types de radiations. Une première radiation prédominante qui correspond à la diffusion élastique et qui est sans perte d'énergie de la radiation incidente $h\nu = h\nu_0$: C'est la diffusion Rayleigh. La seconde est beaucoup plus faible et elle correspond à un nombre très limité et faible de photons incidents qui interagissent avec le matériau pour donner ce type de radiation. Elle peut absorber de l'énergie aux photons incidents tout en créant un phonon i.e. création d'une vibration dans le matériau et son énergie devient $h\nu = h(\nu_0 - \nu_E)$: C'est la diffusion Stokes (inélastique). Aussi elle peut céder de l'énergie aux photons incidents tout en annihilant un phonon existant dans la molécule; son énergie devient $h\nu = h(\nu_0 + \nu_E)$: C'est la diffusion (inélastique) anti-Stokes. Cette dernière nous renseigne sur les niveaux énergétiques de vibration de la molécule (Fig. I.9).

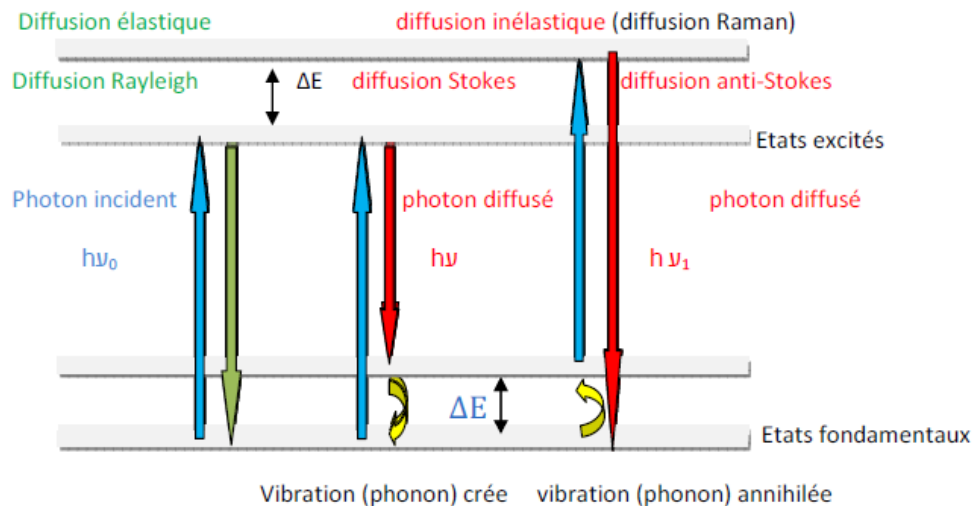


Figure I.9 : Processus de diffusion Raman.

III.2.2. Dispositif expérimental

Pour La diffusion Raman on a utilisé un spectromètre de type BRUKER ‘Senteraa’ équipé d’un microscope optique Olympus BX 51 permettant l’observation et la mise au point précise du rayonnement laser sur l’échantillon, en utilisant un laser du domaine Visible de longueur d’onde 532nm (YAG, vert) à l’université frères Mentouri Constantine 1 et un spectromètre HR 800 de marque Jobin-Yvon à l’université de Rennes 1 un laser du domaine proche IR 785nm (diode laser) de puissance 6mW (Figure I.10) et Les éléments de base formant un spectromètre Raman sont représentés sur la Figure I.11. Le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue, dans notre cas nous avons utilisé le spectromètre HR80, la longueur d’onde d’excitation (632.817 nm) est fournie par un laser de hélium / néon (He /Ne) de puissance de 20 mW.

Des sources laser externes sont aussi disponibles dans ce spectromètre :

- Ar+ 457.8, 488, 514.532 nm
- Kr+ 647.1, 752.5 nm
- Diode laser 785 nm

Un filtre interférentiel est utilisé pour éviter toutes réflexions indésirables du laser. Le faisceau passe ensuite par un polariseur pour fixer la polarisation de faisceau incident (Dans le cas de spectromètre HR80 le laser He/Ne est polarisé verticalement). Le faisceau laser prend son chemin vers l’échantillon dans une fibre optique et provoque son excitation. Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente permettant de localiser

spatialement la lumière, Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique qui permet de disperser les photons selon leur longueur d'onde.

L'image spectrale du matériau testé peut être acquise sur un détecteur CCD (Charge Coupled Device) permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé, ces informations sont ensuite traitées informatiquement.



Figure I.10 : Spectrophotomètre Raman (Faculté des sciences exactes, laboratoire de Cristallographie, Université Constantine 1.

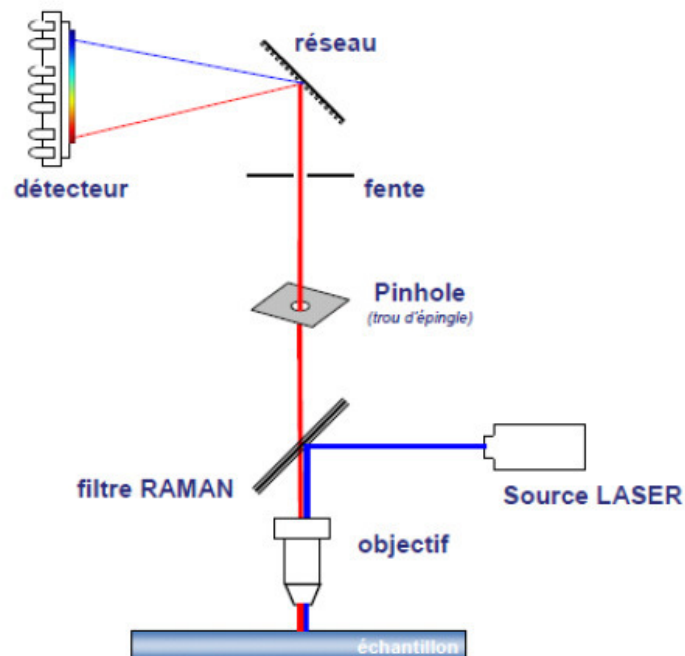


Figure I.11 : Représentation schématique du montage de diffusion Raman.

IV. Spectroscopie neutronique

La spectroscopie neutronique à écho de spin (*neutron spin echo* ou NSE en anglais) est une technique de spectroscopie proposée dès 1972 par Ferenc Mezei. Les instruments dédiés permettent d'étudier des phénomènes relativement lents à l'échelle microscopique, avec des temps caractéristiques allant jusqu'à quelques centaines de nanosecondes. Son utilisation sur la base de spectromètres à trois axes permet également d'améliorer leur résolution en énergie d'au moins deux ordres de grandeur (ΔE de l'ordre du μeV).

IV.1. Les propriétés du neutron

L'utilisation du neutron dans l'étude de la matière condensée provient de ses propriétés:

- La longueur d'onde des neutrons thermique (à 300K) est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les solides ou liquides, ce qui fait du neutron un outil très puissant pour l'étude microscopique des propriétés tant dynamiques que géométriques de la matière.
- Les effets interférentiels renseigneront sur la structure du système diffuseur d'où la possibilité d'étudier les structures cristallines de matériaux organiques ou biologique où il y a des hydrogènes avec grande précision : c'est la diffraction.
- Le neutron, particule neutre, possède un grand pouvoir de pénétration dans la matière et l'interaction neutron-matière est nucléaire.
- L'énergie des neutrons thermiques est du même ordre que beaucoup d'excitations dans la matière condensée. Ainsi, quand un neutron est diffusé inélastiquement, la mesure de son énergie fournit des informations précises sur les énergies d'excitation et par conséquent sur les forces interatomiques dans l'échantillon.
- L'interaction entre son moment magnétique et celui des atomes (dû aux électrons non appariés) permet de connaître l'arrangement des moments magnétiques de ces atomes dans les cristaux ainsi que les énergies des excitations magnétiques.

IV.2. La diffusion des neutrons

L'intérêt de l'usage des neutrons, particules neutrons, dans l'étude de la matière condensée est dû au caractère nucléaire de leurs interactions. La neutralité de ces particules leur confère un grand pouvoir de pénétration alors que leurs longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les solides et les liquides. Ces critères favorisent leur usage afin de déterminer les structures cristallines des substances hydrogénées. Dans une expérience de diffusion neutronique, l'interaction du faisceau incident d'énergie E avec un solide cristallin est représentée par la mesure des sections efficaces σ . La diffusion des neutrons dans un angle solide $d\Omega$ peut se faire avec ou sans transfert d'énergie. La proportion de neutron diffusés est donné par :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{cohé} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{incohé} \quad (I.14)$$

L'origine de ces deux termes a deux types d'interactions caractérisées par deux sections efficaces σ différentes :

a- La diffusion cohérente traite le comportement collectif des atomes du système étudié. On associe à chaque noyau (isotope une section efficace de diffusion cohérente $\sigma_{cohé}$)

b- La diffusion incohérente n'est reliée qu'au comportement individuel des atomes de celui-ci.

Cette diffusion incohérente dépend uniquement de la corrélation entre les positions d'un même atome (en conséquence il n'y a pas d'effet interférentiel. Elle rend compte d'un désordre statistique, qui dépend de la nature du noyau).

Incohérence de spin si le noyau porte un spin : il est dû au fait que le neutron portant lui aussi un spin, et que l'état relatif du système noyau-neutron conduit à des diffusions différentes notées par $\sigma^+_{cohé}$ et $\sigma^-_{cohé}$.

Incohérence isotopique : Le tableau 1.1 montre que le proton (noyau de l'atome d'hydrogène) a une diffusion qui correspond à une section efficace très importante comparée à celle du deutérium et que pour les autres atomes, présents dans les trihalogénomésitylènes, cette section est nulle ou très faible Bée 1988.

Atomes	Spin	σ_{coh}	σ_{coh}
H	1/2	1.8	79.9
D	1	5.6	2
C	0	5.6	0
O	0	4.2	0
Cl ₃₅	3/2	17.1	4.1
Cl ₃₇	3/2	1.19	0.001
Br ₇₉	-3/2	5.81	0.04
Br ₈₁	-3/2	5.78	0.03
I ₅₃	5/2	3.50	0

Tableau I.1 : Spins et sections de diffusion des atomes des trihalogénomésithylènes.

IV.3. La diffusion cohérente élastique de neutrons

La fonction de diffusion cohérente s'explique par :

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \int e^{i\vec{q}\vec{r}} \cdot G(\vec{r}, t) d\vec{r} dt \quad (\text{I.15})$$

Où $G(\vec{r}, t)$ est la *fonction de corrélation de van Hove* qui donne la probabilité de trouver une particule j en \vec{r} à l'instant t , sachant qu'une particule j' , différente de j , était en O, origine arbitraire du repère à l'instant 0.

La fonction de diffusion cohérente est par conséquent connectée aux propriétés collectives du système.

Nous avons utilisé la diffusion élastique des neutrons pour obtenir la conformation structurale de nos produits, parce qu'elle donne des informations sur les atomes qui forment la maille.

IV.4. La diffusion incohérente des neutrons

La partie incohérente de la diffusion nous intéresse le plus, c'est celle que nous traiterons par la suite. Cette partie dépend des corrélations entre les positions d'un seul noyau à des temps différents et fournit une information sur leurs mouvements individuels (translation, rotation, vibration).

Cette diffusion inélastique incohérente se fait avec un transfert d'énergie, d'où sont $\hbar\omega \neq 0$ importance pour l'étude de l'effet tunnel et des vibrations moléculaires. En général la position instantanée d'un noyau est déterminée par trois vecteurs liés à des mouvements avec des temps caractéristiques différents : les vibrations internes rapides (10^{-15} - 10^{-14} s), les réorientations des groupements (10^{-12} - 10^{-11} s) et les déplacements à longue distance de la molécule à laquelle il appartient (10^{-12} - 10^{-13} s), nous pouvons alors écrire :

$$r(t) = T(t) + R(t) + V(t) \quad (I.16)$$

$T(t)$ représente la translation de la molécule dans son ensemble, $R(t)$ sa rotation et $V(t)$ tient compte du déplacement du diffuseur sous l'effet des vibrations moléculaires internes.

$$S_{inc}(Q, W) = S_{inc}^T(Q, W) \otimes S_{inc}^R(Q, W) \otimes S_{inc}^V(Q, W) \quad (I.17)$$

Pour un échantillon solide on peut écrire aussi :

$$S_{inc}(Q, W) = e^{-\langle u^2 \rangle Q^2} [S_{inc}^R(Q, W) + S_{inc}^I(Q, W)] \quad (I.18)$$

Le terme $e^{-\langle u^2 \rangle Q^2}$ représentant le facteur de Debye-Waller, $\langle u^2 \rangle$ est le déplacement quadratique moyen des atomes et $S_{inc}^I(Q, W)$ le terme inélastique.

La fonction d'auto-corrélation de Van Hove ³¹, $G_S(r, t)$, représentant la probabilité de trouver un atome dans la position r au moment t , s'il est à l'origine au moment $t=0$, s'écrit :

$$G_S(r, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} S_{inc}(Q, W) e^{-i(Qr - Wt)} dQ dW \quad (I.19)$$

Et l'intensité incohérente se donne par la relation suivante:

$$I_{inc}(Q, t) = \int G_S(r, t) e^{iQr} dr \quad (I.20)$$

Tous les produits que nous allons étudier dans le chapitre V possèdent des groupements méthyles CH₃ ou /et CD₃, et nous savons d'après le (tableau. II.1) que l'atome d'hydrogène possède une section efficace totale dix fois supérieure à celle de l'atome de deutérium, et aussi sa contribution domine largement toute autre contribution qu'elle soit cohérente ou incohérente.

IV.5. Les différentes spectroscopies neutroniques

L'étude de la dynamique du groupe méthyle se fait par la diffusion incohérente des neutrons. Comme les CH₃ possèdent un caractère purement quantique, les techniques de retro diffusion (Back scattering) détectent les transitions entre les états du rotateurs, les transitions qui nous intéressent sont :

Les transitions par effet tunnel

De nombreux auteurs ³² ont travaillé sur le développement de la diffusion des neutrons par un rotateur à une dimension ; tel que le CH₃. D'après les travaux antérieurs sur les molécules qui contiennent des méthyles, l'éclatement du niveau fondamental torsionnel en deux sous-niveaux se manifeste à des énergies inférieures à 655 μ eV et n'est observable qu'à des températures inférieures à 50 K.

³¹ L. Van Hove. Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles. Phys. Rev. 95 (1954) 249.

³² W. Press, Single particle Rotations in Molecular Crystals. Springer Verlag Berlin Heidelberg, New york , (1981).

Les transitions torsionnelles

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 localisées 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 CH_3 apparaissent dans cette région d'énergie à cause du mouvement de grande amplitude des protons et leur intensité diminue quand la température croît.

Les modes internes et de réseau

Dans le cas du benzène, la limite inférieure des modes internes se situent entre 5 à 6 meV. Or, les modes de réseau sont typiquement localisés dans la gamme d'énergie de 2-20 meV. Dans cette dernière région, on rencontre donc deux types d'excitations superposées aux torsions des méthyles ; les modes internes et les modes du réseau.

IV.6. Dispositif expérimental

Les mesures expérimentales de spectroscopie inélastique des neutrons ont été réalisées à l'aide du spectromètre TFXA (à Munich, Allemagne). 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 cm^{-1} .



CHAPITRE II.

RAPPELS SUR LES CONCEPTS THEORIQUES : LA THEORIE DE LA DENSITE DE LA FONCTIONNELLE (DFT) ET LA SURAFCE DE HIRSHFELD

PARTIE I.

Aperçu sur les techniques expérimentales utilisées et les concepts théoriques



II.1. Notions fondamentales sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1.1. Introduction

La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique ³³. Ces méthodes peuvent être relativement simples et utilisables rapidement ou au contraire elles peuvent être extrêmement complexes et demander des centaines d'heures de temps d'ordinateur, même sur un super-ordinateur. En plus, ces méthodes utilisent souvent des moyens infographiques très sophistiqués qui facilitent grandement la transformation des quantités impressionnantes de nombres en quelques représentations graphiques facilement interprétables ³⁴.

Les trois méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être rangées en trois catégories ³³ :

- **Les méthodes quantiques**
- **La mécanique moléculaire**
- **La dynamique moléculaire**

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.

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

³³ D. Liotta, *Advances in Molecular Modeling*, 1, Ed. JAI Press, 1988.

³⁴ J. Debord, *Introduction à la modélisation moléculaire*, 2004, 37-41.

II.1.2. Hamiltonien moléculaire

En optique et en chimie quantique, « l'hamiltonien moléculaire » est l'opérateur hamiltonien de l'énergie des électrons et des noyaux d'une molécule. Cet opérateur hermitien et l'équation de Schrödinger associée sont à la base du calcul des propriétés des molécules et des agrégats de molécules, comme la conductivité, les propriétés optique et magnétique, ou encore la réactivité. En résolvant l'équation (indépendante du temps):

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

Où H est l'hamiltonien on obtiendra l'énergie totale E et la fonction d'onde Ψ du système, à partir de laquelle il sera possible de déterminer toutes les informations sur le système étudié. Il n'est cependant pas possible de résoudre exactement une telle équation et des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique proposée dès les années 1920 afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger de façon approchée.

Il sera alors possible de déterminer toutes les informations du système étudié. Pour un système d'atomes à n électrons l'hamiltonien dans le repère de centre de masse du système s'écrit ³⁵ :

$$H = T_n + T_e + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.2})$$

- T_n est l'énergie cinétique des noyaux
- T_e est l'énergie cinétique des électrons
- $V(\vec{r}, \vec{R})$: le potentiel d'interaction électrostatique où \vec{r} représente la position des électrons et \vec{R} la position des noyaux.

Le potentiel s'écrit comme la somme de trois termes :

$$V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{II.3})$$

Où V_{ee} , V_{en} et V_{nn} sont les interactions électron-électron, électron-noyau, et noyau-noyau.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de

³⁵ W. Paulus, J. Meinel, 'Neutrons et matériaux', Trégastel, France (2003).

Fukui. Toutefois, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable en fonction de la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut en effet pas être résolue de manière exacte pour les systèmes moléculaire, et l'on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale.

L'état d'un système moléculaire à n électrons et m noyaux est décrit complètement en mécanique quantique par une fonction d'onde Ψ , solution de l'équation de Schrödinger³⁶ $H\Psi = E\Psi$

$$H_i = \sum_{i=1}^{i=n} -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{k=1}^{k=m} -\frac{\Delta_k}{2M_k} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} + \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=1}^{k=m} \frac{-Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.4})$$

Les différents opérateurs concernés représentent :

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

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

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

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

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

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

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II.5})$$

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

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

³⁶ C.T. Prewitt, 'FORTRAN IV Full-Matrix: Crystallographic Least-Squares Program, SFLS-5' (1966).

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

II.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière ³⁷. 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 (R, r) ψ dépend explicitement alors des coordonnées r et paramétriquement des 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.

II.1.4. Approximation relativiste

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

II.1.5. La méthode de Hartree-Fock

Cette approximation est très fréquemment utilisée, dans la mesure où elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio*. Une solution exacte de l'équation (III.1) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes polyélectroniques. Afin de contourner cette difficulté, une première approximation, celle de Hartree, considère la fonction d'onde multiélectronique d'un système à n électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (monoélectroniques), désignées par le terme « orbitale ».

³⁷ M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Physik 84, (1927).

La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme ³⁸ :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \Psi_1(x_1) \cdot \Psi_2(x_2) \cdot \dots \cdot \Psi_n(x_n) \quad (\text{II.6})$$

La fonction d'onde Ψ est appelée « produit de Hartree ». La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen. D'où le nom de cette approximation: principe du champ moyen. La probabilité de trouver un électron particulier i à la position x_i ne dépend pas des positions ou des spins des autres électrons, en d'autres termes les positions des électrons et leurs spins ne sont pas corrélés.

Dans la méthode Hartree-Fock, l'interaction d'un électron particulier avec lui-même, nommée « self-interaction », s'annule, cette annulation est une chance dans la méthode de Hartree-Fock. Car pour les autres méthodes comme la DFT, l'annulation de la self-interaction n'est pas complète. En effet l'interaction Coulombienne classique est calculée de façon exacte, alors que l'énergie d'échange est calculée seulement de façon approximative. La différence restante entre les énergies calculées et mesurées pour un système étudié est principalement due à l'absence de corrélation électronique, car la fonction d'onde est écrite comme un produit de Hartree ou comme un déterminant de Slater.

La prise en compte supplémentaire de la corrélation des positions des électrons mène à une réduction de toute l'énergie électronique puisque les électrons peuvent s'éviter. L'énergie Hartree-Fock est donc supérieure à la valeur exacte (réelle). L'énergie de corrélation électronique peut être alors définie comme la différence entre l'énergie exacte E_{ex} et l'énergie Hartree-Fock E_{HF} selon :

$$E_c = E_{ex} - E_{HF} \quad (\text{II.7})$$

Dans la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des électrons. L'électron se trouve sans interaction avec l'électron voisin, ce qui est un inconvénient de cette méthode. D'autres méthodes viennent remédier à ce problème de manque de corrélation.

³⁸ D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928) 426.

II.1.6. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

II.1.6.1. Principe des calculs DFT

Une fonction f d'une variable x associe un scalaire $y = f(x)$ à tout scalaire x . Une fonctionnelle associe un scalaire $x = F[f]$ à toute fonction f . Une intégrale définie de $f(x)$, par exemple, est une fonctionnelle de f .

L'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde Φ normalisée selon :

$$E(\Phi) = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad (\text{II.8})$$

Des théorèmes de Kohn, Sham et Hohenberg établissent les faits suivants :

- Un système à l'état fondamental, et toutes ses propriétés observables sont entièrement déterminées par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point.

L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho] \quad (\text{II.9})$$

- Cet état fondamental est tel que $\rho(x, y, z)$ minimise l'énergie. C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde.

Calculer l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction Φ à $3n$ variables d'espace à une fonction ρ à 3 variables.

II.1.6.2. Fondements de la DFT

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

La DFT a véritablement débuté avec les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964³⁹.

³⁹P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., B136 864(1964).

II.1.6.3. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Même si les noyaux et les électrons peuvent être découplés, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger appliquée à des systèmes poly-électroniques. Un premier pas vers cette résolution s'était produit dès 1920, année où Thomas et Fermi montrèrent que l'énergie d'un gaz est fonction de sa densité électronique^{40,41}. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique⁴².

a- Premier théorème

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

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.10})$$

Tel que :

$$\rho(r) = n \int \psi^*(1,2,\dots,n) \psi(1,2,\dots,n) dr_2 dr_n \quad (\text{II.11})$$

L'énergie d'un système moléculaire peut alors être décomposée en une somme de fonctionnelles : $T[\rho(r)]$: est la fonctionnelle énergie cinétique.

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

$$E_{ne}[\rho(r)] = \int v(r) \rho(r) dr \quad (\text{II.12})$$

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

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + \text{terme non classique} \quad (\text{II.13})$$

⁴⁰ Fermi, R. (1911). *Accad. Lincei*. **6**, 602.

⁴¹ Thomas, L. H. (1911). *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542.

⁴² Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). *Phys. Rev. B*. **136**, 864.

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

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2)dr_1dr_2 \quad (\text{II.14})$$

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

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

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (\text{II.15})$$

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

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.16})$$

a- Second théorème

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

$$E_0[\rho'(r)] \geq E_0[\rho(r)] \quad (\text{II.17})$$

L'énergie totale $E[\rho(r)]$ est déterminée par la minimisation de $F_{HK}[\rho(r)] + \int V(r)\rho(r)dr$ par rapport à la densité électronique.

$$E_v[\rho(r)] = \min_{\rho} F_{HK}[\rho(r)] + \int V(r)\rho(r)dr \quad (\text{II.18})$$

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

Il est évident que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. C'est à dire, qu'ils ne s'appliquent que pour les densités qui correspondent à un potentiel externe $V(\mathbf{r})$ au travers du premier théorème Hohenberg et Kohn. Ce problème, connu sous le nom de V -représentabilité^{44,44}, limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Pour contourner ce problème, Levy⁴⁵, puis Lieb⁴⁶, ont étendu la validité du second théorème aux états dégénérés et aux densités dites N -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à N particules). Le formalisme des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn a permis d'exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction de sa densité électronique mais ne fournit pas d'information sur la manière de trouver la fonctionnelle FHK $[\rho]$.

II.1.6.4. Les équations de Kohn-Sham

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique T , d'énergie potentielle :

noyaux-électrons et électrons-électrons, tous fonctionnelles de ρ .

$$E = T(\rho) + V_{ne}(\rho) + V(\rho)_{ee} \quad (\text{II.19})$$

Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de coordonnée \mathbf{r}_1 étant $\rho(\mathbf{r}_1)d\mathbf{v}_1$, et on a :

$$V_{ne}[\rho] = \int \sum_{i,K} \frac{Z_K \rho(\vec{r}_i) d\mathbf{v}_1}{R_{iK}} \quad (\text{II.20})$$

⁴³ R. G. Parr, W. Yang, The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, (1989).

⁴⁴ R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory, Springer, Berlin, (1990).

⁴⁵ M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci., 76 6062(1979).

⁴⁶ E. H. Lieb, Int. J. Quantum Chem., 24 243(1983).

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électrons-électrons peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges ρdv placées en deux points, soit

$$J(\rho) = \iint_{\infty} \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (\text{II.21})$$

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (monoélectroniques). Ces *orbitales de Kohn-Sham* φ_i ne sont pas identiques aux orbitales SCF (Self Consistent Field) : ce sont celle d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel.

Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes V_{ne} et J . L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est monoélectronique est

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.22})$$

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est regroupé dans un terme E_{xc} d'échange corrélation, soit finalement, en exprimant les densités en fonction des OM de Kohn-Sham (KS) :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle + \sum_i \int \sum_{i,K} \frac{Z_K |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2}{R_{iK}} dv_1 + \sum_{i,j} \iint_{\infty} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.23})$$

Le terme d'échange corrélation doit dépendre explicitement de r_1 et r_2 . Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF. Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai fournit directement l'énergie corrélée.

II.1.6.5. Fonctionnelles d'échange-corrélation

Historiquement, on trouve différentes classes de fonctionnelles résultantes d'approches successives pour évaluer la fonctionnelle d'échange-corrélation exacte (ou plutôt tenter de s'en approcher).

a. Approximation locale de la densité (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 α et β non identiques.

b. 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

c. Fonctionnelles hybrides

Une troisième classe de fonctionnelles (très utilisées de nos jours) est ce qu'on appelle les fonctionnelles hybrides : on ajoute un certain pourcentage de l'énergie d'échange Hartree-Fock à E_{xc}^{GGA} , E_{xc}^{HF} étant calculable de manière exacte et le pourcentage étant empirique. La plus connue d'entre elles est B3LYP⁴⁷ (le 3 signifiant trois paramètres) mais on rencontre aussi B3PW91, O3LYP ou encore PBE. L'énergie totale d'échange corrélation de B3LYP peut être représentée par l'équation suivante⁴⁸ :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} - a_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x (E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c (E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (\text{II.24})$$

⁴⁷ P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frish. J. Phys. Chem., 98 :11623, (1994).

⁴⁸ F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, (2007).

- Les indices x et c désignent l'énergie d'échange et de corrélation respectivement.
- LDA et GGA désignent les termes énergétiques calculées par la DFT.
- HF désigne la contribution calculée par la théorie HF.
- a_0 , a_x et a_c sont des coefficients constants définis empiriquement fixant le poids de chaque terme (0,2 ; 0,72 et 0,81 respectivement).

Les fonctionnelles LSDA sont des fonctionnelles dérivées des fonctionnelles LDA dans lesquelles le spin est pris en compte ; les formes analytiques des deux types de fonctionnelles sont très similaires.

II.1.6.6. Codes de DFT

Un code de DFT est caractérisé par :

- ◆ Des conditions aux limites (périodiques ou non).
- ◆ Le traitement des électrons de cœur (pseudo-potentiel ou tous électrons).
- ◆ Les bases des fonctions d'onde.
- ◆ L'expression du terme d'échange- corrélation utilisé

II.1.7. Support informatique

Nous avons présenté les techniques usuelles nécessaires à la résolution des équations de la mécanique quantique. Nous verrons plus tard les applications directes de la méthode de DFT pour les optimisations et les calculs des modes de vibration interne de nos produits étudiés. Tous ces calculs ont été faits grâce au programme GAUSSIAN 09, avec la base Gaussienne Lanl2DZ et la fonctionnelle MPW1PW91.

II.2. Surface Hirshfeld

II.2.1. Introduction

Parmi les buts principaux de ce travail l'étude des interactions intermoléculaires dans les structures cristallographiques des composés à transfert de protons et des complexes de coordination. Pour ce, une méthode consacrée à l'étude de ces dernières sur la base des calculs de surfaces moléculaires à partir de la partition de *Hirshfeld*⁴⁹, a été adoptée. De ce fait, les différentes représentations des surfaces (*SH*) seront analysées afin d'identifier l'ensemble des contacts intermoléculaires ayant lieu au sein de ces cristaux.

II.2.2. Fondements

La surface de Hirshfeld^{50,51} d'une molécule dans un cristal est construite en divisant l'espace dans le cristal en régions où la distribution électronique d'une somme d'atomes sphériques pour la molécule (la promolécule) domine la somme correspondante sur le cristal (le procrystal).

En considérant $\rho_A(r)$ comme étant la densité électronique moyennée d'un noyau atomique A centré sur ce noyau, la surface *Hirshfeld* résulte d'une fonction de distribution $\omega(r)$ définie par l'équation (1).

$$\omega(r) = \frac{\rho_{promolécule}(r)}{\rho_{procrystal}(r)} = \frac{\sum \rho_A(r)[A \in molécule]}{\sum \rho_A(r)[A \in cristal]} \quad (II.25)$$

La surface *Hirshfeld*, entourant une molécule, est définie lorsque $\omega(r) \geq 0.5$, ce qui correspond à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celle des autres molécules du cristal. Afin de tirer un maximum d'informations de façon pratique, il s'avère impératif de transposer les résultats qui en résultent sous forme graphique.

⁴⁹ Hirshfeld, F. L. (1977). *Theoretica Chimica Acta*. **44**, 129-138.

⁵⁰ M.A. Spackman, P.G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **267**, 215-220: A novel definition of a molecule in a crystal

⁵¹ J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, *Acta Cryst. B*, 2004, **60**, 627-668: Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals.

II.2.3. Propriétés des surfaces d_e et d_i

La propriété la plus simple et la plus immédiatement utile pour cartographier la surface est la distance entre la surface et le noyau le plus proche externe à la surface, que nous appelons d_e . Cette propriété fournit une image immédiate de la nature des contacts intermoléculaires dans le cristal.

De la même manière, nous pouvons définir d_i , la distance de la surface au noyau le plus proche interne à la surface, ce qui est utile lorsqu'il est utilisé conjointement avec d_e . La gamme de d_e et de d_i à travers la surface de Hirshfeld varie considérablement en fonction des atomes dans la molécule (dépendance de la taille) et du type particulier d'interaction intermoléculaire expérimentée (dépendance de l'interaction). La cartographie de la même gamme de toutes les molécules réduirait le contraste de couleur pour les molécules qui ne présentent qu'une faible gamme de distances de contact (comme les hydrocarbures). Pour tirer le meilleur parti de la cartographie de la couleur sur la surface, nous choisissons une gamme de plus adaptée à chaque groupe de molécules en comparaison directe.

II.2.4. Propriétés des surfaces d_{norm}

Une autre façon d'illustrer les surfaces *Hirshfeld* est de générer une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Cette façon de dépeindre la surface est nommée d_{norm} ⁵². Cette propriété est construite par la sommation de la contribution normalisée de d_e et d_i en rapport avec le rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'expression.

Le terme d_{norm} est donné par l'équation suivante :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (\text{II.26})$$

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer de façon graphique le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble.

⁵² McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2007). *Chemical Communications*. 3814-3816.

Encore une fois, un gradient de couleur est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié.

L'image 3D de la surface de Hirshfeld qui est représentée de la valeur de d_{norm} où les nuances de couleurs représentent:

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

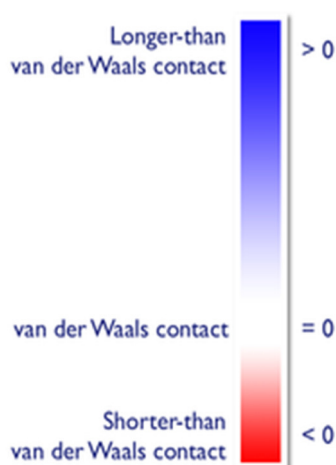


Figure II.1: Couleurs adaptées à d_{norm} dans la surface de Hirshfeld

II.2.5. Empreintes 2d Des Surfaces Hirshfeld

L'empreinte 2D des surfaces *Hirshfeld* constitue une autre façon d'analyser les informations complexes contenues dans la structure d'un cristal moléculaire^{53,54}. La distribution, sous forme graphique, de tous les couples (d_i , d_e) met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal de même que la fréquence des recouvrements.

⁵³ Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Wilson, C. C. (2007). *Cryst. Eng. Comm.* **9**, 648-652.

⁵⁴ Spackman, M. A. & McKinnon, J. J. (2002). *Cryst. Eng. Comm.* **4**, 378-392.

Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une *empreinte* des interactions intermoléculaires dans le cristal.

Ce genre de représentation permet de caractériser des interactions intermoléculaires du fait que plusieurs d'entre elles génèrent un patron particulier dans les graphiques obtenus. En plus de répertorier tous les contacts présents dans le cristal, il est possible d'isoler des contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes. Cela permet de mettre en évidence des interactions non covalentes de type C–H... π , halogène...halogène, C–halogène...H et des empilements π ... π ayant lieu dans les arrangements étudiés.

Lors de l'étude de ce type de graphique, il est important de porter une attention particulière aux contacts dont les valeurs de d_i et d_e avoisinent la grandeur des rayons de van der Waals des atomes observés. Pour une paire (d_i , d_e), la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuant à ce point

Il y a présence de contacts rapprochés lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués. Il est à noter que ces contacts prennent la forme de lames qui pointent vers l'origine du graphique étudié. Ce critère est exprimé par l'équation (II.27)⁵⁵

$$d_i + d_e \leq r_i^{vdW} + r_e^{vdW} \quad (\text{II.27})$$

II.2.6. Curvedness et Shape Index

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

⁵⁵ A. Direm, Thèse de doctorat en science de, Univ-Mentouri Constantine, (2016).



CHAPITRE III.

LA STRUCTURE CRISTALLINE DE QUELQUES CRISTAUX MOLECULAIRES



PARTIE I.

Aperçu sur les techniques expérimentales utilisées et les concepts théoriques



III. Rappel bibliographique sur quelques cristaux moléculaires

III.1. Introduction

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

Les composés benzéniques possèdent au moins un cycle benzénique, c'est-à-dire un cycle à six atomes de carbone et six électrons π délocalisés sur l'ensemble de cycle. Le plus simple des composés benzéniques est le benzène et ceux qui est substitué par des halogènes et des méthyles présente un intérêt considérable pour ses propriétés structurales, dynamique et thermodynamiques.

Les travaux de notre groupe en collaboration avec le groupe de Rennes dirigé par le professeur J. Meinnel ont porté sur les composé hétérocycliques simples et fondamentaux qui se rapprochent de la structure du benzène où un des groupements CH est remplacé par un atome d'azote substitués par des méthyles et des halogènes. L'étude du 4,6-dichloro-5-methylpyrimidine, 3,5-dibromo-4-methylpyridine et 2,4,6-collidine engagée dans le BrPOT constituera l'essentiel de cette thèse en utilisant les méthodes de la diffraction des rayons X (DRX), les méthodes de calculs (DFT) et aussi les méthodes de spectroscopie infrarouge Raman.

III.2. Résultats de quelques structures cristallines de produits aromatiques

- **La structure de Benzène**

Le benzène cristallise dans le groupe d'espace P_{6ca} . La détermination de la structure cristalline du benzène a été faite en 1958 aux rayons par Cox⁵⁶ à 270 K soit à 7 K seulement de sa température de fusion. La conformation moléculaire obtenue du benzène était conforme avec la symétrie D_{6h} pour le cycle aromatique, bien que la forte agitation thermique isotrope observée. La conformation moléculaire du benzène retrouvée en 1964 par Bacon⁵⁷ à partir de la diffraction des neutrons à 218 K et 138 K, confirme la forte agitation thermique avec la localisation des atomes d'hydrogène.

⁵⁶ E. G. Cox, D. W. Cruickshank & J. A. Smith, Proc. Roy. Soc. London, A274, 121 (1958).

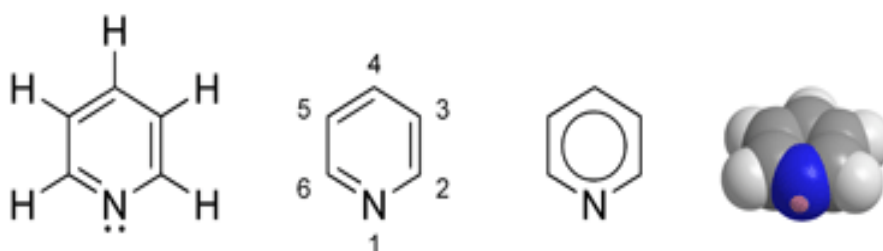
⁵⁷ G. E. Bacon, N. A. Curry & S.A. Wilson, PROC. Roy. Soc London, A279, 98 (1964).

Paramètre de maille	RX/270k	Neutrons/218k	Neutrons/138k
<i>a</i>	7.460	7,44	7,39
<i>b</i>	9.666	9,55	9,42
<i>c</i>	7.034	6,92	6,81
C-Cmoy	1.37	1,39	1,393
C-Hmoy	-	1,072	1,086
C-C-C	120	120	120
C-C-H	120	120	120

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

- **La structure de la pyridine**

La pyridine ou azine, de formule brute C_5H_5N , est un composé hétérocyclique simple et fondamental qui se rapproche de la structure du benzène où un des groupements CH est remplacé par un atome d'azote. Elle existe sous la forme d'un liquide limpide, légèrement jaunâtre ayant une odeur désagréable et pénétrante (aigre, putride et évoquant le poisson). Elle est très utilisée en chimie de coordination comme ligand et en chimie organique comme réactif et solvant. Les dérivés de la pyridine sont très nombreux dans la pharmacie et dans l'agrochimie. Elle est un composé aromatique qui possède une réactivité différente du benzène.



- **La structure de la pyrimidine**

La Pyrimidine (ou 1,3-diazine) est une molécule azotée hétérocyclique aromatique ($C_4H_4N_2$) voisine de la pyridine et comportant deux atomes d'azote. Dans un sens plus large, ses dérivés à bases pyrimidiques sont aussi appelés pyrimidines. Ils se retrouvent notamment dans les bases nucléiques constituant les molécules d'ADN et d'ARN : cytosine, thymine, uracile.

$$\beta = 116^{\circ}43' \quad Z=2$$

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

III.2.2. Poly substitution du benzène

- **Le dibromodurène (DBD)**

N.Hamdouni (2008) ⁶⁴ a montré à partir de la diffraction des rayons X à 293 K que la structure du DBD cristallise dans le système monoclinique (P21/m) avec deux molécules par maille et les paramètres :

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

$$\beta = 118.873^{\circ} \quad Z=2$$

La structure cristalline du dibromodurène à la température ambiante présente un désordre réorientationnel qui se manifeste par des sauts de $2\pi/3$ de la molécule dans son plan moyen autour de l'axe C3 perpendiculaire à ce plan moyen et passant par son centre. Les molécules du DBD sont empilées parallèlement entre elles le long de l'axe b .

- **Le dnitromésithylène (DNM)**

Brihi & al. (2008) ⁶⁵ a trouvé que la structure cristalline du DNM à la température ambiante cristallise dans le système orthorhombique (P2₁2₁2₁) avec quatre molécules par maille. La structure du DNM est plane et ordonnée. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 4.136 (5) \text{ \AA} \quad b = 13.916(2) \text{ \AA} \quad c = 17.194 (5) \text{ \AA}$$

Les atomes d'oxygène des dioxydes d'azote sont situés de part et d'autre du plan moyen de la molécule avec des écarts à ce plan moyen compris entre 0.663 \AA et 0.949 \AA et 0.771 \AA et -0.971 \AA pour chacune des deux paires d'oxygène. L'empilement moléculaire inter - couche se suivant l'axe a .

⁶⁴ Mémoire de Magister de N.Hamdouni, univ.mentouri Constantine (2008).

⁶⁵ Mémoire de Magister de O.Brihi, univ.mentouri Constantine (2008).

- **Le dichlorodurène (DCD) : 3,6-dichloro -1, 2, 4, 5-tétraméthylbénézène**

Messenger & al. ⁶⁶ ont trouvé que la structure cristalline du DCD cristallise dans le système monoclinique (P21/a) à 122 K avec les paramètres :

$$a = 16.92 (5) \text{ \AA} \qquad b = 3.89(2) \text{ \AA} \qquad c = 8.18 (5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 117.5^\circ \qquad Z = 2$$

La molécule du dichlorodurène occupe trois sites équivalents avec possibilité de saut d'un site à l'autre, les trois substituants indépendants devenant une distribution statistique d'un atome de chlore et de deux atomes de carbone méthyle pour donner une symétrie moléculaire sensiblement hexagonale. Chacun de ses sites est occupé par 1/3 Cl et 2/3 C (carbone méthyle) ce qui donne un désordre total pour cette molécule

Des études similaires toujours par ce groupe (groupe de Rennes), dont nous faisons partie, sont en cours sur des produits isotypes tels que le diiodomésithylène (DIM) et le dichloromésithylène (DCM.) Des études préliminaires trouvent que le diiodomésithylène présente plusieurs phases. A la température ambiante le DIM cristallise dans le système monoclinique avec quatre molécules par maille.

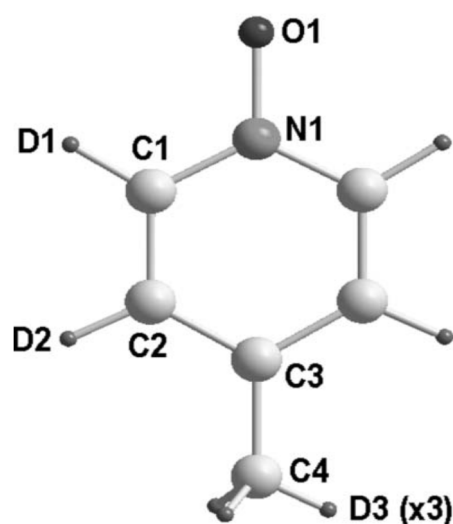
III.2.3. Structures de Pyrimidines et de Pyridine

- **La structure cristalline de 4-méthylpyridine-N-oxide**

La structure du 4-méthylpyridine-N-oxyde a été déterminée à 250, 100 et 10 K par le synchrotron à partir la diffraction de poudre (C_6H_7NO) et de neutrons (C_6D_7NO). A 250 K le groupe d'espace est I41 / amd et la cellule tétragonale unitaire avec les paramètres de la maille $a = b = 7.941 (2)$, $c = 19.600 (5) \text{ \AA}$ contient huit molécules équivalentes. A 100 K la structure est orthorhombique, avec le groupe d'espace Fddd, $a = 12.138 (2)$, $b = 10.237 (2)$ et $c = 19.568 (3) \text{ \AA}$. Les 16 molécules équivalentes sont mises en rotation par environ 8° autour de l'axe c par rapport aux positions à haute température. A 10 K le meilleur modèle structurel correspond à une cellule tétragonale unitaire avec le groupe d'espace P41, $a = b = 15.410 (2) \text{ \AA}$ et $c = 19.680 (3) \text{ \AA}$. Les 32 molécules (huit molécules dans l'unité asymétrique) montrent des réorientations complexes autour des trois axes de la cellule. Alors qu'à 250 et 100 K les

⁶⁶ Thèse de doctorat d'état de J. C. Messenger université Rennes 1 (1976).

groupes méthyliques deutérés sont en grande partie désordonnés, à 10 K ils sont ordonnés en phase le long de chaînes infinies parallèles à *a* et *b*. La structure à 10 K suggère que le collecteur des transitions de tunnellation rotatives pourrait être dû à des sites de réseau cristallin pour le méthyle cristallographiquement indépendant ⁶⁷ .



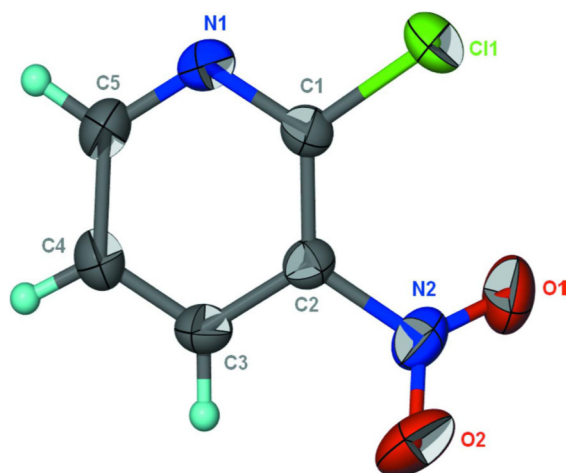
- **La structure cristalline de 2-Chloro-3-nitropyridine**

La structure cristalline de la 2-chloro-5-nitropyridine est plane (La déviation maximale des atomes non hydrogène est de 0,090 Å). Cette molécule a les substituants attracteurs d'électrons para les uns aux autres. Les substituants interagissent par un court contact Cl ··· O de 3.068 (4) Å pour générer un motif de la chaîne. Dans le composé 2-chloro-3-nitropyridine avec le groupe nitro en position ortho par rapport au substituant chlore un contact de Cl ··· O, similaire est également observé mais le groupe nitro est tordu pour éviter la répulsion.

Le 2-chloro-3-nitropyridine est isostructurale avec l'analogie iodo. Dans le composé iodo, le distance de contact I ··· O est nécessairement plus longue ⁶⁸.

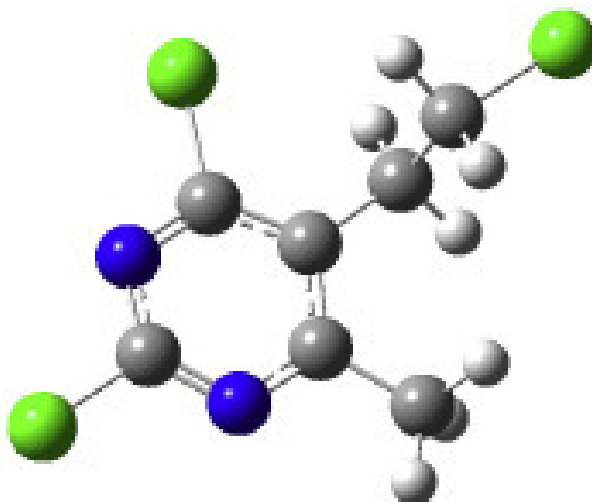
⁶⁷ Damay, F., et al. (2006). "Synchrotron and neutron diffraction study of 4-methylpyridine-N-oxide at low temperature." *Acta Crystallographica Section B* **62**(4): 627-633.

⁶⁸ Ng, S. (2010). "2-Chloro-3-nitropyridine." *Acta Crystallographica Section E* **66**(5): o1020.



- **5-(2-Chloroethyl)-2,4-dichloro-6-methylpyrimidine**

Le 5- (2-chloroéthyl) -2,4-dichloro-6-méthylpyrimidine [C₇H₇Cl₃N₂] a été synthétisé par Kraljevic et al. a un groupe d'espace Pbc_a et système orthorhombique, avec les paramètres de la cellule unitaire $a = 7,8128 (4)\text{\AA}$, $b = 13,9748 (5)\text{\AA}$, $c = 17,1690 (6)\text{\AA}$, $a = b = c = 90^\circ$ et $V = 1874,55 (13) \text{\AA}^3$. La structure cristalline du composé du titre était extrait du Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 749763) ⁶⁹ .



⁶⁹ Gümüş, H. P., et al. (2014). "Quantum chemical calculations on the geometrical, conformational, spectroscopic and nonlinear optical parameters of 5-(2-Chloroethyl)-2,4-dichloro-6-methylpyrimidine." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **129**(Supplement C): 219-226.

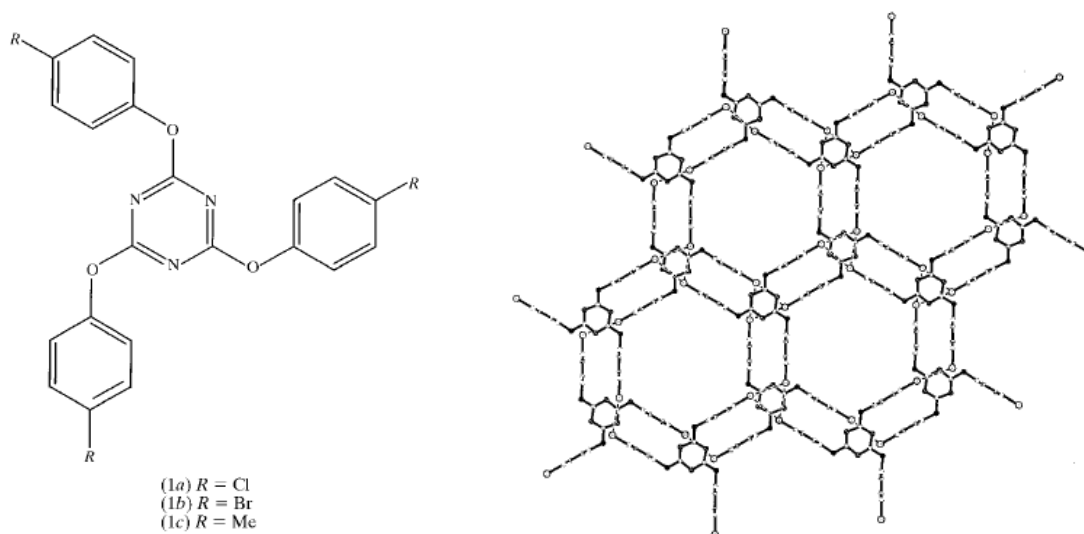
- **2,4,6-tris(4-chloro- phenoxy)-1,3,5-triazine avec tribromobenzene**

Le composé est synthétisé en utilisant les méthodes générales décrites par Jetti et al. (1999). Les cristaux incolores du complexe 2, 4, 6-tris- (4-chlorophénoxy) -1, 3, 5-triazine (1a) et tribromobenzène (TBB) ont été recristallisés à partir du benzène et de l'acétate d'éthyle à la température ambiante.

La structure cristalline du tribromobenzene encagée dans le 2, 4, 6-tris(4-chloro- phenoxy)-1, 3, 5-triazine a été résolue à 100 K . La structure est hexagonale avec les paramètres de maille : le groupe d'espace $P6_3$ et $a = b = 15.166 (6)$, $c = 6.743 (2)$ Å avec $Z=2$.

Les molécules qui s'empilent le long de l'axe c en formant des cavités tubulaires de section transversale approximativement circulaire accueillent les molécules hôtes tribromobenzène

70



⁷⁰ Broder, C. K., et al. (2000). "Halogen trimer synthons in crystal engineering: low-temperature X-ray and neutron diffraction study of the 1:1 complex of 2,4,6-tris(4-chlorophenoxy)-1,3,5-triazine with tribromobenzene." *Acta Crystallographica Section B* **56**(6): 1080-1084.



PARTIE II.

RESULTATS EXPERIMENTAUX



STRUCTURE ET SPECTROSCOPIE (IR, RAMAN
ET NEUTRON DES MOLECULES AROMATIQUES
ENCAGEES DANS DES DERIVES DE TRIAZINES



Avant-propos

Ce travail est une partie d'une étude systématique des structures moléculaires des deux produits aromatiques substitués par des méthyles, chlore et/ou bromes, le 4,6-dichloro-5-methylpyrimidine (4,6dC5MP) et le 3,5-dibromo-4-methylpyridine (3,5dB4MPn) et le 2,4,6-Collidine engagée dans le 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) entrepris par notre groupe de Constantine en collaboration avec le laboratoire des sciences chimiques et matériaux inorganiques dirigé par le professeur J. Meinnel pour mieux comprendre le comportement du radical CH_3 et l'effet de l'encombrement stérique qu'engendre cette substitution. Nous pouvons remarquer que la substitution soit par des groupements fortement donneurs, soit des accepteurs (N, Br, Cl, F,...) provoque une modification de la géométrie hexagonale du noyau benzénique en agissant sur les angles et les longueurs de liaisons du cycle aromatique⁷¹. La détermination structurale cristalline très précise de nos composés à la température ambiante à partir de la diffraction des rayons est présentée dans ce chapitre. Grâce au programme Crystal Explorer⁷², l'analyse de la surface de Hirshfeld aide à comprendre l'empilement cristallin à partir du fichier CIF, en identifiant d'une manière qualitative et quantitative les interactions intermoléculaires qui assurent la cohésion dans le cristal des deux structures.

En parallèle à ce travail d'optimisation géométrique (DFT) et cristallographique (expérimental) de nos produits étudiés, nous avons mené une étude spectroscopique IR, Raman et neutron que nous avons comparé aux résultats expérimentaux. Il est connu que les techniques de la DFT utilisant les fonctionnelles d'échange corrélation et les jeux de base disponibles conduisent à des prédictions de la conformation moléculaire à partir de l'optimisation de la géométrie des longueurs et angles de liaison avec des précisions acceptables comparées aux résultats expérimentaux. La région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} représente le domaine de vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales. La région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisée le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins où nous avons trouvé des vibrations de déformation.

⁷¹A. Donimicano, A. Vaciago et C. Coulson, Acta Cryst. B31, 221(1975).

⁷² Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J. Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. CrystalExplorer, Version 3.0. University of Western Australia. (2012).



CHAPITRE IV.

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU 4,6-DICHLORO-5-METHYLPYRIMIDINE, L'ANALYSE DE LA SH ET LA SPECTROSCOPIE IR, RAMAN



PARTIE II.

Résultats expérimentaux



IV.1. Détermination de la structure cristalline du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) à 293K par la diffraction des rayons X

IV.1.1. Préparation des monocristaux

Ce composé est acheté dans le commerce (Lancaster Synthesis 95%), sa température de fusion est entre 329 et 333K. Il a été purifié par recristallisation dans une solution de (80% d'éthanol et 20% d'eau distillé). Les monocristaux transparents obtenus se présentant sous forme de petites aiguilles ont été choisis pour l'étude de la diffraction des rayons X. Ces monocristaux qui croissent suivant l'axe a , font quelques mm de longueur et se subliment à la température ordinaire.

IV.1.2. Enregistrement des intensités

On sélectionne un bon cristal sous un microscope optique (plus le cristal est de bonne qualité plus le résultat de l'affinement est meilleur) et on le colle sur une tige en verre. L'ensemble est ensuite monté sur une tête goniométrique qui sera placée sur un diffractomètre automatique X Calibur du laboratoire de cristallographie de l'Université frères Mentouri Constantine en utilisant un détecteur bidimensionnel CCD, muni d'une anticathode en molybdène ($\lambda K\alpha = 0.71073\text{\AA}$) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage $\omega/2\theta$. L'enregistrement des intensités est à température ambiante. La collection des données a été menée sur un cristal transparent de dimensions $(0.11 \times 0.10 \times 0.08) \text{ mm}^3$. Une correction d'absorption de type semi empirique Multiscan a été faite à partir du programme SORTAV (Blessing et al 1997)⁷³. 791 réflexions vérifiant la condition $[I > 2.0\sigma(I)]$ ont été retenues pour la détermination de la structure (Tableau IV.1).

⁷³ (a) R. H. Blessing, Cryst. Rev 1, 3-58 (1987). (b) R. H. Blessing and D. A. Langa, J. Appl. Crystallogr, 20, 427-428 (1987).

IV.1.3. Détermination et affinement de la structure

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de programme *WinGX*¹⁴. Les premières solutions ont été proposées par le programme *SIR2014*⁷⁴ en utilisant les méthodes directes. Les positions des atomes de l'unité asymétrique à l'exception des atomes d'hydrogène ont été déduites du jeu de phase le plus probable à partir d'un ensemble de caractéristiques calculées par ce programme. Puis l'affinement des positions et des paramètres de déplacement de l'ensemble des atomes d'une manière isotrope, ensuite anisotrope avec 83 paramètres par moindres carrés a été exécuté avec le programme *SHELXL2014*⁷⁵. Les principaux résultats de l'affinement sont consignés dans le (Tableau VI.1). Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et à la fonction pyrimidine ont été placés par le programme *hydro* et leurs positions ont été affinés en *riding*.

Le nombre de paramètres correspondant à 9 atomes est, chacun avec 3 coordonnées, plus six (6) termes d'agitations thermiques, plus un facteur d'extinction secondaire et d'un facteur d'échelle. Les 791 réflexions observées dont les intensités satisfont à $I \geq 2\sigma(I)$ ont été conservées pour les affinements et affectées d'un poids unitaire $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0729P)^2]$. Le dernier cycle d'affinement des coordonnées des 13 atomes de l'unité asymétrique, les paramètres de déplacement anisotrope des atomes de carbone, azote et des paramètres de déplacement isotrope des atomes d'hydrogènes en tenant compte de l'extinction secondaire, le calcul du χ^2 a conduit aux facteurs d'accord finaux suivants :

$R= 6.8\%$ et $R_w= 17.3 \%$ et $S= 1.01$ (facteur de Goodness).

Ainsi l'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant, et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\max} = 0.39 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0.38 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$). Les coordonnées atomiques et les facteurs de déplacement sont consignés dans le (Tableau VI.5). Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : *Mercury*⁷⁶, *CAMERON Graphics*⁷⁷ et *Ortep3*¹⁴.

⁷⁴ M. C Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, et R. J. Spagna, *Appl. Cryst.* 36, 1103 (2003).

⁷⁵ Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* C71, 3–8.

⁷⁶ C. F Macrae, P. R Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P Shields, R Taylor, M. Towler, et J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* 39, 453-457(2006).

⁷⁷ D.J.Watkin, C.K.Prout, J.R.Carruthers, P.W.Betteridge, R.I.Cooper, (CRYSTALS).

Tableau. IV.1: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) à la température 293k.

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	<u>C₅H₄Cl₂N₂</u>
Masse molaire	163 g/mol
Système cristallin et Groupe d'espace	Monoclinique, P21/n
<i>a</i> (Å)	7.463 (5) Å
<i>b</i> (Å)	7.827 (5) Å
<i>c</i> (Å)	11.790 (5) Å
β (°)	93.233 (5) °
<i>V</i> (Å ³)	687.6 Å ³
<i>Z</i>	4
Nombre de réflexions pour la maille	776
Forme du cristal	Aiguille
Taille du cristal (mm ³)	0.11 × 0.10 × 0.08
Couleur du cristal	Incolore
Densité calculée (Mg m ⁻³)	1.575
F(000)	328.00
μ (mm ⁻¹)	0.85
<i>Collecte des données</i>	
Radiation utilisée	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur
Méthode de collection des données	CCD
Correction d'absorption	Multi-scan SORTAV
Nombre de réflexions mesurées	2347
Nombre de réflexions indépendantes	1228
Réduction des données	CrysAlis Pro RED
R _{int}	0.099
θ_{\min} (°)	3.1°
θ_{\max} (°)	25.2°
<i>h</i>	-8→8
<i>k</i>	-9→4
<i>l</i>	-14→10
<i>Données de l'affinement</i>	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F ²
Nombre de réflexions utilisées	1228
Nombre de paramètres affinés	83
Critères sur les réflexions utilisées	791 réflexions vérifiant la condition $I > 2\sigma(I)$
l'emplacement du site d'hydrogène	inférieur à partir de sites voisins $w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}2) + (0.0409\text{P})^2]$ avec $\text{P} = (\text{Fo}2 + 2\text{Fc}2)/3$

Facteur d'affinement R	0.068
Facteur d'affinement pondéré wR(F ²)	0.173
S	1.01
(Δ/σ) max	0.001
Paramètre de structure absolue	0.02 (2)
$\Delta\rho_{max}$ (e \AA^{-3})	0.39
$\Delta\rho_{min}$ (e \AA^{-3})	-0.38

IV.1.4. Description et discussion de la structure moléculaire

La structure moléculaire du composé (C₅H₄Cl₂N₂) connue comme le 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) cristallise dans le groupe d'espace P21/n avec quatre molécules par maille, elle est illustrée dans la Figure IV.1. Les atomes composant le cycle aromatique à six liaisons, appartiennent tous au plan moyen de la molécule avec des variations plus petites ± 0.025 Å de part et d'autre de ce plan. Les valeurs moyennes des longueurs de liaison interatomique C_{ar}-C_{ar} et C_{ar}-N sont respectivement égales à 1.399(5), 1.319 (5) Å.

Nous constatons que les plus longues longueurs de liaison de type C_{ar}-C_{ar} correspondent à C5-C6=1.403(6) Å, de type C_{ar}-N à N3-C2=1.335 (5) Å et de type C_{ar}-C_{Me} à C5-C51=1.486(6) Å, (Tableau IV.2). Les valeurs moyennes des longueurs de liaison de C_{ar}-Cl correspondent approximativement aux valeurs indiquées dans la littérature C_{ar}-Cl = 1.735 (4) Å.

La différence de 2° trouvée entre les deux angles C_{ar}-C_{ar}-C_{Me} extra cycliques mitoyens de la liaison C_{ar}-C_{Me} peut être à l'origine de l'interaction entre la liaison C-H éclipsée et l'atome d'halogène Cl61. Le plan moyen de la molécule fait respectivement 65.81, 30.70 et 28° avec les axes cristallographiques **a**, **b** et **c**.

Aussi le plus important angle endocyclique C_{ar}-C_{ar}-C_{ar} est situé en face de la liaison Car-H (C4-C5-C6= 111.4 (4) °) (Tableau IV. 4). Les autres angles exocycliques N-C_{ar}-N sont presque identiques à $\pm 1.0^\circ$.

Le radical méthyle situé entre les deux chlores présente une liaison C-H (C51- H511) éclipsée dans plan moyen du cycle aromatique avec un dièdre H51A-C51-C5-C6 = 0.6 °. Les angles exocycliques C_{ar}-C_{ar}-C_{Me} présentent une différence de 1.4°. Cette différence trouve son origine dans l'interaction due à la liaison éclipsée dans le plan moyen et orientée vers le Cl41.

Comme généralement observé dans les composés benzéniques substitués par des méthyles et des halogènes, la molécule est plane avec un périmètre du cycle aromatique voisin de 8.074(5) Å.

La valeur moyenne des longueurs de liaison carbone-chlore est égale à 1.735(4) Å ce qui est généralement admis dans la littérature (Figure IV.1). La même observation est valable pour les valeurs moyennes des longueurs de liaison carbone-carbone (1.400(5) Å) et C_{ar}-N (1.319 (5) Å) du noyau pyrimidine. Toutes ces valeurs correspondent aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature T [base de données structurale de Cambridge (Allen, 2002)] et sont illustrées dans les tableaux IV.2 et IV.3 et IV.4.

Nous observons que les paramètres de déplacement atomiques anisotropes sont significativement différents pour chacun des substituants de même nature et que l'atome C116 est fortement agité suivant la diagonale de l'ellipsoïde de ($U_{11}=0.0934(11)$ Å² $U_{22}=0.1053(14)$ Å² et $U_{33}=0.0592(7)$ Å²) (Tableau IV.6). Le carbone méthyle présente une agitation thermique selon la direction de l'ellipsoïde $U_{33}=0.081(3)$ Å² plus importante comparée aux autres valeurs diagonales de l'ellipsoïde thermique $U_{22}=0.070(4)$ Å², $U_{11}=0.051(4)$ Å². Le carbone C_{ar} (C5) auquel est lié le carbone méthyle présente la même agitation thermique toujours suivant la diagonale U_{33} de l'ellipsoïde avec un paramètre de déplacement important 0.057(2) Å².

A la différence de ce qui est généralement observé dans des molécules isotypes et qui ont fait l'objet d'une étude intensive par notre groupe telles que les molécules de benzènes substitués par des halogènes et des méthyles, aucun désordre d'origine dynamique ou statique n'a été observé dans le 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP).

Le terme d'agitation thermique déterminé représente le mouvement de l'ensemble des vibrations dans le cristal traduit par la densité électronique lié à chaque atome dans le cas de la diffraction des rayons X, la densité nucléaire dans la diffraction des neutrons....

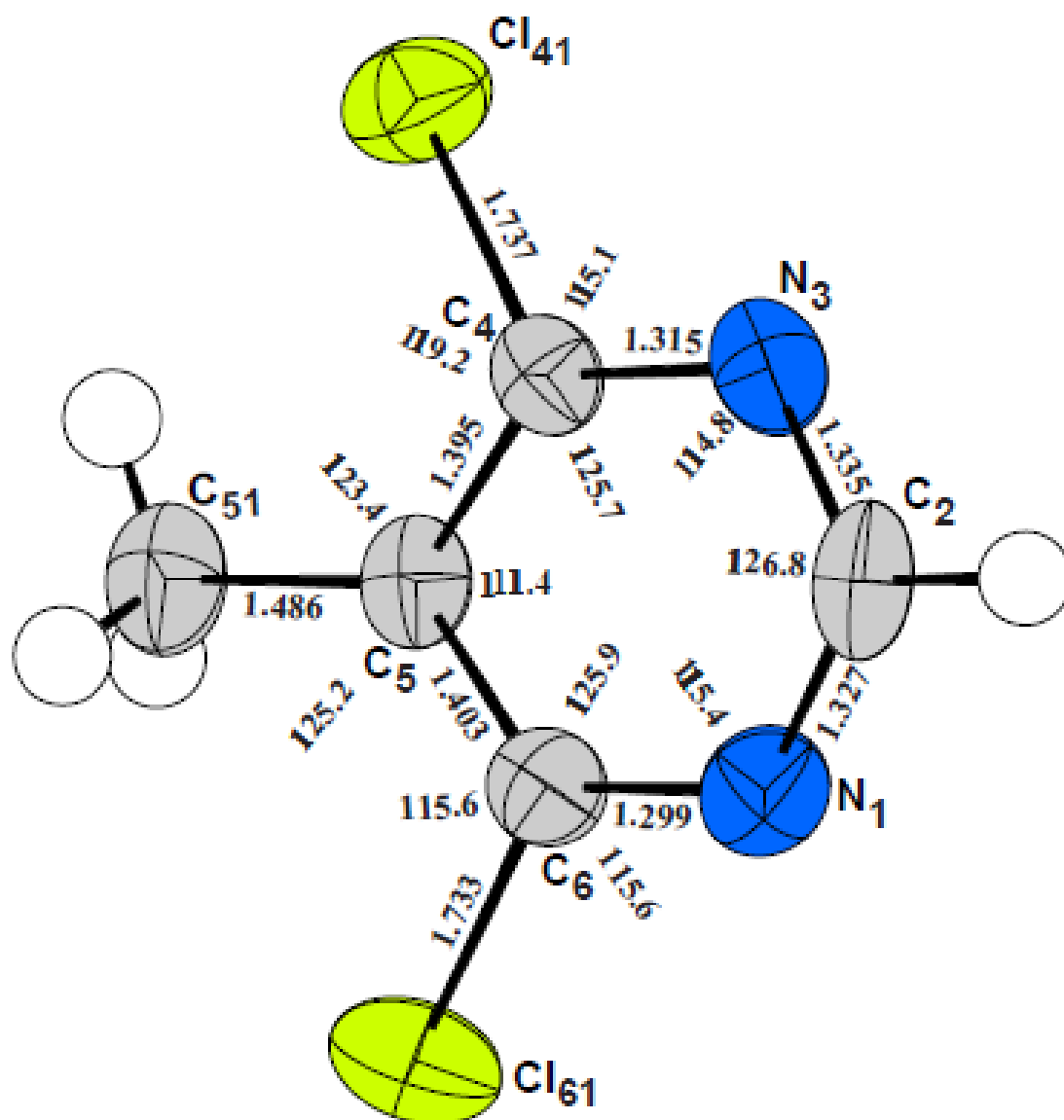


Figure IV.1 : Conformation moléculaire de la molécule du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de présence probabilité.

Tableau IV.2 : Distances de liaison (Å)

Distances de liaison	Valeurs en (Å)	Distances de liaison	Valeurs en (Å)
C114—C4	1.737 (4)	C4—C5	1.395 (5)
C116—C6	1.733 (4)	C5—C6	1.403 (6)
N1—C6	1.299 (6)	C5—C51	1.486 (6)
N1—C2	1.327 (5)	C51—H51A	0.9600
N3—C4	1.315 (5)	C51—H51B	0.9600
N3—C2	1.335 (5)	C51—H51C	0.9600
C2—H2	0.9300		

Tableau IV.3 : Angles de torsion (°)

Angle de torsion	Valeurs en(°)	Angle de torsion	Valeurs en (°)
C6—N1—C2—N3	-0.2 (8)	C114—C4—C5—C51	-0.2 (6)
C4—N3—C2—N1	-0.7 (8)	C2—N1—C6—C5	0.5(8)
C2—N3—C4—C5	1.3 (7)	C2—N1—C6—C116	179.0(4)
C2—N3—C4—C114	-178.9 (7)	C4—C5—C6—N1	0.1 (7)
N3—C4—C5—C6	-1.1 (6)	C51—C5—C6—N1	179.5 (5)
C114—C4—C5—C6	179.2 (3)	C4—C5—C6—C116	179.6 (3)
N3—C4—C5—C51	179.5 (4)	C51—C5—C6—C116	-1.0 (7)

Tableau IV.4 : Angles de liaison (°)

Angles de liaison	Valeurs en (°)	Angles de liaison	Valeurs en (°)
C6—N1—C2	115.4(3)	C6—C5—C51	125.2 (4)
C4—N3—C2	114.8 (3)	N1—C6—C5	125.9 (3)
N1—C2—N3	126.8 (4)	N1—C6—C116	115.6 (3)
N1—C2—H2	116.6	C5—C6—C116	118.5 (3)
N3—C2—H2	116.6	C5—C51—H51A	109.5
N3—C4—C5	125.7 (4)	C5—C51—H51B	109.5
N3—C4—C114	115.1 (3)	H51A—C51—H51B	109.5
C5—C4—C114	119.2 (3)	C5—C51—H51C	109.5
C4—C5—C6	111.4(4)	H51A—C51—H51C	109.5
C4—C5—C51	123.4 (4)	H51B—C51—H51C	109.5

Tableau IV.5 : Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotrope en Å²

Atomes	x	y	Z	Uiso	Occupation
C114	0.47393 (16)	0.21816 (17)	0.57181 (8)	0.0686(5)	1.0000
C116	0.45631 (17)	0.4430 (2)	0.13763 (9)	0.0853(6)	1.0000
N1	0.2066 (5)	0.4832 (6)	0.82775 (3)	0.0604(11)	1.0000

N3	0.2153 (5)	0.3882 (5)	0.4695 (3)	0.0579(10)	1.0000
C2	0.1383 (6)	0.4657 (7)	0.3784 (4)	0.0661(14)	1.0000
H2	0.0251	0.5123	0.3865	0.079*	1.0000
C4	0.3744 (5)	0.3225 (5)	0.4544 (3)	0.0458(10)	1.0000
C5	0.4659 (5)	0.3309 (6)	0.3546 (3)	0.0458(10)	1.0000
C6	0.3650 (6)	0.4175 (6)	0.2685 (3)	0.0514(11)	1.0000
C51	0.6464 (6)	0.2553 (7)	0.3426 (4)	0.0666(14)	1.0000
H51A	0.7041	0.3121	0.2823	0.100*	1.0000
H51B	0.6344	0.1359	0.3252	0.100*	1.0000
H51C	0.7175	0.2692	0.4124	0.100*	1.0000

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

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cl14	0.0846 (9)	0.0601(9)	0.0604(6)	-0.009(7)	-0.0019(6)	-0.0089(5)
Cl16	0.0934(11)	0.1053(14)	0.0592(7)	-0.0109(9)	0.0219(6)	0.0116(6)
N1	0.057(2)	0.061 (3)	0.063(2)	0.005(2)	0.0033(16)	0.0012(19)
N3	0.057(2)	0.057(3)	0.0602(19)	0.000 (2)	0.0160(15)	-0.0040(17)
C2	0.050(12)	0.074(4)	0.075(3)	0.008(3)	0.005(2)	-0.008(3)
C4	0.045(2)	0.039(3)	0.0537(19)	-0.003(2)	0.0041(16)	-0.0034(18)
C5	0.042(2)	0.039(3)	0.057(2)	-0.005(2)	0.0089(16)	-0.0056(17)
C6	0.054(2)	0.053(3)	0.0475(18)	-0.004(2)	0.00700(16)	-0.0023(18)
C51	0.051(3)	0.070(4)	0.081(3)	0.007(3)	0.016(2)	-0.002(2)

IV.1.5. Description et discussion de la structure cristalline

La structure cristalline de la molécule du 4, 6-dichloro-5-méthylpyrimidine peut être décrite comme un empilement de couches moléculaires selon l'axe cristallographique *b*. La figure IV.3 illustre l'unité asymétrique du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine suivant les trois directions [001], [010] et [001] à 293 K. L'empilement suivant l'axe *c* se fait en zig zag. La répétition de cet empilement moléculaire se fait avec une inclinaison le long de cet axe. L'inclinaison des plans moléculaires les uns par rapport aux autres le long de cet axe est de 70.70°. La figure IV.3 montre l'empilement moléculaire du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine selon les directions [100], [010] et [001].

La cohésion moléculaire dans le cristal selon l'axe *a* est assurée par des interactions de type π - π .

Les plus courtes distances de contact intermoléculaires à pour les molécules dans la même couche sont de type N...H et Cl...Cl qui sont voisines de la somme des rayons de Van der Waals. Mais La cohésion cristalline est assurée par les interactions entre un atome azote du cycle benzénique et l'hydrogène de la liaison aromatique du cycle benzénique N3 – H2 (2,655Å). La géométrie de la liaison hydrogène (Å) est donnée dans le Tableau IV.7 et illustrés dans la figure VI.4.

Tableau IV.7: La géométrie de la liaison hydrogène (Å).

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
C2—H2...N3 ⁱ	0.93	2.66	3.468 (6)	146

Codes de symétrie: (i) $-x, -y+1, -z+1$.

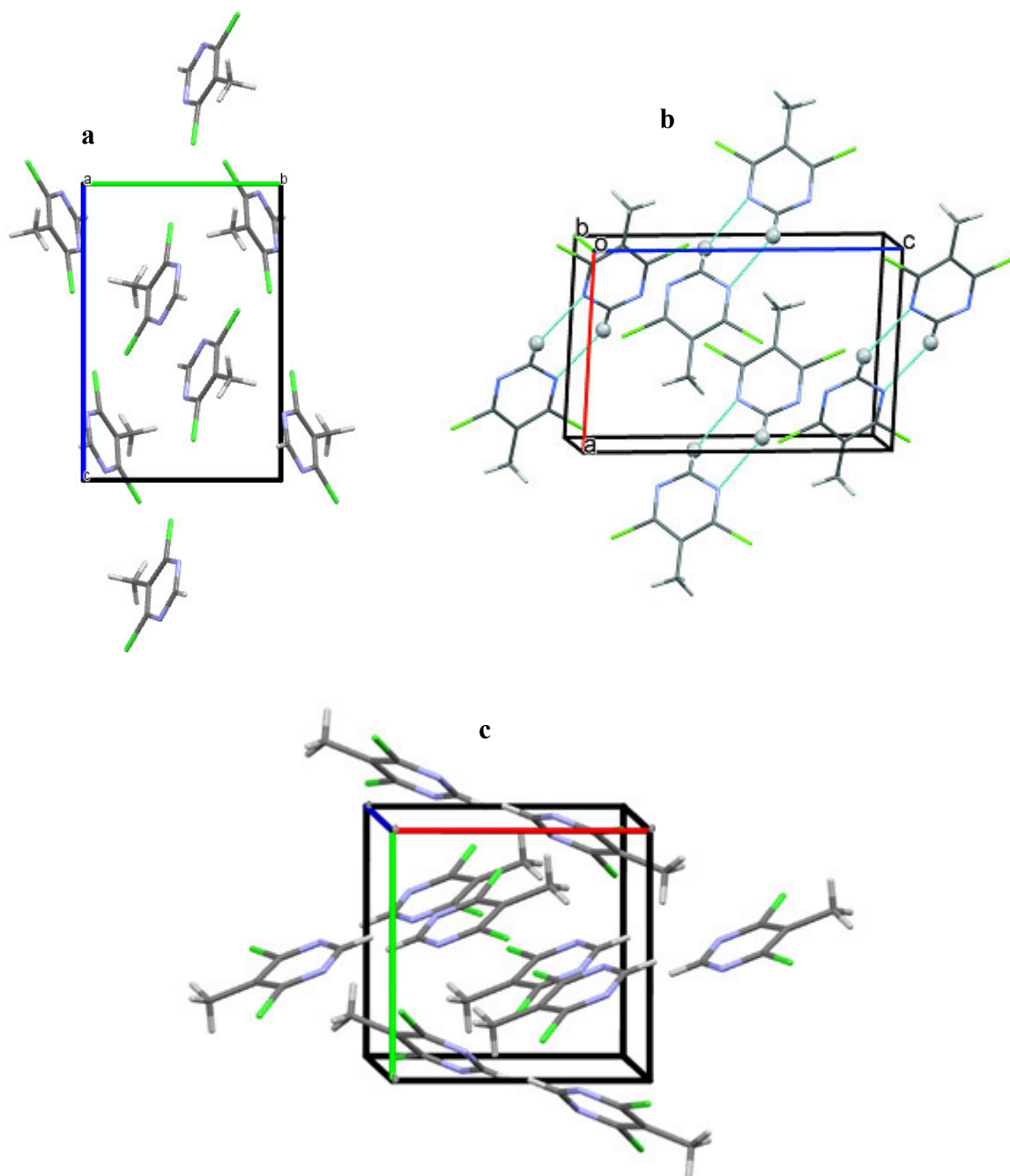


Figure IV.2: (a), (b) et (c) la maille du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine suivant les directions : $[100]$, l'axe a, $[010]$ l'axe b, $[001]$ l'axe c à 293 K.

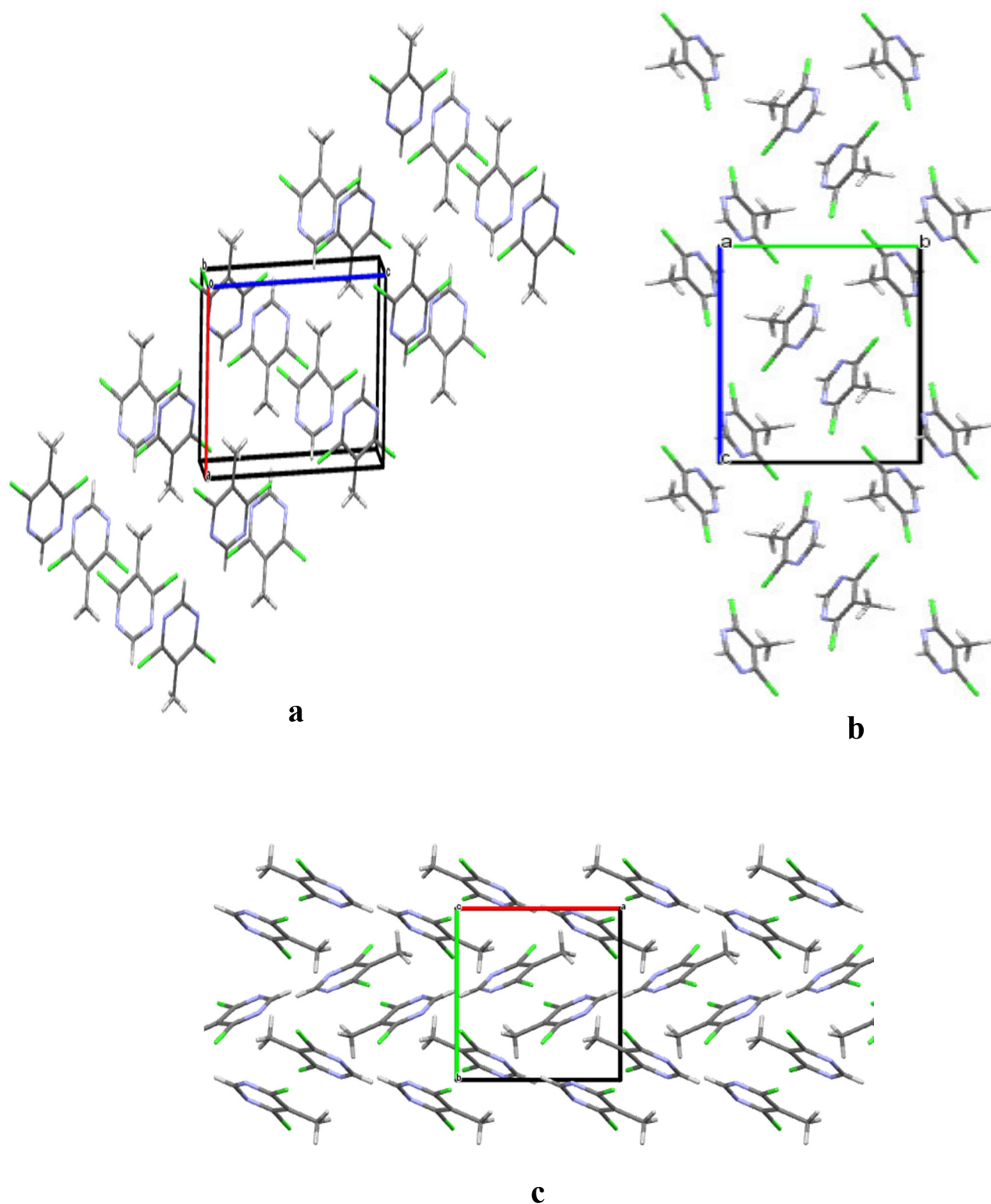


Figure IV.3: Projection de la structure moléculaire du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) selon la direction: (a) $[100]$, (b) $[010]$ et (c) $[001]$.

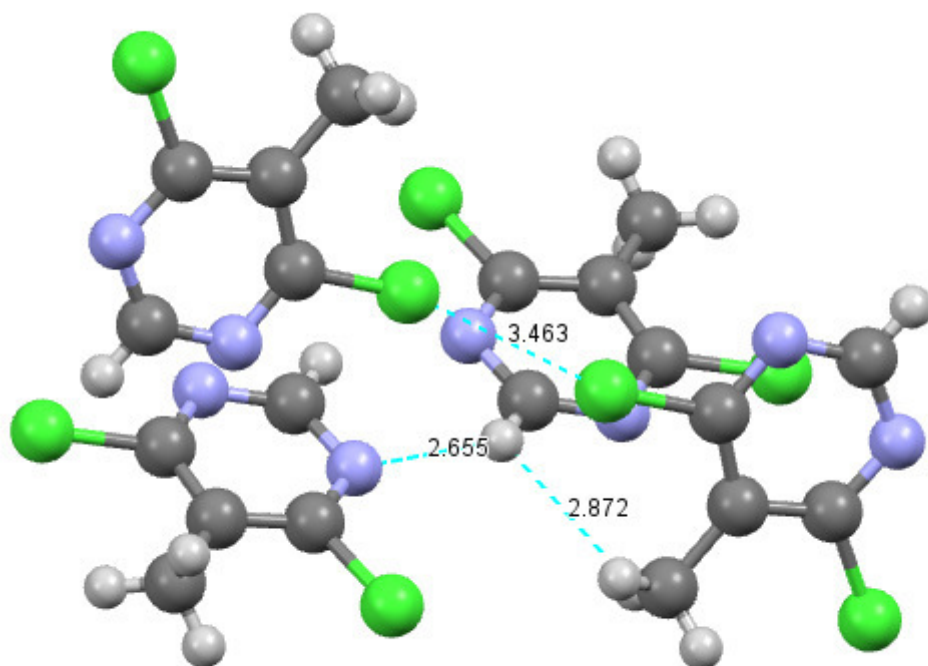


Figure IV.4: Les interactions intermoléculaires de la molécule du (4,6dC5MP) entourée par trois molécules avec les plus courtes distances de contact.

IV.2.2. Analyse des surfaces de Hirshfeld de 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) à 293K

Une analyse de la *surface Hirshfeld* autour du composé 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) a été menée afin de déterminer toutes les interactions intermoléculaires présentes au sein de la structure cristalline de ce composé et d'identifier la nature des atomes qui participent à leur formation.

La *surface Hirshfeld* représente une propriété caractéristique de chaque molécule appartenant à une structure cristalline. Du fait que la *surface Hirshfeld* dépend de l'environnement moléculaire ; il existe pour une seule molécule plusieurs surfaces en fonction de la structure cristalline à laquelle elle fait partie.

La SH de 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) à 293k a été construite en utilisant la valeur de d_{norm} dans l'intervalle d'échelle de couleur entre -0.077(bleu) à 1.044 (rouge). Elle est représentée en mode transparent pour une meilleure visualisation, les taches rouge vives dévoile les plus fortes interactions représentant les atomes donneurs et accepteurs dans le milieu intermoléculaire, les taches rouges moins intenses sont des interactions faibles, figure IV.5 (a). Une rotation de 180 ° indique les mêmes tâches mais de couleur nuancée. En effet, la différence de taille des taches rouges implique l'existence de contacts interatomiques moins prononcés que ceux observés (Figure IV.5).

Les surfaces de Hirshfeld mappées sur le potentiel électrostatique moléculaire ont été illustrées à l'aide du sous-programme TONTO⁷⁸ de Crystal Explorer, en utilisant la méthode de Hartree-Fock avec la base STO-3G avec un potentiel électrostatique allant de -2.0944 eV (bleu) à 28.3968 eV (rouge). Cette carte 3D du potentiel électrostatique moléculaire du (4,6dC5MP) a révélé que les régions de potentiel négatif sont concentrées autour de l'atome d'azote électro-négatif présent dans la molécule. On remarque que la plus intense zone négative se trouve autour de l'atome N1 et N3 (Figure IV.5 (c)).

La région autour de l'atome d'hydrogène de liaison C-H et du groupe méthyle CH₃ correspond à la région positive dans la molécule. Les interactions de type π - π présentes dans la molécule possède également un potentiel négatif mais, comme on le voit nettement à partir du graphique 3D, l'amplitude du potentiel est inférieure à celle observée pour les atomes d'azote.

En conséquence, les plus courtes liaisons inter moléculaire, sont les liaisons hydrogènes de type C-H...N comme déjà montrés dans le paragraphe IV.1.5.

⁷⁸ Spackman, M. A., McKinnon, J. J. & Jayatilaka, D. CrystEngComm, 10, 377– 388. (2008).

La figure IV.6 représente l'environnement moléculaire montrant les surfaces de Hirshfeld construites autour de l'unité asymétrique. Les interactions C-H... π et N-H... π , impliquent les atomes H2 et N3 comme donneurs. Les cycles N1-C6 comme π -accepteurs sont reconnus à travers les taches orange pâle présentes sur les surfaces de Hirshfeld. Elles sont représentées par des taches rouges sur la surface de mode shape-index plus intenses cartographiées ci-dessous et identifiées par des flèches sur la figure IV.7

Afin d'analyser et de comparer la proportion et la nature des différentes entités du réseau cristallin, des cartes 2D empreintes digitales du composé (4,6dC5MP) ont été calculées et présentées dans les Figures IV.8 (a-e). Les proportions et la nature des interactions sont données par le graphique 2D. La figure IV.8 (a), montre la totalité des contacts contribuant à la surface de Hirshfeld du composé de 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) à 293 K. Les pourcentages de ces contacts sont rassemblés dans le tableau IV.8.

Le contact de type Cl...H représente la plus importante participation avec un pourcentage de 27.5%, figure IV.8 (c) le tiers de la totalité des contacts intermoléculaires. Tous les points d'empreintes digitales sont situés à des distances (d_e , d_i) égales ou supérieures à leurs distances de van der Waals, c'est-à-dire $d_e = d_i = 1.83 \text{ \AA}$, reflétant une proportion nulle pour former cet intervalle de contacts intermoléculaires (Cl...H).

Le graphique 2D des contacts N...H/H...N avec contribution de 13.8% sous forme de griffes symétriques représente deux extrémités pointant vers les paires ($d_i=1.0$, $d_e=1.4$), ($d_i=1.4$, $d_e=1.0$), figure IV.8 (d), beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène et d'azote, correspondent à la plus forte interaction N3-H2...H2-N3 et l'interaction N-H... π indique la liaison hydrogène intermoléculaire H2...N6 (code de symétrie (-x,-1/2+y,1.5-z)).

L'empreinte digitale 2D pour la surface de Hirshfeld du (4,6dC5MP) de l'interaction Cl...Cl est montrée dans la figure IV.8 (e) avec une contribution de pourcentage environ de 7.7 %. Cette figure est représentée sous forme d'une griffe avec une valeur minimale $d_e+d_i \approx 3,4 \text{ \AA}$ (distance Cl...Cl de van der Waals. 3.62 \AA).

Une petite contribution de 2.2% de C... H/H...C contacts de la totalité des contacts interatomiques au sein de sa structure cristalline avec la distribution parabolique des points à la surface de Hirshfeld, figure IV.8 (b) autour de la (d_e , d_i) distances légèrement plus grande que

leurs rayons Van der Waals, (d_{vdw} de ~ 3.6) Å correspond aux liaisons $\pi \dots \pi$, ainsi est justifiée l'absence de cette interaction dans l'empilement moléculaire. Les contributions relatives des différents contacts aux surfaces de Hirshfeld sont rassemblées dans le Tableau IV.8 pour l'ensemble de la structure et le tableau IV.9 résume la plus courte distance des contacts intermoléculaires.

Tableau IV.8 : Pourcentage de contribution de différentes interactions intermoléculaires à la surface de Hirshfeld de (4,6dC5MP).

contact	contribution%	contact	contribution%
H...H	18.8	C...N/ N...C	5.7
C...H/ H...C	2.2	Cl...N/ N...Cl	11.9
N...H/ H...N	13.8	Cl...C/ C...Cl	10.1
Cl...Cl	7.7	Cl...H/ H...Cl	27.5

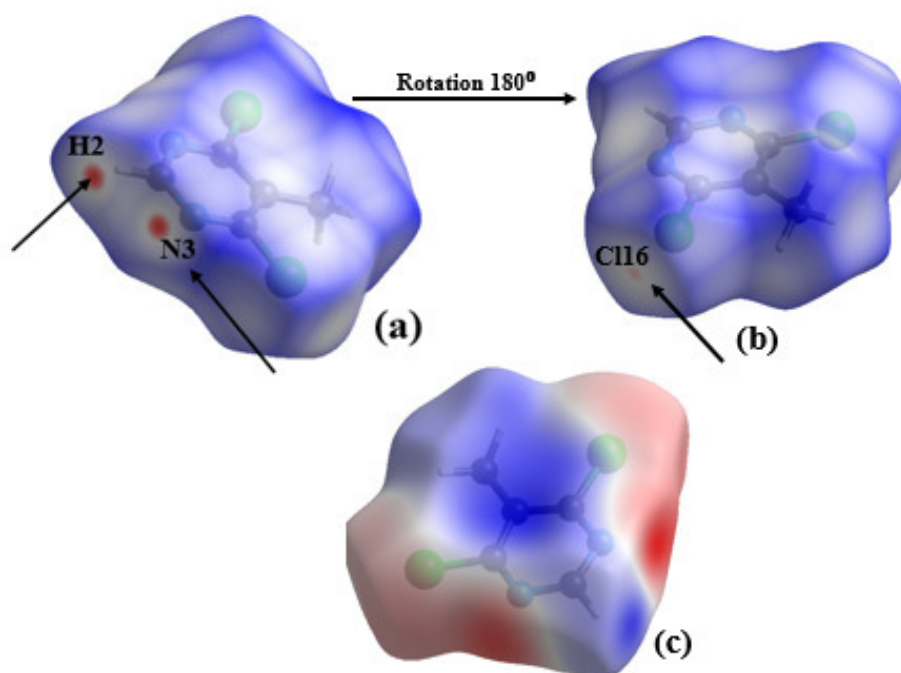


Figure IV.5 : (a), (b) Vue de la surface de Hirshfeld illustrée sur d_{norm} et (c) représente le potentiel électrostatique.

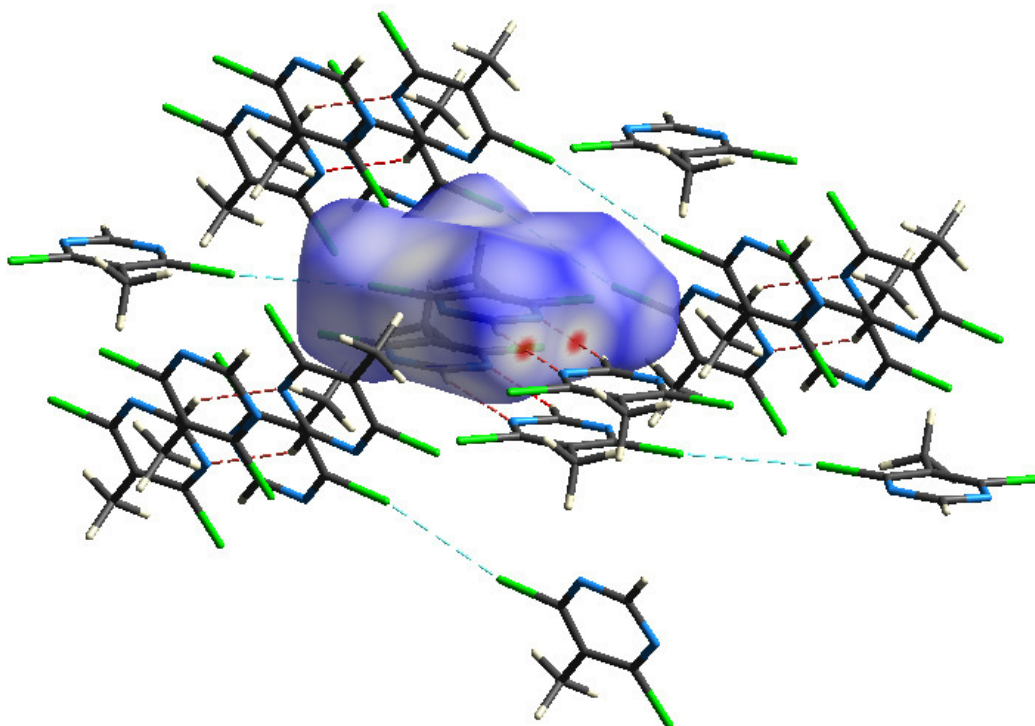


Figure IV.6 : L'environnement moléculaire de la surface de Hirshfeld de l'unité asymétrique échelle de couleur entre -2.0944 eV au (bleu) 28.3968 eV au (rouge).

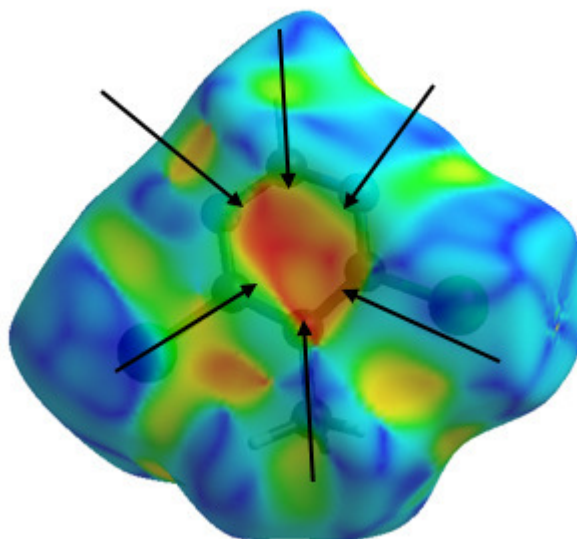
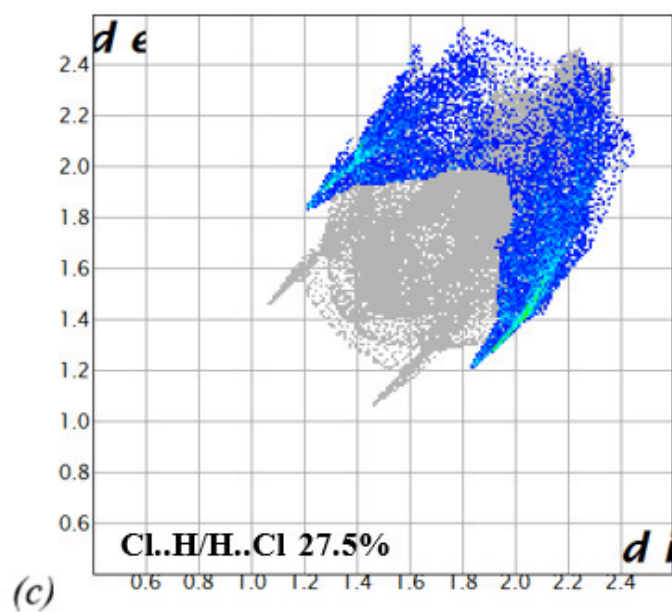
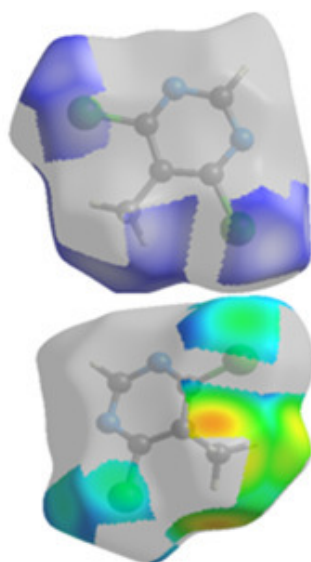
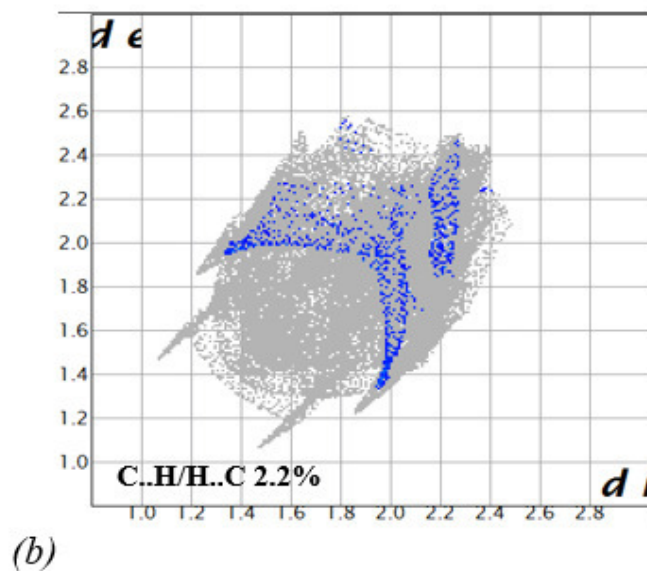
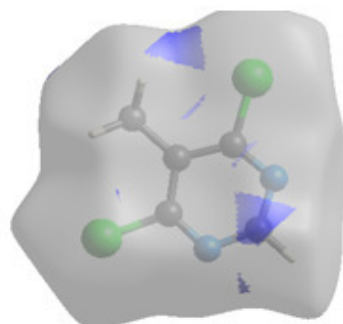
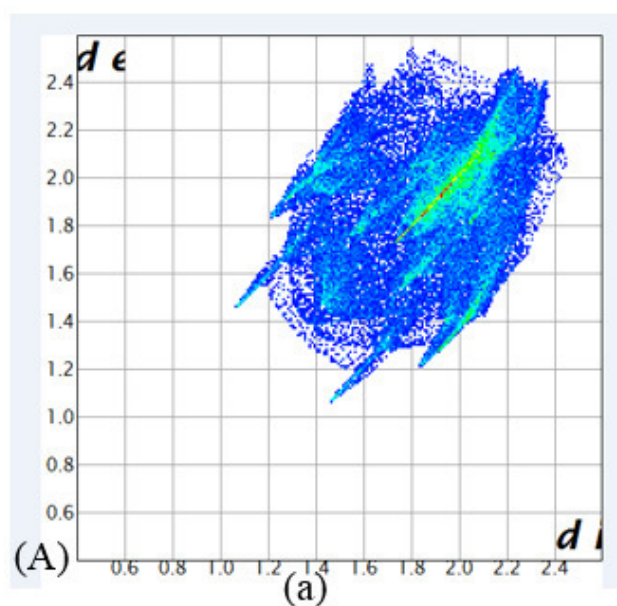


Figure IV.7 : La surface de Hirshfeld représente Shape index.

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

1	H2.....N6	-x,-1/2+y,1.5-z	2.369
---	-----------	-----------------	-------



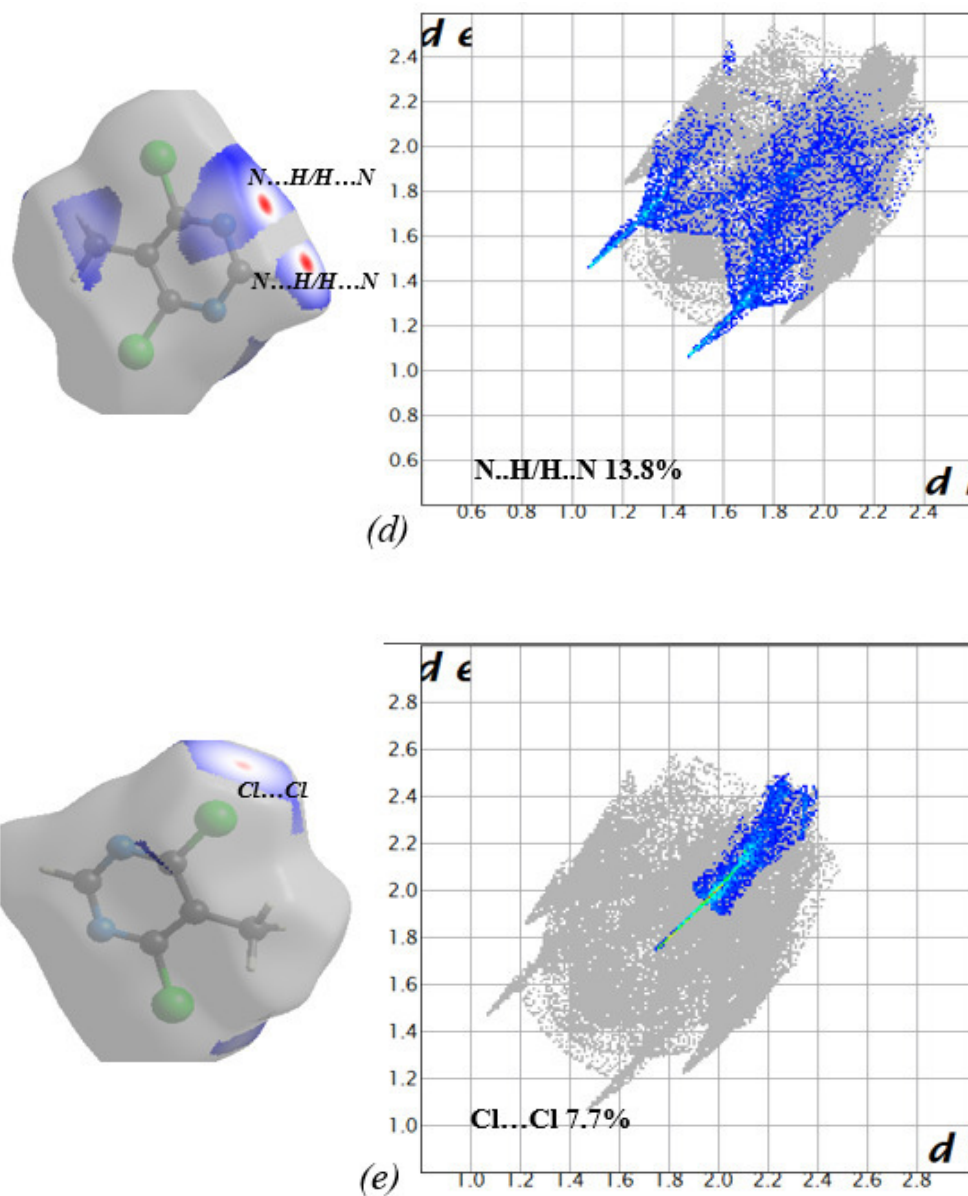


Figure IV.8 : Les empreintes digitales bidimensionnelles pour (4,6dC5MP): (a) toutes les interactions sont délimitées, (b) C...H/H...C, (c) Cl...H/H...Cl (mode de représentation d_{norm} et d_e), (d) N.....H/H...N, (e) Cl.....Cl.

IV.3. La spectroscopie infrarouge et Raman du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP)

Nous avons enregistré au laboratoire de cristallographie, université Constantine1 le spectre IR du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) qui a été réalisé à température ambiante, La région (400-4000 cm^{-1}) sera particulièrement analysée dans ce travail, car c'est dans cette région qu'on trouve la plupart des modes de vibration interne des molécules organiques Le spectre Raman de ce composé a été obtenu avec un spectromètre de type Bruker Senterra à température ambiante au sein du laboratoire de cristallographie, Université Frères Mentouri Constantine 1, ce qui a permis de repérer les bandes internes les plus intenses en IR et Raman.

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

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

Les spectres obtenus sont reproduits en partie dans les figures (IV.9, IV.10). Les données brutes collectées à partir des spectromètres sont analysées par le programme ORIGIN⁷⁹.

⁷⁹ Origin, Microsoft Software, INS One Rounhouse Palse Nothempton 1110160 USA.

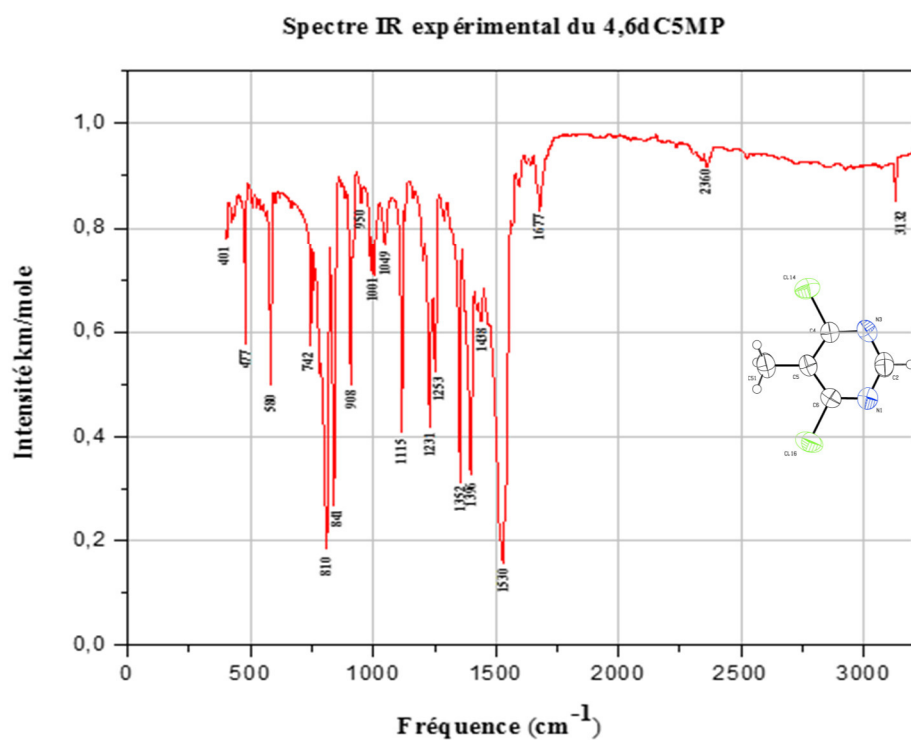


Figure IV.9: Illustration du spectre expérimental IR de (4,6dC5MP) à 293K.

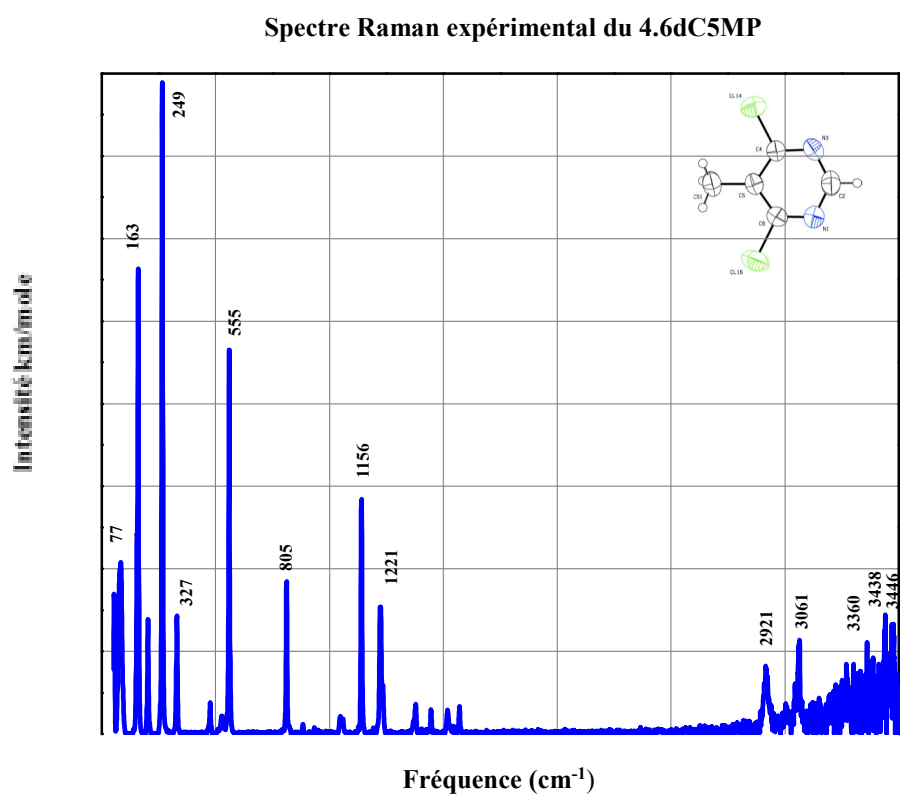


Figure IV.10 : Illustration du spectre Raman du (4,6dC5MP) à 293K.



CHAPITRE V.

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU 3,5-DIBROMO-4-METHYLPYRIDINE, L'ANALYSE DE LA SH ET LA SPECTROSCOPIE IR, RAMAN



PARTIE II.
Résultats expérimentaux



V.1. Détermination de la structure cristalline du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB5MPn) à 293K par la diffraction des rayons X

V.1.1. Préparation des monocristaux

Ce composé est acheté dans le commerce (Lancaster Synthesis, 97%), sa température de fusion est entre 329 et 333K. Les monocristaux transparents obtenus sous forme de petites aiguilles ont été choisis pour l'étude par la diffraction des rayons X. Ces aiguilles ont une section de quelques centièmes de mm² se subliment à la température ordinaire. L'examen des monocristaux au microscope polarisant et aux rayons X a révélé que les cristaux obtenus sont généralement maclés et il a fallu en conséquence examiner un grand nombre de cristaux pour trouver des monocristaux vraiment uniques.

V.1.2. Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités des raies diffractées à partir des rayons X à la température ambiante par un monocristal de dimension 0.11 x 0.10 x 0.08 mm a été effectué au moyen d'un diffractomètre Xcalibur capa CCD utilisant un détecteur bidimensionnel CCD. Nous avons utilisé la longueur d'onde $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073\text{\AA}$ et un monochromateur de graphite. Ces données sont traitées en utilisant les programmes d'analyses du Kappa CCD. Une correction d'absorption de type semi empirique Multiscan a été faite à partir du programme SORTAV (Blessing, 1995 ⁷⁴). Les données expérimentales cristallines sont résumées dans le (Tableau V.1).

V.1.3. Détermination et affinement de la structure

Les cristaux du composé cristallisent dans le système orthorhombique. La structure a été résolue dans le groupe d'espace *Pnma*. Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le tableau (V.1). Les affinements de la structure ont été faits en utilisant les méthodes directes à l'aide de la chaîne *WinGX*¹⁴. Les premières solutions ont été proposées par le programme *SIR2014*⁷⁷ par moindres carrés.

Les positions des atomes de l'unité asymétrique à l'exception des atomes d'hydrogène ont été déduites du jeu de phase le plus probable à partir d'un ensemble de caractéristiques calculées par ce programme. Puis l'affinement des positions et des paramètres de déplacement de l'ensemble des atomes d'une manière isotrope, ensuite anisotrope ont porté sur 55 paramètres par moindres carrés a été exécuté avec le programme *SHELXL 2014*⁷⁵. Les principaux résultats de l'affinement sont consignés dans le (Tableau V.1). Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique et à la fonction pyridine ont été placés par calcul géométrique et leurs positions sont fixées.

Le dernier cycle d'affinement des 9 paramètres de l'unité asymétrique (sans tenir compte des paramètres des déplacements isotropes des atomes d'hydrogènes et de leur positions atomiques) et de l'extinction secondaire Larson (1970)⁸⁰ avec 1289 réflexions ayant des intensités $I > 2\sigma(I)$ a conduit aux facteurs de reliabilité pondérés et non pondérés suivant: ***R_w* = 5.11%**, ***R* = 12.5%** et ***S* = 1.02** (facteur de Goodness).

Ainsi l'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant, et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\max} = 0.72 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0.83 \text{ e } \text{Å}^{-3}$). Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont consignés dans le (Tableau V.1).

Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Mercury⁷⁶, CAMERON Graphics⁷⁷ et Ortep3¹⁴.

⁸⁰ A.C. Larson, 'Crystallographic Computing', Ed. Ahmed, F. R. Munksgaard, Copenhagen, 291 (1970).

Tableau.V.1: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn) à 293K.

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	<u>C6H5Br2N</u>
Masse molaire	250.91 g/mol
Système cristallin et Groupe d'espace	Orthorhombique, Pnma
$a(\text{Å})$	14.178 (3) Å
$b(\text{Å})$	6.9187 (18) Å
$c(\text{Å})$	7.6407 (12) Å
$\alpha \beta \gamma(^{\circ})$	90°
$V(\text{Å}^3)$	749.5 (3) Å ³
Z	4
Nombre de réflexions observés	659
Forme du cristal	Aiguille
Taille du cristal (mm ³)	0.11 × 0.10 × 0.08
Couleur du cristal	Incolore
Densité calculée (Mg m ⁻³)	1.575
F(000)	472
$\mu(\text{mm}^{-1})$	10.72
<i>Collecte des données</i>	
Radiation utilisée	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur
Méthode de collection des données	CCD
Correction d'absorption	Multi-scan SORTAV
Nombre de réflexions mesurées	3138
Nombre de réflexions indépendantes	1228
Réduction des données	CrysAlis Pro RED
R_{int}	0.049
$\theta_{\text{min}} (^{\circ})$	3.0°
$\theta_{\text{max}} (^{\circ})$	32.5°
H	17→20
K	-8→9
L	-11→11
<i>Données de l'affinement</i>	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F ²
Nombre de réflexions utilisées	1289
Nombre de paramètres affinés	55
l'emplacement du site d'hydrogène	inférieur à partir de sites voisins

	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0347P)^2 + 0.0979P]$
	$P = (F_o^2 + 2Fc^2)/3$
Facteur d'affinement R	0.051
Facteur d'affinement pondéré wR(F ²)	0.125
S	1.02
(Δ/σ) max	0.001
Paramètre de structure absolue	0.02 (2)
$\Delta\rho_{max}$ (e ^Å ⁻³)	0.72
$\Delta\rho_{min}$ (e ^Å ⁻³)	-0.83

V.1.4. Description et discussion de la structure moléculaire

La structure moléculaire du composé (C₆H₅Br₂N) connue comme le 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dC4MPn) cristallise dans le groupe d'espace Pnma avec quatre molécules par maille, elle est illustrée dans la Fig. V.1. La molécule est plane, avec tous les atomes contenus dans le plan moyen, exceptés les atomes d'hydrogènes du méthyle. Dans le cristal, les molécules sont liées par les interactions du type Br...N [Br³...N¹ = 3.253 (7) Å ; code de symétrie : (i) $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{2}{3}$], et les liaisons des halogènes Br...Br [Br³...Br⁵ = 3.6579 (15) Å ; code de symétrie : (i) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{5}{2}$], formant des chaînes en zigzag selon l'axe b [010]. Ces chaînes sont aussi interconnectées par les compensations des interactions π - π [Cg1 ... Cg1^{iii/iv} = 3.5451 (3) Å, Cg1 est le centroïde de l'anneau de pyridine, N1 / C2-C6, la distance inter planaire = 3.4594 Å, glissement = 0.775 Å, codes de symétrie: (iii) $-x + 2, y + \frac{1}{2}, -z + 2$; (iv) $-x + 2, y + 1 - z + 2$], formant un cadre tridimensionnel (figure V.3 (b)).

La longueur moyenne de la liaison carbone-brome a été trouvée égale à 1.902(7) Å, la moyenne des longueurs de liaison C_{ar}-C_{ar} du noyau aromatique est de 1.380(9) Å, et la distances carbone (méthyle)-carbone est de 1.522(9) Å et C_{ar}-N est 1.325(9) Å. Tous les atomes du cycle aromatique sont coplanaires avec des écarts ± 0.025 Å au plan moyen. Toutes ces valeurs correspondent aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature.

La conformation moléculaire du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine présente un cycle légèrement distordu avec des différences entre les angles endocycliques C_{ar}-C_{ar}-C_{ar} de 2° en face de la liaison C_{ar}-Br. La liaison éclipsée C_{Me}-H dans le plan moyen de la molécule peut

être à l'origine d'une forte interaction de type répulsive entre cet atome d'hydrogène et le brome Br5 et justifie la différence de 5° entre les angles exocycliques $C_{ar}-C_{ar}-Br$

Nous constatons que les longueurs de liaison $C_{ar}-Br$, $C_{ar}-N$ et $C_{ar}-C_{Me}$ sont voisines de ce qui est généralement admis dans la littérature, [base de données structurale de Cambridge (Allen, 2002)] (Tableau V.2.).

La plus courte distance de contact entre des plans intermoléculaires selon la direction [010] est $Br3...N1$ (3.253 Å) (Figure IV.4).

Notre groupe dans le cas du 1,3-dibromo-2,4,6-triméthylbenzène ou communément appelé le dibromomésitylène (DBM)⁸¹ a montré que le méthyle en position ortho par rapport aux bromes est quasi libre. Ce désordre n'est pas retrouvé dans les produits isotopes 3,5dB4MPn et 4,6dC5MP au DBM qui ont chacun un même méthyle en position ortho entre deux bromes pour le 3,5-dibromo-4-méthylpyridine et deux chlores pour le 4,6-dichloro-5-méthylpyridine.

Une différence significative est trouvée dans le méthyle entourée des deux bromes comparée au produit isotope du 4,6dC5MP, à savoir le dibromomésitylène⁸⁴ [$0.1(2)^\circ$], le cas du (3,5dC4MPn) le même méthyle est quasi libre alors qu'il est cerné par des bromes toujours en position ortho. Le groupement méthyle localisé entre ces deux bromes ne présente aucun désordre rotationnel à basse la température ambiante.

Comme généralement observé dans les composés benzéniques substitués par des méthyles et des halogènes, DBM⁸¹, la molécule est plane avec un périmètre du cycle aromatique voisin de 8.171(9) Å. L'analyse de la planéité de la molécule du (3,5dB4MPn) confirme une légère distorsion du plan moyen de la molécule en utilisant le sous-programme CAMERON⁷⁹. Les atomes d'halogènes Br sortent légèrement du plan moyen de la molécule avec un angle dièdre $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}-Br$.

L'interaction de type $N-Br\dots\dots H$ joue un rôle important dans l'empilement cristallin de ce composé.

⁸¹ O.Hernandez, A.Cousson, M.plazanet, M.Nierlich., J.Meinnel., Acta. Cryst. C59 (58) 445-450 (2002).

Les tableaux ci-dessous (V.5, V.6) regroupent les coordonnées atomiques fractionnaires avec les facteurs de déplacement atomiques équivalents moyens et taux d'occupations ainsi que les paramètres de déplacement anisotropes. L'analyse des résultats montre que les facteurs de déplacement atomiques des atomes du cycle aromatique sont significativement faibles par rapport à ceux des atomes substituants avec des valeurs égales à $U_{eq} \approx 0.0489 \text{ \AA}^2$, et des valeurs égales à $U_{eq} \approx 0.0912$ pour le brome. La valeur du facteur de déplacement atomique du carbone méthyle est nettement plus grande comparée à celles des atomes du cycle aromatique.

L'affinement des occupations des groupements substitués d'atome de brome et de groupe méthyle n'a pas révélé un écart significatif de la multiplicité des sites de symétrie. Nous pouvons alors conclure qu'aucun désordre n'a pu être détecté dans le ce composé (Tableau IV.5).

Nous observons que les paramètres de déplacement atomiques anisotropes sont significativement différents pour chacun des substituants de même nature et que l'atome Br5 est fortement agité suivant la diagonale de l'ellipsoïde de ($U_{11} = 0.0448 (5) \text{ \AA}^2$, $U_{22} = 0.0912 (6) \text{ \AA}^2$ et $U_{33} = 0.00361 (4) \text{ \AA}^2$) (Tableau V.6). Le méthyle C₄₁ présente une forte agitation thermique $U_{22} = 0.075(5) \text{ \AA}^2$ plus importante comparée aux autres valeurs diagonales de l'ellipsoïde thermique $U_{11} = 0.032 (4) \text{ \AA}^2$, $U_{133} = 0.0733 (43) \text{ \AA}^2$.

Le terme d'agitation thermique déterminé représente l'action de l'ensemble des modes de vibrations dans le cristal qui était le nuage de densité électronique lié à chaque atome.

Tableau V.2 : Distances de liaison (Å)

Distances de liaison	Valeurs en (Å)	Distances de liaison	Valeurs en (Å)
Br3—C3	1.909 (7)	C4—C5	1.414 (9)
Br5—C5	1.896 (7)	C4—C41	1.522 (9)
N1—C6	1.308 (9)	C5—C6	1.380 (9)
N1—C2	1.342 (9)	C2—C3	1.362 (10)
C4—C3	1.365 (8)		

Tableau V.3 : Angles de torsion (°)

Angle de torsion	Valeurs en(°)	Angle de torsion	Valeurs en (°)
C6—N1—C2—C3	0.00	C2—C3—C4—C41	180.00
C2—N1—C6—C5	0.00	C3—C4—C5—Br5	180.00
N1—C2—C3—Br3	180.00	C3—C4—C5—C6	0.00
N1—C2—C3—C4	0.00	C41—C4—C5—Br5	0.00
Br3—C3—C4—C5	180.00	C41—C4—C5—C6	180.00
Br3—C3—C4—C41	0.00	Br5—C5—C6—N1	180.00
C2—C3—C4—C5	0.00	C4—C5—C6—N1	0.00

Tableau V.4 : Angles de liaison (°)

Angles de liaison	Valeurs en (°)	Angles de liaison	Valeurs en (°)
C6—N1—C2	116.2(6)	C4—C5—Br5	121.9 (5)
C3—C4—C5	114.0 (6)	N1—C6—C5	129.3(7)
C3—C4—C41	125.4(7)	N1—C2—C3	123.3(7)
C5—C4—C41	120.6(7)	C2—C3—Br3	117.5(6)
C6—C5—C4	120.4(7)	C4—C3—Br3	120.2(6)
C6—C5—Br5	117.8(6)		

Tableau V.5 : Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotrope en Å²

Atomes	x	y	Z	Uiso	Occupation
Br3	1.21026 (6)	0.25	0.84557 (11)	0.0563(3)	
Br5	0.91081 (6)	0.25	1.35326 (10)	0.0573(3)	
N1	0.9215 (5)	0.25	0.8206 (8)	0.0470(16)	
C4	1.0582 (5)	0.25	1.0898 (9)	0.0364(15)	
C41	1.1284 (5)	0.25	1.2406 (9)	0.0467(18)	
H41A	1.0949	0.25	1.3497	0.07*	

H41B	1.1674	0.3633	1.2335	0.07*	0.5
H41B	1.1674	0.1367	1.2335	0.07*	0.5
C5	0.9601 (5)	0.25	1.1226 (9)	0.0369(16)	
C6	0.8968 (5)	0.25	0.9855 (11)	0.0476(19)	
H6	0.8327	0.25	1.0119	0.057*	
C2	1.0145 (5)	0.25	0.7880 (9)	0.0411(11)	
H2	1.0344	0.25	0.6721	0.0345(15)	
C3	1.0811 (5)	0.25	0.9163 (9)	0.0345(15)	

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

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Br3	0.0359 (5)	0.08971(6)	0.0432(5)	0	0.0061(4)	0
Br5	0.0448(5)	0.0912(6)	0.0361(4)	0	0.0069(4)	0
N1	0.051(4)	0.067 (4)	0.024(3)	0	-0.006(3)	0
C4	0.034(4)	0.051(4)	0.025(3)	0	-0.005(3)	0
C41	0.032(4)	0.075(5)	0.033(3)	0	-0.011(3)	0
C5	0.030(4)	0.047(4)	0.034(3)	0	-0.003(3)	0
C6	0.038(4)	0.058(4)	0.047(4)	0	-0.017(4)	0
C2	0.041(4)	0.052(4)	0.030(3)	0	0.009(3)	0
C3	0.026(4)	0.044(3)	0.033(4)	0	0.009(3)	0

V.1.5. Description et discussion de la structure cristalline

La structure cristalline de la molécule du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine peut être décrite comme un empilement de couches moléculaires quasi perpendiculaires à l'axe oblique **b**. Dans la figure V.3 sont représentés : (a) Illustration de l'unité asymétrique du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine; (a), (b), (c) la maille suivant les trois directions [001], [010] et [001] à 293 K. L'empilement suivant l'axe **b** se fait en zig zag. La figure V.4 montre l'empilement moléculaire du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine selon les directions [100], [010] et [001].

La cohésion moléculaire dans le cristal selon l'axe **b**, est en partie d'origine π - π et aussi est assurée par des interactions de Br...N et Br...Br. La séparation centroïde-centroïde est 4.3773 (7) Å. Cette interaction joue un rôle important dans la croissance du cristal sur la même couche, si on considère la prépondérance des distances de contact $C_{Me-H} \cdots C_{ar} = 2.0 \text{ \AA}$ qui sont très voisines de la somme des rayons de Van Der Waals (vdW) ($r_C + r_H = 1,90 \text{ \AA}$) (Figure V.3). L'empilement suivant l'axe **c** se fait en zig zag. La répétition de cet empilement moléculaire se fait avec une inclinaison le long de cet axe. L'angle entre les dimères voisins les uns par rapport aux autres le long de cet axe est 72.51° . L'environnement de la molécule du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine entourée par les plus proches voisines est illustré dans la figure (V.3).

Pour les molécules dans des couches différentes, les distances de contact intermoléculaires les plus courtes par rapport à des molécules dans la même couche sont significativement plus faibles pour les distances N...H et Br...Br cette dernière distance est plus importante que la somme des rayons de Van der Waals. Il se trouve que la cohésion cristalline est assurée par les interactions entre les halogènes Br...Br et un atome azote du cycle pyridine et le brome $N1-Br3 = 3.252 \text{ \AA}$. La plus courte distance de contact est $C2 \cdots H2 \cdots N3^i$ Codes de symétrie: (i) $-x, -y+1, -z+1$.

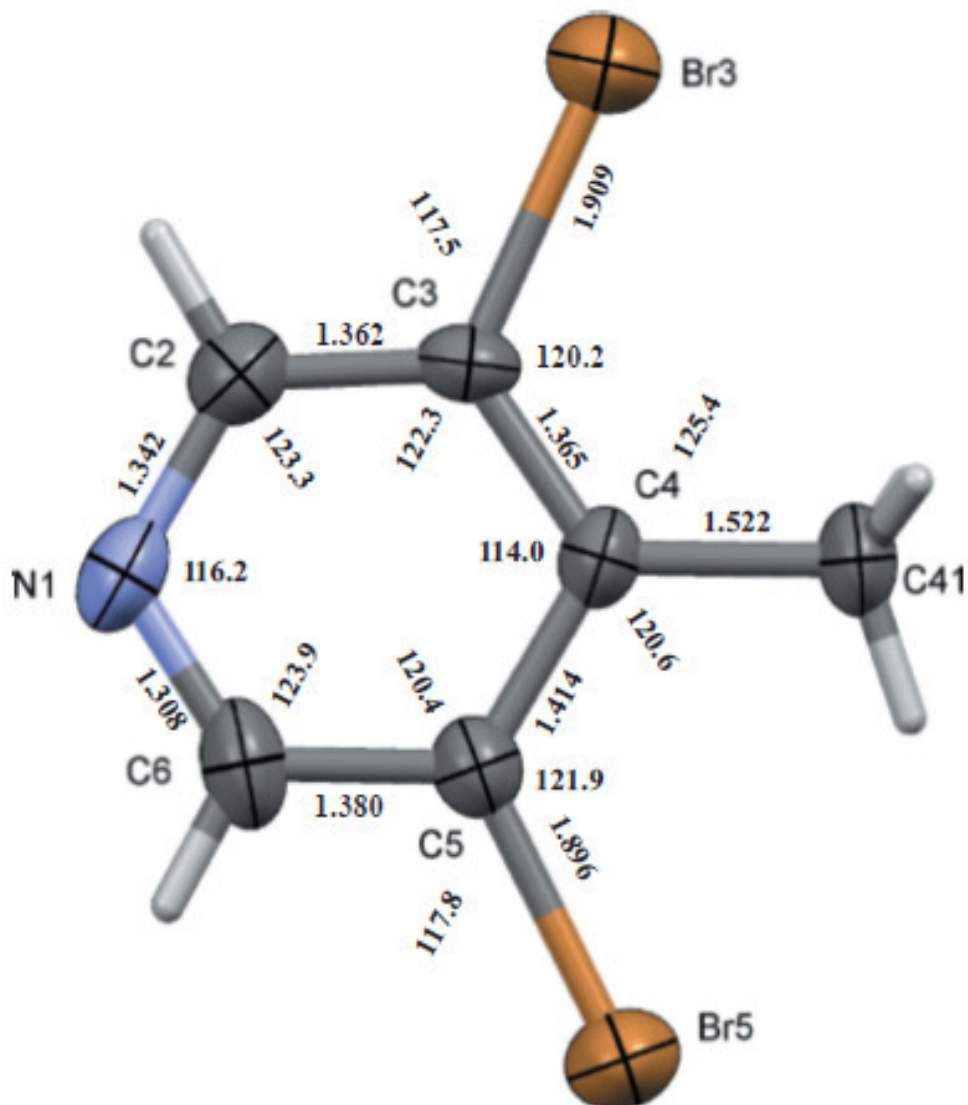


Figure V.1: Conformation moléculaire de la molécule du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dCAMPn) à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de présence de probabilité.

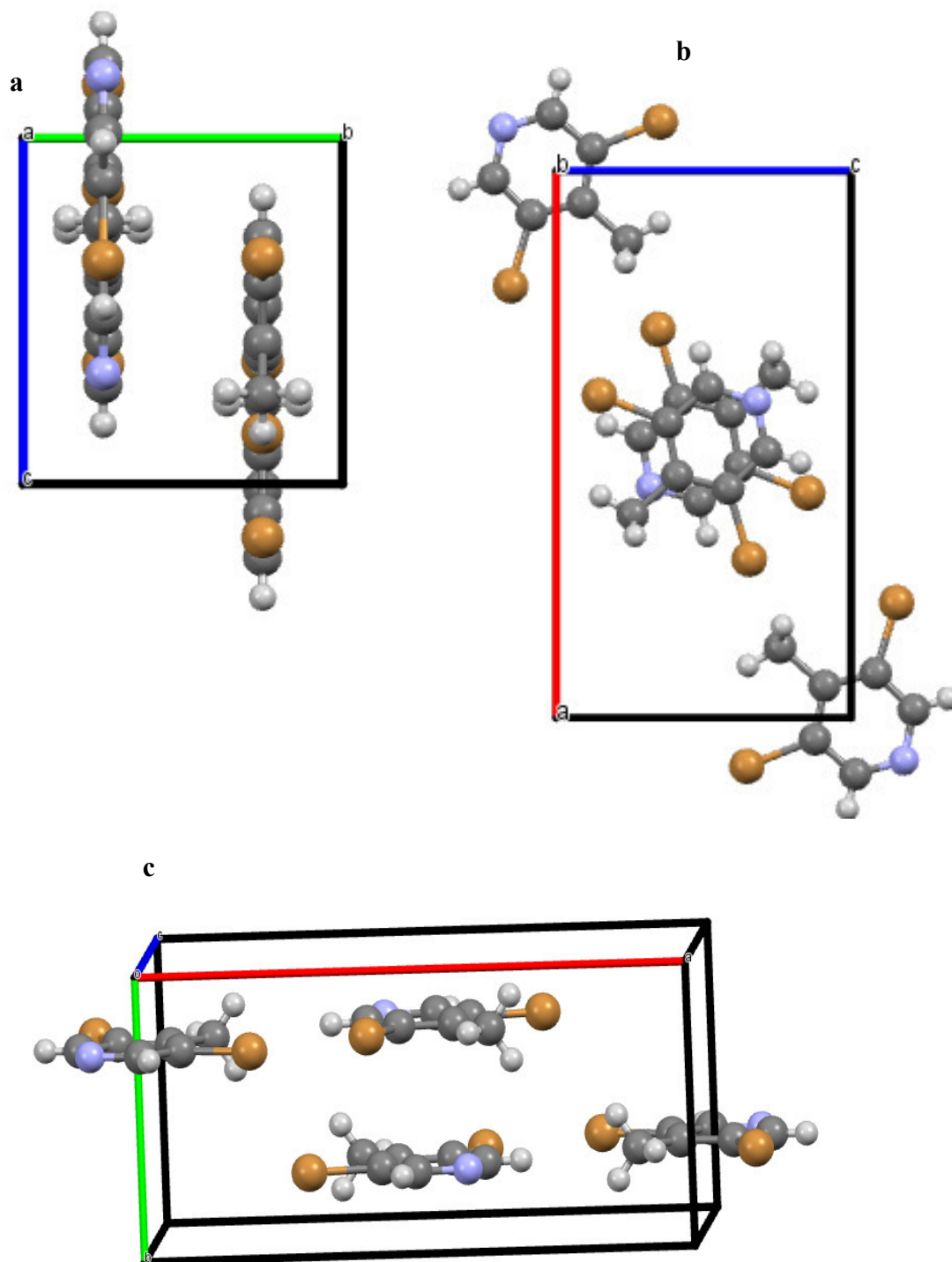


Figure V.2: Représentation du motif de la maille du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn); (a), (b) et (c) la maille du (3,5dB4MPn) suivant les directions : (a) [100], (b) [010], (c) [001] à 293 K.

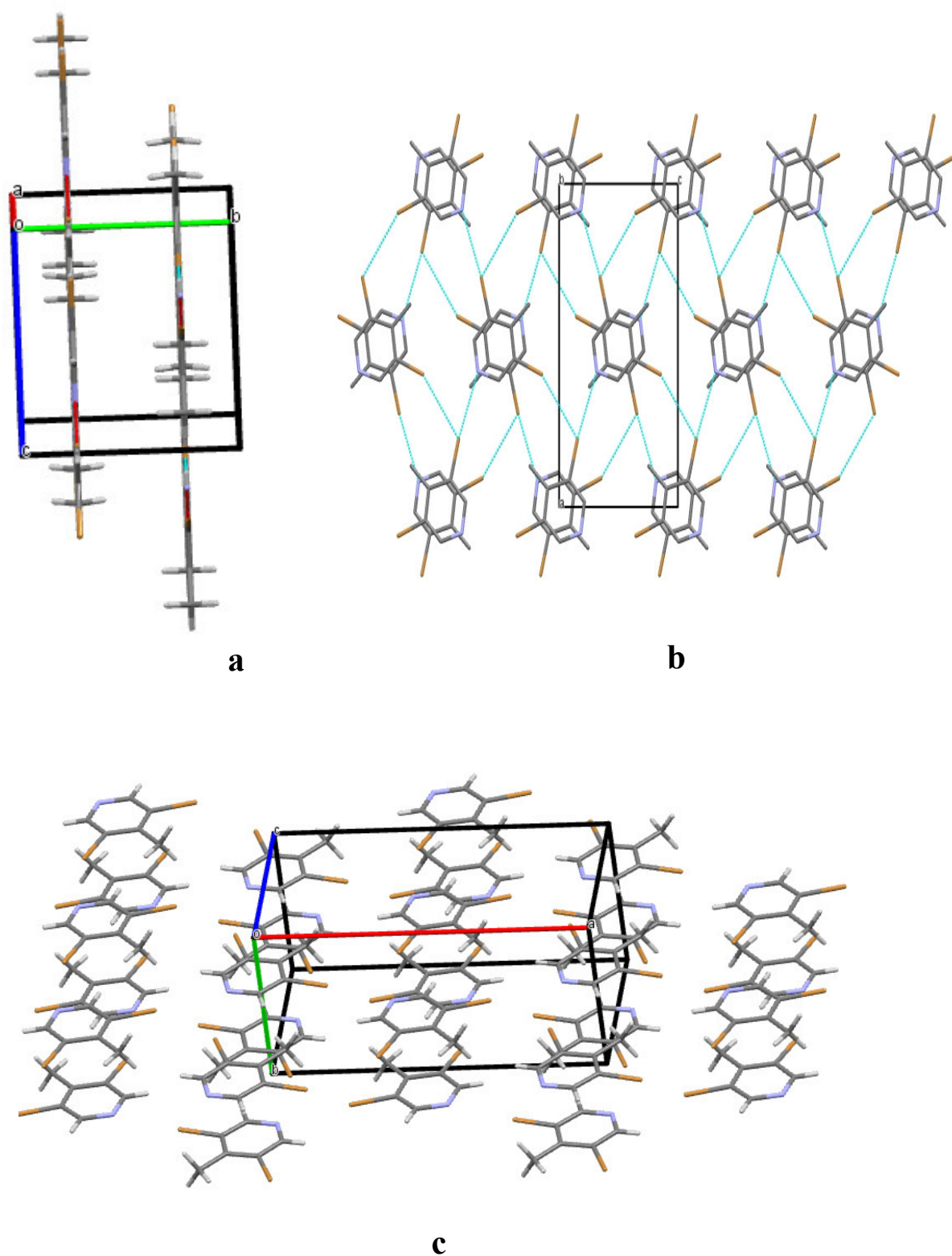


Figure V.3 : Projection de la structure moléculaire du 3,5-dibromo-4-methylpyridine (3,5dB4MPn) selon la direction:(a) [100], (b) [010] et (c) [001].

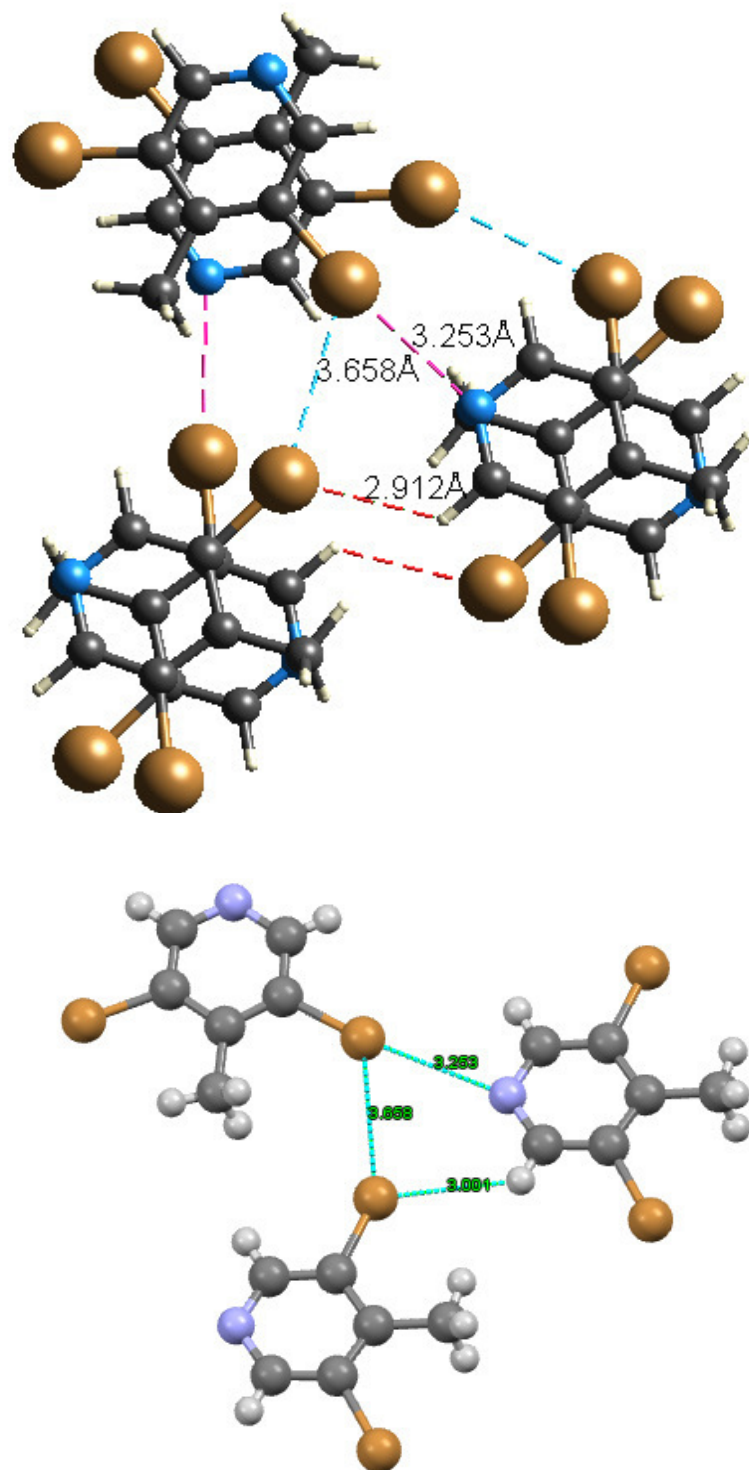


Figure V.4: Les interactions intermoléculaires de la molécule du (3,5dB4MPn) avec les plus courtes distances de contact.

V.2. Analyse des surfaces de Hirshfeld du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine à 293K

L'examen du mode de représentation de d_{norm} de la Surface de Hirshfeld à la température ambiante en utilisant la distance de contact normalisée d_{norm} dans l'intervalle de 1.057 -0.089. La figure V.5 montre de profondes taches circulaires rouges. L'intensité de la couleur exhibe l'intensité de l'interaction. Une rotation de 180° de la figure V.5 (a) indique les mêmes nuances de couleurs. Le rouge vif révèle les plus fortes, et donc, les plus courtes liaisons hydrogène de type N...H et Br...Br.

A l'aide du sous-programme TONTO⁸¹ de Crystal Explorer en utilisant la méthode de Hartree-Fock avec la base STO-3G, nous avons créé la surface de Hirshfeld sur le potentiel électrostatique moléculaire allant de 2.176 eV (bleu) à -0.8432 eV (rouge). Cette carte 3D du potentiel électrostatique moléculaire du (3,5dB4MPn) est présentée dans les deux modes ; le mode transparent a révélé que les régions de potentiel négatif sont concentrées autour de l'atome d'azote et des bromes électronégatifs présents dans la molécule. On remarque que la plus intense zone négative est autour de l'atome N1 (accepteur) ainsi est moins intense dans les deux bromes. Les taches bleues montrent les régions de potentiel positif qui représentent les atomes d'hydrogènes (donneur) Figure V.5 (b).

La figure V.6 illustre l'environnement moléculaire entouré de la surface de Hirshfeld autour de l'unité asymétrique et permet de mettre en évidence les contacts ayant lieu entre les molécules et la figure V.7 (a et b) illustre la surface de Hirshfeld représente Shape index.

Les Figures V.8 (a-e) représentent l'ensemble des cartes bidimensionnelles d'empreintes digitales résultant de la distribution des couples (d_e , d_i) pour montrer la participation des éventuels contacts analysés et comparés. Les proportions et la nature des interactions sont données par le graphique 2D. La figure V.8 (a), montre la totalité des contacts contribuant à la surface de Hirshfeld entourée du composé de (3,5dB4MPn) à 293 K. Les pourcentages de ces contacts sont rassemblés dans le tableau V.7.

Le contact de type Br...H/ H...Br représente la plus importante participation avec un pourcentage de 38.1%, figure V.8 (c) et il est le plus élevé. Tous les points d'empreintes digitales sont situés à des distances (d_e , d_i) égales ou supérieures à leurs séparations de van

der Waals, c'est-à-dire de $d = d_i$ 3.21 Å, suivis des contacts H...H, Br...Br et Br...N/ N...Br avec 26.4%, 6.3% et 5% respectivement. Les 26.4% de contribution des contacts H...H sont représentés dans la figure V.8 (d), les paires (d_e , d_i) avec un modèle distinct de deux extrémités sous forme d'arcs illustrées par des flèches avec une valeur minimale de $d_e + d_i = 2.35$ Å égale la somme des rayons de van der Waals montre l'interaction faible de type Br5-H2...H2 dont les valeurs sont légèrement plus courtes que la sommes de rayons de van der Waals des atomes d'hydrogène et de carbone.

Le graphique 2D des contacts Br...Br avec contribution de 6.3% sous forme d'un griffe représente deux extrémités pointant vers les paires ($d_i = 1.84$, $d_e = 1.82$) figure V.8 (b), plus petites que la somme de rayons de Van Der Waals des atomes de bromes, correspondent à la l'interaction Br3...Br5 (tableau V.7).

La contribution de de Br...N/ N...Br contacts à la surface de Hirshfeld est de 5%, son graphique sous forme deus griffes symétriques avec une petite distribution des points, figure V.8 (e), autour de la (d_e , d_i) distances sont plus petites que leurs rayons Van der Waals, ($d_i + d_e \sim 3.25$). Les contributions relatives des différents contacts aux surfaces de Hirshfeld sont rassemblées dans le Tableau V.7 pour l'ensemble de la structure.

Tableau V.7 : Pourcentage de contribution de différentes interactions intermoléculaires à la surface de Hirshfeld de (3,5dB4MPn).

Contact	contribution%	Contact	contribution%
Br...Br	6.3	C...C	10.6
Br...H/ H...Br	38.2	C...H	2.3
Br...N/ N...Br	5	N...H	9
H...H	26.5	N...C	1.4

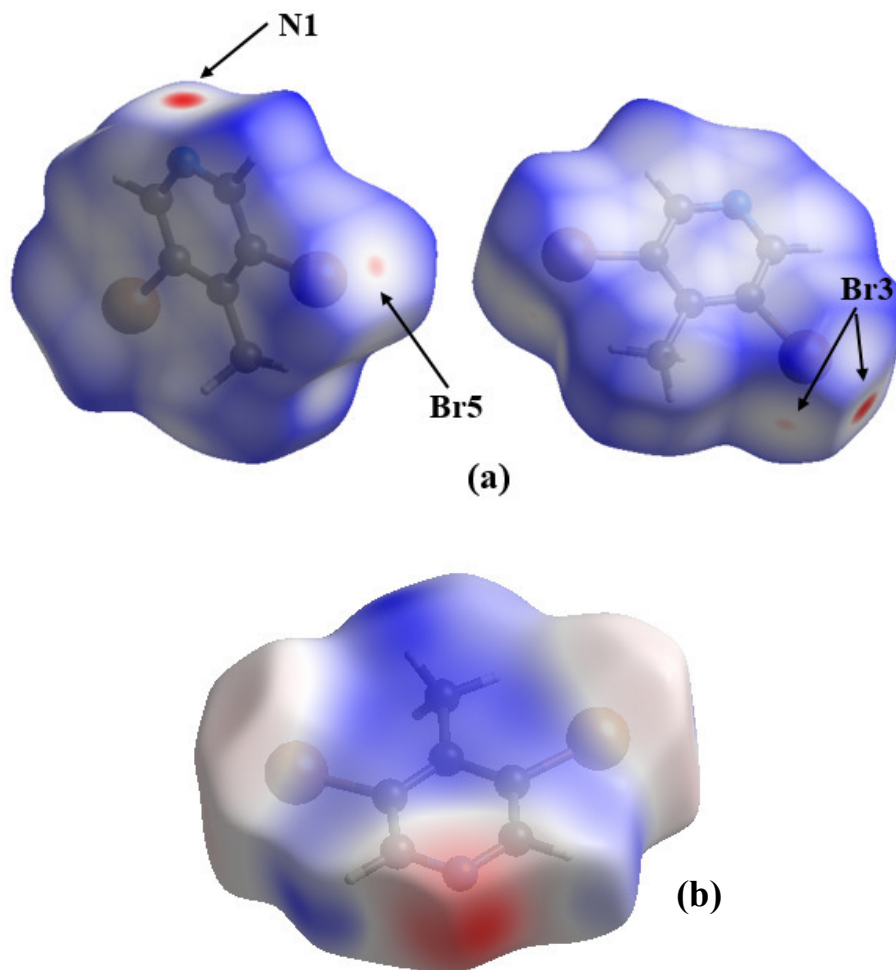


Figure V.5 : (a) Vue de la surface de Hirshfeld illustrée sur d_{norm} , (b) le potentiel électrostatique

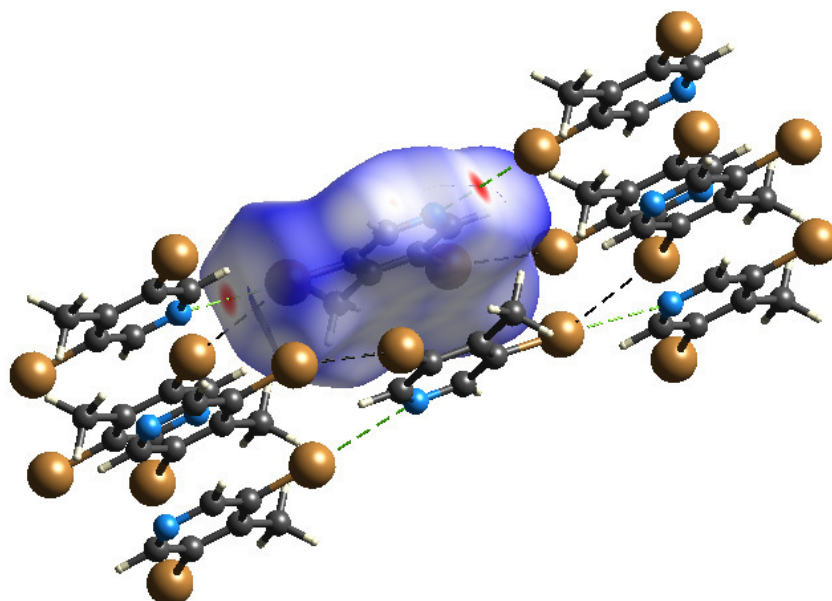


Figure V.6 : L'environnement moléculaire de la surface de Hirshfeld de l'unité asymétrique échelle de couleur entre -2.176 eV au (bleu) à 0.8432 eV au (rouge).

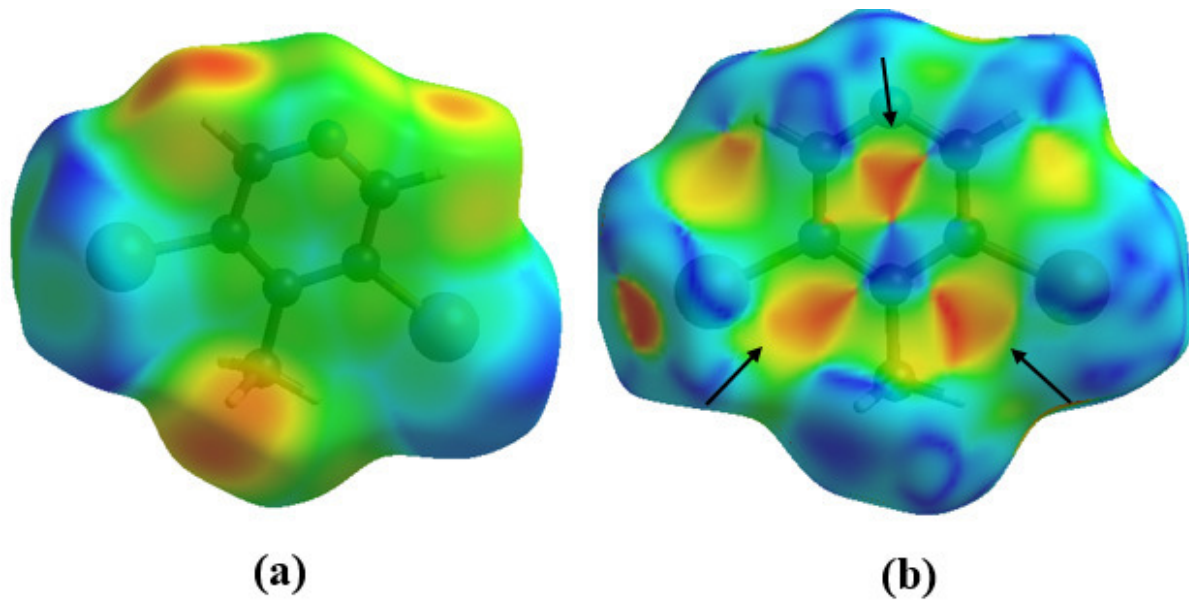
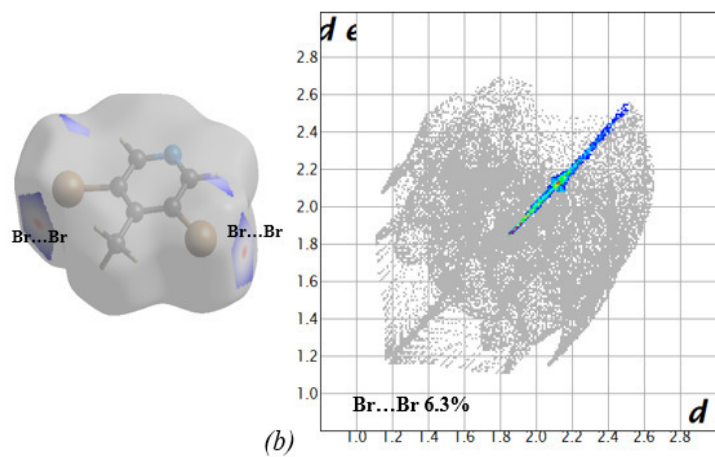
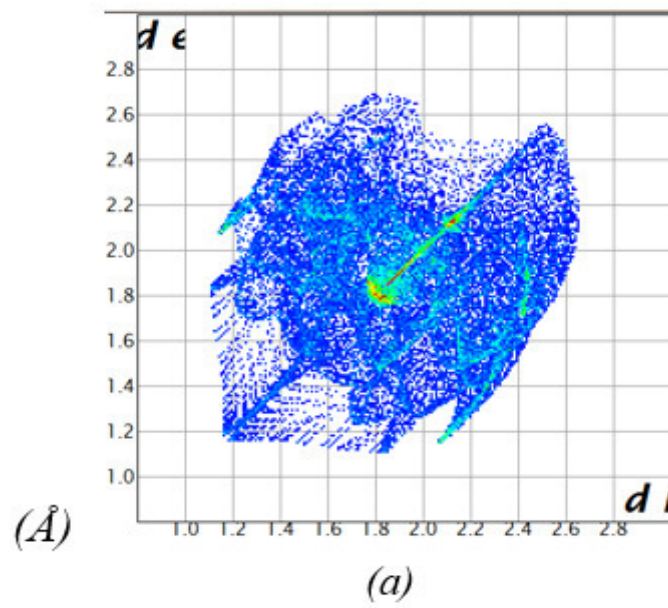


Figure V.7: a et b La surface de Hirshfeld représente Shape index.



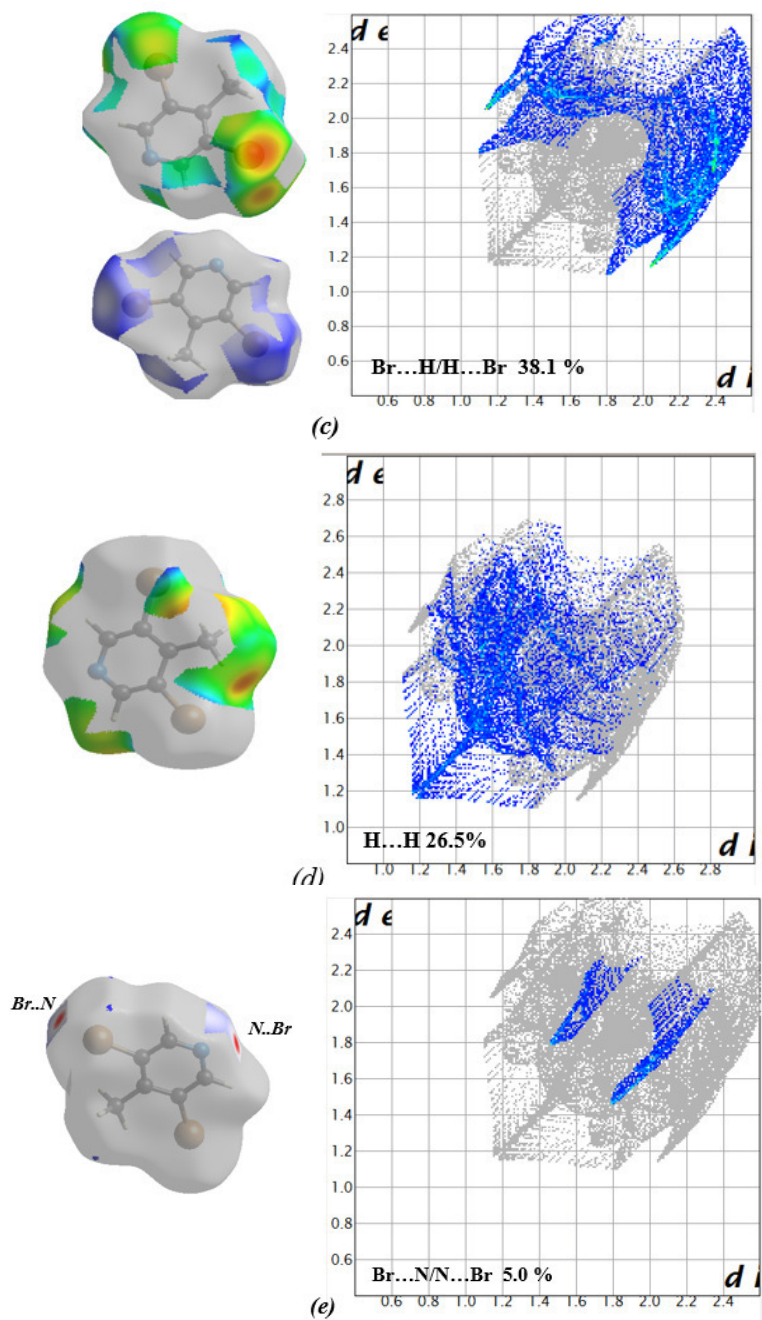


Figure V.8 : Les empreintes digitales bidimensionnelles pour (3,5dB5MPn): (a) toutes les interactions sont délimitées, (b) Br.... Br, (c) Br....H/H...Br (mode de représentation d_{norm} et d_e), (d)H...H, (Br..N/N..Br).

V.3. La spectroscopie optique infrarouge et Raman du 3,5-dibromo-4-methylpyridine (3,5dB4MPn)

Le spectre infrarouge pour le 3,5-dibromo-4-methylpyridine (3,5dB4MPn) a été enregistré à température ambiante. L'analyse a été effectuée sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier dans la gamme (400 et 4000 cm^{-1}). Cette dernière sera particulièrement analysée dans ce travail, car c'est dans cette région qu'on trouve la plupart des modes de vibration interne des molécules organiques. Le spectre Raman de ce composé a été obtenu avec un spectromètre de type Bruker Senterra à température ambiante, ce qui a permis d'indiquer les bandes internes les plus intenses en IR et Raman.

Les spectres obtenus sont illustrés dans les figures (V.9 et V.10). Les données brutes collectées à partir des spectromètres sont analysées par le programme ORIGIN⁷⁹.

Le spectre IR du composé 3,5-dibromo-4-methylpyridine (3,5dB4MPn) montre des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans la molécule. Les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation du groupement CH_3 sont trouvées dans la région 3400-2980 cm^{-1} , alors que les fréquences de vibrations d'élongation du squelette aromatique sont observées dans la gamme 1600 - 1000. cm^{-1} .

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

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

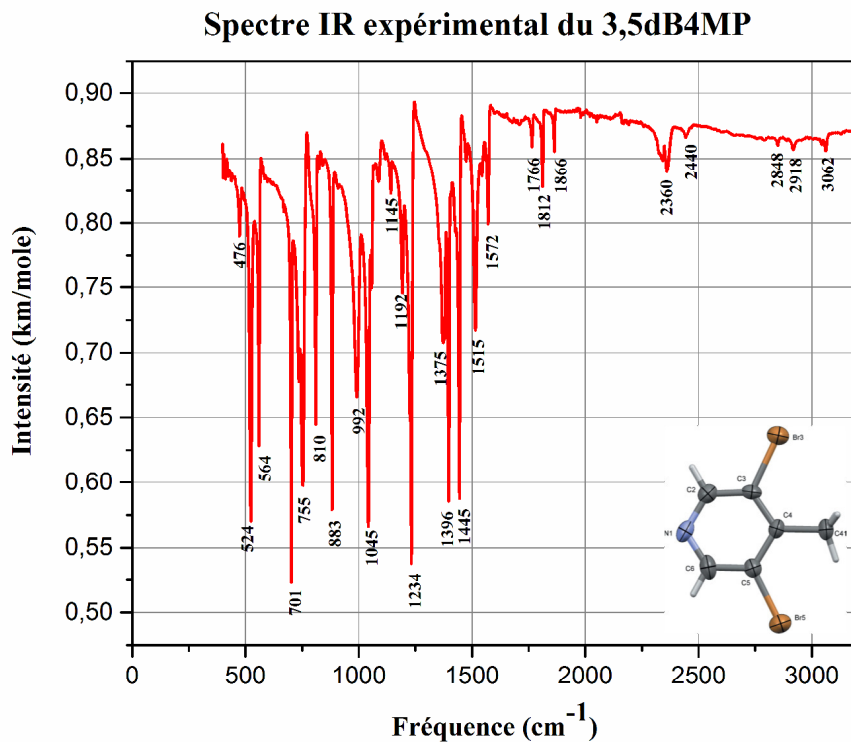


Figure V.9: Illustration du spectre expérimental IR de (3,5dB4MP) à 293K.

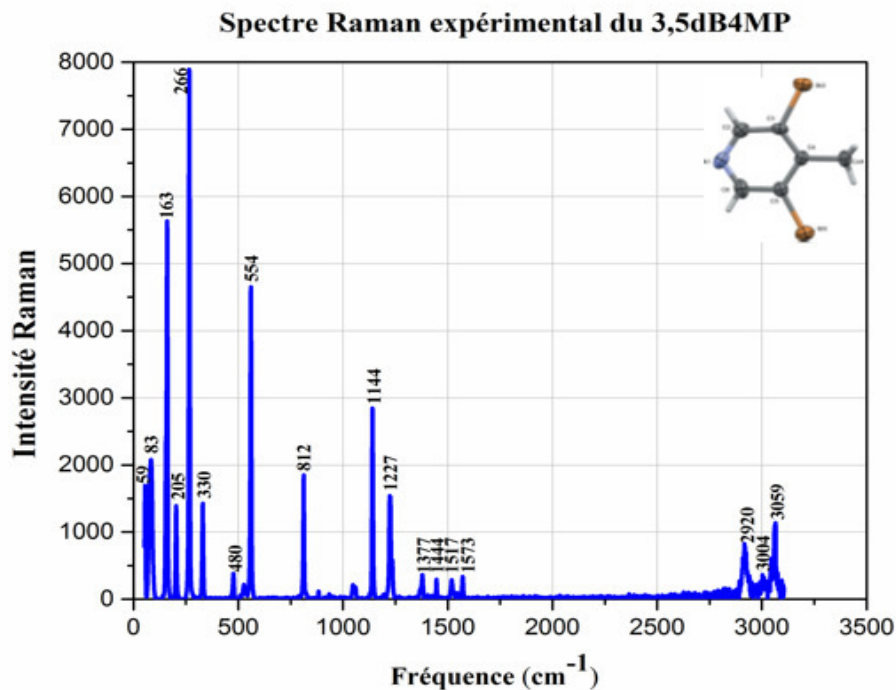


Figure V.10 : Illustration du spectre expérimental Raman de (3,5dB4MP) à 293K.



CHAPITRE VI.

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU 2,4,6-COLLIDINE ENCAGEE DANS LE BRPOT, L'ANALYSE DE LA SH ET LA SPECTROSCOPIE RAMAN



PARTIE II.
Résultats expérimentaux



VI.1. Travaux déjà réalisés sur la 2,4,6-collidine

Avant d'entreprendre le travail de l'encagement de la collidine dans le 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) appelé BrPOT nous rappelons que les études radio-cristallographiques de la collidine isolée ⁸² ont montré que la structure cristalline de la 2,4,6-collidine (2,4,6-triméthylpyridine, C₈H₁₁N) a été déterminée à 180 (2) K après croissance cristalline in situ à partir du liquide. Elle cristallise avec deux molécules par maille dans le groupe d'espace P21 / c. Les molécules sont liées entre elles dans des chaînes unidimensionnelles avec des interactions du type C-H...N. Une maille monoclinique a été déduite avec: $a = 8.7773(5) \text{ \AA}$ $b = 20.3849(11) \text{ \AA}$ $c = 8.9935(4) \text{ \AA}$ et $\beta = 107.427^\circ$.

Les deux molécules indépendantes forment un angle interplanaire de 68° et l'angle C3AH3N1B de 154° est indicatif d'une liaison hydrogène directionnelle de l'interaction (H3A...N1B = 2.75 \text{ \AA}.

Les atomes d'hydrogène de méthyle associés à l'atome C8B en face à l'atome d'azote sont désordonnés et ont été modélisés comme deux ensembles de positions. Tous les atomes d'hydrogène ont été placés géométriquement. Chaque groupe méthyle fait des rotations autour de son axe C_{ar}-C_{me}.

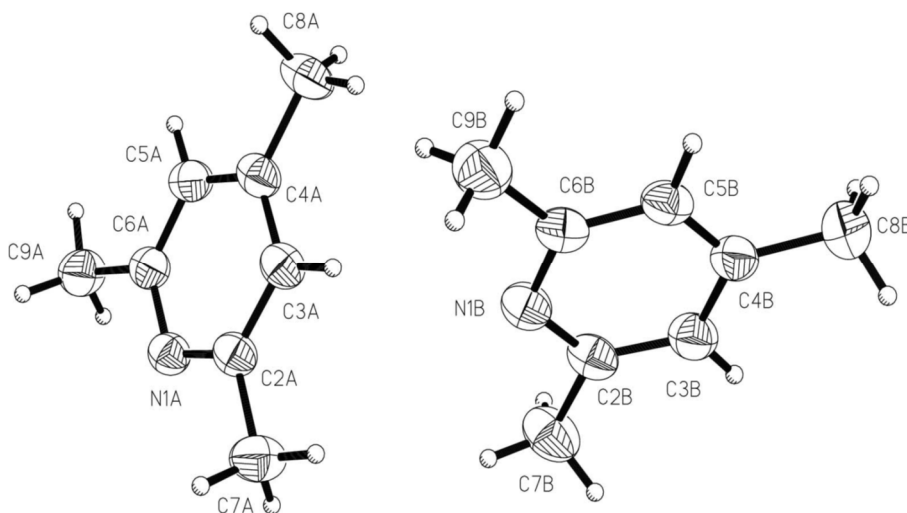


Figure VI.1 : Conformation moléculaire de la molécule du 2,4,6-collidine à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de présence de probabilité pour les atomes non-H. Les deux les molécules de l'unité asymétrique sont désignées par les suffixes A et B, et le désordre des atomes H dans le groupe méthyle C8B a été omis pour clarté.

⁸² 2,4,6-collidine A. D. Bond and J. E. Davies (Acta Cryst. (2001). E57, o1141-o1142).

VI.2. Détermination de la structure cristalline du 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine par la diffraction des rayons X

VI.2.1 Synthèse et cristallisation

Le 4-bromophénol et le KOH(4,0 équivalents chacun) ont été dissous dans de l'acétone et agités pendant environ 30 minutes. Du chlorure cyanurique (1,0 équivalent) a été ajouté à la réaction mélangée à 0 ° C et agitée pendant 1 heure. Le mélange réactionnel était laissé sous agitation pendant 48 h à température ambiante ; le précipité blanc résultant était aspiré, filtré, puis lavé avec du méthanol. Le produit séché et purifié par colonne a montré à partir de la RMN et l'IR des spectres satisfaisants du 2,4,6-Tris (4-bromophénoxy) -1,3,5-triazine.

Spectre RMN : ^1H (CDC13, 200 MHz) à 7,68 (d, J) 8 Hz, 6H), 6,88 (d, J) 8 Hz, 6H). ^{13}C RMN à 173,42, 151,36, 138,62, 123,53, 90,37.

Spectre IR (KBr) : 3082, 3057, 1591, 1564, 1481, 1205 cm^{-1} .

La cristallisation de Br-POT et de la molécule invitée à partir d'un solvant approprié pour notre cas C6F6 a donné des monocristaux de qualité de diffraction après environ une semaine à température ambiante. Au cas où il y a encore du solide (BrPOT)) et invités (Collidine), le benzène est utilisé comme un co-solvant pour la dissolution à cause de son mauvais comportement d'inclusion dans le cadre de la molécule hôte. La présence de l'invité dans le cristal d'adduction était déduite du spectre RMN ^1H et de la stœchiométrie (TGA).

VI.2.2. Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités des raies diffractées à partir des rayons X à la température ambiante 293K par un monocristal de dimension 0.11 x 0.10 x 0.08 mm a été effectué avec un diffractomètre Nonius Kappa CCD en utilisant un détecteur bidimensionnelle CCD « charge coupled device ». Dans le Tableau VI-1 sont résumées les données expérimentales se rapportant au cristal, la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés dans l'affinement. Les affinements de la structure ont été exécutés avec le programme CRYSTALS. La résolution de la structure a été menée en utilisant la chaîne des programmes WINGX (SHELX, SIR92, SIR97).

V1.2.3. Détermination et affinement de la structure

La résolution structurale cristalline du complexe BrPOT+collidine a été faite en utilisant la chaîne de programme WINGX. L'analyse des extinctions systématiques observées a conduit au choix non ambigu du groupe d'espace monoclinique $P1\ 2_1\ 1$. Les affinements ultérieurs par moindres carrés ont été exécutés avec le programme Crystals (Betteridge & al., 2001). Ce groupe d'espace monoclinique présente une multiplicité générale égale à 2.

La résolution de la structure a été faite par les méthodes directes grâce au programme SIR92. Lors de la résolution structurale du 2,4,6-collidine piégée au BrPOT, il est remarqué que les longueurs de liaison $C_{ar}-C_{Me}$ présentaient des valeurs intermédiaires qui correspondaient à la valeur moyenne $C_{ar}(C_{Me})$. Ce qui signifie que la molécule présente un désordre à priori d'ordre dynamique au niveau du méthyle en position para par rapport à l'atome d'azote dans la collidine. Ce méthyle présentait déjà un désordre dans la collidine non encagée ⁸².

En tenant compte de la molécule hôte, le BrPOT, de l'invité, la collidine le nombre d'atomes sans les hydrogènes correspond à 37 atomes. Avec chacun 3 coordonnées, plus six (6) termes d'agitations thermiques, plus un facteur d'extinction secondaire et d'un facteur d'échelle le nombre de paramètres à affiner devient 343. En tenant compte de la molécule hôte, le BrPOT, les 3163 réflexions observées dont les intensités satisfont à $I \geq 2\sigma(I)$ ont été conservées pour les affinements et affectées d'un poids unitaire $w=(1/4F_{obs}^2) \times 1$. En imposant des contraintes sur les taux d'occupation chimiques, la planéité de la molécule, les longueurs et les angles de liaison, le nombre de paramètres à affiner devient 359 et les affinements ont porté d'abord sur les paramètres d'occupation des atomes de la molécule. Après affinement du facteur d'échelle, plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacement atomiques isotrope des atomes de l'unité asymétrique, suivis d'autres cycles d'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacement atomiques anisotropes, il est constaté une diminution nette ou convergence du facteur de fiabilité.

Les atomes d'hydrogènes ont été générés géométriquement car on a observé que la molécule y était positionnée de manière désordonnée en subissant une très forte agitation thermique, et il s'avère donc que le désordre est d'origine à priori dynamique. Des mesures de résonance quadripolaire nucléaire à 293 K ou une analyse structurale à basses températures par diffraction des rayons X ou des neutrons pourraient permettre de statuer sur la nature du désordre.

Les atomes de cycle benzénique présentent des paramètres de déplacements atomiques plus faibles que ceux des atomes substituant. Un dernier cycle d'affinement des coordonnées atomiques, des paramètres de déplacement atomiques anisotropes en tenant compte de l'extinction du paramètre de Larson (1970)⁸⁷ dans le calcul du facteur de structure a conduit aux résultats rassemblés dans le (tableau VI-2).

Un dernier cycle d'affinement des coordonnées des atomes de l'unité asymétrique (collidine + BrPOT), les paramètres de déplacement anisotrope et isotrope ainsi que le taux d'occupation des atomes des atomes de la collidine, le calcul du facteur de structure a conduit aux facteurs d'accord finaux suivants $R=4.36\%$ et $R_w=9.12\%$ et le facteur de Goodness $S=1.09$.

Ainsi l'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant, et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{\max} = 1.20 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0.67 \text{ e } \text{Å}^{-3}$). Les illustrations graphiques ont été réalisées à l'aide des programmes de dessin : Mercury⁷⁹.

Tableau IV-2 : liste des contraintes sur les taux d'occupation chimiques utilisées lors des affinements dans le groupe d'espace P 1 2₁ 1.

```
#LIST 16
SUM
U(IJ) .0, 0.05000 = C(100) TO C(200)
U(IJ) .0, 0.05000 = C(100) TO C(500)
U(IJ) .0, 0.05000 = C(200) TO N(600)
U(IJ) .0, 0.08000 = C(200) TO C(201)
U(IJ) .0, 0.05000 = C(300) TO C(400)
U(IJ) .0, 0.05000 = C(300) TO N(600)
U(IJ) .0, 0.08000 = C(300) TO C(301)
U(IJ) .0, 0.05000 = C(400) TO C(500)
U(IJ) .0, 0.08000 = C(500) TO C(501)
PLANAR 0.010000 H(5011) H(5012) H(5013) H(5014) H(5015) H(5016)
REM SHIFTLIMIT START (DO NOT REMOVE THIS LINE)
END
```

⁸⁷A.C. Larson, Crystallographic Computing, E. D. Ahmed, F. R. Munksgaard, Copenhagen, 291-294, (1970).

Tableau VI.1: Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinements du BrPOT+ collidine à 293K.

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	C ₈ NH ₉ , C ₂₁ Br ₃ N ₃ O ₃ H ₁₂
Masse molaire	639.16 g/mol
Système cristallin et Groupe d'espace	Monoclinique, P 1 21 1
<i>a</i> (Å)	15.4080 (5) Å
<i>b</i> (Å)	6.8798 (5) Å
<i>c</i> (Å)	15.4317 (5) Å
β (°)	120.024 (2) °
<i>V</i> (Å ³)	687.6 Å ³
<i>Z</i>	2
Nombre de réflexions pour la maille	3461
Forme du cristal	Aiguille
Taille du cristal (mm ³)	0.11 × 0.10 × 0.08
Couleur du cristal	Incolore
Densité calculée (Mg m ⁻³)	1.53
F(000)	642.219
μ (mm ⁻¹)	4.301
<i>Collecte des données</i>	
Radiation utilisée	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Oxford Diffraction Xcalibur
Méthode de collection des données	CCD
Correction d'absorption	Multi-scan SORTAV
Nombre de réflexions mesurées	3461
Nombre de réflexions indépendantes	1228
Réduction des données	CrysAlis Pro RED
R _{int}	0.099
θ_{\min} (°)	3.04°
θ_{\max} (°)	27.5°
<i>h</i>	-20→17
<i>k</i>	0→8
<i>l</i>	0→20
<i>Données de l'affinement</i>	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F ²
Nombre de réflexions utilisées	3163
Nombre de paramètres affinés	359
Critères sur les réflexions utilisées	359 réflexions vérifiant la condition $I > 2\sigma(I)$
l'emplacement du site d'hydrogène	inférieur à partir de sites voisins

	$w = (1/4F_{\text{obs}}^2) \times 1$
Facteur d'affinement R	0.043
Facteur d'affinement pondéré $wR(F^2)$	0.091
S	1.09
(Δ/σ) max	0.001
Paramètre de structure absolue	0.02 (2)
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	1.20
$\Delta\rho_{\text{min}}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	-0.67

V1.2.4. Description et discussion de la structure moléculaire

L'affinement de la structure de BrPOT+collidine à température ambiante a été réalisé dans le groupe d'espace $P 1 2_1 1$ avec deux molécules par maille composant l'unité asymétrique de la structure. La structure cristalline du BrPOT+collidine obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 293K est représentée sur les figures VI.2.

En affinant les taux d'occupations des atomes de la collidine et de la molécule hôte et en imposant des contraintes molles sur les distances, les angles inter atomiques et la planéité de la molécule nous avons constaté une évolution nette dans les paramètres de confiance à savoir le R, le R_w et le Goodness ce qui est due aux mouvements des atomes d'hydrogène du carbone du groupement méthyle (collidine) désordonné. Le mouvement des atomes reliés à ce carbone méthyle en position para par rapport à l'azote forme un nuage électronique en forme d'anneau. Même dans la cage les autres atomes de méthyle de la collidine ne présentent toujours aucun désordre comme déjà trouvé ⁸² L'analyse des angles et longueurs de liaison de l'hôte ou de la 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) confortent les résultats déjà trouvés dans la littérature.

Comme généralement observé dans les composés benzéniques substitués par des méthyles et des halogènes, la molécule est plane avec un périmètre du cycle aromatique voisin de 8.25 Å.

La moyenne des distances carbone-carbone du noyau (pyridine) est de 1.319(5) Å. Toutes ces valeurs correspondent aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature (Tableaux VI.3 et VI.4). La molécule désordonnée présente toujours une forte agitation thermique et ce désordre est d'origine à priori soit dynamique. Nous constatons sur la densité électronique finale que la distance C-C est de 1.40 Å, ce qui correspond exactement à la distance entre deux carbones en para du cycle benzénique. Des longueurs approximatives des liaisons, soit 1.31Å pour la liaison C-C_{Me}, ceci confirme donc le caractère désordonné de la structure à la température ambiante.

Une analyse structurale par diffraction des rayons X ou des neutrons à basse température pourraient permettre de statuer sur la nature du désordre au niveau du méthyle en position para par rapport à l'atome d'azote.

Nous observons des paramètres de déplacements atomiques élevés pour l'atome du ~~chlore~~ carbone C500 avec $U(11) = 0.099(6) \text{ \AA}^2$ et C501 avec $U(11) = 0.147(10) \text{ \AA}^2$ à une température de 293K. Nous remarquons que l'atome C500 et C501 sous une température ambiante ont un paramètre de déplacement plus élevé.

L'analyse des paramètres de déplacements anisotropes, montre un effet de l'agitation thermique plus important selon l'axe de l'ellipsoïde u_{11} des atomes substituant par des hydrogènes et des méthyles pour l'atome du groupement méthyle en face l'atome d'azote (voir Tableau VI-6).

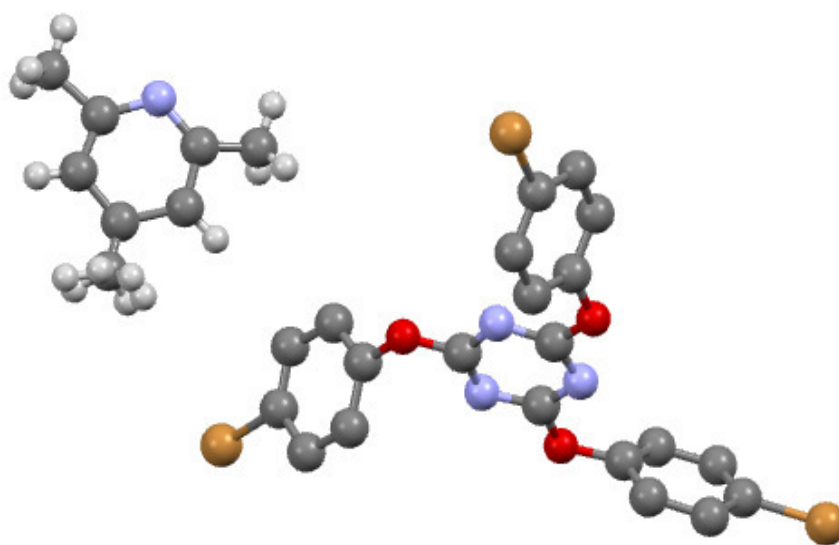


Figure VI.2 : Conformation moléculaire de la molécule du 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de présence de probabilité.

Tableau IV.3 : Distances de liaison (Å)

Br1	C2	1.909(5)Å	C2	C3	1.412(15)Å	C22	C23	1.397(17)Å
C2	C70	1.341(16)Å	C3	C4	1.385(9)Å	C23	C24	1.388(9)Å
C3	H31	0.956Å	C4	C5	1.420(16)Å	C24	C25	1.370(16)Å
C4	H41	0.955Å	C5	C29	1.340(16)Å	C25	C27	1.386(16)Å
C5	O6	1.408(6)Å	C29	C70	1.387(9)Å	C27	C28	1.392(9)Å
C29	H291	0.957Å	C70	H701	0.956Å	C28	H281	0.956Å
O6	C7	1.344(6)Å	C7	N8	1.317(6)Å	C100	C500	1.42(4)Å
C7	N20	1.343(6)Å	N8	C9	1.331(6)Å	C200	N600	1.34(5)Å
C9	N18	1.320(6)Å	C9	O10	1.348(6)Å	C300	C400	1.35(5)Å
N18	C19	1.336(6)Å	C19	N20	1.325(6)Å	C300	C301	1.34(5)Å
C19	O21	1.343(6)Å	O10	C11	1.412(6)Å	C400	H4001	0.950Å
C11	C12	1.432(15)Å	C11	C17	1.328(15)Å	C201	H2011	0.950Å
C12	C13	1.394(9)Å	C12	H121	0.952Å	C201	H2013	0.950Å
C13	C14	1.416(15)Å	C13	H131	0.956Å	C301	H3012	0.950Å
C14	C16	1.347(16)Å	C14	Br15	1.905(5)Å	C501	H5011	0.950Å
C16	C17	1.385(9)Å	C16	H161	0.956Å	C501	H5013	0.950Å
C17	H171	0.954Å	O21	C22	1.407(6)Å	C501	H5015	0.996Å

Tableau IV.4 : Angles de liaison (°)

Br1	C2	C3	115.7(8)°	Br1	C2	C70	121.4(9)°	H5011	C501	H5014	137.085°
C3	C2	C70	122.8(5)°	C2	C3	C4	117.8(7)°	H5013	C501	H5014	73.165°
C2	C3	H31	120.597°	C4	C3	H31	121.631°	H5011	C501	H5015	36.383°
C3	C4	C5	118.5(7)°	C3	C4	H41	121.256°	H5013	C501	H5015	136.668°
C5	C4	H41	120.269°	C4	C5	C29	121.1(5)°	C500	C501	H5016	107.985°
C4	C5	O6	119.6(12)°	C29	C5	O6	118.9(12)°	H5012	C501	H5016	139.164°
C5	C29	C70	120.9(7)°	C5	C29	H291	118.883°	H5014	C501	H5016	113.157°
C70	C29	H291	120.222°	C2	C70	C29	118.8(7)°	C501	H5011	H5015	75.952°
C2	C70	H701	119.937°	C29	C70	H701	121.295°	C501	H5013	H5016	69.958°
C5	O6	C7	118.2(4)°	O6	C7	N8	120.3(4)°	C501	H5015	H5011	67.664°
O6	C7	N20	112.6(4)°	N8	C7	N20	127.0(4)°	H5012	C501	H5014	39.110°
C7	N8	C9	112.9(4)°	N8	C9	N18	127.7(4)°	C500	C501	H5015	104.952°
N8	C9	O10	112.6(4)°	N18	C9	O10	119.6(4)°	H5012	C501	H5015	76.241°
C9	N18	C19	112.4(4)°	N18	C19	N20	127.3(4)°	H5014	C501	H5015	112.512°
N18	C19	O21	113.3(4)°	N20	C19	O21	119.4(4)°	H5011	C501	H5016	69.475°
C7	N20	C19	112.5(4)°	C9	O10	C11	118.4(4)°	H5013	C501	H5016	43.111°
O10	C11	C12	118.1(11)°	O10	C11	C17	119.9(11)°	H5015	C501	H5016	104.168°
C12	C11	C17	121.5(5)°	C11	C12	C13	117.7(7)°	C501	H5012	H5014	70.444°

C12	C13	C14	117.8(7)°	C12	C13	H131	121.252°
C14	C13	H131	120.913°	C13	C14	C16	122.9(5)°
C13	C14	Br15	115.8(8)°	C16	C14	Br15	121.3(9)°
C14	C16	C17	118.4(7)°	C14	C16	H161	120.287°
C17	C16	H161	121.269°	C11	C17	C16	121.5(7)°
C11	C17	H171	118.697°	C16	C17	H171	119.833°
C19	O21	C22	118.9(4)°	O21	C22	C23	118.1(12) °
O21	C22	C28	120.1(12)°	C23	C22	C28	121.5(5)°
C22	C23	C24	119.3(7)°	C22	C23	H231	119.713°
C24	C23	H231	120.937°	C23	C24	C25	118.5(7)°
C23	C24	H241	120.966°	C25	C24	H241	120.544°
C24	C25	C27	122.6(5)°	C24	C25	Br26	118.6(9)°
C27	C25	Br26	118.7(9)°	C25	C27	C28	118.5(7)°
C25	C27	H271	120.137°	C28	C27	H271	121.347°
C22	C28	C27	119.5(7)°	C22	C28	H281	119.731°
C27	C28	H281	120.734°	C200	C100	C500	117(3)°
C200	C100	H1001	118.982°	C500	C100	H1001	123.598°
C100	C200	N600	126(4)°	C100	C200	C201	110(4)°
N600	C200	C201	124(4)°	C400	C300	N600	122(4)°
C400	C300	C301	107(4)°	N600	C300	C301	131(4)°
C300	C400	C500	118(3)°	C300	C400	H4001	119.935°
C500	C400	H4001	122.171°	C100	C500	C400	118(2)°
C100	C500	C501	122(3)°	C400	C500	C501	117(3)°
C200	N600	C300	118(4)°	C200	C201	H2011	113.243°
C200	C201	H2012	109.443°	H2011	C201	H2012	109.475°
C200	C201	H2013	105.625°	H2011	C201	H2013	109.477°
H2012	C201	H2013	109.476°	C300	C301	H3011	110.106°
C300	C301	H3012	107.565°	H3011	C301	H3012	109.476°
C300	C301	H3013	110.711°	H3011	C301	H3013	109.475°
H3012	C301	H3013	109.476°	C500	C501	H5011	105.296°
C500	C501	H5012	111.277°	H5011	C501	H5012	109.476°
C500	C501	H5013	111.742°	H5011	C501	H5013	109.476°
H5012	C501	H5013	109.475°	C500	C501	H5014	113.332°

Tableau IV.5 : Coordonnées atomiques fractionnaires et les paramètres de déplacement isotrope en Å²

Label	x	y	z	U _{iso/equiv}	Occupancy
Br1	0.28172(4)	0.2551(4)	0.51881(4)	0.0221	1.0000
C2	0.3412(4)	0.248(2)	0.4360(4)	0.0177	1.0000
C3	0.3971(5)	0.4139(11)	0.4402(5)	0.0234	1.0000
C4	0.4431(5)	0.4138(11)	0.3829(5)	0.0220	1.0000
C5	0.4317(3)	0.248(3)	0.3233(3)	0.0164	1.0000
C29	0.3749(5)	0.0969(12)	0.3196(6)	0.0263	1.0000
C70	0.3277(5)	0.0960(12)	0.3761(6)	0.0268	1.0000
O6	0.4720(3)	0.249(2)	0.2591(3)	0.0189	1.0000
C7	0.5723(4)	0.250(2)	0.3005(4)	0.0154	1.0000
N8	0.6304(3)	0.249(2)	0.3985(3)	0.0165	1.0000
C9	0.7275(4)	0.255(2)	0.4274(3)	0.0152	1.0000
N18	0.7686(3)	0.2535(19)	0.3701(3)	0.0167	1.0000
C19	0.7002(4)	0.255(2)	0.2727(3)	0.0150	1.0000
N20	0.6015(3)	0.2466(19)	0.2318(3)	0.0146	1.0000
O10	0.7866(3)	0.249(2)	0.5278(3)	0.0189	1.0000
C11	0.8916(4)	0.245(2)	0.5683(4)	0.0173	1.0000
C12	0.9389(5)	0.4136(11)	0.5563(5)	0.0221	1.0000
C13	1.0432(5)	0.4142(12)	0.6033(5)	0.0238	1.0000
C14	1.0951(4)	0.247(2)	0.6589(4)	0.0180	1.0000
C16	1.0484(5)	0.0942(12)	0.6720(6)	0.0289	1.0000
C17	0.9448(5)	0.0964(12)	0.6252(5)	0.0264	1.0000
Br15	1.23724(4)	0.2550(4)	0.71853(4)	0.0223	1.0000
O21	0.7407(3)	0.259(2)	0.2132(3)	0.0195	1.0000
C22	0.6768(4)	0.250(3)	0.1088(4)	0.0179	1.0000
C23	0.6171(5)	0.4120(11)	0.0609(5)	0.0226	1.0000
C24	0.5590(5)	0.4136(11)	-0.0427(5)	0.0237	1.0000
C25	0.5638(4)	0.257(3)	-0.0949(3)	0.0178	1.0000
C27	0.6233(6)	0.0960(12)	-0.0481(5)	0.0283	1.0000
C28	0.6814(6)	0.0955(12)	0.0558(5)	0.0261	1.0000
Br26	0.48182(4)	0.2554(4)	0.23677(4)	0.0222	1.0000
C100	-0.092(2)	-0.147(4)	0.093(2)	0.0554	0.4410
C200	-0.086(4)	-0.317(7)	0.058(3)	0.0430	0.2015
C300	0.088(4)	-0.322(7)	0.142(3)	0.0524	0.2150
C400	0.093(2)	-0.144(4)	0.1809(18)	0.0611	0.4400
C500	-0.001(2)	-0.056(4)	0.163(2)	0.0734	0.4810
N600	-0.0009(19)	-0.404(4)	0.0739(17)	0.0482	0.3380

C201	-0.1815(15)	-0.404(4)	0.0047(18)	0.0754	0.5525
C301	0.1821(7)	-0.394(3)	0.1885(17)	0.0893	0.6550
C501	0.001(2)	0.1009(10)	0.1867(14)	0.0813	0.6144
H2011	-0.1806(15)	-0.528(4)	-0.0217(18)	0.0868	1.0000
H2012	-0.2096(15)	-0.415(4)	0.0471(18)	0.0868	1.0000
H2013	-0.2210(15)	-0.318(4)	-0.0486(18)	0.0868	1.0000
H3011	0.1837(7)	-0.515(3)	0.1598(17)	0.1073	1.0000
H3012	0.2014(7)	-0.412(3)	0.2568(17)	0.1073	1.0000
H3013	0.2271(7)	-0.306(3)	0.1838(17)	0.1073	1.0000
H4001	0.156(2)	-0.087(4)	0.2244(18)	0.0752	0.1688
H1001	-0.156(2)	-0.090(4)	0.068(2)	0.0658	0.1918
H5011	0.070(2)	0.1259(10)	0.2338(14)	0.0933	0.330(18)
H5012	-0.038(2)	0.1200(10)	0.2176(14)	0.0933	0.498(18)
H5013	-0.021(2)	0.1871(10)	0.1315(14)	0.0933	0.579(18)
H5014	-0.062(2)	0.1496(10)	0.1726(14)	0.0933	0.464(18)
H5015	0.0514	0.1033	0.2595	0.0933	0.307(18)
H5016	0.0318	0.1771	0.1562	0.0933	0.603(18)
H31	0.4029	0.5217	0.4819	0.0283	1.0000
H41	0.4823	0.5217	0.3834	0.0268	1.0000
H291	0.3662	-0.0097	0.2761	0.0318	1.0000
H701	0.2860	-0.0100	0.3728	0.0325	1.0000
H121	0.8998	0.5202	0.5166	0.0265	1.0000
H131	1.0788	0.5232	0.5979	0.0288	1.0000
H161	1.0865	-0.0129	0.7127	0.0352	1.0000
H171	0.9103	-0.0096	0.6344	0.0320	1.0000
H231	0.6162	0.5190	0.0998	0.0275	1.0000
H241	0.5163	0.5215	-0.0773	0.0287	1.0000
H271	0.6244	-0.0111	-0.0871	0.0343	1.0000
H281	0.7249	-0.0111	0.0904	0.0315	1.0000

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

Label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Br1	0.0239(3)	0.0226(3)	0.0250(3)	0.0014(7)	0.0162(2)	-0.0010(7)
C2	0.017(2)	0.019(3)	0.018(2)	0.001(3)	0.0098(17)	-0.002(4)
C3	0.032(3)	0.020(3)	0.025(3)	-0.006(3)	0.019(3)	-0.009(3)
C4	0.022(3)	0.022(3)	0.027(3)	-0.004(3)	0.016(3)	-0.006(3)
C5	0.0123(19)	0.022(3)	0.014(2)	-0.001(3)	0.0052(16)	0.000(4)
C29	0.029(3)	0.024(3)	0.035(4)	-0.009(3)	0.023(3)	-0.007(3)

C70	0.029(3)	0.023(3)	0.038(4)	-0.010(3)	0.024(3)	-0.010(3)
O6	0.0150(14)	0.025(2)	0.0164(15)	0.004(4)	0.0076(12)	0.001(4)
C7	0.0154(16)	0.012(2)	0.0184(18)	-0.007(5)	0.0084(15)	0.001(5)
N8	0.0175(16)	0.016(2)	0.0169(16)	0.001(5)	0.0092(14)	0.002(5)
C9	0.0182(17)	0.011(2)	0.0146(16)	-0.001(5)	0.0065(14)	-0.005(6)
N18	0.0145(17)	0.018(2)	0.0156(16)	-0.011(5)	0.0060(14)	-0.001(5)
C19	0.0176(18)	0.012(2)	0.0166(17)	-0.002(6)	0.0094(15)	-0.007(6)
N20	0.0162(15)	0.013(2)	0.0152(17)	0.001(4)	0.0081(14)	-0.002(4)
O10	0.0173(14)	0.025(2)	0.0138(14)	0.003(4)	0.0071(12)	0.000(3)
C11	0.0169(17)	0.020(3)	0.013(2)	0.000(3)	0.0068(16)	-0.002(3)
C12	0.018(2)	0.021(3)	0.024(3)	0.008(3)	0.008(2)	0.003(2)
C13	0.018(2)	0.022(3)	0.031(4)	0.007(3)	0.012(3)	0.002(2)
C14	0.0153(16)	0.021(3)	0.015(2)	0.000(4)	0.0056(17)	0.001(3)
C16	0.020(2)	0.025(3)	0.033(4)	0.009(3)	0.007(3)	0.001(3)
C17	0.019(2)	0.022(3)	0.031(4)	0.008(3)	0.007(3)	-0.004(2)
Br15	0.0164(2)	0.0226(3)	0.0237(3)	-0.0007(7)	0.0069(2)	-0.0015(7)
O21	0.0174(15)	0.027(2)	0.0160(14)	0.001(3)	0.0096(12)	-0.003(4)
C22	0.016(2)	0.024(3)	0.0157(17)	0.000(3)	0.0092(16)	0.001(4)
C23	0.028(3)	0.020(3)	0.019(2)	-0.005(2)	0.011(2)	0.003(3)
C24	0.024(3)	0.021(3)	0.020(2)	-0.002(2)	0.006(2)	0.006(3)
C25	0.018(2)	0.021(2)	0.0139(16)	-0.001(3)	0.0070(16)	0.000(4)
C27	0.040(4)	0.024(3)	0.018(2)	-0.001(3)	0.013(3)	0.011(3)
C28	0.036(4)	0.023(3)	0.018(2)	0.004(2)	0.012(2)	0.010(3)
Br26	0.0259(3)	0.0226(3)	0.0159(2)	-0.0019(6)	0.0086(2)	-0.0035(7)
C100	0.071(6)	0.055(8)	0.067(10)	0.005(7)	0.054(7)	0.007(6)
C200	0.062(5)	0.048(10)	0.045(12)	0.009(8)	0.046(9)	-0.004(6)
C300	0.059(5)	0.064(11)	0.023(12)	0.013(8)	0.013(9)	0.008(7)
C400	0.069(6)	0.064(8)	0.034(9)	0.001(8)	0.014(8)	-0.015(7)
C500	0.099(6)	0.048(7)	0.065(10)	0.001(8)	0.035(8)	0.005(7)
N600	0.060(5)	0.035(9)	0.043(9)	0.007(7)	0.021(7)	0.009(7)
C201	0.075(6)	0.073(10)	0.110(11)	-0.001(9)	0.070(8)	-0.027(8)
C301	0.057(5)	0.066(9)	0.108(12)	0.038(9)	0.014(8)	0.006(7)
C501	0.147(10)	0.037(6)	0.059(9)	0.015(6)	0.051(8)	0.000(7)

VI.2.5. Description et discussion de la structure cristalline

L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique dans l'espace cristallin (P 1 21 1) se fait par la répétition des molécules de la collidine suivant l'axe cristallographique **b** (Figure VI.5). La croissance cristalline suivant le plan (**b**) est assurée par les atomes d'halogène de la cage qui présentent les plus fortes interactions avec des distances de contact Br...Br= 3.47Å [3.90ÅvdW]. Les atomes d'halogène sont situés au sommet d'un triangle équilatéral avec des distances de contact de = 3.47Å.

L'empilement moléculaire inter- couche dans le cristal est gouvernée par une forte interaction intermoléculaire de type Br...Br.

Comme montré dans la figure VI-4 b l'empilement moléculaire suivant l'axe [010] il apparaît que la plus courte distances Br...Br le long de l'axe **b** est de 3.47Å. Tous les atomes (C_{ar}, Cm et Br) sont contenus dans le plan moyen de la molécule hôte avec écarts de l'ordre de ±0.01Å.

L'empilement est légèrement différent de celui de l'inclusion du tribromobenzène (TBB) dans BrPOT⁸³ et étendu à collidine-BrPOT par Nangia. Dans ce cas, l'hôte a conservé sa symétrie hexagonale, les canaux étaient alignés le long de l'axe cristallographique c, Les plans des molécules hôtes étant perpendiculaires à c. Dans le cas de collidine-BrPOT, il existe une petite déformation des canaux conduisant à la cellule monoclinique. Les cycles phényle adjacents substitués par un brome sont parallèles. L'atome de carbone dans chaque groupe méthyle d'une molécule collidine est à une distance entre 3,8 et 4,4 Å de trois atomes de carbone dans un "bras" d'anneau de benzène d'une molécule BrPOT, c'est-à-dire près du maximum d'énergie d'interaction entre deux atomes de carbone pour le modèle UNI Des interactions (exp, 6)⁸⁴.

⁸³ C. Broder, J. Howard, D. Keen, C. Wilson, F. Allen, R. Jetti, A. Nangia, G. Desiraju. ActaCryst., B56, 1080-1084 (2000).

⁸⁴ M. J. Frisch, G. W. Trucks, J. R. Cheesman, Recent Developments And Applications, Elsevier Science, 679 (1996).

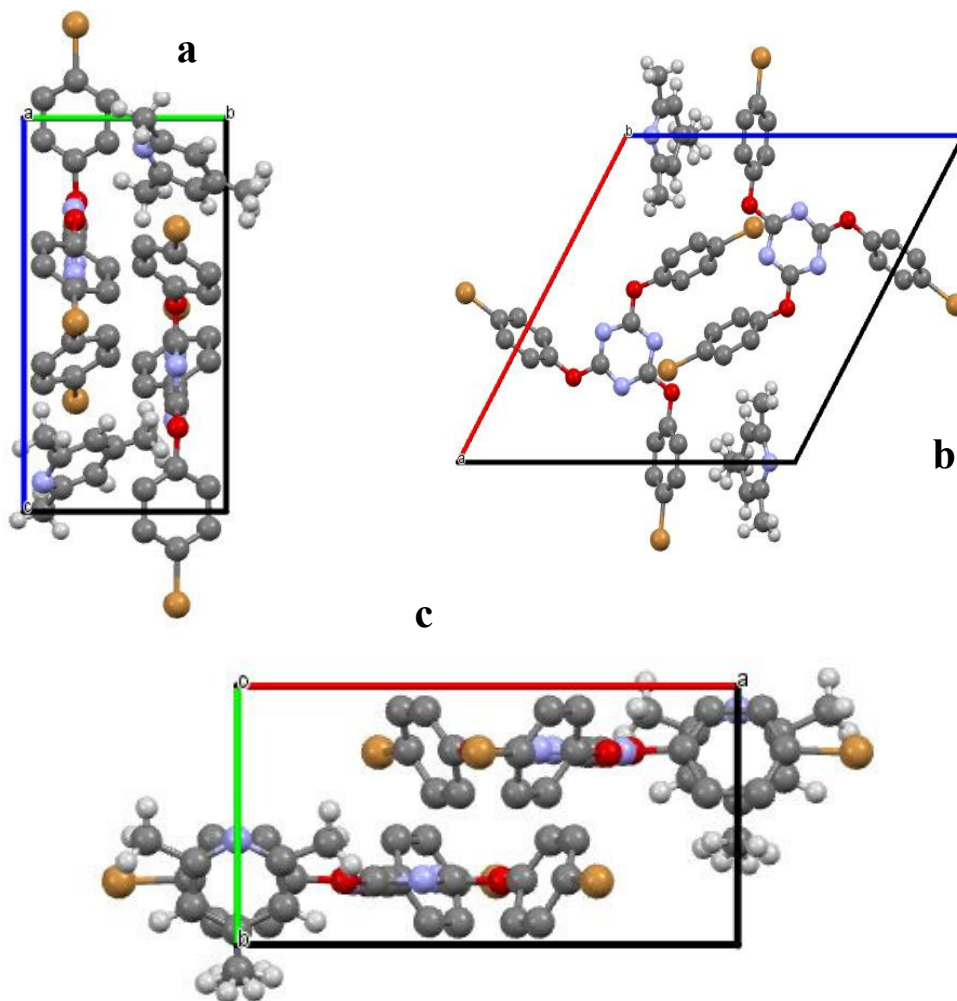


Figure VI.3 : (a), (b) et (c) la maille du 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine : (a) [001], l'axe a, (b) [010], l'axe b, (c) [001], l'axe c à 293 K.

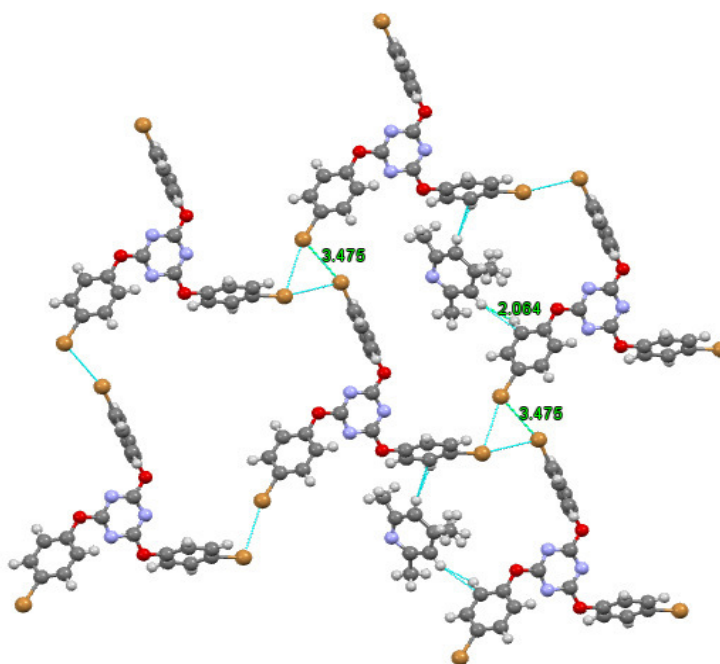


Figure IV.4 : Les interactions intermoléculaires de la molécule du (2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine) avec les plus courtes distances de contact.

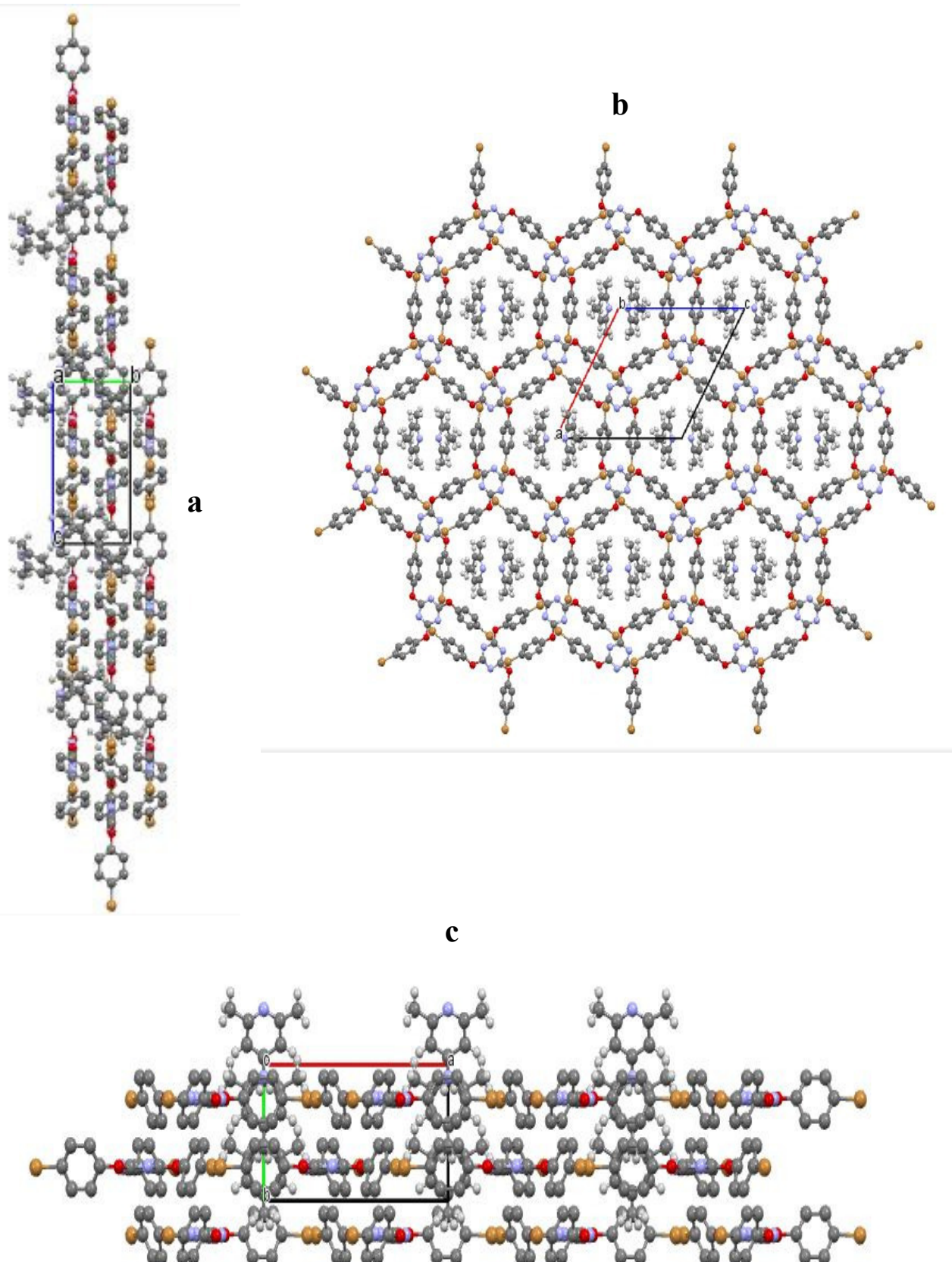


Figure VI.5 : Projection de la structure moléculaire du 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine selon la direction: (a) [100], (b) [010] et (c) [001] .

VI.3. Analyse des surfaces de Hirshfeld de 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine à 293K

La surface *Hirshfeld* (SH) du 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine à 293K représente une propriété caractéristique à chaque molécule appartenant à une structure cristalline. Du fait que la surface *Hirshfeld* dépend de l'environnement moléculaire ; il existe pour une seule molécule plusieurs surfaces en fonction de la structure cristalline à laquelle elle fait partie. Dans la (Figure VI.6 a), il y a des taches rouges qui sont issues de contacts rapprochés entre les molécules situées sous la surface et celles situées à son extérieur. Quant à la (Figure VI.6 b) résultant d'une rotation de 180° par rapport à la (Figure VI.6 a), on peut y observer que les molécules environnantes ne sont pas les mêmes que celles dépeintes dans la figure précédente. En effet, la différence de taille des taches rouges implique l'existence de contacts interatomiques moins prononcés.

La figure VI.6 (c) représente le potentiel électrostatique qui a été fait à l'aide du sous-programme TONTO de Crystal Explorer en utilisant la méthode de Hartree-Fock avec la base STO-3G, nous avons créé la surface de Hirshfeld sur le potentiel électrostatique moléculaire allant de 7.343 eV. à 0.0272 eV. Cette carte 3D du potentiel électrostatique moléculaire du 2,4,6-collidine encagée est présentée dans les deux modes ; le mode transparent a révélé que les régions de potentiel négatif sont concentrées autour de l'atome d'azote et des bromes électronégatifs présents dans la molécule. On remarque que la plus intense zone négative est autour de l'atome N1 (accepteur) pour la collidine et un peu rouge sur les atomes d'azote de la cage. L'image dépeinte à la (Figure VI.7) fait étalage de l'environnement moléculaire entourant la *surface Hirshfeld* établie autour du composé.

La figure VI.8 ci- dessous représente la surface de Hirshfeld au mode **de** qui montrent les distances les plus courtes vers le noyau le plus proche à l'extérieur de la surface. La tache orange pâles plus intense cartographiée est identifiée par des flèches sur la molécule.

Les empreintes digitales caractéristiques au 2,4,6-collidine en cagée au BrPOT sont illustrés dans les Figures VI.9 (a-e) résultant de la distribution des couples (d_e , d_i) pour montrer la participation des éventuels contacts analysés et comparés. Les proportions et la nature des interactions sont données par le graphique 2D. La figure VI.9 (a), montre la totalité des contacts

contribuant à la surface de Hirshfeld entourée du composé de 2,4,6-collidine à 293 K. Les pourcentages de ces contacts sont rassemblés dans le tableau VI.8.

Le contact de type H...H représente la plus importante participation avec un pourcentage de 32.7%, figure VI.9 (c). Ce graphique sous forme d'ailes avec deux extrémités pointues des paires ($d_e=0.75$, $d_i=1.15$) Å et ($d_e=0.75$, $d_i=1.15$) Å, de $d_i \sim 1.90$ Å dont les valeurs sont petites par rapport à la somme du rayon de vander Waals ($r_H+r_{Br}=2.4$ Å) ainsi Les 4.1% de contribution des contacts Br...Br avec la la forme d'un griffe des points à la surface de Hirshfeld, figure VI.9 (b) exprime la présence des interactions intermoléculaires de type Br25...Br1 dans le code de symétries est de (x,y,-1+z) avec ($d_e=d_i=1.72$) Å et de $d_i \sim 3.44$ Å dont les valeurs est inférieur à 3.90 rayon de vander Waals.

Le graphique 2D des contacts Br...H/H....Br avec contribution de 12.2% sous forme d'ailes avec deux extrémités pointant vers les paires ($d_i=1.82$, $d_e=1.1$), ($d_i=1.1$, $d_e=1.82$), figure VI.9 (d), plus petites que la somme de rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène et de brome , correspondent à les interaction Br26...H41, Br1...H121 et Br15...H231.

Une contribution de 9.7 % de N...H/H....N contacts à la surface de Hirshfeld avec une petite distribution des points, figure VI.9 (e), autour de la (d_e , d_i) distances légèrement plus petite que leurs rayons Van der Waals, ($d_i+ d_e \sim 2.57$) Å ainsi que la contribution de Br...C/C...Br de 1.70%. Les contributions relatives des différents contacts aux surfaces de Hirshfeld sont rassemblées dans le Tableau IV.7 pour l'ensemble de la structure.

Tableau VI.7 : Pourcentage de contribution de différentes interactions intermoléculaires à la surface de Hirshfeld de (BrPOT+collidine).

contact	contribution%	contact	contribution%
H...H	32.7	Br...C/ C...Br	4
Br...Br	4	C...H/ H...C	21.2
Br...H/ H...Br	12.2	O...H/ H...O	8.8
N...H/ H...N	4	Br...O/ O...Br	1.70

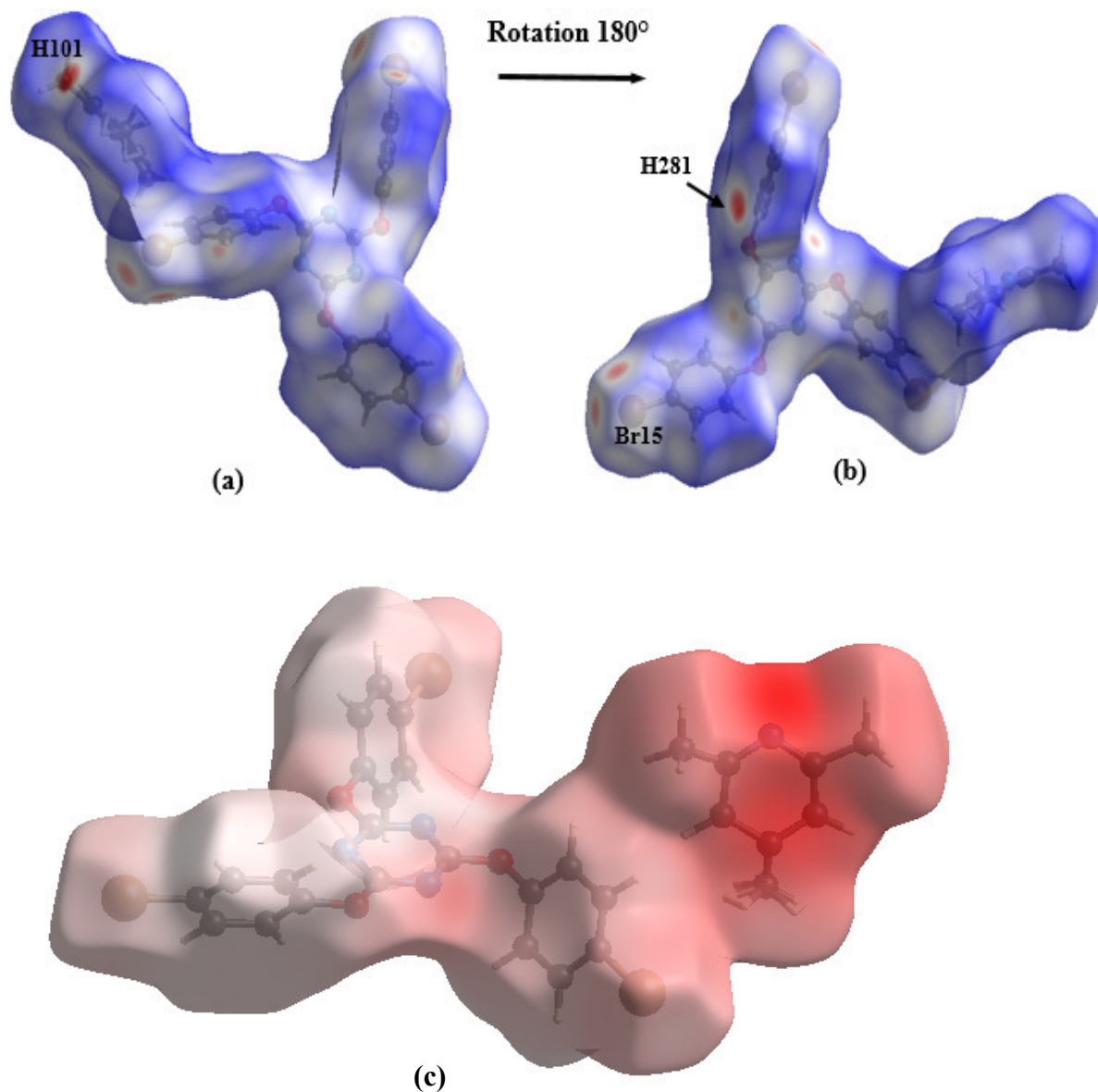


Figure VI.6 : (a), (b) Vue de la surface de Hirshfeld illustrée sur d_{norm} et (c) représente le potentiel électrostatique.

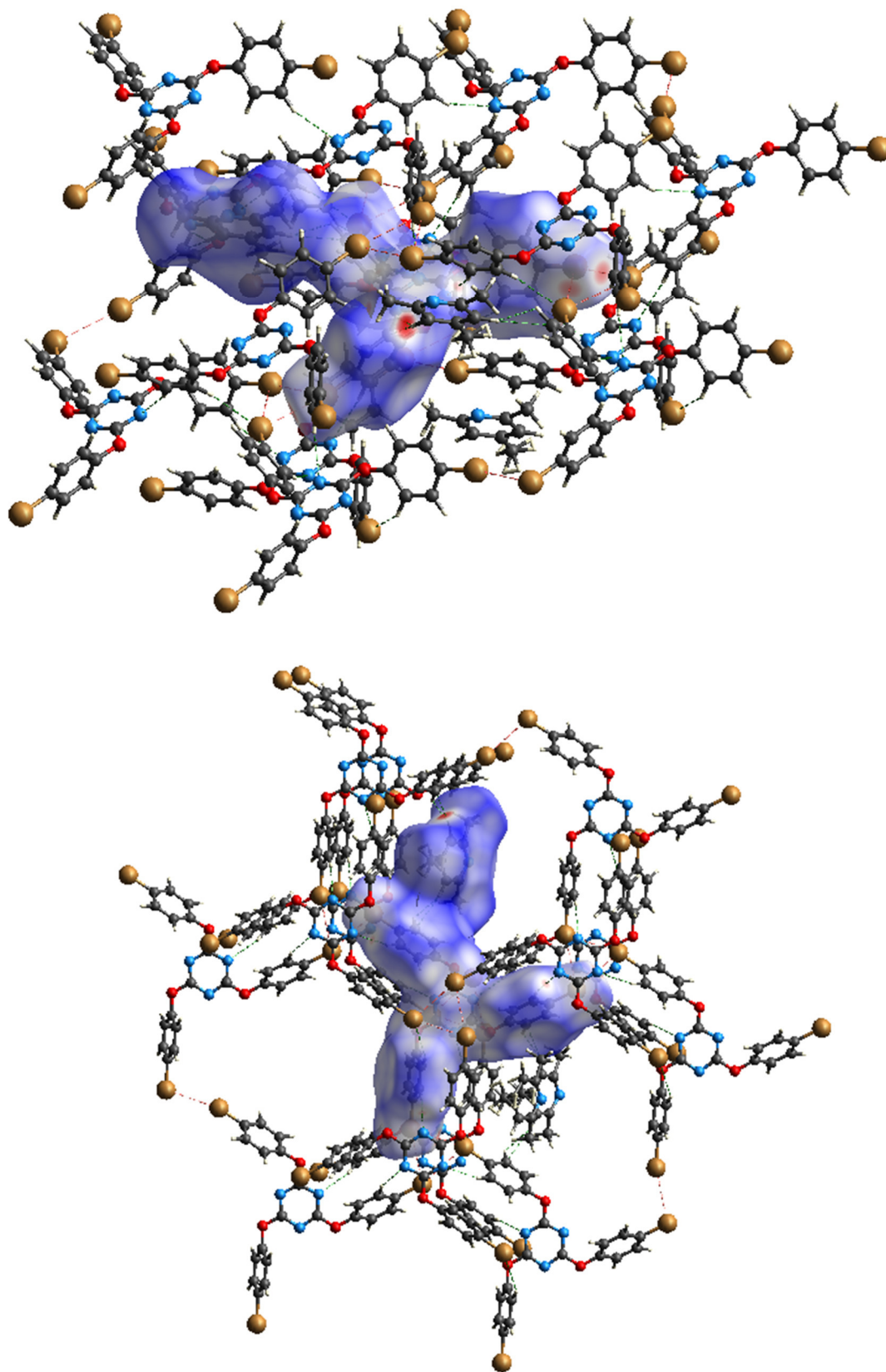


Figure VI.7 :L'environnement moléculaire de la surface de Hirshfeld de l'unité asymétrique échelle de couleur entre 0.0272 eV au (bleu) à 7.343 eV au (rouge).

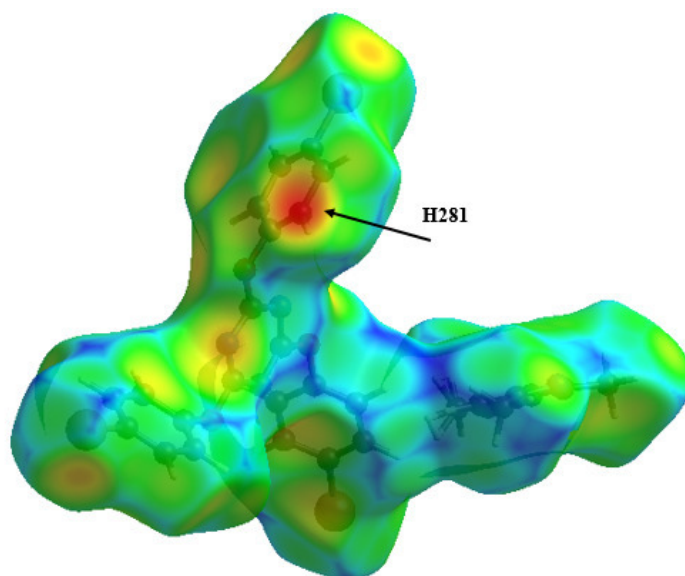
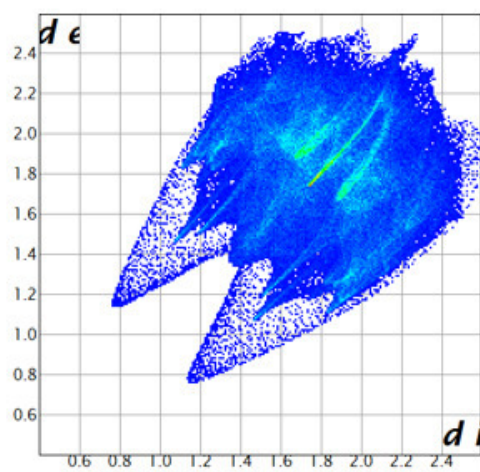
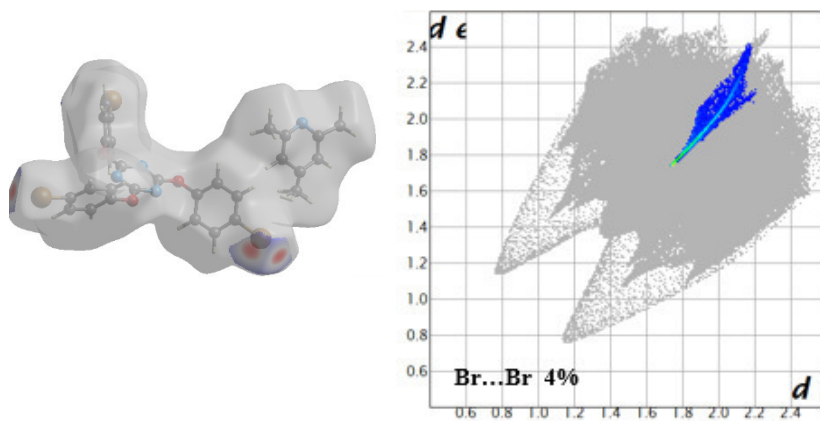


Figure IV.8 : Construction du mode de d_e de la Surface de Hirshfeld autour du 2,4,6-collidine dans le BrPOT à 293k..



(a)



(b)

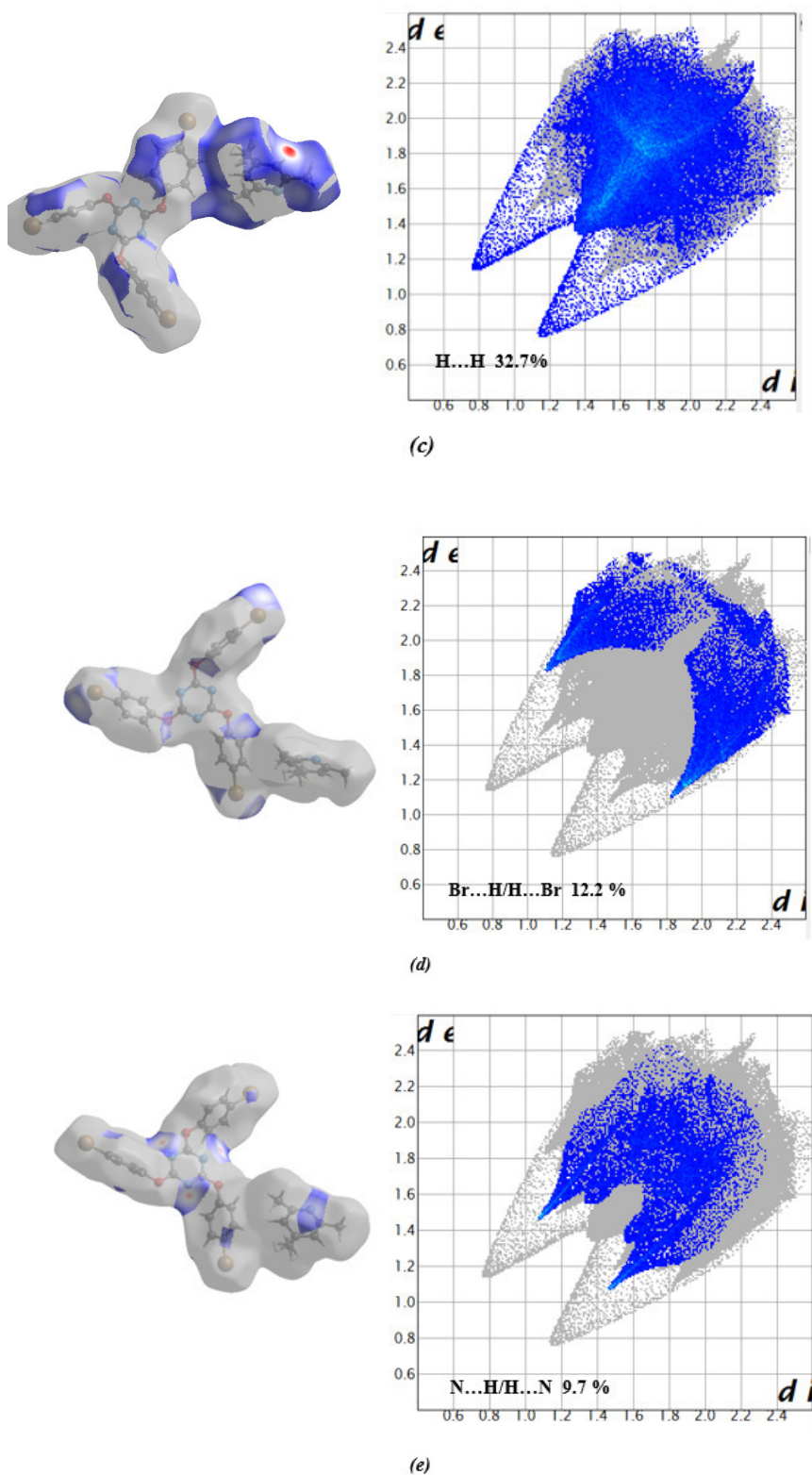


Figure VI.9 : Les empreintes digitales bidimensionnelles pour (2,4,6-collidine): (a) toutes les interactions sont délimitées, (b) Br.... Br, (c) Br....H/H...Br (mode de représentation d_{norm} et d_e), (d)H..H, (e)Br..N/N..Br).

VI.4. La spectroscopie Raman du 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine

Les mesures Raman ont été faites à l'université Rennes1 France, on a utilisé un spectromètre Raman Horiba Jobin-Yvon HR 800. Ainsi, nous avons obtenu deux types de spectres Raman polarisée. Dans la première orientation (Fig.VI.10 a), le champ électrique est orienté approximativement suivant l'axe cristallographique **a**, c'est à dire, il est orienté selon un angle d'environ 18° par rapport à une ligne perpendiculaire au plan de l'anneau du méthyle présentant le désordre.

Dans la deuxième orientation (Fig.VI.10 b), le vecteur de polarisation **E** du faisceau laser incident est approximativement dans le plan cristallographique (**bc**), c'est à dire qu'il a été orienté à un angle inférieur à 20° par rapport au plan de l'anneau du méthyle désordonné de la collidine. Ainsi, dans le cas des activités Raman similaires, l'intensité d'un mode de vibration dans le plan est plus grande dans le spectre représenté dans la figure VI.10 b, tandis qu'une vibration hors du plan est plus intense dans le spectre représenté dans la figure VI.10 a.

Les spectres obtenus sont illustrés dans les figures ci-dessous. Les données brutes collectées à partir des spectromètres sont analysées par le programme ORIGIN⁷⁹.

Le spectre IR du composé BrPOT+collidine montre des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans la molécule. Les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation du groupement CH₃ sont trouvées dans la région 3400-2800cm⁻¹, alors que les fréquences de vibrations d'élongation du squelette aromatique sont observées dans la gamme 1600 - 1000. cm⁻¹.

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

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

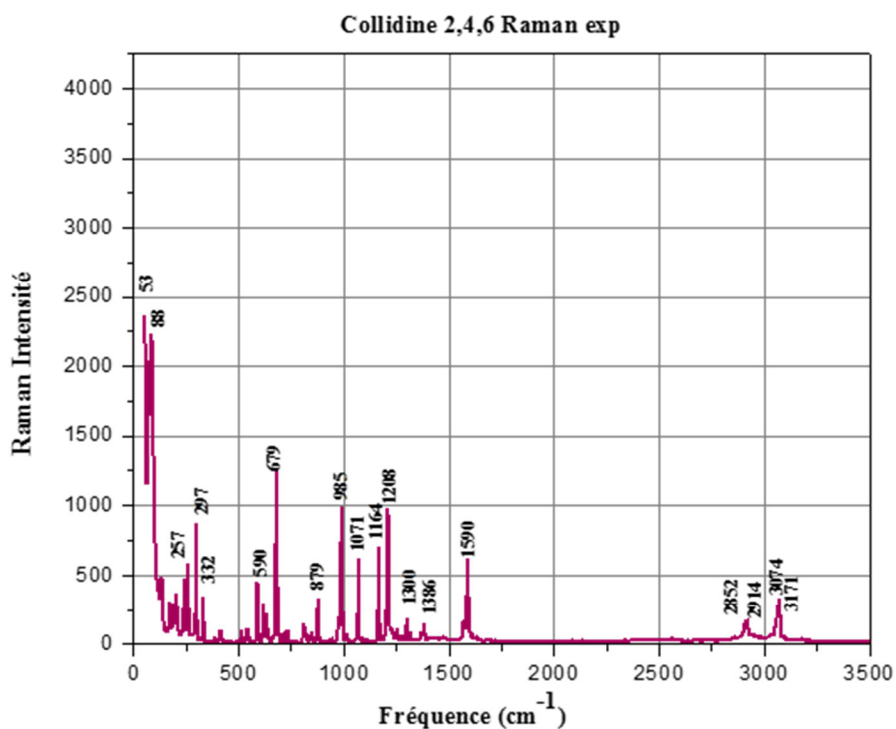
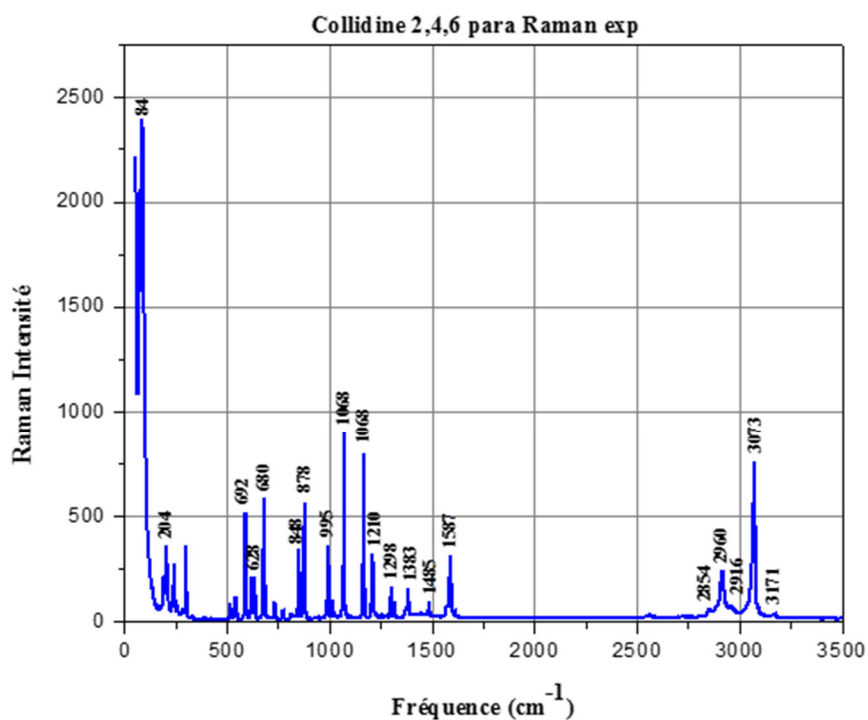
(a) $\vec{E} \perp$ à l'axe de croissance du cristal(b) $\vec{E} \parallel$ à l'axe de croissance du cristal

Figure VI.10 : Spectres Raman du 2,4,6-collidine engagée dans le BrPOT à température ambiante pour deux polarisations du faisceau laser incident.

Conclusion

Ce chapitre s'inscrit dans le cadre de la détermination de la structure cristalline de produits aromatiques de type pyrimidine et pyridine à l'aide de la diffraction des rayons X à la température ambiante.

- ✓ L'objectif initial de ce travail était de fournir les informations structurales indispensables pour comprendre et interpréter le comportement du groupement méthyle
- ✓ La détermination de la structure cristalline du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine le 3,5-dibromo-4-méthylpyridine et 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine est très précise à la température ambiante à partir de la diffraction des rayons X.
- ✓ L'expérience montre que le 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) cristallise dans le groupe d'espace P21/n le 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn) cristallise dans le groupe Pnma et la 2,4,6-collidine engagée dans le BrPOT cristallise dans le groupe d'espace P1 21 1, des systèmes monoclinique orthorhombique monoclinique respectivement avec quatre molécules par maille pour les deux structures isolées et deux molécules pour la molécule engagée .
- ✓ L'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes du (4,6dC5MP) et (3,5dB4MPn) conduisent à $R= 6.8\%, 5.1\%$ 4.59% et $R_w= 17.3\%, 12.5\%$ et 9.5% avec un facteur de Goodness $S= 1.01, 1.02$ et 1.14 respectivement.
- ✓ La structure plane de chacune des molécules constituant l'unité asymétrique a été confirmée par la diffraction des rayons X comparée avec celles des produits iso types (produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles) déjà trouvées dans la littérature avec des écarts de l'ordre de ± 0.01 .
- ✓ Comme généralement observé dans les composés benzéniques substitués par des méthyles et des halogènes, les molécules sont planes avec un périmètre du cycle aromatique voisin de $8.077(2), 8.171(9)$ et 8.25 \AA .
- ✓ L'empilement des molécules de ces composé, se fait suivant les axes cristallographiques les plus courtes c, b et b respectivement.
- ✓ Les longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ sont toutes équivalentes ce qui explique le caractère hexagonale observé dans la molécule.

- ✓ La structure cristalline du 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine observée à la température ambiante est désordonnée. Ce désordre est déjà observé dans des produits isotypes et les deux molécules isolées ne présentent aucun désordre.
- ✓ La molécule du BrPOT+collidine présente un désordre à priori d'origine dynamique en selon l'axe sénile au plan moyen de la molécule.
- ✓ Dans nos molécules étudiées, l'interaction entre molécules d'une même couche est plus importante que celle entre différentes couches de molécules.
- ✓ La cohésion du cristal est assurée par les forces d'interaction des halogènes qui présentent les plus courtes distances de contact dans une même couche et dans l'empilement moléculaire et les interactions de type π - π .
- ✓ L'analyse de la surface de Hirshfeld explique clairement l'étude des interactions intermoléculaires dans les (4,6dC5MP), (3,5dB4MPn) et (BrPOT+collidine) à 293K, construites autour de l'unité asymétrique, qui permet d'analyser les empreintes digitales dans les environnements cristallins pour obtenir la contribution de divers contacts intermoléculaires.
- ✓ Elle a permis de dresser une carte tridimensionnelle construite autour de l'unité asymétrique, pour analyser les empreintes digitales dans les environnements cristallins et déterminer la contribution de divers contacts intermoléculaires.
- ✓ Au cours de notre travail, nous avons utilisé la spectroscopie optique IR et Raman pour étudier les modes de vibration interne (4,6dC5MP), (3,5dB4MPn) et la 2,4,6-collidine engagée dans le BrPOT.
- ✓ Les spectres optiques expérimentaux seront amplement discutés et détaillés par comparaison aux résultats calculés dans le dernier chapitre.



PARTIE III.

LES CALCULS THÉORIQUES COMPARÉS AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

STRUCTURE ET SPECTROSCOPIE (IR, RAMAN
ET NEUTRON DES MOLECULES AROMATIQUES
ENCAGEES DANS DES DERIVES DE TRIAZINES



Avant-propos

Les hétérocycles contenant une fraction pyrimidine sont d'un grand intérêt car ils constituent une classe importante de produits naturels et non naturels, dont beaucoup présentent des activités biologiques utiles et des applications cliniques^{85,86} Les purines et les pyrimidines substituées sont très présentes dans les organismes vivants et ont été parmi les premiers composés étudiés par les chimistes organiques⁸⁷. Pour cela, nous avons enrichi l'étude expérimentale par des études théoriques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT en s'aidant des chaînes de programme GAUSSIAN09, des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour déterminer les conformations probables adoptées par la molécule isolée des produits aromatiques 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP), le 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn) et la 2,4,6-Collidine isolée et engagée dans le BrPOT.

Les calculs de la mécanique quantique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont capables de trouver très précisément des conformations moléculaires et alors peuvent fournir un certain nombre de propriétés spectroscopiques telles que les fréquences de phonons (modes externes ou modes de réseau) et les fréquences des modes internes moléculaires^{88,89}.

Dans nos calculs de chimie quantique nous avons utilisé les fonctionnelles de d'échange corrélation MPW1PW91⁹⁰ chaîne de programme GAUSSIAN09. Ce programme permet ainsi de générer des bases de très haute qualité quand la situation le requiert et qui sont suffisamment étendues pour déterminer les conformations moléculaires des trois produits, nous avons exploité la base «LanL2DZ» Les coefficients de corrélation trouvés dans les calculs de longueurs et angles de liaison à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base LanL2DZ sont respectivement de $R^2 = 0.9873$ et $R^2 = 0.980$ par rapport à l'expérience pour le (4,6dC5MP), $R^2 =$

⁸⁵ D. J. Brown, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 14, Pergamon Press, Oxford, UK, 1984, edited by A. R. Katritzky and C. W. Rees. 28.

⁸⁶ R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, vol. 6, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1957. 29

⁸⁷ P. Y. Bruice, *Organic Chemistry*, Pearson Education, Singapore, 3rd edition, 2007.

⁸⁸ R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University, New York, (1989).

⁸⁹ J. K. Labanowski and J. W. Chemistry, Springer. Verlag New York, (1991).

⁹⁰ C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, 37: 785, (1988). [5] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University, New York, (1989).

0.982 et $R^2=0.910$ pour le (3,5dB4MPn) , $R^2=0.9974$, $R^2=0.9050$ pour le cas de molécule de la collidine isolée $R^2=0.7697$, $R^2=0.90$ dans le cas engagée.

Après l'optimisation géométrique, nous avons effectué les calculs de spectre IR et Raman, avec les mêmes fonctionnelles. Il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales à température ambiante IR, Raman et les résultats calculés pour les fréquences correspondantes aux modes normaux.

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

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

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



CHAPITRE VII.

LES CALCULS THEORIQUES COMPARES AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX DU 4,6- DICHLORO-5-METHYLPYRIMIDINE



PARTIE III.

Calculs théoriques comparés aux résultats expérimentaux



VII.1 Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine

La structure cristalline du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP) a été résolue à la température ambiante dans le chapitre précédent. Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelles MPW1PW91 et la base LanL2DZ ont conduit à des résultats similaires dans les angles de liaison par rapport à l'expérience mais avec de légers écarts pour les longueurs de liaison. L'énergie minimale de formation correspondante à la conformation la plus stable du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine est donnée au dans (VII.1). La structure de départ a été construite théoriquement grâce au programme GaussView1⁹³.

Tableau VII.1 : L'énergie minimale de formation obtenue à partir des calculs de la DFT avec la fonctionnelle MPW1PW91 correspondant à la géométrie moléculaire la plus stable

Fonctionnelle	MPW1PW91
Base	LANL2DZ
Energie de formation minimale [eV].	-9039.971884

⁹³ W. Gaussview, AE. Frisch, A.B. Nielsen, A.J. Holder, Gaussian Inc., Carnegie Office Park, Building 6, Pittsburg, PA 15106, USA.

VII.2 Description de la Conformation moléculaire obtenue à partir des fonctionnelle MPW1PW91 et la baseLanL2DZ

Avant de calculer numériquement les modes de vibration d'un système moléculaire, il faut être sûr que sa géométrie correspond à un minimum d'énergie potentielle. Ceci implique que la géométrie du système soit optimisée avec la technique de calcul choisie, et peut donc être légèrement différente de la géométrie mesurée. La conformation moléculaire C_1 du (4,6dC5MP) est indiquée par la figure VII.1. La géométrie la plus stable pour la molécule du (4,6dC5MP) correspond à une énergie minimale **-9039.971884 eV** obtenue à partir de la base LanL2DZ. La polarité de la molécule du (4,6dC5MP) trouvée à partir de ces calculs théoriques est **1.6608** Debyes. Les paramètres géométriques trouvés par nos analyses des résultats de calcul sont donnés dans les tableaux VII.2. Dans les figures VII.1, sont représentés les longueurs, les angles de liaison et les longueurs de torsion obtenus à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base LanL2DZ.

Plusieurs fonctionnelles associées à d'autres bases ont été testées avant de nous fixer sur la base étendue LanL2DZ avec la fonctionnelle MPW1PW91 qui a donné globalement des valeurs de distance et d'angle de liaison très proches de l'expérience. La conformation obtenue montre une déformation des angles par rapport à un hexagone régulier des angles exocycliques, une différence de 2.7° utilisant cette base pour les angles adjacents au groupement méthyle. Une différence de 1.2° est observée pour les angles exocycliques $C_{ar}-C_{ar}-Cl$ situés de part et d'autre que $C_{ar}-C_{Me}$. Concernant les longueurs de liaison, on peut noter que dans le cycle benzénique, la valeur moyenne des longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ est égale à 1.406 \AA . Les longueurs de liaison $C_{ar}-Cl$ sont égales respectivement à 1.735 et 1.733 ce qui est généralement trouver dans la littérature.

L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 (LanL2DZ) et l'expérience propose les écarts de 0.7% , 0.1% et 0.3% , pour les angles endocycliques respectivement en face du méthyle et des deux chlores et 0.8% et 2.2% pour les angles de torsion du cycle aromatique $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}-N$.

La liaison $C_{ar}-H$ est contenue dans le plan du cycle benzénique de la molécule du 4,6dC5MP avec un angle dièdre $C116-C4-N3-H2=180^\circ$. Le périmètre du cycle aromatique trouvé à partir de cette fonctionnelle est 8.123Å . La valeur moyenne des longueurs de liaison $C_{ar}-N = 1.328\text{Å}$ et celle de $C_{ar}-C_{Me} = 1.486\text{Å}$ sont en accord avec celles répertoriées dans la littérature. La plus courte longueur de liaison $C_{ar}-N$ du cycle aromatique est adjacente à la liaison $C_{ar}-H$ et correspond à $N1-C2=1.324\text{Å}$.

Les valeurs des angles exo cycliques $C_{ar}-C_{ar}-C_{Me}$ orientés vers les chlores comparés aux valeurs expérimentales, sont légèrement différentes, elles sont de 123.4° et 125.2° respectivement ce qui implique que il y a une forte interaction entre C116 et le méthyle.

Les angles calculés $N-C_{ar}-H$ adjacents à la liaison $C_{ar}-Cl$ font chacun 116.6° sont proches de l'expérience avec un écart $\pm 0.4^\circ$.

L'angle calculé endocyclique $N-C_{ar}-N$ en face de la liaison $C_{ar}-H$ est retrouvé par la cristallographie avec un écart de 0.1° . Les valeurs des angles expérimentaux endocycliques en face des chlores présentent une différence de 0.9 par rapport à ceux calculés. L'angle en face de l'élément donneur méthyle calculé est retrouvé à l'identique à partir de la diffraction des rayons X. Le cycle pyrimidine peut être considéré comme un hexagone régulier.

Les calculs de la DFT (tableau VII.3) montrent que la molécule isolée est parfaitement plane comme celle déjà observée à partir de la cristallographie. Il faut rappeler que les calculs DFT sont réalisés sur une molécule isolée.

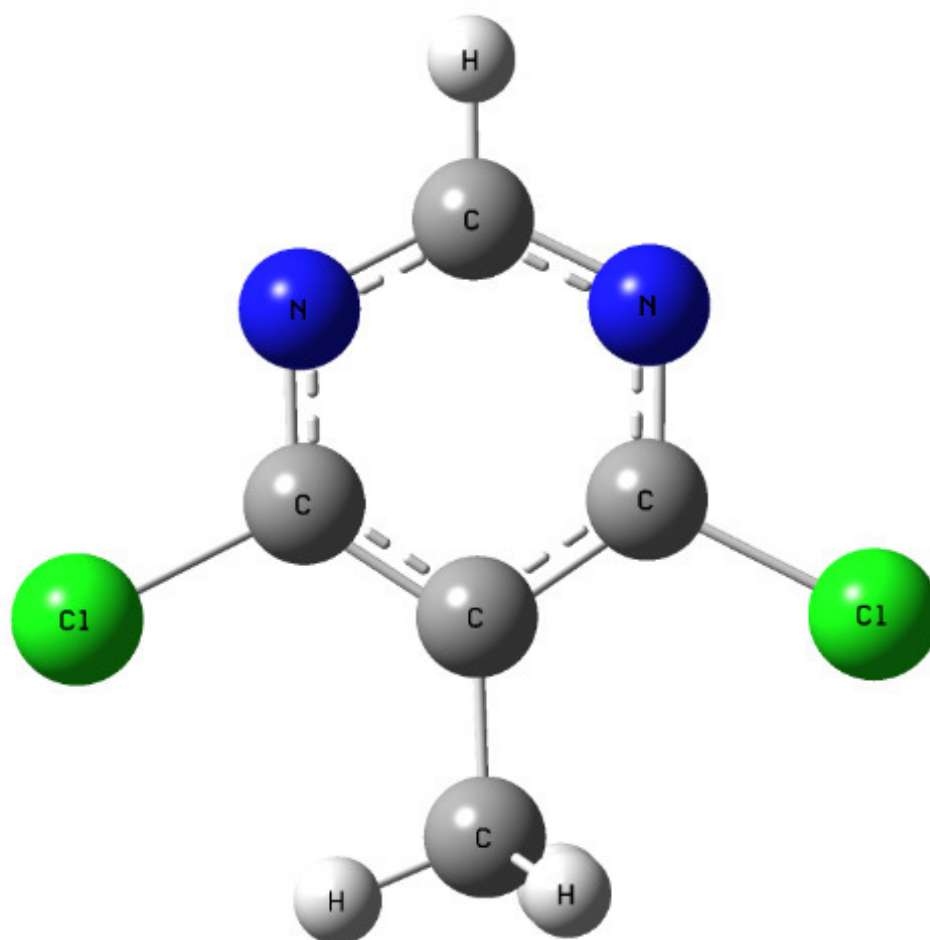


Figure VII.1 : Conformation moléculaire de la molécule du (4,6dC5MP) (symétrie C_1) obtenue à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ).

Tableau VII.2: Paramètres géométriques du (4,6dC5MP) à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ)

Symétrie	Paramètres	DFT/MPW1PW9/Lanl2DZ
Longueurs de liaison (Å)	C114- C4	1.735
	C116-C6	1.733
	N1-C2	1.324
	N1-C6	1.330
	N3-C2	1.331
	N3-C4	1.326
	C4-C5	1.406
	C5-C6	1.406
	C5-C51	1.499
	C2-H2	1.089
	C51-H51A	1.096
	C51-H51B	1.096
	C51-H51C	1.091
Angles de valences (°)	C2- N1-C6	115.4
	C2-N3-C4	115.9
	N1-C2 -N3	126.7
	C141-C4-N3	115.5
	C141-C4-C5	119.8
	N3-C4 -C5	124.6
	C4-C5-C6	112.2
	C4-C5-C51	125.2
	C6-C5-C51	122.5
	C161-C6-N1	116.2
	C161-C6-C5	118.6
	N1-C6-C5	125.1
	N1-C2-H2	116.6
	N3-C2-H2	116.6
	C5-C51-H51A	110.4
	C5-C51-H51B	110.4
	C5-C51-H51C	111.2
	H51A-C51-H51B	107.1
	H51A-C51- H51B-C51-H51C	108.7
Angles de torsion(°)	C116-C6-N1-C2	-179.9
	C6-N1-C2-N3	0
	C4-N3-C2-N1	0
	C2-N3-C4-C5	-0.0
	C2-N3-C4-C114	179.9
	N3-C4-C5-C6	0
	C114-C4-C5-C6	-179.9
	N3-C4-C5-C51	180
	C114-C4-C5-C51	0

	C2-N1-C6-C5	0
	C4-C5-C6-N1	-0
	C51-C5-C6-N1	-179.9
	C4-C5-C6-Cl16	179.9
	C51-C5-C6-Cl16	-0

VII.3. Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT de la conformation moléculaire avec les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine

Les investigations à l'origine des déformations moléculaires observées renseignent sur la stabilité des structures mesurées à la fois dans l'état solide et pour les molécules isolées. Nous avons utilisé les méthodes de chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour la molécule isolée pour estimer l'importance relative aux interactions intramoléculaires et la diffraction des rayons dans la partie expérimentale pour les interactions inter moléculaires et intra moléculaires. La géométrie optimisée est comparée à celle de la structure caractérisée expérimentalement par diffraction des rayons X sur monocristal.

Une simple comparaison entre les longueurs de liaison, les angles de valences et les angles de torsion trouvés pour la molécule de l'unité asymétrique dans le cristal à la température ambiante et calculés à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base LanL2DZ (Les tableaux VII.3, VII.4) et les figures VII.2, VII.3 résumant, de manière générale, les accords entre les valeurs obtenues expérimentalement (angles et longueurs de liaisons) et celles calculées par la DFT. L'équation (1.VII) de la valeur absolue de l'erreur relative a été utilisée pour calculer l'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques.

$$ACC = \frac{Val_{\text{exp}} - val_{\text{thé}}}{val_{\text{exp}}} \quad (\text{Eq1.V.II})$$

Tableau VII.3 : Ecarts des longueurs de liaison calculées à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 293K

Distances de liaison (Å)	Expérimentales	Théoriques	
		(MPW1PW91, Lanl2DZ)	Ecart(%)
Cl41-C4	1.737	1.735	0.2
Cl61-C6	1.733	1.733	0
N1-C2	1.327	1.324	0.2
N1-C6	1.299	1.330	2.4
N3-C2	1.335	1.331	0.3
N3-C4	1.315	1.326	0.8
C4-C5	1.395	1.406	0.8
C5-C6	1.403	1.406	0.2
C5-C51	1.486	1.499	0.9
Ecart moyen			0.64

Tableau VII.4 : Ecart entre les angles de liaison calculés à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) et ceux obtenus par la diffraction des rayons X à 293K

ANGLE (°)	Expérimentales	Théoriques	
		MPW1PW91/Lanl2DZ	Ecart (%)
C2-N1-C6	115.4	115.4	0
C2-N3-C4	114.8	115.9	0.9
N1-C2-N3	126.8	126.7	0.1
Cl41-C4-N3	115.1	115.5	0.3
Cl41-C4-C5	119.2	119.8	0.5
N3-C4-C5	125.7	124.6	0.9
C4-C5-C6	111.4	112.2	0.7
C4-C5-C51	123.4	122.5	0.7
C6-C5-C51	125.2	122.5	2.1
Cl61-C6-N1	115.6	116.2	0.5
Cl61-C6-C5	118.5	118.6	0.1
N1-C6-C5	125.9	125.1	0.6
Ecart moyen			0.61

L'étude de corrélation linéaire entre les résultats expérimentaux et théoriques, est représentée dans les figures (VII.4, VII.5). Les courbes de corrélation sont faites en utilisant la méthode des moindres carrés que nous avons présentée dans le chapitre II, dont les conditions d'optimisation de géométrie sont la fonctionnelle (MPW1PW91, LanL2DZ). On constate que de manière générale comme déjà décrit dans le paragraphe précédent, qu'il y a une correspondance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales pour les longueurs de liaison avec un coefficient de corrélation égal 0.980 (nous avons pris les trois chiffres après la virgule pour les longueurs de liaison). Néanmoins le coefficient de corrélation pour les angles de liaison $R^2 = 0.973$ est moins bon que celui des longueurs de liaison.

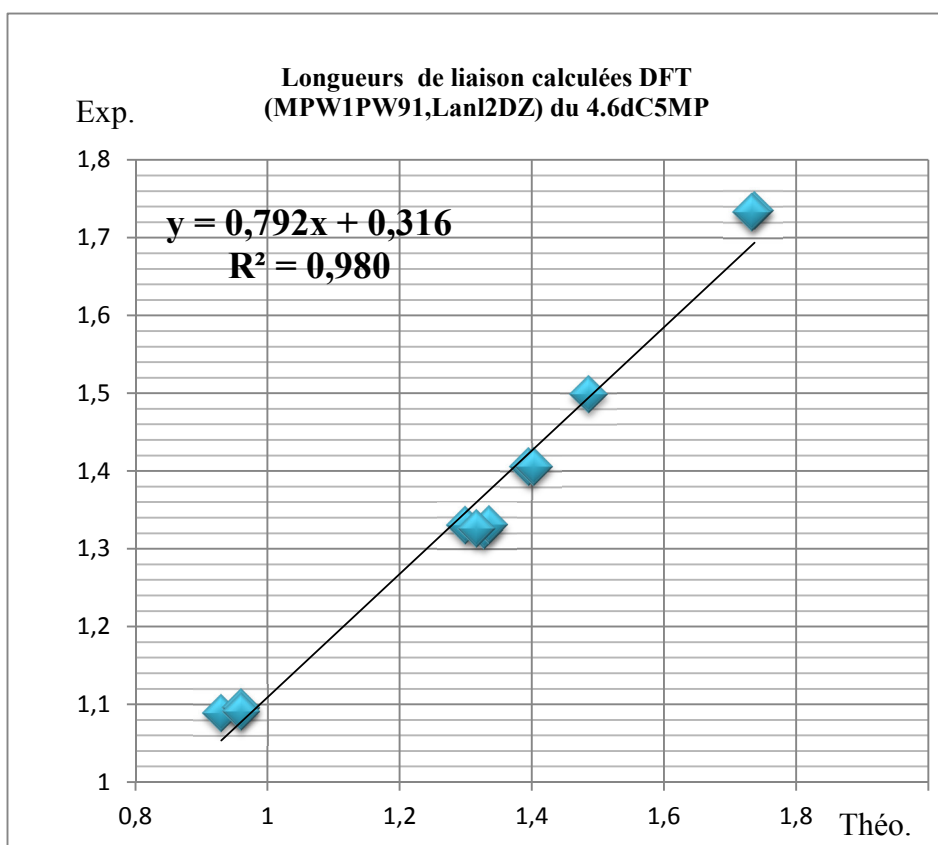


Figure VII.2 : Courbe de corrélation des longueurs de liaison DFT (MPW1PW91, LanL2DZ) /expérience du 4.6dC5MP.

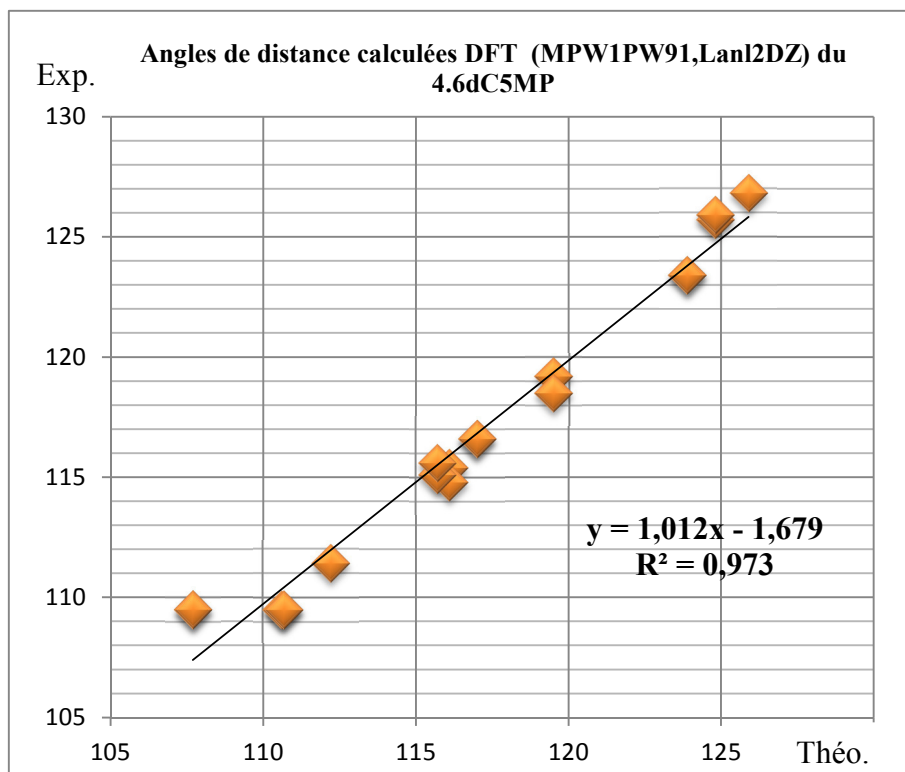


Figure VII.3 : Courbe de corrélation des angles de liaison DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) /expérience du 4.6dC5MP.

VII.4. Modes internes calculés à partir de la (DFT) de la molécule du 4,6dC5MP comparés aux résultats expérimentaux de la spectroscopie IR, Raman

Les calculs de mécanique quantique ont été entrepris en considérant un environnement une première fois d'abord harmonique puis ont été repris avec un environnement anharmonique. Après dépouillement il est trouvé que les valeurs des fréquences harmoniques calculées sont très proches des fréquences expérimentales. Dans la suite de notre travail, il ne sera pris en compte que les fréquences harmoniques.

Parmi les $3n-6$ modes de vibration de la molécule c'est-à-dire les 33 fréquences vibrationnelles de la molécule du 4,6dC5MP (tableau VII.5), 11 modes sont actifs en IR et Raman, 12 sont actifs uniquement en Raman et les 10 autres ont une intensité nulle. Les figures VII.4 et VII.5 représentent les spectres IR et RAMAN théoriques obtenus à partir de la mécanique quantique.

Dans de nombreux cas les niveaux torsionnels des groupements méthyles dans les produits aromatiques ont des énergies de transition entre le niveau fondamental et le premier état excité situés dans le domaine de fréquence $20-200\text{ cm}^{-1}$. Ce domaine de fréquence des vibrations des modes internes chevauche en partie avec la zone des modes du réseau ($50-200\text{ cm}^{-1}$).

Dans la description de ces mouvements, nous avons pris en considération en premier lieu les fréquences trouvées à partir de l'expérience et retrouvées en partie par les calculs, en second lieu on s'est occupé du reste des modes de vibration retrouvés par la DFT (infrarouge et RAMAN).

A partir du spectre expérimental nous avons retrouvé de manière générale les fréquences calculées avec des écarts de quelques cm^{-1} à partir des calculs théoriques en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 (LanL2DZ). Ces écarts sont dus à l'agitation thermique dont sont animés les atomes à la température ambiante qui sont les conditions dans lesquelles se sont déroulées notre manipulation

Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques cm^{-1} sont acceptables comparés à ce qui est généralement admis dans la littérature. Ces écarts peuvent être améliorés si des enregistrements sont faits à la basse température (5-20 K).

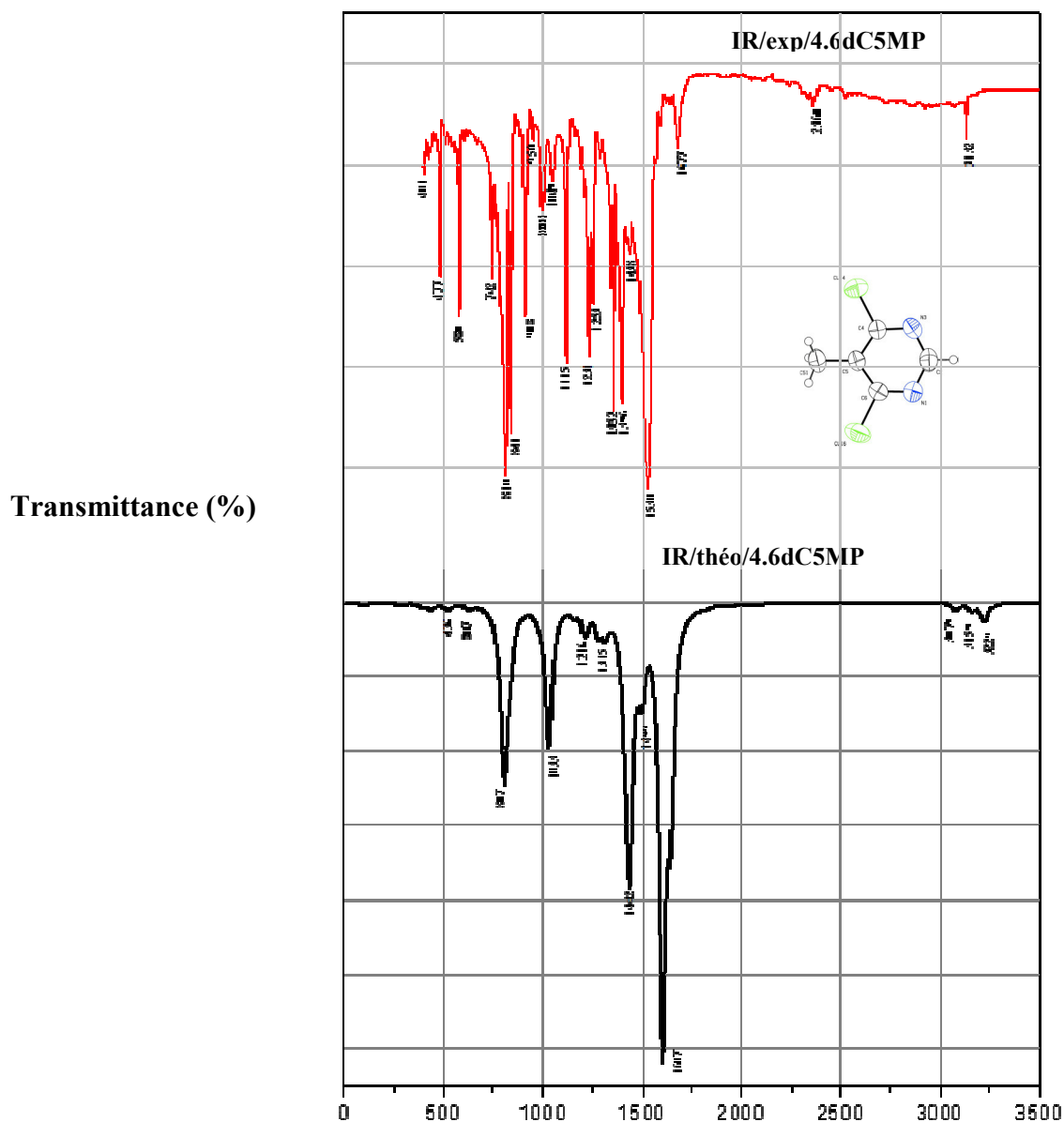


Figure VII.4 : Comparaison du spectre IR expérimental du 4,6dC5MP avec le spectre calculé à partir de la DFT : (en rouge) spectre observé à 293 K, (noire) spectre calculé avec MPW1PW91/Lanl2DZ.

Raman Intensité

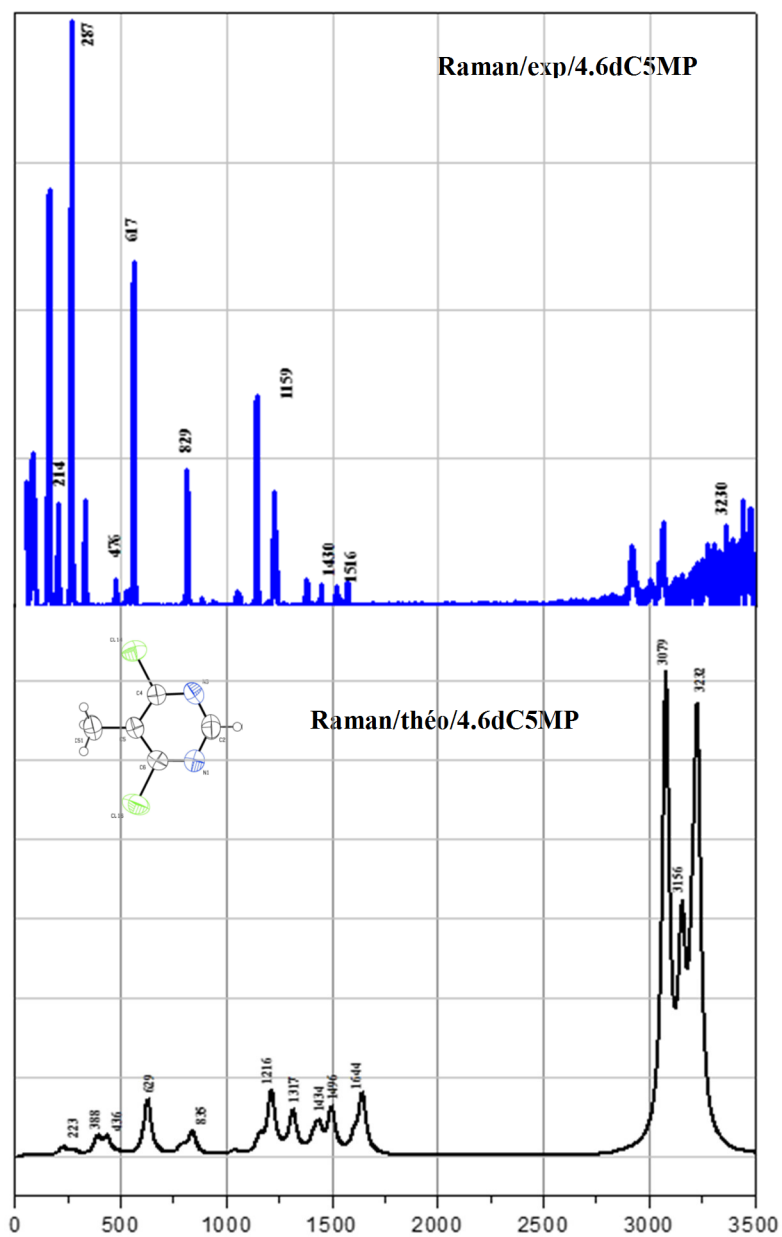


Figure VII.5 : Comparaison du spectre Raman expérimental du 4,6dC5MP avec le spectre calculé à partir de la DFT : (en rouge) spectre observé à 293 K, (noire) spectre calculé avec MPW1PW91/LanL2DZ.

Au cours de l'exploitation des résultats de calculs (DFT) et ceux obtenus expérimentalement (IR, Raman), nous avons séparé les fréquences de vibration dans le plan et hors du plan de la molécule, dans la gamme de fréquences (400 cm^{-1} , 4000 cm^{-1}) expérimentales obtenues à partir des spectres infra rouge et de ($50\text{-}4000$) cm^{-1} du spectre Raman du 4,6dC5MP. Les figures VII.6 et VII.7 illustrent les différents modes de vibration dans et hors du plan correspondant la symétrie C_1 .

Tableau VII.5 : Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman du 4,6dC5MP avec les attributions des modes normaux de la molécule.

4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP)/(C ₁)							
N°.			(Cal.)		(Exp.)		Nature(Attributio n)
	$\omega_{\text{harm}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{anhar}}(\text{cm}^{-1})$	Intensités		$\omega (\text{cm}^{-1})$		
			IR MPW(Lanl2DZ)	Raman INT	IR	Raman	
1	66	147	0	0			CH3 twisting
2	99	135	2	0			CH3 rocking
3	204	201	0	0	214		C-N twisting
4	228	232	0	3			C-Cl scissoring
5	275	273	1	1			CH3 wagging
6	291	319	1	0	287		CH3,C-Cl scissoring
7	391	387	2	6			Ring scissoring
8	437	433	4	5	435		CH3 rocking,ring rocking
9	490	491	0	1	477	476	CH3 rocking,ring rocking
10	521	515	4	0			C-H wagging,CH3 wagging
11	616	610	0	0	617		C-N twisting, ring twisting
12	629	624	3	18			ring stretching deformation
13	785	774	6	2			CH3 rocking, ring twisting
14	807	794	111	1	810		CH3 rocking, ring scissoring
15	839	830	27	7	841	829	C-CH3 stretching ,ring scissoring
16	978	964	4	0			C-H wagging
17	1033	1024	94	1			CH3 wagging
18	1051	1031	2	0	1049		CH3 wagging
19	1158	1139	4	5	1115	1156	C-CH3 stretching, ring scissoring
20	1214	1188	17	20			Ring scissoring

21	1281	1255	15	1	1231		C-H rocking, ring stretching
22	1316	1286	14	13			CH3 rocking, ring stretching
23	1411	1389	28	3	1396		CH3 wagging, ring bending
24	1432	1403	78	5	1438	1430	CH3 wagging, ring bending
25	1445	1421	112	4			CH3 wagging, C-H rocking
26	1499	1457	12	7			CH3 scissoring
27	1500	1467	30	7		1516	CH3 scissoring, C-H rocking
28	1607	1574	283	5	1597		C-H rocking, ring stretching
29	1645	1605	104	19	1677		ring stretching deformation
30	3081	2976	5	147			CH3 stretching
31	3158	3013	5	58	3132		CH3 stretching
32	3207	3066	3	31			CH3 stretching
33	3231	3091	11	123		3230	C-H stretching

VII.4.1. Mouvement dans et hors du plan du squelette de la molécule du 4,6dC5MP

➤ *Vibrations du groupement méthyle CH3*

L'attribution des vibrations du groupe méthyle est attribuée par comparaison entre les spectres du 4,6dC5MP observés à l'IR et Raman et ceux calculés à partir de la DFT en s'aidant du logiciel GAUSSVIEW1. Dans la gamme de fréquences (84 cm^{-1} , 3200 cm^{-1}), les écarts entre les fréquences observées et calculées sont assez significatifs, ceci peut être expliqué par les erreurs dues à l'approximation harmonique et aussi par la limitation de l'approximation de Born-Oppenheimer dans le cas de traitement des atomes légers comme les atomes d'hydrogène par exemple. Dans le tableau précédent sont regroupés les données spectrales ainsi que les attributions des modes méthyles.

Dans de nombreux cas, les niveaux torsionnels des groupements méthyles dans les produits aromatiques ont des énergies de transition entre le niveau fondamental et le premier état excité situées dans le domaine de fréquence $20\text{-}200\text{ cm}^{-1}$. Ce domaine de fréquence chevauche en partie avec la zone des modes du réseau ($50\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) et d'autre part, la partie basse fréquence ($20\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) qui correspond à des vibrations internes "hors du plan".

Nous remarquons que le mouvement des groupements méthyle sont trouvés dans 23 modes de vibration de symétrie C_1 qui sont mentionnés dans le tableau, divisés en mouvements d'étirement (stretching) de la liaison C-H du groupement CH₃ se font autour de 3081-3231 cm⁻¹, ces modes possèdent des intensités de fréquences significatives en Raman, elles sont attribuées aux modes n° (30-33) voir figures (VII.6 et VII.7). Les mouvements de balancement (rocking) ont une fréquence voisine de 437-490 cm⁻¹.

➤ **Mouvement de Car-N**

Les fréquences de la liaison Car-N sont comprises entre 3500-3300 cm⁻¹ pour l'étirement. Pour la liaison N-H, la gamme de fréquence 1700-1600 cm⁻¹ correspond le cisaillement.

Le mode de vibration de type twisting des liaisons Car-N calculé à 616 cm⁻¹ n° 11 et) est observé expérimentalement à 617 cm⁻¹.

➤ **Mouvement du cycle pyrimidine.**

Plusieurs modes de vibrations du cycle aromatique sont trouvés par les calculs de la DFT. Nous avons pris en considération les fréquences trouvées uniquement à partir de l'expérience et retrouvées en partie par les calculs où les modes les plus intenses. La gamme 839 cm⁻¹ correspond à la respiration du noyau et est retrouvée dans l'expérience dans la gamme de fréquences IR, Raman (841,829) cm⁻¹. Les mode 23, 24 aux fréquences 1411 cm⁻¹ et 1432 cm⁻¹ (ω_{harm}) et 1396 cm⁻¹ et 1438 cm⁻¹ (IR expérimental) intenses du cycle aromatique correspondent au mouvement bending. Le mode 15 calculé 839 cm⁻¹ (ω_{harm}) et observé à la fois en IR et Raman à la fréquence 841 et 829 cm⁻¹ respectivement correspond mouvement de scissoring. Le mouvement d'étirement observé à 1597 cm⁻¹ en IR correspondant au mode 28 calculé 1607 cm⁻¹ présente une forte intensité.

➤ **Mouvement de liaison Car-H.**

Dans la molécule du 4,6dC5MP, il est observé plusieurs types de vibration C-H suivants :

i) Vibrations d'élongation (stretching vibrations) :

Il est très facile de distinguer ce type de mouvement sur les spectres IR et Raman expérimentaux et calculés, ce sont les modes de fréquence supérieurs à 3000 cm⁻¹. Dans notre cas, la fréquence la plus intense est observée en Raman à 3230 cm⁻¹.

ii) Vibrations de déformation dans le plan (bending vibrations in plane) :

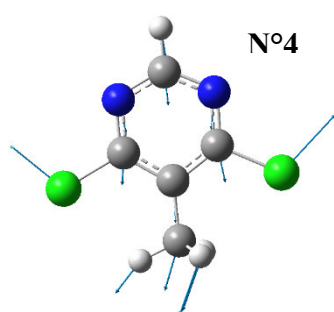
Il n'est pas évident l'attribution de ces modes à cause de leurs interactions avec les vibrations d'élongation C–C, mais en générale, ils sont situés dans la plage de fréquence 1000-1600 cm^{-1} .

iii) Vibrations de déformation hors plan (rocking vibrations out of plane) :

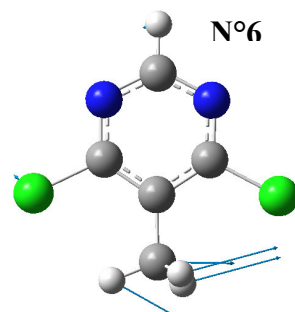
Ces vibrations sont mélangées avec la déformation hors du plan de la molécule et elles sont observées en même temps que le mouvement du cycle à la fréquence 1607 cm^{-1} .

➤ Vibrations C–Cl

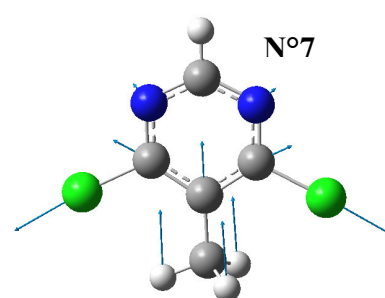
Dans la molécule du 4,6dC5MP, les vibrations de la liaison C–Cl sont observées généralement à basse fréquence à 329 cm^{-1} . Nos calculs trouvent deux modes de cisaillement aux fréquences 228 et 291 cm^{-1} qui correspondent à 236 et 287 cm^{-1} observées expérimentalement à partir de la spectroscopie Raman.



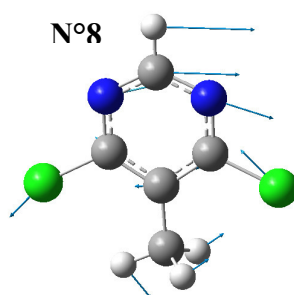
228 1/cm



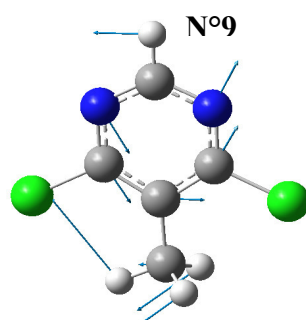
291 1/cm



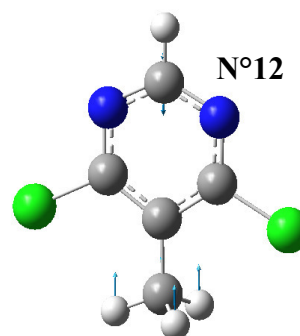
392 1/cm



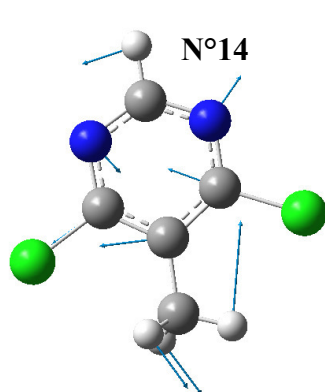
437 1/cm



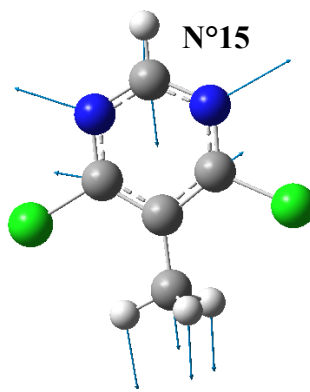
490 1/cm



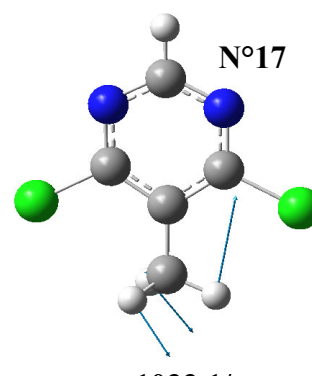
629 1/cm



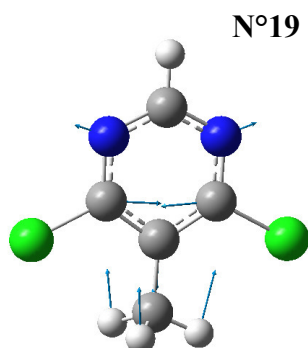
807 1/cm



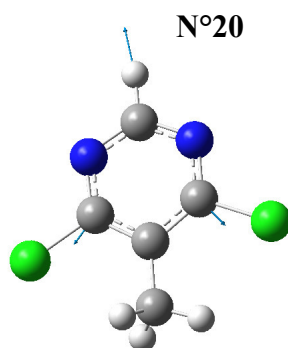
840 1/cm



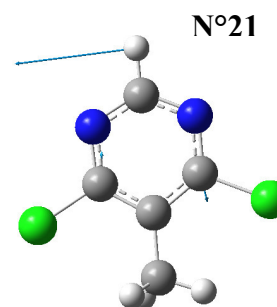
1033 1/cm



1158 1/cm



1214 1/cm



1281 1/cm

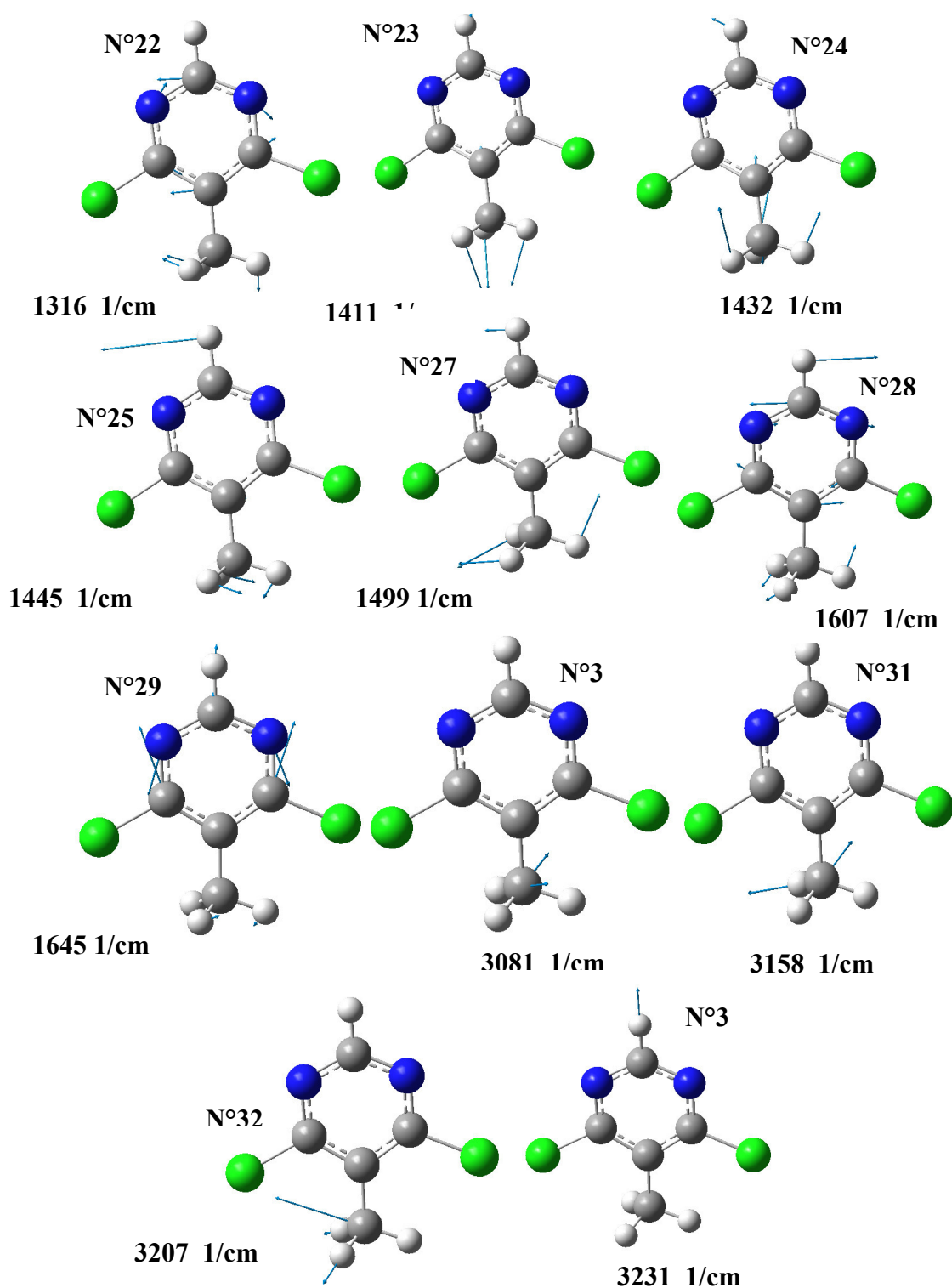


Figure VII.6 : Illustration de 33 mouvements de vibrations (spécifiés dans le plan) de la molécule du 4,6dC5MP obtenus par la MPW1PW91/Lan12DZ.

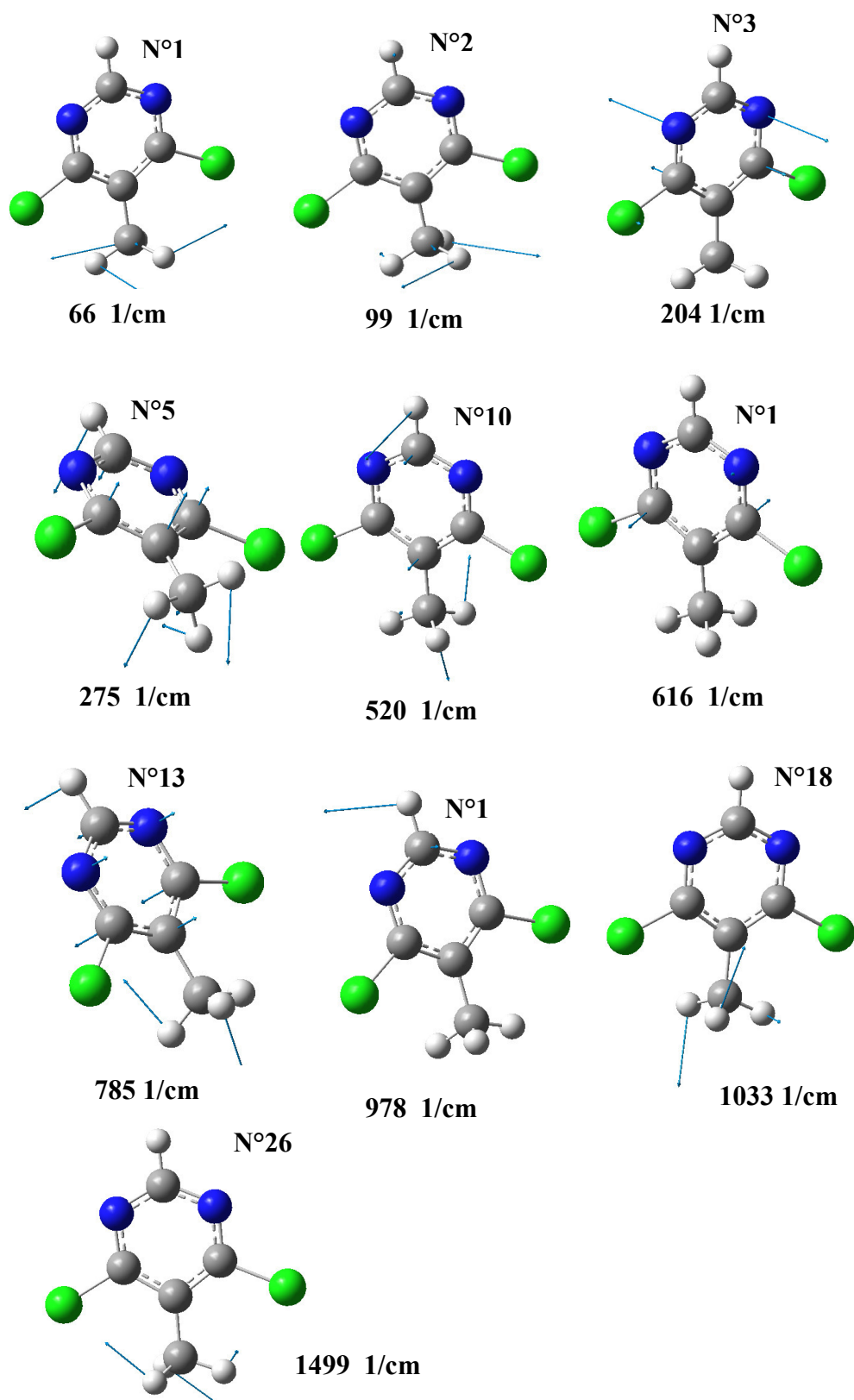


Figure VII.7 : Illustration de 33 mouvements de vibrations (spécifiés par hors du plan) de la molécule du 4,6dC5MP obtenus par la MPW1PW91/Lan12DZ.




CHAPITRE VII.

LES CALCULS THEORIQUES COMPARES AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX DU 3,5- DIBROMO-4-METHYLPYRIDINE



PARTIE III.

Calculs théoriques comparés aux résultats expérimentaux



VIII.1 Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine

Nous avons réalisé le calcul du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn) par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer la conformation moléculaire de la molécule isolée à 0K de (3,5dB4MPn) avec la fonctionnelle MPW1PW91 la base Lanl2DZ en s'aidant de la chaîne de programme GAUSSIAN09, qui peut conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs de liaisons. L'énergie minimale de formation correspondante à la conformation la plus stable du (3,5dB4MPn) est rassemblée dans le tableau (VIII.1). Dans la suite il sera décrit en détail les résultats de calcul obtenu à partir de la fonctionnel et la base utilisée tout en faisant appel dans notre comparaison à la fois au calcul théorique et à l'expérience.

Tableau VIII.1 : l'énergie minimale de formation obtenue à partir des calculs de la DFT avec la fonctionnelle MPW1PW91 correspondant à la géométrie moléculaire la plus stable

Fonctionnelle	MPW1PW91
Base	LANL2DZ
Energie de formation minimale [eV].	-8505.848434112

VIII.2 Description de la Conformation moléculaire obtenue à partir des fonctionnelle MPW1PW91 et la base LanL2DZ

Dans la figure VIII.1 est illustrée la conformation moléculaire du (3,5dB4MPn) obtenue à partir des calculs de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base LanL2DZ. Les calculs proposent une conformation de symétrie C_1 du (3,5dB4MPn).

La géométrie la plus stable pour la molécule du (3,5dB4MPn) correspond à une énergie minimale **-8505.848434112 eV** et la polarité trouvée à partir de ces calculs théoriques est 1.7718 Debyes. Les paramètres géométriques trouvés par nos analyses des résultats de calcul sont donnés dans les tableaux VIII.2.

La conformation moléculaire calculée à partir de la base LanL2DZ présente une symétrie C_1 . Une seule liaison C-H du groupement CH_3 contenue dans le plan du cycle aromatique est orientée vers les atomes de brome. Les résultats de calcul de la fonctionnelle et la base utilisée donnent des longueurs de liaison $C_{ar}-Br$ plus longues par contre les plus courtes longueurs de liaison $C_{ar}-N$.

La méthode utilisant la base étendue LanL2DZ donne globalement des valeurs de distance et d'angle très proches, que ce soit avec la fonctionnelle MPW1PW91 et elle montre une déformation remarquable des angles par rapport à un hexagone régulier les angles endocycliques. Dans le groupe méthyle, il est trouvé une petite mais significative différence entre les longueurs de liaison $C_{Me}-H$ éclipsées et déclinées, $C_{Me}-H_{écl} = 1.091 \text{ \AA}$ et $C_{Me}-H_{décl} = 1.096 \text{ \AA}$ dans la méthode MPW1PW91, LanL2DZ.

Les angles de liaison endocycliques $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}$ situés de part et d'autre du méthyle sont les plus grands angles observés dans notre calculs avec une valeur moyenne de 119.9° . Toujours avec la même fonctionnelle et la même base il est constaté que les deux plus grandes longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ sont moyennes de la liaison $C_{ar}-C_m$ avec une valeur moyenne de 1.408 \AA . Le plus grand angle $C_{ar}-C_{ar}-C_{Me} = 122.6^\circ$ est observé du côté de la liaison $C_{ar}-H$. De même le plus grand angle $C_{ar}-C_{ar}-Br = 121.8^\circ$ est situé du côté de la liaison $C_{ar}-H$ ce qui peut être à l'origine d'une grande interaction de type répulsive entre le proton H et l'halogène. Les résultats de calcul des angles de liaison obtenus par la fonctionnelle MPW1PW91 et la base LanL2DZ sont plus courts de l'ordre de $\pm 0.01 \text{ \AA}$. La conformation moléculaire du (3,5dB4MPn) calculée à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base LanL2DZ est plane avec un périmètre de 8.282 \AA .

Dans le tableau VIII.2 rassemblés les principaux résultats obtenus par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle MPW1PW91 et la base LanL2DZ.

L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base LanL2DZ confirme la planéité de la molécule généralement trouvée dans des produits iso types de benzène substitué par des halogènes et des méthyles. Le méthyle compris entre les deux halogènes présentent une liaison hydrogène contenu dans le plan moyen de la molécule et orientée vers Br5 avec un angle dièdre C5-C4-C41-H413=180°. Les plus grands angles exocycliques C3-C4-C41=124.0° et C4-C3-Br3=121.8° sont situés du même côté de la liaison éclipsée C41-H413 ce qui signifie une grande interaction d'origine stérique entre l'halogène Br5 et l'hydrogène H413 contenu dans le plan moyen de la molécule. La rotation de 180° de la liaison C41-H413 dans son plan s'accompagne par la diminution 2.5° de l'angle exocyclique C4-C5-Br5 en face du méthyle comparé au même angle exocyclique C6-C5-Br51 situé en en face de cette liaison éclipsée. La valeur de la longueur de liaison C41-H413 est de 1.091 (Å), elle est la plus courte par rapport aux autres longueurs de liaison des atomes d'hydrogènes déclinés du méthyle.

L'angle C_{ar}-N- C_{ar} adjacent à les liaisons C_{ar}-H fait chacun 118.5° avec une différence de 1.9° avec l'expérience et situé en face la liaison la plus déclinée C_a-C_{Me}. Comme déjà observé dans les résultats de la diffraction des rayons X, les plus grands angles endocyclique sont observés en face la liaison C_{ar}-H(C3-C4-C5)=123.2° avec une différence de 0.5° entre l'expérience et les calculs théoriques.

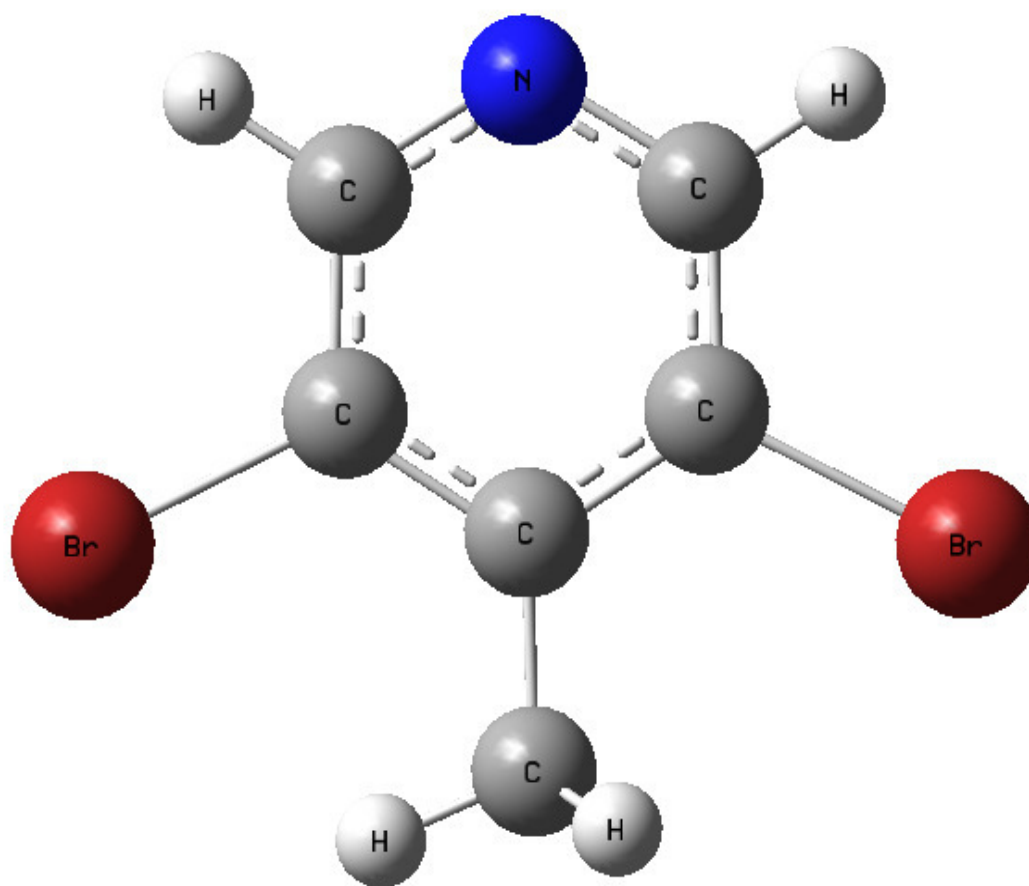


Figure VIII.1 : Conformation moléculaire de la molécule du (3,5dB4MPn) (symétrie C_1) obtenue à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ).

Tableau VIII.2 : Paramètres géométriques du (3,5dB4MPn) à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ)

Symétrie	Paramètres	DFT/MPW1PW91/Lanl2DZ
Longueurs de liaison (Å)	Br3-C3	1.906
	Br5-C5	1.904
	N1-C6	1.336
	N1-C2	1.335
	C4-C3	1.406
	C4-C5	1.408
	C4-C41	1.500
	C5-C6	1.397
	C2-C3	1.400
	C2-H2	1.089
	C41-H41A	1.096
	C41-H41B	1.096
	C41-H41C	1.091
Angles de valences (°)	C6-N1-C2	118.5
	C3-C4-C5	114.6
	C3-C4-C41	124.0
	C5-C4-C41	121.3
	C6-C5-C4	121.4
	C6-C5-Br5	118.0
	C4-C5-Br5	120.5
	N1-C6-C5	122.1
	N1-C2-C3	122.4
	C2-C3-Br3	117.1
	C4-C3-Br3	121.8
	C2-C3-C4	120.9
	N1-C2-H2	116.9
	C3-C2-H2	120.6
	C4-C41-H41A	110.2
	C4-C41-H41B	110.2
	C4-C41-H41C	111.6
	H41A-H41B-H41C	107.0
H41B-C1-H41C	108.8	
Angles de torsion(°)	C6-N1-C2-C3	0
	C2-N1-C6-C5	0
	N1-C2-C3-Br3	0
	N1-C2-C3-C4	179.9
	Br3-C3-C4-C5	-179.9
	Br3-C3-C4-C41	0
	C2-C3-C4-C5	0
	C2-C3-C4-C41	-179.9
	C3-C4-C5-Br5	179.9
	C3-C4-C5-C6	0
	C41-C4-C5-Br5	-0

	C41-C4-C5-C6	179.9
	Br5-C5-C6-N1	-179.9
	C4-C5-C6-N1	0

VIII.3. Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT de la conformation moléculaire avec les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X du 3,5-dibromo-4-méthylpyridine

L'optimisation des géométries à l'aide de bases de fonctions telles que d'une fonctionnelle d'échange corrélation « MPW1PW91 » a permis de faire une étude complète de l'influence du choix de la base sur les géométries et les fréquences de vibration. La géométrie optimisée du (3,5dB4MPn) est comparée à celle sa structures caractérisée expérimentalement par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les paramètres géométriques trouvés par les calculs de la DFT et les résultats de la diffraction des rayons X sont rassemblés dans les Tableaux VIII.3 et VIII.4 qui montrent d'une manière générale que les longueurs de liaison autres que les liaisons C-H par la fonctionnelle MPW1PW91 sont très voisines des valeurs expérimentales d'un accord moyen de l'ordre de 1.32% avec les valeurs expérimentales.

Concernant les angles de liaisons (les atomes d'hydrogène non compris), l'accord entre les résultats de calcul obtenu à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 (Lan1D2Z) et la diffraction des rayons X est de l'ordre de 0.91 %. Les angles exocycliques présentent d'une manière générale les plus grands écarts des calculs par rapport aux résultats expérimentaux et qui sont observés dans les angles endocycliques $C_{ar}-N-C_{ar}$. [C6-N1-C2 (1. 9%)] et la plus courte l'angle C6-C5-Br5, qui présente un écart 0.2% entre la valeur expérimentale et celle calculée.

Tableau VIII.3 : Ecart des longueurs de liaison calculées à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 293K du (3,5dB4MPn).

$$ACC = \frac{Val_{\text{exp}} - val_{\text{thé}}}{val_{\text{exp}}}$$

Distances de liaison (Å)	Expérimentales	Théoriques		Ecart(%)
		(MPW1PW91, Lanl2DZ)		
Br3-C3	1.909	1.906		0.1
Br5-C5	1.896	1.904		0.4
N1-C6	1.308	1.336		2.1
N1-C2	1.342	1.335		0.5
C4-C3	1.365	1.406		3
C4-C5	1.414	1.408		0.4
C4-C41	1.522	1.501		1.4
C5-C6	1.380	1.397		1.2
C2-C3	1.362	1.400		2.8
Ecart moyen				1.32

Tableau VIII.4 : Ecart entre les angles de liaison calculés à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) et ceux obtenus par la diffraction des rayons X à 293K

ANGLE (°)	Expérimentales	Théoriques		Ecart (%)
		MPW1PW91/Lanl2DZ		
C6-N1-C2	116.2	118.5		1.9
C3-C4-C5	114.0	114.6		0.5
C3-C4-C41	125.4	124.0		1.1
C5-C4-C41	120.6	121.3		0.6
C6-C5-C4	120.4	121.4		0.8
C6-C5-Br5	117.8	118.0		0.2
C4-C5-Br5	121.9	120.5		1.1
N1-C6-C5	123.9	122.1		1.4
N1-C2-C3	123.3	122.4		0.7
C2-C3-Br3	117.5	117.1		0.3
C4-C3-Br3	120.2	121.8		1.3
C2-C3-C4	122.3	120.9		1.1
Ecart moyen				0.91

L'étude de corrélation linéaire a résulté une bonne adéquation sur les deux graphes des longueurs et les angles de liaisons avec la fonctionnelle et la base calculée. Pour les longueurs de liaison, nous avons une régression $y=0.459x+0.053$ (avec le coefficient $R^2 = 0.982$) et nous avons obtenu une régression $y= 0.967x+4.023$ (l'indice de corrélation $R^2 = 0.910$) pour les angles de liaison. On constate que d'une manière générale, on obtient une très bonne correspondance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, les figures VIII.2, VIII.3 ci-dessous représentent les courbes de corrélation dans les conditions de calcul citées.

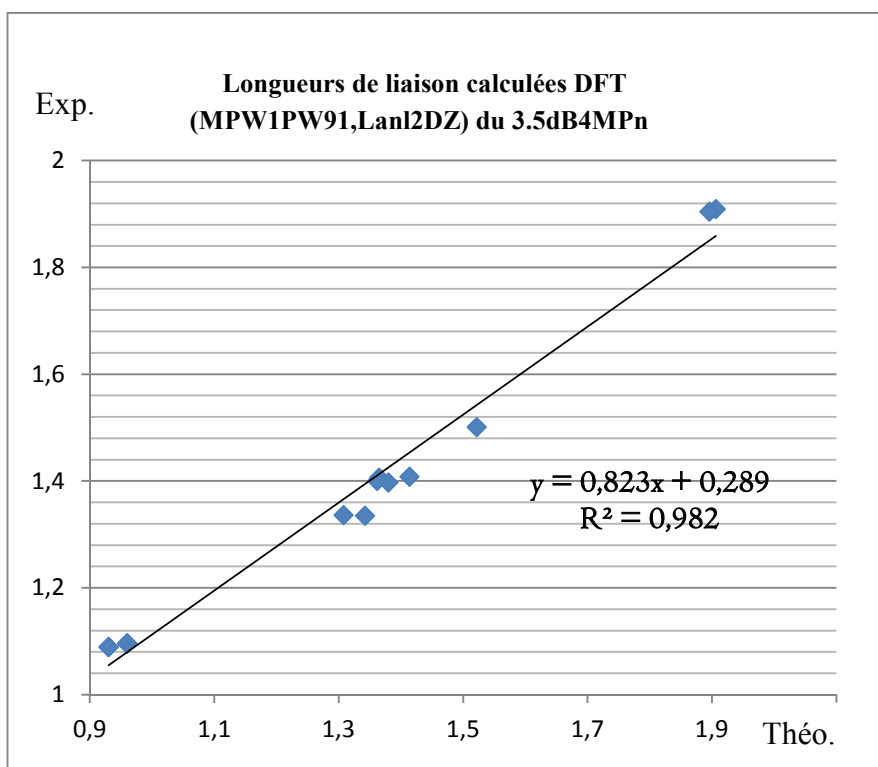


Figure VIII.2 : Courbe de corrélation des longueurs de liaison DFT (MPW1PW91, Lan12DZ) /expérience du 3.5dB4MPn.

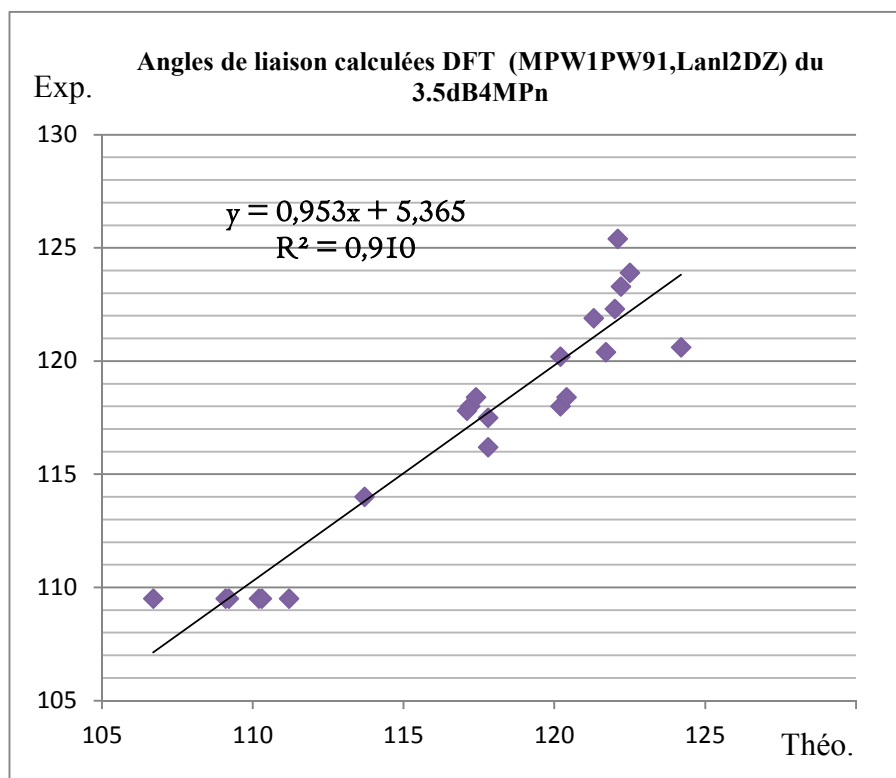


Figure VIII.3 : Courbe de corrélation des angles de liaison DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) /expérience du 3.5dB4MPn.

VII.4. Modes internes calculés à partir de la (DFT) de la molécule du 3,5dB4MPn comparés aux résultats expérimentaux de la spectroscopie IR, Raman

Nous avons présenté dans cette partie les calculs de fréquences avec la chaîne du programme GAUSSIAN09 en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 combinée à la base Lanl2DZ. Ces calculs sont menés en considérant que la molécule possède un groupe de symétrie C_1 . Les calculs théoriques de ces fréquences ont été faits après optimisation de la molécule. Les 36 modes normaux de 3,5dB4MPn sont décrits par la représentation irréductible $\Gamma_{3N-6} = 36A$ 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 spectres obtenus sont reproduits en partie dans les figures VIII.4 et VIII.5. Dans l'ensemble, les vibrations internes se divisent en trois catégories : La première correspond aux vibrations des déformations planes des angles et les déformations des angles de torsion, la deuxième correspond aux vibrations d'élongation (étirement) ou de valence (variation des longueurs de liaison) et la dernière à celles des déformations hors du plan.

Les bandes supérieures à 3000 cm^{-1} observées en IR sont assez larges, car les mesures sont effectuées à la température ambiante, alors que les spectres calculés montrent de toute montrent bien des bandes intenses figures VIII.4 et VIII.5.

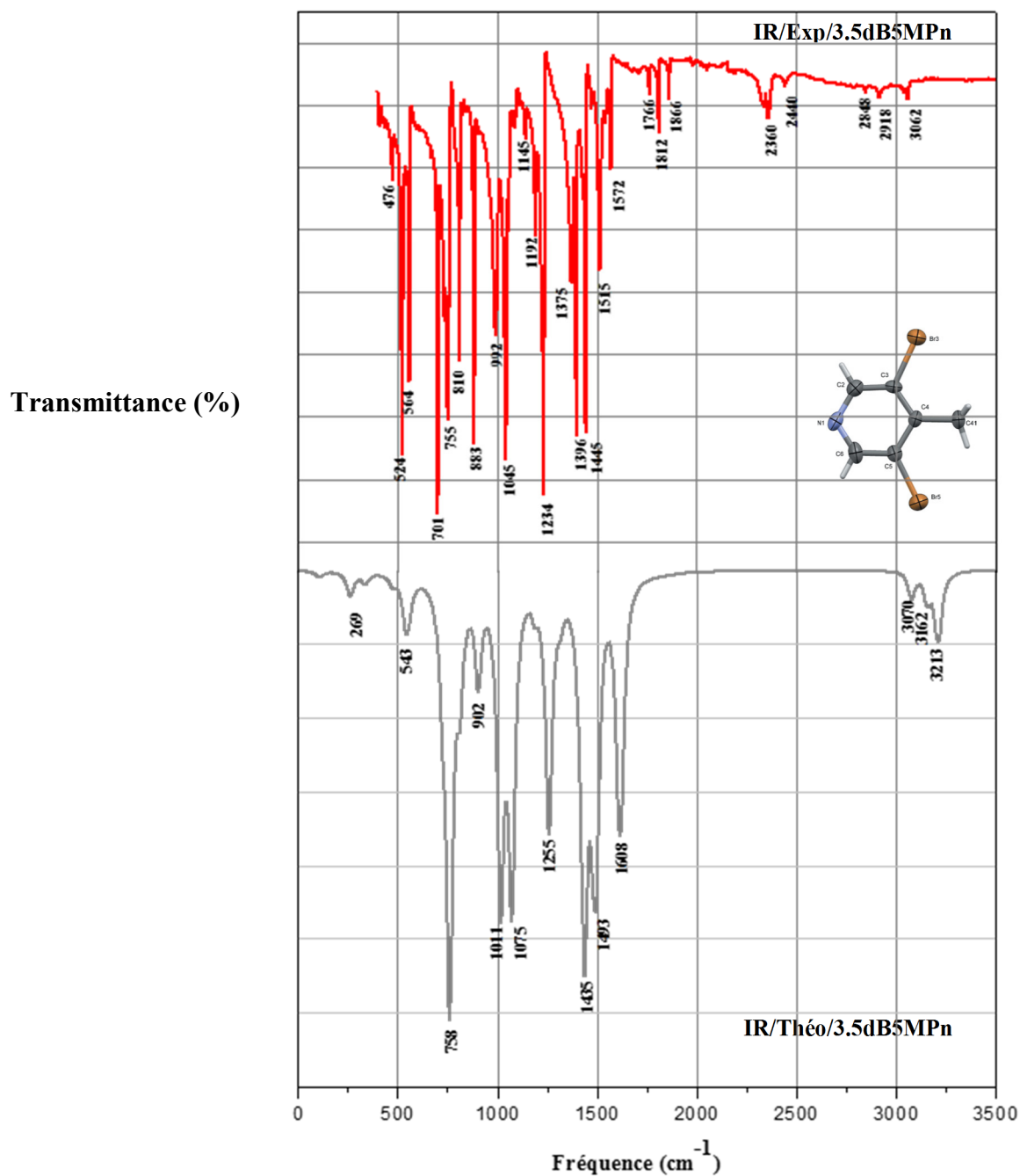


Figure VIII.4 : Comparaison du spectre Raman expérimental du ,5dB4MPn avec le spectre calculé à partir de la DFT : (en rouge) spectre observé à 293 K, (noire) spectre calculé avec MPW1PW91/Lanl2DZ.

Raman Intensité

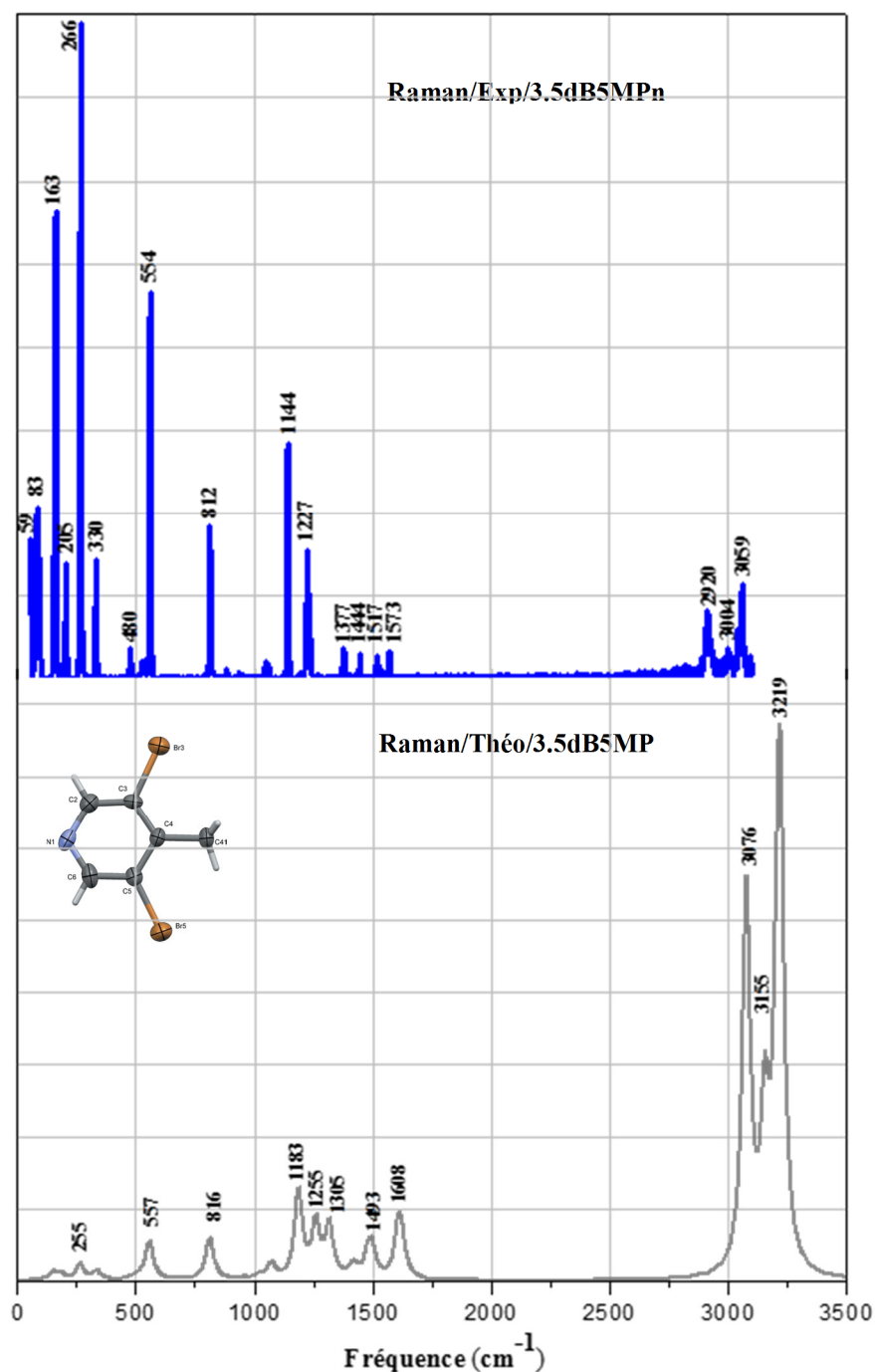


Figure VIII.5 : Comparaison du spectre Raman expérimental du 3,5dB4MPn avec le spectre calculé à partir de la DFT : (en bleu) spectre observé à 293 K, (noire) spectre calculé avec MPW1PW91/Lanl2DZ.

Tableau VIII.5 : Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman du 3,5dB4MPn avec les attributions des modes normaux de la molécule.

3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn) / (C ₁)							
N°	$\omega_{\text{harm}}(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{anhar}}(\text{cm}^{-1})$	Intensités		$\omega(\text{cm}^{-1})$		
			IR MPW(Lanl2DZ)	Raman INT	IR	Raman	
1	72	81			83	CH3 rocking	
2	105	98	1	0		CH3 rocking	
3	147	145	0	3		Br rocking	
4	186	184				ring twisting	
5	249	247				CH3- ring wagging	
6	261	273				CH3 wagging,	
7	265	267				CH3 rocking, Br rocking	
8	335	333	2	4	330	CH3- ring scissoring	
9	474	477			476	480	CH3- ring scissoring
10	507	499	1	1		ring twisting	
11	541	533			524	CH3 twisting, ring twisting	
12	559	554			564	554	Ring scissoring
13	727	713	3	12	742		CH3- ring wagging
14	761	755			755		Ring scissoring
15	813	803	12	15	810	812	C-CH3 stretching, ring scissoring
16	903	890					C-H wagging
17	951	939					C-H wagging
18	1015	1002			992		CH3- ring rocking
19	1048	1026			1045		CH3 wagging
20	1072	1047					C-Br stretching , ring bending
21	1187	1167			1192		C-CH3 stretching, ring stretching
22	1257	1239	24	7			ring stretching
23	1261	1237	10	12			C-CH3 stretching, ring stretching
24	1317	1286					ring stretching
25	1416	1394					CH3 wagging
26	1437	1411	45	0	1435	1444	CH3 wagging, ring stretching
27	1479	1448	16	6			ring stretching
28	1496	1450					CH3 scissoring
29	1497	1450					CH3 scissoring

30	1608	1574					ring stretching
31	1623	1579					ring stretching
32	3079	2972	4	133			CH3 stretching
33	3157	3009	4	52			CH3 stretching
34	3204	3061	4	27	3062	3059	CH3 stretching
35	3219	3090					C-H stretching
36	3222	3094	0	111			C-H stretching

VIII.4.1. Mouvement dans et hors du plan du squelette de la molécule du 3,5dB4MPn

➤ *Vibrations du groupement méthyle CH3 et Car-Cme*

Parmi les 36 mouvements correspondant aux modes normaux de symétrie C_1 , 22 modes correspondent aux mouvements dans et hors du plan de groupement méthyle dans le tableau VIII.5 et sont illustrés dans les (figures VIII.6 et VIII.7). De 3079 cm^{-1} à 3204 cm^{-1} , on observe des mouvements CH3 qui correspondent aux élongations en Raman 3059 cm^{-1} et 3062 cm^{-1} . Pour cette dernière gamme fréquentielle, les fréquences calculées par la DFT sont globalement supérieures à celles observées expérimentalement (cette différence est de l'ordre 150 cm^{-1} dans la gamme supérieure à 3000 cm^{-1}).

➤ *Mouvement de Car-N et cycle pyridine*

Dans le 3,5dB4MPn, l'asymétrie et la symétrie des modes d'étirement calculés de la liaison $C_{ar}-N$ hors et dans le plan sont assignés dans la gamme 186-1608 cm^{-1} . Le mode le plus intense correspond au mode n°14 est observé dans IR à 755 cm^{-1} est un mouvement de cisaillement. Ces modes sont illustrés dans les figures VIII.6 et VIII.7. Les modes de cisaillement calculés sont situés dans les modes n° 9 et 14. Le mouvement de balancement (rocking) est localisé dans la gamme des fréquences 1015 cm^{-1} .

Les modes vibrationnels du cycle pyridine et les substituants dans et hors du plan moyen de la molécule, sont compris entre 249 et 1623 cm^{-1} et correspondent aux mouvements dans le plan de rotation (rocking) qui correspond à la fréquence 1015 cm^{-1} , de balancement (wagging) observés aux deux fréquences 249 et 727 cm^{-1} d'élongation (stretching) aux fréquences 1072, 1187, 1257, 1261, 1317, 1437 (1145 cm^{-1} en IR et 1444 cm^{-1} en Raman) 1608 et 1628 cm^{-1} , et hors du plan des mouvements de torsion (twisting) aux fréquences 186, 547 559 et 507 cm^{-1} observé à la fois en 475 cm^{-1} en IR et 480 cm^{-1} en Raman.

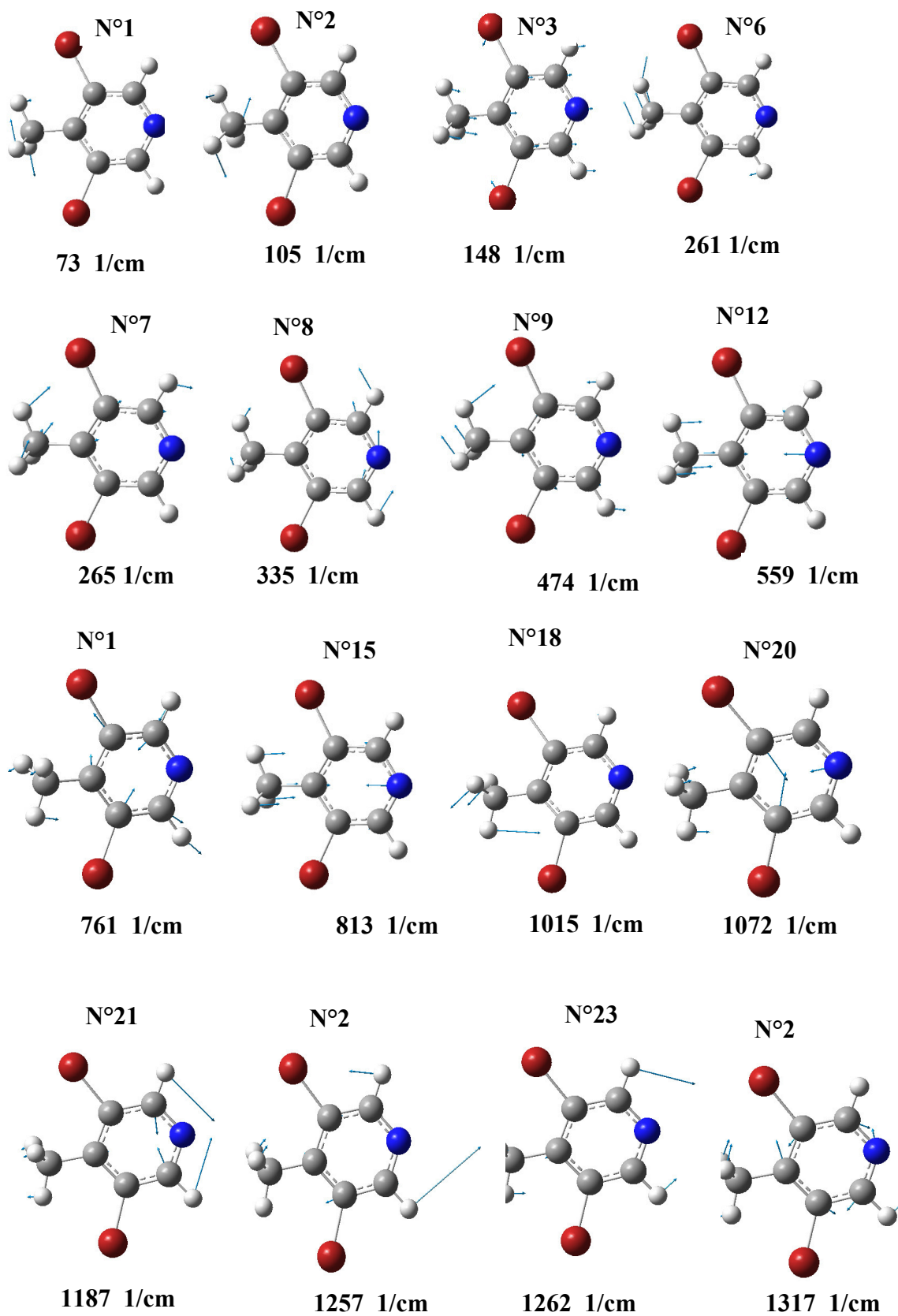
Le mode de cisaillement présent dans la gamme calculée 335, 813 cm^{-1} , les deux fréquences 559 et 813 cm^{-1} sont observés à la fois en IR et en Raman en (564, 554 cm^{-1}) et (810,812 cm^{-1}) respectivement.

➤ **Mouvement de liaison Car-H.**

La méthode utilisée dans notre travail montre que les vibrations d'élongation C-H sont comprises entre 3219 et 3222 cm^{-1} et pour la torsion on observe dans les fréquences 903 et 951 cm^{-1} .

➤ **Vibrations C-Br**

Nous avons remarqué deux types de mouvements ‘‘ d'élongation ’’ (stretching) de la liaison C-Br est situé dans les raies 1072 cm^{-1} correspondant au mode n°20 le deuxième mouvement c'est le mouvement de Rocking pour les raies 147 et 265 modes n°3 et n°7, figure VIII.6 et VIII.7



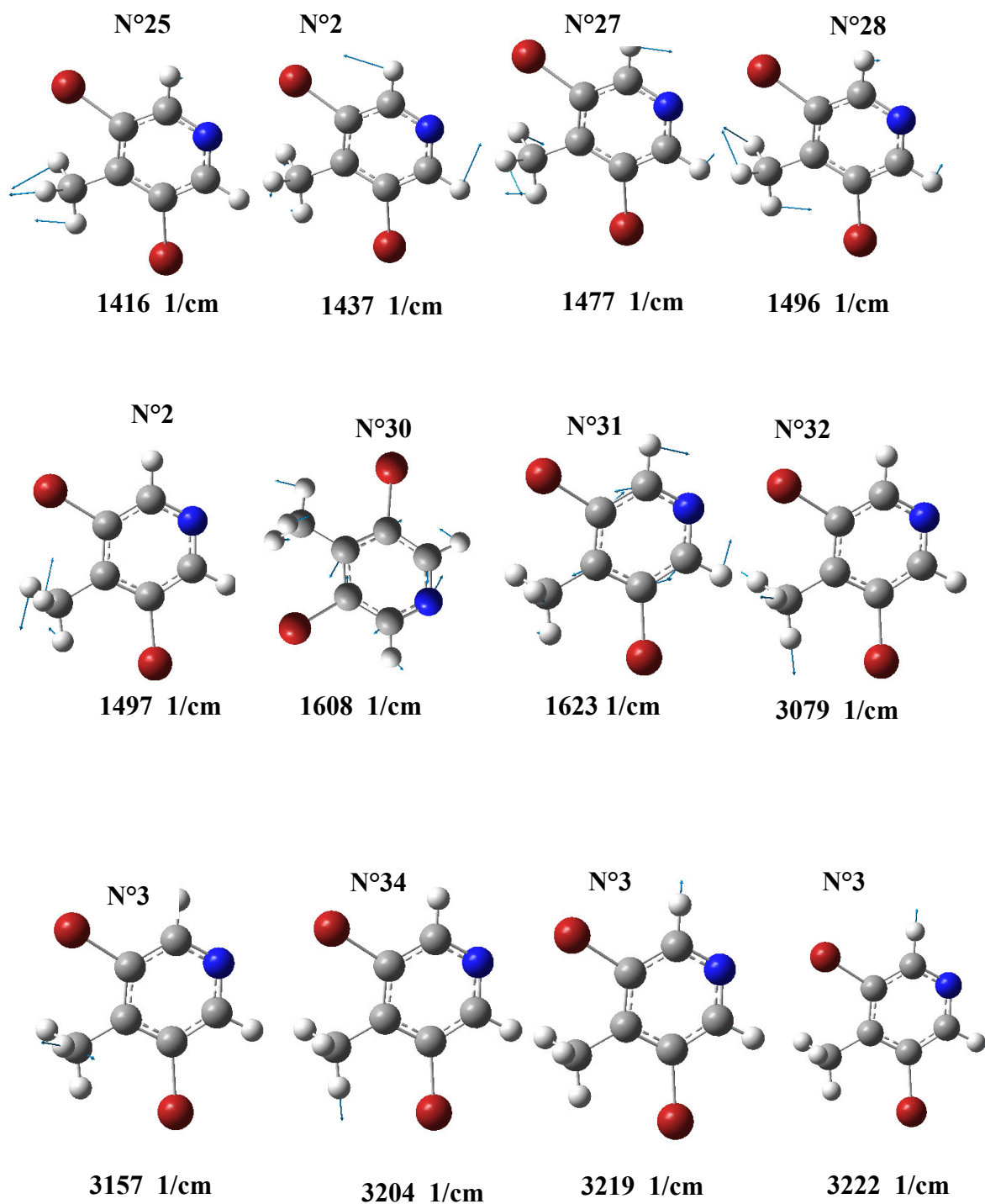


Figure VIII.6 : Illustration de 36 mouvements de vibrations (spécifiés dans le plan) de la molécule du 3,5dB4MPn obtenus par la MPW1PW91/Lan12D.

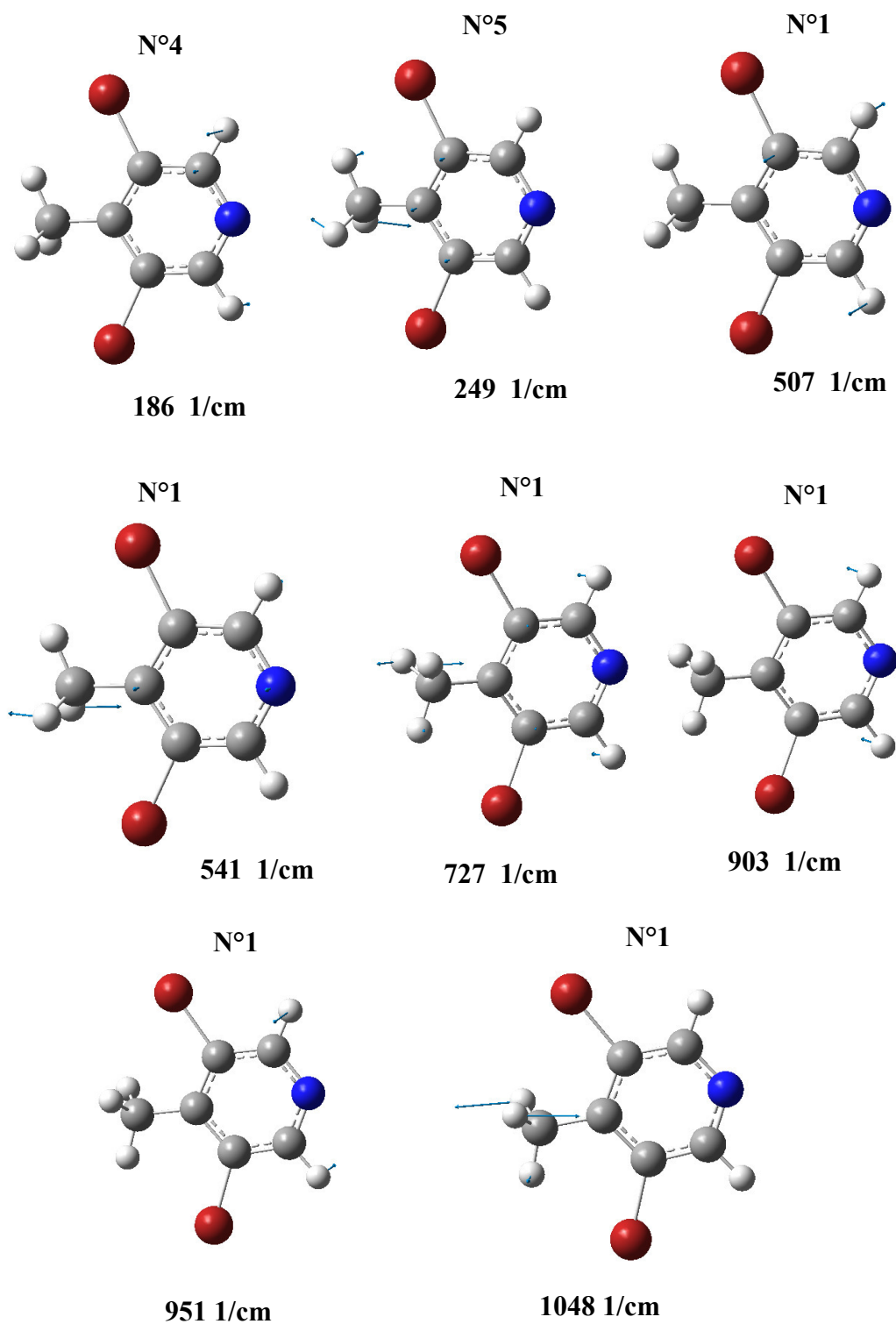


Figure VIII.7 : Illustration de 36 mouvements de vibrations (spécifiés hors le plan) de la molécule du 3,5dB4MPn obtenus par la MPW1PW91/Lanl2DZ.




CHAPITRE VII.

LES CALCULS THEORIQUES COMPARES AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX DU 2,4,6-COLLIDINE



PARTIE III.

Calculs théoriques comparés aux résultats expérimentaux



IX.1 Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT du 2,4,6-Collidine

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les conformations moléculaires de la molécule de la collidine isolée à 0K et encagée dans le BrPOT (2,4,6-tri-(bromophenoxy)-1,3,5-triazine) avec la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ en s'aidant de la chaîne de programme GAUSSIAN09 ont conduit à des résultats similaires par rapport à l'expérience mais avec de légers écarts pour les angles et les longueurs de liaison. Les énergies minimales de formation correspondantes aux conformations les plus stables de la collidine sont rassemblées dans le tableau (IX.1). Dans ce paragraphe il sera décrit en détail les résultats de calcul obtenu à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base utilisée à savoir Lanl2DZ tout en faisant appel dans notre comparaison à la fois au calcul théorique et à l'expérience.

Fonctionnelle	MPW1PW91
Base	LANL2DZ
Energie de formation minimale (Isolée) [eV.].	-9957.867406624
Energie de formation minimale (Encagée) [eV.].	-221686.257598

IX.2. Description de la Conformation moléculaire obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ

Notre étude théorique est faite pour la molécule de la collidine isolée et engagée à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base LanlD2DZ. Cette minimisation d'énergie à partir de la symétrie C_1 a conduit à des résultats précis pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs de liaisons. Cette fonctionnelle est bien adaptée pour les produits organiques qui ont donné de bons résultats dans le cas des trihalogénomésitylènes⁹² qui sont étudiés entre autres par notre groupe, à l'exception du trifluoromésitylène (Chaplot & al. 1981) qui cristallise dans système hexagonal, les autres trihalogénomésitylènes à savoir le triiodomésitylène (Boudjada & al. 2001 et 2002, Bosh et Barnes, 2002), le tribromomésitylène (Meinzel & Al., 2000) et le trichloromésitylène (Tazi & Al. 1995).

Les conformations moléculaires de la collidine (2,4,6-triméthylpyridine) isolée et engagée dans le BrPOT ont été calculées sans aucune contrainte. La géométrie optimisée la plus stable obtenue avec la méthode MPW1PW91 et la base LanlD2DZ correspond à une énergie minimale $E = -9957.867406624$ eV dans le cas la collidine est isolée et une énergie $E = -221686.257598$ eV dans le cas où elle est engagée ; donc on peut constater que la molécule est plus stable lorsqu'elle est engagée car l'énergie est plus basse. Elle est donc retenue pour décrire la géométrie moléculaire et faire les calculs ultérieurs de spectroscopie. La polarité de la molécule de la collidine trouvée à partir de ces calculs théoriques est 2.2551 Debyes par contre elle est neutre soit 0.00 Debye lorsqu'elle est engagée. Les paramètres géométriques trouvés par les calculs de la DFT sont rassemblés dans le tableau (IX.1). La conformation moléculaire de la collidine C_1 est illustrée dans la (figure IX.1), avec les longueurs et les angles de liaison interatomiques.

Les valeurs moyennes des longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ et $C_{ar}-C_{Me}$ pour la collidine isolée et engagées sont voisines et sont respectivement de 1.405 Å et 1.515 Å pour la conformation obtenue.

Nous observons à partir des résultats de calcul que dans les des deux cas- les longueurs de liaison obtenus avec la fonctionnelle MPW1PW91 sont très proches dans les cas étudiés. En effet le périmètre 8.331 Å du cycle aromatique calculé à partir de la fonctionnelle MPW1PW91, la molécule dans l'état isolé est légèrement plus grand de 0.07 Å par rapport à celui trouvé dans le cas engagé (tableau IX.2). Dans le groupe méthyle, il est trouvé une petite mais significative différence entre les longueurs de liaison C-H éclipsées et déclinées. Dans le cas de la molécule

⁹² J. Meinzel, M. Mani, A. Cousson, F. Boudjada, W. Paulus, M. Johnson, Chem. Phys.

isolée : $C-H_{\text{écl}} = 1.094 \text{ \AA}$ et $C-H_{\text{décli}} = 1.091 \text{ \AA}$ et $C-H_{\text{décl}} = 1.097 \text{ \AA}$ $C-H_{\text{écl}} = 1.095 \text{ \AA}$ pour la molécule engagée.

Les longueurs de liaison correspondant à la conformation moléculaire de la collidine calculées à partir de la base LanL2DZ sont très proches dans les deux cas isolée ou engagée. Les plus courtes longueurs de liaison $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$ du cycle aromatique sont adjacentes à la liaison $C_{\text{ar}}-N$ et correspondent à $C6-N1 = 1.353 \text{ \AA}$ et $N1-C2 = 1.355 \text{ \AA}$ pour le cas isolée et $C6-N1 = 1.355 \text{ \AA}$ et $N1-C2 = 1.354 \text{ \AA}$ dans le cas engagé. Aussi les résultats de calcul obtenus à partir de la même base et la même fonctionnelle trouvent que les plus longues longueurs de liaison $C_{\text{ar}}-C_{\text{ar}}$ sont très proches, sont situées du même côté de la liaison $C_{\text{ar}}-C_{\text{Me}}$ et valent $C3-C4 = 1.407 \text{ \AA}$ et $C5-C6 = 1.407 \text{ \AA}$ pour la molécule isolée et $C2-C3$ et $C3-C4 = 1.404 \text{ \AA}$ pour le cas engagé.

Dans les tableaux (IX. 2) et (IX. 3) sont rassemblés les principaux résultats obtenus à partir de la méthode de calcul théorique MPW1PW91 avec le jeu de base LanL2DZ, illustrant les longueurs de liaison et les angles de valence.

L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base LanL2DZ confirme la planéité de la molécule généralement trouvée dans des produits iso types de benzène substitué par des halogènes et des méthyles. Les trois méthyles présentent une liaison hydrogène contenu dans le plan moyen de la molécule et pointée vers Br51 avec un angle dièdre $C5-C6-C61-H61 = 0^\circ$.

La méthode utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et la base étendue LanL2DZ donnent globalement des valeurs de distance et d'angle très proches de ce qui est généralement admis dans la littérature, avec un écart proche de 1.0% dans le cas isolé ce qui n'est pas trouvé dans les résultats de calcul où la collidine est engagée. Cette différence peut trouver son origine dans le désordre obtenu à partir de l'expérience.

La fonctionnelle MPW1PW91 avec la Lan2DZ a donné les meilleurs résultats d'optimisation géométriques avec des longueurs et des angles de liaison très proches de l'expérience sera pris en compte dans la suite de notre travail pour les études de spectroscopie.

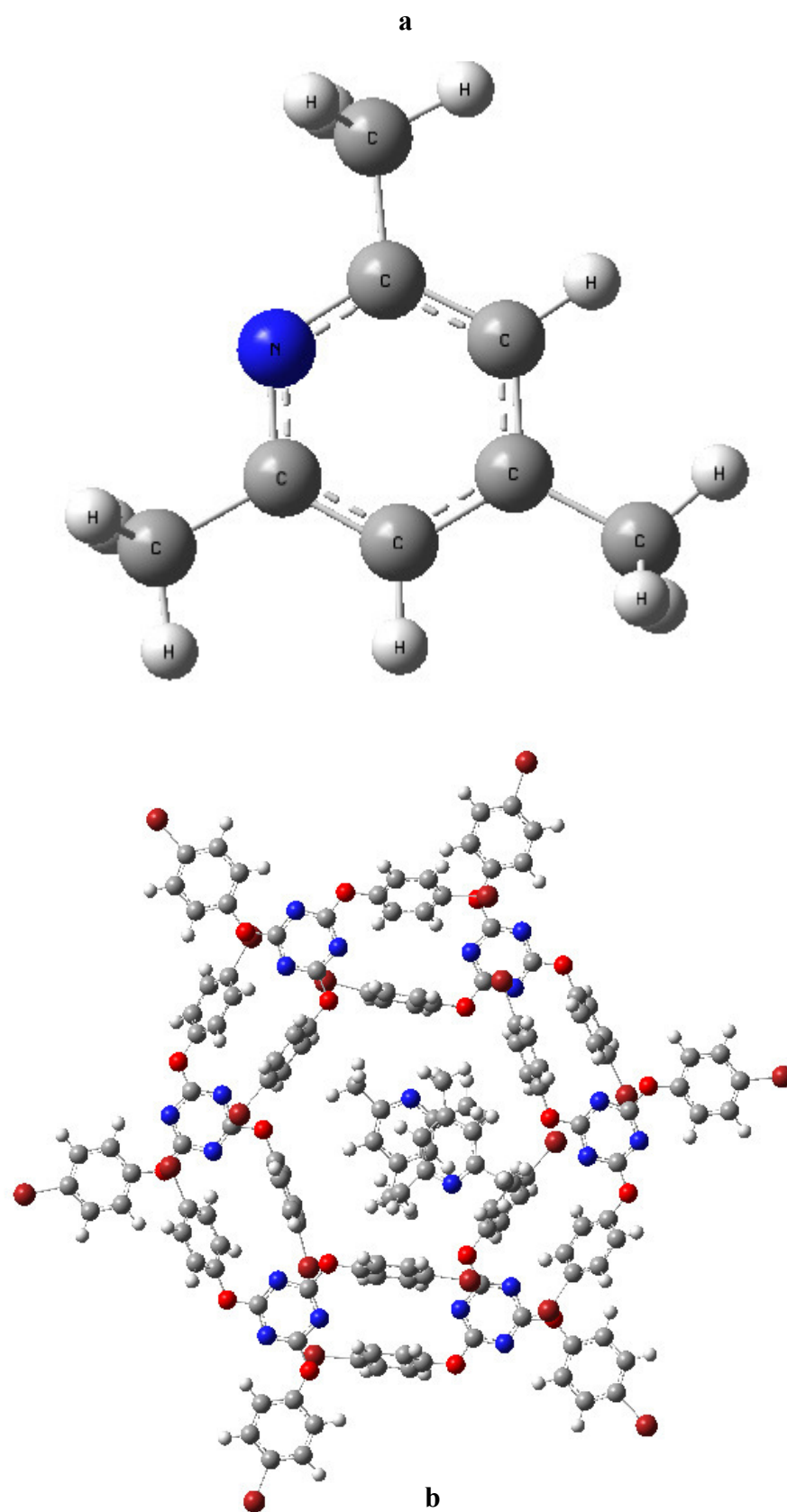


Figure IX.1 : Conformation moléculaire de la molécule du (2,4,6-collidine) (symétrie C_1) obtenue à partir de la DFT (MPW1PW91, LanL2DZ (a isolé et b engagée)).

Tableau IX.2 : Paramètres géométriques de la 2,4,6-collidine à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ)

Symétrie	Paramètres	DFT/MPW1PW9/Lanl2 DZ	DFT/MPW1PW9/Lanl2 DZ
C₁			
Longueurs de liaison (Å)	N1- C6	1.353	1.355
	N1-C2	1.356	1.354
	C2-C3	1.404	1.404
	C2-C7	1.505	1.509
	C3-C4	1.407	1.404
	C3-H3	1.085	1.087
	C4-C5	1.404	1.405
	C4-C8	1.508	1.509
	C5-C6	1.407	1.402
	C5-H5	1.085	1.088
	C6-C9	1.506	1.508
	C7-H71	1.094	1.095
	C7-H72	1.094	1.097
	C7-H73	1.092	1.096
	C8-H81	1.095	1.096
	C8-H82	1.095	1.096
	C8-H83	1.092	1.099
	C9-H91	1.093	1.095
	H97-H92	1.094	1.095
C9-H93	1.094	1.097	
Angles de valences (°)	C6- N1-C2	119.0	118.9
	N1-C2-C3	121.8	121.9
	N1-C2-C7	116.1	116.2
	C3-C2-C7	121.9	121.8
	C2-C3-C4	119.9	119.9
	C2-C3-H3	119.7	119.6
	C4-C3-H3	120.3	120.4
	C5-C4-C3	117.3	117.3
	C5-C4-C8	121.6	120.8
	C3-C4-C8	120.9	121.8
	C6-C5-C4	119.9	120.0
	C6-C5-H5	119.6	119.7
	C4-C5-H5	120.3	120.2
	N1-C6-C5	121.8	121.8
	N1-C6-C9	116.3	116.3
	C5-C6-C9	121.8	121.8
	C2-C7-H71	110.1	110.4
	C2-C7-H72	110.1	109.9
	H71-C7-H73	108.8	108.5
	C2-C7-H73	111.8	115.5
H72-C7-H71	106.9	107.2	
C4-C8-H81	110.9	111.3	

	C4-C8-H82	110.9	112.1
	H81-C8-H82	107.2	108.1
	C4-C8-H83	111.5	109.5
	H81-C8-H83	107.9	107.3
	H82-C8-H83	107.9	108.2
	C6-C9-H91	111.8	110.3
	C6-C9-H92	110.1	111.9
	H91-C9-H92	108.8	108.9
	C6-C9-H93	110.1	109.7
	H91-C9-H93	108.8	107.3
	H92-C9-H93	106.9	108.4
	Angles de torsion(°)	C6-N1-C2-C3	0
C6-N1-C2-C7		179.9	179.2
N1-C2-C3-C4		0	0.4
C7-C2-C3-C4		-179.9	-178.9
C2-C3-C4-C5		0	-0.6
C2-C3-C4-C8		-179.9	177.1
C3-C4-C5-C6		0	0.6
C8-C4-C5-C6		179.9	-177.1
C2-N1-C6-C5		0	0.2
C2-N1-C6-C9		-179.9	-178.5
C4-C5-C6-N1		0	-0.4
C4-C5-C6-C9		179.9	178.2

IX.3. Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT de la conformation moléculaire avec les résultats expérimentaux de la diffraction des rayons X du 2,4,6-collidine

Les conformations moléculaires calculées de la molécule de la collidine isolée et engagée sont comparées à celles des structures obtenues expérimentalement à partir de la diffraction des rayons X sur monocristal. Les tableaux IX.2, IX.3 et les figures IX.2, IX.3 résument, de manière générale, les accords entre les valeurs obtenues expérimentalement (angles et longueurs de liaisons) et celles calculées par la DFT. L'équation (VII.1) de la valeur absolue de l'erreur relative a été utilisée pour calculer l'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques.

Les résultats de calcul prouvent que les longueurs de liaison correspondant à la conformation moléculaire de la collidine isolée avec la méthode MPW1PW91/ Lanl2DZ sont plus longues de 0.7% par rapport à l'expérience. Les longueurs de liaison de la molécule isolée sont légèrement plus courtes que celles trouvées dans la molécule engagée (6.97%).

Il est quand même intéressant de signaler qu'il est observé une différence notable entre les résultats de calcul et la cristallographie dans les longueurs de liaison du C_{ar}-C_{Me} du méthyle en position para par rapport à l'azote pour la molécule engagée qui est de 32%.

Nous observons que les angles de liaison (sans les atomes d'hydrogènes) calculés sont légèrement plus grands que ceux trouvés expérimentalement de l'ordre de 0.67% pour la molécule isolée. Pour le cas de la molécule engagée, cette différence est très significative et elle est de l'ordre de 5.14%.

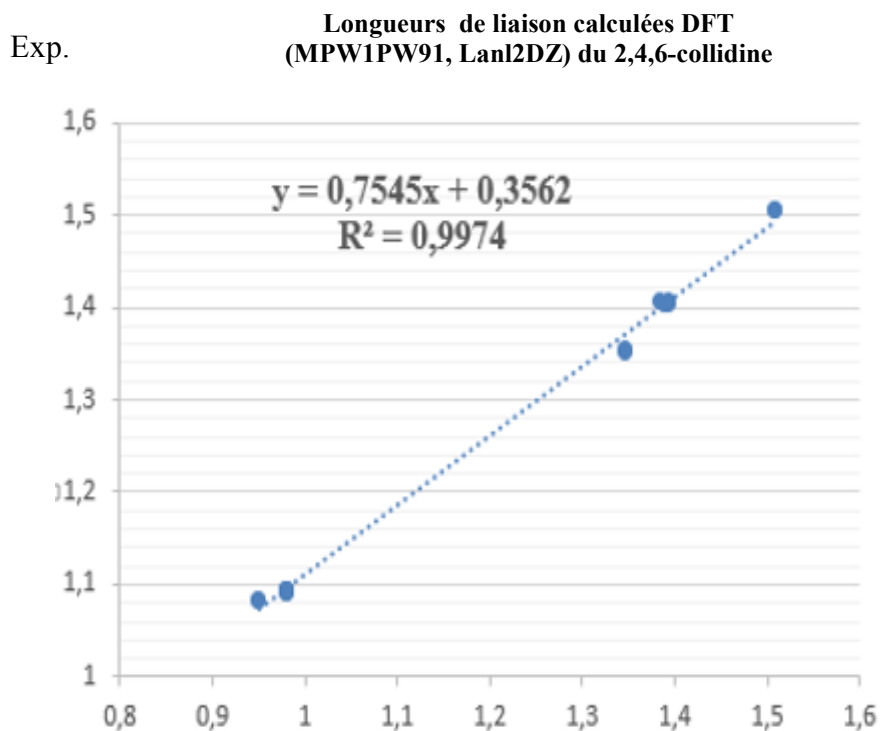
Tableau IX.3 : Ecart des longueurs de liaison calculées à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 293K.

Distances de liaison (Å)	Expérimentales		Théoriques		Ecart	
			isolée	engagée	isolée	engagée
	Iso	engagée				
N1-C6	1.345	1.345	1.353	1.355	0.6	0.7
N1-C2	1.347	1.334	1.356	1.354	0.6	1.5
C2-C3	1.392	1.310	1.404	1.404	0.8	7.1
C2-C7	1.508	1.458	1.505	1.509	0.2	3.5
C3-C4	1.393	1.397	1.407	1.404	1	0.5
C4-C5	1.389	1.455	1.404	1.405	1.1	3.4
C4-C8	1.505	1.143	1.508	1.509	0.2	32
C5-C6	1.383	1.352	1.407	1.402	1.7	3.7
C6-C9	1.508	1.365	1.506	1.508	0.1	10.4
Ecart moyen					0.7	6.97

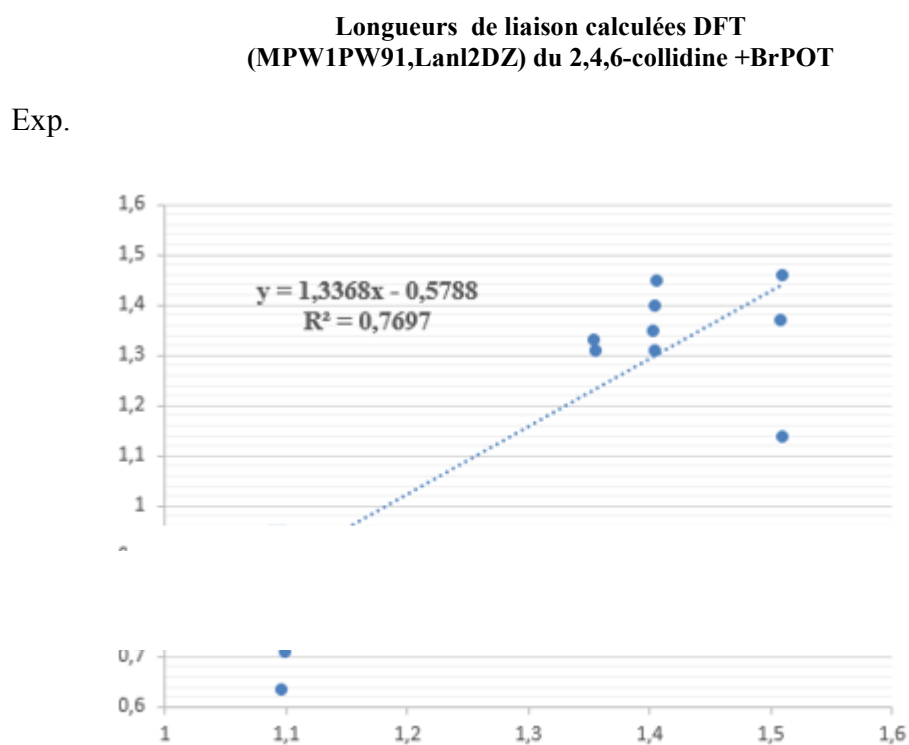
Tableau IX.4: Ecart entre les angles de liaison calculés à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ) et ceux obtenus par la diffraction des rayons X à 293K.

ANGLE (°)	Expérimentales		Théoriques		Ecart (%)	
	iso	engagée	MPW1PW91/Lanl2DZ		iso	engagée
C6-N1-C2	117.6	116	119.0	118.9	1.2	2.5
N1-C2-C3	122.5	128	121.8	121.9	0.6	4.7
N1-C2-C7	116.0	122	116.1	116.2	0.1	4.7
C3-C2-C7	117.6	110	121.9	121.8	3.6	10.7
C2-C3-C4	119.9	116.3	119.9	119.9	0	3
C5-C4-C3	117.0	118	117.3	117.3	0.2	0.6
C5-C4-C8	121.0	118	121.6	120.8	0.5	2.3
C3-C4-C8	121.9	122	121.6	117.3	0.2	3.8
C6-C5-C4	120.2	117	119.9	120.0	0.2	2.5
N1-C6-C5	122.8	123	121.8	121.8	0.8	0.9
N1-C6-C9	116.1	131	116.3	116.3	0.2	11.2
C5-C6-C9	121.2	106	121.8	121.8	0.5	14.8
Ecart moyen					0.67	5.14

L'étude de corrélation linéaire entre les résultats expérimentaux et théoriques est représentée dans les figures (XI.4, XI.5). Pour les distances de liaison, nous avons une régression $y=0.7545x+0.3566$ (avec le coefficient $R^2 = 0.9974$ pour le cas de molécule isolée et $R^2=0.7697$ dans le cas engagée) et nous avons obtenu une régression $y= 1.065x+7.8848$ (l'indice de corrélation $R^2 = 0.9050$ pour le cas de molécule isolée et $R^2 = 0.90$) dans le cas engagée) pour les angles de liaison. On constate que d'une manière générale, on obtient une très bonne correspondance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, les figures XI.2, XI.3 ci-dessous représentent les courbes de corrélation dans les conditions de calcul citées.



Théo.



Théo.

Figure IX.2 : Courbe de corrélation des longueurs de liaison du 2,4,6-collidine isolée et engagée MPW1PW91/LanLD2DZ expérience.

IX.4. Modes internes calculés à partir de la (DFT) de la molécule du 2,4,6-collidine comparés aux résultats expérimentaux de la spectroscopie Raman

Comme il a été cité dans le paragraphe précédent nous utilisons la fonctionnelle MPW1PW91 (Lanl2DZ) qui a donné une conformation moléculaire optimale C_1 en bon accord avec l'expérience (la structure obtenue à partir de la diffraction des rayons X).

A partir du spectre expérimental Raman nous avons retrouvé de manière générale les fréquences calculées avec des écarts de quelques cm^{-1} .

Dans cette expérience il sera présenté deux orientations du champ électrique par rapport au plan moyen de la molécule :

- i) Dans la première orientation (Fig.IX.4 **a**), le champ électrique est orienté approximativement suivant l'axe cristallographique **a**, c'est à dire, il est orienté selon un angle d'environ 18° par rapport à une ligne perpendiculaire au plan de l'anneau.
- ii) Dans la deuxième orientation (Fig.IX.4 **b**), le vecteur de polarisation **E** du faisceau laser incident est approximativement dans le plan cristallographique (**bc**), c'est à dire qu'il a été orienté avec un angle inférieur à 20° par rapport au plan de l'anneau collidine. Ainsi, dans le cas des activités Raman similaires, l'intensité d'un mode de vibration dans le plan est plus grande dans le spectre représenté dans la figure IX.4 **b**, tandis qu'une vibration hors du plan est plus intense dans le spectre représenté dans la figure IX.4 **a**.

Pour la comparaison visuelle, les spectres Raman observés et simulés de la collidine plus les modes normaux sélectionnés ont été représentés dans une échelle de fréquences communes aux Figures IX.4 (a,b,c et d) respectivement.

Les données spectrales des modes fondamentaux internes dans la collidine isolée et engagée avec les types de vibrations qui leur correspondent sont regroupées dans le tableau IX. 5. Dans la description de ces mouvements, nous avons pris en considération en premier lieu les fréquences trouvées à partir de l'expérience et retrouvées en partie par les calculs. En second lieu on s'est occupé du reste des modes de vibration retrouvés par la DFT. Toutes les fréquences calculées dans la molécule isolée sont retrouvées avec des écarts négligeables dans le cas de la collidine engagée. Les fréquences calculées correspondant à la fois à la molécule isolée et engagée sont retrouvées en partie dans la partie expérimentale à $\pm 10\text{cm}^{-1}$, dans notre cas la spectroscopie Raman. Ces écarts sont dus à l'agitation thermique où sont animés les atomes à la température ambiante qui est la condition dans laquelle s'est déroulée notre manipulation.

Parmi les 3n-6 modes soit 54 modes il est trouvé dans les calculs pour la molécule isolée 05 modes doublement dégénérés aux fréquences 1468, 1512, 1526, 3081 et 3191 cm^{-1} . Ces mêmes modes doublement dégénérés sont retrouvés aux mêmes fréquences dans le calcul de la collidine engagée. Il est quand même important de signaler que les calculs ont trouvé trois fréquences imaginaires dans le cas de la collidine engagée, ce qui traduit son état instable dans cet environnement ou le choix d'une autre fonctionnelle et/ou une autre base.

Dans la suite de notre description, il ne sera pas pris en compte les modes de vibration relatifs à la cage soit 870 types de mouvements.

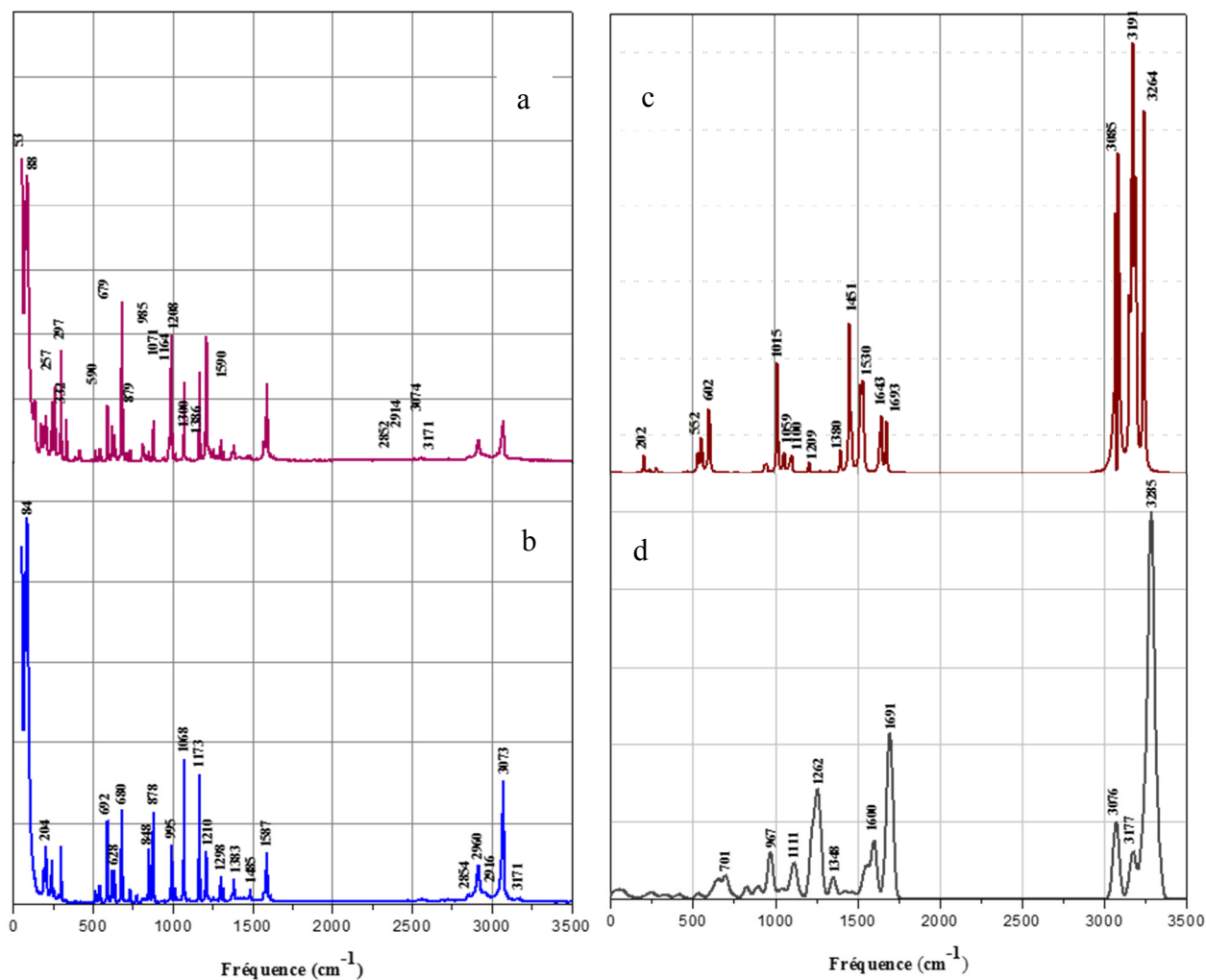


Figure IX.4 : Spectres Raman expérimentales (a et b) et (c (isolée) et d (engagée)) théorique (MPW1PW91/LanL2DZ) du 2,4,6-collidine engagée dans le BrPOT.

Tableau IX.5 : Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman du 3,5dB4MPn avec les attributions des modes normaux de la molécule.

MODE	2,4,6-collidine / (C ₁)					
	ν [Cm ⁻¹]		Raman		Attributions	
	MPW1PW91/Lanl2DZ		Exp.			
	Isolée	Engagée	Act		Isolée	Engagée
10	525		7	546	Ring scissoring	-
13	578		0		CH3 Wagging	-
22	1057	1052	5	1071	CH3 rocking, C-H rocking	CH3 rocking
31	1450	1448	4		CH3 wagging, ring deformation	CH3 Wagging
34	1468	1466	5		CH3 rocking, ring deformation	CH3 wagging
35	1468	1466	2		CH3 rocking, ring deformation	CH3 wagging
43	1674	1681	15		Ring Stretching, C-H rocking	Ring Stretching

MODE	2,4,6-collidine / (C ₁)					
	ν [Cm ⁻¹]		Raman		Attributions	
	MPW1PW91/Lanl2DZ		Exp.			
	Isolée	Engagée	Act		Isolée	Engagée
14	599		21		Ring scissoring	
25	1013		25	1009	Ring scissoring	
26	1098	1090	2	1068	Ring scissoring	
36	1512	1512	0		CH3 wagging,	
37	1512	1512	24		CH3 wagging,	
38	1526	1525	13		CH3 rocking	
39	1526	1525	2		CH3 rocking	
42	1640	1666	22	1590	Ring stretching	
45	3081	3082	21		CH3 Stretching	
46	3081	3082	388	3074	CH3 Stretching	
11	3191	3191	48	3171	CH3 Stretching	
12	3191	3191	56	3171	CH3 Stretching	
13	3240	3238	101		C-H Stretching	

IX.4.1. Mouvement de la molécule du 2,4,6-collidine

L'attribution des différents mouvements moléculaires est faite en s'aidant des résultats obtenus à partir des calculs obtenus par la DFT (RAMAN).

La description des modes vibratoires se présente comme suit :

Modes relatifs au radical CH₃ :

i/ Les modes identiques dans la collidine isolée et engagée sont trouvés aux fréquences : 1512, 3081 et 3191 cm⁻¹ (wagging).

ii/ces modes sont différents aux fréquences : 1468 cm⁻¹ (rocking) dans le cas isolée et (wagging) dans le cas engagée.

Modes relatifs au cycle de la pyridine :

i/Les mêmes modes dans la molécule isolée et engagée sont observés aux fréquences : 599, 1013 et 1098 cm⁻¹ (*scissoring*) et 1640 et 1674 cm⁻¹ (stretching).

ii/les mouvements différents trouvés entre la molécule engagée et isolées sont :

1450 et 1458 cm⁻¹ (*ring deformation* molécule isolée) mais aucun mouvement du type "ring deformation de la molécule engagée" n'est observé si ce n'est un mouvement de la cage qui emporte en même temps la collidine à l'intérieur.

Modes relatifs Car-H :

Un seul mouvement de type "stretching" est observé à la fois pour la molécule isolée et engagée à la fréquence 3240 cm⁻¹.

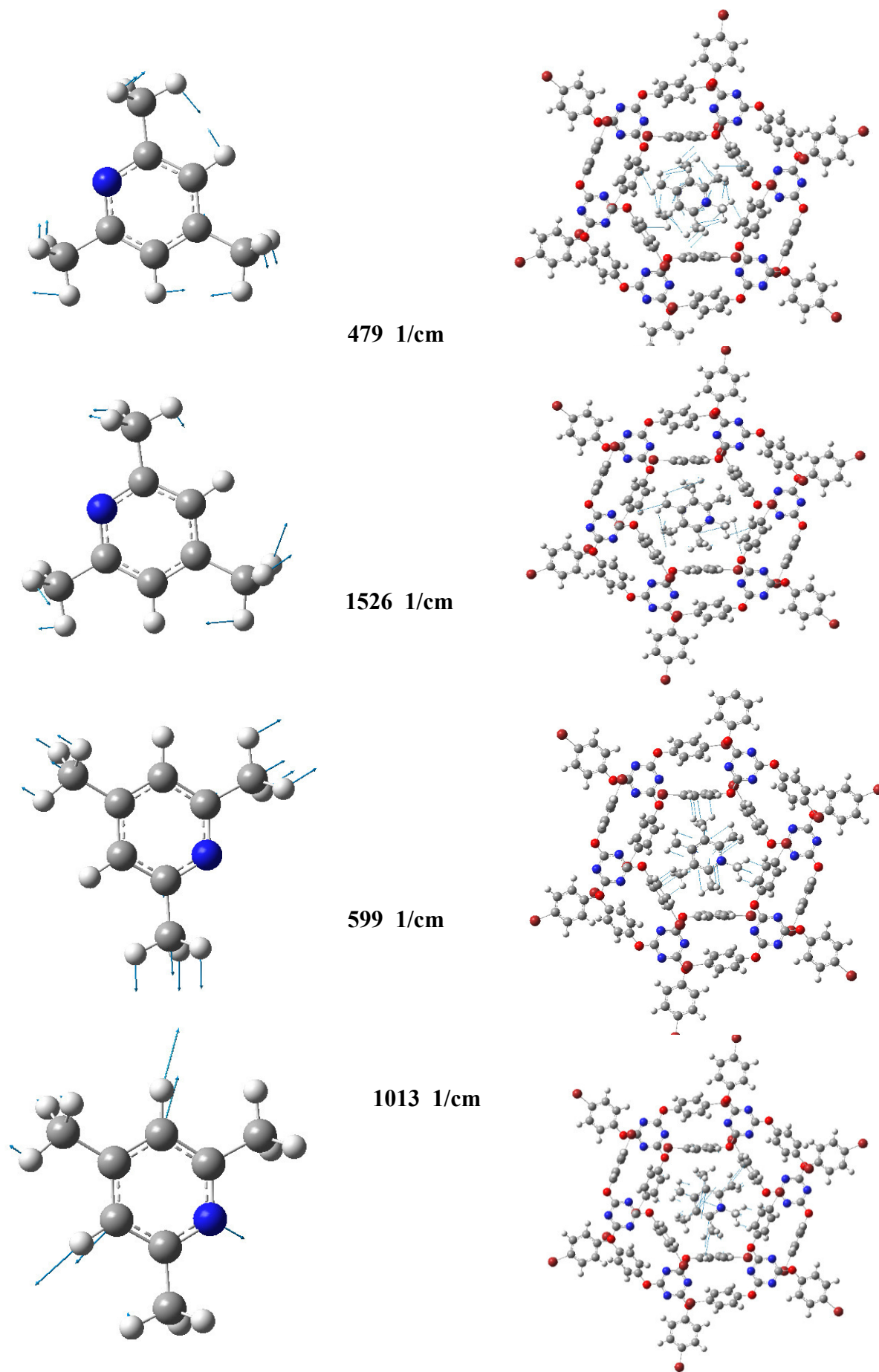
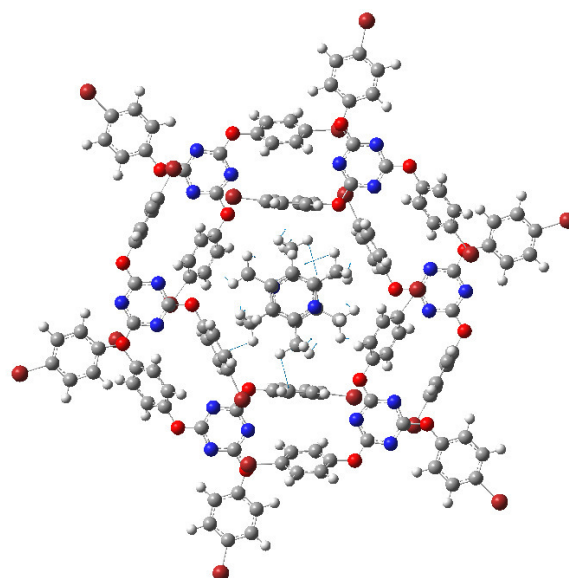
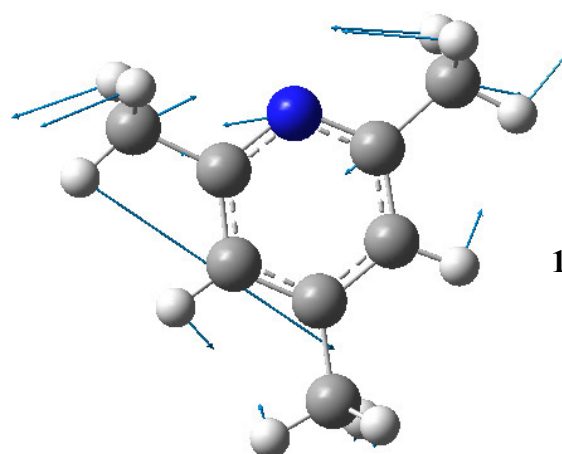
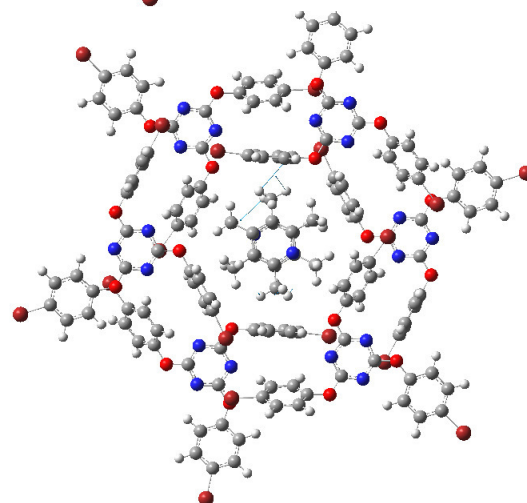
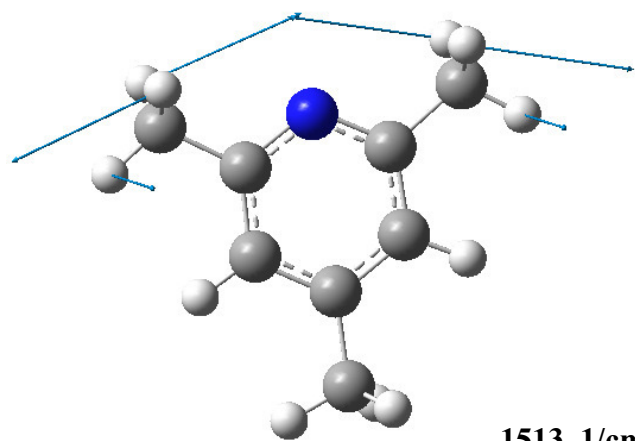
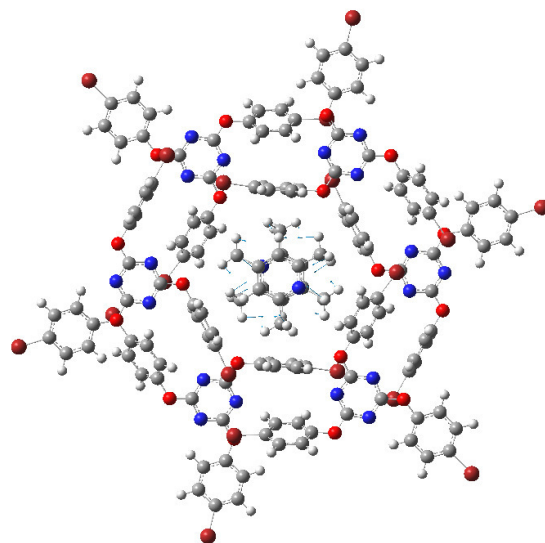
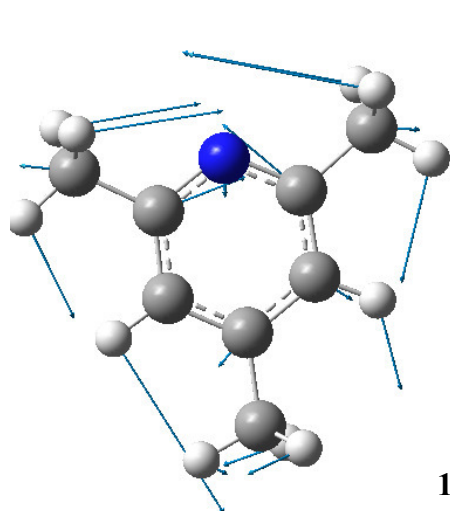


Figure IX.5 : Illustration des mouvements de vibrations (spécifiés dans le plan) de la molécule du 2,4,6-collidine obtenus par la MPW1PW91/LanL2DZ..



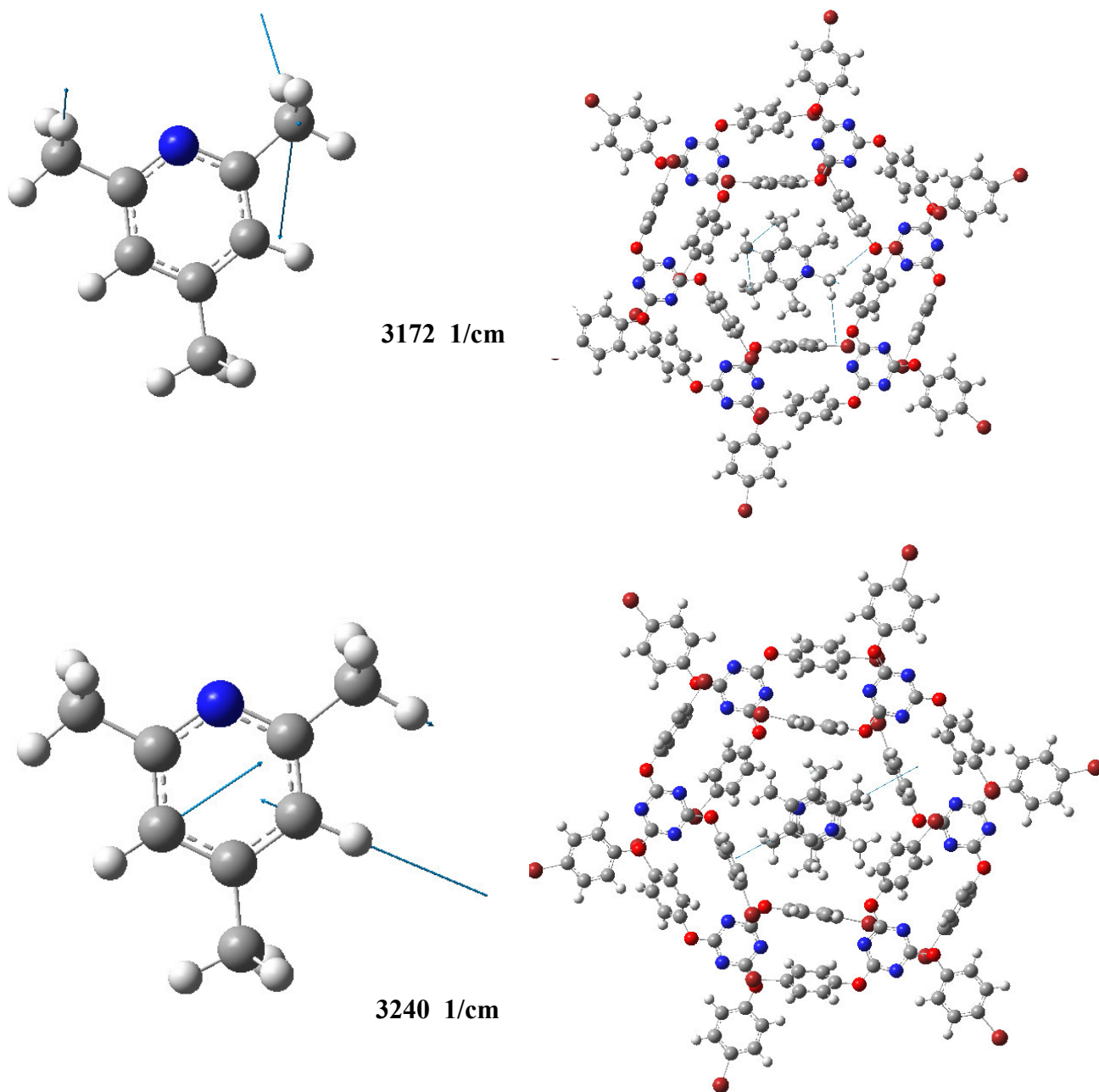


Figure IX.6 : Illustration des mouvements de vibrations (spécifiés hors le plan) de la molécule du 2,4,6-collidine obtenus par la MPW1PW91/LanL2DZ.

IX.5. Effet tunnel des protons de méthyle du 2,4,6-collidine piégé dans une tris-2.4.6- (bromo-phénoxy) -1.3.5-triazine

IX.5.1. Eclatement tunnel des groupes méthyle

Le phénomène *tunnel* à travers une barrière de potentiel dans les petites molécules ou dans les groupes méthyles est une manifestation des propriétés de symétrie de la fonction d'onde moléculaire sous l'effet de l'échange de proton. Dans l'état solide et à basse température, le spectre du groupe méthyle, obtenu par diffusion inélastique des neutrons, est dominé par les transitions dites *d'effet tunnel*. De telles fréquences sont sensiblement dépendantes de l'amplitude et de la forme de la barrière de potentiel dont dépend la rotation du groupe. Pour observer et mesurer ces fréquences, les barrières de réorientation et le moment d'inertie du rotateur doivent être relativement faibles.

A haute température, la diffusion due à la réorientation activée thermiquement du groupe méthyle conduit à une raie quasi-élastique centrée au zéro de l'énergie de transfert. A partir de la longueur Γ de cette raie, on peut extraire l'énergie d'activation E_A et le temps de réorientation.

Les deux types d'excitation, tunneling ou torsion, peuvent être observés dans des expériences de diffusion inélastique des neutrons avec une bonne résolution.

Les groupements méthyles attachés aux cycles aromatiques sont d'excellents systèmes pour étudier le *tunneling*.

En 1975, Alefeld *et al*⁹³ ont été les premiers à observer les excitations quantiques du groupement méthyle dans une poudre de γ -picoline par spectroscopie neutronique à 5 K.

Dans l'approche de la particule isolée⁹⁴, ils concluent que le méthyle se comporte comme un rotateur quantique à une dimension dans un faible potentiel.

Plusieurs fréquences du tunneling du groupement méthyle ont été mesurées quelques années plus tard à basse température (<6K) pour différents composés⁹⁵. Ils sont dans une gamme d'énergie relativement large (de 520 μ eV pour la 4-méthylpyridine⁹² à 0.6 μ eV pour le pentaméthyl benzène⁹⁶). Ces valeurs de l'éclatement tunnel sont très sensibles à la forme et à la hauteur du potentiel. Ainsi ils constituent des données importantes pour déterminer les potentiels gênants, qui sont relativement faibles (~ 3 à ~ 6 meV).

⁹³ Alefeld, A. Kollmar, B. A. Dasannacharya, *J. Chem. Phys.* 63, No. 10 (1975) 4415-4417.

⁹⁴ W. Press; *Single Particle Rotation in Molecular Crystals*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol 92, Springer Berlin, 1981.

⁹⁵ D. Cavagnat ; *J Chim. Phys.* 82 (1985) 239-248.

⁹⁶ S. Clough, A. Heidemann, A. J. Horsewill, J. P. Lewis and M. N. J. Paley. *J. Phys.*, 1981, C 14, L 525

Pour le toluène et le nitrométhane, les éclatements tunnel ont été déterminés pour les deux types d'isotopes $-\text{CH}_3$ et $-\text{CD}_{31}$ ^{97,98}, ils ont bien illustré un énorme effet isotopique de ces transitions ($\hbar\omega(\text{CH}_3) \approx 21 \times \hbar\omega(\text{CD}_3)$) et déterminé un potentiel gêneur de 20meV en $\cos 3\theta$ donc à symétrie 3. Des progrès considérables réalisés dans les vingt dernières années au niveau de l'amélioration de la résolution des spectromètres ont permis de mieux comprendre la dynamique du groupement CH_3 dans les solides cristallins .

Notre groupe de recherche a étudié le tunneling dans des benzènes substitués, et mesuré le ΔE_{0-0}^{A-E} et le ΔE_{0-1}^{A-A} (et ou ΔE_{0-1}^{E-E}) des trihalogénomésitylènes pur⁹⁹ ou dispersés dans une matrice de C_6Br_6 ¹⁰⁰.

Dans le cas des trihalogénomésitylènes purs TBM, TCM et TIM l'éclatement de l'état fondamental du méthyle varie entre 4 et $89 \mu\text{eV}$ ⁹⁹, les spectres (Figure IX.7) ont montré trois raies de même intensité situées à 14.1, 25.1 et $48.8 \mu\text{eV}$ (à 4K) pour le TBM, pour le TCM ils sont localisés à 4.3, 9.2 et $13.1 \mu\text{eV}$ (à 1.5K) et à 14.4, 26.7 et $87.4 \mu\text{eV}$ (à 1.5 K) dans le cas du TIM.

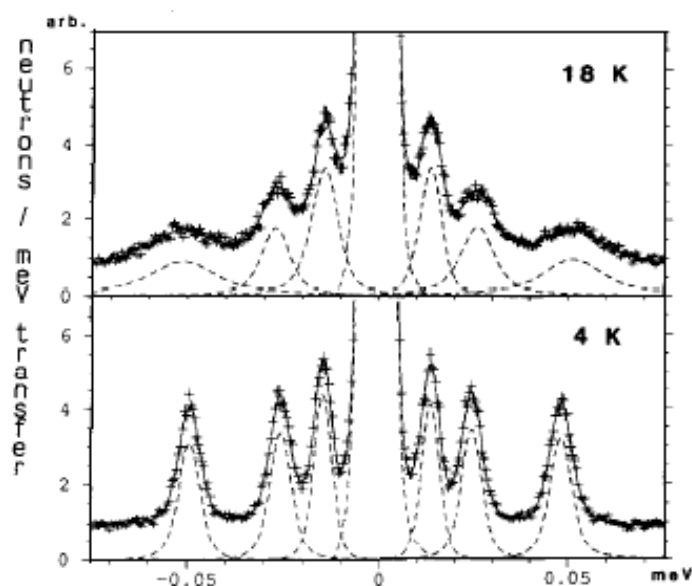


Figure IX.7 : Eclatement des niveaux fondamentaux du méthyle dans le TBM à 4 et 18K²¹.

⁹⁷ B.Alefeld, I.Anderson, A.Heidemann, A.Magerl et S.Trevino. J.Chem.Phys, 1982, **76**,2758.

⁹⁸ D.Cavagnat, J.Lascombe, J.C.Lassegues, A.Horsewill, A.Heidemann et J.B.Suck. J.Phys. 1984, **45**, 67.

⁹⁹ J. Meinnel, W. Häusler, M. Mani, M. Tazi, M. Nusimovici, M. Sanquer, B. Wyncke, A. Heidemann, C.J. Carlile, J. Tomkinson et B. Hennion, Physica B 180&181(1992) 711-713.

¹⁰⁰ J. Meinnel, M. Mani, M. Nusimovici, C.J. Carlile, B. Hennion, R.Carrié, B. Wyncke, M. Sanquer, et F.Tonnard, Physica B 202(1994) 293-301.

L'éclatement tunnel des trois méthyles de chaque composé n'est donc pas le même, ce qui indique qu'ils sont soumis à des potentiels gêneurs différents, ce fait est dû à la localisation de ces méthyles dans des points non équivalents dans la maille. Dans notre cas, les composés étudiés par notre groupe (les trihalogénomésitylènes (TCM, TIM, TBM)) cristallisent tous dans le système triclinique. Le nombre des raies tunnel est égal au nombre des groupes méthyles non équivalents dans le cristal.

IX.5.2. Étude par INS de l'effet tunnel entre les niveaux de symétrie A et E de l'état fondamental des rotors à empêchement du méthyle pour Col-BrPOT.

L'expérience préliminaire a été réalisée en utilisant le spectromètre TOFTOF à temps de vol à la source de neutrons de recherche Heinz-Maier Leibnitz (FRM II) à Garching, en Allemagne. Il s'agissait de l'étude des protons méthyliques de 2,4,6-collidine engagée dans BrPOT. Une longueur d'onde de neutron incident de 8 Å a entraîné une résolution instrumentale pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) de 37 μeV à un transfert d'énergie nul. À 4 K, deux paires d'excitations tunnel apparaissent respectivement à 400 et 201 μeV , avec des indications possibles d'une autre paire d'excitation légèrement inférieure à 100 μeV . Ces excitations sont encore visibles de 5 à 30 K, à la même longueur d'onde. Au-dessus de 30 K, ils s'élargissent rapidement et s'unissent en une ligne quasi-élastique.

Des résultats plus précis ont été obtenus en utilisant une longueur d'onde de 8 Å sur le spectromètre TOF IN5 à ILL, la résolution étant d'environ 17 μeV à un transfert d'énergie nul. La figure IX.8 illustre, à 4 K, la présence de trois paires d'excitations par effet tunnel à 401, 202 et μeV . Chacun d'eux est affecté à l'un des trois différents types de groupe méthyle avec les environnements.

Les FWHM expérimentaux sont 120, 38 et 37 μeV , ce qui, compte tenu de la convolution avec une fonction de résolution gaussienne, correspond à des largeurs de 75, 20 et <20 μeV (travail à compléter).

Après cela, une étude du déplacement et de l'élargissement des excitations en fonction de la température sera réalisée pour le composé de 4 K à 50 K. La figure IX.8 illustre l'évolution de la forme de ces excitations en fonction de la température. ; Il n'y a pratiquement pas de déplacement du maximum et pas de variation de l'intensité totale. On peut ajouter que pour chaque excitation la variation de l'intensité est quasi-linéaire en fonction du transfert d'impulsion Q.

L'étude du tunneling dans nos produits dichloromésitylénes et dibromomésitylénes (DCM et DBM) nous a intéressé parce que les méthyles $\text{CH}_3(\text{CD}_3)$ de ces composés sont isolés les uns des autres par des Cl et H dans le DCM et par des Br et H dans le DBM, ils sont donc moins couplés ou quasiment découplés que ceux de l'Hexaméthylbenzène¹⁰¹ dichlorodurène... d'où un comportement différent des barrières de potentiel décrivant la rotation des groupement méthyles.

Meinzel et al¹⁰² ont mesuré la diffusion inélastique des neutrons sur des échantillons de DBM (10H) et DCM (10H) sur un spectromètre 4F2 au réacteur ORPHEE, L.L.B. Saclay.

L'éclatement tunnel de l'état fondamental a été étudié avec une résolution de $16 \mu\text{eV}$, des nombres d'onde constants pour un faisceau final $K_f=1.05 \text{ \AA}^{-1}$ et une énergie des neutrons entre -0.21 et 0.83 meV .

Dans une autre série d'expériences, les niveaux torsionnels ont été étudiés dans la gamme d'énergie 0.86 à 12 meV avec une résolution de $70 \mu\text{eV}$ et une constante $K_f=1.55 \text{ \AA}^{-1}$.

La transition tunnel du DBM(10D) a été étudiée sur le spectromètre MARS à PSI (Paul Scherrer Institut) en Suisse ; en utilisant une fenêtre étendue laissant passer de -120 à $110 \mu\text{eV}$ autour d'un faisceau incident de largeur $\delta_{FWHM}=13 \mu\text{eV}$, cette gamme d'énergie a été choisie après un calcul de la fréquence du tunneling en supposant que la maille cristalline et le potentiel « gêneur » sont les mêmes que ceux du DMB(10H), la seule différence étant le doublement du moment d'inertie et en conséquence une constante rotationnelle deux fois plus petite.

Un éclatement tunnel est clairement observé à -67 et $+67 \mu\text{eV}$ avec une incertitude de $\pm 5 \mu\text{eV}$ (Fig.5.7). Cette excitation correspond au méthyle quasi libre situé entre les deux bromes, les deux autres méthyles restent fortement gênés.

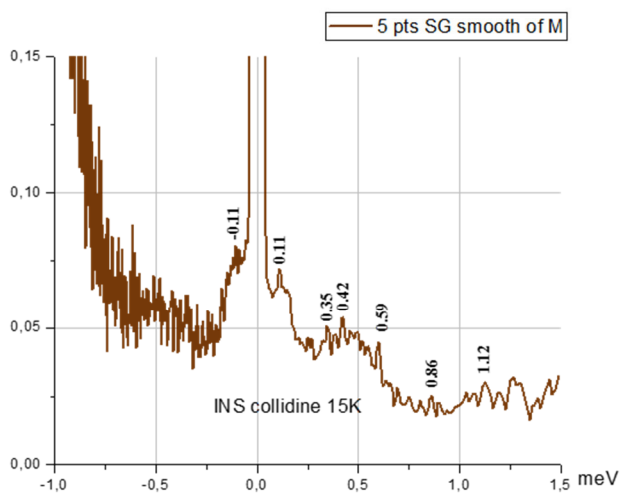
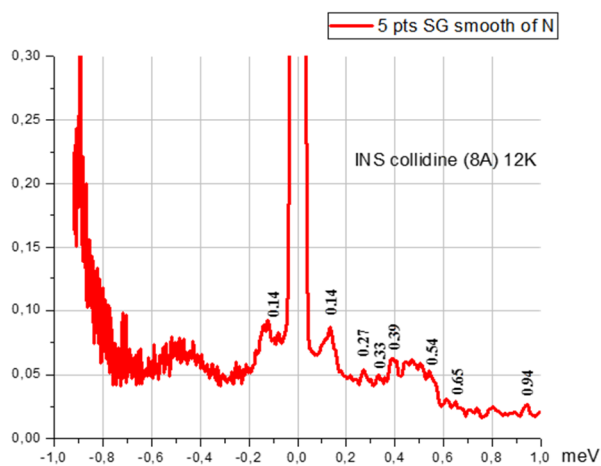
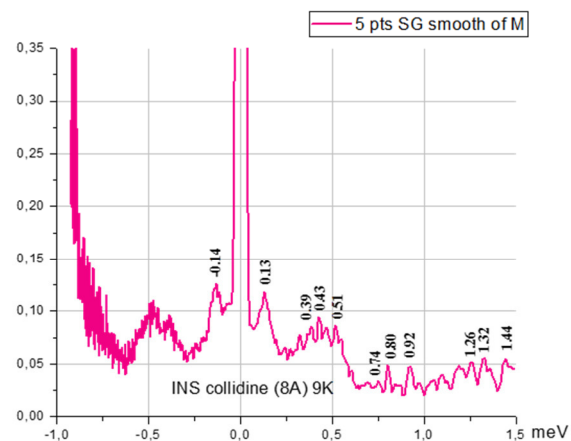
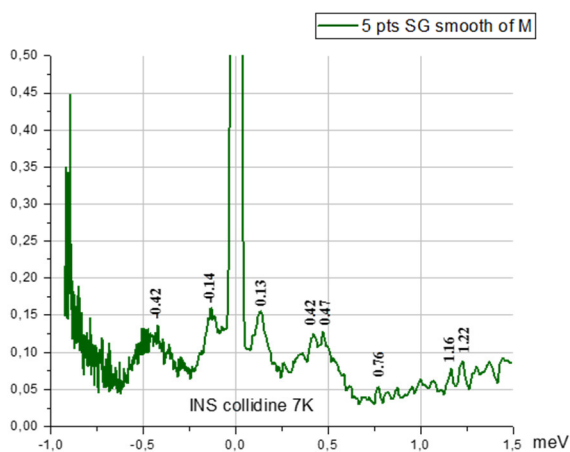
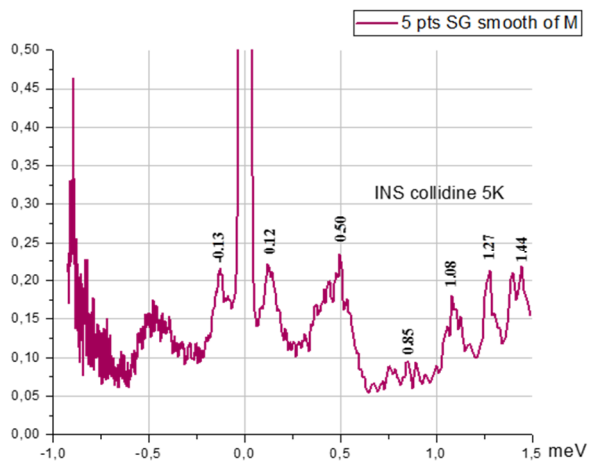
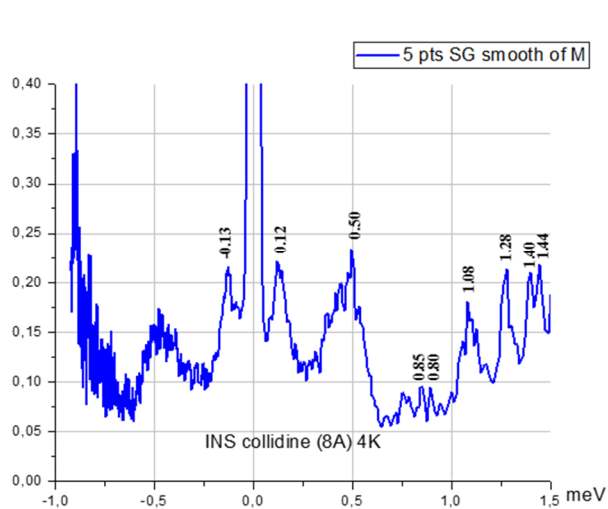
Cette valeur du tunneling est presque 6 fois plus petite que celle du tunneling dans le cas du

DBM (10H) : $\frac{\Delta E_{0-0}^{E-A}(\text{CH}_3)}{\Delta E_{0-0}^{E-A}(\text{CD}_3)} = 5.82$. Ce rapport est nettement plus faible pour le toluène et le

nitrométhane (pour les deux isotopes CH_3 et CD_3) et qui était de 21, donc la valeur de l'éclatement tunnel dans les produits deutériés dépend fortement de la forme et de la hauteur du potentiel.

¹⁰¹ C. Walter Hamilton. Faraday discussion 327-10-11 L.B. 1969 (096908).

¹⁰² J. Meinzel, B. Hennion, M. Mani, B. Wyncke, C.J. Carlile, Physica B 213&214(1995) 649-651.



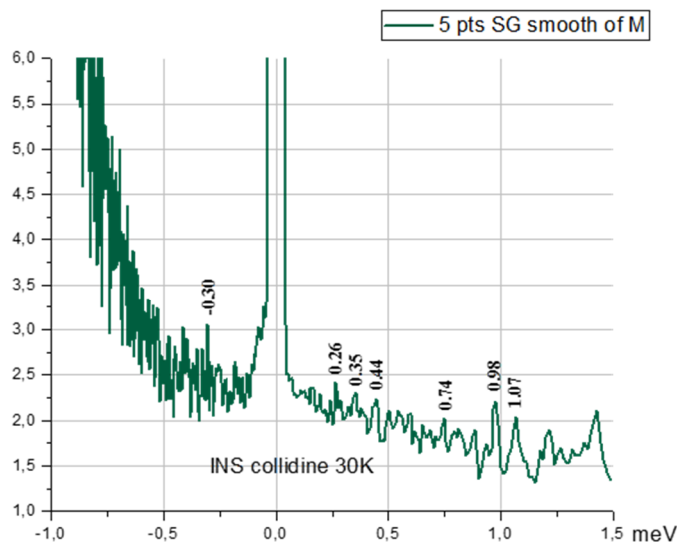


Figure IX.8 : Spectres INS du 2,4,6-collidine de 4 K jusqu'à 30K.

Conclusion

Les canaux des cristaux de BrPOT sont capables d'encoder des molécules "discoïdes" aromatiques comme la 2,4,6-collidine. Les molécules hôtes sont étroitement liées au réseau hôte. Dans le cas de groupes méthyliques symétriquement entourés dans l'invité aromatique, le potentiel qui entrave le tunneling Me dépend fortement de la position à l'intérieur de l'hôte du canal et des fréquences du tunneling Me aussi. Ainsi, les 3 groupes de méthyle équivalents de la molécule isolée de la collidine ont des comportements différents dans les canaux de BrPOT comme le caméléon dans un environnement multicolore.

Conclusion

La conformation du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP), le 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn) et le 2,4,6-Collidine engagée dans le BrPOT a été calculée à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 avec la base Lanl2DZ en s'aide de programme GAUSSIAN09, elle donne une géométrie de symétrie la plus basse C_1 .

- Les résultats de calcul d'optimisation géométrique de la fonctionnelle utilisée ont donné des valeurs très proches entre elles pour les longueurs et angle de liaison.
- Un écart de l'ordre 0.61 % (coefficient de corrélation $R^2=0.973$) est trouvé entre les distances de liaisons calculés (MPW1PW91) et expérimentales. Et 0.64 % est observé dans les valeurs des longueurs des liaisons calculées et observé expérimentales (coefficient de corrélation lainière $R^2=0.980$) pour le (4,6dC5MP).
- Un écart de l'ordre 1.32 % (coefficient de corrélation $R^2=0.982$) est trouvé entre les distances de liaisons calculés (MPW1PW91) et expérimentales. Et 0.91 % est observé dans les valeurs des longueurs des liaisons calculées et observé expérimentales (coefficient de corrélation lainière $R^2=0.910$) pour le (3,5dB4MPn).
- Un écart différent dans le cas de la molécule de la collidine de l'ordre 0.7% en état isolé et de 6.97% en encagement (coefficient de corrélation $R^2=0.997, 0.769$) est trouvé entre les distances de liaisons calculés (MPW1PW91) et expérimentales et (0.67% isolée, 5.14% engagée) avec un coefficient de corrélation $R^2=0.91, 0.90$ dans les valeurs des longueurs des liaisons calculées et observé expérimentales.
- Expérimentalement les structures cristallines des molécules isolées sont beaucoup plus proche de la conformation de symétrie C_1 obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base Lanl2DZ par contre la molécule engagée a une grande différence entre l'expérience et le calcul.
- Les calculs de mécanique quantique ont été entrepris en considérant un environnement une première fois d'abord harmonique puis ont été repris avec un environnement anharmonique. Après dépouillement il est trouvé que les valeurs des fréquences harmoniques calculées sont très proches des fréquences expérimentales. Dans notre travail, il ne sera pris en compte que les fréquences harmoniques.
- Les fréquences de vibration du (4,6dC5MP) et du (3,5dB4MPn) IR et Raman ont été calculées avec la DFT à l'aide de la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base Lanl2DZ.
- Les données spectroscopiques ont été caractérisées et comparées avec celles fournies par

les expériences (Raman et IR).

- Les calculs de spectroscopie IR ont permis l'identification des différents modes de vibration des différents mouvements de la molécule isolée.
- L'attribution des 33 modes du (4,6dC5MP) et des 36 modes du (3,5dB4MPn) de vibration des molécules a montré à partir des fréquences obtenues expérimentalement et des calculs théoriques des écarts importants d'où l'importance de faire des manipulations à basses températures.
- La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) et les spectres expérimentaux (température ambiante) a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.
- 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.
- Les canaux des cristaux de BrPOT sont capables d'encoder des molécules "discoïdes" aromatiques comme la 2,4,6-collidine. Les molécules hôtes sont étroitement liées au réseau hôte. Dans le cas de groupes méthyliques symétriquement entourés dans l'invité aromatique, le potentiel qui entrave le tunneling Me dépend fortement de la position à l'intérieur de l'hôte du canal et des fréquences du tunneling Me aussi. Ainsi, les 3 groupes de méthyle équivalents de la molécule isolée de la collidine ont des comportements différents dans les canaux de BrPOT comme le caméléon dans un environnement multicolore.



Conclusion Générale

STRUCTURE ET SPECTROSCOPIE (IR, RAMAN
ET NEUTRON DES MOLECULES AROMATIQUES
ENCAGEES DANS DERIVES DE TRIAZINES

Dans le cadre des recherches entreprises au laboratoire de cristallographie de l'Université frères Mentouri Constantine1 en collaboration avec l'Université de Rennes 1 sur les molécules aromatiques qui contiennent le radical méthyle soient dans le cas isolée ou bien encagée, nous nous sommes intéressés à l'examen de la structure cristalline, la conformation moléculaire et au comportement spectroscopique de certains de ces composés d'une manière comparative d'une part grâce aux méthodes de diffraction des rayons X sur les monocristaux et l'étude expérimental spectroscopique IR, Raman et neutron, et d'autre part à partir des méthodes de calcul de chimie quantique.

Etude expérimentale

Au cours de ce travail, nous avons déterminé les structures cristallines du 4, 6-dichloro-5-methylpyrimidine (4,6dC5MP) , 3, 5-dibromo-4-methylpyridine (3,5dB4MPn) et le 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante (293K) .

Les groupements méthyles des molécules de la maille élémentaire de (4,6dC5MP) et du (3,5dB4MPn), ont chacun une liaison C-H éclipsee dans le plan du cycle aromatique.

L'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacement atomique anisotropes pour chacun des produits ont conduit :

(4,6dC5MP): R= 6.8%, Rw= 17.3 % et S= 1.01 (Goodness)

(3,5dB4MPn): R= 5.11%, Rw= 12.5 % et S= 1.02 (Goodness)

(2,4,6-collidine encagée dans le BrPOT) : R= 4.36%, et Rw= 9.12% et S= 1.09 Goodness

L'expérience montre que le (4,6dC5MP) et (3,5dB4MPn) cristallise chacun dans le groupe d'espace P21/n et Pnma avec Z=4 alors que la 2.4.6-collidine cristallise dans le groupe d'espace P1 21 1 avec deux molécules par maille.

L'empilement des molécules des composés (4,6dC5MP), (3,5dB4MPn) et (2,4,6-collidine encagée dans le BrPOT) se fait suivant les axes cristallographiques les plus courts *c* , *b* et *b* .

Dans chacun de ces produits la cohésion du cristal est assurée par les forces d'interaction halogènes –halogènes qui présentent les plus courtes distances de contact dans des couches différentes et dans l'empilement moléculaire et est en partie d'origine π - π .

La structure plane de la molécule constituant l'unité asymétrique pour le (4,6dC5MP), (3,5dB4MPn) est confirmée par la diffraction des rayons X. Cette planéité vient confirmer celles des produits iso types (produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles) déjà trouvées dans la littérature.

Le radical méthyle en position ortho par rapport aux dans notre cas halogènes chlore ou brome se trouve légèrement perturbé par les interactions avec ces halogènes et ne présente aucune perturbation c'est-à-dire qu'il n'y a aucun désordre.

La collidine isolée reste désordonnée à l'intérieur de la cage hôte le BrPOT.

La cohésion moléculaire intra et inter couches est dictée par les forces de contact deux types d'interaction :

- i/ Les forces de contact des paires C-H...N formant des dimères C2—H2...N3i (Codes de symétrie: (i) - x, - y +1;- z +1) pour le (4,6dC5MP).
- Les forces de contact de type Br...N [Br3...N1ⁱ = 3.253 (7) Å ; code de symétrie : (i) x + $\frac{1}{2}$, - y + $\frac{1}{2}$, -z + $\frac{2}{3}$], et les liaisons des halogènes Br...Br [Br3...Br5ⁱⁱ = 3.6579 (15) Å ; code de symétrie : (i) x + $\frac{1}{2}$, - y + $\frac{1}{2}$, -z + $\frac{5}{2}$], formant des chaînes en zigzag.

Une analyse structurale par diffraction des rayons X ou des neutrons à basse température pourraient permettre de statuer sur la nature du désordre au niveau du méthyle en position para par rapport à l'atome d'azote.

L'analyse de la surface de Hirshfeld explique clairement l'étude des interactions intermoléculaires dans le (4,6dC5MP) (3,5dCB4MPn) et le (2,4,6-collidine encagée dans le BrPOT) à 293K, construites autour de l'unité asymétrique, qui permet d'analyser les empreintes digitales dans les environnements cristallins pour obtenir la contribution de divers contacts intermoléculaires.

Les canaux des cristaux de BrPOT sont capables d'encoder des molécules "discoïdes" aromatiques comme la 2,4,6-collidine. Les molécules hôtes sont étroitement liées au réseau hôte. Dans le cas de groupes méthyliques symétriquement entourés dans l'invité aromatique, le potentiel qui entrave le tunneling Me dépend fortement de la position à l'intérieur de l'hôte du canal et des fréquences du tunneling Me aussi. Ainsi, les 3 groupes de méthyle équivalents de la molécule isolée de collidine ont des comportements différents dans les canaux de BrPOT comme le caméléon dans un environnement multicolore.

Etude théorique

Nous avons réalisé une série de calculs en méthode DFT pour déterminer les conformations moléculaires du 4, 6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP), 3, 5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn) et le 2,4,6-tris-(bromo-phenoxy)-1,3,5-triazine (BrPOT) avec la 2,4,6-collidine.

L'ensemble des calculs a été réalisé à l'aide du programme Gaussian09 en méthode DFT avec la fonctionnelle d'échange corrélation « MPW1PW91 » et la base LanLD2DZ, bien adaptés pour donner des résultats des angles et des longueurs de liaisons pour proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la cristallographie.

La conformation moléculaire des trois composés a été calculée à partir de la fonctionnelle et la base utilisée en s'aidant du programme Gaussian en utilisant la symétrie C₁.

L'attribution des modes de vibration (33 modes pour le 4,6dC5MP et 36 modes pour le 3,5dB4MPn) de la molécule a montré à partir des fréquences obtenues expérimentalement et des calculs théoriques des écarts parfois significatifs d'où l'importance de faire des manipulations à basses températures.

Il est quand même important de signaler que les calculs ont trouvé trois fréquences imaginaires dans le cas de la collidine encagée, ce qui traduit son état instable dans cet environnement ou le choix d'une autre fonctionnelle et/ou une autre base.

Spectroscopie :

- ✓ La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) et les spectres expérimentaux (température ambiante) a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.
- ✓ Les données spectroscopiques ont été caractérisées et comparées avec celles fournies par l'expérience (Raman et IR).
- ✓ A partir des spectres IR et Raman expérimentaux, nous avons étudié les modes de vibration interne et retrouvé de manière générale les fréquences calculées avec des écarts de quelques cm⁻¹.

- ✓ Nos calculs sur les composés azotés ont montré que la théorie de la fonctionnelle de la densité permet de faire une bonne suggestion sur le domaine de fréquences avec des intensités raisonnables IR et Raman.
- ✓ Ainsi, dans le cas des activités Raman similaires, l'intensité d'un mode de vibration dans le plan est plus grande dans le spectre représenté en polarisation parallèle, tandis qu'une vibration hors du plan est plus intense dans le spectre représenté en polarisation perpendiculaire.

Perspectives :

- Des mesures à basses températures sur ces produits et des produits isotypes à partir de la diffraction des neutrons sont nécessaires pour mieux statuer sur le comportement du radical méthyle.
- Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques cm^{-1} dans la mesure des fréquences des (4,6dC5MP) (3,5dB4MPn) et la 2,4,6-collidine encagée dans le BrPOT sont acceptables comparés à ce qui est généralement admis dans la littérature. Ces écarts peuvent être améliorés si des enregistrements sont faits à la basse température.
- Des mesures de l'activité biologique ainsi et études spectroscopiques Uv-visible pour terminer le gap de transition.



Références bibliographiques

- [1] - T.G. Kraljevic, S. Krištafor, L. Šuman, M. Kralj, S.M. Ametamey, M. Cetina, S.R. Malic, *Bioorg. Med. Chem.* 18 (2010) 2704–2712.
- [2] - M. Prager, W. I. F. David, and R. M. Ibberson, *J. Chem. Phys.* **98**, 5653~1993.
- [3] - E. Jaramillo and S. M. Auerbach, *J. Phys. Chem. B* **103**, 9589 ~1999.
- [4] - S. Belaidi, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2002.
- [5] - J. Acar, *La recherche*, 1998, 314, 50.
- [6] - Khalid Houmada. Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2007. Français. <tel-00345420>.
- [7] - G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64**, 112–122 (2008).
- [8] - J.R. Carruthers, D. Watkin, *Acta Cryst. A* **35**, 698 (1979).
- [9] - P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, R. I. Cooper, K. Prout, et D. J. Watkin, *J. Appl. Cryst.* **36**, 1487. (2003).
- [10] - Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. Academic Press.
- [11] - Sheldrick, G. M. (1997a). SHELXS97: Programs for crystal *J. Appl. Cryst.* **36**, 1103.
- [12] - Nardelli, M. (1999). *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 563-571.
- [13] - Orpen, A. G. (1980) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2509.
- [14] - J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45**, 849-854. (2012).
- [15] - C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, et J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39**, 453-457 (2006).
- [16] - A. L. Spek, *Acta Cryst. D* **65**, 148-155 (2009).
- [17] - D.J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P.W. Betteridge, R.I. Cooper, (CRYSTALS).
- [18] - J. M. Hollas. *Spectroscopie*. Dunod. Paris, (2003).
- [19] - Y.N. Panchenko, *J. Mol. Struct.* **567**, 217 (2001).
- [20] - Y.N. Panchenko, G.R. De Mare, *J. Mol. Struct.* **611**, 147 (2002).
- [21] - M. Prager, A. Heidemann, *Chem. Rev.* **97**, 2933 (1997).
- [22] - C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature*. **121**(1928) 501-502.
- [23] - C. V. Raman, *Nobel Lectures, Physics 1922-1941* (1930) 267-275.
- [24] - G. Landsberg, L. Mandelstram, *Naturwissenschaften*. **16** (1928) 772.
- [25] - G. Landsberg, L. Mandelstram, *Naturwissenschaften*. **16** (1928) 557-558.
- [26] - L. Brillouin, *Annales de Physique.*, **17** (1922) 88-122.
- [27] - A. Smekal, *Naturwissenschaften.*, **11**(1923) 873-875.

- [28] - J. Cabannes, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.*, 186 (1928) 1201-1202.
- [29] - Y. Rocard, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.*, 186 (1928) 1107-1109.
- [30] - C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Proceeding of the Royal Society of London*, A122 (1929) 23- 35.
- [31] - L. Van Hove. Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles. *Phys. Rev.* 95 (1954) 249.
- [32] - W. Press, *Single particle Rotations in Molecular Crystals*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, New york, (1981).
- [33] - D. Liotta, *Advances in Molecular Modeling*, 1, Ed. JAI Press, 1988.
- [34] - J. Debord, *Introduction à la modélisation moléculaire*, 2004, 37-41.
- [35] - W. Paulus, J. Meinel, 'Neutrons et matériaux', Trégastel, France (2003).
- [36] - C.T. Prewitt, 'FORTRAN IV Full-Matrix: Crystallographic Least-Squares Program, SFLS-5' (1966).
- [37] - M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84, (1927).
- [38] - D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 426.
- [39] - P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, B136 864(1964).
- [40] - Fermi, R. (1911). *Accad. Lincei.* 6, 602.
- [41] - Thomas, L. H. (1911). *Proc, Camb, Phil, Soc.* 23, 542.
- [42] - Hohenberg, P. & Kohn, W. (1914). *Phys. Rev. B.* 136, 864.
- [43] - R. G. Parr, W. Yang, *The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, (1989).
- [44] - R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer, Berlin, (1990).
- [45] - M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 76 6062(1979).
- [46] - E. H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.*, 24 243(1983).
- [47] - P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frish. *J. Phys. Chem.*, 98:11623, (1994).
- [48] - F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, (2007).
- [49] - Hirshfeld, F. L. (1977). *TheoreticaChimicaActa.* 44, 129-138.
- [50] - M.A. Spackman, P.G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 267 ,215-220: A novel definition of a molecule in a crystal.
- [51] - J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, *ActaCryst. B*, 2004, 60 ,627-668: Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals.
- [52] - McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2007). *Chemical Communications.* 3814-3816.
- [53] - Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J., Spackman,

- M. A. & Wilson, C. C. (2007). *Cryst. Eng. Comm.* 9, 648-652.
- [54] - Spackman, M. A. & McKinnon, J. J. (2002). *Cryst. Eng. Comm.* 4, 378-392.
- [55] - A.Direm, Thèse de doctorat en science Université Mentouri Constantine, 2016.
- [56] - E. G. Cox, D. W. Cruickshank & J. A. Smith, *Proc. Roy. Soc. London*, A274, 121 (1958).
- [57] - G. E. Bacon, N. A. Curray & S.A. Wilson, *PROC. Roy. Soc London*, A279, 98 (1964).
- [58] - K. Lonsdalz, *Proc. , Roy. , Soc. , London*, A123 , 494 (1929).
- [59] - L.Pauling & L. O. Brockway, *T.Amer.chem.soc.*,59,1223 (1937).
- [60] - L. O. Brockway & J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*,n 1324 (1939).
- [61] - A. Tulinsky & J. G. White, *Acta. Cryst. ,* 11, 15-25 (1958).
- [62] - W. C. Hamilton, J. X. Edmons, A. Tippe & J. J. Rush, *Discuss. Faraday Soc.*, 48, 192-204 (1969).
- [63] - K. Lonsdale, *Proc. ROY. Soc*, A133, 536 (1931).
- [64] - Mémoire de Magister de N.Hamdouni, univ.mentouri Constantine (2008).
- [65] - Mémoire de Magister de O.Brihi, univ.mentouri Constantine (2008).
- [66] - Thèse de doctorat d'état de J. C. Messenger université Rennes 1 (1976).
- [67] - Damay, F., et al. (2006). "Synchrotron and neutron diffraction study of 4-methylpyridine-N-oxide at low temperature." *Acta Crystallographica Section B* 62(4): 627-633.
- [68] - Ng, S. (2010). "2-Chloro-3-nitropyridine." *Acta Crystallographica Section E* 66(5): o1020.
- [69] - Gümüş, H. P., et al. (2014). "Quantum chemical calculations on the geometrical, conformational, spectroscopic and nonlinear optical parameters of 5-(2-Chloroethyl)-2,4-dichloro-6-methylpyrimidine." *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 129(Supplement C): 219-226.
- [70] - Broder, C. K., et al. (2000). "Halogen trimer synthons in crystal engineering: low-temperature X-ray and neutron diffraction study of the 1:1 complex of 2,4,6-tris(4-chlorophenoxy)-1,3,5-triazine with tribromobenzene." *ActaCrystallographica Section B* 56(6): 1080-1084.
- [71] - A.Donimicano, A.Vaciago et C.Coulson, *Acta Cryst.* B31, 221(1975).
- [72] - Wolff, S. K., Grimwood, D. J.,McKinnon, J. J. Turner,M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. *CrystalExplorer, Version 3.0.University of Western Australia.* (2012).
- [73] - (a)R.H. Blessing, *Cryst. Rev* 1, 3-58 (1987). (b) R. H. Blessing and D. A. Langs, *J.Appl. Crystallogr*, 20, 427-428 (1987).
- [74] - M. C Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L Cascarano, C .Giacovazzo, G. Polidori, et R. J. Spagna, *Appl. Cryst.* 36, 1103 (2003).
- [75] - Sheldrick, G. M. (2015). *ActaCryst.* C71, 3–8.
- [76] - C. F Macrae, P. R Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P Shields, R Taylor, M. Towler,

- et J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* 39, 453-457(2006).
- [77] - D.J.Watkin, C.K.Prout, J.R.Carruthers, P.W.Betteridge,R.I.Cooper, (CRYSTALS).
- [78] - Spackman, M. A., McKinnon, J. J. &Jayatilaka, D.*CrystEngComm*, 10, 377– 388. (2008).
- [79] - Origin, Microsoft Software, INS One RounthousePalseNothempton 1110160 USA.
- [80] - A.C. Larson, 'Crystallographic Computing', Ed. Ahmed, F. R. Munksgaard, Copenhagen, 291 (1970).
- [81] - O.Hernandez, A.Cousson, M.plazanet, M.Nierlich.,J.Meinnel., *Acta. Cryst.* C59 (58) 445-450 (2002).
- [82] - 2,4,6-collidine A. D. Bond and J. E. Davies (*Acta Cryst.* (2001). E57, o1141-o1142).
- [83] - C. Broder, J. Howard, D. Keen, C. Wilson, F. Allen, R. Jetti, A. Nangia, G. Desiraju. *Acta Cryst.*, B56, 1080-1084 (2000).
- [84] - M. J. Frisch, G. W. Trucks, J. R. Cheesman, *Recent Developments AndApplications*, Elsevier Science, 679 (1996).
- [85] - D. J. Brown, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 14, Pergamon Press, Oxford, UK, 1984, edited by A. R. Katritzkyand C. W. Rees. 28.
- [86] - R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, vol. 6, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1957. 29.
- [87] - P. Y. Bruice, *Organic Chemistry*, Pearson Education, Singapore, 3rd edition, 2007.
- [88] - R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University, New York, (1989).
- [89] - J. K. Labanowski and J. W. Chemistry, Springer. Verlag New York, (1991).
- [90] - C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, 37: 785, (1988). [5] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University, New York, (1989).
- [91] - W. Gaussview, AE. Frisch, A.B. Nielsen, A.J. Holder, Gaussian Inc., Cernegie Office Park, Building 6, Pittsburg, PA 15106, USA.
- [92] - J. Meinnel, M. Mani, A. Cousson, F. Boudjada, W. Paulus, M. Johnson, *Chem. Phys.*
- [93] - Alefeld, A.Kollmar, B. A. Dasannacharya, *J. Chem. Phys.* 63, No. 10 (1975) 4415-4417.
- [94] - W.Press; *Single Particle Rotation in Molecular Crystals*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol 92, Springer Berlin, 1981.
- [95] - D.Cavagnat;*JChim. Phys.* 82 (1985) 239-248.
- [96] - S.Clough, A.Heidemann, A.J.Horsewill, J.P.Lewis and M.N.J.Paley. *J.Phys.*,1981,C 14,L 525.

- [96] - B.Alefeld, I.Anderson, A.Heidemmann, A.MagerletS.Trevino. J.Chem.Phys, 1982, **76**,2758.
- [97] - D.Cavagnat, J.Lascombe, J.C.Lassegues, A.Horsewill, A.HeidemmannetJ.B.Suck. J.Phys. 1984, **45**, 67.
- [98] - J. Meinnel, W. Häusler, M. Mani, M. Tazi, M. Nusimovici, M. Sanquer, B. Wyncke, A. Heidemann, C.J. Carlile, J. Tomkinson et B. Hennion, Physica B 180&181(1992) 711-713.
- [99] - J. Meinnel, M. Mani, M. Nusimovici, C.J. Carlile, B. Hennion, R.Carrié, B. Wyncke, M. Sanquer, et F.Tonnard, Physica B 202(1994) 293-301.
- [100] - M. Prager et A. Heidemann. Chem.Rev, 97, 2933-2966 (1997).
- [101] - C.Walter Hamilton. Faraday discussion 327-10-11 L.B. 1969 (096908).
- [102] - J. Meinnel, B. Hennion, M. Mani, B. Wyncke, C.J. Carlile, Physica B 213&214(1995) 649-651.

Résumé

Structure et spectroscopie (IR, Raman et neutron) des molécules aromatiques engagées dans des dérivés de triazines

Notre travail de thèse a été dédié systématiquement à d'étendre des observations récentes indiquant que la conformation moléculaire et certains modes de vibration du 4,6-dichloro-5-méthylpyrimidine (4,6dC5MP), le 3,5-dibromo-4-méthylpyridine (3,5dB4MPn) et le 2,4,6-Collidine engagée dans le BrPOT à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante.

L'analyse de la surface de Hirshfeld est générée par le programme Crystal Explorer, elle fournit des informations sur les interactions existantes dans la structure des deux produits et aide à visionner et à comprendre son empilement cristallin

Parallèlement à l'étude expérimentale, nous avons fait des calculs théoriques de la conformation de la molécule isolée en utilisant les méthodes de la DFT (Density Functional Theory) très connues par leur précision et des modes normaux de vibration.

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par (DFT) avec la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ ont conduit à des résultats similaires dans les angles et longueurs de liaison par rapport à l'expérience.

Les calculs théoriques de spectroscopie ont permis l'identification des différents modes de vibration de la molécule.

La technique de la diffusion inélastique des neutrons (INS) a été utilisée pour étudier l'effet tunnel du groupement méthyle du collidine engagée, des éclatements tunnels sont mesurés. Ces valeurs correspondent au potentiel gêneur.

Mots clés : diffraction des rayons X, DFT, spectroscopie IR, Raman, effet tunnel, INS.

Abstract

Structure and spectroscopy (IR, Raman and neutron) of aromatic molecules engaged in triazine derivatives

Our thesis was dedicated to systematically extend recent observations indicating that the molecular conformation and certain modes of vibration of the 4,6-dichloro-5-methylpyrimidine (4,6dC5MP), 3,5-dibromo-4-methylpyridine (3,5dB4MPn) and 2,4,6-Collidine engaged in the BrPOT from X-ray diffraction at ambient temperature.

Hirschfield's surface analysis is generated through the Crystal Explorer program, providing information on the existing interactions in the structure of both products and helping to view and understand its crystalline stack.

In parallel to the experimental study, we made theoretical calculations of the conformation of the single molecule using the methods of the DFT (Density Functional Theory) well known for their precision and normal modes of vibration.

The results of calculation of quantum mechanics made by (DFT) with the functional MPW1PW91 and Lanl2DZ base led to similar results in the angles and bond lengths in relation to the experiment.

The theoretical calculations of spectroscopy allowed the identification of the different modes of vibration of the molecule.

The inelastic neutron scattering (INS) technique was used to study the tunneling effect of the methyl group of collidine engaged, and tunnel burstings were measured. These values correspond to the generator potential.

Key words: X-ray diffraction, DFT, IR spectroscopy, tunneling, INS.

ملخص

البنية والتحليل الطيفي (IR ، Raman النيوترون) للجزيئات العطرية المتداولة في مشتقات تريازين

تم تكريس عمل هذه الأطروحة بشكل منتظم لتوسيع الملاحظات الأخيرة للتشكل الجزيئي وبعض أنماط الاهتزاز لكل من المركبات التالية: 4،6-ثنائي كلورو-5-ميثيلبيريميدين (3.54,6) dC5MP-ديبرومو-4-ميثيلبيريميدين (dB4MPn3,5) و 2،4،6-كوليدين في نظام BrPot بالطريقة التجريبية (الأشعة السينية) عند درجة حرارة منخفضة وحرارة الغرفة، وكذلك الدراسة الطيفية. ومقارنة هذه النتائج مع النتائج النظرية باستعمال المحاكاة بطريقة نظرية دالية الكثافة DFT.

يتم إنشاء تحليل Hirshfeld السطحي الثلاثي الأبعاد باستخدام Crystal Explorer ، لفهم التفاعلات الموجودة بين جزيئات كل مركب التي تضمن تماسكها البلوري.

الحسابات النظرية لتشكيل الجزيء المعزول باستخدام (نظرية الكثافة الوظيفية) DFT ، المعروفة جيدا عن دقتها. ومن ثم حساب ترددات الاهتزازات، شدة الأشعة ما تحت الحمراء، ونشاطات ريمان كانت قريبة مع النتائج التجريبية حيث أن الوظيفي MPW1PW91 والقاعدة Lanl2DZ أعطت نتائج مماثلة في الزوايا وأطوال السندات مقارنة بالتجربة. الحسابات النظرية للقياس الطيفي سمحت بتحديد أنماط الاهتزاز للجزيئات المختلفة.

أيضا تم استخدام تقنية تشتيت النيوترون غير المرين (INS) لدراسة التأثير النفي لمجموعة الميثيل من الكوليدين المغطى، وتم قياس تأثير النفق. هذه القيم تتوافق مع إمكانات التداخل.

الكلمات المفتاحية : انتشار الأشعة السينية DFT، طيف الأشعة تحت الحمراء ، رامن ، تأثير النفق ، INS.