

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

UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:

Série:

THESE

Présentée pour obtenir

le diplôme de Doctorat d'état en physique

Option : Cristallographie

**STRUCTURES ET PROPRIETES  
SPECTROSCOPIQUES DE STYRENES ET BENZENES  
POLYSUBSTITUES**

PAR

*LAMINE HAMDELLOU*

Devant le jury :

Président :	H. Merazig	Prof. Université Mentouri – Constantine
Rapporteur :	J. Meinnel	Prof. Université Rennes1 – Rennes
Co-rapporteur	A. Djemel	Prof. Université Mentouri – Constantine
Examineurs :	N. Benali-Cherif	Prof. Université Khenchela – Khenchela
	A. Boucekkine	Prof Université Rennes1 – Rennes
	A. Boudjada	M.C. Université Mentouri – Constantine

Soutenue le : 20 / 06 / 2007

La majorité de ce travail a été réalisé dans le laboratoire de SCIENCES CHIMIQUES DE RENNES (UMR 6226 CNRS). Je remercie son directeur, le Professeur J. Y. Saillard d'avoir voulu m'y accueillir.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude à monsieur le Professeur J. Meinel 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.

Je suis très reconnaissant aussi à monsieur le Professeur A. Djemel pour le soutien et l'aide absolus qu'il m'a toujours accordé.

Le Professeur H. Merazig m'a fait l'honneur de présider le jury, les Professeurs A. Boucekkine, N. Benali-Cherif et le docteur A. Boudjada l'honneur de juger ce travail. Je les remercie tous bien vivement.

Je dois beaucoup au docteur O. Hernandez pour sa collaboration scientifique et son aide très considérable. Qu'il reçoit ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je suis très reconnaissant à Mme le docteur M. Le-floch pour son engagement dans le travail de RMN et le grand intérêt qu'elle a attribué.

Je suis très reconnaissant au professeur A. Boucekkine pour son aide fructueux dans les calculs de DFT.

Je remercie aussi :

Le docteur T. Roisnel pour la qualité des données de diffraction R.X et le docteur L. Pakin pour la synthèse de deux produits.

La docteure Anja Lose responsable des diffractomètres à monocristal du Kerforschertzentrum à Jülich (Allemagne) pour les mesures de diffraction neutronique sur DAMNS.

Le docteur Kevin Knight pour les mesures de diffraction neutronique du DBM sur le diffractomètre à poudre HRPD au centre ISIS à Didcot (U.K.).

Je ne peux oublier ma mère et les autres membres de ma famille pour leur patience et encouragement qui m'ont accompagné dans ce travail et jusqu'à sa fin.

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>3</b>
<b>1. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.....</b>	<b>10</b>
1.1 INTRODUCTION .....	10
1.2 METHODES .....	11
1.2.1 Modèles de Hartree et Hartree-Fock.....	12
1.2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT).....	14
<b>2. 4-DIMETHYLAMINO-B-NITROSTYRENE (DANS) : R<sub>2</sub>=H.....</b>	<b>20</b>
2.1 SYNTHÈSE ET CRISTALLISATION .....	20
2.2 DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE DANS A 100 K .....	20
2.2.1 Données expérimentales.....	20
2.2.3 Comparaison entre la conformation moléculaire déterminée par RX à 100 K et calculée par DFT.....	25
2.2.4 Empilement des molécules dans le cristal.....	27
2.3 CONCLUSION.....	29
<b>3. 4-DIMETHYLAMINO-B-ETHYLE-B-NITROSTYRENE (DAENS): R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.....</b>	<b>30</b>
3.1 SYNTHÈSE ET CRISTALLISATION .....	30
3.2 DONNEES EXPERIMENTALES .....	30
3.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	32
3.3.1 Conformation moléculaire.....	32
3.3.2 Empilement des molécules dans le cristal .....	35
3.4 CONCLUSION.....	36
<b>4. DERIVES DU B-METHYLE-B-NITROSTYRENE : R= CH<sub>3</sub> .....</b>	<b>37</b>
4.1 INTRODUCTION.....	37
4.2 4-DIMETHYLAMINO-B-METHYLE-B-NITROSTYRENE (DAMNS).....	38
4.2.1 Synthèse et Cristallisation.....	38
4.2.2 Données expérimentales .....	38
4.2.3 Résultats et discussion .....	40
4.2.3.1 Conformation moléculaire et empilement cristallin.....	40
4.3 4-METHYLE-B-METHYLE-B-NITROSTYRENE (MMNS).....	45
4.3.1 Synthèse et cristallisation.....	45
4.3.2 Données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline à 100 K.....	46
4.3.3 Description et discussion de la structure cristalline.....	48
4.3.4 Influence de l'affinement des hydrogènes des méthyles sur la conformation moléculaire .....	56
4.3.4.1 Orientation du β-méthyle.....	58
4.3.4.2 Orientation du 4-méthyle.....	59
4.4 4-CYANO-B-METHYLE-B-NITROSTYRENE (CMNS).....	63
4.4.1 Synthèse et cristallisation.....	63
4.4.2 Données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline à 100 K.....	64
4.4.3 Description et discussion de la structure cristalline.....	65
4.5 DISCUSSION DETAILLEE DES RESULTATS DES CALCULS DE LA DFT : .....	71
4.6 CONCLUSION .....	79

<b>5. ETUDE DU DESORDRE DE DANS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....</b>	<b>80</b>
5.1 INTRODUCTION .....	80
5.2 DONNEES EXPERIMENTALES .....	82
5.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	86
5.3.1 Structure du DANS sans tenir compte du désordre.....	87
5.3.2 Structure désordonnée de DANS en fonction de la température.....	89
5.3.3 Type de désordre dans le DANS.....	90
5.4 CONCLUSION .....	93
<b>6. SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE .....</b>	<b>94</b>
6.1 PRINCIPES THEORIQUES : .....	94
6.1.1 Interaction Zeeman .....	94
6.1.2 Interaction dipolaire.....	95
6.1.3 Déplacement chimique .....	96
6.2 METHODES EXPERIMENTALES .....	99
6.2.1 Acquisition du signal .....	99
6.2.2 Rotation à l'angle magique.....	100
6.2.3 Polarisation croisée, transfert d'aimantation .....	101
6.3 DEPLACEMENTS CHIMIQUES <sup>13</sup> C DANS LES BENZENES SUBSTITUES .....	103
6.4 APPLICATION DE LA REGLE D'ADDITIVITE AUX DEPLACEMENTS Δ <sub>C</sub> DES B-NITROSTYRENES .....	104
6.5 RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	106
6.5.1 Spectres RMN du liquide .....	106
6.5.2 Spectres RMN du solide.....	106
6.6 ATTRIBUTIONS SPECTRALES .....	111
6.7 DISCUSSIONS ET INTERPRETATIONS DES RESULTATS.....	112
6.7.1 RMN du liquide.....	112
6.7.2 RMN du solide.....	119
6.7.2.1 Conjugaison moléculaire et déplacements chimiques.....	119
6.7.2.2 Interaction quadripolaire du noyau <sup>14</sup> N .....	121
6.7.3 Résultats des calculs de la DFT.....	124
6.8 CONCLUSION .....	127
<b>7. ESSAI DE DETERMINATION DE LA STRUCTURE DESORDONNEE DE 1,3,5-TRIBROMO-2,4,6-TRIMETHYLBENZENE PAR LA DIFFRACTION DE POUDDRE A HAUTE RESOLUTION .....</b>	<b>128</b>
7.1 INTRODUCTION .....	128
7.2 COLLECTE DES DONNEES .....	131
7.3 STRUCTURE ET AFFINEMENT DE LA PHASE HAUTE TEMPERATURE .....	132
7.4 CONCLUSION .....	139
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>140</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>144</b>

# Introduction

Les composés organiques présentent des propriétés spéciales qui sont dues à la versatilité de l'atome de carbone capable de s'engager dans une variété de types de liaisons -stables par hybridation- soit entre les atomes de carbone soit avec les atomes d'autres éléments. Dans les molécules organiques on trouve notamment deux types d'orbitales avec des propriétés différentes: les orbitales  $\sigma$  et les orbitales  $\pi$ . Elles se distinguent par leurs symétries par rapport à l'axe X internucléaire, les orbitales  $\sigma$  ont une symétrie axiale autour de X alors que les orbitales  $\pi$  ont un plan nodal contenant X. Les orbitales  $\pi$  recouvrent moins que les orbitales  $\sigma$  et forment des liaisons plus faibles et plus facilement polarisables.

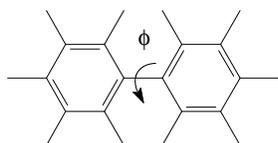
Dans certaines classes de molécules les électrons  $\pi$  au lieu d'être localisés sur des liaisons indépendantes, sont en réalité complètement délocalisés dans le sens où les orbitales qu'ils occupent ne sont pas associées avec une paire de noyaux particulière, mais s'étendent sur toute la molécule. Cette délocalisation électronique connue sous le nom de conjugaison moléculaire des liaisons multiples se traduit en général par une stabilité du système, elle apparaît comme cause de planéité des molécules conjuguées bien qu'elle puisse être contrariée par d'autres facteurs tel que l'encombrement stérique. Les électrons qui y participent peuvent se déplacer sur des distances importantes sous l'influence de faibles perturbations. En conséquence, lorsqu'un groupement d'atomes est substitué dans ce type de molécule, il se produit un changement de distribution des charges électroniques qui peut entraîner des conséquences importantes sur les propriétés (optiques, électriques, magnétiques...) de la molécule. L'extension de la redistribution des charges électroniques est caractérisée par le moment dipolaire et la facilité avec laquelle elle se fait par les polarisabilités optiques. Les propriétés principales des molécules conjuguées ont été bien décrites (Heilbronner et Bock, 1970) [1] en utilisant le modèle simple de Hückel [2] et il a été montré que les niveaux d'énergies pour une longue chaîne constituée d'une alternance de liaisons simples et doubles sont très rapprochés et forment un quasi-continuum, exactement comme dans le cas des solides. L'augmentation du recouvrement par les électrons  $\pi$  raccourcit les liaisons C—C, donne plus de stabilité à la structure plane et l'énergie de la première bande d'absorption  $\pi \rightarrow \pi^*$  décroît très rapidement avec la longueur de la chaîne. Un phénomène analogue s'observe lorsque des cycles aromatiques sont reliés entre eux par des liaisons simples: cas du biphenyl, du paraterphenyl.... ou par des groupements vinyl, azo....cas du trans-azobenzène, du trans-stilbène.... Avant d'aborder la présentation des dérivés du styrène qui ont fait l'objet de nos recherches, nous allons présenter quelques propriétés communes aux systèmes à liaisons « alternées » cités précédemment. D'une part la présence des électrons  $\pi$  tend à favoriser la planéité de l'ensemble de la molécule, d'autre part les interactions stériques

peuvent contrecarrer cette action grâce à la rotation aisée autour des liaisons simples  $\text{—C—C—}$ .

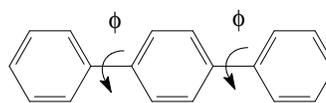
La forme de la fonction du potentiel de torsion  $\text{—C—C—}$  qui s'ajuste le mieux avec les données expérimentales de spectroscopie peut s'écrire :

$$V = \frac{1}{2} [V_2(1 - \cos 2\Phi) + V_4(1 - \cos 4\Phi)]$$

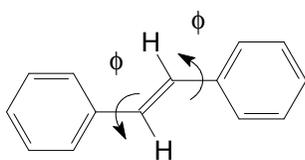
Ce potentiel est dominé par le terme  $V_2$ , l'énergie minimale obtenue pour  $\Phi = 0$  correspond à la conjugaison maximale des électrons  $\pi$  et l'énergie maximale pour  $\Phi = \pi/2$  lorsque il n'y a plus de conjugaison. L'effet d'un terme  $V_4$  élevé laisse le minimum de la fonction du potentiel beaucoup plus plat (anharmonique) que lorsqu'on a le terme  $V_2$  tout seul. Ce type de potentiel présentant une large anharmonicité pour des oscillations de basse fréquence et caractérise bien les mouvements de grande amplitude dans les molécules flexibles.



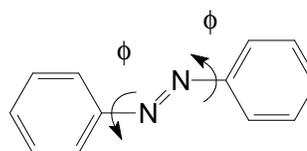
Biphényl



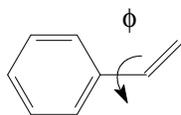
p-Terphényl



t-Stilbène



t-Azobenzène



Styrène

Parmi les molécules conjuguées connues par leur flexibilité, présentons d'abord le biphenyl composé de deux cycles connectés par une simple liaison  $\text{C—C}$  autour de laquelle apparaît une torsion  $\Phi$ . Sa conformation est déterminée par deux facteurs compétitifs : l'effet des électrons  $\pi$  qui favorise la coplanarité des cycles phenyles et les contacts entre les atomes d'hydrogène

en positions ortho qui forment des distances de van der Waals H...H inhabituellement courtes. Dans la phase gazeuse la molécule est non plane avec une torsion de  $45^\circ$  [3], tandis que dans le cristal à température ambiante la molécule adopte, en moyenne, une forme parfaitement plane à cause de sa position localisée sur le centre de symétrie du groupe  $P2_1/c$  [4-6]. A basse température, deux phases II et III apparaissent à 42 et 17 K. Pour la phase haute température II, la molécule n'est plus plane mais tordue avec  $\sim 10^\circ$  [7-8]. La structure de la phase III est modulée avec un changement périodique de l'angle de torsion atteignant son amplitude maximale pour  $11^\circ$  [9-11]. Le trans-stilbène et le trans-azobenzène cristallisent suivant deux structures isomorphes avec deux sites cristallographiques dans la maille unitaire indépendants et occupés par deux molécules non équivalentes. Les molécules dans le cristal ne sont pas planes, les angles de torsion  $\Phi$  sont entre  $7 - 17^\circ$  pour le trans-azobenzène [12] et  $3 - 6^\circ$  pour le trans-stilbène [13]. Depuis trois décennies, on admettait que la conformation de la molécule du trans-azobenzène (déterminée en phase gazeuse par diffraction des électrons) correspondait à une molécule tordue de  $\sim 30^\circ$  [14]. En 2001, par la même méthode Tsuji & *al.* ont trouvé au contraire qu'elle est plane, la fonction du potentiel de torsion étant décrite par les termes  $V_2 = 1.7$  (6) kcal.mol<sup>-1</sup> (142 cm<sup>-1</sup>) et  $V_4 = 0.6$  (13) kcal.mol<sup>-1</sup> (50 cm<sup>-1</sup>) [15]. L'optimisation de sa structure moléculaire par les méthodes de DFT montre qu'elle possède une symétrie  $C_i$  avec une faible distorsion de la planéité [16]. La structure du trans-stilbène a été aussi étudiée à l'état gazeux à 280°C et 190°C [17] et un angle de  $\sim 31^\circ$  pour  $\Phi$  a été proposé. A partir de la comparaison des intensités du spectre Raman calculé avec le spectre observé en solution, Furuya & *al.* [18] ont montré que la molécule du trans-stilbène en solution est non plane et l'angle de torsion  $\Phi$  a été estimé entre  $8 - 12^\circ$ . Le mode de la torsion en opposition de phase des deux liaisons C—C<sub>ph</sub> entre les cycles et le groupe éthylénique a été analysé dans le spectre dispersé de la fluorescence des niveaux excités de la molécule (fluorescence excitation spectrum) et les niveaux observés ont permis d'obtenir le potentiel de torsion de l'état fondamental en fonction de  $\Phi$ . Le potentiel est anharmonique avec un fond très plat [19]. L'amplitude de la torsion est large de  $\sim 20^\circ$  et sa fréquence fondamentale est de 8 cm<sup>-1</sup> seulement [19-21]. Ces résultats montrent que la molécule du trans-stilbène est très flexible dans son état fondamental. Le mode de torsion dans son état excité à une fréquence de 48 cm<sup>-1</sup> et son potentiel est tout à fait harmonique [22]. L'augmentation notable de la fréquence de vibration par le passage de l'état fondamental à l'état excité indique une forte augmentation de la conjugaison des électrons  $\pi$  au moment de l'excitation électronique. Une forte conjugaison  $\pi$  à l'état excité a été aussi trouvée pour les molécules de biphenyl [23] et p-terphenyl [24] très flexibles. Elles deviennent planes à l'état excité ( $\pi, \pi^*$ ).

Il est bien connu que les molécules conjuguées ont en général un effet d'optique non linéaire beaucoup plus important que celui des molécules non conjuguées, indiquant une contribution dominante des électrons  $\pi$  délocalisés. L'asymétrie de la délocalisation du système d'électrons

$\pi$  est responsable du moment dipolaire induit et de l'hyperpolarisabilité du second ordre  $\beta$ . Pour une molécule conjuguée substituée X—M, la majeure partie de l'hyperpolarisabilité quadratique  $\beta_{X-M}$  est attribuée à la distorsion du système conjuguée de la molécule M par le substituant X. La présence d'un donneur et d'un accepteur sur les extrémités de la molécule aboutit à une contribution additionnelle due au transfert de charge intramoléculaire. Cette contribution dépend surtout de la force de l'interaction entre les substituants. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été réalisées sur un nombre de molécules conjuguées substituées par des groupes donneurs et accepteurs dans le but d'établir un rapport entre la longueur du système non saturé, la planéité de la molécule substituée, la force de l'interaction entre les substituants et les propriétés de non linéarité optiques des molécules [25-30]. Les résultats ont révélés que des effets de non linéarité optique du second ordre très intéressants sont obtenus avec des molécules relativement longues contenant des groupes donneurs et accepteurs très forts. Pour les molécules très flexibles des composés : trans-stilbène, styrène et biphenyl, les meilleures réponses mesurées à partir des solutions diluées ont été observées dans le cas du groupe donneur diméthylamino ( $\text{Me}_2\text{N}$ ) et le groupe accepteur nitro ( $\text{NO}_2$ ). La force de l'interaction entre ces substituants est aussi confirmée par la valeur du moment dipolaire qui passe de moins de 0.3 D pour le styrène [31-32] à plus de 8 D dans le cas de 4-diméthylamino- $\beta$ -nitrostyrène (DANS) [33].

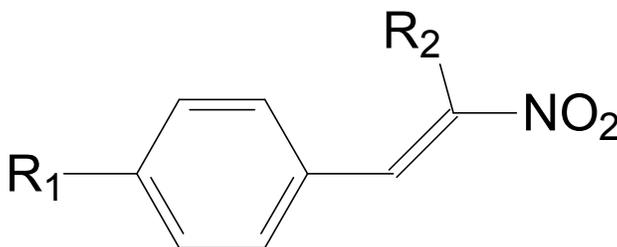
Hyperpolarisabilité quadratique  $\beta$  mesurée en solution par la méthode EFISH/THG (electric field induced second-harmonic and third-harmonic generation) pour des molécules de 4,4'-trans-stilbène, 4, $\beta$ -styrène et 4,4'-biphenyl disubstituées (d'après Cheng & al. ) [28-29]

Donneur (4)	Accepteur (4' ou $\beta$ )	solvant	$\beta \times 10^{-30}$ (esu) <b>Trans-stilbène</b>	solvant	$\beta \times 10^{-30}$ (esu) <b>Styrène</b>	solvant	$\beta \times 10^{-30}$ (esu) <b>Biphenyl</b>
H	H	$\text{CHCl}_3$	0.0		—	p-dioxane	0.0
H	$\text{NO}_2$	p-dioxane	11	$\text{CHCl}_3$	8.0	p-dioxane	4.0
$\text{NMe}_2$	H	p-dioxane	10		—		—
$\text{NMe}_2$	$\text{NO}_2$	$\text{CHCl}_3$	73	$\text{CHCl}_3$	50	$\text{CHCl}_3$	50
OMe	$\text{NO}_2$	p-dioxane	28	$\text{CHCl}_3$	17	p-dioxane	9.2

Dans le cas d'une substitution multiple par des substituants à faible interaction, leurs effets sur la molécule conjuguée n'interfèrent que faiblement et la perturbation induite est approximativement additive, mais dans le cas où l'interaction entre les substituants est forte (l'un très donneur et l'autre très accepteur, placés en position para) elle donne une contribution en plus due à l'interaction entre les substituants qui se manifeste par le transfert d'une quantité de charge  $\Delta q$  du donneur vers l'accepteur par l'intermédiaire des états  $\pi$  de la

molécule conjuguée. Cet effet de transfert de charge renforce la géométrie plane de la molécule par l'augmentation du recouvrement de ses électrons  $\pi$ .

Ainsi les styrènes polysubstitués nous étaient donc apparus comme des systèmes moléculaires de choix pour l'étude de la conformation moléculaire et éventuellement de l'influence des substituants sur la géométrie moléculaire et spécialement la planéité. La substitution par le groupe donneur  $\text{Me}_2\text{N}$  et le groupe accepteur  $\text{NO}_2$  a été choisie pour diminuer le plus possible la flexibilité du styrène en augmentant la conjugaison électronique avec l'interaction la plus forte observée entre donneurs et accepteurs. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude structurale et spectroscopique d'oléfines nitrées fortement conjuguées du type  $\beta$ -nitrostyrène de formule générale :



avec  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  des radicaux variables.  $\text{R}_1$  est le groupement diméthylamino  $\text{Me}_2\text{N}$ - très donneur ou le groupement méthyle faiblement donneur ou le groupement cyano  $\text{CN}$ - accepteur. Le radical  $\text{R}_2$  peut être un hydrogène, un méthyle ou un éthyle et permet d'examiner l'effet de sa taille sur la conjugaison moléculaire et particulièrement la planéité des molécules.

Les composés que nous nous sommes proposés d'étudier sont donc :

- (I)  $\text{R}_1 = \text{Me}_2\text{N}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$  : 4-diméthylamino- $\beta$ -nitrostyrène (DANS)
- (II)  $\text{R}_1 = \text{Me}_2\text{N}$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$  : 4-diméthylamino- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (DAMNS)
- (III)  $\text{R}_1 = \text{Me}_2\text{N}$ ,  $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$  : 4-diméthylamino- $\beta$ -éthyle- $\beta$ -nitrostyrène (DAENS)
- (IV)  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$  : 4-méthyle- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (MMNS)
- (V)  $\text{R}_1 = \text{CN}$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$  : 4-cyano- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (CMNS)

Le styrène et ses dérivés constituent un ensemble de composés important à cause de :

- Leurs activités biologiques très variés (fongistatique, insecticide, antibactérien,...etc) [33-36], et par exemple, il a été montré que le 3-(3,5-dichlorophenoxy)-nitrostyrène est un inhibiteur in vitro efficace de l'activité télomérase qui caractérise la majorité des cellules cancéreuses [37].

- Leurs réactions de polymérisation très connues (voir par exemple, [www.styrene.org](http://www.styrene.org) ou [www.polymer.dk](http://www.polymer.dk)).

Cependant, ces composés avaient attiré beaucoup plus d'attention sur les propriétés qui dépendent spécialement de la distribution des électrons  $\pi$  dans le styrène. Cette attention est remarquable par l'intérêt apporté dans plusieurs études théoriques et expérimentales à leur structure moléculaire [38-43], leurs mouvements internes à l'état fondamental ou excité par différentes méthodes spectroscopiques [40-48], l'influence de la substitution par des groupes donneurs et accepteurs sur l'effet d'optique non linéaire [25-30, 49], les corrélations entre les déplacements chimiques de la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et l'électronégativité des substituants [50-54].

Pour la molécule du styrène, un nombre d'approches obtenues à partir des résultats observés par des méthodes de spectroscopie (Raman, fluorescence, micro-onde) [44-46] ont conclu qu'elle est plane dans son état électronique fondamental. Les structures de dérivés halogénés (3- et 4-fluorostyrène, 3- et 4-chlorostyrène) [40-41, 43-44] et du 4-méthylstyrène [47] ont été aussi trouvées planes. Toutes ces molécules avec le styrène inclus ont aussi en commun une faible barrière de torsion du groupe vinyle par rapport au plan du cycle aromatique et les fréquences de torsion observées en Raman pour la phase vapeur se trouvent dans la région  $100 - 130 \text{ cm}^{-1}$ . Les potentiels déjà proposés favorisent la planéité, ils sont important dans le cas du styrène avec  $V_2 = 1145 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_4 = -278 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  et  $V_2 = 935 \pm 58 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_4 = -208 \pm 31 \text{ cm}^{-1}$  pour le 4-méthylstyrène. Nous avons décidé d'étudier si les molécules de styrènes substitués citées de I à V étaient planes et quelles étaient les conséquences pour la spectroscopie.

Des études théoriques utilisant des calculs *ab initio* ont été réalisées et alors que les méthodes HF (Hartree-Fock) et MP2 (Moller-Plesset) trouvent des molécules non planes, les méthodes de DFT (Density Fonctionnel Theory) prédisent par contre des molécules planes en accord avec les résultats expérimentaux.

Après un aperçu très bref dans le chapitre 1 sur les méthodes de calculs théoriques que nous avons utilisées tout au long de ce travail, les chapitres 2 et 3 donnent deux cas extrêmes vis-à-vis de l'effet stérique introduit par la substitution faite sur le carbone C( $\beta$ ) du styrène ( $R_2 = \text{H}$  et  $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ).

Le chapitre 4 étudie le cas où l'effet stérique est provoqué par  $R_2 = \text{CH}_3$  qui a une taille intermédiaire entre celle de H et  $\text{C}_2\text{H}_5$  mais en variant l'interaction de l'effet de transfert de charge entre les substituants placés sur les extrémités du styrène par le changement du groupe  $R_1$ . Nous présenterons d'abord le cas où elle est identique aux deux premiers ( $R_1 = \text{Me}_2\text{N}$ ) puis le cas où  $R_1 = \text{Me}$  (un donneur faible) et à la fin lorsque  $R_1$  devient un accepteur (CN) comme le groupe  $\text{NO}_2$ . Le groupe  $R_1 = \text{Me}$  est choisi non seulement pour avoir une diminution de la conjugaison moléculaire mais aussi parce qu'il présente dans le 4-méthylstyrène un mouvement de grande amplitude couplé au mouvement de torsion du groupe

vinyle et qui suit un potentiel de symétrie d'ordre six avec une barrière  $V_6$  qui s'oppose à sa rotation seulement égale à  $\sim 17 \text{ cm}^{-1}$  dans son état fondamental [47].

Le chapitre 5 discute le désordre observé dans la structure cristalline de DANS en fonction de la température, une conséquence de la flexibilité de la molécule du styrène.

La résonance magnétique nucléaire RMN est devenue un outil réel et indispensable de caractérisation structurale. C'est en effet une sonde locale qui offre une sélectivité à l'échelle atomique et fournit des informations très précises sur les environnements atomiques proches et particulièrement les propriétés liées à la distribution électronique. Les techniques de la polarisation croisée et de la rotation à l'angle magique (CP-MAS) [55-56] permettent d'obtenir des spectres RMN de haute résolution dans les solides pour des noyaux rares, comme le  $^{13}\text{C}$  dans les molécules organiques, par la suppression des interactions dipolaires tout en conservant les déplacements chimiques. Le chapitre 6 donne des informations structurales intéressantes montrant les effets de la substitution sur les déplacements chimiques des atomes de carbone dans les styrènes. Ces informations sont extraites en comparant les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS du solide entre eux et avec les spectres du liquide. La confrontation des résultats de mesures RMN CP-MAS aux paramètres RMN calculés par la DFT est une façon d'aider à l'interprétation des spectres et aussi à valider des structures optimisées.

Parallèlement aux études cristallographiques et spectroscopiques nous avons toujours donné les résultats des prédictions théoriques obtenues par les calculs *ab initio*. Ces méthodes permettent d'optimiser la géométrie moléculaire calculée en cherchant le minimum d'énergie totale relativement aux variables géométriques (longueurs et angles de liaison, angles de torsion). Tous nos calculs ont été menés en utilisant uniquement les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) parce qu'elles avaient donné, dans le cas du styrène et de ses dérivés halogénés ainsi que pour d'autres molécules flexibles, des résultats en accord avec l'expérience alors que des méthodes telles que HF (Hartree-Fock) ou MP2 (méthode de Hartree-Fock suivie de la correction Moller-Plesset pour l'énergie de corrélation [57]) trouvaient des structures optimisées en désaccord avec celles qui ont été déduites de l'expérience.

# 1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

## 1.1 Introduction

L'état d'un système quantique est complètement déterminé par sa fonction d'onde  $\Psi$ , à valeurs dans  $\mathbb{C}$ . Le carré du module de cette fonction définit la distribution des probabilités des valeurs des coordonnées à un instant donné; par définition, la fonction d'onde doit dès lors vérifier la *condition de normalisation* pour tous les instants:

$$\int |\Psi|^2 d\mathbf{q} = 1. \quad (1)$$

Par définition, la donnée de cette fonction, à un instant donné, non seulement décrit toutes les propriétés du système à cet instant, mais encore détermine son comportement dans tous les états ultérieurs. Mathématiquement, cela se traduit par le fait que la valeur de la dérivée  $\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial t}$  de la fonction d'onde par rapport au temps doit, à chaque instant, être déterminée par la valeur de la fonction d'onde  $\Psi$  elle-même à cet instant [58]. Sous la forme la plus générale, on a l'équation d'onde:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi. \quad (2)$$

L'hamiltonien  $H$  est un opérateur **linéaire hermitien**, indépendant du temps.

On associe à une fonction d'onde son énergie  $\epsilon$  selon le produit hermitien défini par  $H$ :

$$\epsilon[\Psi] = \frac{\langle \bar{\Psi}, \mathcal{H} \Psi \rangle}{\langle \bar{\Psi}, \Psi \rangle}. \quad (3)$$

On recherche pour un système ses *états stationnaires*, c'est à dire ceux pour lesquels l'énergie est **constante au cours du temps**. En utilisant le fait que les fonctions d'onde vérifient (1), et que l'opérateur est hermitien, on trouve que les états stationnaires correspondent à des états propres de l'hamiltonien:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n = \mathcal{H} \Psi_n = \epsilon_n \Psi_n, \quad (4)$$

$\epsilon_n$  étant la valeur propre ou énergie associée à l'état stationnaire  $\Psi$ . La dépendance en temps de la fonction d'onde stationnaire étant en  $e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_n t}$ , On aboutit alors à l'équation indépendante du temps:

$$\mathcal{H} \Psi_n = \epsilon_n \Psi_n. \quad (5)$$

Nous verrons dans la suite de ce chapitre différentes méthodes permettant de simplifier et réduire ce problème, qui sous cette forme est compliqué à résoudre, dans la mesure où la fonction d'onde  $\Psi_n$  contient l'information de toutes les particules.

## 1.2 Méthodes

Un des objectifs majeurs de la mécanique quantique appliquée aux calculs moléculaires est la résolution de l'équation de Schrödinger non-relativiste et indépendante du temps (5). Les méthodes que nous présentons ici sont basées sur l'approximation de Born-Oppenheimer : la vitesse des noyaux est très inférieure à celle des électrons, donc on peut considérer que les noyaux sont fixés au cours du calcul des observables électroniques et de l'optimisation de la fonction d'onde. Les coordonnées nucléaires  $\mathbf{R}$  apparaissent comme des paramètres et les coordonnées électroniques  $\mathbf{r}$  sont les variables de l'équation de Schrödinger électronique. En se ramenant à l'étude d'un système à noyaux fixes, la recherche de l'état fondamental s'écrit sous la forme:

*Trouver  $\epsilon_0$ , l'énergie de l'état fondamental telle que :*

$$\epsilon_0 = \inf \{ \langle \Psi, \mathcal{H}_{el} \Psi \rangle, \Psi \in \mathcal{A}_N \}. \quad (6)$$

$\mathcal{A}_N$  est l'ensemble des fonctions antisymétriques associés aux  $N$  électrons du système de carré intégrable en trois dimensions et  $\mathcal{H}_{el}$  l'hamiltonien associé aux  $N$  électrons pour une géométrie nucléaire fixée.

Les autres états du système possèdent des énergies plus élevées, et correspondent aux états excités du système.

L'énergie de l'état fondamental  $\epsilon_0$  est la somme des énergies de chaque électron. Ces états d'énergie possèdent une certaine symétrie, et l'on remplit les différentes couches d'énergie en suivant le principe de Pauli. Cependant, nous ne pouvons découpler ce problème selon chaque électron, du fait de leur interaction. Le problème de minimisation de l'énergie (6) ne peut être

résolu efficacement sous cette forme, la fonction inconnue dépendant de  $N$  particules; nous présentons différentes approximations qui expriment le problème non plus selon la fonction d'onde électronique  $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$  à  $N$  électrons, mais plutôt avec des fonctions à un corps  $\Psi(\mathbf{r}_i)$  que nous appellerons des *orbitales*, la dénomination de fonction d'onde étant réservée à la fonction physique. Dans le cas général, ces différentes approximations conduisent à une expression **non linéaire** de l'hamiltonien, avec les difficultés numériques que cela engendre.

### 1.2.1 Modèles de Hartree et Hartree-Fock

Dans ces modèles, nous considérons l'opérateur  $\mathcal{H}_{el}$  composé des trois opérateurs suivants:

- L'opérateur **cinétique** pour les électrons  $-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i$ , avec  $\Delta_i$  étant le laplacien appliqué à la coordonnée spatiale  $\mathbf{r}_i$ . L'énergie cinétique s'écrit:

$$\mathcal{E}_c[\Psi] = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \langle \Psi, \Delta_i \Psi \rangle. \quad (7)$$

- L'interaction d'un électron  $i$  avec les  $K$  noyaux est de la forme:

$$V(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}. \quad (8)$$

- L'interaction entre tous les électrons est de la forme:

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j, i, j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}. \quad (9)$$

On fait interagir un électron  $i$  avec un autre  $j$  deux fois dans cette double somme, on divise donc le total par deux.

Dès lors, on veut trouver une fonction d'onde qui minimise l'énergie  $\langle \Psi, \mathcal{H}_{el} \Psi \rangle$ , avec l'hamiltonien  $\mathcal{H}_{el}$  de la forme:

$$\mathcal{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, i, j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (10)$$

Le modèle de Hartree-Fock se base sur une expression particulière des solutions; en effet, on va décomposer la fonction d'onde  $\Psi \in H^1(\mathbb{R}^{3N})$  à l'aide de  $N$  fonctions orthonormées  $\psi_i(\mathbf{r}_i) \in H^1(\mathbb{R}^3)$ . Dans l'expression de l'énergie totale va figurer le terme potentiel suivant:

On définit le potentiel de Hartree ou potentiel coulombien  $V_C$  par:

$$V_C(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (11)$$

qui décrit l'interaction d'un électron de coordonnée  $\mathbf{r}$  avec le nuage électronique  $\rho$ .

L'équation à résoudre dans cette approximation cherche une classe de solutions qui vérifient le principe de Pauli, sous forme de déterminants de Slater:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (12)$$

avec des fonctions  $\psi_i \in H^1(\mathbb{R}^3)$  orthonormées. Dans l'expression de l'énergie à minimiser vont alors apparaître la **densité** et la **matrice densité**:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}'), \quad (13)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}).$$

Et l'on a:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{HF}(\psi_1, \dots, \psi_N) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} V_C(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (14)$$

L'hypothèse d'antisymétrie de la fonction d'onde  $\Psi$  permet donc de faire apparaître un terme **d'échange** entre l'électron situé en  $\mathbf{r}$  et celui situé en  $\mathbf{r}'$ .

On obtient le système d'équations d'Euler-Lagrange associé:

Trouver  $N$  fonctions  $\{\Psi_1, \dots, \Psi_N\}$ , chacune dans  $H^1(\mathbb{R}^3)$ , orthonormées, telles que

$$-\frac{1}{2}\Delta\Psi_i + V(\mathbf{r})\Psi_i + V_C(\mathbf{r})\Psi_i - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \varepsilon_i \Psi_i \quad (15)$$

### 1.2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)

Les détails de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont expliqués dans le livre de R.G. Parr et W. Yang [59]. L'idée directrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être écrite en terme de la densité de probabilité électronique à un électron,  $\rho$ . Pour un système de  $n$  électrons,  $\rho(\mathbf{r})$  correspond à la densité électronique au point de l'espace  $\mathbf{r}$ . L'énergie électronique,  $E[\rho]$ , est une *fonctionnelle* de la densité électronique car à chaque fonction  $\rho(\mathbf{r})$  est associée une seule énergie.

Le théorème d'Hohenberg-Kohn [60] ne donne pas la forme de la fonctionnelle, mais confirme l'existence de celle-ci. C'est le formalisme de Kohn-Sham [61] qui est utilisé dans ce but en utilisant des équations monoélectroniques. L'énergie d'un système peut être écrite de la façon suivante :

$$E[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{occ}} \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] \quad (16)$$

où les fonctions d'espace  $\Psi_i$  sont les orbitales Kohn-Sham (KS), solutions des équations données par la suite. La densité de charge exacte de l'état fondamental est donnée par:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_{occ}} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (17)$$

Le premier terme de l'équation (16) est l'énergie cinétique des électrons. Le second terme est l'attraction électron-noyau et le troisième terme représente l'interaction coulombienne entre la distribution totale des charges en  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$ . Le dernier terme est un terme d'échange-corrélation qui est aussi une fonctionnelle de la densité, et qui prend en compte les interactions électron-électron non-classiques. La forme analytique de cette fonctionnelle n'est pas connue et nous devons donc utiliser des approximations.

Les orbitales KS sont obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham en appliquant un principe variationnel à l'énergie  $E[\rho]$ . Ces équations se présentent sous la forme suivante :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (18)$$

où les  $\epsilon_i$  sont les énergies des orbitales KS, et  $V_{xc}$  est le potentiel d'échange-corrélation qui est la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (19)$$

Les équations KS sont résolues par la méthode du champ autocohérent (SCF). On donne une densité d'essai, comme la somme des densités atomiques par exemple, afin d'obtenir des orbitales KS de départ. Puis ces orbitales sont utilisées pour calculer une meilleure densité, jusqu'à ce que l'énergie totale ait convergé.

Si l'on connaissait la forme exacte de  $V_{xc}$ , alors la DFT nous permettrait de calculer exactement l'état fondamental d'un système. Malheureusement, ce n'est pas le cas, et plusieurs approches existent pour construire un potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  possédant une vraisemblance physique. De plus, on utilise dans les codes de calcul de structures

électroniques, encore appelés codes *ab initio*, une forme lissée du potentiel d'interaction entre un électron et un noyau  $V$ , appelée *pseudo-potentiel*. Le pseudo-potentiel doit vérifier certaines propriétés physiques, et conserver le comportement asymptotique de  $V$ . Les méthodes de calcul exigent un nombre de fonctions de base «basis sets» pour décrire les phénomènes qui s'y déroulent. Dans des approximations basées sur la fonction d'onde (de type Hartree-Fock) comme dans la DFT, on utilise des fonctions centrées sur les atomes possédant une certaine vraisemblance physique. Les critères que l'on cherche pour ces fonctions de base sont les suivants: la complétude, un nombre minimum  $D$  de fonctions de base pour une erreur minimale, l'orthogonalité, et la compacité.

Pour  $D$  fixé, on recherche les orbitales  $\Psi_i$  dans un espace engendré par la famille  $\{\chi_\nu\}_{\nu=1,\dots,D}$ , pas nécessairement libre ni orthogonale. Si on discrétise le problème selon une formulation de Galerkin, alors apparaît la matrice de masse  $O = [\langle \chi_\nu, \chi_\mu \rangle]_{\nu,\mu=1,\dots,D}$ . Soit  $C^{(i)} = \{c_\nu^{(i)}\}_{\nu=1,D}$  les coefficients de la projection

$$\Psi_i = \sum_{\nu=1}^D c_\nu^{(i)} \chi_\nu$$

de  $\Psi_i$  dans cette base: , alors chaque équation  $\mathcal{H} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$  se transforme en un système linéaire, pour  $i = 1, \text{occ}$  (occ=nombre de couches occupées):

$$H C^{(i)} = \varepsilon_i O C^{(i)}, \quad (20)$$

$$\forall \nu, \mu \in [1, \dots, D]^2, \quad H_{\nu,\mu} = \langle \chi_\nu, \mathcal{H} \chi_\mu \rangle. \quad (21)$$

Deux types de bases sont généralement présentés. Davidson et Feller [62] donnent une description détaillée de la construction des bases *STO*, et Shavitt [63] celle des *GTO*, et de leur implémentation dans le programme GAUSSIAN.

### Orbitales de type gaussienne (*GTO*)

Sur un maillage cartésien, on exprime chaque fonction d'onde dans une base de fonctions de type:

$$\chi_{L,\alpha}^G(\mathbf{r}) = C x^\ell y^m z^n e^{-\alpha|\mathbf{r}|^2}.$$

Le réel  $C$  est le coefficient de normalisation de la fonction  $\chi_{L,\alpha}^G$ ,  $\alpha$  est le diamètre du support de la fonction de base (c'est-à-dire la largeur de la diffusion), et il prend un ensemble de valeurs discret. Pour  $\alpha$  fixé, le paramètre  $L = \ell + m + n$  permet de classer ces fonctions de base en différentes symétries:

- $L = 0$ : une fonction de symétrie sphérique  $\rightarrow$  elle décrit bien les orbitales de type  $s$ .
- $L = 1$ : trois fonctions, antisymétriques selon les trois axes  $\rightarrow$  elles correspondent aux fonctions de symétrie  $p$ .
- $L = 2$ : 6 fonctions en tout, soit 5 fonctions de type  $d$ , et une fonction de type  $s$ .

En fait, parmi les  $\frac{(L+1)(L+2)}{2}$  fonctions de la famille  $L > 1$  apparaissent des

symétries déjà représentées dans les fonctions  $L \leq 1$ : on obtient alors une redondance de l'information physique.

### Orbitales de type Slater (STO)

Les STO semblent elles être du point de vue physique un choix naturel de fonctions de base: elles possèdent un point de rebroussement à l'origine, et une décroissance exponentielle à l'infini:

$$\chi_{n,l,m,\zeta}^S(r, \theta, \phi) = Cr^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \phi),$$

où  $n$  est le nombre quantique principal,  $\zeta$  paramétrise la décroissance radiale de  $\chi_{n,l,m,\zeta}^S$ , et  $Y_{l,m}$  est l'harmonique sphérique définie par:

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_m^l(\cos\theta) e^{im\phi},$$

avec

$$P_m^l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (1-x)^{m/2} \frac{\partial^{l+m}}{\partial x^{l+m}} \left[ (x^2 - 1)^l \right].$$

Ces fonctions engendrent des calculs plus compliqués, notamment pour évaluer les termes potentiels et pour lesquelles on ne dispose pas de formules analytiques. Une méthode consiste à approcher une STO par combinaisons linéaires de GTO [63], pour lesquelles ces intégrales sont faciles à évaluer: on définit alors une fonction de base du type:

$$\chi_{\tau}^C = \sum_{L=1}^A d_{L,\tau} \chi_{L,\alpha}^G,$$

les coefficients  $d_{L,\tau}$  étant choisis pour s'approcher le plus possible d'une fonction  $\chi^S$ . De telles fonctions de base sont appelées **fonctions gaussiennes contractées (CGF)** [62].

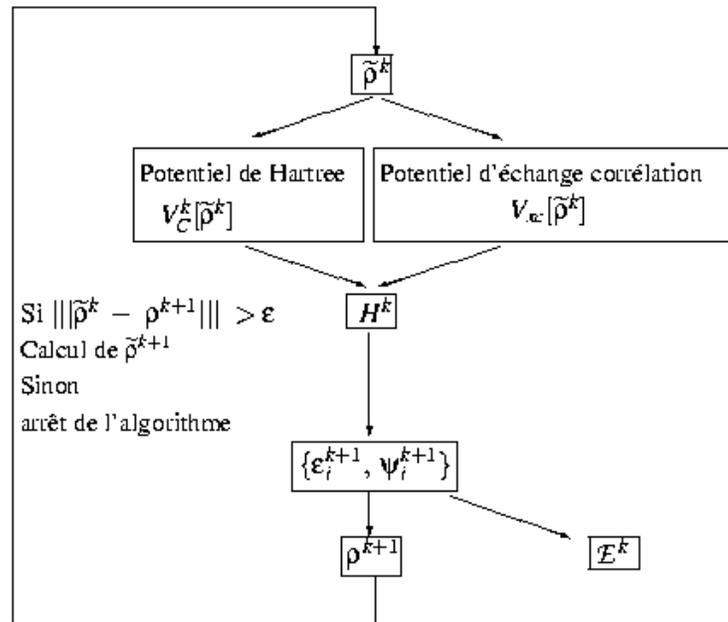
Un algorithme itératif de résolution des équations de Kohn-Sham peut se présenter de la manière suivante [64]:

1. À l'itération  $k$ , on connaît  $\tilde{\rho}^k$ , discrétisé sur la base  $\{\chi_{\nu}\}_{\nu=1,\dots,D}$ . On peut alors construire les potentiels suivants:
  - le potentiel de Hartree  $V_C^k$ ,
  - le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^k$ ,
 qui permettent de former l'hamiltonien  $\mathcal{H}^k$  à l'itération  $k$ .
2. Construire la discrétisation de l'hamiltonien  $H^k$  composée des éléments :

$$\forall \nu, \mu \in [1, \dots, D]^2, \quad H_{\nu,\mu} = \langle \chi_{\nu}, \mathcal{H} \chi_{\mu} \rangle. \quad (21)$$

3. Déterminer les *occ* des plus petites valeurs propres  $\epsilon_i^{k+1}$  et les vecteurs associés  $\psi_i^{k+1}$  du problème aux valeurs propres généralisé (21).
4. Former la nouvelle densité  $\rho^{k+1}$ .
5. L'algorithme a convergé lorsque pour une certaine norme  $\|\cdot\|$ , la différence  $\|\tilde{\rho}^k - \rho^{k+1}\|$  est inférieure à  $\tau$  fixé. Dans ce cas, on peut déterminer l'énergie totale  $\mathcal{E}^k$  du système.  
Le cas échéant, former une nouvelle densité  $\tilde{\rho}^{k+1}$  et retourner en 1.

Schématiquement, l'algorithme se présente sous la forme:



## 2. 4-diméthylamino- $\beta$ -nitrostyrène (DANS) : $R_2=H$

### 2.1 Synthèse et cristallisation

Dans un ballon on mélange  $0.5 \times 10^{-2}$  mole de paradiméthylaminobenzaldéhyde et  $1.5 \times 10^{-2}$  mole de nitrométhane. On porte à l'ébullition pendant 10 minutes et on ajoute alors deux gouttes de butylamine. Le chauffage est poursuivi deux minutes. Après refroidissement l'oléfine précipite. Après recristallisation dans le nitro-2-propane et lavage à l'éther on obtient 6 grammes d'oléfine pure. Son point de fusion  $T_f = 179 - 180^\circ\text{C}$ . Le rendement de la réaction est de 80 %.

Les monocristaux du 4-diméthylamino- $\beta$ -nitrostyrène (DANS), sous forme de plaquettes hexagonales minces et de couleur rouge brillante intense, sont obtenus par évaporation naturelle lente d'une solution saturée d'acétone. L'axe cristallographique  $c$  est perpendiculaire à la surface des plaquettes. La cristallisation facile de ce composé permet d'avoir des monocristaux qui peuvent atteindre jusqu'à trois millimètres d'épaisseur.

### 2.2 Détermination de la structure de DANS à 100 K

Pour les composés moléculaires et macromoléculaires, la collecte des intensités des facteurs de structures à basse température est toujours meilleure que celle obtenue à température ambiante. La réduction de l'agitation thermique des atomes dans le cristal par refroidissement permet d'améliorer de manière remarquable la qualité et le nombre de données expérimentales et donc d'obtenir des déterminations de structure plus précises. La basse température permet aussi d'aller plus loin en  $2\theta$  pour un même temps de collecte. Dans le cas de DANS, la résolution de la structure a été compliquée par la présence d'un désordre statique et spécialement lorsqu'on part des données de la température ambiante. Pour cette raison, nous commençons d'abord par présenter et discuter les résultats obtenus à  $T = 100\text{ K}$  et puis nous aborderons les problèmes apportés par la variation de la température sur le désordre dans le chapitre 5.

#### 2.2.1 Données expérimentales

L'enregistrement des intensités des raies diffractées par un monocristal est effectué sur le diffractomètre BRUKER AXS APEX II du 'Centre de Diffraction de l'Université de

Rennes 1' utilisant un détecteur basé sur la technologie CCD 'charge-coupled device'. La table 2.1 résume les données expérimentales du cristal, de la collecte des intensités des facteurs de structure observés et des paramètres d'affinement. La structure est affinée par la méthode des moindres carrés à matrice complète, des détails sur les différentes étapes sont donnés dans le paragraphe suivant. Les atomes d'hydrogènes sont introduits dans leurs positions idéales et sont entraînés au cours de l'affinement par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés « riding ». La basse température est obtenue en utilisant un appareil de refroidissement du type '700 series Oxford Cryostream' qui fonctionne à flux de gaz d'azote.

Table 2.1 : Résumé des données expérimentales de la détermination de la structure du DANS à 100 K.

<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire	192.22
Système cristallin	<i>Orthorhombique</i>
Groupe d'espace	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	10.1460 (2)
<i>b</i> (Å)	7.3091 (2)
<i>c</i> (Å)	25.1662 (7)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1866.28 (8)
<i>Z</i>	8
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	5978
Forme du cristal	Plaque
Taille du cristal (mm)	0.26 x 0.18 x 0.16
Couleur du cristal	Rouge intense.
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	1.368
F(000)	816.02
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.097
<b>Collecte des données</b>	
Radiation utilisée	Mo K $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Bruker AXS APEXII
Méthode de collection des données	CCD par rotation d'images
Correction d'absorption	Multi-scan SADABS (Sheldrick, 2002)
Nombre de réflexions mesurées	20691
Nombre de réflexions indépendantes	2137
$R_{int}$	0.032
$\theta_{min}$ (°)	2.579
$\theta_{max}$ (°)	27.482
<i>h</i>	-13 $\rightarrow$ <i>h</i> $\rightarrow$ 9

$k$	$-9 \rightarrow k \rightarrow 9$
$l$	$-32 \rightarrow l \rightarrow 30$
<b>Données de l'affinement</b>	
Méthode de résolution de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	1488
Nombre de paramètres affinés	161
Critère sur les réflexions utilisées	$I > 2\sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Positions idéales avec « riding »
Facteur d'affinement R	0.0330
Facteur d'affinement pondéré $R_w$	0.0371
S	1.1689
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.0007
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 5 paramètres [66]
$\Delta\rho_{\max}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.22
$\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.21
Collecte des données	SMART (Bruker, 2001) [67]
Affinement de la maille	SMART (Bruker, 2001)
Réduction des données	SAINT (Bruker, 2001) [67]
Programmes utilisés pour :	
Résolution de la structure	SIR92 (Altomare <i>et al.</i> , 1994) [68]
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge <i>et al.</i> , 2001) <sup>[69]</sup>
Représentation graphique	CAMERON (Watkin <i>et al.</i> , 1996) [70]

### 2.2.2 Description et discussion de la structure cristalline

La structure cristalline du DANS se caractérise par un empilement anti-ferroélectrique de molécules planes formant des dimères et la présence d'un désordre orientationnel statique qui consiste en une rotation de 180° de 17 % des molécules autour de leur axe long. Le désordre est similaire à celui déjà rencontré dans plusieurs composés tels que le trans-stilbène et le trans-azobenzène (Brown, 1966 [71]; Finder *et al.*, 1974 [72] ; Bernstein, 1975 [73] ; Boustra *et al.*, 1983 [12-13]). Une vue composée de la molécule désordonnée montrant les deux orientations possibles est donnée sur la figure 2.1. Dans un premier temps, la structure a été affinée sans considérer aucun désordre et les valeurs finales des facteurs  $R$  et  $R_w$  sont égales à 0.067 et 0.070, respectivement, avec une densité électronique résiduelle  $\Delta\rho_{\max} = 1.19 \text{ eÅ}^{-3}$ . A ce niveau, la carte de différence de Fourier fait apparaître clairement deux pics approximativement équidistants et situés de part et d'autre de la double liaison éthylénique

C71=C81 du styrène (figure 2.2). Ces deux pics ont été interprétés comme les atomes de carbone de la double liaison éthylénique appartenant à une deuxième molécule désorientée de DANS. Des affinements avec des paramètres de déplacements atomiques isotropes combinés avec des synthèses de différence de Fourier ont permis de placer tous les autres atomes qui manquent pour décrire la structure désordonnée. Le rapport des taux d'occupation a été pris initialement égal à 0.85 : 0.15 et a été affiné dans chaque étape du processus de la résolution au cours duquel des contraintes géométriques molles ont été appliquées sur les distances et les angles des liaisons des parties désordonnées en se référant aux valeurs trouvées par les calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. Pour les derniers cycles d'affinement, seuls les atomes de la molécule qui représente l'orientation la plus probable ont été affinés avec des paramètres de déplacement anisotropes. Les atomes de la molécule désorientée ont été affinés avec des paramètres isotropes et équivalents et pour cette raison nous discuterons la géométrie de la molécule de DANS en considérant uniquement l'orientation à 83%. Il faut noter que la structure désordonnée converge avec  $R = 0.0330$ ,  $R_w = 0.0371$  et  $\Delta\rho_{max} = 0.22$  eÅ<sup>-3</sup>.

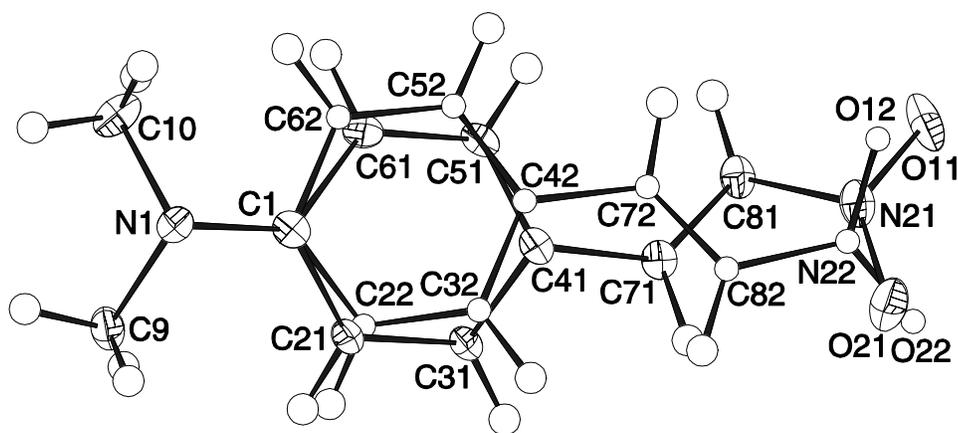


Figure 2.1 : Vue composée de la molécule désordonnée de DANS à 100 K montrant le schéma de numérotation des atomes. Les ellipsoïdes de déplacement sont tracés avec 50% de probabilité et les atomes d'hydrogène sont représentés par des cercles de rayons arbitraires. Pour des raisons de clarté, les labels des atomes d'hydrogène ont été omis.

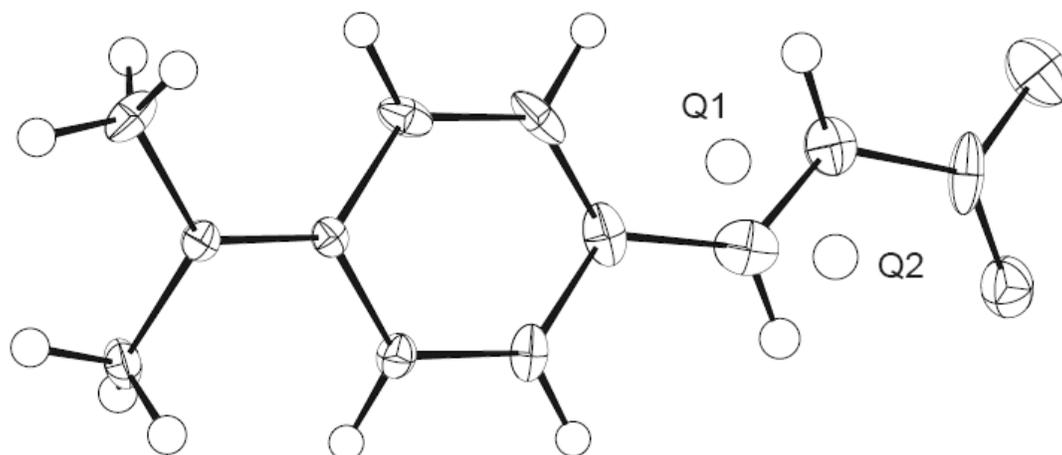


Figure 2.2 : Positions des pics les plus intenses Q1 ( $1.21 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) et Q2 ( $1.07 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) obtenus par une carte de différence de Fourier après l'affinement final de la structure de DANS sans désordre.

La figure 2.3 montre une vue en perspective de la molécule à 83% d'occupation toute seule, la numérotation des atomes correspond à celle qui apparaît dans la table 2.2 qui donne les paramètres géométriques observés par l'analyse des RX à  $T = 100\text{K}$  et calculés par la mécanique quantique en utilisant les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : Gaussian 2003 [74].

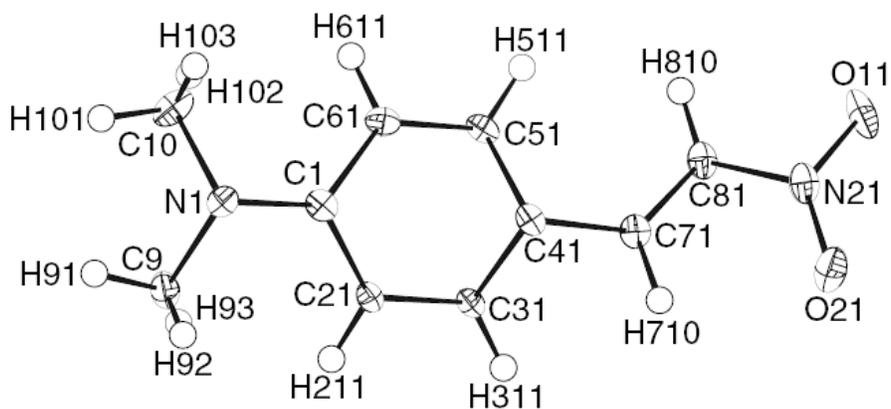


Figure 2.3 : Vue en perspective de la molécule de DANS à 83% d'occupation. La numérotation des atomes correspond à celle donnée dans la table 1.2.

### 2.2.3 Comparaison entre la conformation moléculaire déterminée par RX à 100 K et calculée par DFT

Les résultats de deux calculs de DFT utilisant la même grande base 6-311+G\*\*, un calcul avec le code B3LYP [75-77] et un autre avec MPW1PW91 [78-82], sont données dans la table 2.2. Dans ces calculs, nous avons pris le modèle de départ de sorte que la molécule soit plane avec une liaison C—H de chaque méthyle dans le plan de la molécule et dirigée vers le cycle benzénique (conformations éclipsées). Les calculs convergent en inversant les conformations éclipsées des deux méthyles avec une rotation de 180° : les liaisons C—H dans le plan de la molécule se trouvent face à face entre les méthyles comme elles apparaissent sur la figure 2.3. Les structures optimisées dans ces deux calculs sont très proches: les différences sur les longueurs des liaisons sont toujours inférieures à 0.01 Å (sauf pour N2—O2 = 0.013 Å) et sur les angles de valence inférieures à 1.7°. Pour s'assurer que la conformation trouvée correspond bien à un vrai minimum d'énergie, nous avons calculé aussi les fréquences des modes de vibrations normaux de la molécule en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91. Toutes les valeurs de ces fréquences sont réelles. Nous retenons les résultats de cette dernière fonctionnelle pour faire une comparaison avec la conformation déterminée par les RX à 100 K.

Pour les calculs de la DFT tous les atomes de carbone, azote et oxygène sont rigoureusement dans le même plan indiquant une forte conjugaison avec un effet de transfert de charge qui s'étend entre les deux extrémités de la molécule à travers le squelette du styrène. Les résultats obtenus à partir des RX confirment la géométrie prévue plane de la molécule et si on excepte les petites déviations observées pour les carbones C9, C10, C1 et l'azote N1 qui forment une petite pyramide de sommet N1 provoquée par le doublet libre de l'azote, tous les autres atomes sortent du plan moyen de moins de 0.014 Å en valeur absolue. Les déviations des atomes C1 (-0.019 Å), C9 (-0.018 Å), C10 (-0.018 Å) et N1 (0.055 Å) de leur plan moyen montrent que la hauteur de la pyramide est de l'ordre de 0.075 Å. La somme des angles des liaisons autour de N1 [359.2 (3)°] très proche de 360° confirme la délocalisation du doublet libre de l'azote N1 vers le carbone C1 pour participer à la conjugaison de la molécule en donnant à la liaison simple N1—C1 un caractère d'hybridation  $sp^2$  avec une longueur de 1.3595 (15) Å beaucoup plus courte qu'une liaison simple C—N. En conséquence de la conjugaison très forte du styrène, le cycle aromatique hexagonal présente bien un caractère quinoïdal : les longueurs des liaisons C21—C31 [1.390 (2) Å] et C51—C61 [1.373 (2) Å],

Table 2.2 : Paramètres géométriques (Å, °) de la molécule de DANS trouvés par les Rayons X à 100 K et calculés par la DFT en phase gazeuse.

	Rayons X T= 100 K	DFT B3LYP	DFT MPW1PW9 1
<b>Distances (Å)</b>			
O11 – N21	1.239 (2)	1.2307	1.2227
O21 – N21	1.240 (2)	1.2333	1.2205
N1 – C1	1.360 (2)	1.3721	1.3652
N1 – C9	1.455 (2)	1.4562	1.4460
N1 – C10	1.455 (2)	1.4560	1.4458
N21 – C81	1.431 (2)	1.4449	1.4387
C1 – C21	1.418 (2)	1.4158	1.4108
C1 – C61	1.423 (2)	1.4160	1.4150
C21 – C31	1.391 (2)	1.3828	1.3791
C31 – C41	1.404 (2)	1.4071	1.4020
C41 – C51	1.406 (2)	1.4093	1.4042
C41 – C71	1.448 (2)	1.4463	1.4422
C51 – C61	1.374 (2)	1.3798	1.3761
C71 – C81	1.337 (2)	1.3440	1.3400
<b>Angles (°)</b>			
C1–N1–C9	120.3 (1)	120.43	120.31
C1–N1–C10	120.1 (1)	120.20	120.08
C9–N1–C10	118.8 (1)	119.40	119.60
O11–N21–O21	122.5 (2)	124.20	124.40
O11–N21–C81	117.6 (2)	116.04	115.96
O21–N21–C81	119.9 (2)	119.79	119.63
N1–C1–C21	119.9 (1)	121.50	121.40
N1–C1–C61	123.7 (1)	121.30	121.22
C21–C1–C61	116.4 (1)	117.20	117.30
C1–C21–C31	120.7 (2)	120.77	120.69
C21–C31–C41	122.6 (1)	122.22	122.17
C31–C41–C51	116.6 (1)	116.87	116.96
C31–C41–C71	119.1 (1)	119.17	119.13
C51–C41–C71	124.3 (1)	124.00	123.90
C41–C51–C61	121.9 (1)	121.81	121.76
C1–C61–C51	121.9 (1)	121.20	121.10
C41–C71–C81	126.7 (1)	127.43	127.38
N21–C81–C71	120.7 (1)	120.76	120.44
<b>Torsions (°)</b>			
C51–C41–C71–C81	1.15		
C31–C41–C71–C81	179.89		
C41–C71–C81–N21	179.86		
C71–C81–N21–O11	179.36		
C71–C81–N21–O21	-0.43		
C21–C1–N1–C9	-6.75	0.004	0.004
C61–C1–N1–C10	4.31	-0.004	-0.003

parallèles au dipôle moléculaire lui même parallèle à l'axe *c* du cristal, sont significativement plus courtes que C1—C21 [1.418 (2) Å], C1—C61 [1.423 (2) Å], C31—C41 [1.4045 (17) Å] et C41—C51 [1.4057 (19) Å]. Pour la même raison, les liaisons C41—C71 [1.448(2) Å] et C81—N21 [1.4313 (19) Å] sont aussi plus courtes que des liaisons simples.

Une comparaison directe entre les distances inter atomiques et les angles de valence observés par les rayons X et optimisés par la théorie de la fonctionnelle de densité ne montre pas des différences remarquables que ce soit pour B3LYP ou MPW1PW91. Nous notons quand même que le calcul donne une géométrie plus plane de la molécule qui se traduit par des angles de torsion très proches de zéro et par la disparition presque complète du caractère pyramidale dans le groupe de diméthylamine (la somme des angles autour de l'atome d'azote est de 359.97° pour B3LYP et 359.9° pour MPW1PW91).

## 2.2.4 Empilement des molécules dans le cristal

Dans le cristal, les molécules de DANS sont organisées en dimères qui interagissent de manière anti-ferroélectrique, par conséquence et contrairement à ce qui a été trouvé en solution, aucun effet d'optique non linéaire du second ordre ne peut être observé à l'état solide. La distance entre les plans moyens des molécules d'un dimère est égale à 3.276 (2) Å alors que la distance la plus courte entre les atomes non hydrogène est de 3.322 (2) Å trouvée entre C1 et N21. Les dimères sont rangés en chaîne le long de l'axe cristallographique *c* (figure 2.4) *via* des interactions du type C—H...O entre les groupes donneur et accepteur selon les géométries données dans la table 2.3. Chaque chaîne de dimères est symétriquement entourée par quatre autres chaînes pour lesquelles les plans moléculaires sont presque perpendiculaires à celui de la chaîne centrale comme elle le montre la figure 2.5.

Table 2.3 : Géométrie des interactions hydrogène dans le cristal de DANS (Å, °).

C—H...A	C—H	H...O	C...O	C—H...O
C9—H91...O21 <sup>i</sup>	1.00	2.547	3.534 (2)	169.19
C9—H93...O11 <sup>ii</sup>	1.00	2.777	3.419 (2)	122.24
C10—H101...O11 <sup>iii</sup>	1.00	2.789	3.503 (2)	128.75

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

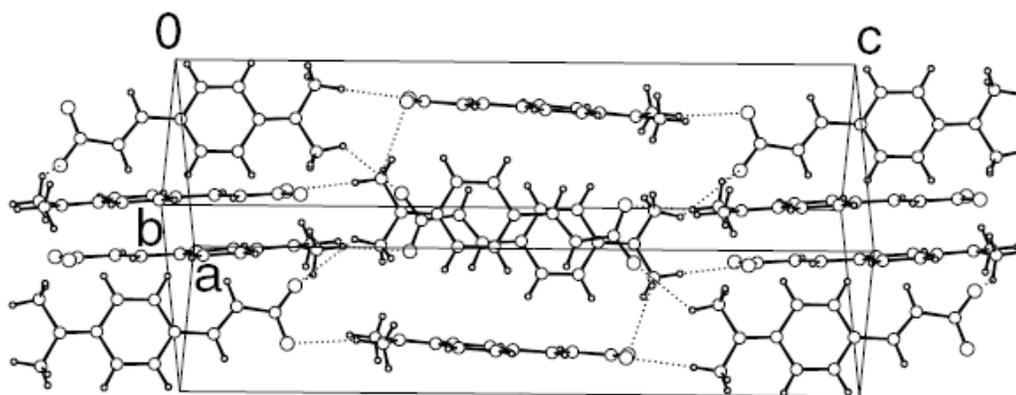


Figure 2.4 : Modèle d'empilement des molécules de DANS dans le cristal vues suivant la direction  $[321]$  et montrant la formation d'une chaîne de dimères entourée par les moitiés de deux autres chaînes voisines. Les interactions hydrogènes sont représentées par des traits discontinus.

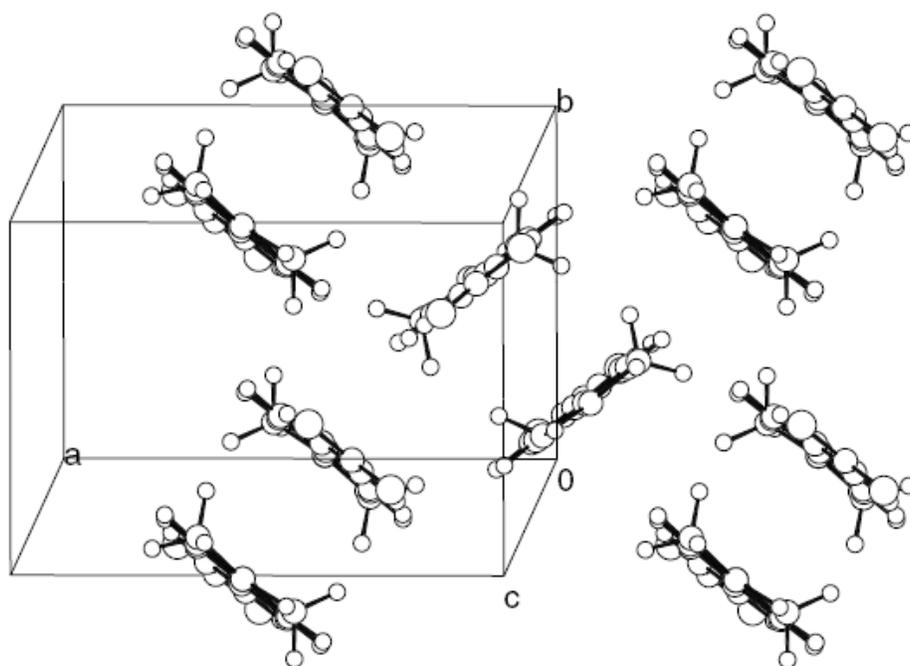


Figure 2.5 : Diagramme d'arrangement des molécules de DANS dans le plan (001).

## 2.3 Conclusion

La structure cristalline du 4-diméthylamino- $\beta$ -nitrostyrène (DANS) a été résolue à T=100 K avec des facteurs d'accord  $R=3.3\%$  et  $R_w=3.7\%$ . Elle présente un désordre statique qui se caractérise par une rotation de  $180^\circ$  de 17% des molécules autour de leur axe le plus long. La molécule de DANS est presque plane indiquant une conjugaison importante avec un effet « pull-push » qui s'étend jusqu'aux substituants des extrémités en passant par le squelette du styrène. Les conséquences directes de cette forte conjugaison sont :

- Un moment dipolaire de la molécule très élevé ( $\mu = 8 \text{ D}$ ) ;
- Un caractère quinoïdal du cycle benzénique remarquable ;
- Les longueurs des liaisons C1–N1 [1.3595 (15) Å] et C41–C71 [1.448 (2) Å] adjacentes au cycle sont beaucoup plus courtes que des liaisons simples ;
- Les molécules s'empilent dans le cristal en dimères avec des dipôles anti-parallèles.

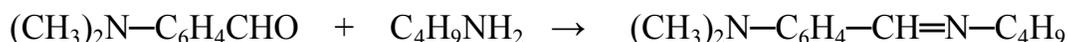
L'accord entre la conformation de la molécule trouvée par les Rayons X et optimisée par les calculs théoriques de DFT est excellent.

### 3. 4-diméthylamino-β-éthyle-β-nitrostyrène (DAENS): $R_2=C_2H_5$

#### 3.1 Synthèse et cristallisation

La synthèse se fait en deux étapes :

a) Préparation de l'imine selon le schéma de la réaction suivante



Dans 200 cm<sup>3</sup> de toluène on dissout 3.98 g (0.02 mole) d'aldéhyde et 1.6 g (0.022 mole) d'amine. Après chauffage à reflux pendant 10 heures, on évapore le solvant et on obtient une huile jaune utilisée sans purification supplémentaire.

b) Synthèse de l'oléfine par condensation de 2.75 g (0.03 mole) de nitro-1 propane et 3.04 g (0.015 mole) d'imine en ajoutant goutte à goutte 0.9 g d'acide acétique. Le produit cherché et obtenu avec un rendement de 35%. La température du point de fusion  $T_f = 88 (1)^\circ C$ .

Des monocristaux de DAENS, sous formes de plaquettes minces de forme irrégulière et de couleur jaune, sont obtenus à partir d'une solution saturée préparée à température ambiante dans de l'éthanol qu'on évapore lentement dans un réfrigérateur. L'axe cristallographique *c* est normal à la surface des plaquettes.

#### 3.2 Données expérimentales

L'enregistrement des intensités RX des raies diffractées par un monocristal de dimensions 0.10 x 0.24 x 0.3 mm a été effectué sur un diffractomètre Nonius KappaCCD utilisant un détecteur bidimensionnel. Le tableau 3.1 résume les données expérimentales qui se rapportent au cristal, à la collecte des intensités des facteurs de structure observées et aux paramètres d'affinement. La structure a été affinée par la méthode des moindres carrés à matrice complète. Tous les paramètres de positions et de déplacements anisotropes des atomes non hydrogènes ont été affinés. Les atomes d'hydrogène sont introduits dans leurs positions idéales et sont entraînés au cours de l'affinement par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés « riding ». Les données à basse température sont collectées en utilisant un appareil de refroidissement Oxford à flux de gaz d'azote.

Tableau 3.1 : Données expérimentales de détermination de la structure.

	T=293 K	T=100 K
<b>Données du cristal</b>		
Formule chimique	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire	192.22	192.22
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> (Å)	5.9931 (2)	5.9641 (1)
<i>b</i> (Å)	8.6113 (3)	8.4492 (1)
<i>c</i> (Å)	23.3803 (9)	23.1400 (3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1206.62 (7)	1166.07 (3)
<i>Z</i>	4	4
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	1272	5243
Forme du cristal	Plaque	Plaque
Taille du cristal (mm)	0.1 x 0.24 x 0.28	0.1 x 0.24 x 0.28
Couleur du cristal	Jaune	Jaune
Densité calculée (Mgm <sup>-3</sup> )	1.212	1.25
<i>F</i> (000)	472.00	472.00
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.084	0.087
<b>Collecte des données</b>		
Radiation utilisée	Mo <i>K</i> $\alpha$	Mo <i>K</i> $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD
Méthode de collection des données	CCD	CCD
Correction d'absorption	Multi-scan SADABS (Sheldrick, 2002)	Multi-scan SADABS (Sheldrick, 2002)
Nombre de réflexions mesurées	7634	14807
Nombre de réflexions indépendantes	2094	5077
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.03	0.037
$\theta_{min}$ (°)	3.504	3.522
$\theta_{max}$ (°)	24.728	35.028
<i>h</i>	-7 → <i>h</i> → 7	-14 → <i>h</i> → 10
<i>k</i>	-10 → <i>k</i> → 10	-13 → <i>k</i> → 12
<i>l</i>	-27 → <i>l</i> → 26	-32 → <i>l</i> → 37
<b>Données de l'affinement</b>		
Méthode de détermination de la struct.	Méthodes directes	Méthodes directes
Affinement sur	F	F
Nombre de réflexions utilisées	845	2017
Nombre de paramètres affinés	149	148
Critère sur les réflexions utilisées	<i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	<i>I</i> > 3 $\sigma$ ( <i>I</i> )
Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »	Positions idéales en « riding »
Facteur d'affinement <i>R</i>	0.0353	0.0377
Facteur d'affinement pondéré <i>R</i> <sub>w</sub>	0.0378	0.0390
<i>S</i>	1.1698	1.1373
( $\Delta$ / $\sigma$ ) <sub>max</sub>	0.0003	0.00076
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de <i>Chebyshev</i> modifié par Prince avec 3 paramètres	Polynôme de <i>Chebyshev</i> modifié par Prince avec 3 paramètres
$\Delta\rho_{max}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.16	0.28
$\Delta\rho_{min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.16	-0.22

Collection des données Affinement de la maille Réduction des données Programmes utilisés pour : Résolution de la structure Affinement de la structure Représentation graphique	COLLECT (Nonius BV, 1997-2000) DIRAX (Duisenberg et al., 2000) EVALCCD (Duisenberg et al., 2003)  SIR92 (Altomare et al., 19994) CRYSTALS (Betteridge <i>et al.</i> , 2001) <sup>[69]</sup> CAMERON (Watkin et al., 1996)	COLLECT (Nonius BV, 1997-2000) <sup>[83]</sup> DIRAX (Duisenberg et al., 2000) [84] EVALCCD (Duisenberg et al., 2003) <sup>[85]</sup>  SIR92 (Altomare et al., 1994) CRYSTALS (Betteridge <i>et al.</i> , 2001) <sup>[69]</sup> CAMERON (Watkin et al., 1996)
--	---	---

### 3.3 Résultats et discussions

#### 3.3.1 Conformation moléculaire

Une vue en perspective de la molécule de DAENS avec le schéma de numérotation de tous les atomes est donnée par la figure 3.1. Les paramètres géométriques obtenus par l'analyse des données de diffraction des rayons X à T=293 K et T=100 K sont donnés dans la table 3.2 en parallèle avec les calculs de la mécanique quantique par la méthode de DFT accomplis dans le niveau MPW1PW91/6-311+G\*\* en utilisant le programme GAUSSIAN2003 de Frish *et al.* (2003) [74]. Une simple comparaison des valeurs observées à T=100 K aux valeurs calculées montre un accord très remarquable entre elles. L'écart moyen sur les longueurs des liaisons est de l'ordre de 0.006 Å alors que l'écart supérieur n'est que de 0.011 Å obtenu pour N2—O1 et N2—O2. La différence moyenne sur les angles de valence est de 0.5°, la différence maximale est égale à 1.6° et correspond à l'angle C8—C11—C12.

Plusieurs différences entre les conformations moléculaires de DAENS et de DANS sont observées. La plus remarquable est la torsion [C5—C4—C7—C8 = -21.9 (3)°] de la molécule de DAENS autour de la liaison C4—C7 qui fait pousser la partie composée du groupe NO<sub>2</sub>, du substituent C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et de la double liaison éthylénique hors du plan du cycle benzénique. On note que sur les deux moitiés de la molécule séparées par la liaison C4—C7, la planéité est toujours conservée. La conséquence principale de cette torsion est la diminution de la conjugaison entre la double liaison C7=C8 et le groupe diméthylaminobenzène, ceci explique l'effet hypsochromique pour le DAENS qui apparaît de couleur jaune et non rouge intense comme le DANS. Cependant, la molécule de DAENS reste marquée par une conjugaison non négligeable qui se traduit par :

- La persistance d'un certain caractère quinoïdal du cycle aromatique qui se caractérise par des longueurs de liaisons C2—C3 [1.382 (2) Å] et C5—C6 [1.391 (3) Å] toujours plus courtes qu les liaisons C1—C2 [1.421 (2) Å], C1—C6 [1.408 (2) Å], C3—C4 [1.395 (2) Å] et C4—C5 [1.410 (2) Å].

- Les longueurs des liaisons N1—C1 [1.369 (2) Å] et C4—C7 [1.450 (2) Å] plus courtes que des liaisons simples.
- Le caractère pyramidal du groupe diméthylamino est presque identique à celui qui a été trouvé pour le DANS [la somme des angles de liaison autour de l'atome N1 dans DAENS est égale à 359.02 (5)° et la hauteur de la pyramide est de l'ordre de 0.082 Å].

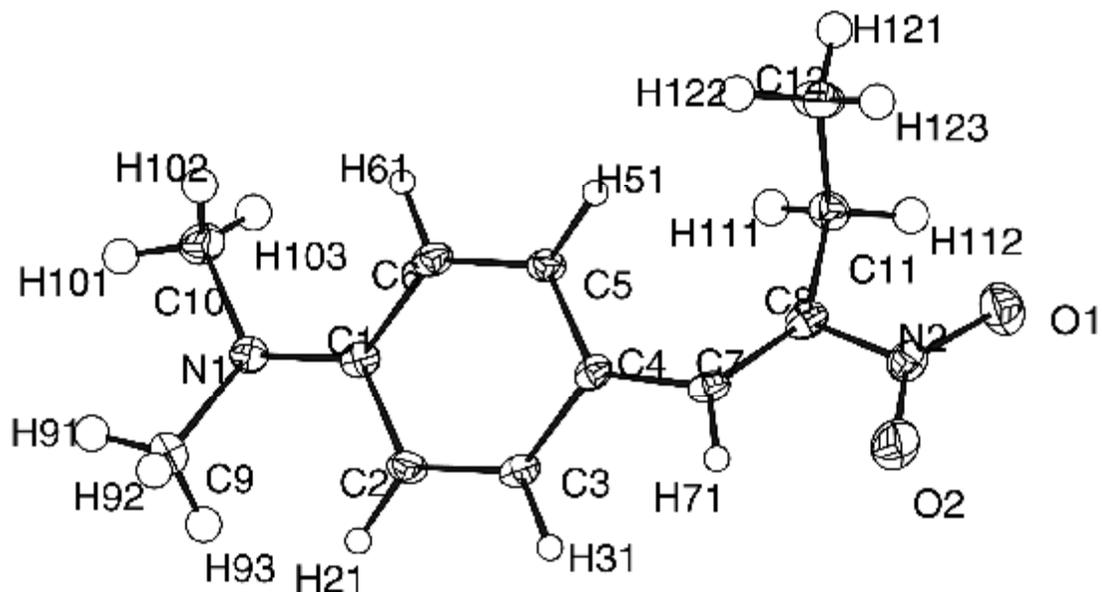


Figure 3.1 : Vue de la molécule de DAENS à 100 K montrant le schéma de numérotation des atomes utilisé dans la table 3.2. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracés à 50% de probabilité et les atomes d'hydrogène sont représentés par des cercles de rayons arbitraires.

Il faut noter surtout que l'écart à la planéité de la molécule de DAENS provoqué par l'effet stérique de la substitution de l'éthyle ( $R = C_2H_5$ ) sur le carbone C( $\beta$ ) du radical vinyle trouvé par l'expérience de diffraction des rayons X concorde très remarquablement avec celui de la structure optimisée par la DFT comme l'indiquent les valeurs des angles de torsion dans la table 3.2. Les quelques différences qui existent s'expliquent très bien par les interactions intermoléculaires dans le cristal comme on le verra par la suite.

Table 3.2: Paramètres géométriques expérimentaux à (293, 100) K et calculés par MPW1PW91/6-331+G\*\* en phase gazeuse (Å, °).

	Rayons X T=293 K	Rayons X T=100 K	DFT (MPW1PW91)
O1 – N2	1.217 (4)	1.232 (2)	1.2212
O2 – N2	1.210 (4)	1.231 (2)	1.2195
N1 – C1	1.367 (4)	1.369 (2)	1.3686
N1 – C9	1.457 (5)	1.454 (2)	1.4454
N1 – C10	1.456 (5)	1.453 (2)	1.4455
N2 – C8	1.459 (5)	1.468 (2)	1.4706
C1 – C2	1.402 (5)	1.421 (2)	1.4107
C1 – C6	1.410 (5)	1.408 (2)	1.4114
C2 – C3	1.370 (5)	1.383 (2)	1.3786
C3 – C4	1.391 (4)	1.395 (2)	1.4045
C4 – C5	1.393 (4)	1.410 (2)	1.4039
C4 – C7	1.468 (5)	1.450 (2)	1.4473
C5 – C6	1.375 (5)	1.391 (3)	1.3795
C7 – C8	1.330 (5)	1.345 (3)	1.3461
C8 – C11	1.489 (5)	1.502 (2)	1.4930
C11 – C12	1.533 (6)	1.527 (3)	1.5305
C1 – N1 – C9	120.7 (3)	121.1 (2)	119.96
C1 – N1 – C10	121.8 (3)	120.0 (2)	120.04
C9 – N1 – C10	116.9 (3)	117.9 (2)	119.03
O1 – N2 – O2	121.2 (4)	122.2 (2)	123.64
O1 – N2 – C8	119.5 (4)	117.7 (2)	116.64
O2 – N2 – C8	119.3 (4)	120.0 (2)	119.72
N1 – C1 – C2	122.0 (3)	120.8 (2)	121.51
N1 – C1 – C6	120.9 (3)	121.7 (2)	121.42
C2 – C1 – C6	117.1 (3)	117.5 (2)	117.08
C1 – C2 – C3	120.7 (3)	120.1 (2)	120.77
C2 – C3 – C4	122.5 (3)	123.1 (2)	122.77
C3 – C4 – C5	116.9 (3)	116.5 (2)	116.44
C3 – C4 – C7	116.7 (3)	117.7 (2)	117.77
C5 – C4 – C7	126.2 (3)	125.7 (2)	125.76
C4 – C5 – C6	121.7 (3)	121.7 (2)	121.88
C1 – C6 – C5	121.1 (4)	121.1 (2)	121.30
C4 – C7 – C8	129.7 (3)	130.7 (2)	130.35
N2 – C8 – C7	115.7 (3)	115.4 (2)	115.51
N2 – C8 – C11	113.7 (4)	114.8 (2)	114.88
C7 – C8 – C11	130.5 (3)	129.9 (2)	129.59
C8 – C11 – C12	112.5 (3)	112.5 (2)	114.25
C5 – C4 – C7 – C8	-21.74	-21.87	-21.61
C3 – C4 – C7 – C8	163.04	162.28	160.46
C4 – C7 – C8 – N2	178.61	178.21	178.69
C4 – C7 – C8 – C11	-5.71	-3.23	-3.04
C7 – C8 – N2 – O1	172.92	174.21	178.90
C7 – C8 – N2 – O2	-7.67	-6.99	-1.33
C2 – C1 – N1 – C9	7.54	10.39	5.21
C6 – C1 – N1 – C10	-0.22	-1.42	-5.51

### 3.3.2 Empilement des molécules dans le cristal

D'un point de vue électrostatique, le principe de neutralité de l'arrangement tridimensionnel périodique des molécules de DAENS dans le cristal est réalisé par des rotations successives de  $180^\circ$  autour de chacun des trois axes hélicoïdaux  $2_1$ . La stabilisation de l'empilement des molécules résulte des interactions du type C—H...O entre les atomes d'oxygène et les groupes méthyle (voir la table 3.3 et la figure 3.2). La figure 3.2 donne une vue du schéma d'empilement des molécules suivant la direction [100] légèrement tournée autour de l'axe  $c$ , elle montre deux orientations différentes des molécules qui s'entassent parallèlement entre elles de manière que leurs dipôles électriques soient dirigés parallèlement et dans le même sens avec une distance inter-plan égale à  $5.964 \text{ \AA}$  pour diminuer l'énergie d'interaction entre les dipôles. Cette manière d'organisation des molécules se caractérise par une anisotropie appréciable de l'expansion thermique observée sur les paramètres de la maille cristalline, la longueur de l'axe  $a$  du cristal ne varie que très faiblement entre les températures 293 K et 100 K ( $\Delta a = 0.0290 \text{ \AA}$ ,  $\Delta b = 0.1621 \text{ \AA}$ ,  $\Delta c = 0.2403 \text{ \AA}$ )\*.

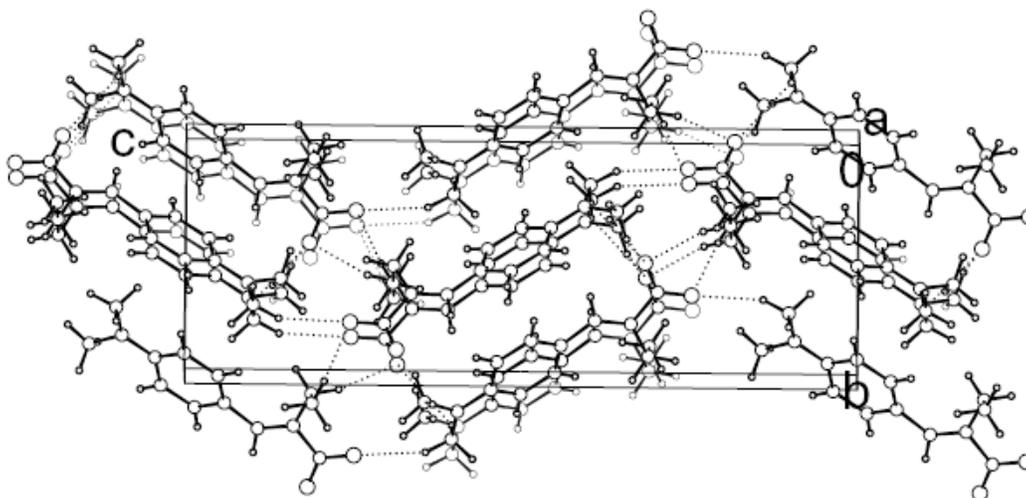


Figure 3.2 : Vue du schéma d'empilement des molécules de DAENS à 100 K suivant la direction [100] légèrement pivoté autour de l'axe  $c$  montrant les interactions intermoléculaires du type C—H...O asymétriques représentées par des traits discontinus.

---

\*  $\Delta$  indique la différence entre le paramètre mesuré à 293 K et à 100 K.

Table 3.3 : Géométrie (Å, °) des contacts du type C—H...O dans le cristal de DAENS.

C—H...O	C—H	H...O	C...O	C—H...O
C10 <sup>i</sup> —H101 <sup>i</sup> ...O1 <sup>ii</sup>	1.00	2.472	3.401 (2)	153.78
C12 <sup>ii</sup> —H121 <sup>ii</sup> ...O1 <sup>iii</sup>	1.00	2.502	3.499 (2)	174.75
C9 <sup>iii</sup> —H92 <sup>iii</sup> ...O2 <sup>i</sup>	1.00	2.773	3.283 (2)	112.12
C10 <sup>iii</sup> —H102 <sup>iii</sup> ...O2 <sup>i</sup>	1.00	2.817	3.310 (2)	111.01
C11 <sup>i</sup> —H112 <sup>i</sup> ...O2	1.00	2.580	3.539(2)	160.74

Codes de symétrie : (i)  $I-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$ ; (ii)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, I-z$ ; (iii)  $\frac{1}{2}-x, I-y, z-\frac{1}{2}$

Les interactions intermoléculaires asymétriques des atomes d'oxygène avec les méthyles du groupe diméthylamino explique la différence observée entre les angles de torsion C2—C1—N1—C9=10.4 (3)° et C6—C1—N1—C10=-1.4 (3)° d'une part et entre les valeurs observées et calculées d'une autre part. Les valeurs des angles de torsion C7—C8—N2—O1 et C7—C8—N2—O2 données dans la table 3.2 s'interprètent aussi de la même façon.

### 3.4 Conclusion

La molécule du composé DAENS n'est pas plane et ne cristallise pas en dimères, contrairement à ce qui est trouvé pour la molécule de DANS. La propriété de planéité entre le benzène et le nitropropène est brisée au niveau de la liaison C4—C7 par une rotation de 21.9 (3)° conduisant à une diminution de la conjugaison de la molécule contrebalancée par l'effet de taille du substituant C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> placé sur le radical vinyle du styrène. Cependant, la molécule de DAENS conserve une certaine conjugaison en gardant des liaisons courtes comme dans le DANS. Toutes ces caractéristiques de la conformation moléculaire observées par l'expérience sont retrouvées par les calculs théoriques de la DFT et avec un excellent accord.

## 4. Dérivés du $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène : $R = CH_3$

### 4.1 Introduction

Dans les deux chapitres précédents, nous avons discuté les structures de DANS (4-diméthylamino- $\beta$ -nitrostyrène) et de DAENS (4-diméthylamino- $\beta$ -éthyle- $\beta$ -nitrostyrène) résultant de l'analyse de diffraction des Rayons X sur des monocristaux et nous avons donné, parallèlement, des calculs de DFT réalisés avec le programme GAUSSIAN2003 [74] qui ont montré un très bon accord avec l'expérience. Dans le cas du composé similaire, le 4-diméthylamino- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (DAMNS), des contradictions entre les calculs et l'expérience ont été observées. La structure de DAMNS déterminée par diffraction des Rayons X à température ambiante par I. Brito et al. (1991) [38]a montré que la molécule est plane : l'angle de torsion entre le benzène et le groupe nitropropène n'est que de  $1.6 (8)^\circ$ . Dans deux autres travaux publiés par des auteurs différents, l'optimisation des géométrie complètes de DANS et de DAMNS ont été calculées en utilisant les méthodes ab initio AM1 (R.E. Clavijo et al. 1994) [48] et PM3 (B.R. Cho et al. 1996) [49]. Si ces calculs ont toujours trouvé une conformation plane pour la molécule de DANS, pour celle de DAMNS ils ont obtenus un angle de torsion important entre les groupes aromatique et éthylénique ( $45^\circ$  pour la méthode AM1 et  $50^\circ$  pour PM2). La différence entre les calculs et l'expérience pour DAMNS a été interprétée par les effets du champ cristallin lors de l'empilement des molécules dans le solide.

Pour cette raison, nous avons fait des mesures de diffraction des neutrons sur des monocristaux de DAMNS à des températures différentes et des nouveaux calculs de DFT avec Gaussian 2003. La géométrie globale de la structure déterminée à partir des neutrons est plus « exacte » pour les atomes légers que celle trouvée par des analyses conventionnelles des rayons X à température ambiante. En particulier, les positions des atomes d'hydrogène sont définies de manière plus précise avec des valeurs des distances noyau du carbone — proton de l'hydrogène systématiquement plus longues que celles reportés par diffraction des rayons X. Pour étudier l'influence de la conjugaison dans la partie  $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène et étudier les changements structuraux qui en résultent, nous avons synthétisé aussi deux autres composés homologues de DAMNS substitués à la place du groupe diméthylamino très donneur par un méthyle (groupe peu donneur) ou un cyano (groupe très accepteur). Ces deux nouveaux composés seront appelés respectivement, 4-méthyle- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (MMNS) et 4-cyano- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (CMNS). Les structures de ces deux molécules observées par les rayons X seront

aussi comparées à leurs conformations moléculaires trouvées par les calculs théoriques de DFT.

## **4.2 4-diméthylamino- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (DAMNS)**

### **4.2.1 Synthèse et Cristallisation**

Le DAMNS est préparé en mélangeant 2.04 g (0.02 mole) de 4-diméthylaminobenzylidène butylamine et de 1.5 g (0.02 mole) de nitrométhane, on ajoute goutte à goutte 0.6 g d'acide acétique et on chauffe 5 minutes à l'ébullition. On obtient 1.8 g de produit brut ( $T_f = 121^\circ \text{C}$ ). Des monocristaux de DAMNS, de formes parallélépipédiques allongées de tailles différentes et de couleur rouge, sont obtenus par évaporation très lente d'une solution saturée utilisant l'acétone comme solvant.

### **4.2.2 Données expérimentales**

Un résumé des données expérimentales liées au cristal, à la collecte des intensités des facteurs de structure observés et aux paramètres d'affinement est donné dans le tableau 4.2.1. Les expériences de diffraction des neutrons par un monocristal ont été réalisées sur les deux diffractomètres à quatre cercles, SV28/1 pour la température ambiante et SV28/2 pour les températures 10 et 100 K (figure 4.2.1), qui se trouvaient au réacteur DIDO de Jülich en Allemagne. Les monochromateurs sont des monocristaux de cuivre Cu (220) pour le diffractomètre 1 et Cu (200) pour le diffractomètre 2. Les radiations incidentes ont des longueurs d'ondes constantes  $\lambda = 0.87238 \text{ \AA}$  pour SV28/1 et  $\lambda = 1.24126 \text{ \AA}$  pour SV28/2. La densité du flux de neutrons est de  $2.5 \times 10^6 \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  pour les deux diffractomètres et le tube du faisceau tangentiel conduit à un très faible taux de comptage de bruit de fond de l'ordre de  $5 \text{ s}^{-1}$ . Les deux diffractomètres sont composés chacun d'une table tournante en  $2\theta-\omega$  munie d'un berceau eulerien (diamètre interne de 40 cm pour SV28/1 et 25 cm pour SV28/2) avec un  $\psi$ -cercle excentrique placé sur le berceau. La basse température est obtenue avec un cryostat à hélium. Les paramètres de positions et de déplacements anisotropiques ont été affinés pour tous les atomes, les atomes d'hydrogène inclus.

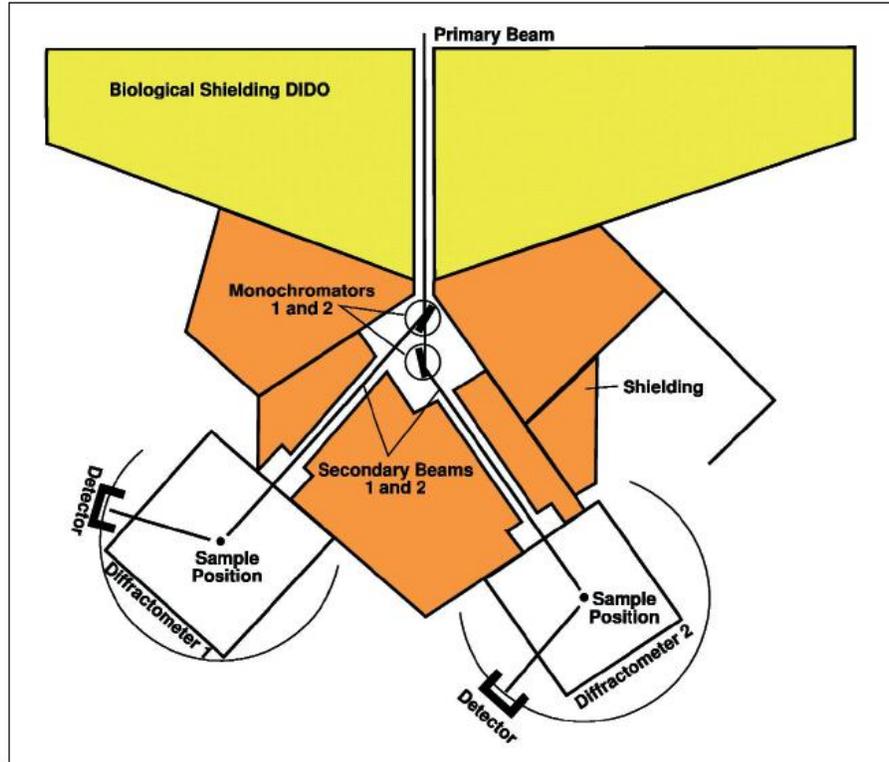


Figure 4.2.1: Arrangement des deux diffractomètres à 4-cercle SV28/1 et SV28/2.

Tableau 4.2.1 : Données expérimentales de détermination de la structure de DAMNS par diffraction des neutrons.

	T=293 K	T=10 K
<b>Données du cristal</b>		
Formule chimique	$C_{11}H_{14}N_2O_2$	$C_{11}H_{14}N_2O_2$
Masse molaire	206.24	206.24
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a$ (Å)	12.311 (12)	11.9819 (12)
$b$ (Å)	7.649 (6)	7.507 (8)
$c$ (Å)	12.77 (1)	12.5664 (16)
$\beta$ (°)	118.00 (17)	117.03 (8)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1206.62 (7)	1006.9 (13)
$Z$	4	4
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	450	857

Forme du cristal	Parallélépipède	Parallélépipède
Taille du cristal (mm)	1.5 x 2.0 x 2.5	1.5 x 2.0 x 3.8
Couleur du cristal	Rouge	Rouge
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	1.212	1.36
F(000)	51.1	51.1
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.0	0.0
<b>Collecte des données</b>		
Radiation utilisée	Neutrons	Neutrons
Longueur d'onde (Å)	0.87238	1.24126
Monochromateur	Cu (220)	Cu (200)
Diffractomètre	SV28/1	SV28/2
Méthode de collection des données	2 $\Theta$ - $\omega$	2 $\Theta$ - $\omega$
Correction d'absorption	Multi-scan SADABS (Sheldrick, 2002)	Multi-scan SADABS (Sheldrick, 2002)
Nombre de réflexions mesurées	7634	5866
Nombre de réflexions indépendantes	2094	2772
Rint	0.03	0.047
$\Theta$ min (°)	3.504	4.012
$\Theta$ max (°)	99.96	99.96
h	-15 $\rightarrow$ h $\rightarrow$ 14	-14 $\rightarrow$ h $\rightarrow$ 16
k	-7 $\rightarrow$ k $\rightarrow$ 9	-10 $\rightarrow$ k $\rightarrow$ 10
l	-14 $\rightarrow$ l $\rightarrow$ 14	-17 $\rightarrow$ l $\rightarrow$ 6
<b>Données de l'affinement</b>		
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes	Méthodes directes
Affinement sur	F	F
Nombre de réflexions utilisées	1254	1795
Nombre de paramètres affinés	263	263
Critère sur les réflexions utilisées	I > 2 $\sigma$ (I)	I > 2 $\sigma$ (I)
Traitement des hydrogènes	Positions idéales avec des contraintes	Tous les paramètres affinés
Facteur d'affinement R	0.0353	0.0417
Facteur d'affinement pondéré R $\omega$	0.0378	0.0395
S	1.1698	1.1554
( $\Delta/\sigma$ ) <sub>max</sub>	0.0003	0.00046
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 3 paramètres	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 5 paramètres
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (barnÅ <sup>-3</sup> )	0.71	1.23
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (barnÅ <sup>-3</sup> )	-0.72	-1.06
Programmes utilisés pour :		
Résolution de la structure	SIR92 (Altomare et al., 19994)	SHELXS 86 (Sheldrick, 1986)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Watkin et al., 2001)	CRYSTALS (Betteridge et al., 2003)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin et al., 1996)	CAMERON (Watkin et al., 1996)

## 4.2.3 Résultats et discussion

### 4.2.3.1 Conformation moléculaire et empilement cristallin

La structure cristalline de la molécule de DAMNS a été déjà résolue à 293 K par Brito *et al.* (1991). Les paramètres géométriques trouvés par nos analyses des données de diffraction des neutrons à 293, 100 et 10 K sont donnés dans la table 4.2.2 en parallèle avec ceux

précédemment déterminés par Brito *et al.* ainsi que les résultats de nouveaux calculs de mécanique quantique réalisés par la méthode de DFT dans le niveau MPW1PW91/6-311+G\*\*. Une première constatation de ces résultats confirme la structure trouvée par Brito *et al.* et la planéité de la molécule associée si on néglige une faible distorsion du groupe donneur (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N et du groupe accepteur NO<sub>2</sub> par rapport au plan moyen de la molécule. Cette distorsion est probablement due aux interactions intermoléculaires (voir les angles de torsion dans la table 4.2.2). En conséquence, le désaccord entre l'analyse de la structure cristalline et les prédictions de la mécanique quantique pour une molécule isolée est donc confirmé mais avec des conformations différentes que celles trouvées par Clavijo *et al.* ou par Cho *et al.*, ce désaccord sera discuté au paragraphe 4.5.

Une vue en perspective de la molécule de DAMNS déterminée par les neutrons à 10 K est donnée dans la figure 4.2.2. Sa géométrie plane avec les valeurs de plusieurs distances interatomiques indiquent une forte conjugaison qui s'étale sur toute la molécule. Toutes les liaisons qui sont approximativement parallèles à l'axe du dipôle électrique sont plus courtes que leurs longueurs habituelles (ref, Allen) en particulier, les liaisons simples C4–C7 et C1–N1 qui sont égales à 1.448 (2) Å et 1.367 (2) Å, respectivement. Le caractère quinoïdal très apparent du cycle benzénique est aussi une autre conséquence de la conjugaison : les liaisons C2–C3 [1.385 (2) Å] et C5–C6 [1.387 (2) Å] –parallèles au dipôle– sont significativement plus courtes que C1–C2 [1.419 (2) Å], C1–C6 [1.422 (2) Å], C3–C4 [1.409 (2) Å] et C4–C5 [1.409 (2) Å]. La double liaison éthylénique C7=C8 avec 1.352 (2) Å est un peu plus longue que celle trouvée dans DANS ou DAENS [1.336 (2) Å et 1.445 (3) Å respectivement]. Mais le résultat essentiel pour ce composé reste le fait que la molécule est plane comme celle du DANS et ne se tord pas autour de la simple liaison C4–C7. Il est alors intéressant de savoir si c'est le groupe méthyle de l'atome C11 qui n'arrive pas à perturber la conjugaison étendue sur toute la molécule, c'est-à-dire la répulsion due à son effet stérique est contrebalancée par l'hyper-conjugaison, ou si c'est le champ cristallin qui empêche la molécule de se tordre. Une inspection profonde de la conformation du groupe méthyle apparaît nécessaire pour faire une comparaison complète avec les résultats de la DFT, ce qui justifie le recours à la diffraction des neutrons à l'ambiante et à basse température. Avant d'essayer de donner une réponse à ces questions, il est d'abord intéressant de connaître quelles sont les propositions de la DFT pour la conformation de la molécule de DAMNS isolée.

Table 4.2.2: Paramètres géométriques expérimentaux obtenus à (293, 100, 10) K et calculés par GAUSSIAN2003 au niveau MPW1PW91/6-331+G\*\* pour la molécule isolée (Å, °).

	Neutron T=293 K	Neutron T=100 K	Neutron T=10 K	X-ray (293 K) Brito & <i>al.</i>	DFT (MPW1PW91)
O1 – N2	1.201 (4)	1.234 (4)	1.2308 (19)	1.233 (4)	1.2207
O2 – N2	1.236 (5)	1.240 (4)	1.2366 (19)	1.238 (5)	1.2195
N1 – C1	1.364 (3)	1.368 (3)	1.3673 (16)	1.360 (4)	1.3682
N1 – C9	1.445 (3)	1.456 (3)	1.4572 (16)	1.460 (5)	1.4452
N1 – C10	1.451 (3)	1.454 (3)	1.4520 (16)	1.459 (5)	1.4452
N2 – C8	1.460 (3)	1.462 (3)	1.4651 (16)	1.467 (4)	1.4695
C1 – C2	1.413 (3)	1.425 (4)	1.4186 (18)	1.417 (5)	1.4109
C1 – C6	1.409 (3)	1.424 (3)	1.4223 (18)	1.412 (5)	1.4113
C2 – C3	1.372 (4)	1.381 (4)	1.3850 (19)	1.366 (4)	1.3786
C3 – C4	1.398 (3)	1.413 (4)	1.4085 (18)	1.407 (5)	1.4041
C4 – C5	1.414 (3)	1.407 (4)	1.4088 (18)	1.413 (5)	1.4087
C4 – C7	1.442 (3)	1.454 (4)	1.4483 (19)	1.447 (4)	1.4474
C5 – C6	1.385 (3)	1.387 (4)	1.3873 (19)	1.371 (4)	1.3797
C7 – C8	1.338 (3)	1.352 (4)	1.3514 (19)	1.340 (5)	1.3450
C8 – C11	1.497 (4)	1.500 (3)	1.4947 (18)	1.488 (6)	1.4882
C1–N1–C9	121.3 (2)	120.6 (2)	120.64 (11)	121.6 (4)	120.0
C1–N1–C10	120.8 (2)	120.0 (2)	120.11 (10)	121.2 (4)	120.1
C9–N1–C10	116.8 (2)	118.0 (2)	117.93 (10)	116.2 (4)	119.3
O1–N2–O2	121.6 (3)	121.3 (3)	121.79 (14)	121.5 (4)	123.8
O1–N2–C8	118.3 (3)	117.8 (2)	118.13 (12)	118.2 (4)	116.6
O2–N2–C8	120.1 (3)	120.9 (2)	120.08 (12)	120.4 (4)	119.7
N1–C1–C2	121.3 (2)	121.2 (2)	121.47 (11)	121.7 (4)	121.5
N1–C1–C6	121.9 (2)	121.2 (2)	121.33 (11)	122.1 (4)	121.4
C2–C1–C6	116.8 (2)	117.6 (2)	117.20 (12)	116.3 (4)	117.1
C1–C2–C3	120.8 (2)	120.1 (2)	120.32 (12)	120.9 (4)	120.8
C2–C3–C4	123.1 (2)	123.0 (2)	122.98 (12)	123.4 (4)	122.4
C3–C4–C5	116.3 (2)	116.5 (2)	116.40 (12)	115.4 (4)	116.6
C3–C4–C7	117.2 (2)	116.4 (2)	116.29 (12)	117.2 (4)	118.1
C5–C4–C7	126.5 (2)	127.1 (2)	127.31 (12)	127.4 (4)	125.3
C4–C5–C6	121.2 (2)	122.1 (2)	121.87 (12)	121.9 (4)	121.8
C1–C6–C5	121.8 (2)	120.8 (2)	121.21 (12)	122.0 (4)	121.2
C4–C7–C8	131.2 (2)	130.3 (2)	130.12 (13)	130.7 (4)	129.6
N2–C8–C7	115.9 (2)	115.0 (2)	115.15 (11)	115.4 (4)	115.8
N2–C8–C11	114.3 (2)	116.7 (2)	116.08 (11)	114.8 (4)	114.8
C7–C8–C11	129.8 (2)	128.3 (2)	128.76 (13)	129.8 (4)	129.4
C5–C4–C7–C8	1.22	2.09	1.37	1.6 (8)	-23.4
C3–C4–C7–C8	-178.34	-178.61	-178.67		159.1
C4–C7–C8–N2	178.18	178.20	178.57	178.3 (4)	177.0
C4–C7–C8–C11	-2.22	-2.38	-2.22		-4.3
C7–C8–N2–O1	176.32	175.95	175.46	177.0 (4)	-175.8
C7–C8–N2–O2	-2.00	-4.96	-4.72		3.8
C2–C1–N1–C9	-3.54	-3.28	-2.81		4.1
C6–C1–N1–C10	8.68	10.55	9.95	-171.4 (4)	-3.9

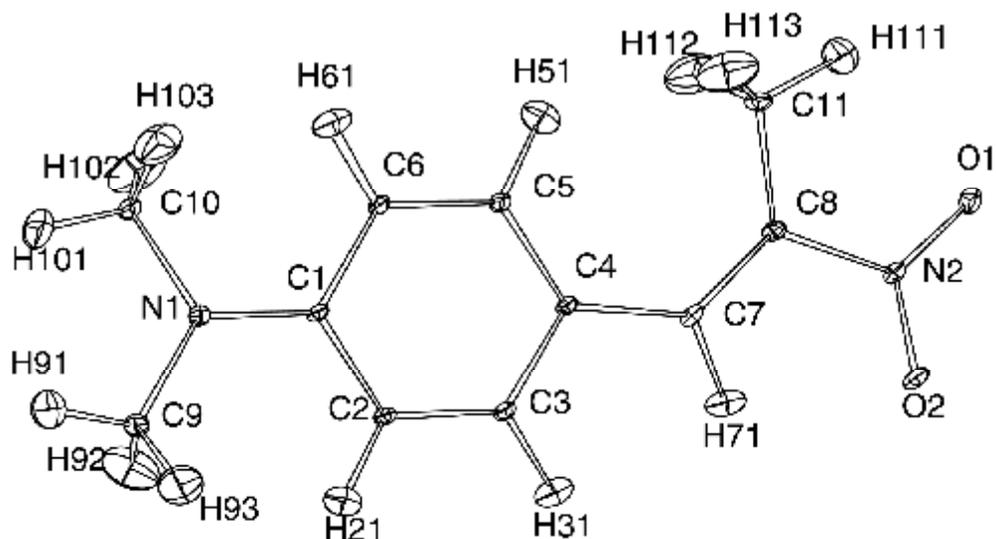


Figure 4.2.2 : Vue de la molécule de DAMNS déterminée par les neutrons à 10 K avec la numérotation des atomes utilisée dans la table 4.2.2. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracés à 50% de probabilité.

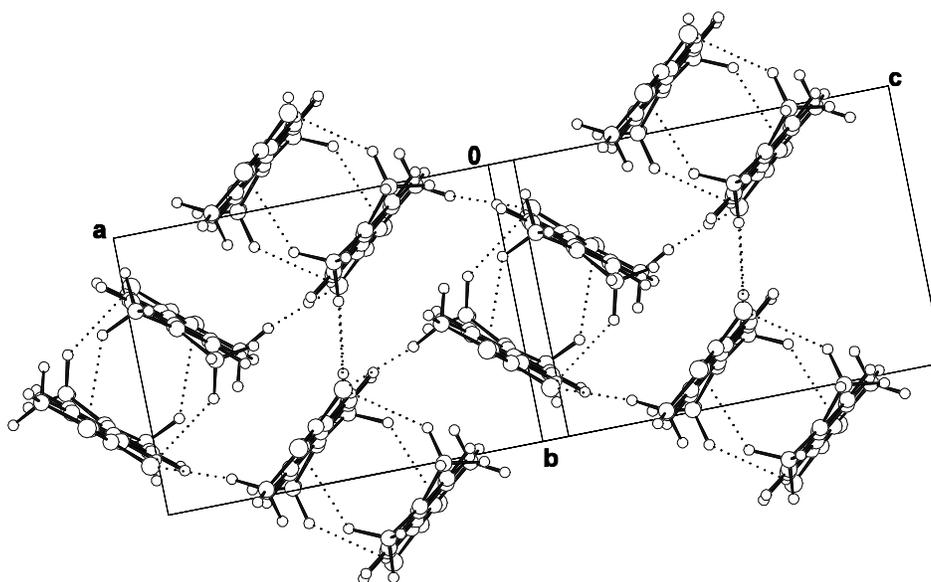
L'empilement des molécules dans le cristal est dû principalement au moment élevé des dipôles électriques des molécules planes ( $\mu=7.3$  D mesuré dans une solution de benzène et  $\mu=9.3$  D calculé par la DFT). Elles sont arrangées sous forme de dimères centrosymétriques et électriquement neutres avec une distance entre les plans moyens des molécules dans chaque dimère égale à 3.427 (2) Å. La figure 4.2.3-a donne une projection du diagramme d'empilement vue dans la direction [101], elle montre bien que chaque dimère est entouré de quatre autres dimères comme dans le cas de DANS. Les plans moléculaires des deux types de dimère forment entre eux un angle de 78.2°. En regardant dans la direction  $[1\bar{1}\bar{1}]$ , la figure 4.2.3-b montre comment les paires de molécules sont arrangées en chaînes en utilisant des interactions C—H...O entre les oxygènes du groupe nitro et les hydrogènes du groupe diméthylamino situés aux extrémités des molécules. Les géométries de ces interactions entre les dimères représentés par des pointillés sur les figures 4.2.3-a et 4.2.3-b sont données dans la table 4.2.3. C10—H102...O2<sup>i</sup> et C9—H92...O1<sup>i</sup> sont les interactions entre les deux molécules d'un dimère. C11—H113...O2<sup>ii</sup> et C9—H93...O2<sup>iii</sup> sont, respectivement, les interactions entre les dimères voisins perpendiculaires et voisins parallèles (figure 4.2.3-a). C10—H101...O1<sup>4i</sup> et C9—H92...O1<sup>5i</sup> sont, respectivement, les interactions qui agissent entre les dimères d'une même chaîne et les dimères appartenant à deux chaînes différentes (figure 4.2.3-b).

Table 4.2.3 : Géométrie des interactions C—H...O dans DAMNS (Å, °).

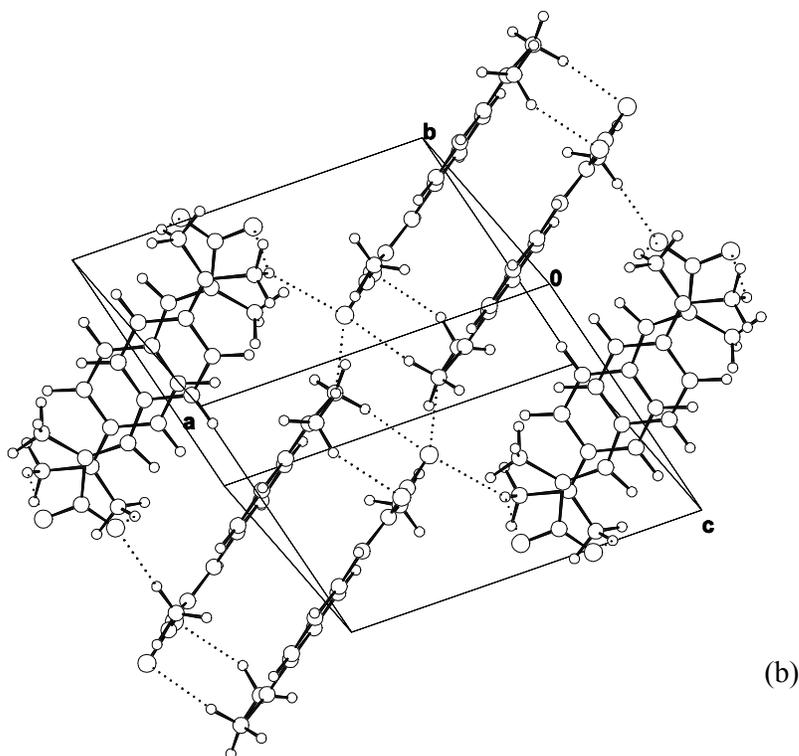
C—H...O	C—H	H...O	C...O	C—H...O
C10—H102...O2 <sup>1</sup>	1.091	2.470 (2)	3.368 (2)	138.8
C9—H92...O1 <sup>1</sup>	1.092	2.524 (2)	3.381 (2)	134.5
C11—H113...O2 <sup>2i</sup>	1.084	2.516 (2)	3.594 (2)	173.0
C9—H93...O2 <sup>3i</sup>	1.090	2.414 (2)	3.502 (2)	176.1
C10—H101...O1 <sup>4i</sup>	1.082	2.372 (2)	3.372 (2)	153.1
C9—H92...O1 <sup>5i</sup>	1.092	2.668 (2)	3.399 (2)	123.8

Codes de symétrie : (i)  $2-x, -y, 1-z$  ; (2i)  $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$  ; (3i)  $2-x, 1-y, 1-z$  ;

(4i)  $1+x, y, 1+z$  ; (5i)  $1+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ .



(a)

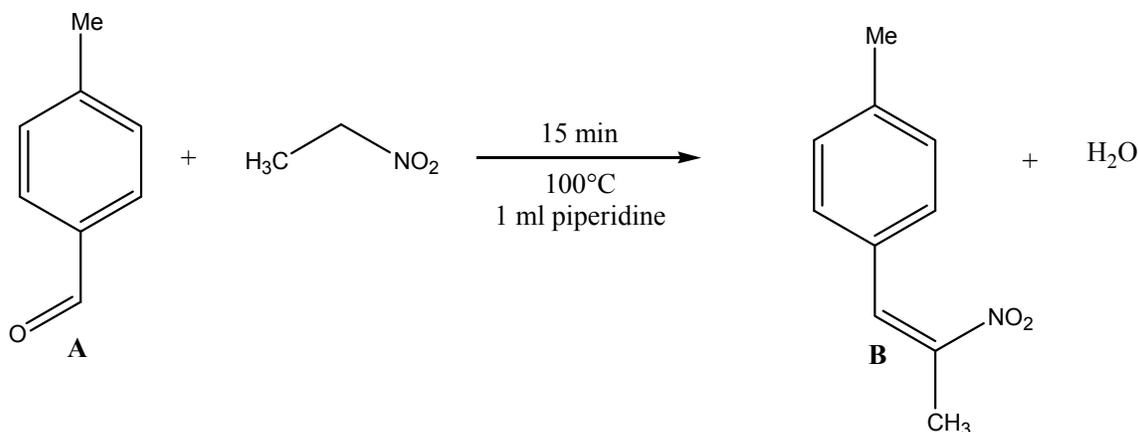


Figures 4.2.3: Vues des diagrammes d'empilement de DAMNS :  
 (a) dans la direction  $[101]$  ; (b) dans la direction  $[1\bar{1}\bar{1}]$ .  
 Les interactions C—H...O sont représentées par des lignes en pointillés.

## 4.3 4-Méthyle- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (MMNS)

### 4.3.1 Synthèse et cristallisation

10 mmol d'aldéhyde **A** sont mélangés intimement avec 10 mmol de cyanoacétate de méthyle (12 mmol) en présence d'1 ml de pipéridine dans un bain de glace. Le mélange réactionnel est placé dans un réacteur en quartz puis irradié sous micro-onde à 2,45 GHz durant 15 minutes à 100°C. Le produit **B** (MMNS) est obtenu pur avec un rendement de 80% après purification par chromatographie sur silice (heptane/acétate d'éthyle : 80/20).



Des monocristaux sous forme d'aiguilles de couleur jaune pâle sont obtenus à partir d'une solution saturée d'éthanol par évaporation lente.

### 4.3.2 Données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline à 100 K

L'enregistrement des intensités de diffraction des rayons X des raies diffractées par un monocristal est effectué sur le diffractomètre BRUKER AXS APEX II du 'Centre de Diffraction de l'Université de Rennes 1'. La basse température est obtenue en utilisant un appareil de refroidissement du type '700 series Oxford Cryostream' qui fonctionne à flux de gaz d'azote. Le tableau 4.3.1 résume les données expérimentales du cristal, de la collecte des intensités des facteurs de structure observés et des paramètres d'affinement. La structure a été affinée par la méthode des moindres carrés à matrice complète. Les atomes d'hydrogènes qui n'appartiennent pas aux méthyles sont introduits dans leurs positions idéales et sont entraînés en « riding » avec les atomes de carbone auxquels sont liés au cours de l'affinement et leurs paramètres de déplacement atomique sont tous affinés en isotropes en utilisant la contrainte d'équivalence. Tous les paramètres des hydrogènes des méthyles (position et déplacement atomique isotrope) ont été affinés en appliquant des contraintes molles sur les distances et les angles des liaisons et des contraintes d'équivalence pour chaque méthyle sur les  $U_{\text{iso}}$ . Les résultats de détermination de la structure dans le cas où les positions des hydrogènes des méthyles sont traités en « riding » seront aussi présentés. Les deux structures obtenues en traitant les hydrogènes de manière différente seront comparées. La discussion de la structure finale sera faite par rapport au cas où les positions des hydrogènes des méthyles sont affinées.

Table 4.3.1 : Résumé des données expérimentales retenues pour la détermination de la structure de MMNS à 100 K.

<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
Masse molaire	177.20
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P1</i>
<i>a</i> (Å)	6.9867 (5)
<i>b</i> (Å)	7.1516 (5)
<i>c</i> (Å)	9.5827 (8)
$\alpha$ (°)	103.608 (4)
$\beta$ (°)	93.833 (5)
$\gamma$ (°)	105.444 (5)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	444.26 (6)
<i>Z</i>	2
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	5978
Forme du cristal	Plaque
Taille du cristal (mm)	0.30 x 0.25 x 0.22
Couleur du cristal	Jaunâtre.
Densité calculée (Mg.m <sup>-3</sup> )	1.32
<i>F</i> (000)	188.0
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.093
T	100 K
<b>Collecte des données</b>	
Radiation utilisée	Mo K $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Bruker AXS APEXII
Méthode de collection des données	CCD par rotation d'images
Correction d'absorption	Multi-scan SADABS (Sheldrick, 2002)
Nombre de réflexions mesurées	4914
Nombre de réflexions indépendantes	3332
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.037
$\theta_{min}$ (°)	3.054
$\theta_{max}$ (°)	27.451
<i>h</i>	-8 → <i>h</i> → 9
<i>k</i>	-9 → <i>k</i> → 8
<i>l</i>	-12 → <i>l</i> → 12
<b>Données de l'affinement</b>	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	2759
Traitement des hydrogènes	* Positions idéales avec « riding »

Nombre de paramètres affinés	**Hydrogènes des méthyles affinés avec « soft-restraints » *237 **273
Critère sur les réflexions utilisées	$I > 3\sigma(I)$
Facteur d'affinement R	*0.0435 **0.0362
Facteur d'affinement pondéré $R_w$	*0.0500 **0.0401
$S$	*1.1344 **1.1336
$(\Delta/\sigma)_{max}$	*0.0002 **0.00018
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 5 paramètres.
$\Delta\rho_{max}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	*0.33 **0.21
$\Delta\rho_{min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	*-0.21 **-0.21
Collecte des données	SMART (Bruker, 2001)
Affinement de la maille	SMART (Bruker, 2001)
Réduction des données	SAINT (Bruker, 2001)
Programmes utilisés pour :	
Résolution de la structure	SHELXS86 (Sheldrick, 1986)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge <i>et al.</i> , 2003)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin <i>et al.</i> , 1996)

### 4.3.3 Description et discussion de la structure cristalline

La structure cristalline de MMNS se caractérise tout spécialement par la présence de deux molécules non équivalentes dans la maille triclinique  $PI$  ( $Z=2$ ). Une vue en perspective de ces deux molécules ensemble appelées A et B est donnée par la figure 4.3.1. Elle montre bien que A et B ne sont pas planes et que les plans des noyaux benzéniques ne sont pas parallèles. Les plans moyens de ces cycles benzéniques forment entre eux un angle dièdre égal à 154.4°. Les paramètres géométriques des deux molécules A et B de MMNS trouvés par les rayons X à 100 K et calculés par la DFT en phase gazeuse en utilisant toujours le code MPW1PW91/6-311+G\*\* sont donnés dans la table 4.3.2, les noms des atomes correspondent à ceux indiqués sur la figure 4.3.2. Les résultats de la conformation finale dépendent de façon significative de la manière dont est conduit l'affinement en tenant compte des atomes d'hydrogène. Ainsi un premier résultat est obtenu lorsque les hydrogènes conservent leurs géométries imposées dans la molécule par les programmes automatiques d'analyse (*Hydro* ou *Hydrogens* dans CRYSTALS avec « *riding* »). Ce résultat change lorsque les conformations des méthyles sont affinées avec « *soft-constraints* ».

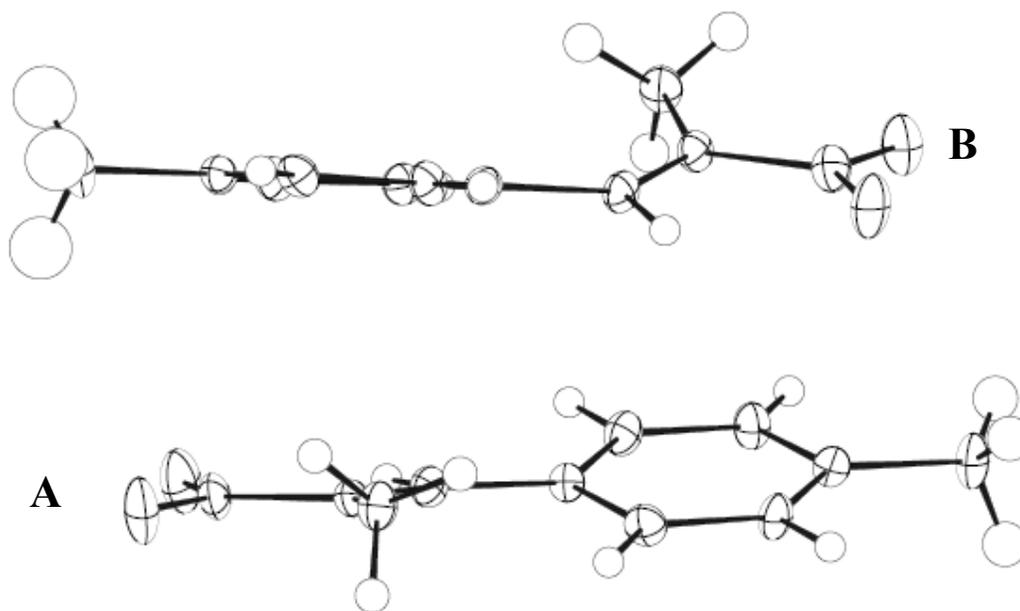


Figure 4.3.1 : Vue en perspective des deux molécules A et B présentes dans la maille unitaire *PI*. Les ellipsoïdes de déplacement atomique ont une probabilité de 50%.

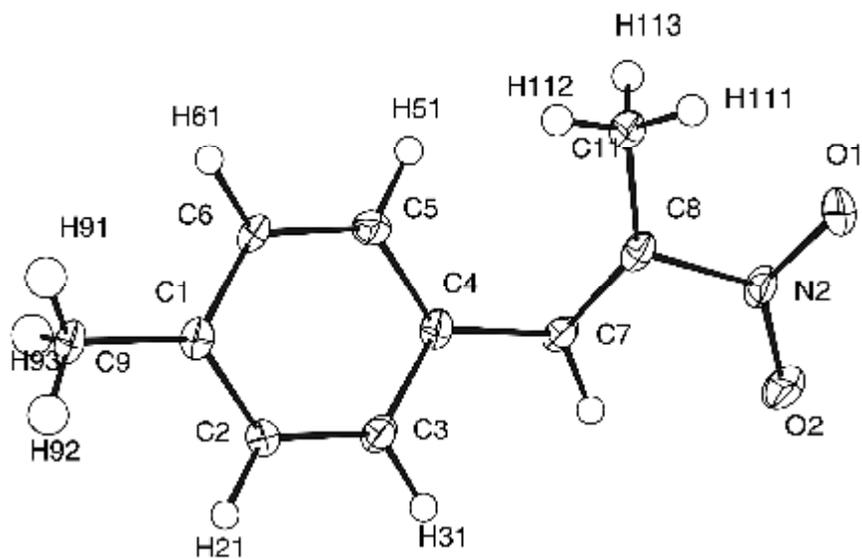


Figure 4.3.2 : Vue de la molécule A de MMNS montrant la nomenclature utilisée pour les différents atomes.

Table 4.3.2 : Paramètres géométriques (Å, °) des deux molécules de MMNS trouvés par les Rayons X à 100 K et calculés par DFT en phase gazeuse. \*\* et \* indiquent, respectivement, si les hydrogènes des méthyles sont affinés avec « soft-restraints » ou traités en « riding ».

	Molécule A*	Molécule A**	Molécule B*	Molécule B**	DFT MPW1PW91
<b>Distances (Å)</b>					
O1 – N2	1.223 (2)	1.2264 (19)	1.231 (3)	1.228 (2)	1.2181
O2 – N2	1.236 (2)	1.230 (2)	1.231 (3)	1.236 (2)	1.2167
N2 – C8	1.487 (3)	1.492 (3)	1.480 (3)	1.473 (3)	1.4784
C1 – C2	1.395 (3)	1.394 (3)	1.399 (3)	1.400 (3)	1.3959
C1 – C6	1.396 (3)	1.394 (3)	1.386(3)	1.390 (3)	1.3960
C1 – C9	1.511 (3)	1.507 (3)	1.507 (3)	1.503 (3)	1.5003
C2 – C3	1.373 (3)	1.376 (3)	1.392 (3)	1.391 (3)	1.3846
C3 – C4	1.400 (3)	1.401 (3)	1.403 (3)	1.399 (3)	1.4013
C4 – C5	1.396 (3)	1.397 (3)	1.402 (3)	1.406 (3)	1.4003
C4 – C7	1.466 (3)	1.468 (3)	1.472 (3)	1.469 (3)	1.4575
C5 – C6	1.393 (3)	1.392 (3)	1.379 (3)	1.376 (3)	1.3858
C7 – C8	1.331 (3)	1.326 (3)	1.338 (3)	1.339 (3)	1.3398
C8 – C11	1.492 (4)	1.491 (3)	1.499 (3)	1.494 (3)	1.4871
<b>Angles (°)</b>					
O1–N2–O2	122.91 (19)	123.36 (16)	122.6 (2)	122.43 (18)	124.2
O1– N2–C8	117.12 (19)	116.90 (16)	117.8 (2)	117.86 (17)	116.3
O2–N2–C8	120.0 (2)	119.74 (18)	119.6 (2)	119.71 (17)	119.5
C2–C1–C6	117.4 (2)	117.39 (18)	117.9 (2)	117.56 (18)	117.9
C2–C1–C9	121.9 (2)	121.91 (19)	120.9 (2)	121.19 (18)	121.1
C6–C1–C9	120.7 (2)	120.69 (17)	121.2 (2)	121.24 (17)	121.0
C1–C2–C3	121.1 (2)	121.28 (19)	120.6 (2)	120.77 (18)	121.0
C2–C3–C4	121.7 (2)	121.45 (18)	121.1 (2)	121.23 (17)	121.1
C3–C4–C5	117.8 (2)	117.84 (18)	117.7 (2)	117.61 (19)	117.8
C3–C4–C7	117.2 (2)	117.19 (17)	117.5 (2)	117.70 (18)	118.2
C5–C4–C7	124.9 (2)	124.97 (18)	124.8 (2)	124.68 (19)	124.0
C4–C5–C6	120.0 (2)	120.11 (19)	120.6 (2)	120.57 (19)	120.8
C1–C6–C5	121.9 (2)	121.93 (19)	122.0 (2)	122.22 (18)	121.4
C4–C7–C8	129.5 (2)	129.61 (19)	127.0 (2)	127.37 (19)	128.5
N2–C8–C7	115.5 (2)	115.54 (18)	115.4 (2)	115.66 (18)	115.7
N2–C8–C11	113.7 (2)	113.28 (18)	114.0 (2)	114.44 (18)	114.5
C7–C8–C11	130.7 (2)	131.1 (2)	130.6 (2)	129.9 (2)	129.8
<b>Torsions (°)</b>					
C5–C4–C7–C8	19.3 (2)	19.1 (2)	27.0 (2)	26.9 (2)	31.4
C3–C4–C7–C8	-161.6 (2)	-161.6 (2)	-154.3 (2)	-154.3 (2)	150.9
C4–C7–C8–N2	178.9 (2)	178.8 (2)	179.7 (2)	179.4 (2)	-177.8
C4–C7–C8–C11	2.4 (2)	2.8 (2)	0.5 (2)	0.9 (2)	3.7
C7–C8–N2–O1	178.0 (2)	177.9 (2)	172.8 (2)	172.4 (2)	175.0
C7–C8–N2–O2	-2.5 (2)	-1.9 (2)	-7.7 (2)	-6.9 (2)	-4.6

Une simple comparaison entre les distances inter-atomiques, les angles de valences et les angles de torsions observés pour les molécules non équivalentes A et B dans le cristal et calculés par la DFT (table 4.3.2) montre que leurs conformations ne diffèrent d'une manière significative qu'au niveau de la planéité. Les molécules A et B dans le cristal ne se tordent pas de la même façon autour des liaisons simples C4—C7 et C8—N2 qui joignent respectivement le radical vinyle au cycle aromatique d'un côté et le radical vinyle au groupe nitro de l'autre côté (voir les valeurs des angles de torsion C5—C4—C7—C8, C7—C8—N2—O1 et C7—C8—N2—O2 dans la table 4.3.2). Ces torsions obtenues à partir de la diffraction des rayons X diffèrent nettement de celles calculées par les méthodes quantiques et tout spécialement C5—C4—C7—C8. La table 4.3.2 indique que la conformation de la molécule de MMNS « optimisée en DFT » est moins plane que celles trouvées dans le cristal : soit  $\approx 31^\circ$  calculé, mais pour les valeurs expérimentales  $27^\circ$  molécule B et  $19^\circ$  molécule A.

Un exemple similaire au MMNS avec trois molécules indépendantes dans la maille cristalline a été récemment rencontré dans le cas du composé (E,E)-1,4-diphénylbutadiène (Glaser, R. *et al.* 2003) [86] qui n'est en fait que deux styrènes liés par leurs atomes de carbone C( $\beta$ ) (figure 4.3.3).

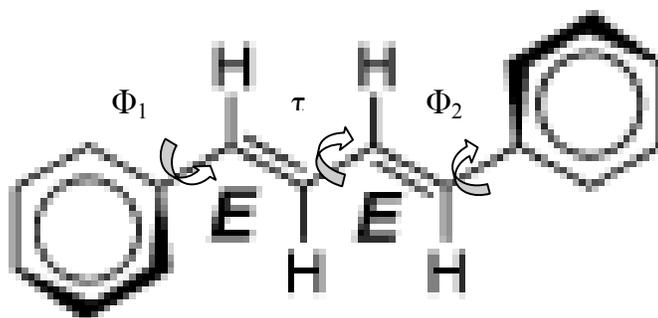


Figure 4.3.3 : Molécule de (E,E)-1,4-diphénylbutadiène avec les différentes torsions qui provoquent son écart à la planéité.

Glaser et ses collaborateurs ont trouvé que les trois molécules ne diffèrent que par les rotations  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  autour des deux liaisons C—Ph et par la rotation  $\tau$  autour de la liaison centrale C—C comme indique la figure 4.3.3. Une molécule est asymétrique avec  $\Phi_1 = 2.7$

(8)°,  $\Phi_2 = -3.9$  (9)° et  $\tau = 177.1$  (6)°. Les deux autres ont une symétrie  $C_i$  sans torsion de la partie butadiène ( $\tau = 180.0^\circ$ ), une molécule est quasiment plane avec  $\Phi_1 = \Phi_2 = \pm 0.8$  (8)°, l'autre légèrement tordue avec  $\Phi_1 = \Phi_2 = \pm 12.7$  (8)°. Notons que la géométrie de la molécule de (E,E)-1,4-diphénylbutadiène a été aussi optimisée dans le travail fait par les mêmes auteurs en appliquant la méthode de la fonctionnelle de la densité B3LYP et la théorie de perturbation du second ordre de Moller-Plesst MP2 en utilisant dans les deux cas les jeux de base 6-31G\* et 6-311G\*\*. La structure en phase gazeuse suggérée par B3LYP préfère toujours une géométrie plane alors que celle proposée par MP2 est tordue avec des angles  $\Phi$  en signes opposés et égaux à 22.0° et 24.3° pour les bases 6-31G\* et 6-311G\*\*, respectivement. Nous devons signaler que les valeurs des énergies des structures optimisées dans la symétrie  $C_2$  ne sont pas très loin des valeurs trouvées lorsqu'on impose la symétrie  $C_{2h}$  (la différence  $\Delta E$  est de 0.1 kcal/mol pour B3LYP et 0.3–0.4 kcal/mol pour MP2).

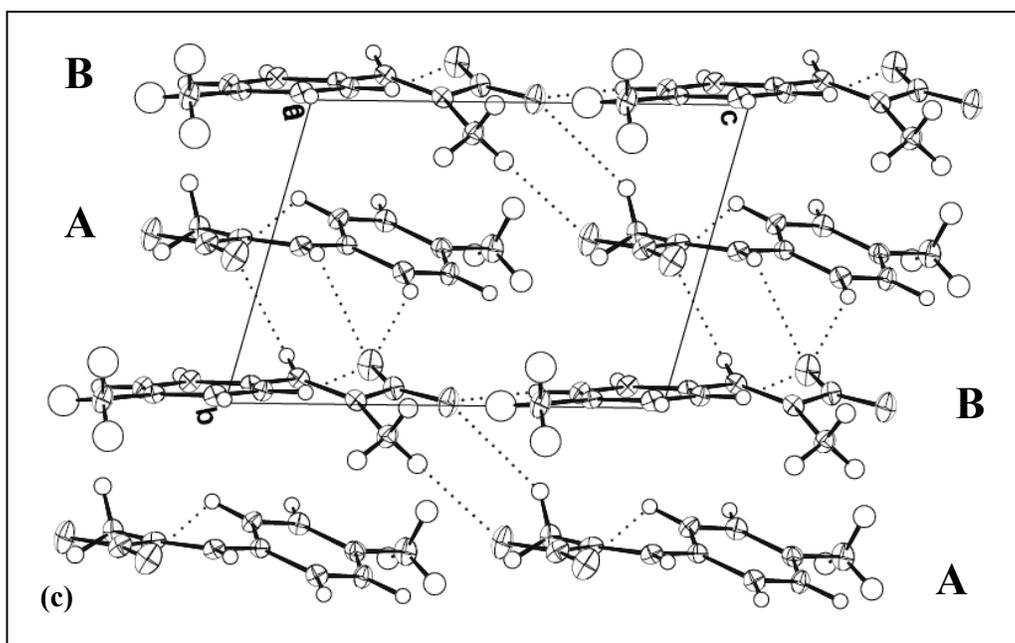
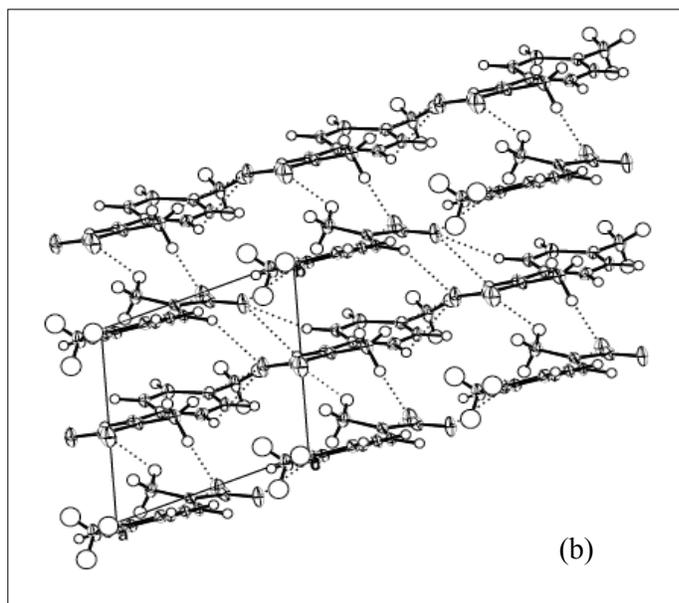
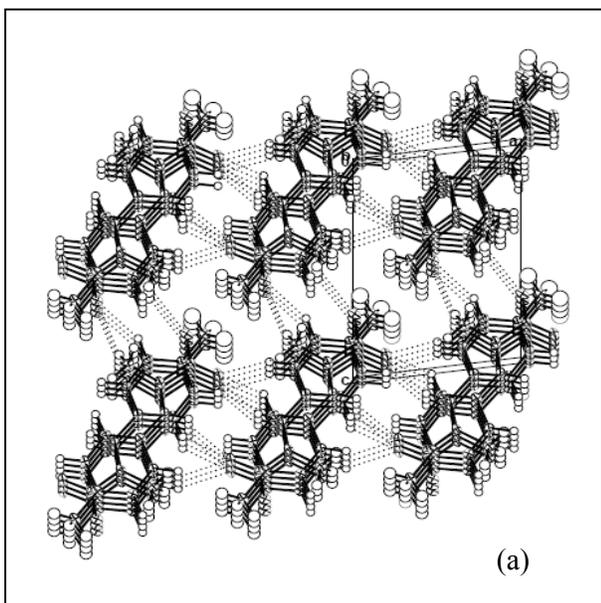
L'influence induite par le remplacement du groupe diméthylamino du DAMNS par un méthyle dans le MMNS s'accompagne d'une diminution de la conjugaison moléculaire. Cette diminution se traduit d'abord par une torsion importante de la molécule (que nous avons décrit précédemment), mais aussi par la quasi disparition du caractère quinoïdal du cycle aromatique dans le MMNS (il était très apparent dans DANS et DAMNS), l'allongement des distances C4–C7 [1.468 (3) Å pour la molécule A et 1.469 (3) Å pour la molécule B] et C8–N2 [1.492 (3) Å pour A et 1.473 (3) Å pour B] alors qu'elles n'étaient respectivement que de [1.4483(19) Å et 1.4651(16) Å dans DAMNS] et par la contraction de la double liaison C7=C8 qui passe de 1.3514(19) Å dans DAMNS à 1.326 (3) Å pour A et 1.339 (3) Å pour B dans MMNS. Nous devons remarquer que les distances C2–C3 = 1.376 (3) Å dans la molécule A et C5–C6 = 1.376 (3) Å dans la molécule B sont égales, plus courtes que toutes les autres distances du cycle mais situées sur les côtés opposés.

Le principe de neutralité dans le cristal est réalisé par l'orientation des deux molécules A et B en sens inverses suivant leurs grands axes qui correspondent aux directions de leurs moments dipolaires (la valeur calculée est de 6.2 D). Les plans moyens des deux molécules font entre eux un angle de l'ordre de 13° et la distance moyenne des atomes du cycle de B au plan moyen formé par les atomes du cycle de A est égale à 3.82 Å, donc A et B ne forment pas un dimère classique avec un centre de symétrie tel que nous avons trouvé pour DANS ou DAMNS. La répétition de l'unité asymétrique dans l'espace triclinique  $P1$  donne dans le plan ( $a, c$ ) des piles de molécules entassées avec une alternance A-B [Figure 4.3.4-a]. Cet empilement, lorsqu'il est

vu suivant l'axe *a* ou l'axe *c*, fait apparaître des couches alternées de A et B [figures 4.3.4-(b et c)]. Les interactions inter-moléculaires du type C—H...O dans le cristal considérées dans le cas où les positions des hydrogènes des méthyles sont affinées et pour des distances H...O comprises entre 2.20 Å et 2.90 Å, sont résumés dans la table 4.3.3, elles nécessitent certains commentaires :

- Les interactions des molécules d'une même couche de A qui se font avec celles des deux couches adjacentes du type B sont telles que, C11A—H113A...O1B<sup>3i</sup> et C11B—H112B...O1A<sup>2i</sup> sont situés sur un côté alors que C7B—H71B...O2A<sup>3i</sup> et C7A—H71A...O2B<sup>4i</sup> sont sur l'autre. On constate bien [figure 4.3.4-c] que ces quatre interactions créent une sorte de moment de force qui tend à remettre la molécule plane, ce qui explique peut être pourquoi la torsion autour de la liaison C4—C7 est plus faible dans la molécule A [19.3 (2)°] que dans la molécule B [27.0 (2)°]. Ceci pourrait expliquer aussi que la torsion autour de C4—C7 est plus facile qu'autour de C8—N2 à cause des valeurs de C7—C8—N2—O1 = 177.9 (2)° et C7—C8—N2—O2 = -1.9 (2)° qui indiquent que la planéité de la molécule A dans l'environnement de C8—N2 n'a pas été très perturbée.
- Les interactions entre les molécules d'une même couche du type B et celles qui sont mixtes (c'est-à-dire qui font intervenir des molécules de type B et A) ont plutôt tendance à augmenter la torsion de la molécule B. Les interactions C5B—H51B...O2B<sup>4i</sup> et C2B—H21B...O1B<sup>5i</sup> qui agissent entre les molécules d'une même couche B dans des directions qui sont approximativement dans le même plan et de sens opposés (voir figure 4.3.5-b) permettent un léger basculement des atomes O1B et O2B hors du plan formé par C7, C8 et le groupe NO<sub>2</sub> en donnant des valeurs de C7—C8—N2—O1 [172.4 (2)°] et C7—C8—N2—O2 [ -6.9(2)°] un peu différentes de celles trouvées pour les autres composés ;

Il faut noter que, dans l'empilement cristallin de MMNS, les distances inter-moléculaires C...O les plus courtes observées sont pour C9A...O1A [3.223 (2) Å] et C9B...O1B [3.319 (3) Å]. Elles ne donnent pas des interactions C—H...O acceptables géométriquement pour des « liaisons hydrogène ». Les hydrogènes des groupes 4-méthyle sont presque équidistants à l'atome O1 dans chaque couche de molécules A ou B avec des valeurs entre 2.954 (8) Å et 3.015 (8) Å [voir figures 4.3.5-(a et b)].

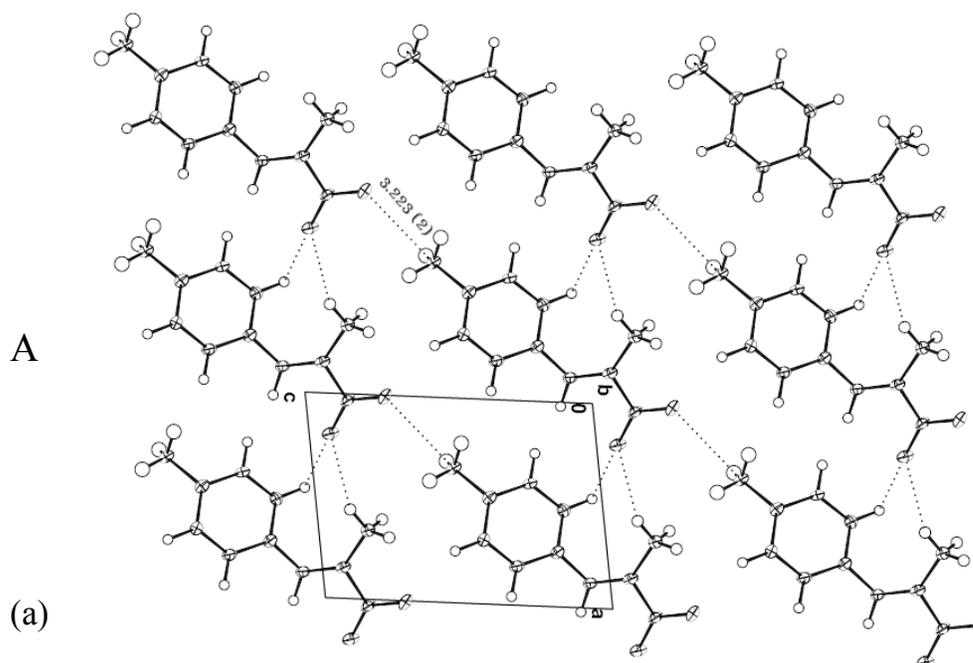


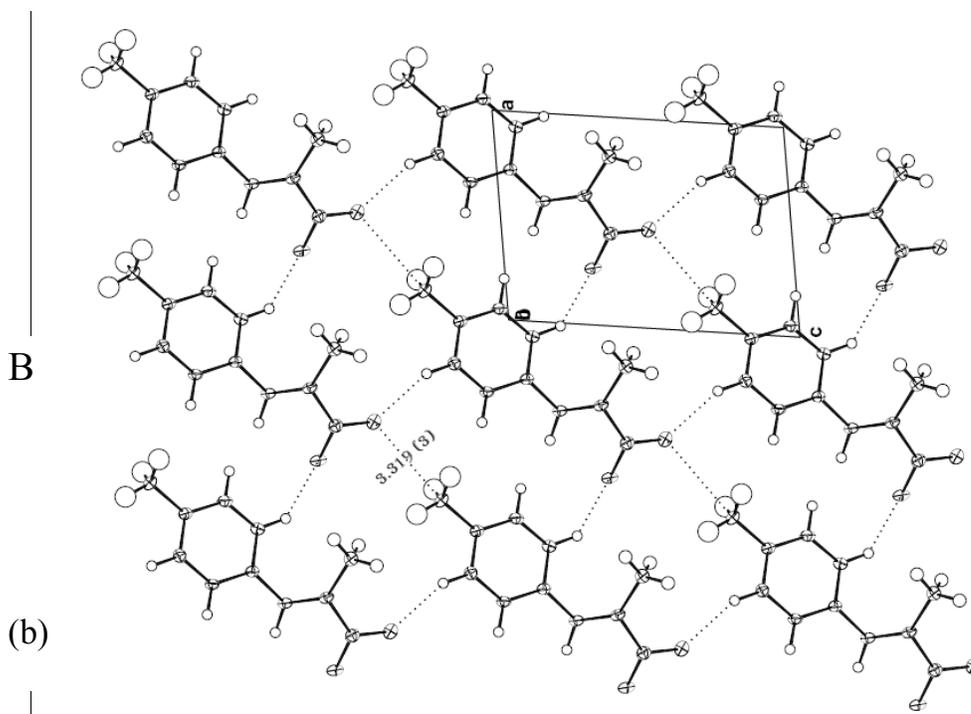
Figures 4.3.4-(a, b et c) : Diagramme d'empilement de MMNS vue -a : suivant l'axe b -b : suivant l'axe c et -c : suivant l'axe a. Les contacts C-H...O sont représentés par des traits pointillés. Ils correspondent à des interactions coulombiennes « maximales ».

Table 4.3.3 : Géométrie des contacts C—H...O dans le cristal de MMNS (Å, °) lorsque les positions des hydrogènes des méthyles sont affinées en « soft-restrains ».

C—H...O	C—H	H...O	C...O	C—H...O
C11A—H112A...O2A <sup>1</sup>	0.958 (16)	2.732 (15)	3.627 (2)	155.8
C5A—H5A...O2A <sup>i</sup>	1.00	2.877	3.404 (3)	113.7
C11B—H111B...O1A <sup>2i</sup>	0.982 (16)	2.684 (13)	3.4561 (19)	135.8
C7B—H71B...O2A <sup>i</sup>	1.00	2.6355	3.501 (3)	144.7
C3A—H31A...O2B <sup>4i</sup>	1.00	2.540	3.416 (3)	146.2
C7A—H71A...O2B <sup>4i</sup>	1.00	2.854	3.544 (3)	126.7
C11A—H113A...O1B <sup>3i</sup>	1.007 (16)	2.813 (15)	3.700 (3)	147.3
C5B—H51B...O2B <sup>4i</sup>	1.00	2.599	3.430 (3)	140.5
C2B—H21B...O1B <sup>5i</sup>	1.00	2.555	3.4500 (3)	157.3

Codes de symétrie : (i)  $x-l, y, z$  ; (2i)  $x, l+y, l+z$  ; (3i)  $x, y-l, z-l$  (4i)  $l+x, y, z$  ; (5i)  $x, y, z-l$ .





Figures 4.3.5: Vue des molécules de MMNS suivant l'axe  $b$  : (a) pour une couche du type A et (b) pour une couche du type B.

#### 4.3.4 Influence de l'affinement des hydrogènes des méthyles sur la conformation moléculaire

Il est bien connu de la part des cristallographes que l'affinement des positions des hydrogènes dans des structures déterminées aux rayons X n'a pas beaucoup d'intérêt sur le modèle de structure recherché. Nous montrerons ici à partir de la résolution de la structure du MMNS faite avec et sans affinement des hydrogènes des méthyles de la molécule que cette idée n'est pas toujours vraie à condition d'avoir une collecte des intensités  $I_{hkl}$  observées réalisée à basse température sur un diffractomètre qu'on admet avoir une bonne résolution.

L'affinement des hydrogènes des méthyles dans le MMNS a permis de réduire les facteurs d'accord  $R$  et  $R_w$  de 1% et la densité électronique résiduelle  $\Delta\rho_{max}$  de  $0.33$  ( $e\text{\AA}^{-3}$ ) à  $0.21$  ( $e\text{\AA}^{-3}$ ) avec un calcul de la fonction de différence de Fourier finale qui ne fait apparaître aucun pic supplémentaire significatif. Cependant, lorsque les hydrogènes des méthyles sont laissés dans leurs positions idéales tels qu'ils sont placés par le programme d'affinement en appliquant l'option « riding », plusieurs pics résiduels ont été localisés aux alentours des méthyles sur la carte de la différence de Fourier. Si l'influence sur les longueurs et les angles de liaison entre les

atomes non hydrogènes n'est pas très significative, elle est remarquable par rapport à l'orientation des méthyles. Et en conséquence, le champ des interactions inter-moléculaires assurées par les hydrogènes dans le cristal n'est plus le même dans le cas où les positions des hydrogènes des méthyles ne sont pas affinées et lorsqu'elles sont affinées. Les potentiels auxquels sont soumis les méthyles changent lorsqu'on passe d'un cas à l'autre. Par exemple, l'interaction C9B—H92B...O1A<sup>i</sup> ne figure plus dans la table 4.3.3 parmi les interactions fortes du cristal alors qu'elle est considérée comme une interaction forte dans la table 4.3.4 lorsque les hydrogènes des méthyles sont traités en « *riding* ».

Table 4.3.4 : Géométrie des contacts C—H...O dans le cristal de MMNS (Å, °) lorsque les positions des hydrogènes des méthyles sont traités en « *riding* ».

C—H...O	C—H	H...O	C...O	C—H...O
C9B—H92B...O1A <sup>1</sup>	1.00	2.651	3.533 (2)	147.1
C11B—H112B...O1A <sup>2i</sup>	1.00	2.788	3.451 (2)	124.3
C7B—H71B...O2A <sup>3i</sup>	1.00	2.632	3.495 (3)	144.6
C3A—H31A...O2B <sup>4i</sup>	1.00	2.545	3.421(3)	146.2
C5B—H51B...O2B <sup>4i</sup>	1.00	2.598	3.430 (3)	140.5
C2B—H21B...O1B <sup>5i</sup>	1.00	2.553	3.496 (3)	157.2

Codes de symétrie : (i)  $x, I+y, z$  ; (2i)  $x, I+y, I+z$  ; (3i)  $x-I, y, z$  ; (4i)  $I+x, y, z$  ; (5i)  $x, y, z-I$ .

Les résultats obtenus concernant les orientations des deux méthyles du MMNS lors de l'affinement de leurs hydrogènes en « *soft-restraints* » sont donnés dans la table 4.3.5. Nous discuterons l'orientation de chacun des méthyles séparément.

Table 4.3.5 : Angles de torsion (°) indiquant l'orientation des méthyles dans le cristal de MMNS quand ils sont affinés en « *soft-restraints* » et calculés par DFT pour la molécule isolée.

	Molécule A	Molécule B	DFT
$\beta$ -méthyle			
C7—C8—C11—H111	139.1	148.3	137.4
C7—C8—C11—H112	19.1	28.2	17.2
C7—C8—C11—H113	-101.1	-91.7	-103.8
4-méthyle			
C2—C1—C9—H91	22.1	5.9	90.4
C2—C1—C9—H92	142.3	126.0	209.9
C2—C1—C9—H93	-97.8	-114.1	-29.0

#### 4.3.4.1 Orientation du $\beta$ -méthyle

Lorsque les hydrogènes du  $\beta$ -méthyle sont introduits par le programme d'affinement dans leur position idéale, ils sont toujours placés comme ils apparaissent sur la figure 4.3.6 de manière qu'une liaison C—H soit toujours éclipsée dans le plan formé par les atomes C7, C8, C11 et le groupe NO<sub>2</sub>. Ces deux orientations sont très gênées par l'effet stérique avec l'hydrogène H51 causé par la torsion de la molécule au niveau de la simple liaison qui sépare le cycle aromatique et le groupe vinyloxy. Pour cette raison, lorsqu'on affine uniquement les  $U_{iso}$  des hydrogènes, on remarque que les atomes d'hydrogène des groupes  $\beta$ -méthyle prennent une agitation thermique apparente très élevée. Cette agitation très forte disparaît par l'affinement avec « soft-restraints » des positions de leurs hydrogènes et chaque groupe tourne vers une orientation plus confortable en réduisant les interactions stériques avec son entourage. Ces orientations sont celles qui apparaissent sur la figure 4.3.2. Elles sont représentées par les angles de torsion donnés dans la table 4.3.5. On peut constater que l'orientation du groupe  $\beta$ -méthyle de la molécule A diffère de celle du groupe  $\beta$ -méthyle de la molécule B. Cette différence va dans le même sens que l'écart à la planéité entre les deux molécules et avec la même valeur ( $\sim 8^\circ$ ), ce qui montre que les résultats de l'affinement ne sont pas aléatoires. Ces résultats sont confirmés aussi par les calculs de DFT.

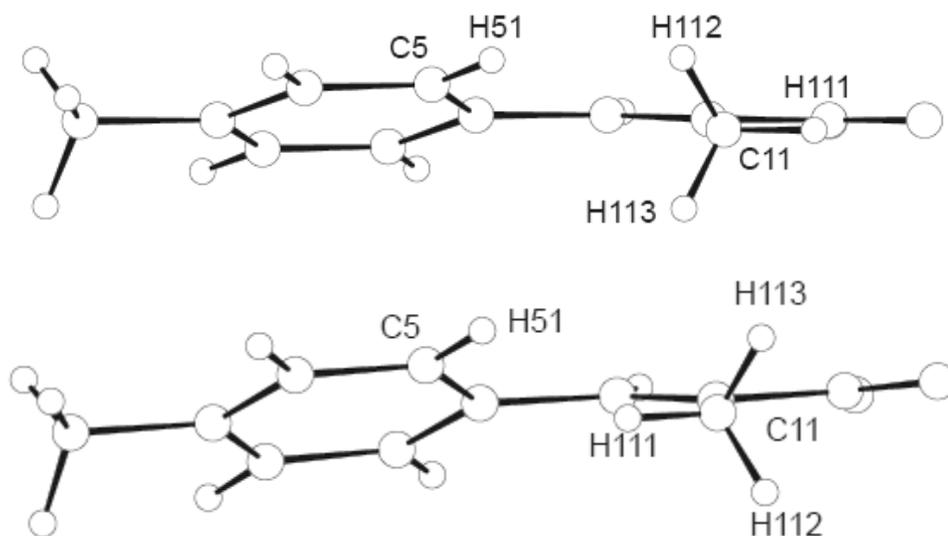


Figure 4.3.6 : Orientations éclipsées du groupe  $\beta$ -méthyle dans MMNS lorsque ses atomes d'hydrogène sont introduits par le programme d'affinement CRYSTALS dans leurs positions idéales. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés par des cercles de rayon arbitraire pour tous les atomes.

#### 4.3.4.2 Orientation du 4-méthyle

La détermination de l'orientation du 4-méthyle (para-méthyle) est un problème beaucoup plus compliqué que celui du  $\beta$ -méthyle. Le potentiel de rotation interne de ce méthyle dans la molécule de 4-méthylstyrène plus simple que la molécule de MMNS, a été l'objet de plusieurs études comparant les spectres des excitations de fluorescence réalisés sur des jets moléculaires supersoniques avec des spectres calculés [47, 87-89]. La forme générale de ce potentiel, lorsqu'on néglige l'interaction avec les autres mouvements de torsion de la molécule, est du type :

$$V(\theta)=1/2[V_3(1-\cos 3 \theta)+V_6(1-\cos 6\theta)]$$

où  $\theta$  est l'angle de rotation mesuré à partir d'une configuration du groupe  $\text{CH}_3$  prise comme référence. La nature de la rotation interne est donc représentée par les termes  $V_3$  et  $V_6$ , et par la hauteur de la barrière gênant la rotation.

Bien que les résultats de ces études ne soient pas tout à fait d'accord sur l'ordre de symétrie du potentiel qui gère le mouvement de rotation interne généré par le groupe méthyle et ainsi donc sur la conformation qui indique son orientation la plus stable à l'état fondamental de la molécule, ils donnent tous une valeur très faible de la hauteur de barrière variant entre  $17 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  (2.11 meV) trouvée par Hollas & al.[47] et  $35 \text{ cm}^{-1}$  (4.34 meV) par Schmitt & al.[87]. Les calculs de DFT donnent aussi des valeurs qui sont très proches. En résumé, il a été conclu que dans la molécule de 4-méthylstyrène, le groupe méthyle ressent une très faible barrière qui s'oppose à sa rotation entre ses différentes conformations équivalentes liées soit par une symétrie d'ordre six pure d'après Hollas & al. soit par une combinaison des symétries trois et six d'après Sinha & al. [89] ou Schmitt & al.

Le calcul de la barrière au mouvement de rotation du groupe 4-méthyle dans la molécule de MMNS isolée montre aussi qu'elle est très faible et seulement égale à 2.8 meV ( $23 \text{ cm}^{-1}$ ) (voir figure 4.3.7). Ce calcul a été mené en utilisant la méthode de DFT dans le code MPW1PW91/6-311+G\*\*. L'origine  $\theta = 0$  a été prise pour l'orientation éclipsée du groupe méthyle avec la liaison C—H dans le plan du cycle benzénique dirigée vers l'atome de carbone C2 (figure 4.3.2). L'angle  $\theta$  est incrémenté de  $10^\circ$  alors que le reste de la molécule est relaxé dans chaque étape de calcul. Le sens de rotation est contraire à celui des aiguilles d'une montre obtenu quand on regarde la pyramide construite par le groupe 4-méthyle suivant sa

base formée par les trois hydrogènes. La conformation la plus stable correspond à celle donnée par la figure 4.3.8, c'est-à-dire, lorsque  $\theta = 90^\circ$  ou plus exactement  $\theta = 90.4^\circ$  valeur calculée quand on relaxe la molécule entière. L'orientation la moins stable du groupe 4-méthyle obtenue pour une rotation de  $\theta$  comprise entre  $30^\circ$  et  $40^\circ$  est l'inverse de l'orientation la plus stable par rapport au plan du cycle. Les paramètres géométriques les plus sensibles à la rotation du groupe 4-méthyle sont les angles de torsion de la molécule mais avec des variations qui restent très faibles ( $\sim 0.2^\circ$  entre les deux états stable et non stable extrêmes sauf pour  $C9-C1-C2-C3$  et  $C9-C1-C6-C5$  qui varient de  $\sim 2^\circ$ ) et qui ne se font pas dans le même sens. Ce résultat montre que la conformation du 4-méthyle est très sensible à la structure électronique de la molécule en accord avec ce qu'il a été déjà observé pour les fluorotoluènes (Ito, 1987) [22], le p-aminotoluène (Yan & Spangler, 1992) [90] et le 4-méthylstyrène. La forme du potentiel de barrière calculé est bien dominée par le terme d'ordre trois auquel s'ajoutent d'autres termes qui ne sont pas faciles à identifier.

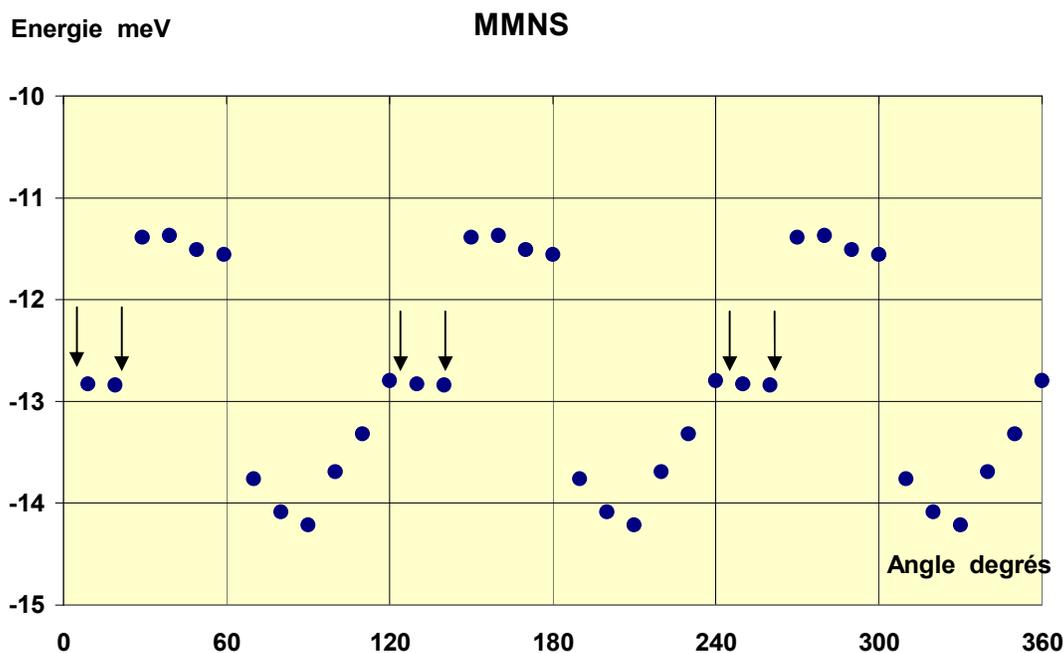


Figure 4.3.7 : Forme du potentiel de la barrière de rotation interne vue par le groupe 4-méthyle dans la molécule isolée de MMNS en fonction de l'angle de rotation  $\theta$ .

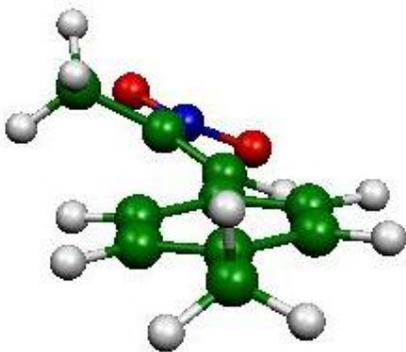


Figure 4.3.8 : Conformation la plus stable de la molécule de MMNS calculée par la DFT.

L'affinement des positions des hydrogènes du groupe 4-méthyle dans la résolution de la structure cristalline de MMNS donne une orientation de ce groupe dans la molécule A différente de celle obtenue pour la molécule B avec un déphasage de  $16^\circ$  entre eux. Ces deux conformations différentes sont repérées par des flèches sur la courbe de la barrière de potentiel calculée. Le groupe 4-méthyle de la molécule B acquiert une orientation presque éclipsée du côté de l'atome C2 avec un angle dièdre  $C2-C1-C9-H91 = 5.9^\circ$  et ses atomes d'hydrogène sont fortement agités (quatre fois plus agités que le carbone auquel ils sont liés). Cette conformation produit un effet stérique important entre l'atome H91 et l'hydrogène H21 lié à l'atome C2 et est contradictoire avec les valeurs des angles exocycliques  $C2-C1-C9$  [ $121.19$  ( $18^\circ$ )] et  $C6-C1-C9$  [ $121.24$  ( $17^\circ$ )] qui sont quasiment égaux. Un affinement du groupe 4-méthyle de la molécule B qui considère un modèle de départ composé de ses deux orientations éclipsées équiprobables conduit à la conformation finale désordonnée qui apparaît sur la figure 4.3.9 formée par deux orientations décalées hors du plan de la molécule (conformations décalées) et qui s'accorde bien avec les angles exocycliques égaux. Les facteurs d'accord ( $R$ ,  $R_w$ ) et la densité électronique résiduelle se sont améliorés en marquant une petite diminution par rapport à l'affinement avec le modèle où on propose une seule orientation. Le groupe 4-méthyle dans la molécule B est probablement quasi-libre avec une faible barrière qui s'oppose à sa rotation de symétrie d'ordre six.

Le groupe 4-méthyle de la molécule A est doublement moins agité que celui de la molécule B et ses angles exocycliques  $C2-C1-C9$  [ $121.91$  ( $19^\circ$ )] et  $C6-C1-C9$  [ $120.69$  ( $17^\circ$ )] sont inégaux de  $\sim 1.2^\circ$  indiquant l'existence d'un effet stérique plus important entre C2 et C9 qu'entre C6 et

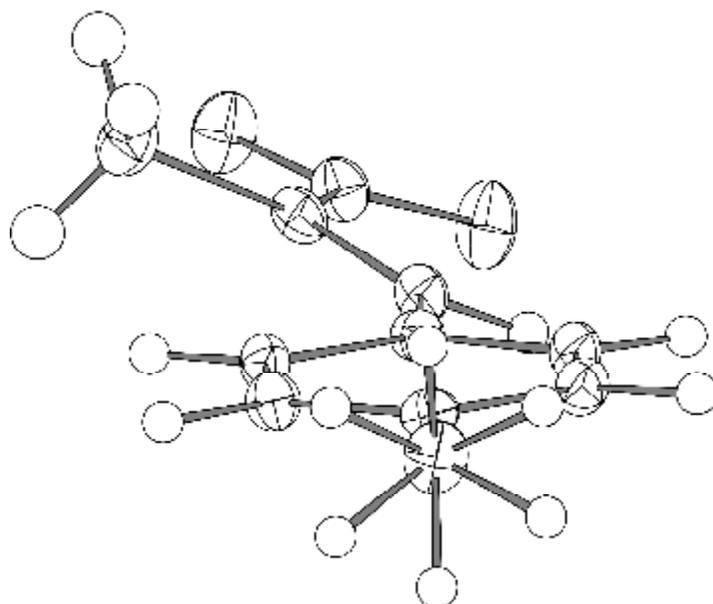


Figure 4.3.9 : Conformation désordonnée du groupe 4-méthyle de la molécule B dans le cristal de MMNS déterminée par les R.X.

C9 ce qui signifie que les deux groupes 4-méthyle ne voient pas les mêmes interactions provoquées par leur voisinage qui jouent un rôle majeur dans la détermination de la phase et la magnitude du potentiel de la barrière de rotation comme il a été montré par Yan & Spangler (1992, 1995) [90-91] et Lu & *al.*(1995) [92]. Cette conclusion est assimilée à cause de la différence entre les structures électroniques des molécules A et B dans le cristal, structures auxquelles le groupe 4-méthyle est très sensible comme il a été indiqué précédemment. Cette différence dans les structures électroniques apparaît dans le changement de la conjugaison moléculaire en passant d'une molécule à une autre. La table 4.3.5 des angles de torsion des molécules A et B montre bien que la molécule B est moins plane que son homologue A et est donc moins conjuguée. Même leurs cycles benzéniques ne sont pas distordus dans le même sens et différent significativement par une liaison  $C_{ar}-C_{ar}$  courte par rapport aux autres liaisons du même type ; nous avons indiqué avant que cette liaison dans la molécule A est C2—C3 [1.376 (3) Å] alors qu'elle est C5—C6 [1.376 (3) Å] dans la molécule B. Dans le cas où nous considérons que les deux groupes 4-méthyle sont soumis à des champs cristallins qui sont peu différents, on peut tenter de dire que le 4-méthyle de la molécule A est soumis à une barrière de rotation plus élevée que celle du 4-méthyle de la molécule B en accord avec des résultats qui ont établi une corrélation étroite entre la hauteur de la barrière et la distribution

de la densité des électrons  $\pi$  du système conjugué. Son orientation la plus probable correspond à la conformation éclipsée vers l'atome C2 avec une dominance du terme d'ordre trois dans son potentiel de rotation interne. Tout cela mérite d'être vérifié en utilisant la diffraction des neutrons qui permet de localiser les positions des hydrogènes avec beaucoup plus de précision que les rayons X.

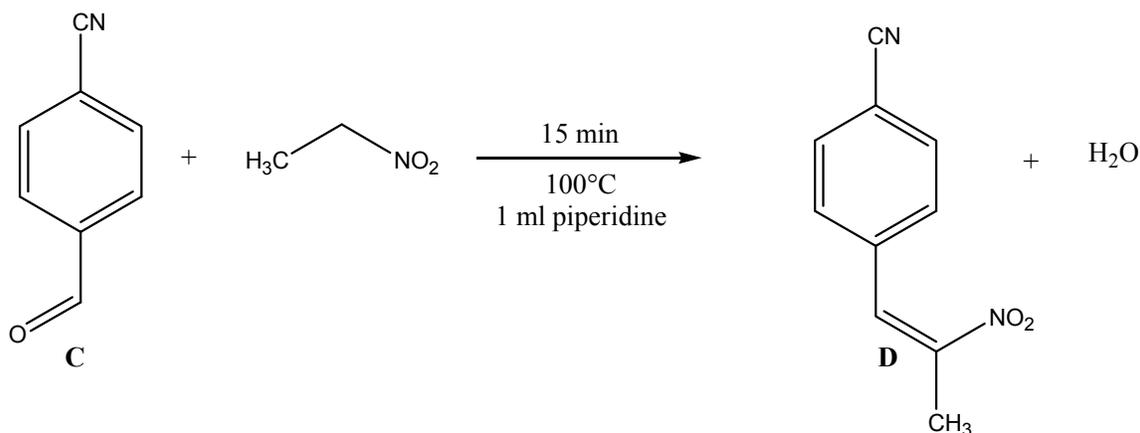
Table 4.3.5 : Torsions (°) des molécules A et B dans le cristal de MMNS.

	Molécule A	Molécule B		Molécule A	Molécule B
C3–C2–C1–C9	179.3	178.2	C6–C5–C4–C7	-179.9	179.3
C5–C6–C1–C9	-179.0	-179.6	C5–C4–C7–C8	19.1	26.8
C1–C2–C3–C4	-0.13	2.4	C4–C7–C8–N2	178.7	179.4
C1–C6–C5–C4	-0.5	0.6	C7–C8–N2–O1	177.8	172.9
C2–C3–C4–C7	-179.8	178.8	C7–C8–N2–O2	-1.9	-7.0

## 4.4. 4-Cyano- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (CMNS)

### 4.4.1 Synthèse et cristallisation

10 mmol d'aldéhyde **C** sont mélangés intimement avec 10 mmol de cyanoacétate de méthyle (12 mmol) en présence d'1 ml de piperidine dans un bain de glace. Le mélange réactionnel est placé dans un réacteur en quartz puis irradié sous micro-onde à 2,45 GHz durant 15 minutes à 100°C. Le produit **D** (CMNS) est obtenu pur avec un rendement de 80% après purification par chromatographie sur silice (heptane/acétate d'éthyle : 80/20).



L'évaporation lente d'une solution saturée d'acétone donne des monocristaux de couleur

jaunâtre avec des faces bien formées et des dimensions qui peuvent atteindre 3 mm. Ils se caractérisent surtout par leur clivage très facile en feuillets.

#### 4.4.2 Données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline à 100 K

L'enregistrement des intensités de diffraction des rayons X des raies diffractées par un monocristal est toujours effectué sur le diffractomètre BRUKER AXS APEX II du 'Centre de Diffraction de l'Université de Rennes 1'. La table 4.4.1 résume les données expérimentales du cristal, de la collecte des intensités des facteurs de structure observées et des paramètres d'affinement. La structure est affinée par la méthode des moindres carrés à matrice complète. Les atomes d'hydrogène qui n'appartiennent pas au méthyle sont introduits dans leurs positions idéales et sont entraînés par les atomes de carbone auxquels sont liés au cours de l'affinement 'riding'. Les paramètres de position ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) des hydrogènes du groupe méthyle ont été affinés en appliquant des contraintes molles sur la géométrie de ce groupe. Le paramètre de déplacement atomique  $U(\text{iso})$  est affiné pour tous les hydrogènes en utilisant la contrainte d'équivalence [les  $U(\text{iso})$  des H du groupe méthyle équivalents et les  $U(\text{iso})$  des autres H équivalents].

Table 4.4.1 : Résumé des données expérimentales pour la détermination de la structure de CMNS à 100 K.

<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
Masse molaire	188.19
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>P c a n</i>
$a$ (Å)	9.7062 (5)
$b$ (Å)	12.7990 (7)
$c$ (Å)	14.4255 (7)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1792.07 (16)
$Z$	8
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	4987
Forme du cristal	Prisme
Taille du cristal (mm)	0.28 x 0.26 x 0.24
Couleur du cristal	Jaunâtre.
Densité calculée ( $\text{Mg.m}^{-3}$ )	1.39
$F(000)$	784.00
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.100
T	100 K

<b>Collecte des données</b>	
Radiation utilisée	Mo K $\alpha$
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal
Diffractomètre	Bruker AXS APEXII
Méthode de collection des données	CCD par rotation d'images
Correction d'absorption	Multi-scan SADABS (Sheldrick, 2002)
Nombre de réflexions mesurées	18607
Nombre de réflexions indépendantes	2058
$R_{int}$	0.019
$\theta_{min}(\circ)$	2.634
$\theta_{max}(\circ)$	27.454
$h$	-10 $\rightarrow h \rightarrow$ 12
$k$	-16 $\rightarrow k \rightarrow$ 15
$l$	-12 $\rightarrow l \rightarrow$ 18
<b>Données de l'affinement</b>	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	1345
Nombre de paramètres affinés	139
Critère sur les réflexions utilisées	$I > 2\sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Affinement des H du méthyle avec contraintes
Facteur d'affinement $R$	0.0290
Facteur d'affinement pondéré $R_w$	0.0333
$S$	1.1251
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.000294
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 5 paramètres.
$\Delta\rho_{max}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.26
$\Delta\rho_{min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.19
Collection des données	SMART (Bruker, 2001)
Affinement de la maille	SMART (Bruker, 2001)
Réduction des données	SAINT (Bruker, 2001)
Programmes utilisés pour :	
Résolution de la structure	SHELXS86 (Sheldrick, 1986)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge <i>et al.</i> , 2003)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin <i>et al.</i> , 1996)

#### 4.4.3 Description et discussion de la structure cristalline

La figure 4.4.1 montre une vue en perspective de la molécule de CMNS avec les labels des atomes utilisés dans la table 4.4.2 qui donne les paramètres géométriques trouvés lors de la

détermination de la structure par diffraction des R.X. à 100 K et ceux calculés par la DFT en utilisant le code MPW1PW91/6-311+G\*\*.

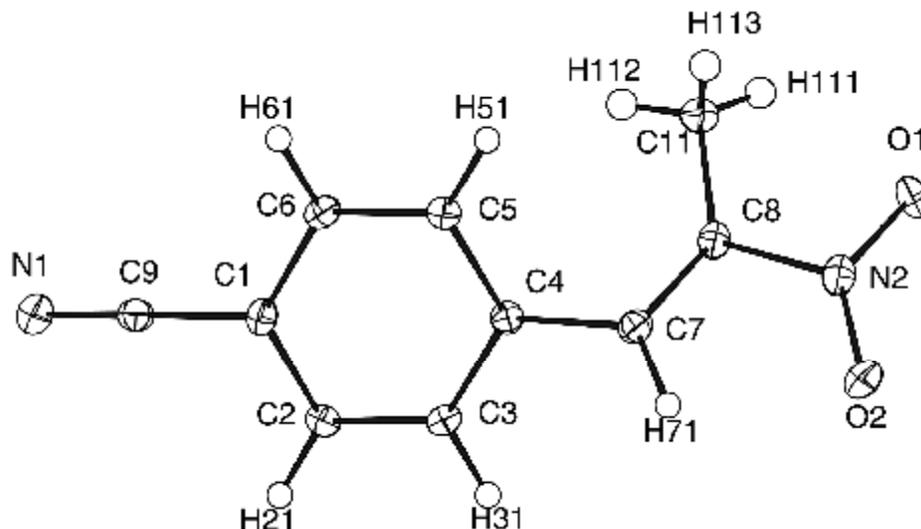


Figure 4.4.1 : Vue de la molécule de CMNS. Les ellipsoïdes de déplacement atomique sont tracés à 50% de probabilité.

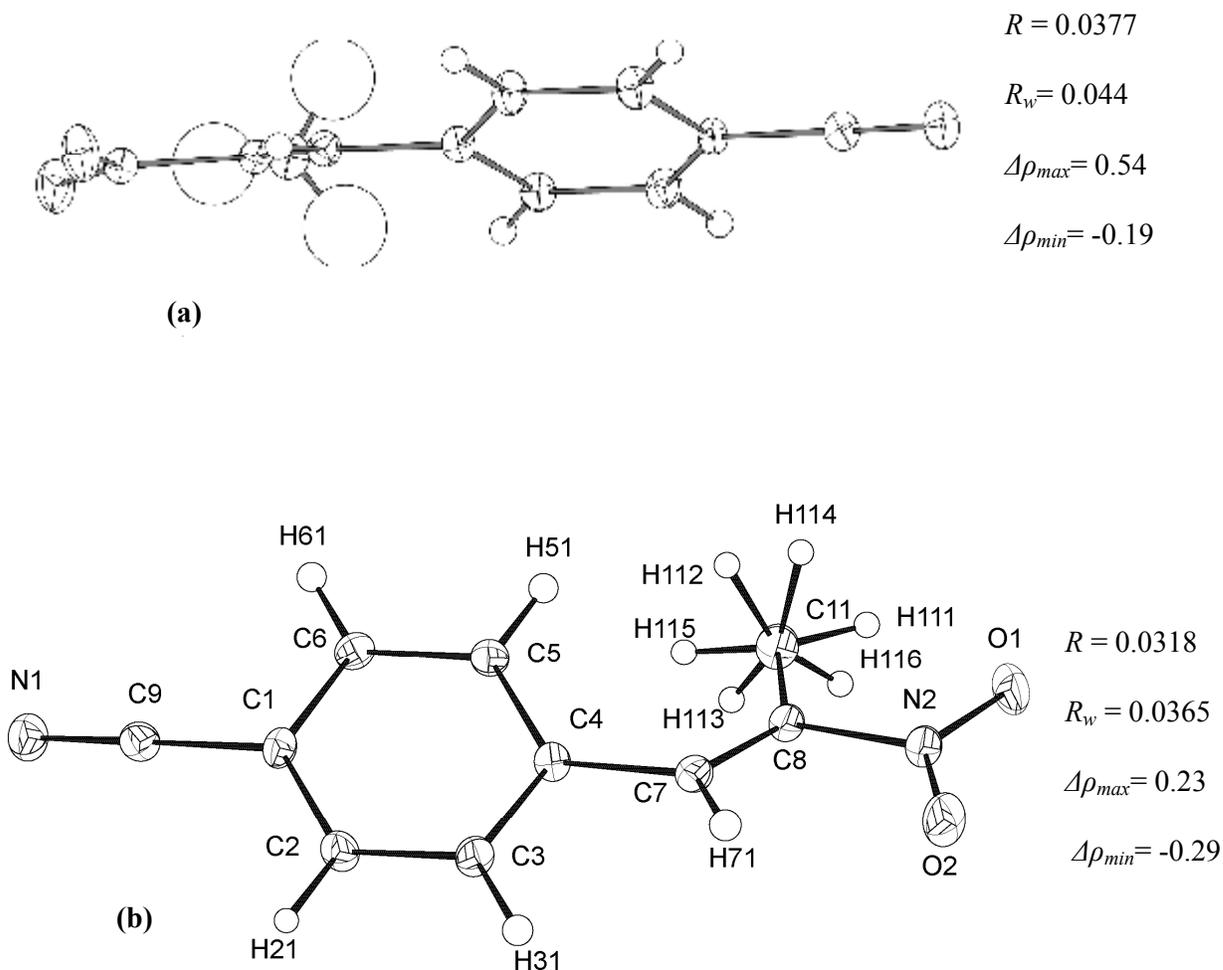
Bien qu'ils soient de nature différente, les effets de la substitution par deux groupes accepteurs CN et NO<sub>2</sub> aux extrémités antagonistes du styrène sur la conjugaison moléculaire du CMNS ont des conséquences proches de celles déjà rencontrées dans le MMNS, c'est-à-dire : diminution du caractère quinoïdal du cycle aromatique, variation des longueurs des liaisons caractéristiques C=C et C-C, écart à la planéité de la molécule qui affiche un angle de torsion C5—C4—C7—C8 égal à -25.5 (2)°. Cependant, les molécules de CMNS et de MMNS se distinguent dans le cristal par des sens de torsion opposés et en conséquence par des orientations du groupe β-méthyle qui diffèrent de 180° comme elles sont montrées sur les figures 4.4.1 et 4.3.2.

Nous notons aussi que le non affinement des hydrogènes du groupe méthyle peut conduire au même problème que celui déjà rencontré dans le cas du MMNS et amène à proposer des solutions qui ne coïncident pas avec le meilleur facteur d'accord. La figure 4.4.2-a montre la solution obtenue lorsqu'on garde l'orientation du méthyle proposé par Hydro de la chaîne de programme CRYSTALS utilisé pour l'affinement de la structure. La figure 4.4.2-b est une

Table 4.4.2 : Paramètres géométriques (Å, °) de la molécule de CMNS trouvés par la diffraction des Rayons X à 100 K et calculés par DFT en phase gazeuse.

	Rayons X 100 K	DFT MPW1PW91
<b>Distances (Å)</b>		
O1 – N2	1.2316 (14)	1.2159
O2 – N2	1.2296 (14)	1.2148
N1 – C9	1.1486 (17)	1.1535
N2 – C8	1.4910 (16)	1.4843
C1 – C2	1.4015 (17)	1.3989
C1 – C6	1.3961 (16)	1.3970
C1 – C9	1.4403 (17)	1.4272
C2 – C3	1.3830 (17)	1.3822
C3 – C4	1.4037 (17)	1.4018
C4 – C5	1.4052 (17)	1.3998
C4 – C7	1.4708 (16)	1.4613
C5 – C6	1.3855 (17)	1.3846
C7 – C8	1.3361 (18)	1.3370
C8 – C11	1.4938 (17)	1.4861
<b>Angles (°)</b>		
O1–N2–O2	123.19 (11)	124.7
O1– N2–C8	117.24 (11)	116.0
O2–N2–C8	119.57 (11)	119.3
C2–C1–C6	120.59 (11)	119.9
C2–C1–C9	119.97 (11)	120.1
C6–C1–C9	119.43 (11)	120.1
C1–C2–C3	119.12 (11)	119.7
C2–C3–C4	121.40 (11)	121.1
C3–C4–C5	118.37 (11)	118.6
C3–C4–C7	117.28 (11)	118.3
C5–C4–C7	124.27 (11)	123.1
C4–C5–C6	120.95 (11)	120.8
C1–C6–C5	119.55 (11)	120.0
C4–C7–C8	127.65 (11)	127.5
N2–C8–C7	115.25 (11)	115.6
N2–C8–C11	113.60 (11)	114.3
C7–C8–C11	131.15 (11)	130.0
N1–C9–C1	179.38 (13)	180.0
<b>Torsions (°)</b>		
C5–C4–C7–C8	-25.5 (2)	-37.2
C4–C7–C8–N2	176.8 (2)	178.4
C4–C7–C8–C11	-3.7 (2)	-3.0
C7–C8–N2–O1	-172.3 (2)	-173.5
C7–C8–N2–O2	7.3 (2)	7.1

combinaison de la solution précédente avec une différence de Fourier qui laisse croire qu'il y'a deux orientations possibles du méthyle. Un affinement dès le départ des positions des hydrogènes du groupe méthyle nous a permis d'éliminer toutes ces solutions non réalistes et de proposer pour le méthyle une orientation avec une liaison C—H quasi perpendiculaire au fragment vinyle. Les valeurs des facteurs d'accord ( $R$ ,  $R_w$ ) et des densités électroniques résiduelles ( $\Delta\rho_{max}$ ,  $\Delta\rho_{min}$ ) en  $e\text{\AA}^{-3}$  sont données sur la figure correspondant à chaque type de solution.



Figures 4.4.2-(a et b) : Types de solution qu'on peut trouver lorsqu'on n'affine pas les positions des hydrogènes du groupe méthyle dans le cas de CMNS.

Une vue du diagramme d'empilement des molécules de CMNS dans le cristal suivant l'axe cristallographique  $a$  est donnée sur la figure 4.4.3. Elle montre bien que les molécules sont organisées sous forme de couches ondulées perpendiculaires à l'axe  $b$  et régulièrement espacées de  $b/4$  (3.6064 Å). Il apparaît clairement un empilement avec orientation alternée des groupes méthyle entre les couches moléculaires. Les interactions inter-moléculaires entre les groupes accepteurs et les hydrogènes sont représentées par des traits en pointillés pour des distances H...A qui vont jusqu'à 2.90 Å. Elles existent soit entre les molécules d'une même couche (figures 4.4.3 et 4.4.4) soit sur une seule face entre deux couches voisines (figure 4.4.3). Ces dernières font intervenir seulement deux hydrogènes du méthyle, un pour le contact avec l'oxygène O2 et l'autre pour le contact avec l'azote N1 du cyano. Ce schéma explique bien l'origine de la propriété de clivage très facile des monocristaux de CMNS qui se fait suivant la face parallèle aux couches moléculaires c'est-à-dire le plan  $(a,c)$  ou (010). On peut dire ainsi que les liaisons qui assurent la cohésion entre les couches sont du type Van der Waals. Les géométries de toutes les interactions C—H...A sont résumées dans la table 4.4.3.

Table 4.4.3 : Géométrie des contacts C—H...A dans le cristal de CMNS (Å, °).

C—H...A	C—H	H...A	C...A	C—H...A
C2—H21...O1 <sup>1i</sup>	1.00	2.522	3.452 (2)	154.6
C6—H61...O1 <sup>2i</sup>	1.00	2.557	3.495 (2)	156.2
C5—H51...O2 <sup>2i</sup>	1.00	2.589	3.332 (2)	131.0
C3—H31...N1 <sup>3i</sup>	1.00	2.550	3.476 (2)	154.0
C7—H71...N1 <sup>3i</sup>	1.00	2.596	3.480 (2)	147.3
C11—H113...O2 <sup>4i</sup>	0.983 (13)	2.906 (11)	3.304 (2)	105.3
C11—H111...N1 <sup>5i</sup>	0.975 (13)	2.647 (12)	3.530 (2)	150.7

Codes de symétrie : (i)  $I+x, y, z$  ; (2i)  $-I-x, y, \frac{1}{2}+z$  ; (3i)  $-x, y, z-\frac{1}{2}$  ; (4i)  $-I-x, -y, -z$  ;  
(5i)  $-I+x, -y, \frac{1}{2}-z$ .

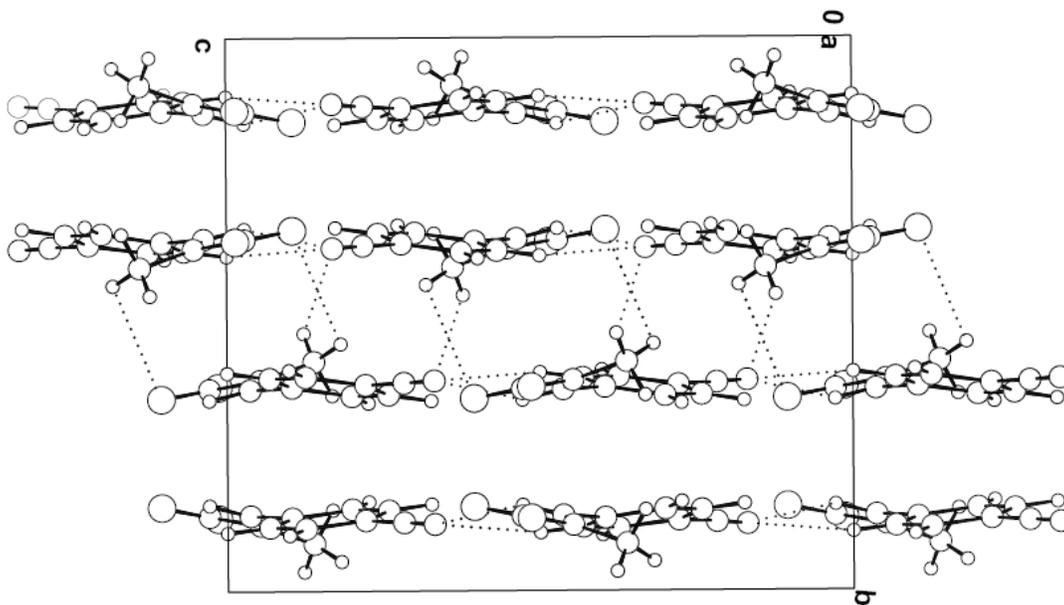


Figure 4.4.3 : Diagramme d'empilement des molécules de CMNS suivant l'axe *a*. Les traits en pointillés représentent les contacts C—H...A.

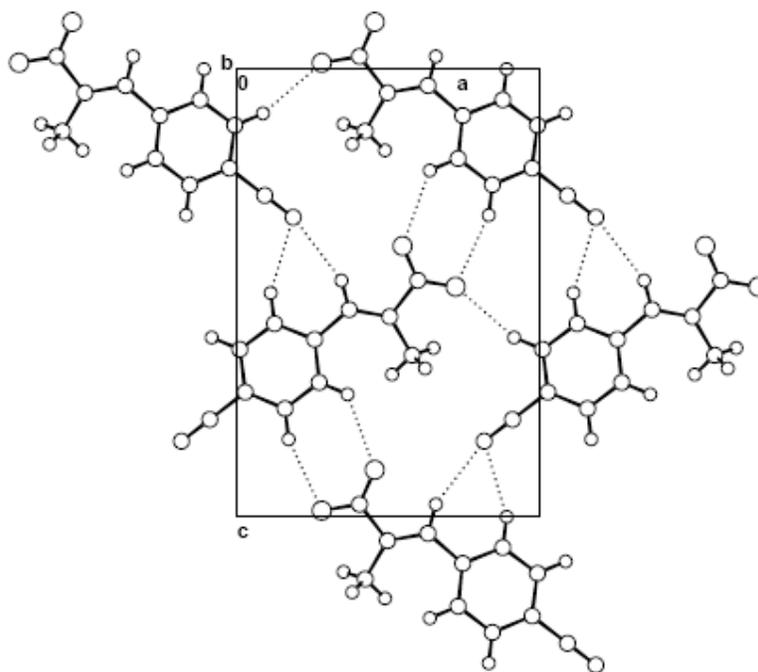


Figure 4.4.4 : Vue d'une couche de molécules de CMNS isolée prise suivant l'axe *b* avec les différents contacts C—H...A représentés en pointillés.

## 4.5 Discussion détaillée des résultats des calculs de la DFT :

Depuis plus d'une décennie, il est bien établi que les calculs *ab initio* utilisant les méthodes de DFT peuvent prédire avec une excellente précision les conformations moléculaires et beaucoup de propriétés physico-chimiques qui en découlent. Les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 sont particulièrement populaires et dans le cas de DANS et de DAENS nous avons vu qu'il y avait un accord remarquable entre les conformations trouvées par les rayons X et calculées en utilisant la grande base 6-331+G\*\* avec l'une ou l'autre de ces deux fonctionnelles. Les différences entre les conformations calculées avec B3LYP et MPW1PW91 n'ont pas un grand intérêt par rapport au problème essentiel que nous étudions ici qui est la conjugaison moléculaire. Pour cette raison, tous les calculs que nous avons menés dans le cas des  $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrènes ont été faits uniquement avec la fonctionnelle MPW1PW91. Toutes les structures ont été optimisées successivement dans les symétries  $C_s$  et  $C_1$ .

Au début du travail que nous avons réalisé, nous nous sommes intéressés uniquement à l'étude du DAMNS pour comparer les effets stériques du groupe  $\beta$ -méthyle lié au carbone C( $\beta$ ) du styrène avec ceux du groupe  $\beta$ -éthyle dans le composé homologue DAENS. Nous avons trouvé qu'en imposant dès le départ la symétrie  $C_s$ , on ne peut avoir qu'une structure plane pour la molécule, les calculs trouvent toujours sur la surface de l'énergie des minima du premier ordre appelés point de selle pour différentes orientations des méthyles de la molécule. Lorsque les méthyles du groupe diméthylamino ont leurs liaisons C—H éclipsées dans le plan de la molécule tournées vers le cycle benzénique, quelque soit l'orientation éclipsée du groupe  $\beta$ -méthyle (conformation I, figure 4.5.1), les calculs donnent trois fréquences imaginaires ( $-138\text{ cm}^{-1}$ ,  $-136\text{ cm}^{-1}$ ,  $-70\text{ cm}^{-1}$ ) qui sont associées aux rotations des trois méthyles autour des axes confondus avec les liaisons C—C. Lorsqu'on tourne les deux méthyles du groupe diméthylamino de  $180^\circ$  de sorte que les deux liaisons C—H dans le plan de la molécule soient en regard l'une de l'autre (conformation II, figure 4.5.2), on obtient une seule fréquence imaginaire ( $-38.4\text{ cm}^{-1}$ ), qui correspond à la vibration de rotation du groupe  $\beta$ -méthyle couplée à un mode hors du plan moléculaire. La barrière de rotation des deux méthyles du groupe diméthylamino qu'on considère égale à la différence des énergies  $E(\text{I}) - E(\text{II})$  des deux conformations I et II est de  $13.56\text{ kJ/mole}$  quand le groupe  $\beta$ -méthyle est éclipsé avec la liaison C—H dans le plan de la molécule dirigée vers les oxygènes et elle est de  $15.44\text{ kJ/mole}$  lorsque le groupe  $\beta$ -méthyle est éclipsé dans l'autre sens vers le cycle. Ces deux valeurs de barrière indiquent que la rotation du

groupe  $\beta$ -méthyle est plus facile que celle des deux autres et que son orientation

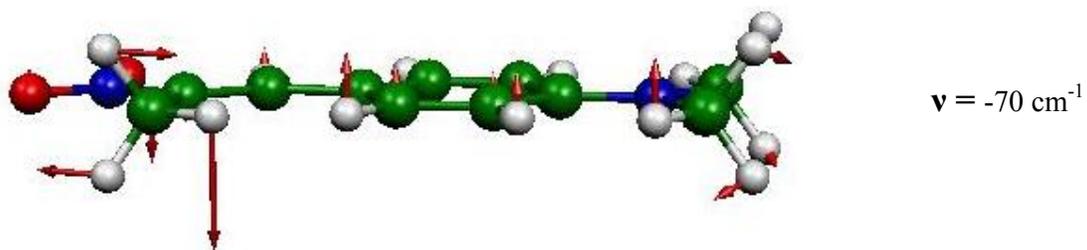
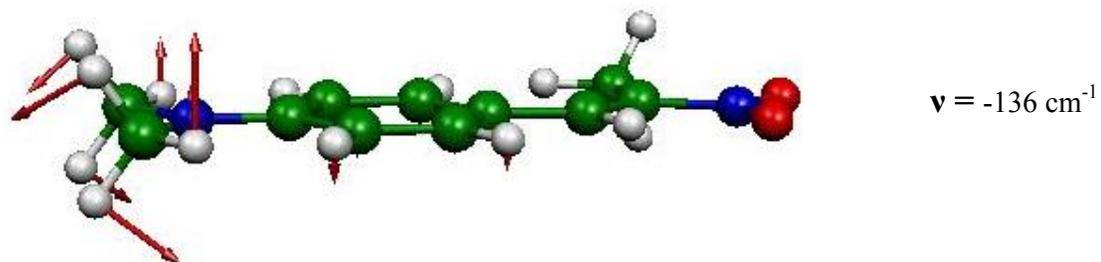
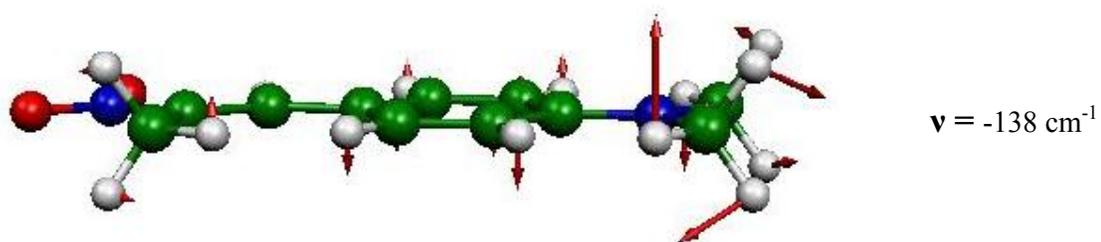


Figure 4.5.1 : Conformation I des groupes méthyles montrant leurs modes de vibrations associés aux fréquences négatives.

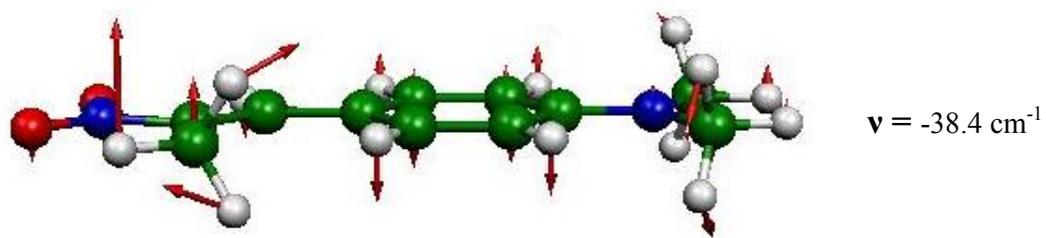


Figure 4.5.2 : Conformation II des groupes méthyles montrant le mode de vibration associé à l'unique fréquence négative.

la plus stable dans la symétrie  $C_s$  est lorsqu'il est dirigé de sorte que sa liaison C—H dans le plan soit vers l'oxygène. Les calculs dans la symétrie  $C_1$  ( où on a libéré toutes les contraintes) donnent un seul minimum avec des fréquences de vibrations qui sont toutes réelles et indépendamment de l'orientation des méthyles dans le modèle de départ. La structure de la molécule qui correspond à la plus basse énergie n'est pas plane, elle se tord, comme il a été déjà mentionné, de 23.4° autour de la liaison simple C4—C7. Les orientations des méthyles sont celles trouvées par la cristallographie pour le groupe diméthylamino dans ce même DAMNS et pour le groupe  $\beta$ -méthyle dans MMNS ou CMNS (deux molécules tordues) (voir figures 4.3.1 et 4.4.1). La géométrie calculée et optimisée de la molécule en lui imposant une torsion égale à celle trouvée dans le cristal par les neutrons (1.4°) est proche de la géométrie déterminée par ces derniers même pour les distances C—H et l'orientation des hydrogènes des méthyles dont les valeurs sont indiquées dans la table 5.1 (voir figure 4.2.1 pour les noms des atomes) à l'exception des distances C—H du carbone C11 pour lesquelles on obtient des valeurs inversées ; les différences sur les angles de torsion peuvent s'expliquer par les interactions entre les molécules dans le cristal.

Table 4.5.1: Distances C—H (Å) et torsions (°) des méthyles du DAMNS dans la structure résolue aux neutrons à 10 K et optimisée par DFT avec la torsion autour de C4—C7 fixée à 1.4°.

	Neut 10 K	DFT		Neut 10 K	DFT
C2—H21	1.087(3)	1.081	C9—H93	1.089(3)	1.095
C3—H31	1.085(3)	1.085	C10—H101	1.081(4)	1.088
C5—H51	1.087(3)	1.080	C10—H102	1.091(4)	1.096
C6—H61	1.087(3)	1.081	C10—H103	1.090(4)	1.096
C7—H71	1.086(3)	1.085	C11—H111	1.092(4)	1.086
C9—H91	1.085(4)	1.088	C11—H112	1.086(4)	1.094
C9—H92	1.092(4)	1.096	C11—H113	1.084(4)	1.093
C1—N1—C9—H91	169.1	179.7	C1—N1—C11—H111	-174.0	-175.0
C1—N1—C10—H101	178.5	180.3			

L'énergie de la barrière de torsion calculée, que nous avons prise égale à l'énergie de la molécule plane avec les méthyles orientés dans la direction où ils sont faiblement gênés moins l'énergie de la molécule dans son état le plus stable, n'est que de 2.05 kJ/mole. Les variations du

potentiel de barrière en fonction de l'angle de torsion C5—C4—C7—C8, qu'on note par  $\varphi$ , pour des valeurs comprises entre  $\pm 50^\circ$  et qui augmentent avec un pas de  $10^\circ$  sont données dans la table 4.5.2, elles sont comparées à celles du styrène, de DANS et de CMNS. L'allure de la variation des courbes de barrière dans le domaine  $[-50^\circ, 50^\circ]$  pour chacun de ces composés est représentée sur la figure 4.5.3. La variation lente de ces barrières en fonction de  $\varphi$  autour de leurs minima d'énergie sont en accord avec les résultats trouvés pour le styrène et ses dérivés halogénés ainsi pour d'autres molécules conjuguées et flexibles présentant des torsions similaires (stilbène, azobenzène, ...etc). Elle indique la facilité de torsion de ces molécules autour de la liaison C4—C7 et même pour le cas de la molécule la plus conjuguée de DANS qui présente la courbe de barrière qui tend le plus à un potentiel harmonique relativement aux autres.

Table 4.5.2 : Valeurs du potentiel de barrière en fonction de  $\varphi$  entre  $\pm 50^\circ$  calculées par DFT. Dans le cas du styrène (a) correspond aux calculs de DFT et (b) en utilisant le modèle de potentiel proposé par Hollas et Ridley [45] à partir de la spectroscopie de fluorescence.

	$\varphi$ ( $^\circ$ )	0	$\pm 10$	$\pm 20$	$\pm 23.4$	$\pm 30$	$\pm 37.2$	$\pm 40$	$\pm 50$
Styrène	$\Delta E$ (kJ/mole) <sup>a</sup>	0.0	0.07	0.45	....	1.36	.....	3.17	5.90
Styrène	$\Delta E$ (kJ/mole) <sup>b</sup>	0.0	0.03	0.23	....	0.93	.....	2.43	4.81
DANS	$\Delta E$ (kJ/mole)	0.0	0.44	1.95	....	4.60	.....	8.73	14.42
DAMNS	$\Delta E$ (kJ/mole)	2.05	0.96	0.09	0.0	0.28	.....	1.34	4.78
CMNS	$\Delta E$ (kJ/mole)	4.94	3.56	1.54	....	0.40	0.0	0.10	1.24

Pour les molécules de MMNS, CMNS et 4-méthoxy- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (MOMNS) qui sont moins conjuguées que celle de DAMNS - la conjugaison a été diminuée en changeant le substituant en position 4 par un donneur de force plus faible (groupe méthyle, groupe méthoxy) ou dans le cas extrême par un accepteur (groupe nitrile) – ces molécules présentent toutes le même effet stérique en  $\beta$  du fait qu'elles sont toutes substituées de la même manière avec un méthyle sur le groupe éthylénique, les calculs de DFT donnent toujours des géométries non planes. Dans le cas du MOMNS qui cristallise dans le même groupe d'espace ( $P2_12_12_1$ ) que le DAENS, l'accord entre l'angle de torsion  $\varphi$  calculé ( $-28.7^\circ$ ) et celui observé par les rayons X dans le cristal à 293 K ( $-26.0^\circ$ ) (Boys et al. 1993) [39] est très bon pour ces deux composés. La barrière de rotation calculée pour ramener la molécule du MOMNS plane avec une symétrie  $C_s$  est égale à 3.10 KJ/mole. La conformation de la molécule isolée de MMNS calculée est tordue avec  $\varphi=31.4^\circ$  et l'énergie de barrière qui s'oppose à sa planéité est de 3.84 KJ/mole. Dans le

cristal la torsion est inférieure et elle est plus marquée pour la molécule B (différence égale à  $4.5^\circ$ ) que pour la molécule A (différence égale à  $12.3^\circ$ ). Dans le cas de la molécule de CMNS, le désaccord sur l'angle de torsion  $\varphi$  entre la valeur calculée et la valeur trouvée dans le cristal est de  $11.7^\circ$ . L'angle de torsion  $\varphi$  pour la conformation calculée la plus stable est de  $37.2^\circ$  et l'énergie de barrière de torsion rapporté à la structure plane est de  $4.94$  KJ/mole.

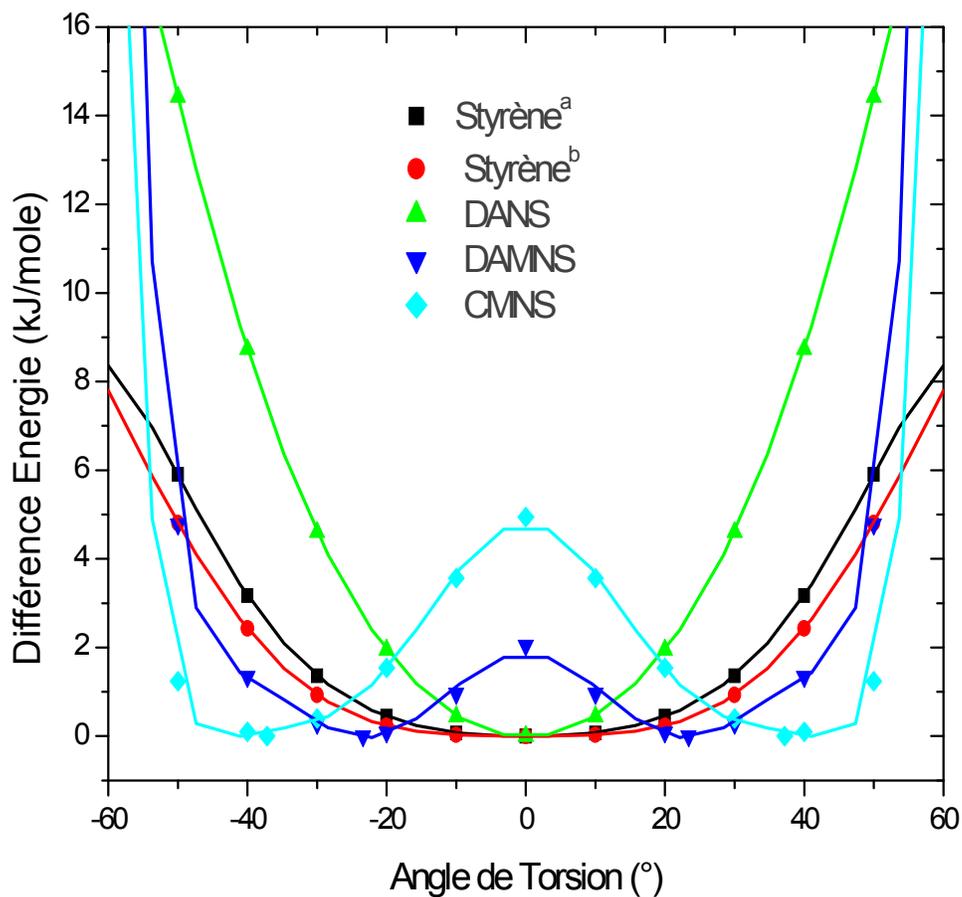


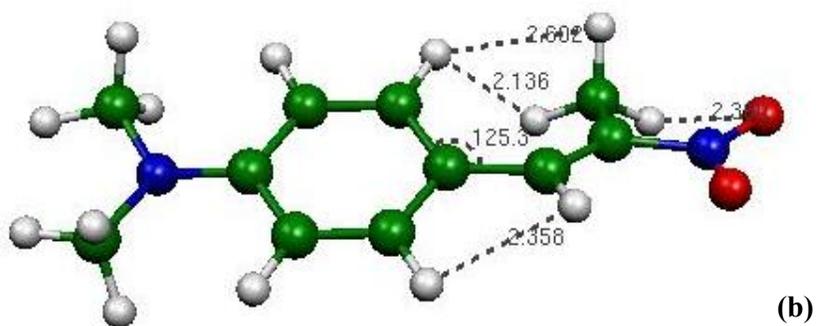
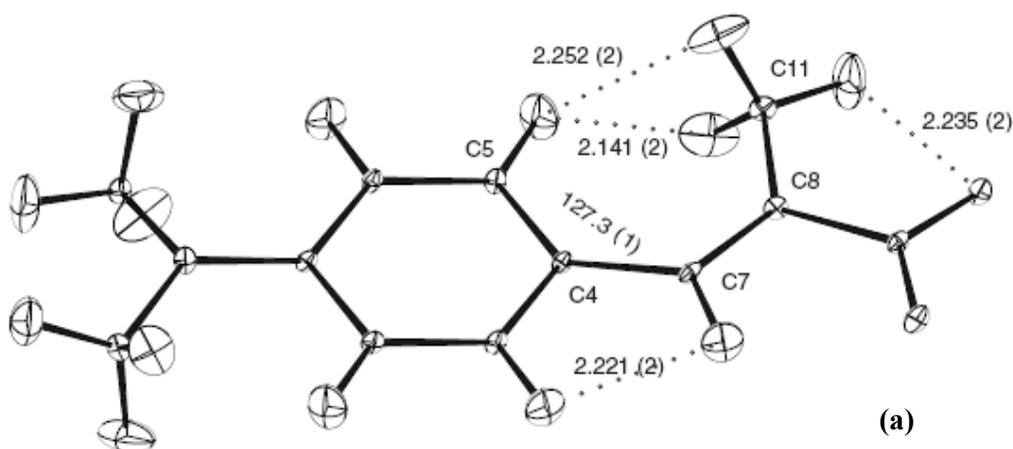
Figure 4.5.3 : Courbes de variation des énergies potentielles (kJ/mole) en fonction de l'angle de torsion  $\varphi$  (°) pour les conformations optimisées des composés : Styrene, DANS, DAMNS, CMNS.

La synthèse des calculs que nous venons de présenter permet d'abord de confirmer les résultats liés à des études expérimentales de spectroscopie vibrationnelle (Hollas & *al.*) ou obtenus par des méthodes théoriques qui établissent que la molécule du styrène dans son état fondamental possède une structure plane et une barrière du potentiel de torsion du groupe vinyle de hauteur relativement faible avec un minimum très plat. Les propriétés de ce potentiel sont caractéristiques des molécules facilement flexibles. Le potentiel de torsion en fonction de  $\varphi$  de la molécule de DANS est plus harmonique que celui du styrène indiquant l'effet de la substitution aux extrémités de ce dernier sur la flexibilité de DANS. On peut remarquer des courbes de la figure 4.5.3. que la probabilité pour que l'angle  $\varphi$  oscille entre les valeurs  $-20^\circ$  et  $+20^\circ$  dans le styrène est approximativement la même pour que l'oscillation soit réduite entre  $-10^\circ$  et  $+10^\circ$  dans le DANS. La planéité de la molécule de DANS est donc bien renforcée par les effets de la substitution. La compétition entre la conjugaison moléculaire induite par l'interaction entre le groupe donneur  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  et le groupe accepteur  $\text{NO}_2$  placés aux extrémités du styrène, et l'interaction stérique H...H du groupe éthyle introduit sur le carbone C( $\beta$ ) du radical vinyle avec le cycle a donné une conformation non plane de la molécule de DAENS en confirmant que l'effet stérique est dominant. Quand l'interaction stérique est provoquée par un groupe méthyle en  $\beta$ , les résultats trouvés par les expériences de diffraction et calculés par les méthodes théoriques de la DFT montrent aussi que l'effet stérique l'emporte sur la conjugaison moléculaire, lorsque le groupe donneur  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  est remplacé par d'autres groupes donneurs de force plus faible ( $\text{CH}_3\text{O}$  ou  $\text{CH}_3$ ) ou par le groupe accepteur CN. Dans le cas où le groupe fortement donneur  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  est conservé, le résultat de cette compétition n'est plus clair du fait que la molécule dans le cristal reste conjuguée comme pour le DANS alors que la conformation optimisée par la DFT est prévue tordue, nous devons noter aussi que cette torsion est beaucoup plus faible que celle trouvée antérieurement par les méthodes AM1 et MP3 ( $45^\circ$  et  $50^\circ$ ).

Si on regarde les structures cristallines du MMNS ou du (E,E)-1,4-diphénylbutadiène ainsi que celles d'autres composés tels que le trans-stilbène, le trans-azobenzène, le biphényle, le p-terphényle [97] ...etc., elles donnent toutes plusieurs conformations moléculaires non équivalentes dans le cristal ou qui varient en fonction de la température, on en conclut que le champ de forces cristallin peut avoir un effet sur les conformations moléculaires malgré son intensité généralement faible dans les cristaux organiques. Pour tous les exemples que nous

venons de citer, le champ cristallin agit sur la planéité des molécules en les tordant avec des rotations différentes autour de certaines liaisons connues pour leurs faibles barrières de rotation. La différence de rotation la plus grande notée est de l'ordre de  $12^\circ$ . Pour le MMNS, composé homologue de DAMNS, la différence de torsion des molécules A et B est de  $\sim 8^\circ$  et l'énergie calculée de cette torsion ne peut dépasser 0.5 KJ/mole, une valeur déduite de la courbe de barrière de la molécule de CMNS qui est moins conjuguée. La différence de torsion entre la conformation calculée et trouvée dans le cristal pour le CMNS est de  $\sim 11^\circ$  et l'énergie calculée qui s'oppose à cette torsion n'est que de l'ordre de 0.8 kJ/mole. Alors que pour le cas de DAMNS la conformation de la molécule dans le cristal est plane et présente une forte conjugaison, celle optimisée est tordue avec  $23^\circ$  et l'énergie de la barrière à la planéité est de  $\sim 2$  kJ/mole. Cette déformation est nettement plus importante que celles rencontrées dans les autres cristaux. La structure plane de la molécule de DAMNS est soutenue par d'autres considérations qui trouvent leurs origines dans les propriétés cristallographiques et physiques. Les molécules de DAMNS s'empilent dans le cristal en dimères exactement comme les molécules planes de DANS en mettant en jeu des interactions importantes entre leurs dipôles électrostatiques. Le moment dipolaire mesuré de DAMNS, égal à 7.23 D [94], est proche de celui de DANS (8 D). Les propriétés de non linéarité optique du second ordre très liées à la conjugaison du système des électrons  $\pi$  sont sensibles aux torsions de la molécule. Une géométrie non plane de la molécule diminue le recouvrement des électrons  $\pi$  qui va certainement limiter les interactions entre donneur et accepteur et par conséquence réduire les propriétés de non linéarité optique. Il est bien connu qu'une torsion  $\theta$  entre deux systèmes  $\pi$  conduit à une augmentation de l'énergie de transition et une réduction du coefficient d'extinction de la transition  $\pi$ -  $\pi^*$  responsable de l'effet optique non linéaire [95]. Pour de petites valeurs de  $\theta$ , l'effet de torsion sur la polarisabilité optique du second ordre  $\beta$  qui décroît comme la fonction  $\cos^2\theta$  [96] est faible, sa variation est très lente avec  $\theta$ . Des mesures des propriétés optiques non linéaires faites sur des solutions diluées de méthanol de DAMNS et MOMNS, molécules qui présentent le même effet stérique dans leurs conformations moléculaires calculées par la DFT (elles se tordent avec le même angle  $\varphi$ ), trouvent que le DAMNS donne un effet optique non linéaire important alors que celui de MOMNS est pratiquement nul [49]. Toutes ces considérations mènent à conclure que la molécule de DAMNS possède une grande probabilité d'avoir une conformation plane au moins lorsqu'elle est en solution. Les interactions stériques H...H du groupe  $\beta$ -méthyle avec

son environnement dans la molécule de DAMNS, quand sa conformation est déterminée par les neutrons ou calculée par la DFT, sont présentées sur les figures 4.5.4-(a et b). L'interaction H...H la plus intense obtenue pour une distance H...H de  $\sim 2.14$  Å est trouvée dans les deux conformations. Bien que les autres distances H...H courtes appartiennent à la molécule obtenue par l'expérience, elles restent ordinaires avec des valeurs toutes supérieures à 2.20 Å. Le seul paramètre géométrique en plus de la réorientation du groupe  $\beta$ -méthyle, qui varie en fonction de la torsion de la molécule et qui tend à diminuer les interactions stériques lorsque l'angle de torsion  $\varphi$  augmente, est l'angle C5—C4—C7 qui mesure  $127.4^\circ$  dans le cristal avec deux degrés de plus dans la molécule tordue optimisée par la DFT. On peut noter que ces interactions toutes seules n'expliquent pas bien les causes de la torsion de la molécule.



Figures 4.5.4 : Interactions stériques provoquées par le groupe  $\beta$ -méthyle dans la molécule de DAMNS: (a) dans le cristal ; (b) dans la conformation calculée par la DFT.

## 4.6 Conclusion

Dans le but de comparer l'effet de taille des substituants  $\beta$ -éthyle dans DAENS et  $\beta$ -méthyle dans DAMNS ainsi que l'effet de la force du groupe donneur sur la conjugaison moléculaire du styrène, nous avons établi une structure beaucoup plus détaillée du DAMNS en utilisant la diffraction des neutrons à très basse température (10 K). Ceci permet une localisation précise de la position des protons. Nous avons aussi déterminé par diffraction des rayons X à 100 K les structures de deux autres dérivés du  $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène avec un groupe méthyle (MMNS) ou un groupe cyano (CMNS) en para à la place du groupe  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  du DAMNS. Les structures moléculaires trouvées dans les différents cristaux ont été comparées avec celles optimisées par les méthodes quantiques de DFT. Les molécules de MMNS et de CMNS perdent en partie leur conjugaison en se tordant autour de la liaison  $\text{C}-\text{C}_{\text{ar}}$  entre le radical vinyle et le cycle aromatique en accord avec les résultats des calculs de la DFT. La structure plane de la molécule de DAMNS a été confirmée et sa conjugaison est comparable avec celle déjà trouvée pour la molécule de DANS, et pour cette raison toutes les deux cristallisent en dimères en suivant des schémas d'empilement très proches. La structure de la molécule isolée de DAMNS calculée par la DFT n'est pas plane et ressemble à celle calculée pour DAENS. L'énergie de la barrière qui s'oppose à la torsion dans ces styrènes substitués a été trouvée relativement faible. Il apparaît que la molécule de DAMNS représente un cas limite pour lequel les interactions électroniques entre les substituants qui favorisent la conjugaison moléculaire et les effets stériques qui s'y opposent sont du même ordre de grandeur. Bien qu'il soit difficile de conclure sur la conformation adoptée par la molécule isolée on peut déduire des arguments donnés dans la discussion qu'elle est plane.

La structure cristalline de MMNS se caractérise par l'existence de deux molécules non équivalentes dans la maille. Elles diffèrent par leurs amplitudes de torsion autour de la liaison  $\text{C}-\text{C}_{\text{ar}}$  et par les orientations des groupes 4-méthyle qui donc ne sont pas soumis aux mêmes potentiels de rotation interne. Les calculs indiquent que la hauteur de barrière de rotation est très faible et pour les deux méthyles elles sont seulement de quelques meV, donc des conformations voisines quoique différentes peuvent être stabilisées par les interactions inter-moléculaires dans le cristal.

## 5. Etude du désordre de DANS en fonction de la température

### 5.1 Introduction

Nous avons vu que la structure cristalline de DANS à 100 K se caractérise par la présence d'un désordre orientationnel que nous avons qualifié de statique et qui consiste en une rotation de 180° de 17 % des molécules autour de leur axe long par rapport à l'orientation majoritaire. Ce désordre est similaire à celui déjà rencontré dans le trans-stilbène (t-SB) et le trans-azobenzène (t-AB) [Brown, 1966(a, b) [97-98]; Finder *et al.*, 1974 [99]; Bernstein, 1975 [100]; Bouwstra *et al.*, 1983 [12]; Bouwstra *et al.*, 1984 [13] ], ces deux structures sont isomorphes avec deux sites cristallographiques indépendants placés sur des centres d'inversion dans la maille unitaire et occupés par deux molécules non équivalentes lorsque l'on ignore le désordre (sites 1 et 2 figure 5.1). Les deux molécules diffèrent par un raccourcissement apparent des doubles liaisons centrales C=C dans le t-SB et N=N dans le t-AB, un allongement des liaisons C-Ph et N-Ph et une forte agitation thermique des atomes qui appartiennent à ces liaisons « anormales ». Brown a expliqué cette différence entre les deux molécules indépendantes par un désordre de la molécule la plus agitée. Bouwstra *et al.* ont été les premiers à avoir résolu ce problème, ils ont trouvé qu'il s'explique par une réorientation de la molécule dans le site désordonné par rapport à la direction majoritaire grâce à une rotation de 180° autour de son axe le plus long. Ce désordre se forme avec un taux de 13% dans le cas du t-SB et de 17% pour le t-AB à 293 K. Des phénomènes similaires ont été observés aussi dans d'autres composés qui ont le squelette du t-SB [101-104] ou du t-AB [105] ou du styrène [106]. Les structures déterminées par diffraction des rayons X en fonction de la température pour la plupart de ces composés ont été tout d'abord décrites en **admettant un changement anormal des longueurs des liaisons lorsqu'on augmente la température**. Cet effet de la température a été expliqué par l'apparition d'un désordre dynamique dans le cristal dû à des mouvements de torsion durant lesquels les cycles benzéniques restent parallèles tout en gardant approximativement la même orientation, alors que par contre la partie éthylénique dans la molécule de t-SB (Ogawa *et al.*, 1992 [104], Harada *et al.*, 2004 [107]) ou de styrène (Yasuda *et al.*, 2003 [108]), ou le groupe azo- (N=N) dans le t-AB

(Harada et al., 1997 [105]), tourne de  $180^\circ$  par un mouvement de flip-flop comme il a été décrit par Yasuda *et al.* ou comme le mouvement d'une pédale de bicyclette d'après Harada *et al.*

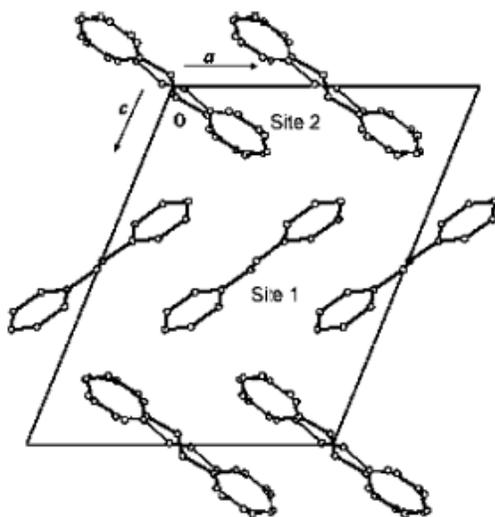


Figure 5.1 : Projection de la structure cristalline du t-SB (t-AB) le long de l'axe  $b$ , montrant le désordre dans le site 2 ( D'après Bouwstra *et al.*).

Les structures cristallines de plusieurs N-benzylidèneanilines (figure 5.2) ont montré aussi que les longueurs de la liaison centrale C=N et de la liaison N-Ph semblent varier en fonction des substituants  $R^1$  et  $R^2$  et de la température [109-112]. La liaison C=N qui apparaît anormalement courte à température ambiante [1.254 (2) Å dans le cas du N-benzylidèneaniline où  $R^1 = R^2 = H$ ] augmente avec la diminution de la température pour atteindre une valeur approximative de 1.28 Å à 90 K indépendamment des substituants  $R^1$  et  $R^2$ . La longueur de la liaison N-Ph, contrairement à celle de C=N, devient plus courte lorsqu'on abaisse la température. Les N-benzylidèneanilines avec ( $R^1 = R^2 = H$ ) et ( $R^1 = OCH_3$ ,  $R^2 = CH_3$ ) présentent un désordre statique qui se fait par une rotation de  $180^\circ$  de la molécule entière autour de son axe le plus court [113]. Pour les molécules substituées avec ( $R^1 = NO_2$ ,  $R^2 = H$ ), ( $R^1 = Cl$ ,  $R^2 = CH_3$ ) et ( $R^1 = R^2 = CH_3$ ), en plus du désordre statique pour les deux dernières, elles présentent toutes un désordre dynamique qui ressemble au mouvement de pédales observé dans les t-SB's et les t-AB's [114].

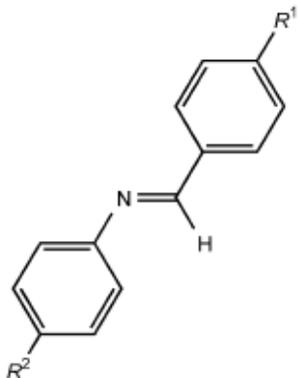


Figure 5.2 : Formule chimique des N-benzylidèneanilines.  
 $R^1$  et  $R^2$  sont les substituants variables.

Nous allons montrer dans ce chapitre que le DANS présente aussi le même comportement de variation apparente des longueurs des liaisons du groupe vinyle en fonction de la température si on ne tient pas compte du désordre. De plus nous indiquerons pourquoi le désordre moléculaire est statique.

## 5.2 Données expérimentales

Trois collectes indépendantes des intensités des rayons X des raies diffractées pour un même monocristal à  $T=293$  K,  $T=190$  K et  $T=100$  K ont été effectuées sur le diffractomètre BRUKER AXS APEX II du 'Centre de Diffraction de l'Université de Rennes 1'. La basse température est obtenue avec l'appareillage cité précédemment. Les données expérimentales qui se rapportent au cristal, la collecte des données et les paramètres d'affinement sont résumés dans les tables 1, 2 et 3. Toutes les structures ont été affinées par la méthode des moindres carrés à matrice complète. Pour chaque collecte des données, nous avons fait un affinement qui tient compte du désordre et un autre qui n'en tient pas compte. Pour les structures affinées en considérant le désordre, nous avons introduit directement le modèle déjà trouvé à 100 K. Les atomes d'hydrogènes sont introduits dans leurs positions idéales et entraînés par les atomes de carbone auxquels ils sont liés au cours de l'affinement 'riding'.

Table 1 : Résumé des données expérimentales de détermination de structure et d'affinement de DANS à 100 K pour le modèle désordonné et non désordonné.

<b>Données cristal</b>	<b>Affinement avec désordre</b>	<b>Affinement sans désordre</b>
Formule chimique	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Idem
Masse molaire	192.22	„
Système cristallin	Orthorhombique	„
Groupe d'espace	Pbca	„
<i>a</i> (Å)	10.1460 (2)	„
<i>b</i> (Å)	7.3091 (2)	„
<i>c</i> (Å)	25.1662 (7)	„
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1866.28 (8)	„
<i>Z</i>	8	„
Détermination de la maille	5978 réflexions	„
Forme du cristal	Plaque	„
Taille du cristal (mm)	0.26 x 0.18 x 0.16	„
Couleur du cristal	Rouge intense.	„
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	1.368	„
F(000)	816.02	„
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.097	„
<b>Collecte des données</b>		
Radiation utilisée	Mo Kα	„
Longueur d'onde (Å)	0.71073	„
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal	„
Diffractomètre	Bruker AXS APEXII	„
Collection des données	CCD par rotation d'images	„
Correction d'absorption	Multi-scan SADABS (Sheldrick, 2002)	„
Réflexions mesurées	20691	„
Réflexions indépendantes	2137	„
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.032	„
<i>θ</i> <sub>min</sub> (°)	2.579	„
<i>θ</i> <sub>max</sub> (°)	27.482	„
<i>h</i>	-13 → <i>h</i> → 9	„
<i>k</i>	-9 → <i>k</i> → 9	„
<i>l</i>	-32 → <i>l</i> → 30	„
<b>Données de l'affinement</b>		
Détermination de la structure	Méthodes directes	Méthodes directes
Affinement sur	<i>F</i>	<i>F</i>
Nombre de réflexions utilisées	1488	1362
Nombre de paramètres affinés	161	130
Critère sur réflexions utilisées	<i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	<i>I</i> > 3σ( <i>I</i> )
Traitement des hydrogènes	Positions idéales avec contraintes	Positions idéales avec contraintes
Facteur d'affinement <i>R</i>	0.0330	0.0679
Facteur d'affinement <i>R</i> <sub>w</sub>	0.0371	0.0769
<i>S</i>	1.1689	1.0921
(Δ/σ) <sub>max</sub>	0.0007	0.0003
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 5 paramètres.	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 3 paramètres.
Δρ <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.22	1.21
Δρ <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.21	-0.35
Collecte des données	SMART (Bruker, 2001)	SMART (Bruker, 2001)
Affinement de la maille	SMART (Bruker, 2001)	SMART (Bruker, 2001)
Réduction des données	SAINT (Bruker, 2001)	SAINT (Bruker, 2001)
Programmes utilisés pour :		
Résolution de la structure	SIR92 (Altomere <i>et al.</i> , 1994)	SIR92 (Altomere <i>et al.</i> , 1994)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Watkin <i>et al.</i> , 2001)	CRYSTALS (Betteridge <i>et al.</i> , 2003)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin <i>et al.</i> , 1996)	CAMERON (Watkin <i>et al.</i> , 1996)

Table 2 : Résumé des données expérimentales de détermination de structure et de l'affinement de DANS à 190 K pour le modèle désordonné et non désordonné.

<b>Données cristal</b>	<b>Affinement avec désordre</b>	<b>Affinement sans désordre</b>
Formule chimique	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Idem
Masse molaire	192.22	„
Système cristallin	Orthorhombique	„
Groupe d'espace	Pbca	„
a (Å)	10.2233 (3)	„
b (Å)	7.3517 (2)	„
c (Å)	25.1740 (7)	„
V (Å <sup>3</sup> )	1892.04 (9)	„
Z	8	„
Détermination de la maille	5678 réflexions	„
Forme du cristal	Plaque	„
Taille du cristal (mm)	0.26 x 0.18 x 0.16	„
Couleur du cristal	Rouge intense.	„
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	1.350	„
<i>F</i> (000)	816.00	„
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.096	„
<b>Collecte des données</b>		
Radiation utilisée	Mo K $\alpha$	„
Longueur d'onde (Å)	0.71073	„
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal	„
Diffractomètre	Bruker AXS APEXII	„
Collection des données	CCD par rotation d'images	„
Correction d'absorption	Multi-scan SADABS (Sheldrick, 2002)	„
Réflexions mesurées	23574	„
Réflexions indépendantes	2167	„
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.029	„
$\theta_{min}$ (°)	2.567	„
$\theta_{max}$ (°)	27.515	„
<i>h</i>	-9 → <i>h</i> → 13	„
<i>k</i>	-9 → <i>k</i> → 9	„
<i>l</i>	-32 → <i>l</i> → 32	„
<b>Données de l'affinement</b>		
Détermination de la structure	Méthodes directes	Méthodes directes
Affinement sur	<i>F</i>	<i>F</i>
Nombre de réflexions utilisées	1067	1067
Nombre de paramètres affinés	161	130
Critère sur réflexions utilisées	<i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	<i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )
Traitement des hydrogènes	Positions idéales avec contraintes	Positions idéales avec contraintes
Facteur d'affinement R	0.0339	0.0462
Facteur d'affinement R $\omega$	0.0377	0.0464
<i>S</i>	1.2015	1.122
( $\Delta/\sigma$ ) <sub>max</sub>	0.0005	0.00025
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 5 paramètres.	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 5 paramètres.
$\Delta\rho_{max}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.14	0.58
$\Delta\rho_{min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.17	-0.18
Collecte des données	SMART (Bruker, 2001)	SMART (Bruker, 2001)
Affinement de la maille	SMART (Bruker, 2001)	SMART (Bruker, 2001)
Réduction des données	SAINT (Bruker, 2001)	SAINT (Bruker, 2001)
Programmes utilisés pour :		
Résolution de la structure	SIR92 (Altomere <i>et al.</i> , 1994)	SIR92 (Altomere <i>et al.</i> , 1994)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Watkin <i>et al.</i> , 2001)	CRYSTALS (Betteridge <i>et al.</i> , 2003)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin <i>et al.</i> , 1996)	CAMERON (Watkin <i>et al.</i> , 1996)

Table 3 : Résumé des données expérimentales de détermination de structure et de l'affinement de DANS à 293 K pour le modèle désordonné et non désordonné.

<b>Données cristal</b>	<b>Affinement avec désordre</b>	<b>Affinement sans désordre</b>
Formule chimique	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Idem
Masse molaire	192.22	„
Système cristallin	Orthorhombique	„
Groupe d'espace	<i>Pbca</i>	„
<i>a</i> (Å)	10.3085 (2)	„
<i>b</i> (Å)	7.4512 (2)	„
<i>c</i> (Å)	25.3094 (6)	„
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1944.03 (8)	„
<i>Z</i>	8	„
Détermination de la maille	6135 réflexions	„
Forme du cristal	Plaque	„
Taille du cristal (mm)	0.26 x 0.18 x 0.16	„
Couleur du cristal	Rouge intense.	„
Densité calculée (Mgm <sup>-3</sup> )	1.31	„
<i>F</i> (000)	816.00	„
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.093	„
<b>Collecte des données</b>		
Radiation utilisée	Mo K $\alpha$	„
Longueur d'onde (Å)	0.71073	„
Monochromateur	Cristal de graphite horizontal	„
Diffractomètre	Bruker AXS APEXII	„
Collection des données	CCD par rotation d'images	„
Correction d'absorption	Multi-scan SADABS (Sheldrick, 2002)	„
Réflexions mesurées	38314	„
Réflexions indépendantes	2241	„
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.031	„
$\theta$ <sub>min</sub> (°)	2.548	„
$\theta$ <sub>max</sub> (°)	27.509	„
<i>h</i>	-13 → <i>h</i> → 13	„
<i>k</i>	-9 → <i>k</i> → 9	„
<i>l</i>	-32 → <i>l</i> → 32	„
<b>Données de l'affinement</b>		
Détermination de la structure	Méthodes directes	Méthodes directes
Affinement sur	<i>F</i>	<i>F</i>
Nombre de réflexions utilisées	900	900
Nombre de paramètres affinés	161	130
Critère sur réflexions utilisées	<i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	<i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )
Traitement des hydrogènes	Positions idéales avec contraintes	Positions idéales avec contraintes
Facteur d'affinement <i>R</i>	0.0392	0.0596
Facteur d'affinement <i>R</i> <sub>w</sub>	0.0441	0.0664
<i>S</i>	1.2426	1.1412
( $\Delta$ / $\sigma$ ) <sub>max</sub>	0.0003	0.00025
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 5 paramètres.	Polynôme de Chebychev modifié par Prince avec 3 paramètres.
$\Delta\rho$ <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.12	0.55
$\Delta\rho$ <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.17	-0.24
Collecte des données	SMART (Bruker, 2001)	SMART (Bruker, 2001)
Affinement de la maille	SMART (Bruker, 2001)	SMART (Bruker, 2001)
Réduction des données	SAINT (Bruker, 2001)	SAINT (Bruker, 2001)
Programmes utilisés pour :		
Résolution de la structure	SIR92 (Altomere <i>et al.</i> , 1994)	SIR92 (Altomere <i>et al.</i> , 1994)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Watkin <i>et al.</i> , 2001)	CRYSTALS (Betteridge <i>et al.</i> , 2003)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin <i>et al.</i> , 1996)	CAMERON (Watkin <i>et al.</i> , 1996)

### 5.3 Résultats et discussions

Les structures moléculaire et cristalline ont été déjà discutées dans le chapitre 2. Ici, Nous rapportons surtout les effets de la variation de la température sur la géométrie moléculaire suivant que l'on fasse un calcul d'affinement qui considère le désordre dans l'empaquement des molécules dans le cristal ou quand il est ignoré. Une vue en perspective de la molécule de DANS obtenue pour  $T=293$  K quand la structure est affinée sans tenir compte du désordre est donnée par la figure 5.3 et son homologue désordonnée par la figure 5.4.

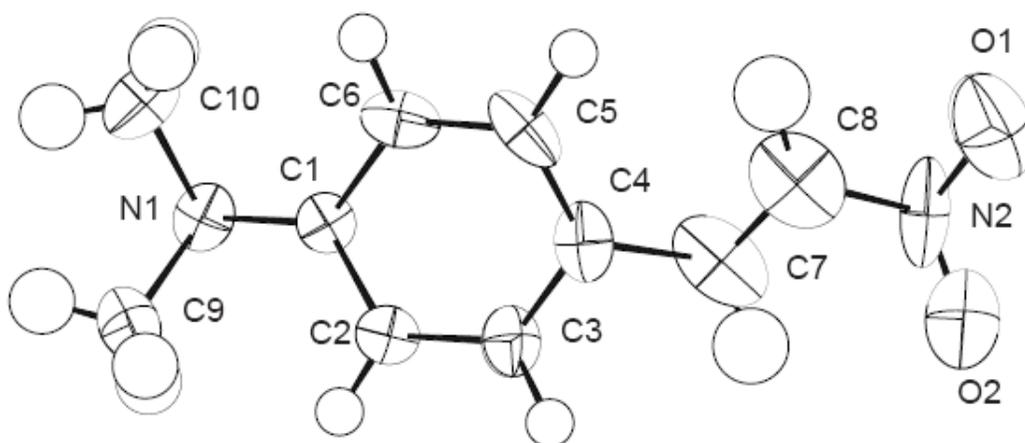


Figure 5.3 : Vue en perspective de la molécule de DANS obtenue quand on considère la structure « ordonnée » à  $T=293$  K. Les ellipsoïdes de déplacement sont tracés avec 50% de probabilité.

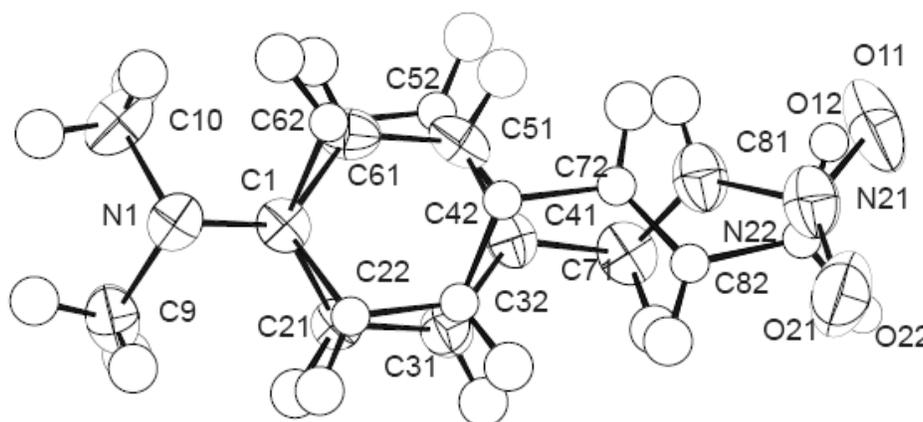


Figure 5.4 : Vue en perspective de la molécule de DANS obtenue quand on considère la structure désordonnée à  $T=293$  K. Les ellipsoïdes de déplacement sont tracés avec 50% de probabilité.

### 5.3.1 Structure du DANS sans tenir compte du désordre

Sur les figures 5.3 et 5.4, nous pouvons remarquer que la « structure ordonnée » fait apparaître une agitation thermique plus forte et très anisotrope pour les atomes C7, C8, N2 et C4 qui appartiennent au groupement éthylénique ou à son voisinage. Les ellipsoïdes des déplacements de ces atomes sont très allongées dans la direction des positions des atomes « qui manquent » pour décrire le désordre et ils sont moins déformés dans la « structure désordonnée ». Pour plus de précision, il suffit de comparer les valeurs des paramètres des déplacements atomiques de la structure « ordonnée » aux paramètres de « la structure désordonnée » donnés dans la table 5.4.

Table 5.4 : Valeurs des déplacements atomiques ( $\text{\AA}^2$ ) dans le groupement éthylénique et les atomes voisins à  $T = 293$  K.

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{eq}$
C7	0.074 (3)	0.062 (2)	0.121 (3)	0.0856
C71	0.0560 (18)	0.0495 (18)	0.061 (2)	0.0553
C8	0.085 (3)	0.085 (3)	0.121 (3)	0.0972
C81	0.0602 (18)	0.069 (2)	0.0507 (19)	0.0600
N2	0.109 (3)	0.105 (3)	0.0309 (18)	0.0815
N21	0.070 (3)	0.076 (4)	0.0530 (18)	0.0665
C4	0.066 (2)	0.0624 (18)	0.046 (2)	0.0582
C41	0.044 (2)	0.045 (2)	0.0428 (16)	0.0441

La « structure ordonnée » à 293 K se caractérise tout spécialement par une distance de la double liaison C7=C8 [1.234 (6) Å] inhabituellement courte et une distance de la simple liaison conjuguée C4—C7 [1.523 (6) Å] inhabituellement longue. Les longueurs apparentes de ces deux liaisons sont très sensibles à la variation de la température et se rapprochent beaucoup des valeurs normalement acceptées lorsque la température diminue, comme l'indique la table 5.5 donne les distances des liaisons de la molécule pour la « structure ordonnée » à  $T=293$  K,  $T=190$  K et  $T=100$  K comparées avec celles trouvées pour la « structure désordonnée » ou calculées par la DFT. On peut bien remarquer que la variation des distances C7=C8 et C4—C7 en fonction de la température n'est pas linéaire.

Table 5.5 : Longueurs des liaisons (Å) trouvées par les RX dans la molécule de DANS pour la structure ordonnée ou désordonnée et calculée par la DFT dans la base 6-311+G\*\*. L'indice d indique le cas désordonné.

<b>Liaisons</b>	<b>T = 293 K</b>	<b>T = 190 K</b>	<b>T = 100 K</b>	<b>B3LYP</b>	<b>MPW1PW91</b>
C4–C7	1.523 (6)	1.472 (4)	1.482 (4)	1.4463	1.4422
C41–C71 <sup>d</sup>	1.452 (4)	1.448 (3)	1.448 (2)	1.4463	1.4422
C42–C72 <sup>d</sup>	1.439 (9)	1.443 (9)	1.446 (7)		
C7–C8	1.234 (6)	1.310 (4)	1.318 (4)	1.3440	1.3400
C71–C81 <sup>d</sup>	1.321 (4)	1.334 (3)	1.336 (2)	1.3440	1.3400
C72–C82 <sup>d</sup>	1.340 (9)	1.343 (9)	1.338 (7)		
C8–N2	1.455 (6)	1.434 (3)	1.444 (4)	1.4449	1.4387
C81–N21 <sup>d</sup>	1.430 (4)	1.428 (3)	1.4313 (19)	1.4449	1.4387
C82–N22 <sup>d</sup>	1.436 (9)	1.443 (9)	1.449 (8)		
C1–C2	1.414 (4)	1.416 (3)	1.416 (3)	1.4158	1.4108
C1–C21 <sup>d</sup>	1.407 (4)	1.413 (3)	1.418 (2)	1.4158	1.4108
C1–C6	1.410 (4)	1.416 (3)	1.420 (3)	1.4160	1.4150
C1–C61 <sup>d</sup>	1.413 (4)	1.416 (3)	1.423 (2)	1.4160	1.4150
C2–C3	1.366 (4)	1.366 (3)	1.382 (4)	1.3828	1.3791
C21–C31 <sup>d</sup>	1.378 (4)	1.381 (3)	1.390 (2)	1.3828	1.3791
C3–C4	1.367 (4)	1.395 (3)	1.400 (4)	1.4071	1.4020
C31–C41 <sup>d</sup>	1.397 (4)	1.402 (3)	1.4045 (17)	1.4071	1.4020
C4–C5	1.408 (5)	1.397 (3)	1.389 (4)	1.4093	1.4042
C41–C51 <sup>d</sup>	1.395 (4)	1.401 (3)	1.4057 (19)	1.4093	1.4042
C5–C6	1.374 (5)	1.383 (4)	1.387 (4)	1.3798	1.3761
C51–C61 <sup>d</sup>	1.380 (4)	1.377 (3)	1.373 (2)	1.3798	1.3761
N2–O1	1.204 (5)	1.232 (3)	1.238 (4)	1.2307	1.2227
N21–O11 <sup>d</sup>	1.235 (4)	1.239 (3)	1.2394 (19)	1.2307	1.2227
N2–O2	1.258 (5)	1.241 (3)	1.242 (4)	1.2333	1.2205
N21–O21 <sup>d</sup>	1.216 (5)	1.235 (3)	1.240 (2)	1.2333	1.2205

Toutes les autres longueurs de liaison ne présentent pas de différences significatives quand on compare la géométrie de la molécule dans la « structure ordonnée » avec celle trouvée dans le cas de la « structure désordonnée » ou même optimisée par les méthodes de DFT, seules les liaisons C8—N2 et N2—O2 apparaissent un peu plus longues alors que C3—C4, C2—C3 et N2—O1 sont un peu plus courtes (tous les écarts sont de l'ordre de 0.01 Å) pour la « structure ordonnée » à 293 K.

Les critères habituels de validité d'affinement des trois structures (chacune correspondant à une température) affinées en ignorant le désordre, sur la base des valeurs généralement retenues pour valider une structure déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal, permettaient d'accepter celles qui donnent une géométrie contestée de la molécule à cause de distances inter-atomiques non physiques et rejetaient celle qui se rapproche le plus d'une géométrie plus réaliste. Pour les deux structures faites à 293 et 190 K, malgré les rapports du nombre d'observables sur le nombre de paramètres affinés relativement faibles (6.92 pour 293 K et 8.21 pour 190 K), elles vérifient tous les critères qui les classent parmi les structures valables et particulièrement les valeurs de  $\Delta\rho_{max}$  ( $e\text{\AA}^{-3}$ ) égales à 0.55 et 0.58, respectivement. Cependant, la structure à 100 K est refusée parce que son  $\Delta\rho_{max}$  ( $e\text{\AA}^{-3}$ ) est égal à 1.21 et pour qu'elle soit acceptée elle doit être affinée en tenant compte du désordre.

### 5.3.2 Structure désordonnée de DANS en fonction de la température

La structure du DANS désordonnée a été résolue d'abord à 100 K (chapitre 2, [115]), elle a été servie comme modèle de départ pour affiner les deux autres structures à 293 et 190 K. Dans tous les cas, la structure de la molécule de DANS est plane quelle que soit son orientation. L'angle dièdre entre les plans moyens des deux orientations de la molécule égal à 179.5° prouve que le désordre correspond bien à une rotation de 180° de la molécule autour son axe long et non à une oscillation de torsion de son groupe vinyle.

Les trois structures désordonnées résolues aux différentes températures donnent des géométries de la molécule presque identiques entre elles et avec la géométrie optimisée par les méthodes de DFT. La distance C71=C81 la plus courte et C41—C71 la plus longue sont obtenues à 293 K. Elles sont respectivement égales à 1.321 (4) Å et 1.452 (4) Å. Leurs valeurs sont meilleures que celles trouvées à 100 K pour la « structure ordonnée ». A 190 K et 100 K, la longueur de la liaison C71=C81 est égale à 1.334 (3) Å et 1.336 (2) Å et celle de C41—C71 à 1.448 (3) Å

et 1.448 (2) Å, respectivement. Ces valeurs collent très bien avec la nature des liaisons et la conjugaison très forte de la molécule déjà discutée précédemment.

Les taux d'occupation pour l'orientation la moins probable de la molécule sont 17% pour 100 K, 11% pour 190 K et 20% pour 293 K. Leurs valeurs ne vont dans le sens d'un désordre dynamique du fait qu'on obtient un taux à 190 K plus faible qu'à 100 K. L'affinement de la structure à 190 K avec un taux fixe égal à 17% (l'occupation obtenue pour 100 K) n'a aucun effet significatif ni sur la géométrie de la molécule ni sur la qualité de l'affinement (voire table 6). Cela indique qu'une tentative de classement du désordre dans le cristal de DANS pour confirmer s'il est statique ou dynamique en s'appuyant seulement sur de faibles variations du taux d'occupation est insuffisant. Ainsi, le désordre dynamique considéré dans le cas de l'acide 4-vinylbenzoïc (Yasuda *et al.* 2003) [108] qui correspond à un mouvement de rotation du vinyle ou dans le cas du t-AZ, et certains de ses dérivés (Harada *et al.* 1997, ) [105] doit être pris avec beaucoup de précaution.

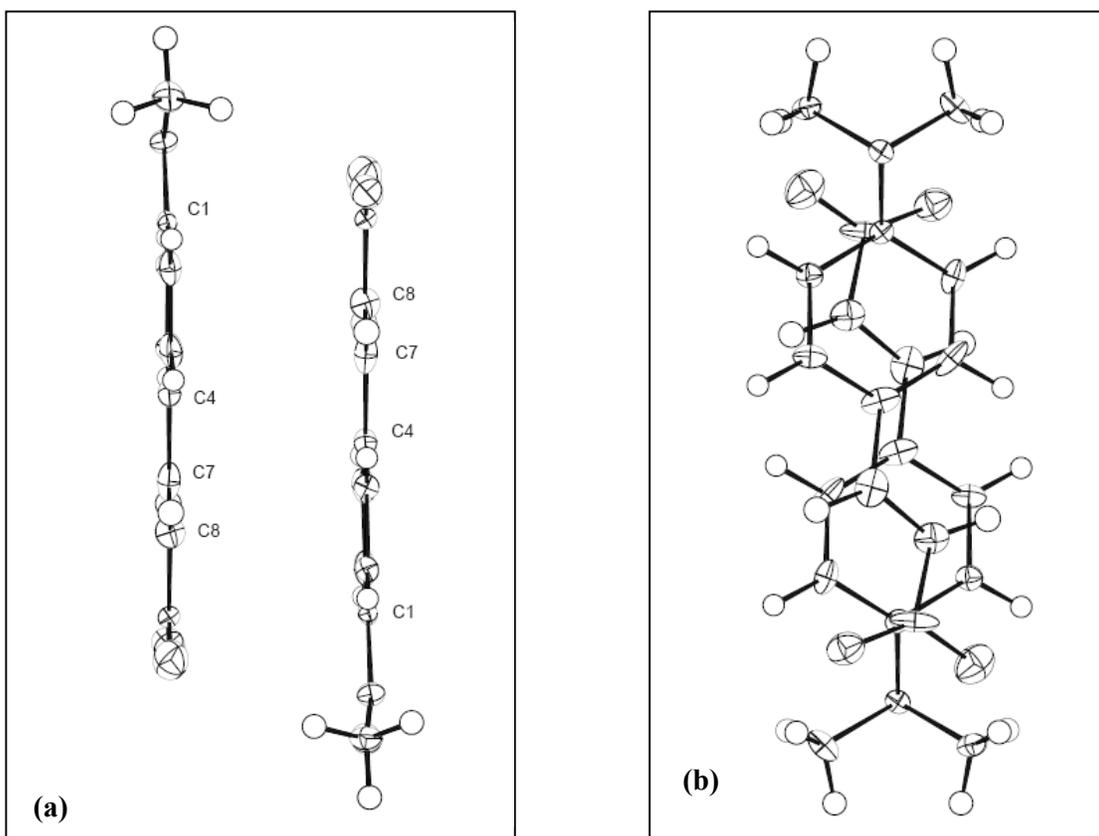
Table 5.6 : Paramètres géométriques et d'affinement en fonction de l'occupation de l'orientation minoritaire pour la structure désordonnée résolue à 190 K: 11% quand l'occupation est affinée et 17% quand elle est fixe et égale à la valeur trouvée à 100 K.

Occupation	C71—C81 (Å)	C41—C71 (Å)	Facteur $R$	Facteur $R_w$	$\Delta\rho_{max}(e\text{Å}^{-3})$	$S$
11%	1.334 (3)	1.448 (3)	0.0339	0.0377	0.14	1.2015
17%	1.345 (3)	1.442 (3)	0.0376	0.0418	0.14	1.2188

### 5.3.3 Type de désordre dans le DANS

Bien que le désordre dans le cristal de DANS possède les mêmes effets caractéristiques du désordre dynamique décrit pour les t-SB's, les t-AB's, les N-benzylidèneanilines, essentiellement la variation « apparente » des longueurs de liaison en fonction de la température pour les structures affinées sans désordre, dans le cas du DANS il est certainement statique. Cette affirmation repose sur l'étude de la manière avec laquelle les molécules de DANS s'organisent dans le cristal en formant des dimères. Les molécules qui constituent chaque dimère sont anti-parallèles et distantes de 3.276 (2) Å comme le montre la figure 5.4-a. Ce schéma d'empilement des molécules dans le cristal est le résultat d'une interaction anti-ferroélectrique très forte entre leurs moments dipolaires qui valent 8.2 D. La figure 5.4-b est obtenue par une rotation du dimère de 90° par rapport à 5.4-a, elle montre bien

que les molécules de dimères sont face à face. Les figures 5.4-a et 5.4-b montrent aussi que le groupe vinyle d'une molécule du dimère composé de C7 et C8 se situe juste en face du cycle de l'autre molécule limité par C1 et C4. La distance entre les hydrogènes H71 et H81 (figure 5.5) liés aux atomes de carbone du groupe vinyle, calculée pour des distances C—H égales à 1.0 Å, est de 2.887 Å. Un désordre dynamique dans le cristal de DANS qui se ferait par une rotation du groupe vinyle conduirait à un état transitoire où un hydrogène du vinyle (suivant le sens de rotation) dans une molécule du dimère se trouverait à une distance seulement de l'ordre de 1.85 Å du plan du cycle de l'autre molécule, état obtenu lorsque la direction de la droite passant par les atomes H71 et H81 devient perpendiculaire au plan du cycle. Ce mouvement de torsion ne pourrait effectivement se faire qu'avec une grande déformation de la molécule si non il serait empêché par l'effet stérique. Il provoquerait aussi une forte perturbation dans l'interaction principale du champ cristallin assurée par l'arrangement des dipôles qui sont liés à la planéité des molécules.



Figures 5.4-(a et b) : Vue longitudinale des deux molécules du dimère : (a) suivant la direction parallèle au plan moléculaire ; (b) suivant la direction perpendiculaire.

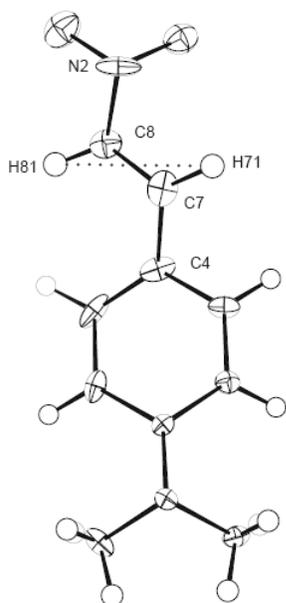


Figure 5.5 : vue de la molécule de DANS suivant son plan moléculaire montrant en pointillés la distance H71—H81 égale à 2.887 Å.

Le désordre dans le cristal de DANS est donc statique à 293 K et aux températures inférieures et ressemble à des défauts localisés dans le réseau cristallin qui sont créés au cours de la croissance des monocristaux. Ces défauts de cristallisation ne doivent pas changer beaucoup l'énergie libre du cristal du fait que les deux orientations de la molécule ont la même énergie et les interactions intermoléculaires changent peu à part pour celles qui sont liées aux positions des atomes d'oxygène mais sans conduire à une variation remarquable dans les distances des interactions du type C—H...O entre groupes donneur et accepteur. De plus, le désordre conduit à une diminution de l'énergie libre du cristal qui correspond au terme  $-TS$  de l'entropie idéale de mélange, pour un désordre partiel de 20% cette diminution est égale à  $0.59 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Bernstein & Mirsky, 1978) [116].

## 5.4 Conclusion

La structure cristalline du 4-diméthylamino- $\beta$ -nitrostyrène a été résolue à trois températures différentes (293, 190 et 100 K). Elle présente un désordre orientationnel des molécules d'environ 17%. Pour chaque température, la structure a été affinée soit en ignorant le désordre soit en en tenant compte. Bien qu'elles soient acceptables d'après les critères habituels d'affinement, les « structures non désordonnées » font apparaître de fortes anomalies dans les longueurs de certaines liaisons ; anomalies qui tendent à s'atténuer avec la diminution de la température. Par contre ces anomalies apparentes disparaissent complètement quand on tient compte du désordre. En se basant sur les résultats trouvés par la cristallographie, nous avons établi que le désordre est très probablement statique. Nous en avons déduit que l'affirmation d'un désordre dynamique pour des structures similaires se basant simplement sur l'effet de la température sur la longueur inhabituelle d'une ou plusieurs liaisons demande une confirmation plus convaincante.

## 6. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire

### 6.1 Principes théoriques :

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) est très utile pour l'identification et l'analyse des composés organiques. Les principes théoriques de cette forme de spectroscopie sont tout à fait simples. Les noyaux de certains types d'atomes se comportent comme de petits aimants, et s'orientent lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. En spectroscopie de R.M.N., on mesure l'énergie nécessaire pour modifier l'alignement des noyaux magnétiques dans un champ magnétique intense entre les niveaux dits de Zeeman. Mais ces niveaux peuvent être perturbés par :

- Des interactions entre moments dipolaires magnétiques et les champs locaux produits par les noyaux voisins : interaction dipolaire ou couplage spin-spin.
- Des modifications du champ appliqué à cause de la distribution des électrons autour des noyaux : interaction de déplacement chimique.
- Des interactions entre les moments quadripolaires nucléaires avec les gradients de champ électrique au site nucléaire : interaction quadripolaire.

L'hamiltonien R.M.N. total est la somme de tous les hamiltoniens de ces interactions ajoutés à celui de l'interaction principale de Zeeman.

#### 6.1.1 Interaction Zeeman

Sont magnétiques tous les noyaux de masse impaire,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ , ...etc. et ceux de masse paire mais de nombre atomique impair,  $^2\text{H}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ , ...etc. Les noyaux comme  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ , ...etc., de masse et de nombre atomique pair, n'ont pas de propriétés magnétiques. Tous les noyaux magnétiques ont un spin  $I$ , entier ou demi-entier, supérieur ou égal à  $1/2$ .

Ces noyaux ont un moment magnétique dipolaire donné par :

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I} \quad [1]$$

$\mathbf{I}$  est le vecteur spin nucléaire,  $\hbar$  est la constante de Planck ( $h$ ) divisée par  $2\pi$ ,  $\gamma$  le rapport gyromagnétique.  $\gamma$  est différent pour chaque noyau et peut être exprimé en fonction du magnéton de Bohr nucléaire  $\mu_N$  :

$$\gamma = g_I \cdot \mu_N / \hbar \quad [2]$$

$g_I$  est le facteur  $g$  nucléaire.

En présence d'un champ fort  $\mathbf{B}_0$ , l'interaction Zeeman entre le moment dipolaire magnétique et le champ est donnée par :  $E_m = - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = \gamma \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0 = - \gamma \hbar m \cdot B_0$  [3]

$m$  est le nombre quantique magnétique qui peut prendre  $2I+1$  valeurs entre  $-I$  et  $+I$  ( $-I, -I+1, \dots, +I-1, +I$ ). En l'absence d'autres interactions, les  $2I+1$  niveaux d'énergie séparés sont espacés de façon égale et la différence entre deux niveaux adjacents est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta E = - \gamma \hbar m \cdot B_0 - [- \gamma \hbar (m-1) \cdot B_0] = \gamma \hbar \cdot B_0$$
 [4]

Elle est indépendante de  $m$ .

En introduisant un champ magnétique radiofréquence oscillant perpendiculairement au champ statique  $\mathbf{B}_0$  et en ajustant la fréquence  $\nu$  de façon à ce que la condition :

$$h\nu_0 = \Delta E$$
 [5]

soit satisfaite, les transitions entre niveaux adjacents se produisent. La fréquence de transition, appelée fréquence de Larmor, est donnée par la relation :

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$$
 [6]

C'est la fréquence de précession du moment dipolaire magnétique  $\boldsymbol{\mu}$  autour du champ magnétique  $\mathbf{B}_0$ . Le rapport gyromagnétique  $\gamma$  étant une constante caractéristique du type de noyau, on attend à ce stade une fréquence de résonance unique pour un ensemble de noyaux de même espèce,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ...etc.

### 6.1.2 Interaction dipolaire

Dans les solides contenant plusieurs noyaux magnétiques, on doit considérer non seulement la façon dont les moments magnétiques interagissent avec le champ magnétique appliqué mais également la façon dont chaque moment interagit avec les moments voisins. Tous les noyaux possédant des moments magnétiques agissent comme de petits aimants et peuvent influencer les environnements magnétiques des noyaux voisins. Le champ magnétique local sur le noyau, dû aux noyaux voisins, produit une interaction dipôle-dipôle, qui pour un type de noyau donné, peut varier de site en site.

Cette interaction dipôle-dipôle est faible comparée à l'énergie Zeeman (<50 kHz) et elle est proportionnelle à  $r^{-3}$  ( $r$  étant la distance dipôle-dipôle).

L'énergie dipolaire entre 2 moments (1 et 2) séparés par une distance  $r$  est donnée par :

$$E_d = \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 / r^3 - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r}) / r^5$$
 [7]

où  $\mathbf{r}$  est le vecteur entre les spins en interaction. En considérant toutes les paires dipôle-dipôle d'un système macroscopique contenant plusieurs noyaux magnétiques, on obtient l'hamiltonien dipolaire total  $H_d$  en faisant la somme sur toutes les paires :

$$H_d = 1/2 \sum_i \sum_j \mu_i \cdot \mu_j / r_{ij}^3 - 3(\mu_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mu_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) / r_{ij}^5 \quad [8]$$

cette relation peut être simplifiée en considérant une approximation pour des spins homonucléaires et on obtient :

$$H_d = 1/4 \gamma^2 \hbar^2 \sum_i \sum_j (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})(3 I_{zi} I_{zj} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) / r_{ij}^3 \quad [9]$$

$\theta_{ij}$  est l'angle entre le champ externe  $\mathbf{B}_0$  et le vecteur  $\mathbf{r}_{ij}$  et  $I_z$  est la composante suivant z du vecteur spin.

Cette expression conduit à un spectre de perturbation des niveaux Zeeman et donne naissance à une distribution symétrique autour de la fréquence de résonance  $\nu_0$  et ainsi une largeur de raie apparaît. L'étalement des fréquences de résonance autour de  $\nu_0$  est souvent représenté par des fonctions de distribution Gaussiennes ou Lorentziennes.

### 6.1.3 Déplacement chimique

En présence d'un champ magnétique externe  $\mathbf{B}_0$ , les électrons atomiques vont subir des mouvements donnant naissance à des courants induits. Ces courants génèrent à leur tour des champs magnétiques s'ajoutant ou se soustrayant au champ appliqué au niveau du noyau. Les champs magnétiques induits générés par les électrons de l'entourage et ajoutés au champ externe, résultent en un champ magnétique net au site nucléaire.

La fréquence de résonance correspondante est ainsi déplacée de la fréquence de Larmor du noyau « seul ». Les grandeurs des déplacements chimiques donnent une indication de la taille des courants électriques induits et traduisent l'environnement électronique et chimique de chaque noyau observé. Cette propriété constitue l'intérêt fondamental de la R.M.N. pour le chimiste ; elle lui permet en général de « voir » séparément toutes les espèces de noyaux chimiquement distincts.

Le champ magnétique induit résultant est attaché au champ appliqué par le tenseur de déplacement chimique :

$$\mathbf{B}_{\text{noyau}} = -\sigma \mathbf{B}_0 \quad [10]$$

et l'hamiltonien de déplacement chimique s'écrit :

$$H_c = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{B}_{\text{noyau}} = \sigma \boldsymbol{\mu} \mathbf{B}_0 \quad [11]$$

La perturbation du premier ordre pour la transition  $m \leftrightarrow m-1$  donne pour le déplacement chimique :

$$\nu = \nu_0(1 - \sigma_{zz}) \quad [12]$$

$\sigma_{zz}$  est la composante du tenseur de déplacement chimique le long de la direction de  $\mathbf{H}_0$ .

Comme l'effet de déplacement chimique est relativement faible par rapport à l'énergie Zeeman, les termes des perturbations d'ordre supérieur peuvent être négligés.  $\sigma_{zz}$  peut être écrit en fonction des éléments diagonaux  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$  ( $\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$  ou  $\sigma_{11} \geq \sigma_{22} \geq \sigma_{33}$ ) du tenseur de déplacement chimique dans ces axes principaux, et des angles  $\theta_i$  qui donnent l'orientation des axes principaux par rapport au champ externe. On aura ainsi :

$$\sigma_{zz} = \sum_{j=1}^3 \sigma_{jj} \cos^2 \theta_j \quad [13]$$

En solution, avec l'agitation très rapide et isotrope des molécules, on observe une valeur moyenne de  $\sigma$  égale au 1/3 de la trace du tenseur de déplacement chimique, c'est-à-dire  $1/3(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$ . L'équation [12] peut être réécrite :

$$\sigma_{zz} = 1/3 \text{Tr}\sigma + 1/3 \sum_{j=1}^3 (3\cos^2 \theta_j - 1) \sigma_{jj} \quad [14]$$

dans le cas d'une symétrie axiale, l'équation correspondante est :

$$\sigma_{zz} = 1/3 \text{Tr}\sigma + 1/3 (3\cos^2 \theta_{\parallel} - 1) (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \quad [15]$$

où  $(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})$  est rapportée à la valeur de l'anisotropie.

Dans le cas d'une symétrie plus faible, l'expression de  $\sigma_{zz}$  en coordonnées sphériques  $(\theta, \varphi)$  devient :

$$\sigma_{zz} = 1/3 \text{Tr}\sigma + \frac{d_s}{2} (3\cos^2\theta - 1 - \eta_\sigma \sin^2\theta \cos 2\varphi) \quad [16]$$

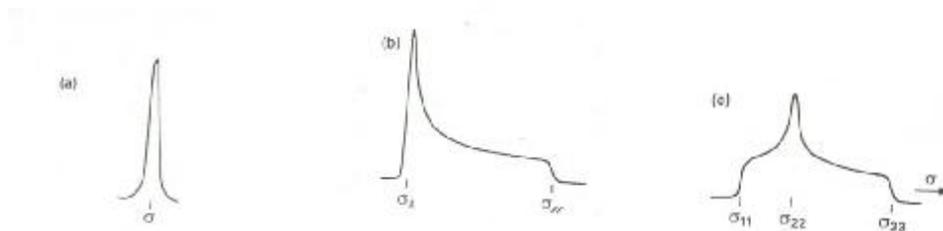
$\delta_\sigma$  représente l'anisotropie de la constante d'écrantage et  $\eta_\sigma$  son asymétrie avec :

$$\delta_\sigma = \sigma_{33} - 1/3 \text{Tr}\sigma = 2/3(\sigma_{33} - \frac{s_{11} + s_{22}}{2}) \text{ et } \eta_\sigma = \frac{s_{22} - s_{11}}{s_{33} - 1/3 \text{Tr}s} \quad (0 \leq \eta_\sigma \leq 1)$$

La fréquence spectrale absolue  $\nu$  égale à la fréquence de Larmor plus la contribution de l'interaction de déplacement chimique s'écrit donc (Schmidt-Rohr & Spiess, 1994) [117]:

$$\nu = \nu_0 [1 - 1/3 \text{Tr}\sigma - \frac{d_s}{2} (3\cos^2\theta - 1 - \eta_\sigma \sin^2\theta \cos 2\varphi)] \quad [17]$$

En conséquence de l'anisotropie du déplacement chimique, chaque orientation moléculaire correspond à une fréquence de résonance particulière. Pour une poudre microcristalline, toutes les orientations moléculaires sont équiprobables et la distribution des orientations nucléaires en fonction de  $\theta$  donne un spectre d'absorption dont l'allure est schématisé par la figure 6.1(a, b, c) correspondant à trois cas de symétries différentes.



Figures 6.1 : Spectres schématiques de poudre produits par l'anisotropie d'écrantage d'un site nucléaire avec (a) une symétrie cubique (b) une symétrie axiale (c) une faible symétrie.

## 6.2 Méthodes expérimentales

### 6.2.1 Acquisition du signal

Lorsqu'on place un échantillon dans le champ statique  $\mathbf{B}_0$ , une aimantation globale  $\mathbf{M}$  se crée. Elle atteint l'équilibre à une vitesse gouvernée par  $T_1$ , le temps de relaxation spin-réseau, et est réalisée lorsque les spins nucléaires s'alignent avec le champ magnétique externe. En soumettant l'échantillon à une impulsion en appliquant un champ magnétique radiofréquence  $\mathbf{B}_1$  perpendiculaire au champ  $\mathbf{B}_0$  et avec une fréquence de résonance proche de celle du noyau observé  $\nu_0$ , l'aimantation nucléaire globale bascule loin du champ statique  $\mathbf{B}_0$  d'un angle  $\theta$  proportionnel à l'intensité de  $\mathbf{B}_1$  et au temps d'impulsion  $t_p$ .

$$\theta = \gamma B_1 t_p$$

Plus la durée de l'impulsion est longue, plus l'inclinaison de  $\mathbf{M}$  est grande. Une impulsion qui donne une inclinaison  $\theta = \pi/2$  de l'aimantation est appelée une impulsion à  $90^\circ$ . On peut faire basculer l'aimantation vers n'importe quel angle en faisant varier le temps d'impulsion (figure 6.2). Lorsqu'on excite avec une impulsion autre qu'à  $180^\circ$ , on observe une composante de l'aimantation dans le plan  $xy$ . Cette composante tourne autour de  $\mathbf{B}_0$  et peut être détectée par une bobine réceptrice orientée perpendiculairement à  $\mathbf{B}_0$ . A la fin de l'excitation la composante  $M_{xy}$  va décroître dans un temps  $T_2$  (temps de relaxation spin-spin) pendant que l'aimantation revient à sa position d'équilibre par un mouvement de précession autour de  $\mathbf{B}_0$ . La mesure R.M.N. correspond à ce signal décroissant de précession libre, appelé FID (Free Induction Decay), enregistré par le détecteur. La courbe d'absorption R.M.N. en fonction de la fréquence s'obtient par une transformée de Fourier de ce signal.

Après l'impulsion radiofréquence, un temps d'attente avant l'acquisition du signal (temps mort de  $\sim 5$  à  $10 \mu s$ ) est nécessaire pour supprimer la traînée d'impulsion ou queue de pulse et permettre à l'électronique de basculer du mode d'émission au mode de réception. En effet, l'intensité de fin d'impulsion, de l'ordre d'une centaine de Volts, est très supérieure à celle du signal RMN détecté qui n'est que d'une dizaine de microVolts. Dans une expérience réelle, la séquence est répétée un grand nombre de fois pour améliorer le rapport signal/bruit. Cela se traduit par la sommation des FIDs. Le temps de recyclage de la séquence RMN dépend principalement du temps de relaxation du noyau.

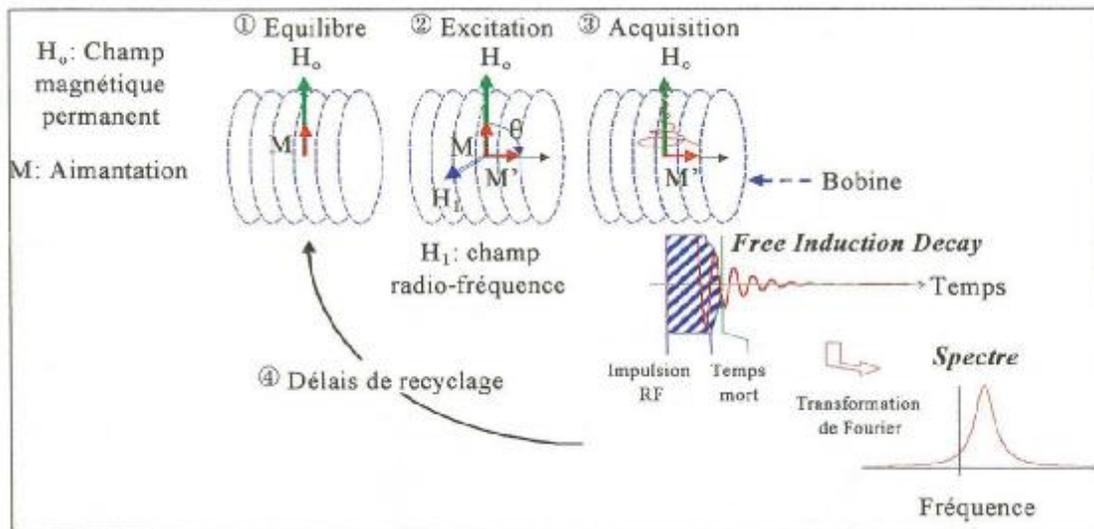


Figure 6.2 : Schéma du principe d'acquisition d'un signal RMN.

### 6.2.2 Rotation à l'angle magique

Dans les liquides, les interactions dipolaires sont moyennées et pratiquement réduites à zéro par les mouvements rapides des molécules. Par contre, les solides montrent de grands élargissements dipolaires car le réseau rigide ne permet pas d'accéder à la moyenne statistique qui se produit dans les liquides.

La technique de rotation à l'angle magique (M.A.S pour Magic Angle Spinning) est la technique principale de haute résolution [56]. Elle consiste à faire tourner l'échantillon avec une rotation ultrarapide (10-15 kHz) autour d'un axe incliné de la direction du champ principal  $\mathbf{B}_0$  d'un angle de  $54.7^\circ$  (figure 6 3). La valeur de cet angle annule le facteur  $(3 \cos^2\theta - 1)$  et tous les termes contenant ce facteur dans les différentes interactions sont moyennés.

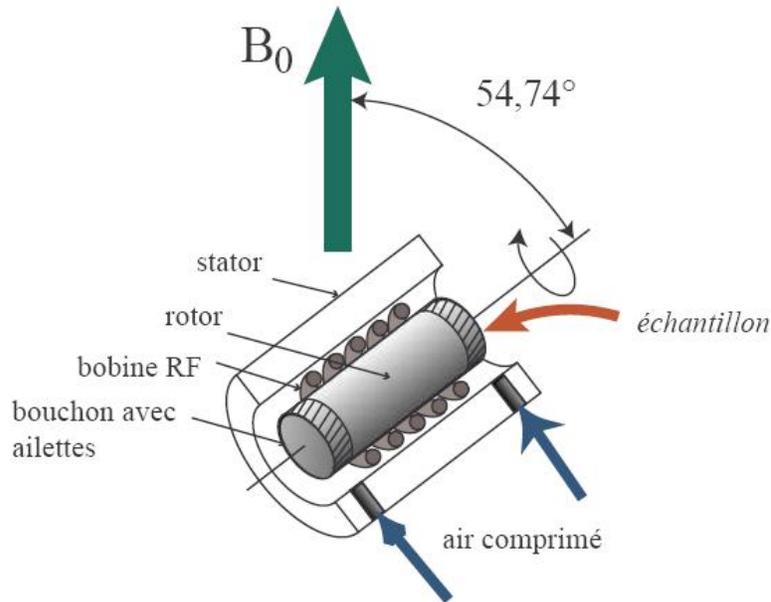


Figure 6.3 : Schéma du dispositif expérimental pour la rotation à l'angle magique.

### 6.2.3 Polarisation croisée, transfert d'aimantation

Pour l'acquisition des spectres RMN de haute résolution à l'état solide pour les noyaux rares du  $^{13}\text{C}$  (abondance naturelle 1.1%), trois problèmes sont rencontrés :

- L'élargissement des raies dû à l'anisotropie du déplacement chimique.
- L'élargissement provoqué par les interactions dipolaires hétéronucléaires et spécifiquement ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ).
- La faible sensibilité due au temps de relaxation spin-réseau du  $^{13}\text{C}$  très long par rapport à celui de  $^1\text{H}$  et à son taux d'abondance naturelle faible.

Pour surmonter ces difficultés, on ajoute à la technique de rotation à l'angle magique MAS celle de la polarisation croisée (CP pour cross-polarisation) [55]. Elle se réalise par l'application de la séquence de pulse schématisée sur la figure 6.4 qui correspond à une expérience de double résonance dans laquelle les noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont irradiés simultanément par les champs tournant  $\mathbf{B}_1$  avec une amplitude critique choisie. Les étapes pour produire la séquence CP sont :

- I- On applique d'abord une impulsion  $90^\circ$  à la fréquence de résonance des protons qui produit le basculement de l'aimantation le long de l'axe  $Oy$  perpendiculaire au champ statique  $\mathbf{B}_0$ .
- II- Immédiatement après cette impulsion, on amène avec un déphasage de  $\pi/2$ , le champ radiofréquence  $\mathbf{B}_{1H}$  parallèle à l'aimantation ce qui provoque l'établissement d'une température de spins pour les noyaux  $^1\text{H}$ .
- III- Simultanément, on applique un second champ radiofréquence  $\mathbf{B}_{1C}$  à la fréquence de résonance des noyaux  $^{13}\text{C}$  pendant une durée  $\tau$  appelée temps de contact. De plus,  $\mathbf{B}_{1C}$  est ajusté de sorte qu'il respecte la condition dite de Hartmann-Hahn :  $\gamma_H \mathbf{B}_{1H} = \gamma_C \mathbf{B}_{1C}$ ; ce qui revient à dire que les référentiels tournant des protons et des carbones précessent ensemble à la même vitesse angulaire ( $\omega_H = \omega_C$ ). L'échange d'énergie (ou transfert par aimantation) entre  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  provoque un accroissement de l'aimantation des spins rares et l'intensité du signal des carbones est alors augmenté avec un facteur  $\gamma_H/\gamma_C = 4$ .
- IV- La mesure du FID des spins rares est effectuée pendant que le découplage entre  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  est réalisé par le maintien du champ radiofréquence  $\mathbf{B}_{1H}$  (temps d'observation).

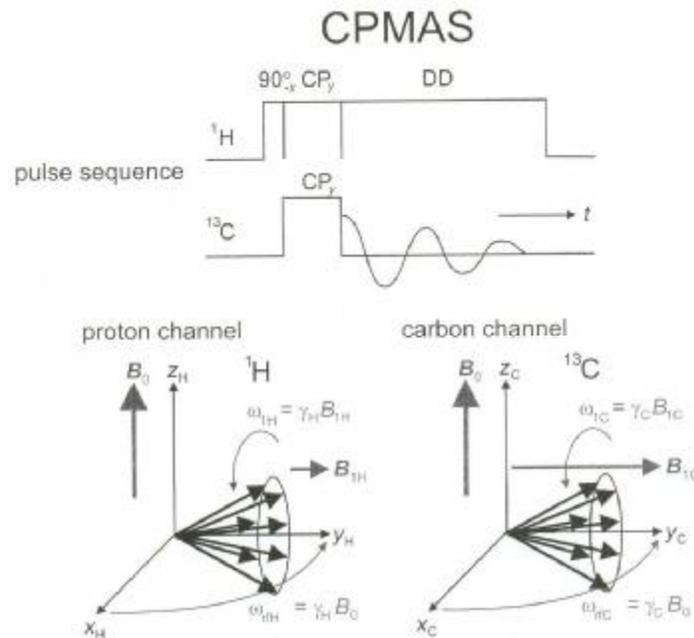


Figure 6.4 : Schéma du principe d'obtention d'un signal double résonance CPMAS

### 6.3 Déplacements chimiques $^{13}\text{C}$ dans les benzènes substitués

Dès 1958, Lauterbur [118] a montré que les blindages des carbones aromatiques sont sensibles aux effets électroniques des substituants polaires d'où, ces carbones  $^{13}\text{C}$  absorbent dans une gamme au dessus  $\sim 70$  ppm. En 1961, Lauterbur a décrit les blindages dans une série de phénols et méthoxybenzènes [119] et a discuté les effets d'une variété de substituants polaires sur les  $^{13}\text{C}$  dans des benzènes monosubstitués [120]. A peu près en même temps, Spiess et Schneider [121] ont rapporté les déplacements des  $^{13}\text{C}$  de onze benzènes monosubstitués pour lesquels les ambiguïtés d'attribution ont été levées par l'examen des dérivés deutérés spécifiques. Les premiers résultats de Lauterbur ont montré que les effets de blindage des substituants ont tendance à suivre une loi quasi additive dans les systèmes polysubstitués pourvu que les groupes ne soient pas en ortho. Ces conclusions ont poussées d'autres chercheurs pour examiner davantage d'autres systèmes polysubstitués [122-124] et en conséquence, une large gamme de benzènes substitués sont devenus disponibles d'où la table 6.1 (d'après Stothers, page 197) [125]. Les valeurs de  $\delta_{\text{C}}$  sont données ensembles avec les écarts par rapport au benzène pour permettre une vérification de la relation d'additivité.

Table 6.1 : Blindages des carbones aromatiques dans des benzènes monosubstitués,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}^{\text{a}}$  [125].

Subst.(X)	$\delta_{\text{C}}$ en ppm par rapport TMS				$\Delta_{\text{x}}^{\text{i}}$ , en ppm par rapport à $\text{C}_6\text{H}_6^{\text{b}}$			
	C-1	ortho	méta	para	C-1	ortho	méta	para
$\text{NH}_2$	147.9	116.3	130.0	119.2	+19.2	-12.4	+1.3	-9.3
$\text{NMe}_2$	151.3	113.1	129.7	117.2	+22.6	-15.6	+1.0	-11.5
$\text{HC}=\text{CH}_2$	138.2	126.7	128.9	128.2	+9.5	-2.0	+0.2	-0.5
$\text{CN}$	109.7	130.1	127.2	130.1	-19.0	+1.4	-1.5	+1.4
$\text{CN}^{\text{c}}$	113.1	132.1	129.1	132.4	-15.4	+3.6	+0.6	+3.9
$\text{NO}_2$	148.3	123.4	129.5	134.7	+19.6	-5.3	+0.8	+6.0
$\text{CH}_3^{\text{c}}$	137.4	129.2	128.4	125.6	+8.9	+0.7	-0.1	-2.9

<sup>a</sup> Les données originales ont été converties en utilisant  $\delta_{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 128.7$  ppm sauf s'il est indiqué.

<sup>b</sup>  $\Delta_{\text{x}}^{\text{i}}$  indique l'effet du substituant X sur le carbone aromatique en position i en ppm par rapport au benzène.

<sup>c</sup>  $\delta_{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 128.5$  ppm.

De ces résultats, il apparaît que le carbone (C-1) attaché au substituant absorbe sur le domaine le plus large des valeurs de  $\delta_C$  (113.1 – 151.3 ppm). Les carbones méta sont les moins affectés,  $\delta_C$  appartient au domaine (127.2 – 130.0 ppm). Les carbones ortho et para produisent des écarts qui sont appréciables aussi (10 – 15 ppm).

Dans le cas du styrène, les deux types de carbone oléfinique et aromatique sont présents. Les déplacements chimiques concernant les carbones C( $\alpha$ ) et C( $\beta$ ) dans des styrènes substitués sont donnés dans la table 6.2 [126].

Table 6.2 : Déplacements chimiques  $\delta_C$  en ppm des carbones oléfiniques dans des styrènes p-substitués.

X	C( $\alpha$ )	C( $\beta$ )
H	136.7	113.2
p-NMe <sub>2</sub>	137.3	108.7
p-Me	137.5	114.0
p-NO <sub>2</sub>	135.9	116.6

On ajoute aussi ici quelques résultats des déplacements  $\delta_C$  trouvés pour les carbones C $_{\alpha}$  et C $_{\beta}$  d'oléfines simples du type X–HC $_{\alpha}$ =C $_{\beta}$ H<sub>2</sub> [127-128], ces résultats sont données dans la table 6.3.

Table 6.3 : Déplacements chimiques  $\delta_C$  en ppm dans X–HC $_{\alpha}$ =C $_{\beta}$ H<sub>2</sub>.

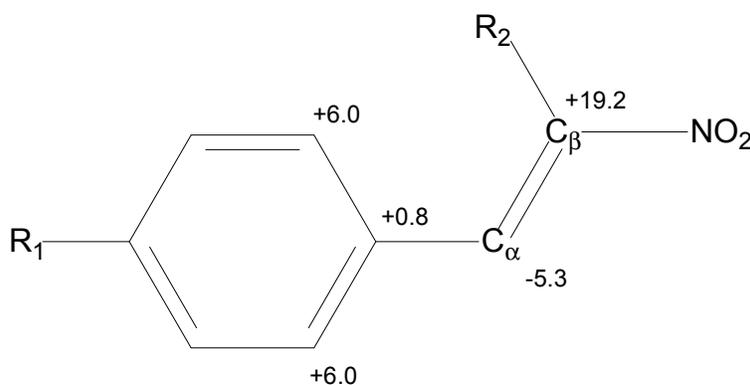
X	C $_{\alpha}$	C $_{\beta}$
H	123.3	123.3
Me	133.3	115.0
Ethyle	140.2	113.3

## 6.4 Application de la règle d'additivité aux déplacements $\delta_C$ des $\beta$ -nitrostyrènes

Les effets des substituants sur les déplacements  $\delta_C$  dans les benzènes sont approximativement additifs. Donc les déplacements chimiques des carbones du cycle sont en gros estimés avec la relation [129] :

$$\delta_C(k) = 128.5 + \sum A_i(R)$$

où  $A_i(R)$  représente l'incrément  $\Delta_x^i$  du déplacement chimique pour le substituant R dans le site i ( C-1, ortho, méta, para). Les déplacements chimiques de C( $\alpha$ ) et C( $\beta$ ) du vinyle seront déterminés en utilisant la même loi. Les effets du groupe NO<sub>2</sub> sont pris en considérant les  $\Delta_x^i$  dans un cycle aromatique donnés par le schéma suivant :



Les déplacements chimiques  $\delta_C$  du groupe styrène déduits selon cette loi pour les différents  $\beta$ -nitrostyrènes étudiés dans les chapitres précédent sont présentés dans la table 6.4. Les noms des atomes correspondent à ceux donnés sur la figure 6.5. Dans le cas du CMNS, les  $\delta_C$  des atomes C7 et C8 sont déterminés en considérant les résultats trouvés pour le styrène non substitué. Ceci est justifié par les effets faibles de la substitution sur les déplacements chimiques des carbones C( $\alpha$ ) et C( $\beta$ ) comme l'indiquent les valeurs des  $\delta_C$  données dans la table 6.2.

Table 6.4 : Déplacements chimiques  $\delta_C$  en ppm des carbones du styrène déterminés en appliquant la loi d'additivité pour les  $\beta$ -nitrostyrènes substitués.

	C1	C2 – C6	C3 – C5	C4	C7 = C( $\alpha$ )	C8 = C( $\beta$ )
DANS	150.5	113.1	133.5	124.5	132.0	122.0
DAMNS	150.5	113.1	133.5	124.5	119.9	136.3
DAENS	150.5	113.1	133.5	124.5	117.1	140.3
MMNS	136.9	129.4	126.4	135.1	122.8	141.6
CMNS	112.6	132.3	132.7	136.6	119.1	140.8

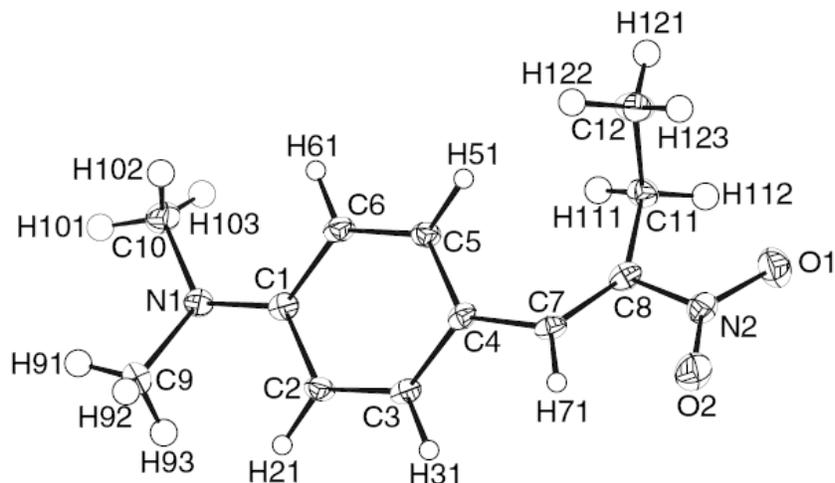


Figure 6.5 : Positions des carbones de la table 6.4 dans la partie styrene des molécules étudiées.

## 6.5 Résultats expérimentaux

### 6.5.1 Spectres RMN du liquide

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés avec le spectromètre RMN haut champ 500 MHz proton Bruker Avance 500 du 'Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest' à l'université de Rennes 1, équipé d'une sonde triple inverse de 5mm multinoyaux de type TBI. Le solvant utilisé est le  $\text{CDCl}_3$  avec le TMS comme échantillon de référence. Les parties des spectres qui correspondent à la résonance du  $^{13}\text{C}$  des styrenes substitués sont données sur la figure 6.6.

### 6.5.2 Spectres RMN du solide

Les spectres RMN du solide sont obtenus avec le spectromètre 300 MHz BRUKER AM 300 WB du 'Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest' de l'université de Rennes 1 opérant à un champ statique de 7.05 T ce qui correspond à une fréquence de résonance de 300 MHz pour  $^1\text{H}$  et 75 MHz pour  $^{13}\text{C}$ . Les échantillons en poudre sont introduits chacun dans un tube en oxyde de zirconium de 2.5 mm de diamètre. Ce tube est placé à l'intérieur d'une sonde à double résonance afin de permettre le découplage des protons lors de l'acquisition des FIDs et tourne à l'angle magique MAS avec une vitesse qui peut atteindre 35 kHz. Pour tous les spectres que nous avons enregistré, la vitesse de rotation MAS était de 12 kHz. Les spectres CP-MAS obtenus pour les différents composés sont donnés par les figures 6.7 et 6.8.

Fig. 6.6 : Déplacement chimique des  $^{13}\text{C}$  de styrènes substitués en solution dans du  $\text{CDCl}_3$

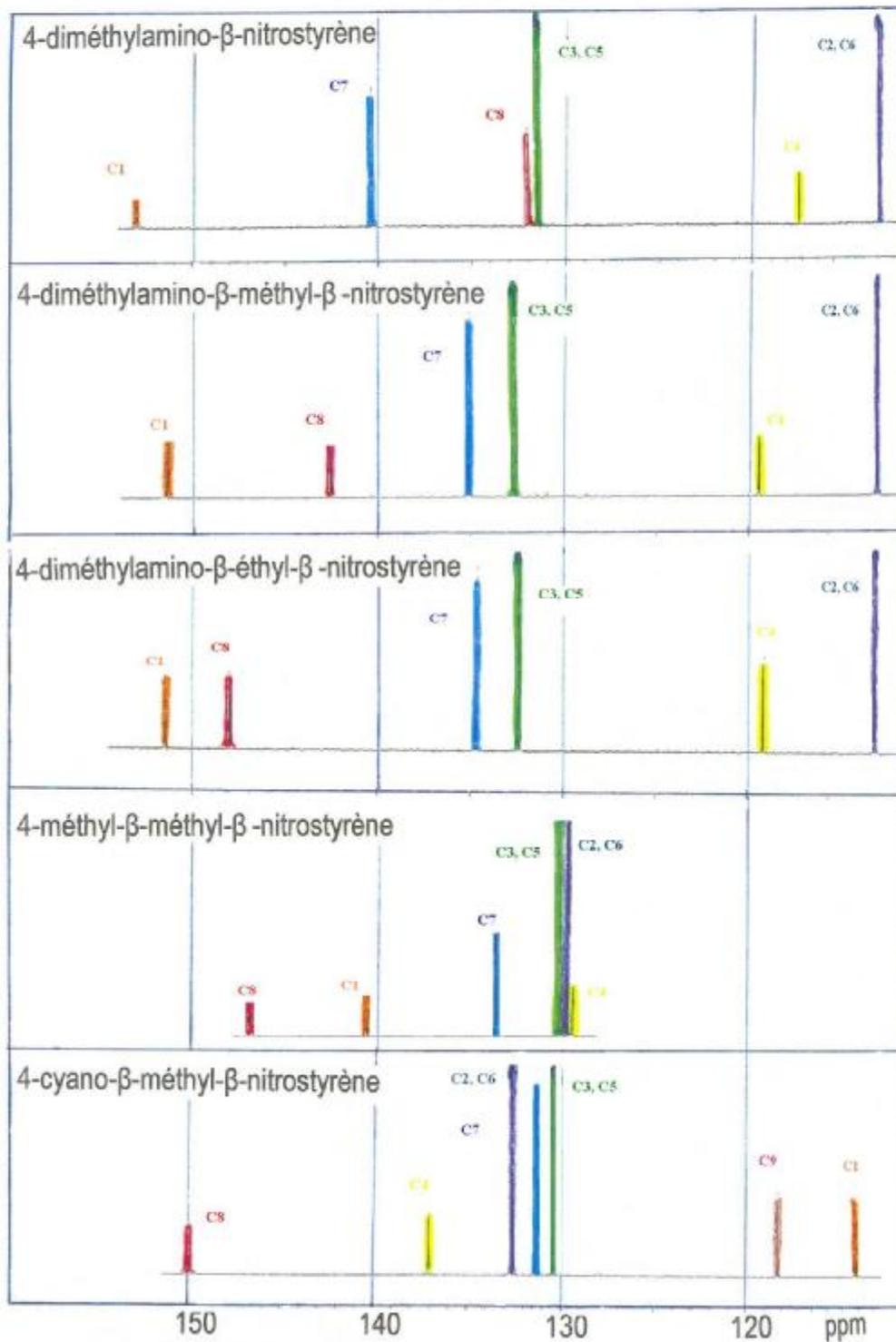


Figure 6.7 : Spectres CP-MAS  $^{13}\text{C}$  montrant les raies de résonance pour le groupe styrène.

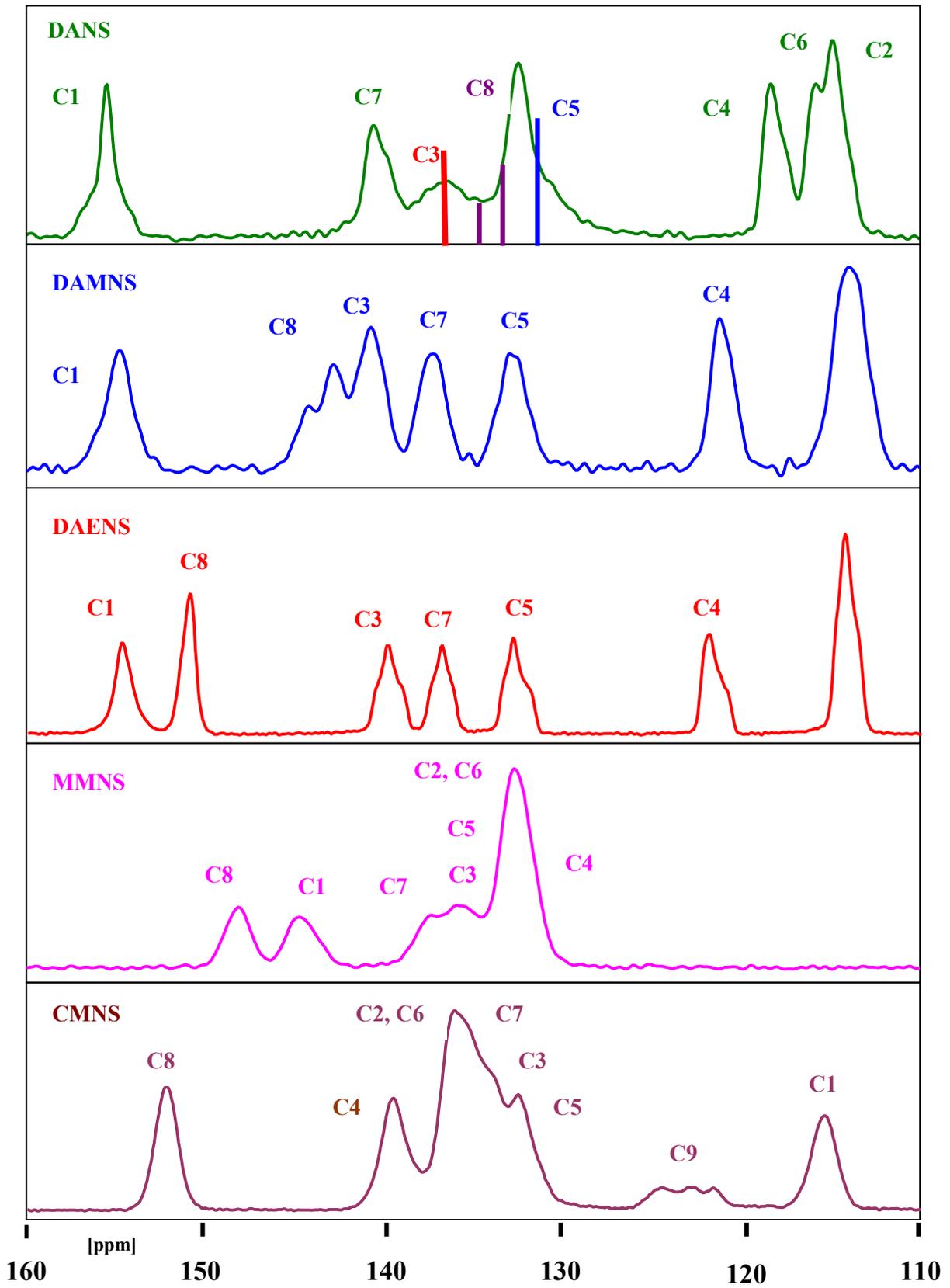
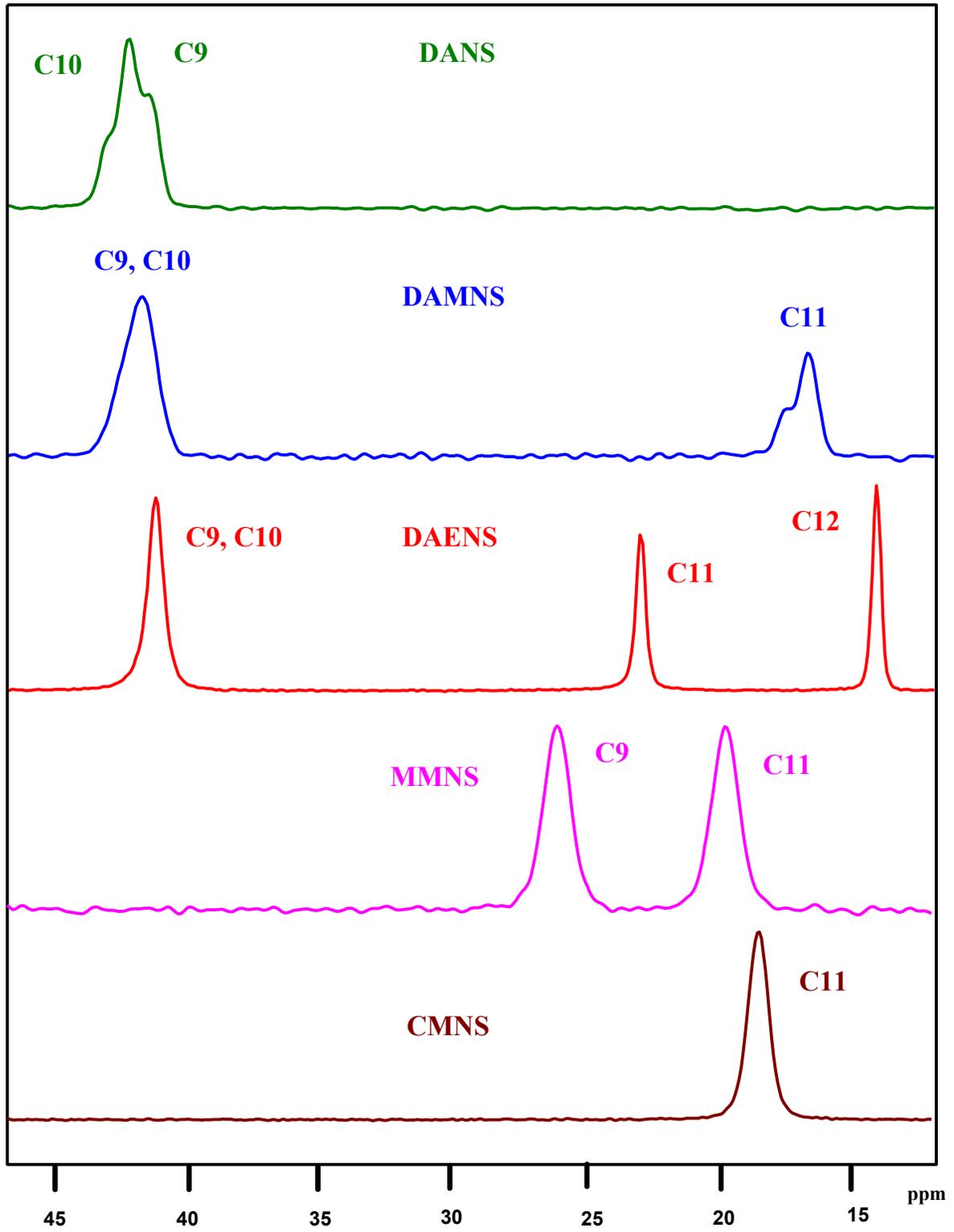
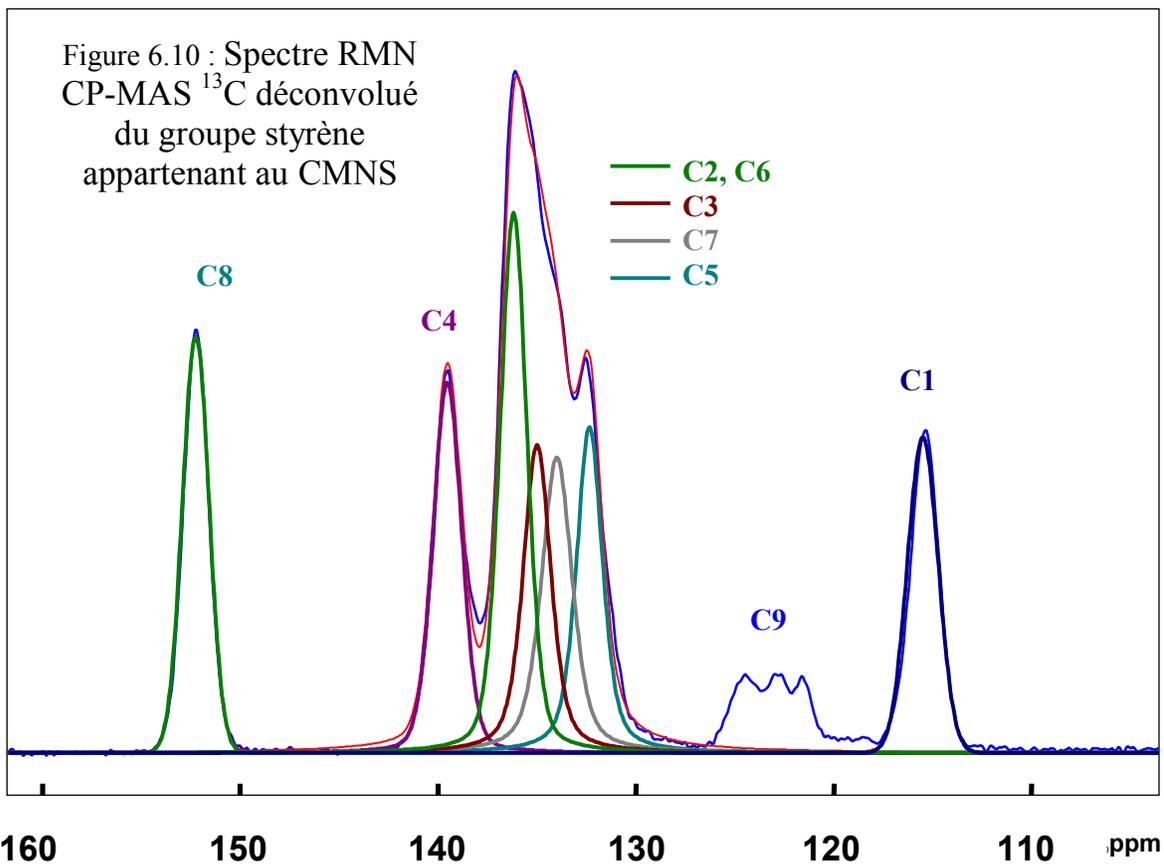
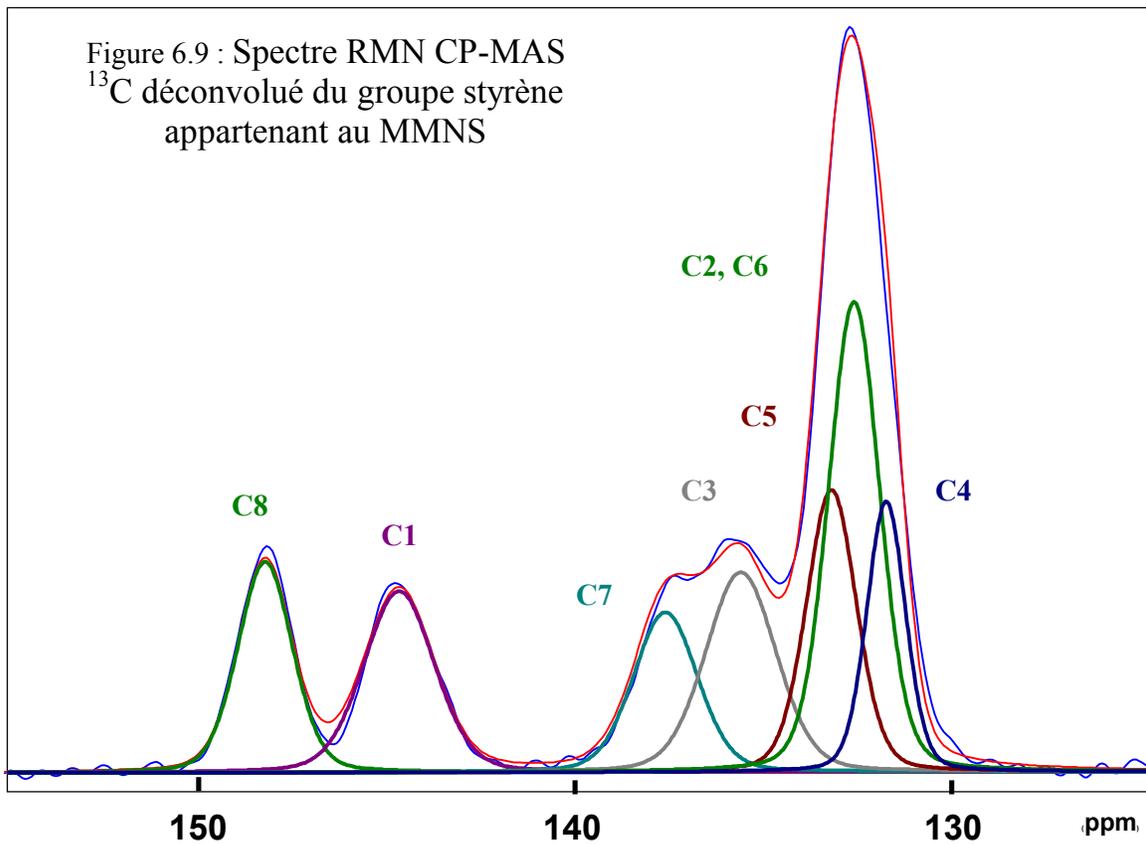


Figure 6.8 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  montrant les raies de résonance pour les groupes méthyles.





Les déconvolutions des raies qui se chevauchent dans les spectres CP-MAS pour le MMNS et le CMNS sont présentées par les figures 6.9 et 6.10.

## 6.6 Attributions spectrales

L'attribution des signaux observés en RMN  $^{13}\text{C}$  du liquide et du solide pour les différents  $\beta$ -nitrostyrènes substitués est résumée dans les tables 6.5 (DANS), 6.6 (DAMNS), 6.7 (DAENS), 6.8 (MMNS) et 6.9 (CMNS). Toutes ces tables donnent en parallèle avec les résultats expérimentaux, les valeurs des déplacements chimiques  $\delta_{\text{C}}$  calculées par la méthode de DFT avec trois fonctionnelles différentes (MPW1PW91, PBE1 et B3LYP) en utilisant la même base 6-311+G(2d,p). Elles comparent les résultats observés dans le liquide et dans le solide en donnant la différence (exp.Sol. – exp.Liq) entre les  $\delta_{\text{C}}$  pour chaque atome d'une part, et les résultats observés dans le solide et calculés par la DFT (exp – cal) d'une autre part. Les figures 6.6 à 6.10 indiquent la correspondance entre les bandes d'absorption observées et les atomes de carbone attribués.

Les déplacements chimiques à l'état liquide des carbones aromatiques C1 (153.0 ppm), C2 - C6 (111.91 ppm) et C3 - C5 (131.48 ppm) se déduisent facilement des résultats de la table 6.4 obtenus avec la loi d'additivité. Mais, ces résultats laissent des ambiguïtés sur les atomes C4, C7 et C8 qui sont levées en se référant aux assignements spectraux précédemment faits pour les carbones C( $\alpha$ ) et C( $\beta$ ) par Happer & al. (1998) [150] et Morales & al. (1999) [151] et aux résultats trouvés par les calculs de la DFT. Ces ambiguïtés sont certainement dues au fait que nous avons considéré dans la table 6.4 les effets du groupe  $\text{NO}_2$  sur les  $\delta_{\text{C}}$  des carbones C( $\alpha$ ) et C( $\beta$ ) similaires à ses effets dans le benzène monosubstitué. Pour cette raison, les désaccords entre les déplacements chimiques déduits en appliquant la loi d'additivité et obtenus par l'expérience sont plus remarquable pour les atomes C7 [C( $\alpha$ )], C8 [C( $\beta$ )] et l'atome C4 directement lié au groupe vinyle.

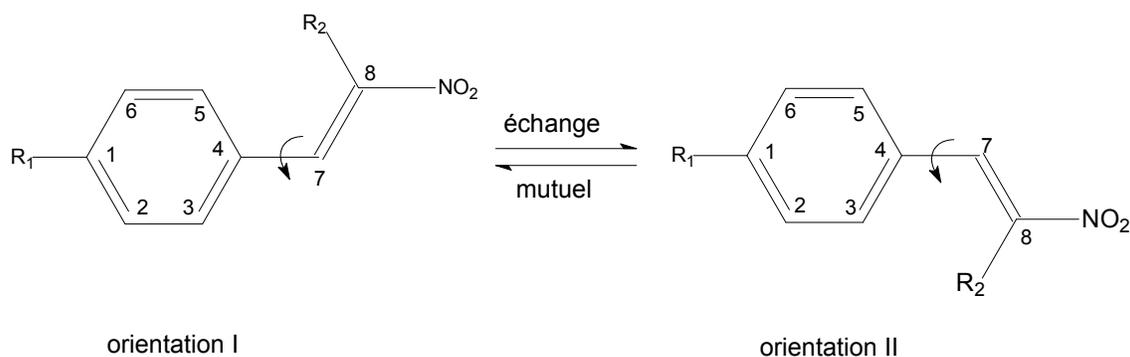
Les déplacements chimiques de la RMN  $^{13}\text{C}$  pour les groupes méthyles substitués en position para ou au carbone C( $\beta$ ) ont été attribués par une simple inspection directe dans leur région spectrale typique.

## 6.7 Discussions et interprétations des résultats

### 6.7.1 RMN du liquide

Une comparaison entre les résultats de la résonance magnétique du  $^{13}\text{C}$  obtenus en solution et à l'état solide en poudre pour les cinq produits étudiés (voir les tables de 6.5 à 6.9) montre qu'ils présentent des différences indiquant que :

- Tous les carbones dans le cristal sont déblindés par rapport à leurs homologues en solution. Les  $\delta_{\text{C}}$  des  $^{13}\text{C}$  dans le solide sont tous supérieurs aux  $\delta_{\text{C}}$  enregistrés dans le liquide. L'écart le plus élevé correspond à l'atome C3 et varie entre 3.8 et 7.7 ppm.
- Les atomes du cycle aromatique en ortho et en méta dans le cristal ne sont pas toujours chimiquement équivalents alors que dans le liquide sont équivalents. Pour les cinq composés étudiés, les  $\delta_{\text{C}}$  de chaque binôme d'atome (C2, C6) et (C3, C5) sont identiques dans le liquide malgré que les conformations moléculaires des cinq composés ne permettent pas d'avoir de groupes de carbone homotopiques. L'équivalence chimique des atomes (C2, C6) et (C3, C5) en RMN du liquide explique l'existence d'un échange mutuel chimique au cours duquel ces atomes sont interchangés entre deux sites magnétiques, c'est-à-dire, deux environnements différents pour chaque noyau. Ce processus d'échange peut se faire dans le cas des  $\beta$ -nitrostyrènes par la rotation interne peu gênée autour de la simple liaison C4—C7 entre les deux orientations d'équilibre I et II suivantes.



Pour la molécule statique, il y'a deux sites magnétiques distincts I et II alors que nous n'avons qu'une seule molécule distinguable. Ce type d'échange de site magnétique conduit à des spectres RMN qui dépendent de sa vitesse. Dans le régime rapide qui est considéré

lorsque le temps de vie du processus d'échange est substantiellement plus petit que le temps de relaxation T1 (1 s à  $10^{-6}$  s), le spectre RMN observé correspond à la moyenne appropriée des sites magnétiques distincts. Lorsque le régime est lent, le spectre d'échange est la superposition des spectres dus à chaque espèce de site présente. Puisque dans le solide les déplacements chimiques  $\delta_C$  des carbones aromatiques situés dans les positions ortho et méta ne sont pas égaux, avec une différence plus claire entre les  $\delta_C$  de C3 et C5 placés en méta, on peut conclure que toutes les molécules des  $\beta$ -nitrostyrènes étudiées ici présentent en solution à température ambiante des rotations internes très rapides autour de la liaison simple C4–C7 située entre le cycle benzénique et le groupe vinyloxy dans le styrène. Ce résultat confirme la faiblesse de la barrière de potentiel qui s'oppose au mouvement de rotation autour de cette liaison, en accord avec ce qui a été déjà établi dans le chapitre 4 de ce travail. Ce désordre dynamique très rapide autour de la liaison flexible C4–C7 brise continuellement la planéité des molécules très liée à la conjugaison des électrons  $\pi$  du styrène, ce-ci explique peut être le blindage supplémentaire des carbones en solution causé par une diminution moyenne dans le temps de la délocalisation du système des électrons  $\pi$ .

Table 6.5 : Déplacements chimiques RMN  $^{13}\text{C}$  observés (en solution  $\text{CHCl}_3$  et sur poudre) et calculés (DFT) : **DANS.**

	Exp. Liquide	exp.soli - exp.liq.	Exp. poudre	MPW1 6-311+ G(2d,p) 187.31	exp-cal	PBE1 6-311+ G(2d,p) 188.00	exp-cal	B3LYP 6-311+G(2d,p) 183.40	Exp-cal
<b>C1</b>	<b>153.00</b>	<b>2.9</b>	<b>155.9</b>	<b>154.0</b>	<b>1.9</b>	<b>154.2</b>	<b>1.7</b>	<b>155.8</b>	<b>0.1</b>
<b>C2</b>	<b>111.91</b>	<b>3.1</b>	<b>115.0</b>	<b>113.6</b>	<b>1.4</b>	<b>113.5</b>	<b>1.5</b>	<b>114.3</b>	<b>0.7</b>
<b>C6</b>	<b>111.91</b>	<b>4.6</b>	<b>116.5</b>	<b>114.7</b>	<b>1.8</b>	<b>114.6</b>	<b>1.9</b>	<b>115.4</b>	<b>1.1</b>
<b>C3</b>	<b>131.48</b>	<b>5.5</b>	<b>137.0</b>	<b>141.1</b>	<b>-4.1</b>	<b>141.0</b>	<b>-4.0</b>	<b>141.8</b>	<b>-4.8</b>
<b>C5</b>	<b>131.48</b>	<b>0.5</b>	<b>132.0</b>	<b>132.7</b>	<b>-0.7</b>	<b>132.5</b>	<b>-0.5</b>	<b>133.0</b>	<b>-1.0</b>
<b>C4</b>	<b>117.20</b>	<b>1.3</b>	<b>118.5</b>	<b>122.1</b>	<b>-3.6</b>	<b>122.1</b>	<b>-3.6</b>	<b>123.9</b>	<b>-5.4</b>
<b>C7</b>	<b>140.35</b>	<b>0.4</b>	<b>140.7</b>	<b>145.1</b>	<b>-4.6</b>	<b>145.2</b>	<b>-4.5</b>	<b>140.6</b>	<b>0.1</b>
<b>C8</b>	<b>132.00</b>	<b>0.9</b>	<b>132.9</b>	<b>136.6</b>	<b>-3.7</b>	<b>136.4</b>	<b>-3.5</b>	<b>131.8</b>	<b>1.1</b>
			<b>134.4</b>						
<b>C9</b>	<b>40.04</b>	<b>2.4</b>	<b>41.6</b>	<b>40.9</b>	<b>1.5</b>	<b>40.9</b>	<b>1.6</b>	<b>41.6</b>	<b>0.8</b>
			<b>42.3</b>						
<b>C10</b>	<b>40.04</b>	<b>1.6</b>	<b>42.6</b>	<b>41.0</b>	<b>0.6</b>	<b>40.9</b>	<b>0.7</b>	<b>41.7</b>	<b>-0.1</b>
			<b>43.3</b>						
Sd <sub>C</sub>	1109.4		1132.70	1142.67	<b>-9.27</b>	1141.32	<b>-9.27</b>	1139.91	<b>-6.51</b>
S( $\Delta d_C$ )abs		<b>23.2</b>							
S( $\Delta d_C$ )abs /10		<b>2.32</b>			<b>2.39</b>		<b>2.35</b>		<b>1.52</b>

Table 6.6 : Déplacements chimiques RMN  $^{13}\text{C}$  observés (en solution  $\text{CHCl}_3$  et sur poudre) et calculés (DFT) : DAMNS.

Atom	Exp. Liquide	exp.soli - exp.liq.	Exp. poudre	MPW1 6-311+G(2d,p) 187.31	exp-cal	PBE1 6-311+G(2d,p) 188.00	exp-cal	B3LYP 6-311+G(2d,p) 183.40	exp-cal
<b>C1</b>	<b>151.99</b>	<b>3.1</b>	<b>155.1</b>	<b>152.8</b>	<b>2.3</b>	<b>152.9</b>	<b>2.2</b>	<b>154.4</b>	<b>0.7</b>
<b>C2</b>	<b>111.78</b>	<b>2.2</b>	<b>114.0</b>	<b>113.5</b>	<b>0.5</b>	<b>113.7</b>	<b>0.3</b>	<b>114.5</b>	<b>-0.5</b>
<b>C6</b>	<b>111.77</b>	<b>2.2</b>	<b>114.0</b>	<b>113.5</b>	<b>0.5</b>	<b>113.8</b>	<b>0.2</b>	<b>114.5</b>	<b>-0.5</b>
<b>C3</b>	<b>132.64</b>	<b>7.7</b>	<b>140.3</b>	<b>140.7</b>	<b>-0.4</b>	<b>140.8</b>	<b>-0.5</b>	<b>141.6</b>	<b>-1.3</b>
<b>C5</b>	<b>132.64</b>	<b>0.8</b>	<b>133.4</b>	<b>135.3</b>	<b>-1.9</b>	<b>135.6</b>	<b>-2.2</b>	<b>136.4</b>	<b>-3.0</b>
<b>C4</b>	<b>119.38</b>	<b>1.8</b>	<b>121.2</b>	<b>124.3</b>	<b>-3.1</b>	<b>124.9</b>	<b>-3.7</b>	<b>126.7</b>	<b>-5.5</b>
<b>C7</b>	<b>135.08</b>	<b>2.3</b>	<b>137.4</b>	<b>140.4</b>	<b>-3.0</b>	<b>140.9</b>	<b>-3.5</b>	<b>141.7</b>	<b>-4.3</b>
<b>C8</b>	<b>142.82</b>	<b>0.1</b>	<b>142.9</b>	<b>146.9</b>	<b>-3.9</b>	<b>147.4</b>	<b>-4.5</b>	<b>149.2</b>	<b>-6.3</b>
			<b>144.2</b>						
<b>C9</b>	<b>39.99</b>	<b>1.8</b>	<b>41.8</b>	<b>40.3</b>	<b>1.5</b>	<b>40.6</b>	<b>1.2</b>	<b>41.4</b>	<b>0.4</b>
			<b>42.7</b>						
<b>C10</b>	<b>39.99</b>	<b>1.8</b>	<b>41.8</b>	<b>40.5</b>	<b>1.3</b>	<b>40.7</b>	<b>1.1</b>	<b>41.5</b>	<b>0.3</b>
			<b>42.7</b>						
<b>C11</b>	<b>14.32</b>	<b>2.5</b>	<b>16.8</b>	<b>14.3</b>	<b>2.5</b>	<b>14.7</b>	<b>2.2</b>	<b>15.2</b>	<b>1.7</b>
			<b>17.6</b>						
$\text{Sd}_\text{C}$	1132.40		1158.70	1162.50	<b>-3.80</b>	1165.94	<b>-7.24</b>	1177.00	<b>-18.30</b>
$\text{S}(\Delta\text{d}_\text{C})\text{abs}$		<b>26.30</b>			<b>20.9</b>		<b>21.6</b>		<b>24.5</b>
$\text{S}(\Delta\text{d}_\text{C})\text{abs}/11$		<b>2.39</b>			<b>1.90</b>		<b>1.96</b>		<b>2.23</b>

Table 6.7 : Déplacements chimiques RMN  $^{13}\text{C}$  observés (en solution  $\text{CHCl}_3$  et sur poudre) et calculés (DFT) : **DAENS.**

<b>Atom</b>	<b>Exp. Liquide</b>	<b>exp.soli - exp.liq.</b>	<b>Exp. poudre</b>	<b>MPW1 6-311+G(2d,p) 187.31 (TMS)</b>	<b>exp-cal</b>	<b>PBE1 6-311+G(2d,p) 188.00 (TMS)</b>	<b>exp-cal</b>	<b>B3LYP 6-311+G(2d,p) 183.40 (TMS)</b>	<b>exp-cal</b>
<b>C1</b>	<b>151.60</b>	<b>3.2</b>	<b>154.8</b>	<b>153.2</b>	<b>1.6</b>	<b>153.3</b>	<b>1.5</b>	<b>154.8</b>	<b>0.0</b>
<b>C2</b>	<b>111.88</b>	<b>2.4</b>	<b>114.3</b>	<b>113.0</b>	<b>1.3</b>	<b>113.7</b>	<b>0.6</b>	<b>114.4</b>	<b>-0.1</b>
<b>C6</b>	<b>111.88</b>	<b>2.4</b>	<b>114.3</b>	<b>113.8</b>	<b>0.5</b>	<b>114.2</b>	<b>0.1</b>	<b>115.0</b>	<b>-0.7</b>
<b>C3</b>	<b>132.43</b>	<b>7.6</b>	<b>140.0</b>	<b>140.8</b>	<b>-0.8</b>	<b>141.1</b>	<b>-1.1</b>	<b>141.9</b>	<b>-1.9</b>
<b>C5</b>	<b>132.43</b>	<b>0.5</b>	<b>132.9</b>	<b>134.8</b>	<b>-1.9</b>	<b>134.9</b>	<b>-2.0</b>	<b>135.6</b>	<b>-2.7</b>
<b>C4</b>	<b>119.13</b>	<b>2.9</b>	<b>122.0</b>	<b>124.3</b>	<b>-2.3</b>	<b>124.7</b>	<b>-2.7</b>	<b>126.6</b>	<b>-4.6</b>
<b>C7</b>	<b>134.70</b>	<b>2.1</b>	<b>136.8</b>	<b>140.3</b>	<b>-3.5</b>	<b>140.8</b>	<b>-4.0</b>	<b>141.5</b>	<b>-4.7</b>
<b>C8</b>	<b>148.13</b>	<b>3.0</b>	<b>151.1</b>	<b>152.0</b>	<b>-0.9</b>	<b>152.6</b>	<b>-1.5</b>	<b>154.7</b>	<b>-3.6</b>
<b>C9</b>	<b>39.97</b>	<b>1.4</b>	<b>41.4</b>	<b>39.9</b>	<b>1.5</b>	<b>40.6</b>	<b>0.8</b>	<b>41.4</b>	<b>0.1</b>
<b>C10</b>	<b>39.97</b>	<b>1.4</b>	<b>41.4</b>	<b>40.4</b>	<b>1.1</b>	<b>40.6</b>	<b>0.8</b>	<b>41.4</b>	<b>0.0</b>
<b>C11</b>	<b>20.98</b>	<b>2.1</b>	<b>23.1</b>	<b>23.0</b>	<b>0.1</b>	<b>23.0</b>	<b>0.1</b>	<b>24.3</b>	<b>-1.2</b>
<b>C12</b>	<b>12.15</b>	<b>2.3</b>	<b>14.4</b>	<b>12.6</b>	<b>1.8</b>	<b>12.8</b>	<b>1.6</b>	<b>13.5</b>	<b>0.9</b>
<b>Sd<sub>C</sub></b>	<b>1155.25</b>		<b>1186.50</b>	<b>1188.03</b>	<b>-1.53</b>	<b>1192.29</b>	<b>-5.79</b>	<b>1204.89</b>	<b>-18.39</b>
<b>S(<math>\Delta d_C</math>)abs</b>		<b>31.3</b>			<b>17.3</b>		<b>16.8</b>		<b>20.5</b>
<b>S(<math>\Delta d_C</math>)abs/12</b>		<b>2.61</b>			<b>1.44</b>		<b>1.40</b>		<b>1.71</b>

Table 6.8 : Déplacements chimiques RMN  $^{13}\text{C}$  observés (en solution  $\text{CHCl}_3$  et sur poudre) et calculés (DFT) : MMNS.

<b>Atom</b>	<b>Exp. Liquide</b>	<b>exp.sol - exp.liq.</b>	<b>Exp. poudre</b>	<b>MPW1 6-311+ G(2d,p) 187.31</b>	<b>exp-cal</b>	<b>PBE1 6-311+G(2d,p) 188.00</b>	<b>exp-cal</b>	<b>B3LYP 6-311+G(2d,p) 183.40</b>	<b>exp-cal</b>
<b>C1</b>	<b>140.56</b>	<b>4.1</b>	<b>144.7</b>	<b>146.5</b>	<b>-1.8</b>	<b>146.4</b>	<b>-1.7</b>	<b>148.0</b>	<b>-3.3</b>
<b>C2</b>	<b>129.68</b>	<b>3.0</b>	<b>132.7</b>	<b>133.6</b>	<b>-0.9</b>	<b>133.6</b>	<b>-0.9</b>	<b>134.1</b>	<b>-1.4</b>
<b>C6</b>	<b>129.68</b>	<b>3.0</b>	<b>132.7</b>	<b>133.1</b>	<b>-0.4</b>	<b>133.1</b>	<b>-0.4</b>	<b>133.6</b>	<b>-0.9</b>
<b>C3</b>	<b>130.15</b>	<b>5.8</b>	<b>135.6</b>	<b>137.4</b>	<b>-1.8</b>	<b>137.4</b>	<b>-1.8</b>	<b>138.2</b>	<b>-2.6</b>
<b>C5</b>	<b>130.15</b>	<b>4.7</b>	<b>133.2</b>	<b>133.4</b>	<b>-0.2</b>	<b>133.4</b>	<b>-0.2</b>	<b>134.2</b>	<b>0.6</b>
<b>C4</b>	<b>129.50</b>	<b>2.2</b>	<b>131.7</b>	<b>135.0</b>	<b>-3.3</b>	<b>135.0</b>	<b>-3.3</b>	<b>136.7</b>	<b>-5.0</b>
<b>C7</b>	<b>133.68</b>	<b>3.7</b>	<b>137.6</b>	<b>140.9</b>	<b>-3.3</b>	<b>140.8</b>	<b>-3.2</b>	<b>141.7</b>	<b>-4.3</b>
<b>C8</b>	<b>146.92</b>	<b>1.3</b>	<b>148.2</b>	<b>152.4</b>	<b>-4.2</b>	<b>152.2</b>	<b>-4.0</b>	<b>153.9</b>	<b>-5.7</b>
<b>C9-para</b>	<b>21.44</b>	<b>3.6</b>	<b>25.0</b>	<b>22.9</b>	<b>2.1</b>	<b>22.8</b>	<b>2.2</b>	<b>23.3</b>	<b>1.8</b>
<b>C11</b>	<b>14.06</b>	<b>4.2</b>	<b>18.3</b>	<b>14.7</b>	<b>3.6</b>	<b>14.5</b>	<b>3.6</b>	<b>15.1</b>	<b>3.2</b>
$Sd_C$	1105.82		1139.8	1149.8	<b>-10.2</b>	1149.2	<b>-9.4</b>	1158.6	<b>-12.2</b>
$S(\Delta d_C)_{\text{abs}}$		<b>35.6</b>			<b>21.6</b>		<b>21.3</b>		<b>28.8</b>
$S(\Delta d_C)_{\text{abs}}/10$		<b>3.56</b>			<b>2.16</b>		<b>2.13</b>		<b>2.88</b>

Table 6.9 : Déplacements chimiques RMN  $^{13}\text{C}$  observés (en solution  $\text{CHCl}_3$  et sur poudre) et calculés (DFT) : **CMNS**.

<b>Atom</b>	<b>Exp. Liquide</b>	<b>exp.soli - exp.liq.</b>	<b>Exp. poudre</b>	<b>MPW1 6-311+G(2d,p) 187.31</b>	<b>exp-cal</b>	<b>PBE1 6-311+G(2d,p) 188.00</b>	<b>exp-cal</b>	<b>B3LYP 6-311+G(2d,p) 183.40</b>	<b>exp-cal</b>
<b>C1</b>	<b>113.19</b>	<b>1.4</b>	<b>115.5</b>	<b>118.8</b>	<b>-4.2</b>	<b>118.7</b>	<b>-4.1</b>	<b>119.5</b>	<b>-4.9</b>
<b>C2</b>	<b>132.60</b>	<b>3.9</b>	<b>136.2</b>	<b>137.9</b>	<b>-1.4</b>	<b>137.9</b>	<b>-1.4</b>	<b>138.6</b>	<b>-2.1</b>
<b>C6</b>	<b>132.60</b>	<b>3.9</b>	<b>136.2</b>	<b>137.6</b>	<b>-1.1</b>	<b>137.6</b>	<b>-1.1</b>	<b>138.2</b>	<b>-1.7</b>
<b>C3</b>	<b>130.37</b>	<b>3.8</b>	<b>135.0</b>	<b>135.9</b>	<b>-1.7</b>	<b>136.0</b>	<b>-1.8</b>	<b>136.7</b>	<b>-2.5</b>
<b>C5</b>	<b>130.37</b>	<b>2.1</b>	<b>132.4</b>	<b>133.1</b>	<b>-0.6</b>	<b>133.1</b>	<b>-0.6</b>	<b>133.9</b>	<b>-1.4</b>
<b>C4</b>	<b>137.04</b>	<b>2.7</b>	<b>139.5</b>	<b>141.7</b>	<b>-2.0</b>	<b>141.8</b>	<b>-2.1</b>	<b>143.3</b>	<b>-3.6</b>
<b>C7</b>	<b>131.32</b>	<b>3.2</b>	<b>134.0</b>	<b>138.8</b>	<b>-4.3</b>	<b>138.7</b>	<b>-4.2</b>	<b>139.6</b>	<b>-5.1</b>
<b>C8</b>	<b>149.91</b>	<b>2.3</b>	<b>152.2</b>	<b>156.2</b>	<b>-4.0</b>	<b>155.9</b>	<b>-3.7</b>	<b>157.7</b>	<b>-5.5</b>
<b>C9-para</b>	<b>118.20</b>	<b>4.9</b>	<b>123.1</b>	<b>123.2</b>	<b>-0.1</b>	<b>123.4</b>	<b>-0.3</b>	<b>122.7</b>	<b>0.4</b>
<b>C11</b>	<b>14.06</b>	<b>2.2</b>	<b>16.3</b>	<b>14.5</b>	<b>1.8</b>	<b>14.4</b>	<b>1.9</b>	<b>14.9</b>	<b>1.4</b>
Sd <sub>C</sub>	1189.66		1220.4	1237.7	<b>-17.3</b>	1237.4	<b>-17.0</b>	1245.0	<b>-24.6</b>
S( $\Delta_C$ ) <sub>abs</sub>		<b>30.74</b>			<b>21.2</b>		<b>21.2</b>		<b>28.6</b>
S( $\Delta_C$ ) <sub>abs</sub> /10		<b>3.1</b>			<b>2.12</b>		<b>2.12</b>		<b>2.86</b>

## 6.7.2 RMN du solide

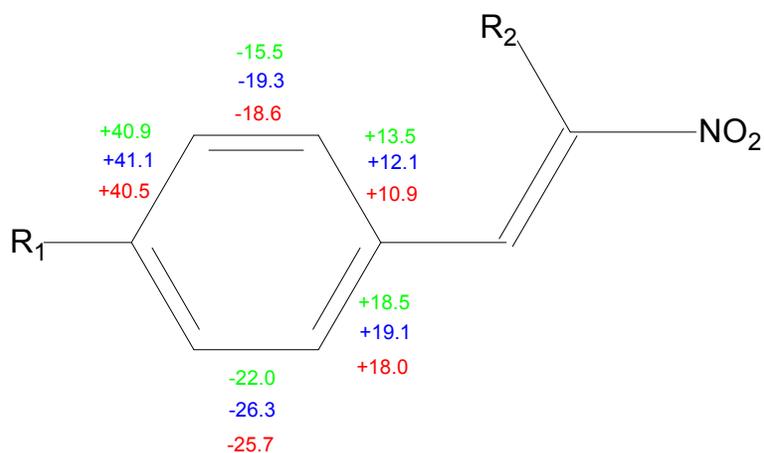
### 6.7.2.1 Conjugaison moléculaire et déplacements chimiques

Dans les chapitres précédents, nous avons discuté les effets de la substitution sur la conjugaison des molécules du type 4-R<sub>1</sub>-β-R<sub>2</sub>-β-nitrostyrène. Dans le cas où R<sub>1</sub>=NMe<sub>2</sub> et R<sub>2</sub>=H (DANS) ou R<sub>2</sub>=Me (DAMNS) ou R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (DAENS), nous avons vu que les géométries des molécules déterminées par les méthodes de diffraction (R.X ou neutrons) diffèrent surtout par la non planéité de la molécule de DAENS provoquée par l'effet stérique du groupe éthyle. Les autres paramètres géométriques tels que les distances des liaisons atomiques et les angles de valence restent proches. Si on compare pour ces composés les déplacements chimiques de la résonance magnétique du carbone <sup>13</sup>C obtenus à l'état solide, on peut déduire les remarques suivantes :

a) Les δ<sub>C</sub> des carbones aromatiques qui occupent le même site (C-1, ortho, méta, para) ont des valeurs qui ne sont pas trop loin entre elles et principalement pour ceux qui appartiennent à DAMNS et DAENS où on note un écart maximal égal à 0.8 ppm trouvé pour C4. L'environnement électronique du cycle benzénique est donc très peu sensible à la torsion observée dans la molécule de DAENS.

b) Dans chaque type de molécule, les δ<sub>C</sub> des atomes méta (C3 et C5) diffèrent de ~ 7 ppm avec δ<sub>C</sub>(C3) > δ<sub>C</sub>(C5). Pour la molécule de DANS, les δ<sub>C</sub> des atomes ortho C2 et C6 sont aussi différents avec δ<sub>C</sub>(C3) - δ<sub>C</sub>(C6) = -1.5 ppm. La différence nette entre les δ<sub>C</sub> de C3 et C5 fait bien apparaître l'asymétrie de la distribution électronique du cycle aromatique, une caractéristique moins évidente dans les structures obtenues à partir de la diffraction des rayons X.

c) le caractère quinoïdal remarquable des cycles aromatiques des molécules de DANS, DAMNS et DAENS observé dans les géométries déterminées par les RX, est traduit en résonance magnétique par des déplacements chimiques sur le cycle qui suivent l'alternance blindage-déblindage présentée sur la figure suivante avec une différence importante entre les δ<sub>C</sub> des carbones voisins (en allant de gauche à droite, + indique un blindage et - un déblindage. Les valeurs indiquant la différence d'écrantage entre carbones voisins correspondent de haut en bas à : DANS, DAMNS, DAENS).



c) La loi d'additivité appliquée aux déplacements chimiques du groupe éthylénique constitué par les atomes C7 et C8 en utilisant les résultats de l'oléfine simple donnés dans la table 6.3 n'est pas vérifiée. L'influence du substituant R<sub>2</sub> sur les δ<sub>C</sub> des atomes C<sub>α</sub> (C7) et C<sub>β</sub> (C8) dans les 4-R<sub>1</sub>-β-R<sub>2</sub>-β-nitrostyrènes est différent que celui observé dans le cas de l'oléfine simple. Par exemple, δ<sub>C</sub>(C7) diminue seulement de 3.3 ppm lorsqu'on passe de R<sub>2</sub>= H (DANS) à R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> (DAMNS) pour les dérivés du β-nitrostyrène alors que dans l'oléfine il diminue de 8.3 ppm.

Dans le cas où le substituant R<sub>1</sub>=Me (un donneur beaucoup plus faible que le groupe diméthylamino NMe<sub>2</sub>) ou R<sub>1</sub>=CN (un groupe accepteur), les molécules correspondantes (MMNS ou CMNS) sont vues leur conjugaison électronique diminuée avec des cycles aromatiques qui ont presque perdu leur caractère quinoïdal et des conformations moléculaires plus tordues au niveau de la liaison C4—C7 que celle de DAENS. L'effet apparent de cette substitution en RMN se caractérise par un rétrécissement du domaine de résonance observé pour les noyaux <sup>13</sup>C appartenant aux cycles aromatiques comme il le montre les spectres qui découlent des signaux d'absorption RMN. Pour le MMNS cette région s'étale seulement sur une zone de largeur 13 ppm entre 131.7 ppm pour C4 et 144.7 ppm pour C1. Les carbones des sites ortho et méta adjacents donnent des pics séparés de 3.2 ppm (C2, C3) et 2.1 ppm (C5, C6). Pour le CMNS, si on exclut l'atome C1 directement lié au substituant CN fortement accepteur et qui donne un δ<sub>C</sub> = 114.6 ppm, tous les autres carbones du cycles absorbent dans la région [132.7, 139.7] ppm sur une largeur égale à 7 ppm sur le spectre.

### 6.7.2.2 Interaction quadripolaire du noyau $^{14}\text{N}$

Puisque, la plus part des interactions qui montrent la structure fine dans les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  sont souvent faibles comparées à l'interaction Zeeman, on s'attend à avoir des spectres identiques pour l'état solide et la solution. Cependant, des études de RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  ont montré des différences entre les spectres de l'état solide et l'état liquide. Une des caractéristiques observée à l'état solide est l'éclatement de la résonance du carbone lié à l'azote ( $^{14}\text{N}$ ) [130-133]. Les effets du quadripôle de  $^{14}\text{N}$  ont été évoqués pour expliquer ces éclatements. Nous rappelons que tous les noyaux ayant un spin supérieur à  $\frac{1}{2}$  (spin  $^{14}\text{N} = 1$ ) possèdent un moment quadripolaire électrique. Il mesure l'écart de la distribution des charges nucléaires vis-à-vis de la symétrie sphérique. Il peut interagir avec tout gradient de champ électrique présent aux environs du noyau. De tels gradients de champ proviennent soit de la distribution des électrons de liaison autour du noyau, soit des charges sur les atomes voisins du noyau.

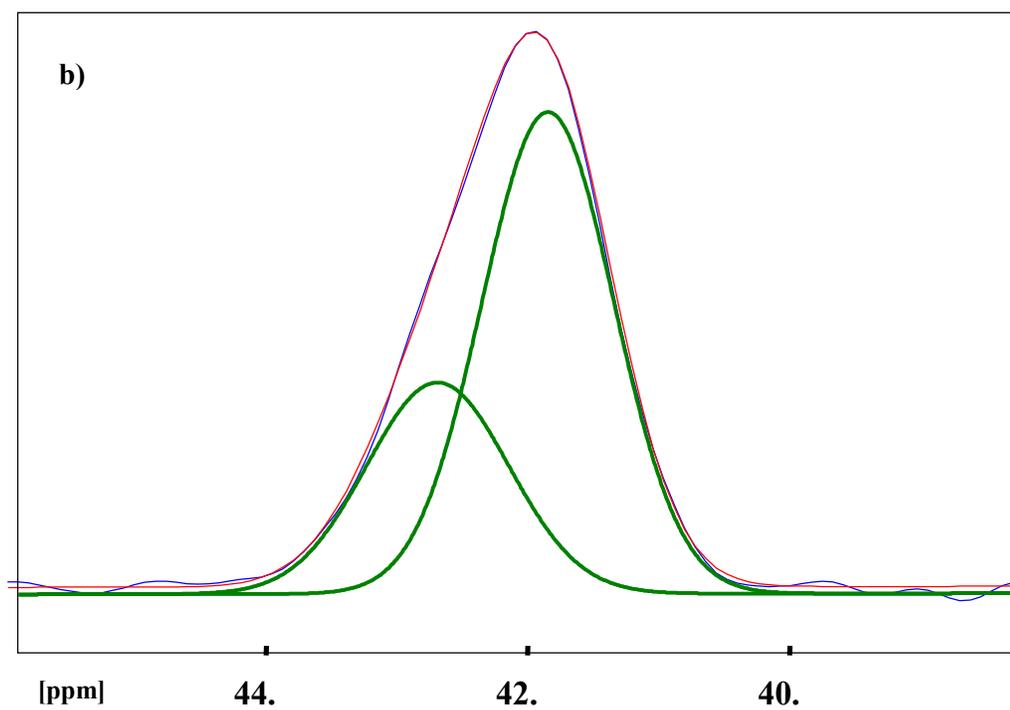
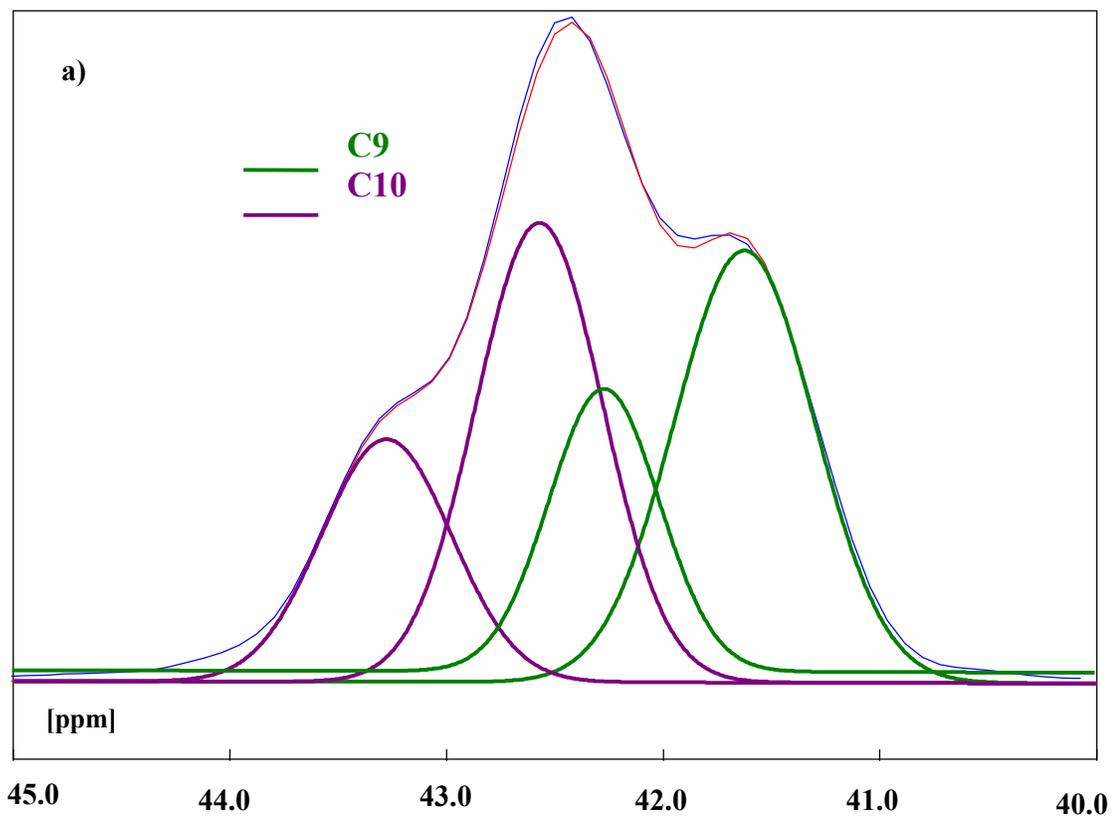
Lorsque le couplage quadripolaire devient important en comparaison avec l'interaction Zeeman, la rotation à l'angle magique ne peut pas éliminer ses effets qui seront transférés aux spectres des noyaux de spin  $\frac{1}{2}$  ( $^{13}\text{C}$ ) par l'intermédiaire de leur couplage dipolaire avec les noyaux quadripolaires ( $^{14}\text{N}$ ). L'interaction dipolaire  $^{13}\text{C}$ - $^{14}\text{N}$  est ainsi traduite par l'apparition dans le spectre RMN CP-MAS de doublets asymétriques 2 :1 (ou 1 :2). Ces effets résiduels dus au couplage  $^{13}\text{C}$ - $^{14}\text{N}$  dans les spectres CP-MAS  $^{13}\text{C}$  des  $\beta$ -nitrostyrènes sont bien visibles sur la forme de certains pics attribués au carbone C8 directement liés à l'azote du groupe nitro ou aux carbones C9, C10 et C1 liés à l'azote du groupe diméthylamino (figure 6.7) et même sur le pic du carbone C11 séparé de l'azote par le carbone C8 (figure 6.8). Tous les pics dédoublés attribués à ces atomes sont dans un rapport 1 :2 (voir les pics de C9 et C10 déconvolués sur la figure 6.11). Le pic qui se trouve dans le champ plus élevé est plus intense que l'autre, indiquant que le gradient du champ électrique présent aux environs des noyaux de l'azote dans la direction perpendiculaire au champ est positif (la constante de couplage du quadripôle nucléaire  $e^2Qq/h > 0$ ) [134]. Curieusement, ce phénomène d'éclatement des raies touche seulement les atomes appartenant aux molécules planes de DANS et DAMNS. A part l'atome C9 du groupe CN dans le CMNS, tous les atomes de carbone voisins des azotes N1 et N2 donnent des pics de résonance parfaitement symétriques dans les molécules tordues de DAENS, MMNS et CMNS. Les interactions dipolaires  $^{13}\text{C}$ - $^{14}\text{N}$  dans ces molécules sont donc affaiblies à cause de leur torsion et de leur conjugaison moléculaire diminuée. En

conséquence, les effets de ces interactions faibles ont été annulés par la rotation à l'angle magique dans les spectres CP-MAS.

La plus part des azotes faisant partie du groupe cyano possèdent des constantes de couplage du quadripôle nucléaire  $e^2Qq/h$  importantes et négatives. Pour cette raison, on s'attendait à avoir un pic de résonance attribué à l'atome C9 du groupe cyano de la molécule de CMNS différent des autres pics discutés ci-dessus : un doublet asymétrique 2:1 avec le pic plus intense du côté du champ faible comme il a été observé pour d'autres matériaux contenant des groupes cyano [134-136]. La forme de la raie due au signal de résonance de C9 est inattendue avec son apparition en un triplet symétrique. Les trois pics du triplet ont une même intensité et sont séparés par un même déplacement égal à 1.43 ppm. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que chaque composante du triplet correspond à une valeur du spin  $m$  (-1, 0, +1) du noyau  $^{14}\text{N}$ . Cette explication est analogue avec celle qui a été considérée pour le doublet 2:1 et dans laquelle sa composante intense a été prise égale à la superposition des deux composantes dues aux deux états de spin  $m = \pm 1$  [137]. On note que des triplets ont été aussi observés pour les carbones de l'urée des complexes 1,4-dicyanobutane/urée et 1,5-dicyaopentane/urée [138].

Nous remarquons aussi que les spectres CP-MAS des trois molécules les plus conjuguées substituées avec  $\text{R}_1=\text{NMe}_2$  montrent des pics asymétriques pour les carbones C7, C4, C3 et C5 relativement loin des azotes. L'interprétation de la forme de ces pics par des doublets provoqués par les effets du couplage  $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$  n'est pas évidente à cause de la distance importante entre ces noyaux et de la position du pic intense de ces doublets qui apparaît situer du côté du champ faible contrairement à ce qu'il a été trouvé pour C8 ou C9 et C10. L'origine de l'asymétrie de ces pics reste non claire.

Figure 6.11 : Doublets asymétriques 1:2 des carbones C9 et C10 générés par l'interaction  $^{13}\text{C}$ - $^{14}\text{N}$ . a) pour le DANS b) pour le DAMNS.



### 6.7.3 Résultats des calculs de la DFT

Le programme Gaussian est aussi capable de prédire les tenseurs des déplacements chimiques de la R.M.N pour chaque site nucléaire d'une molécule isolée en utilisant toutes les méthodes de DFT. Les calculs donnent pour chaque atome son déplacement chimique isotrope absolu, l'anisotropie de son déplacement, le tenseur des déplacements dans les coordonnées cartésiennes utilisées pour représenter la molécule et les éléments diagonaux par rapport aux axes principaux du tenseur. Ces calculs ont été menés pour toutes les molécules étudiées et le TMS (matériau de référence) avec les fonctionnelles MPW1PW91, PBE1PBE et B3LYP en utilisant la même base 6-311+G(2d,p). Les géométries des molécules considérées dans ces calculs de RMN sont celles qui correspondent à la conformation la plus stable optimisée pour chaque molécule et chaque fonctionnelle. D'une manière générale, il existe un accord entre les déplacements chimiques calculés et observés et il est meilleur dans le cas du solide. Les écarts les plus élevés entre la DFT et l'expérience sont localisés sur la partie centrale de la molécule constituée par le groupe éthylénique (C7, C8) et les atomes du cycle qui lui sont proches (C4, C3, C5), une partie de la molécule où la loi d'additivité n'a pas été respectée. Le meilleur accord entre le calcul et l'expérience a été obtenu pour la molécule de DAENS, un résultat semblable à celui qui a été déduit lors de l'optimisation des géométries moléculaires. Les plus grands écarts entre les  $\delta_C$  calculés par la DFT et mesurés par la RMN du solide obtenus pour les  $\beta$ -nitrostyrènes présentés dans ce travail sont ceux qui correspondent aux atomes C8, C7 et puis C4. Les valeurs des déplacements chimiques  $\delta_C(C8)$  et  $\delta_C(C7)$  calculées sont supérieures à celles mesurées de  $\sim 4$  ppm (MPW1) à  $\sim 6$  ppm (B3LYP). Les écarts entre les déplacements chimiques calculés des carbones en ortho et plus spécialement des carbones en méta du cycle confirment aussi l'échange mutuel chimique dans le liquide entre deux sites magnétiques différents qui se fait par le mouvement de rotation interne des molécules autour de la liaison C4–C7.

Une autre propriété caractéristique de la résonance magnétique nucléaire  $^{13}\text{C}$  des  $\beta$ -nitrostyrènes prévue par les calculs de DFT est l'anisotropie très élevée des déplacements chimiques des carbones du groupe styrène, sauf pour l'atome C8 ayant une anisotropie calculée de  $\sim 2$  à 3 fois moins que pour les autres. Dans le cas du DANS, elle varie entre 149 ppm pour C2 et 182 ppm pour C5 mais elle est seulement de 65 ppm pour C8. Cette anisotropie a été vérifiée en réalisant des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  sur un monocristal de DANS suivant les deux orientations différentes (I et II) représentées sur la figure 6.12. Les spectres

obtenus pour ces deux orientations sont bien différents comme il le montre la figure 6.13 qui donne en plus le spectre CP-MAS de poudre pour une éventuelle comparaison.

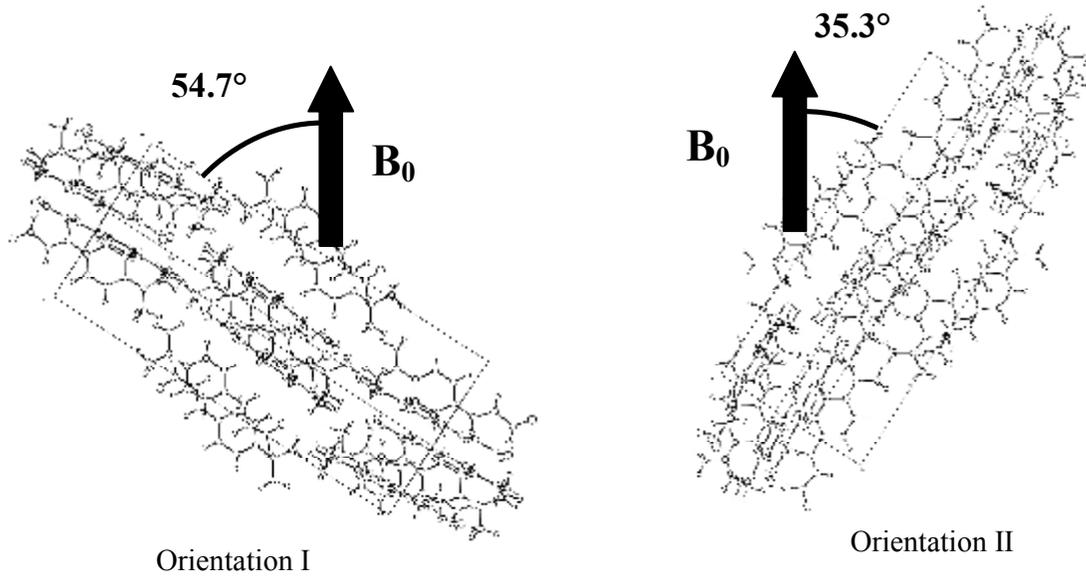
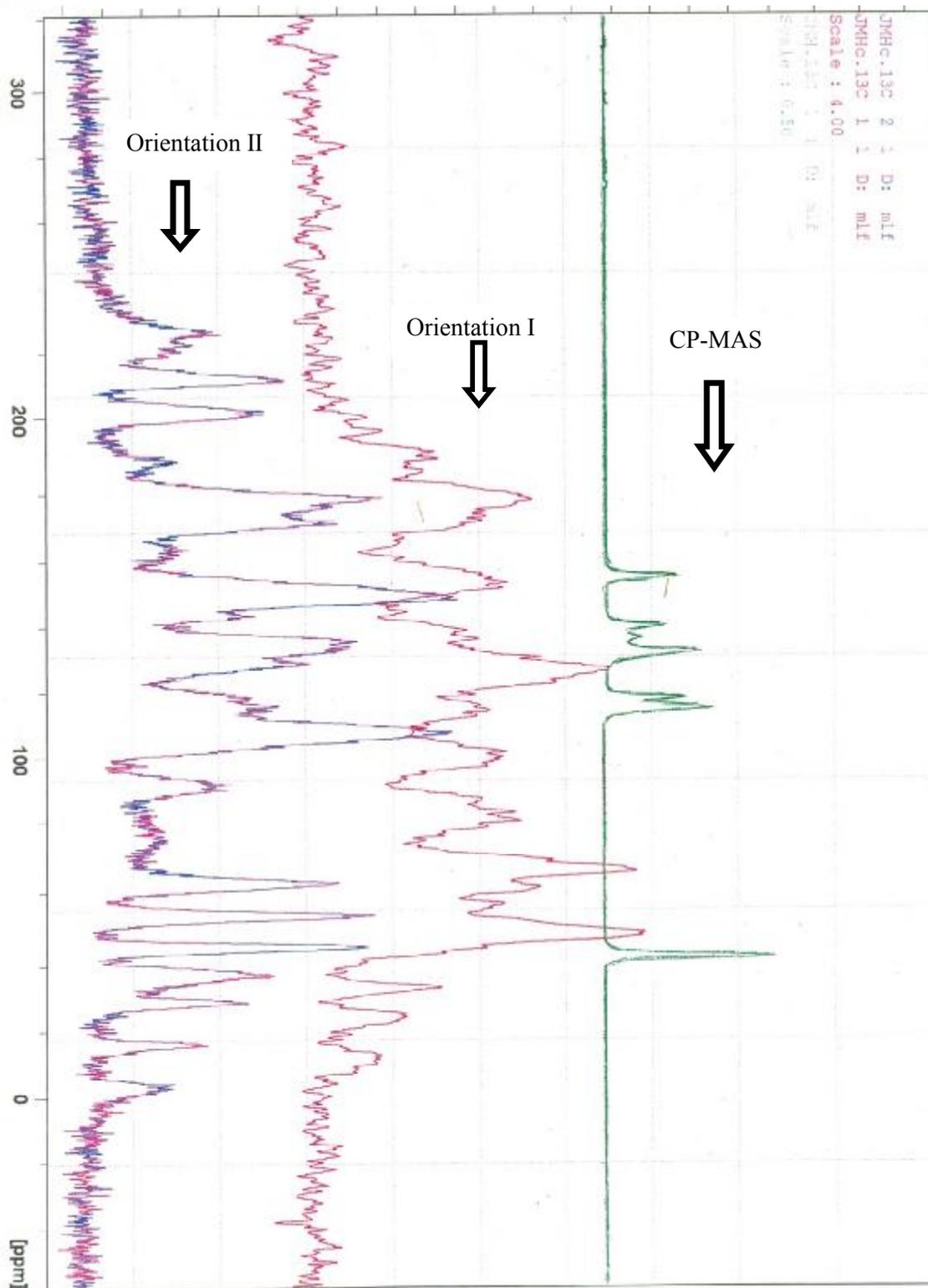


Figure 6.12 : Orientations I et II du monocristal par rapport au champ statique  $H_0$ .

Figure 6.13 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  obtenus avec monocristal de DANS.



## 6. 8 Conclusion

Les spectres de résonance magnétique nucléaire  $^{13}\text{C}$  du liquide à haut champ et du solide à haute résolution par les techniques CP-MAS ont été obtenus pour cinq dérivés du  $\beta$ -nitrostyrène dont les structures cristallines ont été déterminées par les méthodes de diffraction.

Des différences importantes entre les spectres du liquide et du solide ont été observées, elles confirment la faiblesse de la barrière de torsion interne dans ces composés autour de la liaison simple qui joint le cycle aromatique et le groupe vinyle dans le styrène.

Les effets de la substitution sur la conjugaison électronique qui ont marqué ces composés dans leurs structures moléculaires observées par les RX ou les neutrons, tel que le caractère quinoïdal du cycle aromatique, ont été retrouvés sur les déplacements chimiques des carbones du styrène et on peut même dire que la RMN du solide par CP-MAS est plus sensible dans la description du cycle que les méthodes de diffraction.

Les spectres de RMN optimisés par trois méthodes de calcul de la DFT sont peu différents des spectres RMN du solide haute résolution. Les écarts les plus élevés entre les deux types de spectre ont été retenus pour les atomes localisés autour de la liaison flexible du styrène.

Les calculs de la DFT ont montré une forte anisotropie dans la résonance des carbones du styrène, ce résultat a été confirmé par des spectres de RMN préliminaires réalisés sur un monocristal.

## 7. Essai de détermination de la structure désordonnée de 1,3,5-tribromo-2,4,6-triméthylbenzène par la diffraction de poudre à haute résolution

### 7.1 Introduction

Les structures cristallines de plusieurs benzènes hexasubstitués, et particulièrement de ceux qui sont substitués par des méthyles et/ou des halogènes, ont été extensivement étudiées [139-142]. Ces composés présentent souvent à « haute température » un désordre dynamique : Les molécules se réorientent avec des sauts fréquents de  $2\pi/6$  dans le plan aromatique autour de l'axe passant par leur centre de gravité [143-144]. Le blocage du mouvement par diminution de la température s'accompagne par une mise en ordre des molécules après un changement de phase désordre  $\rightarrow$  ordre. A part l'hexaméthylbenzène [145] (groupe d'espace  $P\bar{1}$ ) ainsi que le 1,3,5-trichloro-2,4,6-trifluorobenzène [146] (groupe d'espace  $P6_3/m$ ) et les 1,3,5-trihalogéno-2,4,6-triméthylbenzènes (groupe d'espace  $P\bar{1}$ ) appelés aussi « trihalogénomésitylènes » qui sont dotés d'un axe de symétrie d'ordre trois, presque tous les autres composés cristallisent dans le système monoclinique avec deux molécules par maille élémentaire ( $Z = 2$ ) placées sur un centre de symétrie même si la molécule isolée n'est pas centrosymétrique. Cette apparente contradiction est due à l'existence d'un désordre dynamique dû à des sauts moléculaires très rapides et dont l'amplitude est de  $60^\circ$ , L'ordre n'apparaît que bien au dessous de 300 K.

En plus de ces caractéristiques structurales intéressantes, les trihalogénométhylbenzènes (1,3,5-trihalogéno-2,4,6-triméthylbenzène) sont considérés comme des systèmes modèles pour l'étude des mouvements de rotation des groupes méthyles par l'effet tunnel quantique. L'énergie correspondant à l'éclatement de l'état fondamental torsionnel en 2 niveaux de symétries A et E peut être directement mesurée par diffusion inélastique des neutrons ainsi que les énergies des états excités n° 1, 2, ... L'ensemble de telles mesures permet de tester la pertinence de modèles numériques (dynamique moléculaire et calculs *ab initio* de chimie quantique). Dans ce contexte, il est essentiel de déterminer la probabilité de la densité nucléaire des protons des groupes méthyles à partir des expériences de diffraction des neutrons *via* des synthèses de Fourier différence. Le cas des groupes méthyles dans les trihalogénomésitylènes est intéressant pour plusieurs raisons :

1. Dans une molécule, chaque groupe méthyle est entouré par deux halogènes et par conséquent aucun couplage entre les groupes méthyles ne peut se produire.
2. En considérant seulement les atomes lourds, les molécules ont un groupe de symétrie  $D_{3H}$  impliquant que tous les groupes méthyles sont équivalents dans la molécule.
3. Il a été trouvé par diffusion inélastique des neutrons que les trois groupes méthyles ont des fréquences tunnel différentes et s'attendent donc à montrer des cartes de densité des protons différentes.

Les trois trihalogénomésitylènes (trichloromésitylène TCM [139, 144], tribromomésitylène TBM [140] et triiodomésitylène TIM [142]), malgré la haute symétrie de la molécule isolée, cristallisent tous dans une maille de symétrie triclinique à température ambiante avec le groupe d'espace  $P\bar{1}$  ( $Z = 2$ ), le volume de la maille est compris entre 478 et 587 Å<sup>3</sup> suivant la taille de l'halogène substituant. A première vue, la topologie structurale à température ambiante de ces trois composés isomorphes apparaît similaire. Les molécules forment une structure bidimensionnelle de sorte que les plans des cycles aromatiques appartiennent presque au plan cristallographique (100) en réalisant des couches moléculaires situées à  $(x/a) \approx (1/4)$  et  $(3/4)$ . Dans ces couches moléculaires, un arrangement pseudo hexagonal des molécules est rencontré et se caractérise par des contacts courts (*short contacts*) halogène...halogène et méthyle...méthyle de forme triangulaire [140,141]. Les paramètres de la maille pour chacun des composés sont :

TBM à 295 K :  $a = 7.808$  (4) Å,  $b = 9.123$  (4) Å,  $c = 9.143$  (4) Å,  $\alpha = 59.77$  (3)°,  $\beta = 67.97$  (4)°,  $\gamma = 73.18$  (4)° et  $V = 517.5$  Å<sup>3</sup> [140].

TCM à 150 K :  $a = 7.646$  (3) Å,  $b = 8.789$  (6) Å,  $c = 8.827$  (3) Å,  $\alpha = 59.78$  (4)°,  $\beta = 66.03$  (4)°,  $\gamma = 72.69$  (4)° et  $V = 465.1$  Å<sup>3</sup> [144].

TIM à 15 K :  $a = 7.905$  Å,  $b = 9.510$  Å,  $c = 9.521$  Å,  $\alpha = 60.41$ °,  $\beta = 66.64$ °,  $\gamma = 86.24$ ° et  $V = 563.7$  Å<sup>3</sup> [141-142].

En plus de ces similarités entre ces trois composés isomorphes, il s'est avéré que (i) la topologie structurale de la phase à température ambiante ainsi que (ii) les propriétés de transition de phase à basse température du TCM sont différentes de celles du TBM et du TIM.

(i) A température ambiante, la structure cristalline du TCM est un peu distincte de celle du TBM et du TIM (fig. 7.1). Cette différence est due à des positions différentes des centres de gravité des molécules dans la maille par rapport à l'axe  $a$ . (ii) Une transition de phase solide-solide du premier ordre a été observée à  $\approx 160$  K. Cette phase ordonnée du TCM à basse

température ( $T < 160$  K) n'a été rencontrée ni dans le TBM ni dans le TIM. Ces deux derniers restent stables dans la phase déterminée à température ambiante jusqu'à la température la plus basse atteinte (14 K).

D'autre part, comme dans la majeure partie des benzènes hexasubstitués, les cristaux du TCM sont dynamiquement désordonnés à température ambiante. Les molécules sautent avec  $120^\circ$  dans leur plan entre leurs positions indiscernables (études RMN [143]). Cependant, ce désordre dynamique ne peut pas être détecté par la diffraction à cause de la symétrie ternaire des molécules isolées. Pour une température supérieure à 314 K, le TCM passe à une autre phase désordonnée avec une maille cristalline monoclinique [144] (groupe d'espace  $P2_1/n$ ,  $Z=2$ ,  $a = 15.12984(13)$  Å,  $b = 3.92080(3)$  Å,  $c = 8.27786(8)$  Å,  $\beta = 90.8374(8)^\circ$  et  $V = 491.000(6)$  Å<sup>3</sup> à  $T = 343$  K), les molécules sont soumises à un désordre dynamique qui se fait par des sauts aléatoires de  $60^\circ$  autour de leur axe d'ordre 3 dans leur plan moléculaire entre des positions discernables. La structure cristalline de la phase désordonnée haute température du TCM se caractérise donc par une symétrie moléculaire apparente  $D_{6h}$  : les sites occupés par des substituants non équivalents dans la molécule isolée deviennent statistiquement équivalents dans le cristal avec une occupation constituée de  $\frac{1}{2}$  méthyle et  $\frac{1}{2}$  chlore. La structure de cette phase désordonnée a été déterminée à  $T = 343$  K en utilisant à la fois la diffraction sur poudres des rayons X « synchrotron » et celle de neutrons à très haute résolution sur un matériau deutérié [144].

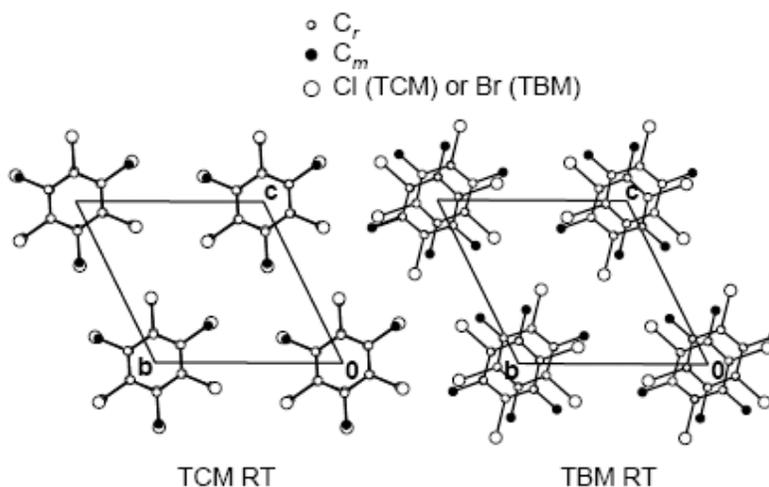


Figure 7.1 : Comparaison de la topologie structurale du TCM et du TBM à température ambiante (RT) : Projection suivant  $a$  dans le plan (100).  $C_m$  : Carbones des méthyles.  $C_r$  : Carbones du cycle (d'après Hernandez et *al.* [144]).

L'objectif principal de ce chapitre est d'examiner si le TBM cristallise dans la même phase désordonnée à haute température que le TCM et pour cela de présenter un travail de détermination de structure à 373 K. L'observation microscopique en lumière polarisée d'un monocristal de TBM en fonction de la température par J. Meinel a déjà montré que les axes optiques du cristal changeaient de position aux alentours de 80°C [communication personnelle]. Des essais de détermination de la structure du TBM à haute température (380 K) à partir d'un monocristal ont échoué et confirment aussi qu'il se passe un changement dans la structure cristalline en élevant sa température. L'image du monocristal visualisée sur le diffractomètre Nonius KappaCCD du 'Centre de Diffraction de l'Université de Rennes 1', que nous avons contrôlé au cours d'un chauffage réalisé avec une vitesse de 1 degré par minute, a bien montré que le cristal éclate lorsqu'on atteint une température comprise entre 355 - 358 K et prouve donc l'existence d'un changement de phase à cette température. Un autre essai de détermination de la structure à température ambiante en utilisant un monocristal, obtenu de la phase fondue dans un capillaire en verre de 1 mm de diamètre que nous avons refroidi dans un gradient de température comme dans la méthode de croissance de Bridgman, a donné la même maille triclinique de la phase basse température et montre que le changement de phase est réversible. La structure cristalline de la phase haute température du TBM ne peut être déterminée que par la méthode des poudres, un travail que nous avons fait en utilisant des données obtenues à haute résolution (HRPD) avec des neutrons sur du TBM9D deutéré.

## 7.2 Collecte des données

Les données de diffraction des neutrons sur poudres ont été enregistrées sur le diffractomètre haute résolution HRPD (High Resolution Powder Diffraction), faisceau S8 de la source à spallation ISIS en UK ( Rutherford Appelton Laboratory). La poudre du TBM9D ( $\approx 4 \text{ cm}^3$ ) est introduite dans une boîte cylindrique en vanadium de paroi très fine et de diamètre interne 11 mm. La boîte est connectée à l'extrémité de la canne d'un cryostat 'orange' à flux d'hélium. Les données sont collectées par la méthode dite de temps de vol (TOF pour time of flight) avec deux fenêtres de temps de vol : 30-130 et 100-200 ms. Cette méthode permet de mesurer différentes distances interréticulaires  $d_{hkl}$  pour un angle de diffusion fixé. La relation qui lie le temps de vol  $t_{hkl}$  (exprimé en ms) à  $d_{hkl}$  (exprimée en Å) est la suivante :

$$t_{hkl} = 505.55685.L.d_{hkl}.\sin\theta$$

où L représente la distance parcourue par les neutrons et  $2\theta$  l'angle de diffusion.

Le diffractomètre HRPD est configuré de façon à ce que les neutrons soient détectés dans l'un de trois bancs de détecteurs de position fixe. Trois positions moyennes  $2\theta$  sont utilisées :  $168.33^\circ$  (diffusion en retour ou back-scattering, Scintillateur ZnS),  $89.58^\circ$  (Scintillateur ZnS) et  $30^\circ$  (petits angles, tube à gaz  $^3\text{He}$ ). Les données – normalisées grâce à un moniteur en amont- sont corrigées des erreurs de l'efficacité du détecteur en utilisant comme standard un spectre vanadium moyenné pour donner la résolution exigée pour l'échantillon. La résolution instrumentale  $\Delta d/d$  du détecteur principal placé en « back-scattering » est égal à  $\approx 4 \cdot 10^{-4}$  et est constante sur tout le domaine possible des distances d ( $0.70$ -  $3.92 \text{ \AA}$  sur les deux fenêtres de temps de vol 'TOF'). La valeur la plus élevée atteinte de d est égale à  $\approx 8.7 \text{ \AA}$  (détecteur aux petits angles).

Trois spectres de diffraction des neutrons sur poudre à haute résolution HRPD ont été enregistrés à  $373 \text{ K}$  (un spectre pour chaque banque de détecteur). Trois autres spectres ont été enregistrés à  $4.2$ ,  $40$  et  $60 \text{ K}$  avec le même détecteur placé en « back-scattering » à  $2\theta = 168.33^\circ$ .

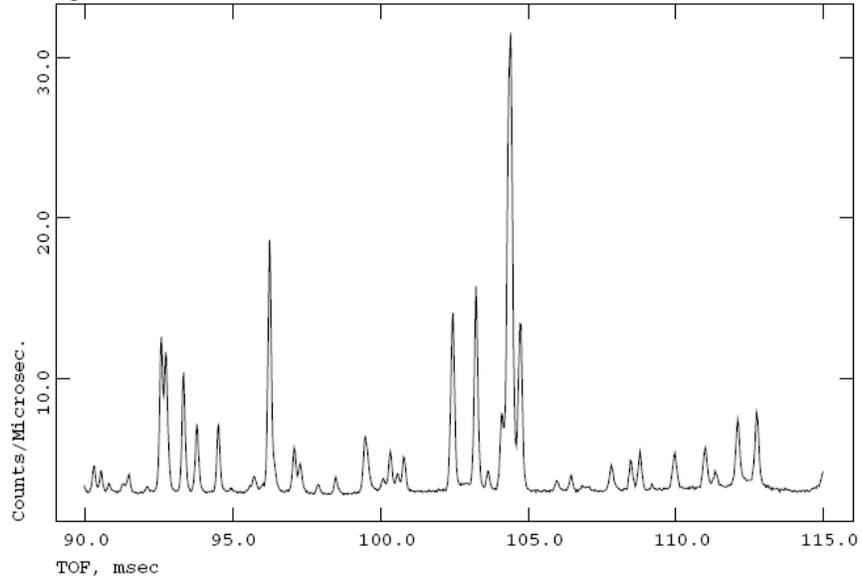
La figure 2 montre deux parties des spectres du TBM9D enregistrés à  $60$  et  $373 \text{ K}$  par le détecteur placé à  $2\theta = 168.33^\circ$  pour des temps de vol compris entre  $90$  et  $115 \text{ ms}$ . La différence très visible entre les deux spectres prouve bien qu'il est apparu une nouvelle phase cristalline à haute température.

### 7.3 Structure et affinement de la phase haute température

Les profils des 13 raies les plus intenses obtenues sur le spectre de diffraction des neutrons enregistré sur le détecteur placé en position  $2\theta = 30^\circ$  (pour la diffraction aux petits angles) à  $373 \text{ K}$  ont été affinés en utilisant le programme WINPLOTR [147] (fonction de profil T.O.F. Convolution pseudo-Voigt with back-to-back exponential functions). Une solution d'indexation acceptable a été obtenue au moyen du programme DICVOL 91 [148] en procédant à un balayage du domaine de volume compris entre  $400$  et  $800 \text{ \AA}^3$  et en considérant que la maille est monoclinique comme dans le cas du TCM, l'erreur maximale acceptée sur chaque raie observée a été fixée à  $0.0002 \text{ \AA}$ . Les paramètres de la maille monoclinique déterminée sont :  $a = 15.5133(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.0357(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.4655(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.168(5)^\circ$ ,  $V = 529.88 \text{ \AA}^3$  [figures de mérite :  $M(13) = 205.1$ ,  $F(13) = 262.9(0.0011, 43)$ ].

Tribromomesitylene\_30-130ms\_1m\_60K

Histogram no. = 1 Bank no. = 1 Two-theta = 168.33



Tribromomesitylene\_30-130ms\_1m\_373K

Bank no. = 1 Two-theta = 168.33

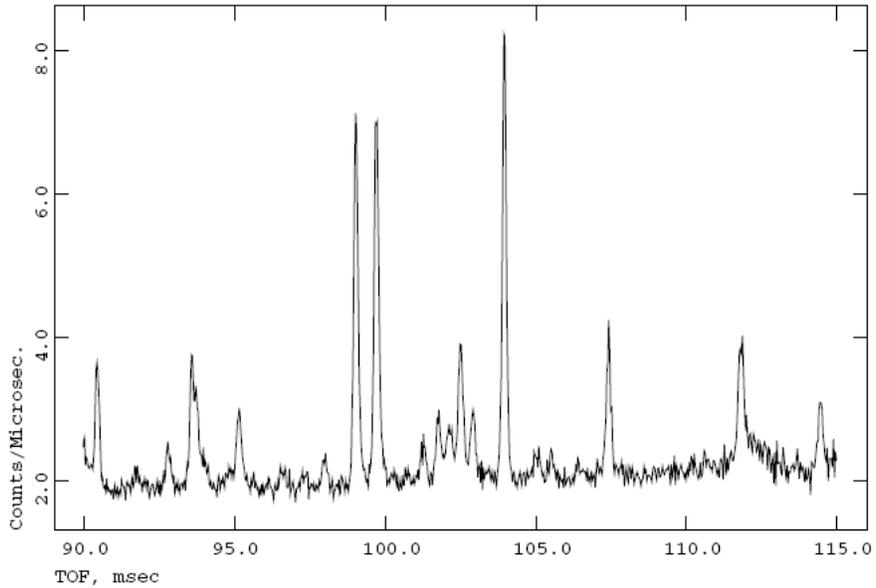


Figure 2 : Deux portions de spectre du TBM9D en 'TOF' à 60 et 373 K pour  $2\theta = 168.33^\circ$ .

La liste des raies indexées est donnée ci-dessous :

REDUCED CELL : A= 8.4655 B= 4.0357 C=15.5133 BETA= 91.168 VOLUME= 529.88

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
0	0	2	4.23170	4.23187	-0.00017	20.976	20.975	0.001
1	1	0	3.90510	3.90561	-0.00051	22.753	22.750	0.003
4	0	0	3.87740	3.87753	-0.00013	22.918	22.917	0.001
2	0	-2	3.74710	3.74703	0.00007	23.726	23.726	0.000
2	0	2	3.68330	3.68333	-0.00003	24.143	24.143	0.000
0	1	1	3.64320	3.64274	0.00046	24.413	24.416	-0.003
1	1	-1	3.55340	3.55320	0.00020	25.040	25.041	-0.001
4	0	-1	3.55272	3.55272	0.00068		25.045	-0.005
1	1	1	3.53940	3.53934	0.00006	25.140	25.141	0.000
5	0	1	2.89370	2.89357	0.00013	30.876	30.878	-0.001
4	0	-2	2.88840	2.88838	0.00002	30.934	30.935	0.000
1	1	2	2.86290	2.86279	0.00011	31.217	31.218	-0.001
4	1	0	2.79620	2.79606	0.00014	31.981	31.983	-0.002
1	0	3	2.76580	2.76579	0.00001	32.342	32.343	0.000

L'affinement de la structure du TBM9D a été mené en considérant qu'elle est isomorphe à celle du TCM9D déterminée à 343 K : Les mailles monocliniques de la phase haute température des deux composés sont presque identiques. Le groupe d'espace est  $P2_1/n$  centrosymétrique avec une multiplicité  $Z = 2$  pour avoir la même densité que la phase triclinique ( $P\bar{1}$ ). Puisque la multiplicité du groupe d'espace  $P2_1/n$  est égale à 4, l'unité asymétrique doit nécessairement contenir seulement la moitié d'une molécule comme pour le TCM. Ceci implique que la molécule entière doit avoir un centre de symétrie qui se confond avec un centre de symétrie de la maille. Puisque les molécules isolées de TCM et TBM ne possèdent pas de centre de symétrie, cette considération ne peut être vérifiée que si on prend en compte le désordre orientationnel dynamique dans lequel les molécules sautent de  $60^\circ$  dans leur plan moléculaire de façon aléatoire. Les sites non équivalents occupés par des substituants différents dans la molécule isolée apparaissent dans le cristal comme constitués par la moitié d'un chlore (TCM) ou d'un brome (TBM) et la moitié d'un méthyle. Le désordre à haute température dans le cristal du TBM (en le considérant similaire à celui du TCM) se caractérise donc par une symétrie moléculaire apparente  $D_{6h}$ . La structure de la phase haute température du TBM est affinée par la méthode de Rietveld en utilisant le programme GSAS [149]. Le modèle de départ choisi est celui trouvé pour le TCM (figure 3) avec des distances de liaison  $C_{ar}-Br$  égales à 1.90 Å. Les paramètres affinés sont : 3

facteurs d'échelle, 30 coefficients de la fonction de bruit de fond (Fonction de Chebyshev modifiée de première espèce), 6 paramètres de la fonction de profil (fonction de profil 'TOF' type 3), 4 paramètres de la maille et 72 paramètres structuraux (positions et  $U_{iso}$ ) avec un nombre total de 45 contraintes molles réparties sur les distances de liaison (17), les angles de valence (27) et la planéité de la molécule (1). L'affinement ne converge pas suffisamment [ $R_{wp}=13.71\%$ ,  $R_p=10.26\%$ ,  $c^2 = 6.25$  pour 9432 observations (2377 réflexions observées) et 115 variables affinées] en conduisant à une structure qui est apparemment différente de celle du TCM (figure 4). Les critères de convergence pour chaque spectre sont donnés avec les tracés de Rietveld finaux (figure 5). La plus mauvaise convergence est obtenue dans le cas du spectre contenant les raies les plus intenses qui correspondent aux plans réticulaires les plus espacés. Les positions des raies de Bragg sur les tracés de Rietveld montrent bien que la maille monoclinique trouvée est la bonne maille [ $a = 15.5155 (11) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.0371 (6) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.4667 (5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.169 (1)^\circ$ ] alors que le modèle de désordre dans le cristal de TBM est loin de celui rencontré dans le cas du TCM. Dans la structure affinée avec le groupe d'espace  $P2_1/n$ , les sauts aléatoires de  $60^\circ$  des molécules de TBM dans le cristal apparaissent comme si ils se faisaient avec un mouvement de précession autour de l'axe 3 et non plus dans le plan moléculaire comme pour le TCM. La structure cristalline du TBM à haute température reste difficile à décrire et difficile aussi à résoudre avec les seules données que nous avons. D'autres données supplémentaires de bonne qualité avec des rayons X combinées avec les données neutrons 'TOF' permettront peut être de revoir le groupe d'espace et résoudre la structure cristalline en *ab initio* par les méthodes directes.

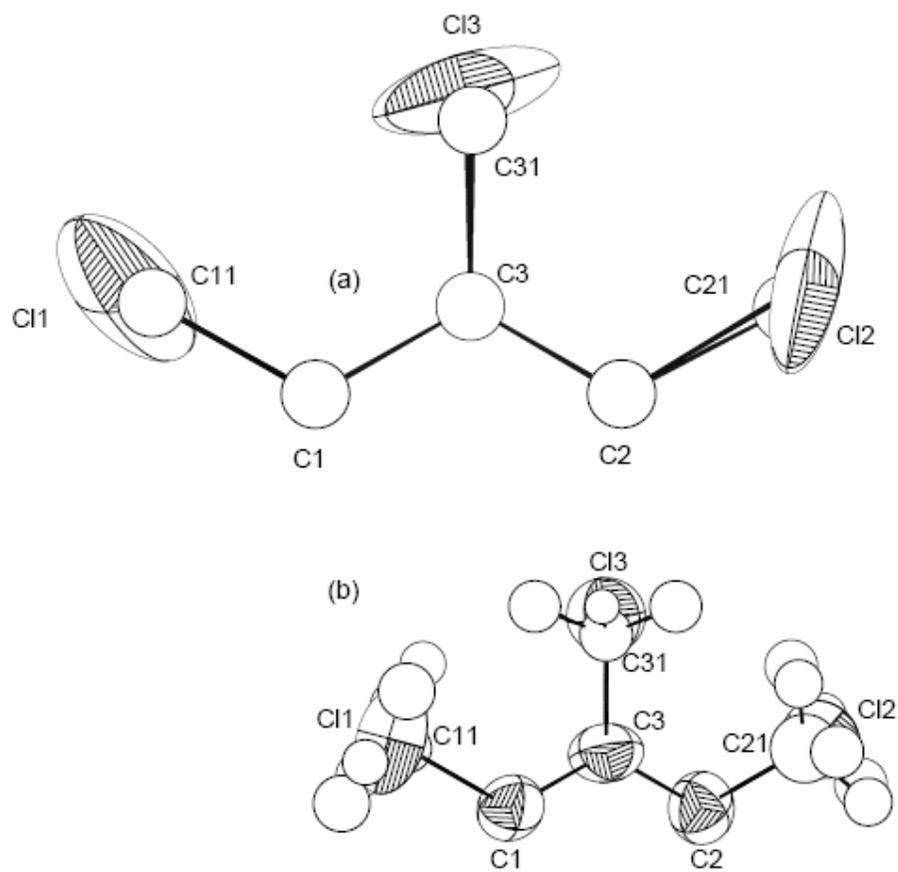


Figure 3 : Unité asymétrique du TCM à 373 K dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  obtenue par la diffraction sur poudre. (a) rayons X synchrotron, (b) neutrons (HRPD) [144].

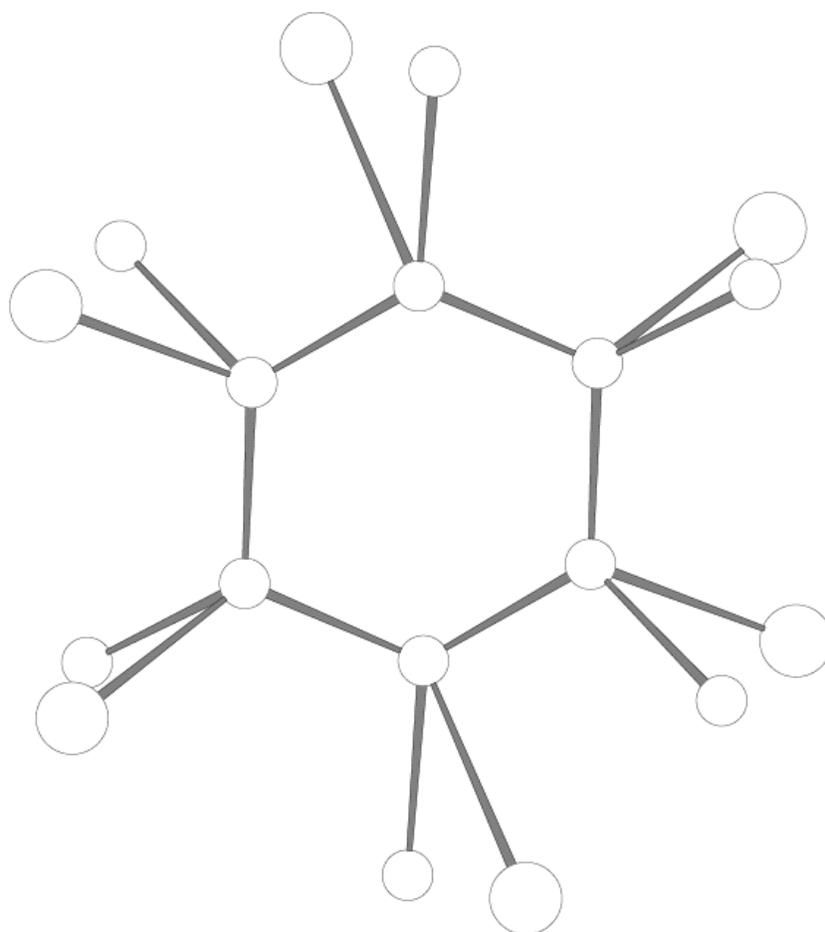


Figure 4 : Modèle de la structure cristalline désordonnée du TBM trouvée à partir des données de diffraction des neutrons sur poudres (HRPD) à 373 K en considérant qu'elle est isomorphe à la structure de la phase haute température du TCM. La figure donne deux unités asymétriques ensembles. Les atomes de deutérium ont été omis.

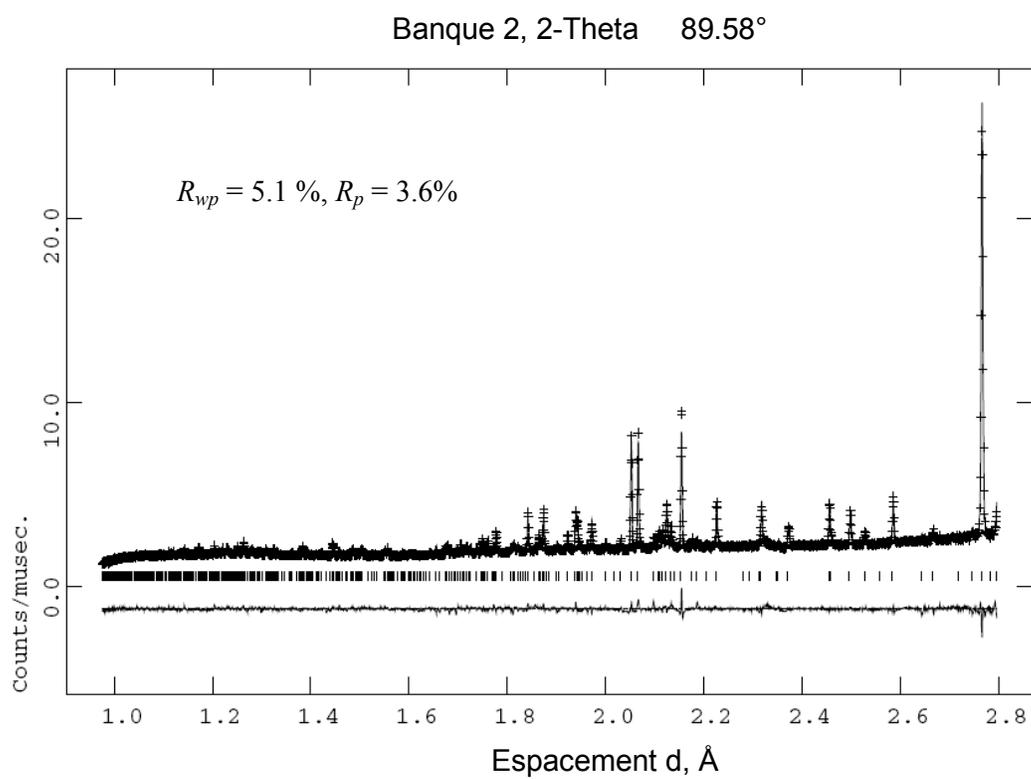
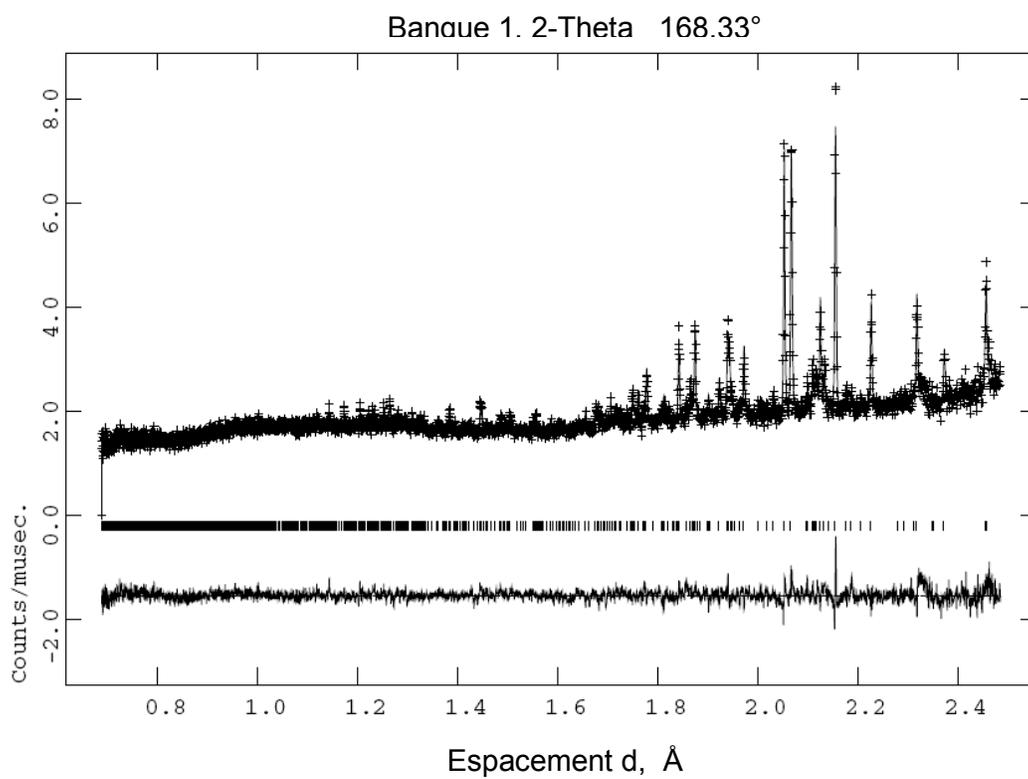


Figure 5 : voir la suite sur la page suivante.

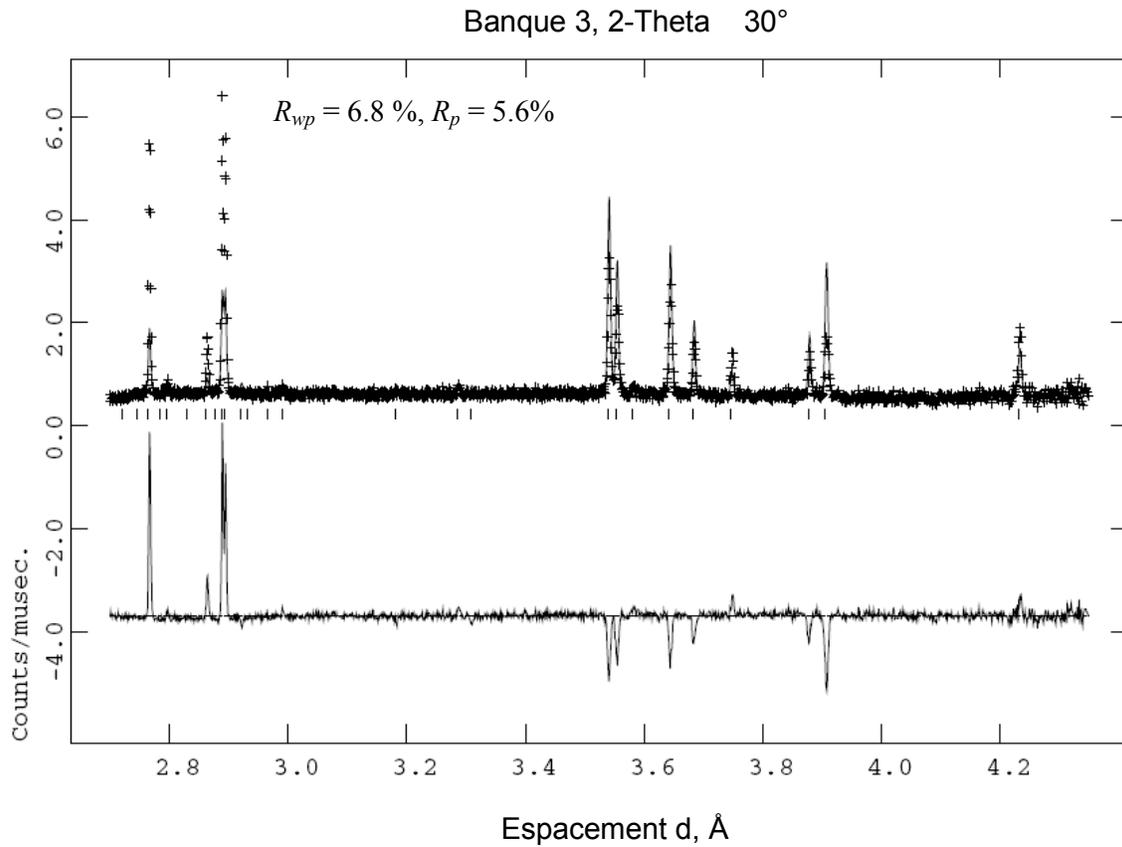


Figure 5 : Tracé final de Rietveld. Les points observés sont indiqués par des croix. Le profil du meilleur fit (tracé en haut) et la différence entre les spectres (tracée en bas) sont en lignes continues. Les bars verticaux indiquent les positions des pics de Bragg. Sur chaque spectre, la position moyenne  $2\theta$  de la banque de détecteur est spécifiée. Les critères de convergence individuels  $R_{wp}$  et  $R_p$  pour chaque spectre sont donnés.

## 7.4 Conclusion

Comme le TCM, le TBM se caractérise aussi par une transition de phase vers 355 K. A la phase haute température du TBM correspond une maille de symétrie monoclinique très voisine de celle du TCM. Néanmoins les modèles de désordre qui accompagnent la transition ordre  $\rightarrow$  désordre dans ces deux composés semblent différents.

## Conclusion générale

Dans le but d'étudier l'influence de la substitution sur la conformation de molécules aromatiques très conjuguées, nous avons étudié une série de styrènes où sur un cycle benzénique est greffé un groupe vinyle qui étend le domaine de conjugaison par électrons  $\pi$ . La simple liaison C—C entre le cycle et le groupe vinyle est très flexible. Nous avons déterminé la structure cristalline de cinq dérivés du  $\beta$ -nitrostyrène en utilisant de la diffraction des rayons X et des neutrons à basse température et aussi à l'ambiante. Ces dérivés de formule chimique générale  $R_1-C_6H_4-CH=C-(R_2, NO_2)$  sont :

- (I)  $R_1 = Me_2N, R_2 = H$  : 4-diméthylamino- $\beta$ -nitrostyrène (DANS)
- (II)  $R_1 = Me_2N, R_2 = C_2H_5$  : 4-diméthylamino- $\beta$ -éthyle- $\beta$ -nitrostyrène (DAENS)
- (III)  $R_1 = Me_2N, R_2 = CH_3$  : 4-diméthylamino- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (DAMNS)
- (IV)  $R_1 = CH_3, R_2 = CH_3$  : 4-méthyle- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (MMNS)
- (V)  $R_1 = CN, R_2 = CH_3$  : 4-cyano- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène (CMNS)

Les trois premiers composés représentent des cas où l'interaction entre le groupe donneur  $Me_2N$  et le groupe accepteur  $NO_2$ , situés sur les deux extrémités de chaque molécule, est la plus importante pour provoquer un transfert de charge électronique renforçant la conjugaison moléculaire. Les deux derniers considèrent le cas où cette interaction est faible ou même opposée.

Nous avons d'abord étudié deux cas extrêmes vis-à-vis de l'effet stérique introduit par la substitution faite sur le carbone C( $\beta$ ) du styrène ( $R_2 = H$  et  $R_2 = C_2H_5$ ) : le DANS et le DAENS. La molécule de DANS est plane avec des longueurs de liaison indiquant un effet « pull-push » qui s'étend jusqu'aux substituants des extrémités en passant par le squelette du styrène. Les molécules s'empilent dans le cristal en dimères espacés de 3.276 (2) Å sous l'effet de l'interaction dipôle-dipôle anti-parallèle ( $\mu = 8$  D). La planéité de la molécule de DAENS est empêchée par l'effet stérique du groupe éthyle et en conséquence, elle se brise au niveau de la liaison C—C flexible du styrène avec une torsion de 21.9 (3)° conduisant à une diminution de la conjugaison du système des électrons  $\pi$ . Cependant, la conjugaison de la molécule de DAENS reste importante tout en gardant des longueurs de liaison proches de celles de DANS.

L'effet stérique provoqué par le groupe  $R_2 = CH_3$  - ayant une taille intermédiaire entre celles de l'atome H et du groupe  $C_2H_5$  - en variant l'interaction de transfert de charge entre les

substituants placés aux extrémités du styrène par le changement du groupe  $R_1$  a été aussi examiné en déterminant les structures cristallines des trois autres composés homologues.

La structure de DAMNS a été établie avec beaucoup plus de détails que celle trouvée avant par Brito *et al.* en utilisant de la diffraction des neutrons jusqu'à 10 K. La structure plane de la molécule de DAMNS a été confirmée et sa conjugaison est comparable avec celle trouvée pour la molécule de DANS. Pour cette raison toutes les deux cristallisent en dimères en suivant des schémas d'empilement très proches mais dans deux systèmes cristallins différents. L'orientation du groupe méthyle  $R_2$  est éclipsée avec la liaison C—H dans le plan de la molécule dirigée vers le groupe  $\text{NO}_2$ .

Les structures cristallines des deux autres dérivés du  $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène avec un groupe méthyle (MMNS) ou un groupe cyano (CMNS) à la place du groupe  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  dans DAMNS ont été résolues par diffraction des rayons X à 100 K. Les deux molécules perdent en partie leur conjugaison en se tordant aussi autour de la liaison C—C flexible du styrène en modifiant plusieurs distances inter-atomiques comparativement à celles de DAMNS ou de DANS. Le MMNS se caractérise spécialement par deux sites non équivalents dans la maille unitaire triclinique (groupe d'espace  $P1$ ,  $Z=2$ ). Les deux sites sont occupés par des molécules tordues différemment. Les groupes 4-méthyle appartenant à chacune des deux molécules ne sont pas gênés de la même façon et adoptent certainement des orientations non identiques. La barrière de rotation du groupe 4-méthyle calculée pour la molécule isolée est faible ( $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ ) et ses angles exocycliques dans le cristal sont égaux dans une molécule et différents sur l'autre, ce résultat mène à prévoir un potentiel de rotation de symétrie d'ordre six pour un groupe 4-méthyle et mixte (trois et six) pour l'autre. L'orientation du groupe  $\beta$ -méthyle (groupe de substitution  $R_2$ ) qui était éclipsée dans le cas de DAMNS, change en suivant le sens de torsion dans les molécules de MMNS et CMNS pour diminuer l'effet stérique. Ce changement a été mis en évidence par un simple affinement «avec contraintes» des positions des atomes d'hydrogène en indiquant que certains traitements automatiques des hydrogènes dans les programmes d'affinement (perhydro ou hydrogens dans CRYSTALS) peuvent mener à des solutions erronées.

Les comparaisons entre les résultats des prédictions théoriques obtenues par les calculs *ab initio* en utilisant les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les structures moléculaires trouvées par les méthodes de diffraction ont montré qu'il y'a un

accord satisfaisant pour les molécules tordue où l'interaction de l'effet stérique emporte sur l'interaction entre les substituants donneur et accepteur à travers le système conjugué. Le cas limite du 4-diméthylamino- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène est prévu tordu par les calculs en désaccord avec la structure expérimentale. Bien que nous avons choisi de conclure que la molécule du 4-diméthylamino- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène est plutôt plane en se basant sur des propriétés cristallographiques et physiques, la question suivante reste encore posée :

La molécule de DAMNS est-elle tordue ou plane ? Ou d'une autre façon à dire : est-ce que la molécule est tordue et c'est le champ du potentiel cristallin qui lui impose la conformation plane dans le cristal ?, ou est-ce que la molécule est plane et c'est la DFT qui ne tient pas bien en compte l'interaction par effet mésomère très forte entre les groupes  $\text{NMe}_2$  (très donneur) et  $\text{NO}_2$  (très accepteur) responsable de la planéité de la molécule ? L'effet mésomère très fort entre ces deux substituants a été prouvé dans d'autres études des propriétés d'optique non linéaire.

La structure cristalline du 4-diméthylamino- $\beta$ -nitrostyrène, qui se caractérise spécialement par un désordre partiel (17%) dû à une rotation du groupe vinyle de  $180^\circ$  autour la liaison flexible C—C, a été tout particulièrement étudiée à 293, 190 et 100 K. Au début, cette structure posait des problèmes de compréhension lors de l'analyse des données à 293 K : plusieurs atomes sont très agités et surtout la double liaison C=C du groupe éthylénique apparaissait anormalement courte avec 1.234 (6) Å au lieu de 1.34 Å, généralement admis. Ceci nous a amené à réétudier la structure de ce produit à 100 K, l'agitation thermique a alors nettement diminuée tout en restant importante pour le groupe  $\text{NO}_2$  et les atomes de la double liaison C=C qui devient égale à 1.318 (4) Å. Ce raccourcissement apparent de la liaison C=C variable en fonction de la température a été expliqué par un désordre partiel similaire à celui déjà connu dans la littérature notamment pour le trans-stilbène et le trans-azobenzène. Nous avons montré que lorsqu'on tient compte de ce désordre dans l'affinement, les trois structures désordonnées résolues aux différentes températures donnent des géométries de la molécule presque identiques avec des longueurs de liaison qui ne présentaient plus d'anomalie apparente. En considérant des résultats simples de cristallographie, nous avons montré aussi que ce désordre est statique et la rotation des molécules dans le cristal ne peut se faire que difficilement. Nous en avons déduit que l'affirmation d'un désordre dynamique pour des structures

similaires se basant simplement sur l'effet de la température sur la longueur inhabituelle d'une ou plusieurs liaisons demande une confirmation plus convaincante.

Les résultats obtenus par les méthodes de diffraction ont été appuyés par des mesures de la RMN en solution et à l'état solide. Des informations structurales intéressantes montrant les effets de la substitution sur les déplacements chimiques des atomes de carbone dans les styrènes ont été déduites. Ces informations sont extraites en comparant les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS du solide entre eux et avec les spectres du liquide. Des différences importantes entre les spectres du liquide et du solide ont été observées, elles confirment la faiblesse de la barrière de torsion interne dans ces composés autour de la liaison simple qui joint le cycle aromatique et le groupe vinyle dans le styrène. Les effets de la substitution sur les géométries moléculaires observées par les RX ou les neutrons, tel que le caractère quinoïdal du cycle aromatique, ont été retrouvés sur les déplacements chimiques des carbones du styrène et on peut même dire que la RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS est plus sensible dans la description géométrique du cycle que les méthodes de diffraction. La confrontation des résultats de mesure RMN CP-MAS aux paramètres RMN calculés par la DFT a aidé à surmonter des difficultés dans l'interprétation des spectres. Les calculs de la DFT ont aussi montré une forte anisotropie de résonance des carbones du styrène, ce résultat a été confirmé en faisant de la spectroscopie RMN sur un monocristal.

La dernière partie de ce travail désirait résoudre la structure cristalline de triméthylbenzènes halogénés à partir de la diffraction des neutrons sur poudre à haute résolution. L'objectif principal était de voir si le tribromomésitylène (TBM) possède la même phase désordonnée haute température (343 K) du trichloromésitylène (TCM), deux composés qui ont des structures isomorphes à 293 K. Bien que ce travail compliqué reste inachevé, nous avons réussi à montrer que le TBM a un changement de phase à  $\sim 355$  K, la maille de la phase haute température est monoclinique comme celle du TCM avec des paramètres très proches mais leurs structures cristallines présentent des modèles de désordre qui semblent différents.

## Références

1. Heilbronner, E. & Bock H. (1970). *J. Quantum Chem.*, 4, 625.
2. Hückel, E., *Zeitschrift für Physik*, 70, 204, (1931); 70, 310 (1931); 76, 628 (1932); 83, 632 (1933).
3. Almenningen, A., Bastiansen, O., Fernholt, L., Cyvin, B. N., Cyvin, S. J. & Samdal, S. (1985). *J. Mol. Struct.* 128, 59-76.
4. Roberston, G. B. (1961). *Nature* 191, 593.
5. Trotter, J. (1961). *Acta Cryst.* 14, 1135.
6. Hargreaves, A., Rizvi, S. H. (1962). *Acta Cryst.* 15, 365.
7. Bree, A. & Edelson, M. (1978). *Chem. Phys. Lett.* 55, 319-322.
8. Cailleau, H., Baudour, J.L. & Zeyen, C. M. E. (1979). *Acta Cryst.* B35, 426-432.
9. Beaudour, J. L. & Sanquer, M. (1983). *Acta Cryst.* B39, 75-84.
10. Cailleau, H. (1986). *Incommensurate Phases in Dielectrics*, Edited by R. Blink & A. P. Levanyuk, Vol. 2, pp. 71-99. Amsterdam: North Holland.
11. Cailleau, H., Messenger, J. C., Moussa, F., Bugaut, F., Zeyen, C. M. E. & Vettier, C. (1986). *Ferroelectrics*, 87, 3-14.
12. Bouwstra, J. A., Schouten, A. & Kroon, J. (1983). *Acta Cryst.* C39, 1121-1123.
13. Bouwstra, J. A., Schouten, A. & Kroon, J. (1984). *Acta Cryst.* C40, 428-431.
14. Traetteberg, M., Hilmo, I., Hagen, K. (1977) *J. Mol. Struct.* 39, 231.
15. Tsuji, T., Takashima, H., Takeuchi, H., Egawa, T. & Konaka, S. (2001) *J. Phys. Chem. A* Vol. 105, 9347-9353.
16. Biswas, N., Umapathy, S. (1997) *J. Phys. Chem. A*, Vol. 101, 5555.

17. Træteberg, M., Frantsen, E. B., Mijlhoff, F. C. & Hoekstra, A. (1975). *J. Mol. Struct.* 26, 57-68.
18. Furuya, K., Kawato, K., Yokoyama H., Sakamoto, A. & Tasumi, M. (2003). *J. Phys. Chem. A* Vol. 107, 8251-8258.
19. Suzuki, T., Mikami, N. & Ito, M. (1986). *J. Phys. Chem.* 90, 6431.
20. Spangler, L., van Zee, R. & Zwier, T. S. (1987). *J. Phys. Chem.* 91, 2782.
21. Chiang, W. Y. & Laane, J. (1994). *J. Chem. Phys.* 100, 8755.
22. Ito, M. (1987). *J. Phys. Chem.* 91, 517-526.
23. Murakami, J., Ito, M. & Kaya, K. (1981). *J. Chem. Phys.* 74, 6505.
24. Murakami, J., Okuyama, K. & Ito, M. (1982). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55, 3422.
25. Oudar, J. L. (1977). *J. Chem. Phys.* Vol. 67, 446-457.
26. Zyss, J. (1979). *J. Chem. Phys.* 71(2), 909-916.
27. Duclic, A., Flytzanis, C., Tang, C. L., Pépin, D., Fétizon, M. & Hoppilliard Y. (1981). *J. Chem. Phys.* 74(3), 1559-1563.
28. Cheng, L. T., Tam, W., Stevenson, S. H., Meredith, G. R., Rikken, G. & Marder, S. R. (1991). *J. Phys. Chem.* 95, 10631-10643.
29. Cheng, L. T., Tam, W., Marder, S. R., Stiegman, A. E., Rikken, G. & Spangler C. W. (1991). *J. Phys. Chem.* 95, 10643-10652.
30. Keshari, V., Karna, S. P. & Prasad, P. N. (1993). *J. Phys. Chem.* 97, 3525-3529.
31. Petro, A. J. & Smyth, C. P. (1957). *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 6142-6147.
32. Caminati, W., Vogelsanger, B. & Bauder, A. (1988). *J. Mol. Spectrosc.* 128, 384-398.
33. Vasil'eva V.N., Perekalin, V.V. & Vasil'ev, V.G. (1961). *Akad. Nauk. SSSR.* 141, 620-3.

34. Brian, P. W., Grove, J. F. & McGowan, J. C. (1946). *Nature* 158, 876.
35. McGowan, J. C., Brian, P. W. & Hemming, H. G. (1948). *Ann. Appl. Biol.* 35, 25.
36. Milhazes, N., Calheiros, R., Marques, M. P., Garrido, I., Cordiero, M. N., Rodrigues, C., Quinteira, S., Novais, C., Peixe, L. & Borges, F. (2006). *Bioorg. Med. Chem.* 14(12), 4078-88.
37. Kim, J. H., Kim, J. H., Lee, G. E., Lee, J. E. & Chung, I. K. (2003). *Mol. Pharmacol.* 63, 1117-1124.
38. Brito, I., Manriquez, V., Reyes-Parada, M. I., Cassels, B. K. & Rodriguez, M. I. (1991). *Bol. Soc. Chil. Quim.* 36, 95-99.
39. Boys, D., Manriquez, V. & Cassels, B. K. (1993). *Acta Cryst.* C49, 387-388.
40. Granadino-Roldán, J. M., Fernández-Gómez, M., Navarro, A. & Jayasooriya, U. A. (2003). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 1760-1768.
41. Granadino-Roldán, J. M., Fernández-Gómez, M., Navarro, A., Peña Ruiz, T. & Jayasooriya, U. A. (2004). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 1133-1143.
42. Granadino-Roldán, J. M., Fernández-Gómez, M. & Navarro, A. (2003). *Phys. Chem. Lett.* 372, 255-262.
43. Granadino-Roldán, J. M., Fernández-Gómez, M., Navarro, A., Jayasooriya, U. A., Mosteo, R. G. & Escribano, R. M. (2006). *J. Mol. Struct.* 789, 118-127.
44. Carreira, L. A. & Towns, T. G. (1977). *J. Mol. Struct.* 37(1), 85-92.
45. Hollas, J. M. & Ridley, T. (1980). *Chem. Phys. Lett.* 75(1), 94-98.
46. Caminati, W., Vogelsanger, B. & Bauder, A. (1988). *J. Mol. Spectrosc.* 128, 384-398.
47. Hollas, J. M. & Taday, P. F. (1990). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86(1), 217-218.
48. Clavijo, R. E., Araya-Maturana, R., Cassels, B. K. & Weiss-López, B. (1994). *Spectrochimica Acta* 50A, No. 12, 2105-2115.

49. Cho, B. R., Je, T. T., Kim, H. S., Jeon, S. J., Song, O. K. & Wang, C. H. (1996). Bull. Korean Chem. Soc. 17, 693-695.
50. Reynolds, W. F., Gomes, A., Mason, A., MacIntyre, D. W., Maunder, R. G., Ates, T., Wong, H. E., Hamer, G. K. & Peat, I.R. (1983). Can. J. Chem. 61, 2367.
51. Reynolds, W. F., Gomes, A., Mason, A., MacIntyre, D. W., Ates, T., Hamer, G. K. & Peat, I.R. (1983). Can. J. Chem. 61, 2376.
52. Reynolds, W. F., Dais, P., MacIntyre, D. W., Hamer, G. K. & Peat, I.R. (1981). J. Mag. Res. 43, 81.
53. Happer, D. A. R. & Steenson, B. E. (1988). J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 19-24.
54. Morales, R. G. E. & Manuel, A. L. (1999). Spectrochimica Acta A55, 1439-1443.
55. Pines, A., Gibby, M. G. & Waugh, J. S. (1973). J. Chem. Phys. 59, 569.
56. Andrew, E. R. (1971). Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 8, 1.
57. Møller, C. & Plesset, M. S. (1934). Phys. Rev. 46, 618.
58. L. Landau and E. Lifchitz. *Mécanique quantique*. Éditions MIR, Moscou, 1966.
59. R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functionnal Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publications, 1989.
60. P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. A*, 136(3):B864-B871, 1964.
61. W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, 140(4):A1133-A1138, 1965.
62. E.R. Davidson and D. Feller. Basis set selection for molecular calculations. *Chem. Rev.*, 86(4):681-696, 1986.
63. Shavitt. The history and evolution of Gaussian basis sets. *Israël J. Chem.*, 33:357, 1993.
- 64.
65. Sheldric, G. M. (2002). SADABS. Version 2.03. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
66. Prince, E. (1982). *Mathematical Techniques in Crystallography and Material Science*. New York: Springer-Verlag.

67. Bruker (2001). SMART (Version 5.625) and SAINT (Version 6.02a). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
68. Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. & Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.* 27, 435.
69. Betteridge, P. W., Carruthers, J. R., Cooper, R. I., Prout, K. & Watkin, D. J. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 1487.
70. Watkin, D. J., Prout, C. K. & Pearce, L. J. (1996). CAMERON. Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, England.
71. Brown, C. J. (1966a). *Acta Cryst.* 21, 146-152.  
Brown, C. J. (1966b). *Acta Cryst.* 21, 153-158.
72. Finder, C. J., Newton, M. J. & Allinger, N. L. (1974). *Acta Cryst.* B30, 411-415.
73. Bernstein, J. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1268-1271.
74. Gaussian 03, Revision B.04,  
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,  
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,  
K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,  
V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,  
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,  
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,  
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,  
C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev,  
A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala,  
K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,  
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,  
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,  
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,  
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,  
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,  
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,  
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,  
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
75. Becke, A. D. (1988). *Phys. Rev. A* 38, 3098.
76. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. (1988). *Phys. Rev. B* 37, 785.
77. Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H. & Preuss, H. (1989). *Chem. Phys. Lett.* 157, 200.
78. Adamo, C. & Barone, V. (1997). *Chem. Phys. Lett.* 274, 242.
79. K. Burke, J. P. Pedrew, & Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale and M. P. Das. (Plenum 1998).
80. Pedrew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. & Fiolhais, C. (1992). *Phys. Rev. B* 46.

81. Pedrew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. & Fiolhais, C. (1993). *Phys. Rev. B* 48.
82. Pedrew, J. P., Burke, K. & Wang, Y. (1996). *Phys. Rev. B* 54, 16533.
83. Nonius (2000). COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
84. Duisenberg, A. M. J., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). *J. Appl. Cryst.* 33, 893-898.
85. Duisenberg, A. M. J., Kron-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 220-229.
86. Glaser, R., Dendi, L.R., Knotts, N. & Barnes C. L. (2003). *Crystal Growth & Design*, Vol. 3, No. 3, 291-300.
87. Schmitt, M., Ratzler, C., Jacoby, C. & Meerts, W. L. (2005). *J. Molec. Struct.* 742, 123-130.
88. Biswas, P., Panja, S. S., Manogaran, S. & Chakraborty, T. (2005). *J. Phys. Chem. A* 109, 3225-3234.
89. Sinha, R. K., Pradhan, B., Singh, B. P., Kundu, T., Biswas, P. & Chakraborty, T. (2006). *J. Chem. Phys.* 124, 144316.
90. Yan, S. & Spangler, L. H. (1992). *J. Chem. Phys.* 96, 4106.
91. Yan, S. & Spangler, L. H. (1995). *J. Chem. Phys.* 99, 3047.
92. Lu, K. T., Weinhold, F. & Weisshaar, J. C. (1995). *J. Chem. Phys.* 102, 6787.
93. Baudour, J. L., Delugeard, Y. & Cailleau, H. (1976). *Acta Cryst.* B32, 150.
94. Vasil'eva V.N., Perekalin, V.V. & Vasil'ev, V.G. (1961). *Akad. Nauk. SSSR.* 141, 2175-8.
95. Jaffé, H. H. & Orchin, M. (1960). *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1078.
96. Braude, E. A. & Sondheimer, F. (1955). *J. Chem. Soc.* 3754.
97. Brown, J.C. (1966a). *Acta Cryst.* 21, 146-152.
98. Brown, J.C. (1966b). *Acta Cryst.* 21, 153-158.
99. Finder, C. J., Newton, M. G. & Allinger, N. L. (1974). *Acta Cryst.* B30, 411-415.
100. Bernstein, J. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1268-1271.
101. Junck, S. J., Fronczek, F. R. & Gandour, R. D. (1984). *Acta Cryst.* C40, 1873-1875.
102. Tirado-Rives, J., Fronczek, F. R. & Gandour, R. D. (1985). *Acta Cryst.* C41, 1327-1329.
103. Bruce, M. I., Snow, M. R. & Tiekink, R. T. (1987). *Acta Cryst.* C43, 1640-1641.

104. Ogawa, K., Sano, T., Yoshimura, S., Takeuchi, Y. & Toriumi, K. (1992). *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1041-1051.
105. Harada, J., Ogawa, K. & Tomoda, S. (1997). *Acta Cryst.* B53, 662-672.
106. Yasuda, N., Uekusa, H. & Ohashi, Y. (2000). *Acta Cryst.* C56, 1364-1366.
107. Harada, J. & Ogawa, K. (2004). *J. Am. Chem. Soc.* 126, 3539-3544.
108. Yasuda, N., Uekusa, H. & Ohashi, Y. (2003). *J. Mol. Struct.* 647, 217-222.
109. Bernstein, J., Bar, I. & Christensen, A. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1609-1611.
110. Bar, I. & Bernstein, J. (1982). *Acta Cryst.* B38, 121-125.
111. Bar, I. & Bernstein, J. (1983). *Acta Cryst.* B39, 266-272.
112. Bar, I. & Bernstein, J. (1987). *Tetrahedron*, 43, 1299-1305.
113. Harada, J., Harakawa, M. & Ogawa, K. (2004). *Acta Cryst.* B60, 578-588.
114. Harada, J., Harakawa, M. & Ogawa, K. (2004). *Acta Cryst.* B60, 589-597.
115. Hamdellou, L., Hernandez, O. & Meinnel, J. (2006). *Acta Cryst.* C62, o557-o560.
116. Bernstein, J. & Mirsky, K. (1978). *Acta Cryst.* A34, 161-164.
117. Schmidt-Rohr K. & Spiess H. W. (1994). *Multidimensional Solide-state NMR and Polymers*, Academic Press.
118. Lauterbur, P.C. (1958). *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 70, 841.
119. Lauterbur, P.C. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1846.
120. Lauterbur, P.C. (1961). *Tetrahedron Lett.* p. 274.
121. Spiess, H. & Schneider, W.G. (1961). *J. Chem. Phys.* 35, 731.
122. Dhami, K. S. & Stothers, J. B. (1965). *Can. J. Chem.* 43, 498.
123. Nash, C. P. & Maciel, G. E. (1964). *J. Phys. Chem.* 68, 832.
124. Wehrli, F. W., Wan de Haan, J. , Keulemans, A. I. M., Exner, O. & Simon, W. (1969). *Helv. Chem. Acta* 52, 103.
125. Stothers, J. B. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*; Academic : New York, 1972.
126. Dhami, K. S., & Stothers, J. B. (1965). *Can. J. Chem.* 43, 510.
127. Savitsky, G. B., Ellis, P. D., Namikawa, K. & Maciel, G. E. (1968). *J. Chem. Phys.* 49, 2395.
128. Marr, D. H. and Stothers, J. B. (1965). *Ibid.* 43, 596.
129. F.W. Wehrli and T. Wirthin, *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*. Heyden, London. (1976), p. 46.
130. Opella, S. J., Frey, M. H. & Cross, T. A. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5856.

131. Groombridge, C. L., Harris, R. K., Packer, K. J., Say, B. J. & Tanner, S. F. (1980). *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 4, 174.
132. Frey, M. H. & Opella, S. J. (1980). *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 11, 474.
133. Harris, R. K. & Olivieri, A. C. (1992). *Progr. nucl. magn. reson. Spectrosc.* 24, 435.
134. Naito, A., Ganapathy, S. & McDowell, C. A. (1981). *J. Chem. Phys.* 74(10), 5393-5397.
135. Olivieri, A. C., Frydman, L. & Diaz, L. (1987). *J. Magn. Reson.* 75, 50.
136. Davies, N. A., Harris, R. K. & Olivieri, A. C. (1996). *Mol. Phys.* 87, 669-677.
137. Njus, J. M. (2006). *Solide State Nuclear Magnetic Resonance* 29, 283-293.
138. Aliev, A. E., Harris, K. D. M., and Champkin, P. H. (2005). *J. Phys. Chem. B*, 109, 49, 23342 – 23350.
139. Tazi, M., Meinnel, J., Nusimovici, M., Tonnard, F. & Carrié, R. (1995). *Acta Cryst. B*51, 838.
140. Meinnel, J., Mani, M., Cousson, A., Boudjada, F., Paulus, W., & Johnson, M. (2000). *Chem. Phys.* 261, 165-187.
141. Boudjada, A., Hernandez, O., Meinnel, J., Mani, M., & Paulus, W. (2001). *Acta Cryst. C*57, 1106.
142. Boudjada, A., Meinnel, J.J, Boucekine, A., Hernandez, J. O. & Fernández-Diaz, M.T. (2002). *J. Chem. Phys.* 117(22), 10173.
143. M. Tazi, Thèse de Docteur de l'Université de Rennes I, 1990.
144. Hernandez, O., Knight, K. S., Van Beeck, W., Boucekine, A., Boudjada, A., Paulus, W. & Meinnel, J. (2006). *J. Mol. Struct.* 791, 41-52.
145. Brockway, L. O. & Robertson, J. M. (1939). *J. Chem. Soc.* 1324.
146. Chaplot, S. L., McIntyre, G. J., Mierzejewski, A. & Pawley, G. S. (1981). *Acta Cryst. B*37, 1896.
147. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, in : R. Delhez, E. J. Mittenmeijer (Eds.), *Material Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, 2000, pp. 118-123.
148. A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* 24, (1991), 987.
149. A. C. Larson, B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2000.
150. Happer, D. A. R & Steenson, B. E. (1988). *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 19-24.
151. Morales, R. G.E & Leiva, M. A. (1999). *Spectrochimica Acta A* 55, 1439-1443.

## Résumé

Ce travail a pour but, l'étude de l'influence de la substitution sur la conformation de molécules aromatiques. Il traite une série de styrènes où sur un cycle benzénique est greffé un groupe vinyle qui étend le domaine de conjugaison par électrons  $\pi$ . La liaison simple C—C entre le cycle et le groupe vinyle est très flexible. Par diffraction des rayons X à 293 et 100 K, nous avons montré pour une série de styrènes substitués en para sur le cycle et par un groupe nitro en  $\beta$  sur le vinyle que leur structure n'est pas plane et que les prévisions des calculs théoriques par DFT sont en accord fort satisfaisant. Mais deux cas anormaux sont rencontrés : 1) Le 4-diméthylamino- $\beta$ -nitrostyrène où existe un désordre partiel dû à une rotation du groupe vinyle de  $180^\circ$  autour de la liaison flexible C—C. 2) Le cas de la molécule du 4-diméthylamino- $\beta$ -méthyle- $\beta$ -nitrostyrène prévue tordue par les calculs est en désaccord avec la structure expérimentale. Pour établir de façon incontestable la planéité de cette molécule ainsi que la position des hydrogènes des méthyles nous avons utilisé en plus des données de rayons X, les résultats de la diffraction des neutrons à 293, 100 et 10 K.

Pour confirmer les observations concernant des différences dans les longueurs des liaisons entre carbones aromatiques ou carbones des groupes substituants et la planéité des molécules étudiées, nous avons fait une série de mesures de RMN du carbone 13 en solution et à l'état solide sur poudre par les techniques CP-MAS. La confrontation des résultats de la RMN du solide avec ceux des calculs a montré qu'il y'a un accord satisfaisant et a permis de soutenir des conclusions déduites des méthodes de diffraction.

**Mots Clés :** Styrènes, Substitution, Donneur, Accepteur, Méthyle, Conjugaison moléculaire, Effet stérique, Diffraction des rayons X et des neutrons, Résonance magnétique nucléaire, Théorie de la fonctionnelle de la densité.

## ملخص

يدرس هذا البحث تأثير طريقة التعويض الكيميائية على الشكل البنوي لجزيئات أروماتية. فهو يتناول جملة من جزيئات أستيران التي نحصل عليها بإضافة مجموعة فينيل فوق حلقة البنزين بهدف تمديد الاقتران لجملة الإلكترونات  $\pi$ . الرابطة البسيطة C-C بين الحلقة ومجموعة الفينيل هي رابطة طيعة. باستعمال انعراج أشعة X عند 273 و 100 درجة كلفن بينا أن جملة من جزيئات ستيران المعوضة على الموقع بارا من الحلقة بمجموعة كيميائية آخذة أو مجموعة مانحة وفوق الكربون بيتا ( $\beta$ ) للفينيل بمجموعة نيترو ( $\text{NO}_2$ ) تملك بنية غير مستوية وتوافق توقعات الحسابات النظرية المتحصل عليها باستعمال طرق نظرية تابع الكثافة الإلكترونية (DFT). لكن وجدنا حالتين غير عاديتين:

1 - جزيئة 4 - ديميتيل أمينو -  $\beta$  - نيترو ستيران تملك بنية بلورية غير مرتبة نتيجة دوران الجزء فينيل بـ 180 درجة حول الرابطة البسيطة.

2 - حالة جزيئة 4 - ديميتيل أمينو -  $\beta$  - ميتيل -  $\beta$  - نيترو ستيران التي تتوقع الحسابات النظرية أن لها بنية مفتولة (غير مستوية) وهي نتيجة غير متوافقة مع البنية التي تحصلنا عليها عن طريق التجربة. لتعيين البنية المستوية لهذه الجزيئة بصفة قطعية وأيضاً مواقع ذرات الهيدروجين المتواجدة في مجموعات الميثيل قمنا، زيادة على انعراج الأشعة X، بإجراء تجارب تستعمل انعراج النيوترونات عند 293 و 100 و 10 درجة كلفن.

لتأكيد النتائج المتحصل عليها والخاصة بالاختلافات التي تمت مشاهدتها، سواء بالنسبة لطول الروابط الكيميائية أو استواء الجزيئات المدروسة، قمنا بإجراء سلسلة من القياسات باستعمال خاصية الرنين المغناطيسي النووي (RMN) لذرات الكربون 13 في حالة المحلول أو فوق مسحوق صلب باستعمال تقنيات (CP-MAS). مقارنة نتائج RMN في الحالة الصلبة مع النتائج التي تحصلنا عليها من الحسابات النظرية تظهر أن هنالك شبه توافق بينهما وسمحت بتثبيت النتائج المستخلصة باستعمال طرق الإنعراج.

### كلمات مفتاحية :

ستيران، تعويض، مجموعة آخذة، مجموعة مانحة، ميتيل، الأقران الجزيئي، ظاهرة التزاحم، انعراج الأشعة x و النيوترونات، الرنين المغناطيسي النووي، نظرية تابع الكثافة الإلكترونية.

## Abstract

The purpose of this work is the study of the influence of substitution on the conformation of aromatic molecules. It treats a series of styrenes where on the benzene cycle is grafted a vinyl group which extends the field of conjugation by  $\pi$  electrons. The simple bond C—C between the cycle and the vinyl group is much flexible. By diffraction of x-rays at 293 and 100 K, we showed for a series of styrene substituted in para positions on the cycle and by a group nitro in  $\beta$  of the vinyl that the structures are not planar and for which the results of theoretical calculations by DFT are in satisfactory agreement. But two abnormal cases are encountered:

1) the 4-diméthylamino-  $\beta$ -nitrostyrene where exists a partial disorder due to a rotation of the vinyl group by  $180^\circ$  around the flexible bond C—C.

2) The twisted conformation of the 4-diméthylamino- $\beta$ -methyl- $\beta$ -nitrostyrene envisaged by calculations is in disagreement with the experimental structure. To establish in an undeniable way the planarity of this molecule as well as the positions of methyl hydrogen's, we used in addition to the data of x-rays, the results of neutrons diffraction at 293, 100 and 10 K.

To confirm the differences observed between the  $C_{ar}-C_{ar}$  aromatic distances or between carbons of the substituent groups and the planarity of the studied molecules, we made a series of measurements of NMR carbon 13 in solution and in solid state on powder using CP-MAS techniques. The confrontation of solid NMR results with those calculated by DFT showed that it y' has a satisfying agreement and made it possible to support conclusions deduced from diffraction methods.

**Key Words** : Styrenes, Substitution, Donor, Acceptor, Methyl, Molecular conjugation, Steric effect, X rays and Neutrons diffraction, Nuclear Magnetic Resonance, Density Functional Theory.