

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

UNIVERSITE FRERES MENTOURI - CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : .....

Série : .....

THESE

*PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE EN PHYSIQUE*

*SPECIALITE*

*CRISTALLOGRAPHIE*

THEME

*Conformation moléculaire, structure cristalline,  
Spectroscopie, des produits polycycliques benzéniques  
organoséléniés*

PAR

*HAZEM BOURAOU*

Soutenue le : 26 / 05 / 2016

*Devant le jury*

<i>Président</i>	<i>O. HALIMI</i>	<i>Prof.</i>	<i>Univ. frères Mentouri Constantine</i>
<i>Rapporteur</i>	<i>A. BOUDJADA</i>	<i>Prof.</i>	<i>Univ. frères Mentouri Constantine</i>
<i>Examineurs</i>	<i>T. BENLECHEHEB</i>	<i>M. C. A.</i>	<i>Univ. A. LaghrourKhenchla</i>
	<i>A. BOUBERTAKH</i>	<i>Prof.</i>	<i>Univ. frères Mentouri Constantine</i>
	<i>M. ZAABAT</i>	<i>Prof.</i>	<i>Univ. L. Ben Mhidi Oum El Bouaghi</i>
	<i>K.BELAKROUM</i>	<i>M. C. A.</i>	<i>Univ. K.Merbah Ouargla</i>

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Cristallographie à l'Université *frères* Mentouri – Constantine sous la direction de Monsieur ALI. BOUDJADA.

*Tout d'abord et avant tout, je vous remercie mon Dieu de m'avoir donné l'honneur et l'occasion, et aussi la force et la patience pour réaliser ce travail.*

Je tiens tout d'abord à exprimer mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur **ALI. BOUDJADA** professeur à l'université *frères* Mentouri – Constantine, qui m'a encadrée et pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués durant toute la période de réalisation de mon sujet de thèse. C'est grâce à son aide permanente, ses encouragements et sa disponibilité et ses qualités humaines que ce travail a été mené à bien.

Nous remercions vivement monsieur **J. MEINNEL** Professeur émirite à l'Université de Rennes 1 de sa contribution dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à madame **H. stoeckli-Evans** Professeur émirite à l'Université de Neuchatel (Switzerland) pour l'aide qui m'apportée dans ce travail.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés aux Professeurs **A. BOUBERTAKH**, **M. ZAABAT** et aux Docteurs **T. BENLECHEHEB**, **K. BELAKROUM** pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse, et au Professeur **O. Halimi** pour avoir accepté de présider le jury.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur **M. YOUCEF** maître de conférences de l'université frère Mentouri-constantine pour la synthèse des cinq produits.

Je souhaite remercier notre group de recherche de laboratoire de cristallographie de departement de physique de l'université de frères mentouri - constantine **N. HAMDOUNI**, **M. MEDJANI**, **W. BRIHI**, **M. L. MEDJROUBI**, **F. SAIDI** pour l'aide qui m'ont apporté au cours de ce travail.

Un chaleureux remerciement est destiné à toute ma famille, en particulier mes chers parents, mes frères, pour leurs encouragements et patience.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, en particulier **A. HEMIMES** et **M. BOUNEMER** pour son aide précieuse.

*Toute notre connaissance n'est rien d'autre que le savoir d'un écolier, peut être avec les jours nous saurions un peu plus, mais la réalité fondamentale des choses, celle-là nous la connaissons jamais, jamais.*

*Albert Einstein*

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	8
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	12
<b>Chapitre I:Aperçu sur les méthodes expérimentales (Raman et infrarouge) et les méthodes théoriques à partir de la mécanique quantique (DFT)</b> .....	13
I.1. La diffraction de rayons X (DRX): .....	14
I.1.1. Propriétés des rayons X .....	14
I.1.2. Diffraction des rayons X par un cristal.....	14
I.1.3. Détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	15
I.1.4. Affinement de la structure.....	15
I.1.5. Support informatique.....	16
I.2. la spectroscopie Infrarouge et Raman pour déterminer les modes de vibration.....	17
I.2.1. spectroscopie d'absorption Infrarouge et de diffusion Raman .....	18
I.2.1.1. spectroscopie Raman.....	19
I.2.2. spectroscopie infrarouge .....	21
I.3. Quelques rappels sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	22
I.3.1. la méthode de Hartree-Fock .....	22
I.3.2. Equation de Schrödinger .....	22
I.3.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	23
I.3.2.2. Approximation orbitale .....	24
I.3.2.3. Approximation relativiste .....	24
I.3.3. la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	24
I.3.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	24
a- Premier théorème .....	24
b- Second théorème .....	25
I.3.3.2. Les équations de Kohn-Sham .....	25
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	27
<b>Chapitre II:Rappels bibliographiques sur des études des composés différents polycycliques, benzéniques, organosélénés</b> .....	29
II. Introduction .....	30
II.1. Rappel sur quelques molécules poly cycliques organosélénés benzéniques .....	31

II.1.1. Structure de Bis(4-nitrophenyl) selenide C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Se.....	31
II.1.2. 5,5'-Selenobis(2-hydroxybenzaldehyde) C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Se.....	32
II.1. 3. Bis(2,6-dichlorobenzyl)selane C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> Se.....	33
II.1. 4.bis(2-aminophenyl) diselenide.....	34
II.1. 5.Structure et caractérisation de la série des produits aryl selenoacetates Se-mesityl ethaneselenoate.....	35
II.1. 5.1. Se-mesityl ethaneselenoate, C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> OSe .....	35
II.1. 5.2 Se-4-(dimethylamino)phenyl ethaneselenoate .....	36
II.1.5.3. Se-anthracen-9-ylethaneselenoate .....	37
II.1. 5.4. Se-(40-cyanobiphenyl-4-yl) ethaneselenoate .....	39
II.2. Rappel sur quelques molécules polycycliques benzéniques .....	40
II.2.1. 4,4'-dihydroxydiphenyl ether et 4,4'-oxybis(1-methoxybenzene) .....	40
II.2.2 4,4'-dibromodiphenyl ether.....	40
II.2.3. 2,2-4,4-tetrabromodiphenyl ether .....	41
II.2. 4. 4-Nitro-2-phenoxyaniline.....	42
II.2. 5. 2,4-Dibromophenyl 2,6-dibromophenyl ether.....	43
II.2.6. 4-Bromophenyl 2,6-dibromophenyl ether.....	43
II.2.7. 4-Bromophenyl 2,4-dibromophenyl ether.....	44
II.3.Rappel sur quelques molécules polycycliques de type chalcone .....	44
II.3.1. Chalcone :(E)-1-([1,10-biphenyl]-4-yl)-3-(3-nitrophenyl)prop-2-en-1-one.....	44
II.3.2.Chalcone:(E)-1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-3-(3-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one.....	45
BIBLIOGRAPHIE.....	45

**Chapitre III: Structure des produits polycycliques benzéniques organosélénés à partir de la diffraction du rayon x à la température ambiante (293k).....**

III. 1. Introduction .....	48
III.2. Détermination de la structure cristalline du Bis(4-acetylphenyl) selenide (R=CH <sub>3</sub> ) à 293K par la diffraction des rayons X.....	49
III.2.1. synthèse et la purification du Bis(4-acetylphenyl) selenide .....	49
III.2.2. Détermination de la structure du Bis(4-acetylphenyl) selenide à 293 K .....	50
III.2.3. Détermination et affinement de la structure.....	52
III.2.4. Description et discussion de la structure cristalline.....	52



III.3. Détermination de la structure cristalline du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide ou 1,10-[selenediylbis(4,1-phenylene)]bis(2-chloroethan-1-one) à 293K par la diffraction des rayons X.....	66
III.3.1. synthèse et la purification du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide .....	66
III.3.2. Détermination de la structure du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide à 293 K.....	67
III.3.3. Détermination et affinement de la structure.....	69
III.3.4. Description et discussion de la structure cristalline.....	70
III.4. Détermination de la structure cristalline du CHALCONE à 293K par la diffraction des rayons X.....	84
III. 4. 1. Synthèse et la purification du CHALCONE.....	84
III.4.2. Collecte des intensités.....	84
III.4.3. Détermination et affinement de la structure.....	87
III.4.4. Description et discussion de la structure cristalline.....	88
III.5. Détermination de la structure cristalline du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde à 293K par la diffraction des rayons X.....	105
III.5.1. Synthèse et la purification du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde.....	105
III.5.2. Collecte des intensités.....	105
III.5.3. Détermination et affinement de la structure.....	107
III.5.4. Description et discussion de la structure cristalline.....	108
III.6. Conclusion .....	122
BIBLIOGRAPHIE.....	125
<b>Chapitre IV: Conformation moléculaire des produits polycycliques benzéniques organosélénés à partir de la DFT.....</b>	<b>126</b>
IV.1. Introduction .....	127
IV.2. Conformation moléculaire du Bis(4-acetylphenyl) selenide à partir de la DFT comparée avec l'expérience (DRX).....	127
IV .2.1. Conformation moléculaire du Bis(4-acetylphenyl) selenide à partir de méthode des calculs de hatree-Fock (HF) comparée avec l'expérience (DRX) .....	132

IV.3.. Description de la conformation moléculaire du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide obtenue à partir de la DFT comparée avec les résultats expérimentaux (DRX).....	138
IV.4. Conformation moléculaire du chalcone par(DFT) comparée avec l'expérience.....	143
IV.5. Description de la conformation moléculaire du 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde obtenue à partir de la DFT comparée avec l'expérience (DRX) .....	148
IV.6.. Description de la conformation moléculaire du 3,5-dimethoxybenzaldehyde obtenue à partir de la DFT .....	154
IV.7.Conclusion.....	158
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>159</b>
<b>Chapitre V:Etude spectroscopiques des produits benzéniques.....</b>	<b>160</b>
V.1.Introduction .....	161
V.2. Dispositif expérimental utilisé.....	161
V.3. Assignement des modes de vibrations .....	162
V.4. définitions des modes de vibrations .....	163
V.4. 1. Vibrations de liaison Car-H .....	163
V.4. 2.Vibrations du Cycle benzénique.....	163
V.4. 3.Vibrations de liaison C=O.....	164
V.4. 4.Vibrations de groupement méthyle CH <sub>3</sub> .....	164
V.4. 5.Vibrations de groupement méthylène CH <sub>2</sub> .....	164
V.4. 6.Vibrations de la liaison C-Cl.....	165
V.4. 7.Vibrations de liaison C–Se.....	165
V.4. 8.définitions des mouvements de vibrations des molécules (dans les tableaux).....	165
V.5. La spectroscopie infrarouge et Raman et Modes internes de vibration calculés à partir de la DFT du Bis(4-acetylphenyl)selenide.....	166
V.5. 1.Attribution des modes de Vibrations du Bis(4-acetylphenyl)selenide.....	166
V.5. 1. 1. Vibrations de liaison Car-H .....	166
V.5. 1. 2.Vibrations du Cycle benzénique.....	167
V.5. 1. 3. Vibrations de liaison C=O.....	167
V.5. 1. 4.Vibrations de liaison C–Se.....	167
V.5. 1. 5.Vibrations de groupement méthyle CH <sub>3</sub> .....	167
V.6. La spectroscopie infrarouge et Raman et Modes internes de vibration calculés à	

partir de la DFT du bis(4-chloroacetylphenyl) selenide.....	178
V.6. 1. Attribution des modes de Vibrations du bis(4-chloroacetylphenyl) selenide.....	178
V.6. 1. 1. Vibrations de liaison Car-H .....	178
V.6. 1. 2.Vibrations du Cycle benzénique.....	179
V.6. 1. 3. Vibrations de liaison C=O.....	179
V.6. 1. 4.Vibrations de groupement méthylène CH <sub>2</sub> .....	179
V.6. 1. 5.Vibrations de la liaison C-Cl.....	179
V.7. La spectroscopie infrarouge et Modes internes de vibration calculés à partir de la DFT du chalcone.....	189
V.7. 1. Attribution des modes de Vibrations du bis(4-chloroacetylphenyl) selenide.....	192
V.7. 1. 1. Vibrations de liaison C-H .....	192
V.7. 1. 2.Vibrations du Cycle benzénique.....	193
V.7. 1. 3. Vibrations de liaison C=O.....	193
V.7. 1. 4. Vibrations de liaison car-se.....	193
V.7. 1. 5. Vibrations de liaison Car-Cl.....	193
V.8. La spectroscopie infrarouge et Raman et Modes internes de vibration calculés à partir de la DFT avec B3LYP [6-311G(d)]du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> .....	198
V.8.1. Attribution des modes de Vibrations du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde.....	198
V.8.1.1. Vibrations de liaison Car-H .....	198
V.8.1.2.Vibrations du Cycle benzénique.....	199
V.8.1.3.Vibrations de liaison C=O.....	199
V.8.1.4.Vibrations de groupement méthyle CH <sub>3</sub> .....	199
V.9. La spectroscopie infrarouge et Raman et Modes internes de vibration calculés par la DFT avec B3LYP [6-311++G(d,p)] du 3.5-dimethoxybenzaldehyde C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> .....	206
V.9.1. Attribution des modes de Vibrations du 3.5-dimethoxybenzaldehyde.....	206
V.9.1.1.Vibrations de liaison Car-H.....	206
V.9.1.2.Vibrations du Cycle benzénique.....	207
V.9.1.3.Vibrations de liaison C=O.....	207
V.9.1.4.Vibrations de groupement méthyle CH <sub>3</sub> .....	207
V.10. Conclusion.....	213
BIBLIOGRAPHIE.....	214
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>215</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Le présent travail fait partie d'une recherche du groupe du laboratoire de cristallographie de l'université de frères mentouri en collaboration avec le groupe de recherche dirigé par le Professeur Jean Meinnel de l'université de Rennes1 sur "le solide moléculaire". Notre travail est orienté vers l'étude à l'état cristallin des produits polycyclique benzéniques organoséléniés substitués par des halogènes et des méthyles. Un bref rappel sera entrepris d'abord sur les produits organoséléniés et le benzène.

### **I. Les Composés organoséléniés :**

- Les Composés organoséléniés sont des composés caractérisés par la liaison C-Se-C, Ils ont des propriétés similaires mais pas identiques à celles de leurs analogues soufrés.

- le premier composé organosélénié, le diéthylsélénium, fût préparé par Löwig Siemens en 1836[1]. Ces composés organoséléniés se sont révélés avoir des propriétés biologiques fort intéressantes telles qu'antioxydantes [2], anti-inflammatoires[3], et anticancéreuses [4].

- Les composés séléniés sont efficaces pour certaines transformations en chimie organique (oxydants [5], groupes protecteurs [6], agents de fluoration [7]...), les réactifs séléniés présentent deux inconvénients majeurs : une odeur nauséabonde, intense pour certains groupes fonctionnels (sélénols, sélénocyanates, sélénoxydes) [8], et une toxicité très forte, en particulier pour les sélénols[9].

- La toxicité et l'odeur caractéristique des composés organoséléniés , expliquent leur moindre utilisation en chimie organique. Jusqu'à 1970, après découvertes que la toxicité n'est pas due à l'élément sélénium lui-même mais à la forme sous laquelle il existe dans une molécule [10].

- Dans l'industrie électronique : le sélénium à l'état très pur sert dans des composants électroniques tels que les cellules photoélectriques pour caméras ou photocopieurs, les cellules photovoltaïques dites " amorphes "à base de  $\text{CuInSe}_2$ , les détecteurs infrarouges, les récepteurs de rayons X dans le domaine de l'imagerie médicale car il permet la conversion directe rayonnement – flux d'électrons [11].

### **II. Le benzène :**

La formule chimique du benzène  $\text{C}_6\text{H}_6$  causa un grand nombre d'interrogations concernant la structure du composé. Les doubles liaisons peuvent être placées n'importe où sur le cycle, de manière alternée. Cependant, des chercheurs découvrirent en utilisant

la diffraction des rayons X que toutes les liaisons carbone-carbone de la molécule de benzène possèdent la même longueur. En effet, une liaison simple est plus longue qu'une liaison double. De plus, la longueur de liaison dans la molécule de benzène est à la fois plus grande que la longueur d'une liaison double carbone-carbone, et plus faible que celle d'une liaison simple. Tout se passe comme s'il existait une liaison et demi entre chacun des atomes de carbone. Il faudra attendre la théorie des orbitales hybrides pour expliquer ce fait avec une grande élégance. En effet les liaisons chimiques peuvent être décrites avec une approximation raisonnable comme étant formées par des recouvrements d'orbitales atomiques (en méthode CLOA, combinaison linéaire d'Orbitales Atomiques,  $n$  orbitales atomiques se mélangent pour former  $n$  orbitales moléculaires). Les orbitales moléculaires obtenues par cette combinaison linéaire peuvent induire des effets de délocalisation des électrons. On explique la planéité du benzène par le fait que dans cette conformation, les orbitales  $2p$  ( $x$  ou  $y$ ) pures (c'est-à-dire non hybridées) des atomes de carbone optimisent leur recouvrement latéral. Il n'y a donc pas réellement de double liaison entre deux carbones donnés, mais ce qui est appelé un système  $\pi$  résonnant (ou délocalisé) que l'on peut décrire comme un vaste nuage électronique réparti équitablement entre tous les atomes de carbone. Les électrons  $\pi$  sont donc répartis sur tous les atomes de carbone. Les liaisons doubles sont formées à la fois d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$  celles-ci étant construites à partir des électrons  $2p$  du carbone, comme illustré dans la (Figure 1) dans la partie de gauche, les liaisons  $\sigma$  sont représentées en rouge, les orbitales  $2p$  en blanc et gris), chaque électron est délocalisé sur tout l'anneau, renforçant chacune des liaisons de manière équivalente.

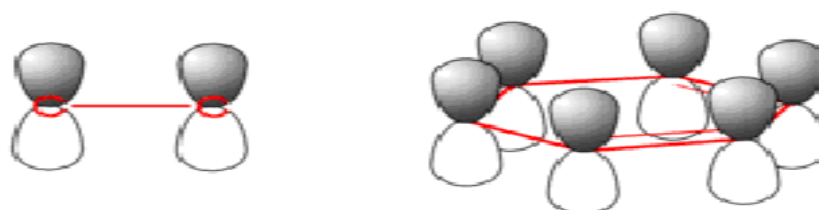


Figure.1: Orbitales  $2p$  du carbone

La Stabilité du benzène due à la délocalisation des électrons, cette délocalisation des électrons est appelée aromaticité.

L'un des objectifs de notre travail dans cette thèse est d'abord de déterminer la structure cristalline de la série des produits *polycycliques, benzéniques, organoséléniés* de

**typeR-C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Se-R** qui sont *Bis(4-acetylphenyl)selenide*, *bis(4-chloroacetylphenyl)selenide*, et *chalcone* avec  $R=CH_3$ ,  $CH_2Cl$  et  $CH=CH_2-Ph-Cl$  respectivement et aussi deux produits avec un cycle connu comme *2.4.5-trimethoxybenzaldehyde* et *3.5-dimethoxybenzaldehyde* avant d'entreprendre une étude spectroscopique expérimentale et théorique sur ces mêmes produits. Ces structures qui ne présentent aucun désordre sont établies par la diffraction des rayons X à la température ambiante (293 K) non seulement pour mieux comprendre le comportement de radicale méthyle  $CH_3$  mais aussi suivre l'évolution de l'angle *Car-Se-Car* avec le changement du radical R dans les molécules polycycliques.

En parallèle à ce travail cristallographique, nous avons fait des calculs théoriques de conformation moléculaire de ces produits en utilisant les méthodes de chimie quantique basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec des fonctionnelles de corrélation et d'échange pour ne citer que la *B3LYP*, *MPW1PW91*, *B3WP91* et des jeux de base suffisamment étendus pour les molécules organiques (*6-311G*, *6-31G*, *6-311G(d)*, *6-31G(d,p)*, *6-311G(d,p)* et *Lanl2DZ*) et puis nous présentons une étude comparative de géométries moléculaires calculées par la mécanique quantique (DFT), pour une molécule isolée avec celles établies par la (DRX).

Dans cette thèse il est présenté aussi une étude des modes internes de nos produits en comparant les résultats expérimentaux spectroscopiques infrarouges et Raman avec les calculs de la DFT à l'aide du programme Gaussian 03[12] avec une molécule isolée. Ces matériaux sont une bonne sonde pour tester la précision du modèle et les méthodes calculées utilisées pour l'interprétation des propriétés dynamiques mesurées par la spectroscopie expérimentales.

Très peu d'études ont été faites, sur des molécules polycycliques, sur les modes internes de vibrations dans la littérature, pour cela il faudra un effort supplémentaire pour l'étudier car il est difficile pour interpréter les modes de vibrations de telle structure polycyclique.

Ce travail de thèse s'articule autour de cinq chapitres :

- Le chapitre 1 du manuscrit est justement consacré à une présentation des notions essentielles concernant les divers processus de spectroscopies infrarouge, Raman et la diffraction des rayons X (DRX), que nous avons utilisé, ainsi que les méthodes récentes de calcul pour notre cas les fonctionnelles de la théorie de la densité (DFT).

- Dans le deuxième chapitre, nous présentons des rappels bibliographiques, sur des études de quelques composés isotopes à nos produits polycycliques, benzéniques et organosélénés .

- Dans la troisième partie de notre travail, il est présenté les résultats structuraux cristallins de molécules cyclique (un seul cyclique) et polycycliques obtenus à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante. La résolution cristalline polycyclique concerne le Bis(4-acetylphenyl)selenide, bis(4-chloroacetylphenyl) selenide, et chalcone alors que les deux autres produits avec un cycle sont connus comme 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde et 3.5-dimethoxybenzaldehyde.

- Une étude comparative entre les résultats théoriques calculés par la (DFT) et ceux obtenus expérimentalement (DRX) fera l'objet du quatrième chapitre.

Dans la dernière partie de ce travail, nous donnons une étude comparative entre les résultats expérimentaux de la spectroscopie Raman et infrarouge et des calculs théoriques des modes normaux de vibrations à partir de la (DFT) des produits Bis(4-acetylphenyl)selenide, bis(4-chloroacetylphenyl) selenide, 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde ,3.5-dimethoxybenzaldehyde et chalcone .

Nous terminons ce travail par une conclusion générale rassemblant l'essentiel des résultats et des perspectives.

Ce travail a fait l'objet de deux publications dans Acta crystallographic E et de plusieurs communications dans des rencontres internationales.

- *Bis(4 – Acethylphenyl) selenide, Acta Cryst. Section E (2011), E67, 0941*

- *Crystal Structure of 1, 1'-[selenidyl-bis(4, 1- phenylene)] bis(2 – chloroethan-1 – one) Acta Cryst. (2015). E71, 0935.*

## **Bibliographie**

- [1] Wohler, F. ; Siemens, C., Ann.Chem. 1847, 61,360
- [2] Chemistry of Biologically Important Synthetic Organoselenium Compounds Govindasamy Mugesh, Wolf-Walther du Mont, and Helmut Sies, Chem. Rev. 2001,101, 2125–2179.
- [3] Martinez-Ramos, Federico; Salgado-Zamora, Hector; Campos-Aldrete, Maria Elena; Melendez-Camargo, Estela; Marquez-Flores, Yazmin; Soriano-Garcia, Manuel. Synthesis and anti-inflammatory activity evaluation of unsymmetrical selenides. European Journal of Medicinal Chemistry (2008), 43(7), 1432-1437.
- [4] Ip, Clement; Lisk, Donald J.; Ganther, Howard; Thompson, Henry J. Anticancer Research (1997), 17(5A), 3195-3199
- [5] Patai S and Rappoport Z, Chemistry in Organoselenium and Tellurium Compounds,Eds., John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [6] Paulmier C, Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis, Pergamon:Oxford, 1985.
- [7] (a) Krief, A. Comprehensive Organic Chemistry; Pergamon: Oxford, 1991.  
(b) Liotta, D. Organoselenium Chemistry;Wiley: New York, 1987.  
(c) Wirth, T. Organoselenium Chemistry; Springer: Berlin, 2000.  
(d) Back, T. G. Organoselenium Chemistry; Oxford University Press: Oxford, 1999.
- [8] (a) D. J. Procter, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 2001, 335.  
(b) Organoselenium Chemistry, Topics in Current Chemistry, ed. by T. Wirth, Springer-Verlag, Heidelberg, 2000, Vol. 208.
- [9] Patnaik, Pradyot Manuel des produits chimiques inorganiques. Manuels New York (2003) de McGraw-Hill. V.I. Cohen, Synthèse 1:60 - 3 (1980).
- [10] D.N. Jones, D.Mundy, R.D. Whitehouse, Chem. Commun. 1970, 86-87
- [11] G. Grebe, G. Roussos et H. - J. Schulz, J. Phys. C : Phys à semiconducteurs. vol. 9 pp. 4511-4516 (1976)
- [12] M. J. Frisch et al., GAUSSIAN 03, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003



# Chapitre I

**Aperçu sur les méthodes expérimentales  
(Raman et infrarouge) et les méthodes  
théoriques à partir de la mécanique  
quantique (DFT)**

Ce chapitre est consacré à une présentation des notions essentielles concernant les divers processus de spectroscopies infrarouge, Raman, diffraction de rayons X (DRX), ainsi qu'aux méthodes récentes de calcul de mécanique quantique telle que la fonctionnelle de densité (DFT) indispensables à la compréhension de ce travail.

## I.1. La diffraction de rayons X (DRX):

### I.1.1. Propriétés des rayons X

Les rayons X ont été découverts en 1895, par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de physique .

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence. La plage de longueurs d'onde correspondante est comprise approximativement entre 5 pico mètres et 10 nanomètres.

Les caractéristiques principales des rayons X sont les suivantes :

- Ils sont facilement absorbés par l'air et par l'atmosphère ; de fait, les télescopes à rayons X (qui détectent les rayons X émis par les étoiles) doivent être placés dans des satellites, et pour les radiographies médicales, la source de rayons X doit être proche du patient.

- L'ordre de grandeur de leur longueur d'onde étant celui des distances inter atomiques dans les cristaux, ils peuvent diffracter sur ces cristaux. Ceci permet de faire de l'analyse chimique, et plus précisément de l'analyse de phase par diffraction de rayons X .

### I.1. 2. Diffraction des rayons X par un cristal

Dans une expérience de diffraction de rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, poly cristallin ou bien encore une poudre. Il est placé dans une enceinte appropriée puis illuminé par une source focalisée. Les photons X diffusés de manière élastique seront collectés par un détecteur avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \dots\dots\dots (i)$$

Où  $\lambda$  : Est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident

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

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

### I.1. 3. Détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre, soit à l'aide d'un lasso, soit à l'aide de pâte à modeler pour les plus gros monocristaux (de l'ordre du cm). L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les 3 dimensions et ainsi faire varier l'angle  $\theta$ . Si le cristal est sensible à l'air, on l'insère dans un tube capillaire rempli de sa solution mère. Cela évite tout contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air. On peut également envoyer un flux d'azote liquide grâce à une canne de réfrigération pour travailler à la fois à basse température et sous atmosphère inerte (**Figure I-1**).



**Figure I-1: Monocristal monté sur le diffractomètre quatre cercles XCalibur (laboratoire de cristallographie d'université de Constantine 1)**

### I.1. 4. Affinement de la structure

L'affinement a pour objet de rechercher les meilleures positions possibles des atomes. Simultanément il permet le repérage des atomes d'hydrogène. Ces derniers, trop légers, n'apparaissent pas en général avant les opérations d'affinement.

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

$$\sum w(|F_0| - K|F_C|)^2 \dots\dots\dots(ii)$$

Où

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

- Pondération : La pondération attribuée à la réflexion mesurée dépend de la précision de la mesure et fournit un schéma fiable pour l'attribution directe des poids empiriques lors de l'affinement par moindres carrés quand les erreurs sont fonction de  $F_0$ .

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

$$R_w = \left\{ \frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w|F_0|^2} \right\}^{1/2} \qquad R = \frac{\sum (|F_0| - |F_c|)}{\sum |F_0|}$$

Facteur de qualité S: L'

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

$$GOF = \left\{ \frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{n - m} \right\}^{1/2} \dots\dots\dots(iii)$$

Avec :

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

Les lois statistiques indiquent qu'un affinement qui a été réalisé avec une bonne pondération devrait aboutir à une valeur finale G.o.F qui tend vers 1. Le schéma de pondération utilisé lors de l'affinement peut influencer le modèle affiné.

Dans l'état cristallin et à partir des données sur l'assemblage des atomes entre eux, la partie cristallographique permet de fournir des informations plus importantes sur les positions atomiques dans la maille, les distances interatomiques, les angles de liaison, les angles de torsion et les facteurs d'agitation thermique.

### I.1. 5. Support informatique

Dans le travail présenté dans cette thèse, la résolution structurale cristalline des composés étudiés est faite par les méthodes directes (détermination de la phase associée à chaque facteur de structure  $F(hkl)$  à l'aide des programmes SIR 92[21].

Les différents paramètres structuraux (positions atomique et paramètres de déplacements atomiques) sont affinés par la méthode des moindres carrés dans notre cas à l'aide du programme Crystals[22].

Les représentations structurales sont réalisées à l'aide du programme Cameron [23]. Les ellipsoïdes de déplacements atomiques anisotropes ont été représentés avec une probabilité de présence 50%.

## I.2. Spectroscopie Infrarouge et Raman pour déterminer les modes de vibration :

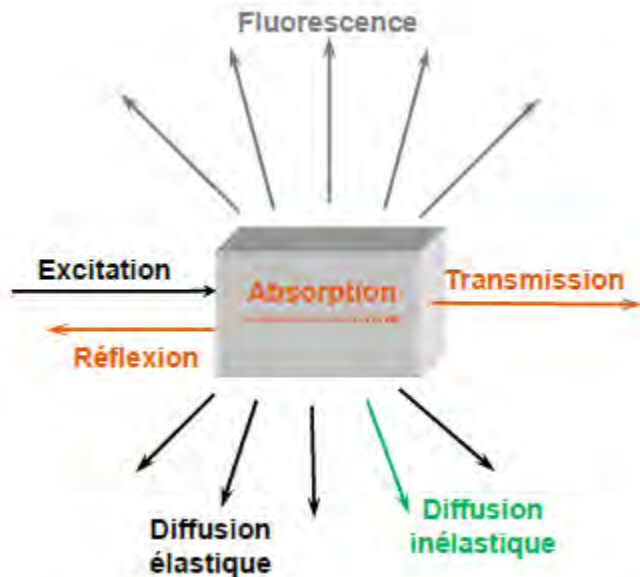
Une vibration moléculaire se produit lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique pendant que la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et rotation. La fréquence du mouvement périodique est appelée fréquence de vibration. Une molécule non-linéaire constituée de  $n$  atomes possède  $3n-6$  modes normaux de vibration, alors qu'une molécule linéaire n'en possède que  $3n-5$  modes normaux de vibration, puisque la rotation autour de son axe moléculaire ne peut être observée. Une vibration moléculaire est produite lorsque la molécule absorbe un quantum d'énergie,  $E$ , correspondant à une vibration de fréquence,  $\nu$ , selon la relation bien connue  $E=h\nu$ , où  $h$  est la constante de Planck. Une vibration fondamentale est excitée lorsqu'un tel quantum d'énergie est absorbé par la molécule dans son état fondamental. Lorsque deux quanta sont absorbés la première harmonique est excitée, et ainsi de suite pour les harmoniques suivantes. Les états vibrationnels d'une molécule peuvent être étudiés selon plusieurs voies. La plus directe est la spectroscopie infrarouge, les transitions vibrationnelles requérant une quantité d'énergie qui correspond typiquement à la région infrarouge du spectre. La spectroscopie Raman, qui utilise typiquement la lumière visible, peut aussi être utilisée pour mesurer les fréquences de vibration directement. Dans notre cas, les mouvements moléculaires des dérivés benzéniques à réorientation ont montré qu'entre deux sauts successifs entre puits différents, les molécules pouvaient effectuer des librations à l'intérieur de chacun d'entre eux. Un calcul approximatif de leur fréquence peut être obtenu en supposant une loi de variation sinusoïdale du potentiel en fonction de l'orientation de la molécule dans son plan. Dans le cas des solides moléculaires que nous étudions, les interactions entre atomes d'une même molécule dérivent de potentiels interatomiques bien supérieurs aux potentiels intermoléculaires. C'est ce qui a conduit à séparer les vibrations observées sur les spectres Raman et Infrarouge en vibrations internes caractérisant les interactions entre atomes d'une même molécule, et en vibrations externes, de fréquences plus faibles, attribuables aux mouvements supposés rigides. En ce qui concerne les dérivés aromatiques cristallins, on peut arbitrairement fixer la limite entre ces deux domaines à un nombre d'onde de  $150\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations externes (longueur d'onde inférieure à  $150\text{ cm}^{-1}$ ) sont donc observables sur des solides moléculaires cristallins. Pour des raisons de symétrie cristallines, la théorie des groupes permet de prévoir que, pour les cristaux centro-symétriques, les translations seront inactives en diffusion Raman, mais par contre actives en infrarouge lointain. L'étude simultanée des deux types de spectres (infrarouge et

Raman) doit donc fournir des renseignements sur les modes internes (les oscillations de pivotement et de translation) des molécules.

### I.2. 1. spectroscopie d'absorption Infrarouge et de diffusion Raman :

L'objectif de notre travail est d'analyser une large gamme de matériaux naturels organiques par spectroscopies Raman et infrarouge. Comprendre les phénomènes qui ont lieu durant l'analyse ainsi que le fonctionnement des appareils permet de mieux appréhender les réponses des matériaux, et de trouver les conditions expérimentales les plus favorables à l'obtention de données exploitables.

-La **figure I-2** montre les différents types d'interaction rayonnement- matière qu'il est possible d'observer et de mesurer par différentes techniques en fonction des gammes d'énergie qu'elles font intervenir.



**Figure I-2 : Les différents phénomènes pouvant avoir lieu suite à l'interaction rayonnement matière**

Les énergies des rayonnements sur lesquels nous nous centrons sont dans la gamme du visible et de l'infrarouge, soit à l'échelle des énergies des vibrations moléculaires sondées en spectroscopie infrarouge et Raman. En spectroscopie infrarouge, il est possible de déterminer la partie du rayonnement que l'échantillon absorbe en mesurant ce qui a été transmis, ou indirectement, ce qui a été réfléchi. En spectroscopie Raman, le phénomène étudié est la diffusion inélastique de la lumière qui est très faible en intensité, et peut être masquée par la

fluorescence. Ces interactions entraînent des transferts d'énergie, qui sont, pour les spectroscopies Raman et infrarouge, les énergies vibrationnelles des molécules.

### **I.2.1.1. spectroscopie Raman :**

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par lamatière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité de lamolécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration. En Raman, l'excitation est monochromatique, et possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé état virtuel (**Figure I-3**). Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés [1]:

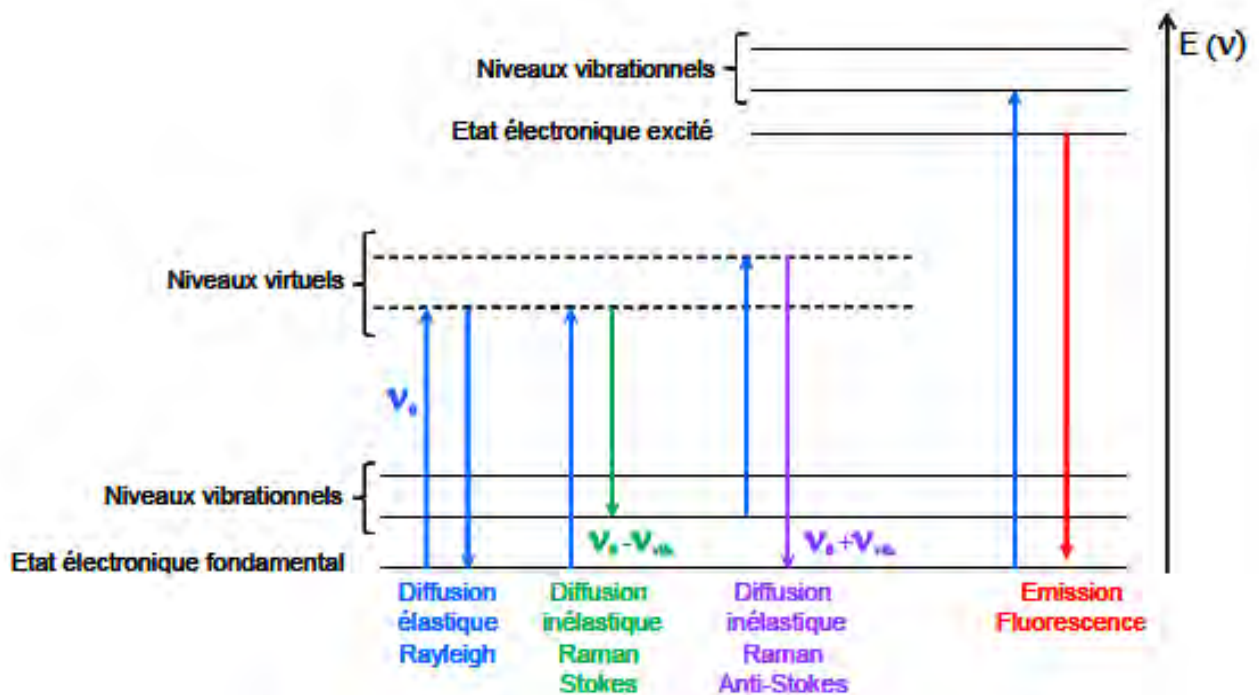
- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle.

Sur un spectre Raman, ceci se traduit par une bande Rayleigh à la même fréquence (énergie) que le rayonnement incident, des bandes à plus faible fréquence, les bandes Stokes et d'autres à plus forte fréquence, les bandes anti-Stokes. Comme les fréquences Stokes et anti-Stokes dépendent de la fréquence d'excitation, la convention est de travailler en déplacement Raman (Raman shift en anglais) qui correspond directement à la fréquence de vibration.

Cependant, cette appellation est de moins en moins utilisée laissant place au terme « nombre d'onde » exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité d'une raie de diffusion Raman est proportionnelle à l'intensité de la radiation excitatrice, à l'inverse de la puissance quatrième de sa longueur d'onde d'excitation ( $1/\lambda^4$ ), et au carré de la variation de polarisabilité lors de la vibration. Ainsi elle dépend du nombre de molécules présentes dans l'état initial. Comme le montre la **figure I-3**, l'excitation dans le cas de la diffusion anti-Stokes se fait à partir d'un niveau

énergétique supérieur à celui de la diffusion Stokes. Etant donné la répartition des molécules suivant la loi de Boltzmann, la probabilité d'avoir des molécules dans un état vibrationnel excité est plus faible que celle de les avoir dans un état stable, les bandes Stokes sont donc plus intenses que les anti-Stokes, et sont préférentiellement enregistrées [2].



**Figure I-3: Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman.  $\nu_0$  correspond à la fréquence d'excitation du laser,  $\nu_{\text{vib}}$  correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.**

Dans le cadre de l'analyse de matériaux organiques, se pose parfois le problème de la fluorescence. Elle intervient lorsque la fréquence du rayonnement incident permet d'atteindre un niveau électronique excité de la molécule (Figure I-3). La désexcitation se fait sous forme d'émission de lumière masquant très souvent le signal Raman.

La spectroscopie Raman peut être considérée comme totalement non destructive car elle ne nécessite aucun prélèvement, et même aucun contact avec l'échantillon [3]. Cependant, un critère d'analyse est essentiel : la puissance du laser. En effet, une puissance trop élevée pourrait chauffer et dégrader l'échantillon. Cette dégradation n'est pas toujours visible à l'œil et peut correspondre à des modifications structurales du matériau : le spectre résultant peut alors être celui des produits transformés. Une attention particulière est donc systématiquement portée aux spectres obtenus par rapport aux puissances du laser utilisées.



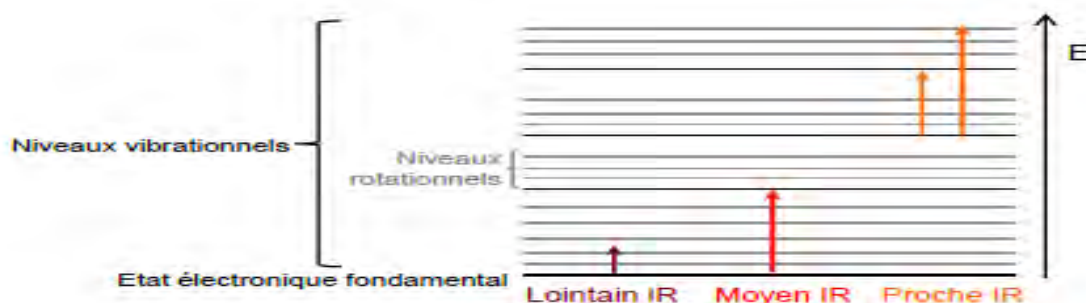
### I.2.2.2. spectroscopie infrarouge :

Le domaine infrarouge (IR) du spectre électromagnétique peut être divisé en trois régions selon les longueurs d'onde :

- le lointain IR entre 25 et 1000  $\mu\text{m}$  ( $4000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$ ),
- le moyen IR entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ )
- le proche IR entre 0,75 et 2,5  $\mu\text{m}$  ( $10 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ).

La **figure I-4** montre un diagramme représentant les différents niveaux énergétiques quantifiés d'une molécule. En lointain IR, ce sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, les vibrations (et les rotations-vibrations), et dans le proche IR des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons. Afin de caractériser les structures moléculaires de nos matériaux, nous allons sonder les vibrations des molécules comme pour le Raman, et donc travailler dans le moyen IR.

Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [4]. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [5].



**Figure I-4: Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine d'infrarouge.**

### I.3. Quelques rappels sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT (*density functional theory*)) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

#### I.3.1. Méthode Hartree -Fock :

La méthode de Hartree - Fock (HF) consiste à négliger les corrélations électroniques. Les équations de HF [6] peuvent donc être considérées comme étant des équations de Schrödinger décrivant un électron se déplaçant dans un potentiel moyen créé par les noyaux et les autres électrons restants. Les valeurs propres seront les énergies mono électroniques associées aux fonctions d'ondes qui correspondent dans ce cas à des orbitales. Cependant, ces équations ne sont pas réellement de type valeurs propres /vecteurs propres car les fonctions sont développées sur une base de dimension finie. La fonction d'onde totale est le produit de fonctions mono - électronique et chaque fonction mono - électronique est elle même le produit d'une fonction de spin - orbital. Une solution numérique des équations de HF conduisant à l'obtention d'orbitales atomiques est possible pour les atomes à cause de leur symétrie sphérique (le champ de potentiel étant considéré comme sphérique); cependant sa résolution pour des systèmes poly atomiques requiert des développements supplémentaires.

#### I.3 .2. Equation de Schrödinger :

L'état d'un système moléculaire à  $n$  électrons et  $m$  noyaux est décrit complètement en mécanique quantique par une fonction d'onde  $\Psi$ , solution de l'équation de Schrödinger [7] suivante :

$$\text{Où:} \quad \hat{H} \Psi = E \Psi \quad (I.1)$$

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

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

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

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

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

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

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

$\Delta_i$  est l'opérateur Laplacien, relatif à l'électron  $i$  défini par : 
$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

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

$r_{kl}$ ,  $r_{ik}$  et  $r_{ij}$  désignent respectivement la distance entre les noyaux  $K$  et  $L$ , la distance entre

l'électron  $i$  et le noyau  $K$  et la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ .

L'opérateur hamiltonien ainsi que la fonction d'onde du système dépendent des coordonnées électroniques et nucléaires. La résolution de l'équation (I.1), qui nécessite la séparation de ces coordonnées, se fait dans le cadre non relativiste et de l'approximation de Born Oppenheimer (BO) [8].

### I.3.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation la plus couramment utilisée est celle de Born - Oppenheimer, elle permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en se basant sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers et qu'ils bougent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux. Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyenné par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique. L'équation de Schrödinger à  $n$  électrons et à  $m$  noyaux peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque la fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires, dont l'état électronique  $i$  peut s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde électronique  $\Psi_i$  et d'une fonction d'onde nucléaire  $\Psi_n$ .

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_i(\vec{R}, \vec{r}) * \Psi_n(\vec{R})$$

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_i(\vec{R}, \vec{r}) * \Psi_n(\vec{R}) \quad (I.3)$$

$$(T_e + V)\Psi_i(\vec{R}, \vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \quad (I.4)$$

$$\left[ T_N + E_i(\vec{R}, \vec{r}) \right] \Psi_n(\vec{R}) = E_{tot} \Psi_n(\vec{R}) \quad (I.5)$$

hamiltonien électronique  $H_i$  équation (I,4) fournit l'énergie  $E_i$  pour des positions fixes des noyaux, et l'équation (I.5) permet de calculer l'énergie totale du système [9].

### I.3.2.2. Approximation orbitalaire :

Le modèle de Hartree – Fock[10,11] introduit l'approximation orbitalaire consistant, pour un système donné, à développer la fonction poly électronique  $\Psi (1, 2, \dots, n)$  sous forme d'un produit antisymétrique de spin - orbitales mono électroniques orthonormées, elles mêmes définies comme le produit d'une fonction d'espace par une fonction de spin. En tenant compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe d'exclusion de Pauli [12], pour un système à  $n$  électrons répartis en  $m$  spin-orbitales, la fonction d'onde totale polyélectronique du système est construite, au moyen d'un déterminant de Slater [13].

### I .3.2.3.Approximation relativiste :

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

### I .3.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a pour objet de décrire un système en considérant la densité  $\rho(r)$  comme variable de base. Les méthodes issues du cadre de Hartree-Fock (HF) utilisent plutôt la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi (1, 2, \dots, n)$ . Ainsi, en méthode DFT, le problème à  $n$  électrons est étudié dans l'espace de  $\rho (r)$  qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension  $3n$  dans les méthodes HF. La DFT a véritablement débuté avec les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [14].

#### I .3.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

##### a- Premier théorème

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

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (I.6)$$

$$\rho(r) = n \int \psi^*(1, 2, \dots, n) \psi(1, 2, \dots, n) dr_2 dr_n \quad (I.7)$$

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

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

### a- Second théorème

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

$$E_0[\rho'(r)] \geq E_0[\rho(r)] \quad (1.8)$$

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

$$E_v[\rho(r)] = \min_{\rho} F_{HK}[\rho(r)] + \int V(r)\rho(r)dr \quad (1.9)$$

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

Il est évident que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. C'est à dire, qu'ils ne s'appliquent que pour les densités qui correspondent à un potentiel externe  $V(r)$  au travers du premier théorème Hohenberg et Kohn. Ce problème, connu sous le nom de  $V$ -représentabilité [15,16], limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Pour contourner ce problème, Levy [17], puis Lieb [18], ont étendu la validité du second théorème aux états dégénérés et aux densités dites  $N$ -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à  $N$  particules). Le formalisme des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn a permis d'exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction de sa densité électronique mais ne fournit pas d'information sur la manière de trouver la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$ .

### I.3.3.2. Les équations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham [19] ont montré que le problème pour un gaz d'électrons en présence de noyaux incluant les corrélations entre les électrons est équivalent au problème d'un seul

électron évaluant dans un potentiel effectif non - local. Cette méthode, plus indirecte, est donc basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique. La base des équations de Kohn - Sham consiste à relier la densité électronique  $\rho(r)$  avec l'orbitale comme :

(II.10)

$$\rho(r) = \sum n_i \psi_i^* \psi_i$$

$n_i$  est le nombre d'occupation.

Kohn et Sham ont proposé que l'énergie électronique totale se décompose de la manière suivante :

$$E_{DFT}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I.11})$$

$-T_S[\rho(r)] = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_i \Delta \psi_i dr^3$  : est l'énergie cinétique des électrons n'interagissant pas

entre eux et ayant la densité électronique totale représentée à l'aide des orbitales mono électronique  $\{\psi_i(r)\}$ .

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

Avec : 
$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2$$

Où: N est le nombre d'électrons dans le système

$E_{ne}[\rho(r)] = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2$  : Terme d'attraction entre le nucléon et les électrons

$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3$  : représente le terme d'interaction coulombienne des électrons

entre

$E_{xc}$  est le terme d'échange - corrélation et s'écrit :  $E_{xc} = (T - T_{nc}) + (E - E_c)$  (I.12)

$T$  est l'énergie cinétique exacte.

$T_{nc}$  l'énergie du système d'électron non corrélés

$E-E_c$  : est l'énergie électronique d'échange. Finalement le calcul numérique de  $T_{nc}$  demande l'explication de la fonction d'onde et il faut résoudre l'équation self-consistant de Kohn-Sham.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I.13})$$

On définit  $V_{eff}$  le potentiel effectif.  $V_{eff} = V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)$  (I.14)

$$V_H = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{I.15})$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.16})$$

La forme explicite de la dépendance fonctionnelle de l'énergie avec la densité électronique du système reste cependant de nature inconnue, et le théorème de Hohenberg et Kohn [20] ne dit rien quant à la manière de calculer l'énergie fondamentale  $E_0$  à partir de  $\rho$  ou comment obtenir  $\rho$  sans préalablement trouver la fonction  $\Psi$ . A l'heure actuelle encore, il n'existe aucune procédure rigoureuse permettant de dériver exactement  $E_0$  de la densité  $\rho$  et des approximations sont donc nécessaires. La quantité la plus importante est le terme d'échange-corrélation  $V_{xc}$  et la difficulté vient de son estimation en fonction de la densité électronique.

## BIBLIOGRAPHIE :

- [1]. Hollas M.J. (2003). Spectroscopie, *Sciences Sup*, Edition Dunod, Paris
- [2]. Long D.A. (1977). Raman Spectroscopy, Eds., Mcgraw-Hill International Book Compagny, New York, 276
- [3]. Vandenabeele P., Edwards H.G.M. et Moens L. (2007). A Decade of Raman Spectroscopy in Art
- [4]. Barbillat J., Bougeard D., Buntinx G., Delhayé M., Dhamelin court P. et Fillaux F. (1999) Spectrométrie Raman, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*

- [5]. Dalibart M. et Servant L. (2000) Spectroscopie dans l'infrarouge, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*  
and Archaeology, *Chemical Reviews (ACS)*, **107**, 675 - 686
- [6] D. A. Devito, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Genève (2003).
- [7] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, 79 361(1926), (b) *Ibid*, 79 489(1926).
- [8] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84 457(1927).
- [9] M. Plazanet, Thèse de l'université de Joseph Fourier. (2000).
- [10] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24,89, (b) *Ibid*, 24,426, (1928).
- [11] V. Fock, *Z. Physik*, 61,126, (1930).
- [12] W. Pauli, *Phys. Rev.*, 58,719, (1940).
- [13] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 34 1293(1929), (b) *ibid*, 35 509(1930), (c) *ibid*, 34 1293 (1959).
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, B136 864(1964).
- [15] R. G. Parr, W. Yang, *The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, (1989).
- [16] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer, Berlin, (1990).
- [17] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 76 6062(1979).
- [18] E. H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.*, 24 243(1983).
- [19] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, A140 1133(1965).
- [20] P. Hohenberg & W. Kohn, *Phys. Rev.*, !36, B864 (1964)
11. Florent Calvayrac, thèse de l'université de l'université Paul Sabatier  
Toulouse III. (1998).
- [21]. G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, *Acta Cryst. A52*, C-79 (1996)
- [22]. D. J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS Issue 11*.
- [23]. D. J. Watkin, L. J. Pearce & C. K. Prout, *CAMERON. Chemical Crystallography Laboratory*, Oxford, England, (1996)



# **Chapitre II**

**Rappels bibliographiques sur des études  
des composés différents polycycliques,  
benzéniques, organoséléniés**

## II.Introduction :

Un grand nombre de molécules d'un ensemble des dérivés benzéniques, polycycliques, organosélénié, ont fait l'objet d'une étude systématique par notre groupe du laboratoire de cristallographie à l'université de Constantine1 en collaboration avec le groupe dirigé par le professeur J. Meinnel de l'université de Rennes 1 (France). Les substituant de ces composés benzéniques polycycliques étudiés étaient des groupements méthyles, ou des atomes d'halogènes dont la taille devait permettre à la molécule substituée de conserver une symétrie stérique axiale.

Ce travail concerne une étude systématique, à l'état cristallin, de dérivés benzéniques, polycycliques. Pour ces composés les molécules, possèdent à peu près la symétrie d'un cylindre aplati. Dans un solide moléculaire les molécules occupent des positions moyennes fixes à l'intérieur des mailles d'un réseau cristallin. Les molécules à symétrie sphérique ou cylindrique, peuvent aux températures élevées être animées de mouvements de grande amplitudes autour de leur centre ou axes de symétrie.

Dans ce chapitre nous rappellerons des travaux déjà faits sur des molécules polycycliques, organoséléniés, similaires de nos produits, *Bis(4-acetylphenyl)selenium*, *bis(4-chloroacetylphenyl)selenide* et *chalcone* caractérisés par deux entités benzéniques symétriques reliés entre eux par l'atome de sélénium (Se) en position para et aussi deux autres produits avec un cycle benzénique qui sont *2.4.5-tryméthoxybenzaldehyde* et *3.5-dimethoxybenzaldehyde*, en utilisant les méthodes de la diffraction des rayons X (DRX), les méthodes de calculs (DFT) et aussi les méthodes de spectroscopie infrarouge et Raman.

Très peu d'études sont disponibles dans la littérature portant sur les modes internes de vibrations des molécules polycycliques organoséléniés, ce qui signifie la difficulté pour interpréter les modes de vibrations de telle structure polycyclique.

## II.1. Rappel sur quelques molécules poly cycliques organoséléniesbenzéniques :

### II.1.1. Structure de Bis(4-nitrophenyl) selenide (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Se):

Zong-Le Zuo[1] a montré à partir de la diffraction des rayons X à 293 K que la structure du Bis(4-nitrophenyl) selenide C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Se (figure II-1) cristallise dans le système monoclinique (C2/c) avec quatre molécules par maille et les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 7.207 (4) \text{ \AA} & V &= 1168.3 (9) \text{ \AA}^3 \\ b &= 14.176 (7) \text{ \AA} & \beta &= 101.870 (7)^\circ \\ c &= 11.686 (5) \text{ \AA} \end{aligned}$$

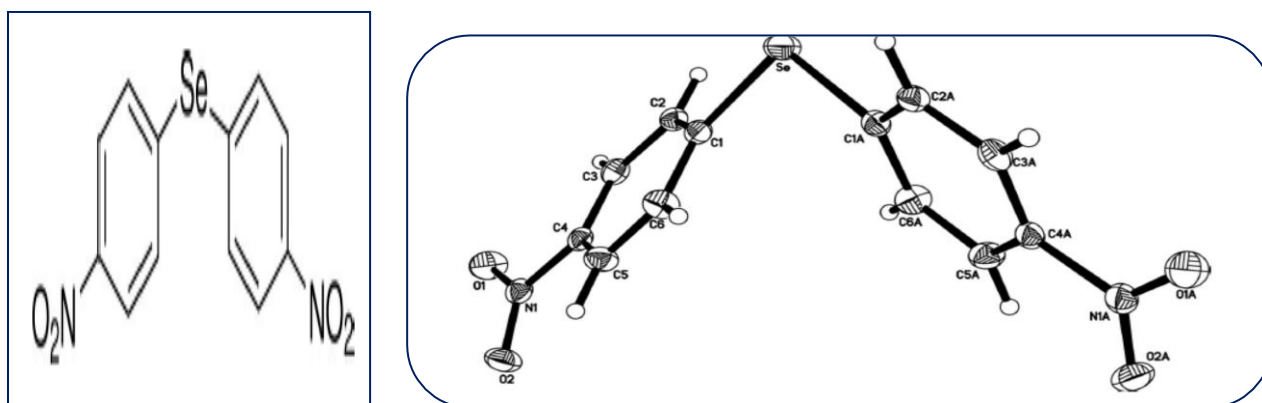


Figure. II -1 : Géométrie moléculaire du Bis(4-nitrophenyl) selenide (DRX)

- Les interactions inter-moléculaires du type C—H...O dictent l'empilement des molécules dans le Crystal selon les géométries données dans le **tableau II -1**.

- L'angle C-Se-C = 99.48 (13)°, est similaire à C-Se-C = 99.58 (13)° (notre cas) [3] et C-Se-C = 99.96 (14)° [4], mais avec un écart assez significatif à C-Se-C = 106.2 (1)° [2].

**Tableau II-1 : Quelques valeurs dictant l'empilement dans le cristal du Bis(4-nitrophenyl) sélénide (DRX)**

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C2—H2...O2 <sup>ii</sup>	0.95	2.51	3.426 (3)	162
C6—H6...O2 <sup>iii</sup>	0.95	2.50	3.427 (3)	164

Symmetry codes: (ii)  $x+1/2, y+1/2, z$ ; (iii)  $x+1/2, -y-1/2, z+1/2$ .

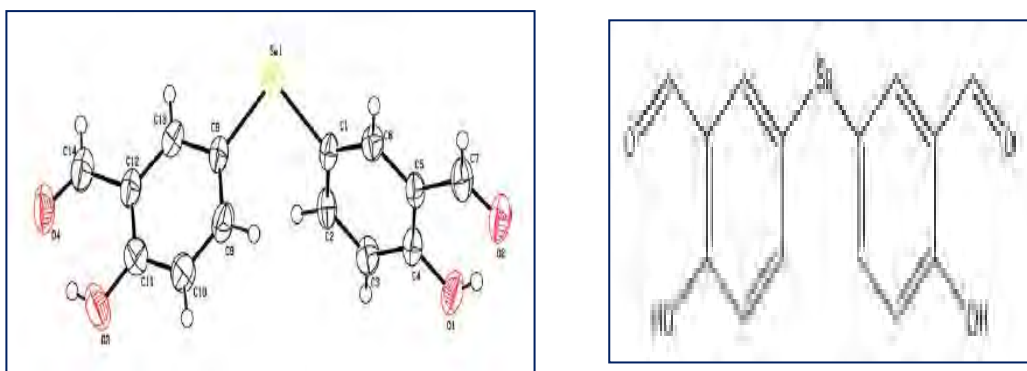
## II.1.2. 5,5'-Selenobis(2-hydroxybenzaldehyde) C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Se:

Ming-Hu Wua & al. [4] ont trouvé que la structure cristalline du 5,5'-Selenobis(2-hydroxybenzaldehyde)C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Se(**figure II 2**) cristallise dans le système monoclinique (P21/n) à 296 K, avec quatre molécules par maille (Z=4), et les paramètres :

$$a = 7.7652 (5) \text{ \AA}$$

$$c = 13.3353 (9) \text{ \AA} \quad V = 1233.58 (14) \text{ \AA}^3$$

$$b = 11.9129 (8) \text{ \AA} \quad \beta = 90.304 (1)^\circ$$



**Figure II -2 : Géométrie moléculaire du C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Se (DRX) [4]**

- l'angle diédral entre les deux cycles est de 74.6 (1)°, similaire à l'angle trouvé dans notre mémoire de Magister pour la molécule **Bis (4-acetylphenyl) selenide [3]** est de 76°.
- Les longueurs de liaison de type Car-Se qui sont [1.916 (3), 1.925 (3)], sont similaires à [1.915 (2), 1.915 (2)] [1] et [1.921(3), 1.918(3)] [3].
- Les interactions intermoléculaires du type C—H...O dictent l'empilement des molécules dans le cristal selon les géométries données dans le **tableau II -2**, les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  ont aussi une contribution significative dans la cohésion du cristal avec la distance centroïde-centroïde qui est de 3.785 (2) Å le long de l'axe c. Les molécules sont rangées en chaîne avec des interactions faibles de type C—H... $\pi$  (arène) formant des dimères centrosymétriques

**Tableau II -2: La cohésion dans le cristal du 5,5'-Selenobis(2-hydroxybenzaldehyde).**

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1—H1...O2	0.82	1.90	2.621 (4)	146.
O3—H3A...O4	0.82	1.95	2.660 (4)	145.
C10—H10...Cg <sup>i</sup>	0.93	2.89	3.763 (3)	158
Symmetry codes: (i) -x+2, -y+1, -z+1.				

### II.1.3. Bis(2,6-dichlorobenzyl)selane C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>Se[5] :

Mei-Yun Zhou & al. [5] ont montré que la structure cristalline du Bis(2,6-dichlorobenzyl)sélane, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>Se (figure II-3), cristallise dans le système monoclinique (P2<sub>1</sub>/n) à la température ambiante (296 K), avec quatre molécules par maille (Z=4), et les paramètres :

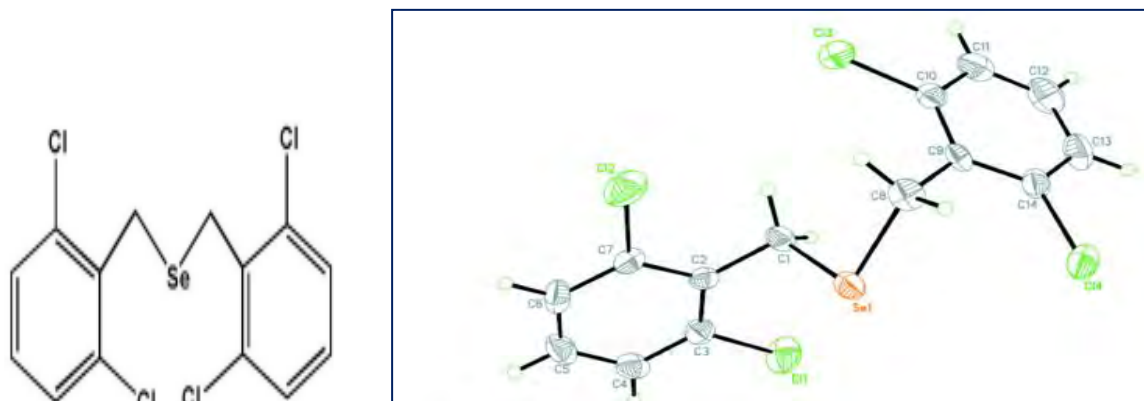
$M_r = 398.98$  gr

$a = 8.1144(5)$  Å       $\beta = 102.479(6)^\circ$

$b = 12.2250(5)$  Å       $V = 1486.78(14)$  Å<sup>3</sup>

$c = 15.3505(9)$  Å

-L'empilement moléculaire dans le cristal est assuré par la plus courte distance de contact Cl...Cl = 3.41(2) Å, les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  ont aussi une contribution significative dans la cohésion du cristal avec la distance  $\pi$ - $\pi$  = 3.88 Å.



(Figure II-3): Géométrie moléculaire du Bis(2,6-dichlorobenzyl)sélane [5]

### II.1.4. Bis(2-aminophenyl) diselenide:

Katarzyna Helios & al. [6] ont trouvé à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante que la structure cristalline du bis(2-aminophenyl) disélenide (figure II-4) se caractérise par l'existence de deux molécules non équivalentes dans la maille. Cette structure cristallise dans le système triclinique (P1) à la température ambiante, avec quatre molécules par maille (Z=4) et les paramètres :

Molécule A

$a = 9.5049(6)$  Å

$b = 10.5828(6)$  Å

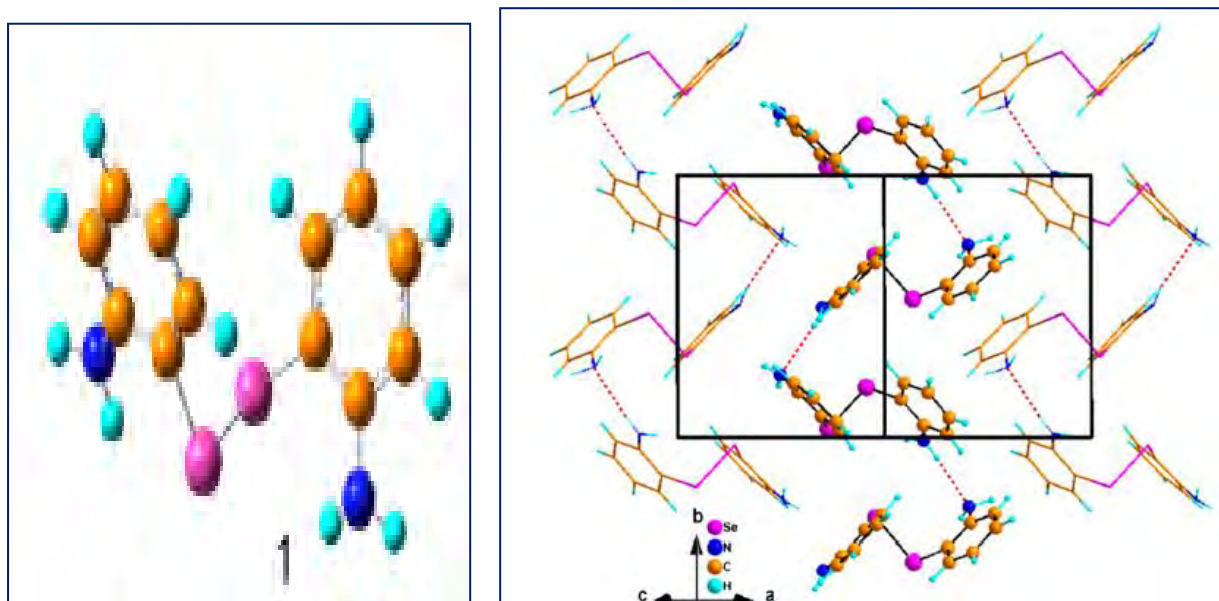
$c = 91.453(5)$  Å

Molécule B

$a' = 91.838(5)$  Å

$b' = 101.251(6)$  Å

$c' = 12.6984(9)$  Å



**figureII- 4: Empilement moléculaire dans le cristal Bis(2-aminophenyl) diselenide[6]**

- L'empilement moléculaire dans le cristal se fait le long de l'axe cristallographique *b*, via des interactions du type N–H.....N, selon les géométries données dans le tableau II -3 .

**Tableau II -3 :** valeurs dictant la cohésion dans le cristal du Bis (2-aminophenyl) diselenide

D–H...A	D–H	H...A	D...A	<D–H...A
N1C–H1C...N1A	0.884(14)	2.354(14)	3.2363(16)	175.7(13)
N1B–H1B...N1D <sup>†</sup>	0.856(12)	2.454(12)	3.2883(16)	164.8(11)

Symmetry code: (i) *x*, *y* – 1, *z*.

- A partir des méthodes de calculs basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, dans la chaîne de programme GAUSSIAN03, Katarzyna Helios & al. [4], ont fait une optimisation géométrique, et des calculs des modes de vibration de la molécule du bis(2-aminophenyl) diselenide, en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+G(d,p) pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction de rayon X, et la spectroscopie infrarouge et RAMAN.

- Ils ont constaté qu'il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales de la spectroscopie infrarouge et Raman et les résultats calculés par la DFT [B3LYP, 6-311+G(d,p)].

## II.1. 5. Structure et caractérisation de la série des produits arylselenoacetates Se-mesitylethaneselenoate [7]:

### II.1.5.1 Se-mesitylethaneselenoate, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>OSe :

Konstantin Grenader & al. [7] ont montré que la structure cristalline du Se-mesitylethaneselenoate, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>OSe (Figure II-5), cristallise dans le système orthorhombique, (P b c n) à la température ambiante, avec huit molécules par maille (Z=8) (figure II-6), et les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 25.3046(14) \text{ \AA} & \alpha(^{\circ}) &= \beta(^{\circ}) = \gamma(^{\circ}) = 90^{\circ} \\ b &= 5.4591(3) \text{ \AA} & V &= 2104.5(2) \text{ \AA}^3, \\ c &= 15.2344(8) \text{ \AA} \end{aligned}$$

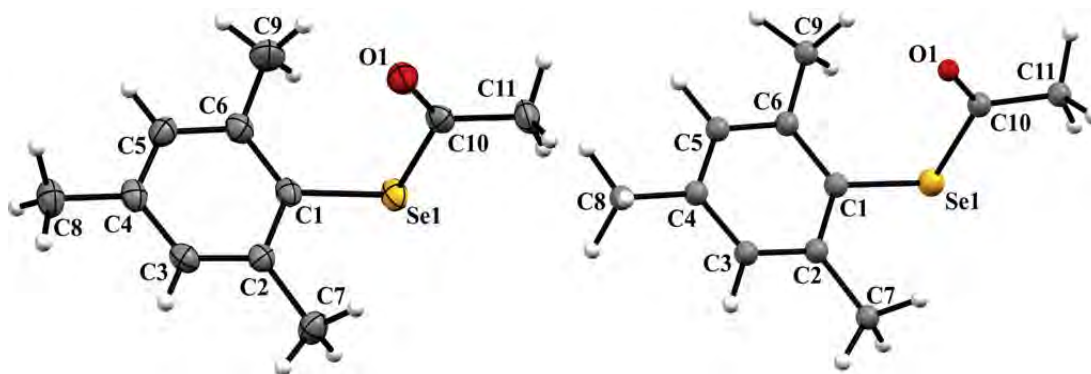


Figure II-5 : Structure cristalline DRX Conformation moléculaire (DFT)

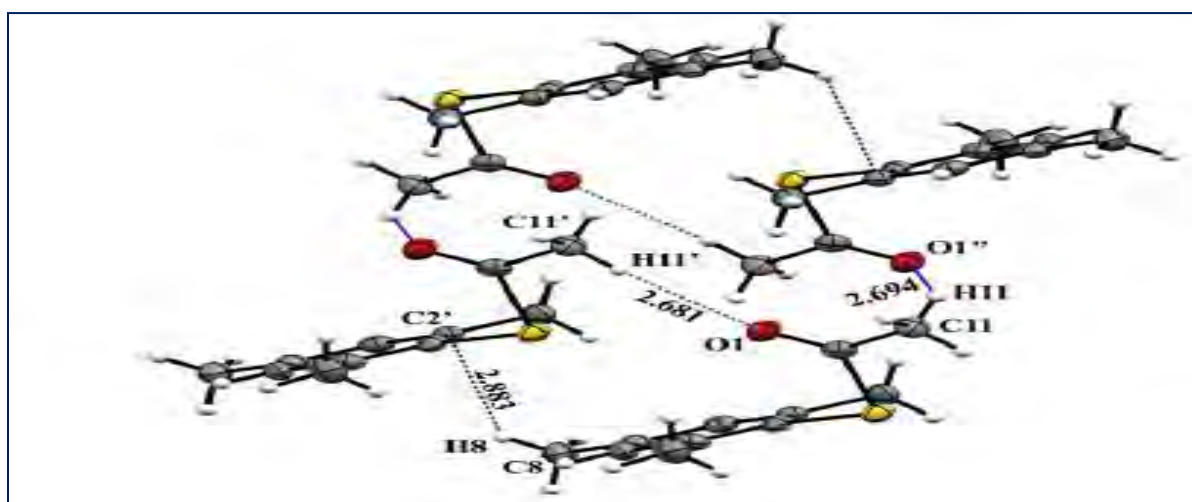


Figure II-6 : Empilement moléculaire dans le Cristal Se-mesitylethaneselenoate

- L'angle C-Se-C=99.70(15)°, est similaire à C-Se-C= 99.96 (14)°[4], C-Se-C= 99.58 (13)°[3](notre cas), et C-Se-C=99.48 (13)°[1], mais avec un écart assez significatif à C-Se-C=106.2 (1)°[2].

-Ils ont fait aussi une étude comparative des modes internes du C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>OSe, obtenus à partir des résultats de calcul d'une molécule isolée par la (DFT), avec les résultats spectroscopiques expérimentaux infrarouges (IR) à la température ambiante, et ont trouvé qu'il y a un bon accord, entre les valeurs expérimentales, et les résultats calculés par la DFT.

Les bandes de vibration d'élongation des liaisons Car-Se observées avec une grande intensité (stretching) str Se-C= 577 cm<sup>-1</sup>

### II.1.5.2 Se-4-(diméthylamino)phénylthanesénoate :

Konstantin Grenader & al.[7], ont trouvé que la structure cristalline du Se-4-(diméthylamino)phénylthanesénoate (Figure II-7) et (Figure II-8), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NOSe, cristallise dans le système monoclinique, (P2<sub>1</sub>) à la température ambiante, avec deux molécules par maille (Z=2), et les paramètres :

$$\begin{aligned}
 a &= 7.4794(12) \text{ \AA}, & V &= 507.34 \text{ \AA}^3 \\
 b &= 6.1733(7) \text{ \AA}, & \alpha(\circ) &= \gamma(\circ)=90^\circ \quad \beta(\circ)=107.75^\circ \\
 c &= 11.5373(17) \text{ \AA},
 \end{aligned}$$

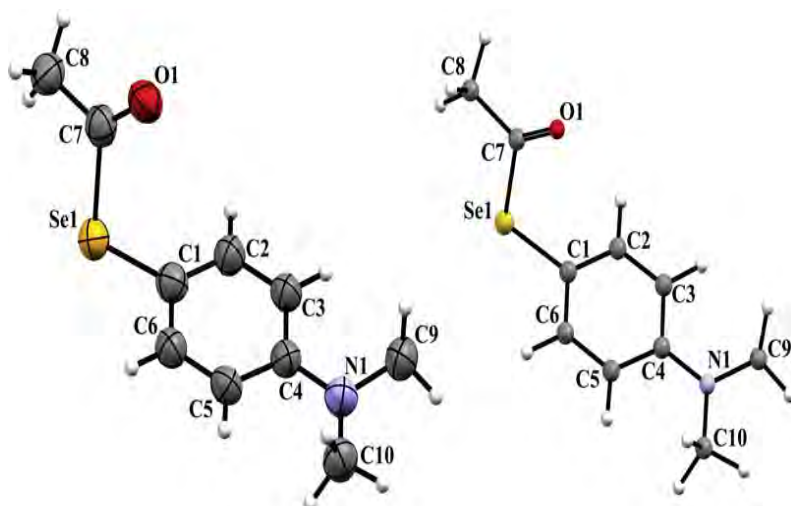


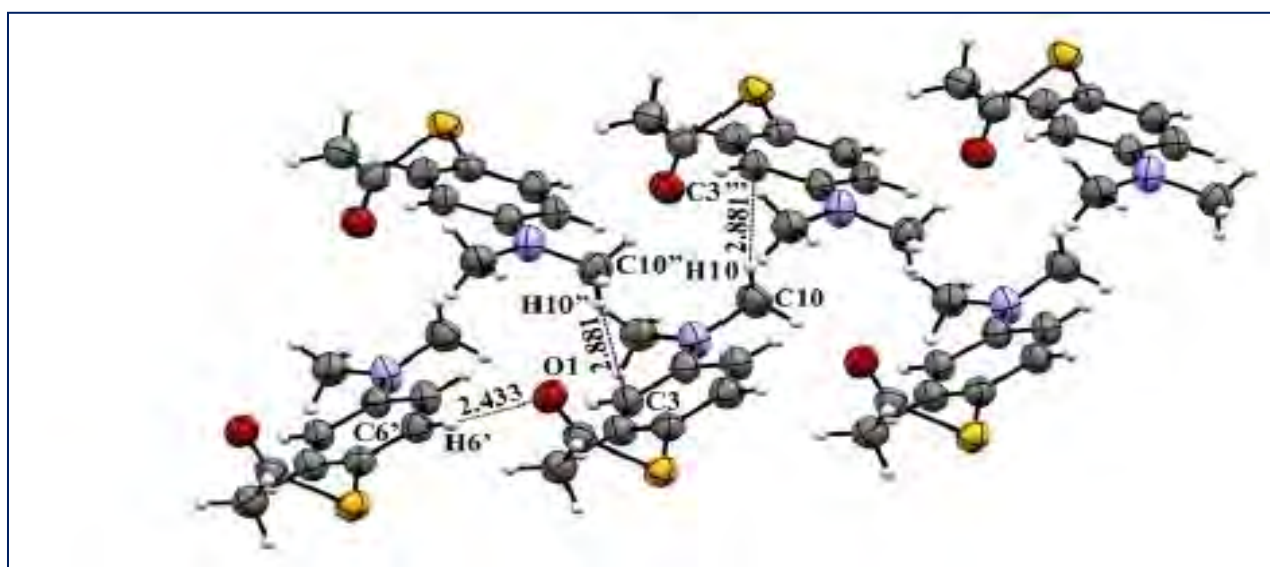
Figure II-7 : Structure cristalline (DRX) et Conformation moléculaire (DFT)



- L'angle C-Se-C=100.14(19), est similaire à C-Se-C= 99.58 (13)° (notre cas)[3], C-Se-C=99.48 (13)°[1] et C-Se-C=99.70(15) de Se-mesitylethaneselénate [7], mais avec un écart assez significatif à C-Se-C= 106.2 (1)°[2].

- ils ont fait aussi une investigation des modes internes du C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NOSe, obtenus à partir des résultats de calcul d'une molécule isolée par la (DFT), et aussi ont présentés des résultats spectroscopiques infrarouges (IR) à la température ambiante, et ont montré qu'il y a un bon accord, entre les valeurs expérimentales, et les résultats calculés par la DFT.

- La fréquence d'élongation str C=O= 1707cm<sup>-1</sup>, est observée dans le spectre (IR) avec une grande intensité.



**Figure II-8: Empilement moléculaire dans le Cristal Se-4-(diméthylamino)phényl**

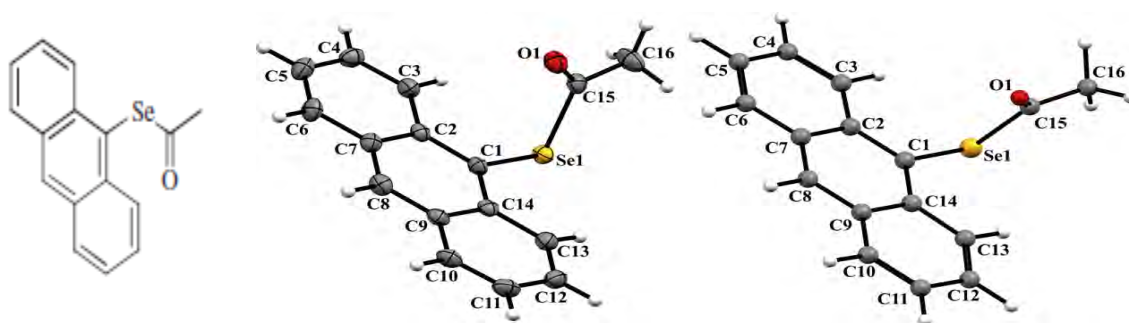
### II.1.5.3 Se-anthracen-9-ylethaneselénate :

Konstantin Grenader & al. [7] ont déterminé que la structure cristalline (**Figure II-9** et **Figure II-10**) du Se-anthracen-9-ylethaneselénate, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>OSe, cristallise dans le système orthorhombique, (P b c n) à la température ambiante, avec huit molécules par maille (Z=8), et les paramètres :

$$a = 10.6259(5) \text{ \AA} \quad V = 2505.2(2)$$

$$b = 8.7453(4) \text{ \AA} \quad \alpha(^{\circ}) = \beta(^{\circ}) = \gamma(^{\circ}) = 90^{\circ}$$

$$c = 26.9584(1) \text{ \AA}$$

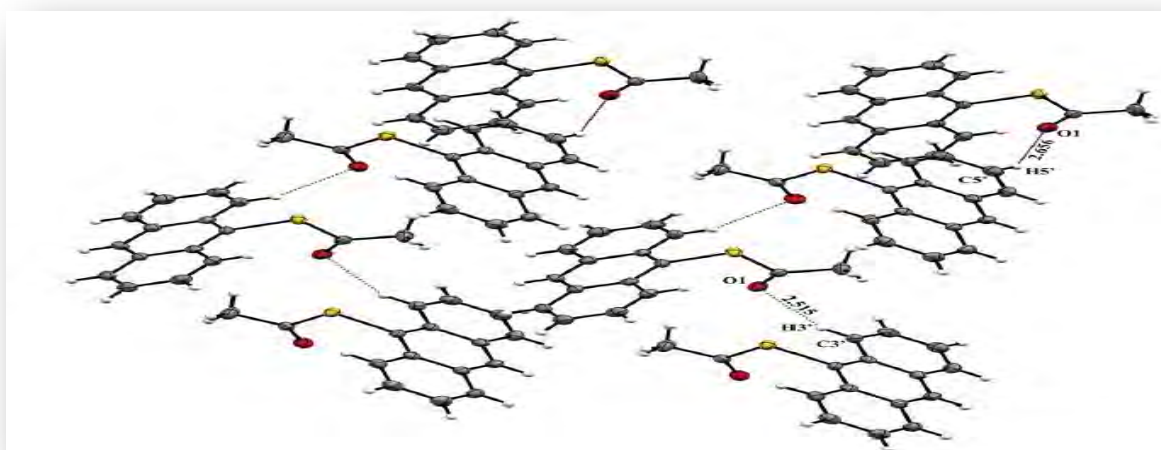


**Figure II-9 : Structure cristalline (DRX) Conformation moléculaire (DFT)[7]**

Konstantin Grenader & al. [7] ont fait une étude comparative des modes internes du  $C_{16}H_{12}OSe$ , obtenus à partir des résultats de calcul d'une molécule isolée par la (DFT), avec les résultats spectroscopiques expérimentaux infrarouges (IR) à la température ambiante, et ont trouvé qu'il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales et les résultats calculés par la DFT.

- L'angle  $C-Se-C=97.00(10)$  est similaire à  $C-Se-C = 99.58 (13)^\circ$  [3] (notre cas),  $C-Se-C = 99.48 (13)^\circ$  [1],  $C-Se-C = 99.70(15)$  de Se-mesitylethaneselenoate [7] et  $C-Se-C = 100.14(19)$  de Se-mesitylethaneselenoate [7], mais avec un écart assez significatif à  $C-Se-C = 106.2 (1)^\circ$  [2].

- La fréquence de vibration d'élongation de la liaison  $C=O$  absorbée à  $\nu_{C=O} = 1717 \text{ cm}^{-1}$ , et pour la liaison  $C-Se$ , la fréquence dans le spectre infrarouge (IR) correspond à  $\nu_{C-Se} = 569 \text{ cm}^{-1}$ , avec des bandes très intenses.



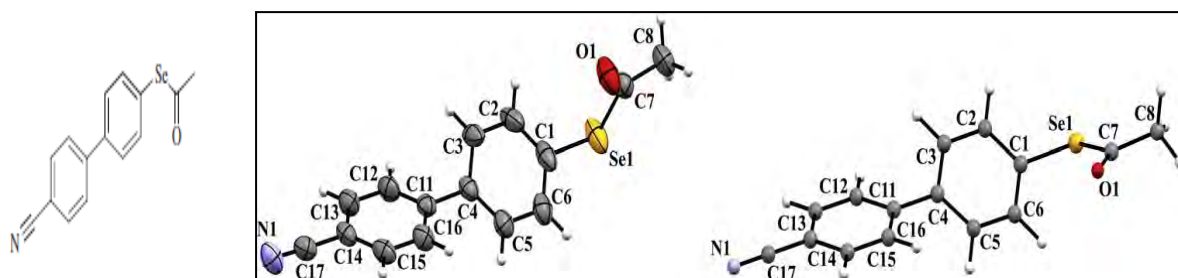
**Figure II-10 : Empilement moléculaire dans le cristal Se-anthracen-9-ylethaneselenoate**

### II.1.5.4Se-(40-cyanobiphenyl-4-yl) ethaneselenaate :

Konstantin Grenader & al.[7], ont trouvé que la structure cristalline du Se-(40-cyanobiphenyl-4-yl) ethaneselenaate, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NOSe (**Figure II-11** et **Figure II-12**), cristallise dans le système triclinique,(P-1) à la température ambiante , avec deux molécules par maille (Z=2), et les paramètres :

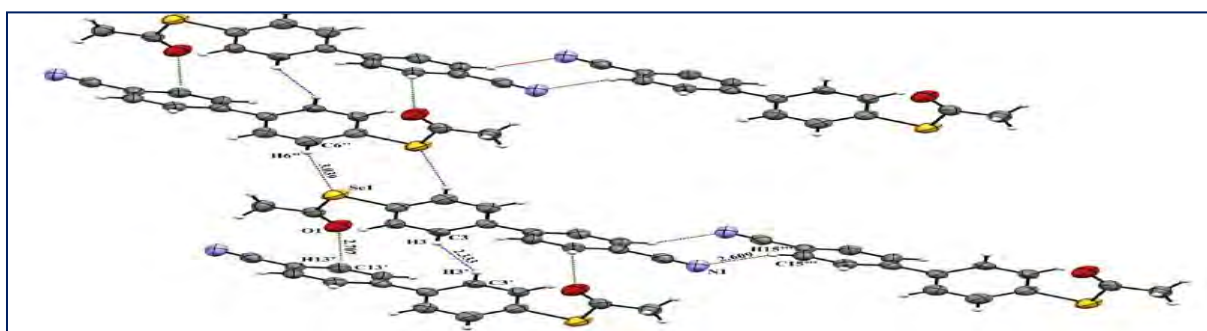
$$\begin{aligned} a &= 5.5972(9) \text{ \AA} & V &= 507.34 \text{ \AA}^3 \\ b &= 11.083(2) \text{ \AA} & \alpha(^{\circ}) &= 75.879, \gamma(^{\circ})=75.409, \beta(^{\circ})=77.592 \\ c &= 11.1214(18) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Konstantin Grenader & al. [7] ont fait une investigation complète sur les modes internes du C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NOSe, obtenus à partir des résultats de la (DFT), et des résultats spectroscopiques infrarouges (IR) à la température ambiante, et ont conclu qu'il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales et les résultats calculés par la DFT.



**Figure II-11: Structure cristalline(DRX) et Conformation moléculaire (DFT)[7]**

- L'angle C-Se-C=100.12(19) est similaire à C-Se-C= 99.96 (14)[4], C-Se-C=99.48 (13)<sup>°</sup>[1], C-Se-C = 99.58 (13)<sup>°</sup> (**notre cas**)[3], C-Se-C=99.70(15)<sup>°</sup> de Se-mesitylethaneselenaate[7], et C-Se-C=100.14(19) de Se-mesitylethaneselenaate[7].



**Figure II-12 :Empilement moléculaire du (40-cyanobiphenyl-4-yl) ethaneselenaate[7]**

## II.2.Rappel sur quelques molécules polycycliques benzéniques :

### II.2.1. 4, 4'-dihydroxydiphenyl ether et 4, 4'-oxybis(1-methoxybenzene) [8] :

Fu Liu & al.[8] ont fait une description approfondie sur les deux molécules 4,4'-oxybis(1-methoxybenzene) et 4,4'-dihydroxydiphenyl ether (**Figure II-13** et **Figure II-14**) avec la spectroscopie Raman, infrarouge, RMN, et les calculs de la (DFT) et ont montré que la fonctionnelle B3LYP, et la base 6-311G(d,P), sont bien adaptées pour l'optimisation géométrique des molécules bi cycliques.

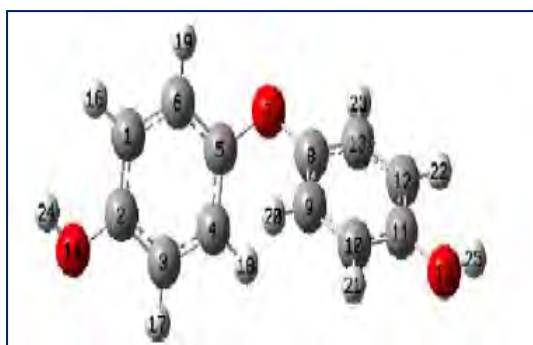


Figure II-14: 4,4'-dihydroxydiphenyl ether(DFT)

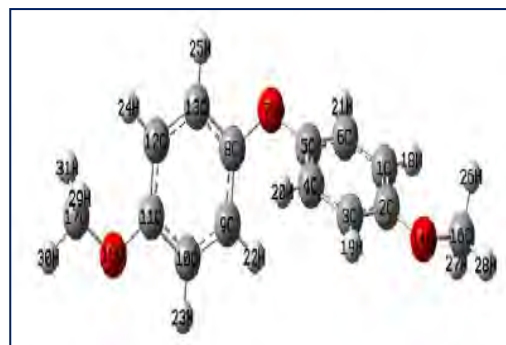


Figure II-13:4,4'-oxybis(1-methoxybenzene) (DFT)

### II.2.2.4,4'-dibromodiphenyl ether[10]:

En 2004 L. Eriksson& al. [10] ont fait une résolution de la structure cristalline du 4,4'-dibromodiphenyl etherà la température ambiante (293 K), celle-ci, cristallise dans le système orthorhombique, (Pbca) avec quatre molécules par maille (Z=4), et les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 26.64 (6) \text{ \AA} & b &= 7.690 (14) \text{ \AA} & \text{Mr} &= 328 \\ c &= 5.722 (8) \text{ \AA} & V &= 1172.5 (4) \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

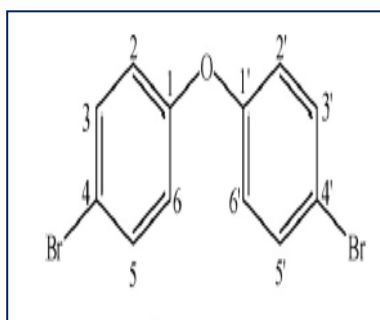
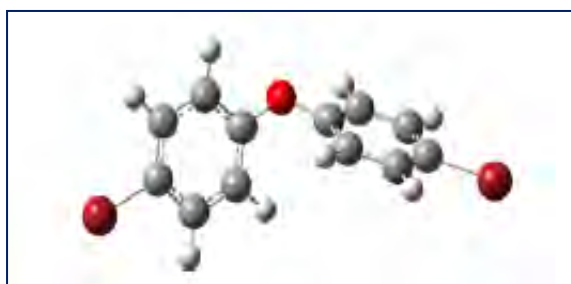


Figure II-15 : Conformation moléculaire (DFT)

- L'empilement moléculaire dans le cristal se fait avec les interactions C—H··· $\pi$  (arène)

En 2010 Shanshan Qiu & al. [9] ont continué le travail d'Eriksson & al. [10] avec une description complète de la molécule 4,4'-dibromodiphényléther avec des méthodes expérimentales, Raman, IRET des calculs théoriques à partir de la DFT et Hartree-Fock (HF) et ont montré que la fonctionnelle B3LYP, et les deux bases 6-311G+(d,p) et 6-31G(d) est bien adaptée pour les calculs des modes de vibration et donne des résultats très proche de l'expérience.

- Shanshan Qiu & al. [9] ils sont aussi interprété que l'effet stérique est responsable de la distorsion de la molécule de 4,4'-dibromodiphényl éther ainsi les interactions sont de type répulsives entre les deux atomes de brome.

- Shanshan Qiu & al. [9] ont observé que la DFT donne des résultats très proche de l'expérience que les méthodes de Hartree-Fock (HF) car la DFT prend en compte les corrélations électroniques.

### II.2.3.2,2-4,4-tetrabromodiphényl ether [11]:

En 2004 Lars Eriksson & al. [11] ont montré que la structure cristalline du 2,2',4,4'-tetrabromodiphényl ether, (Figure II-16), cristallise dans le système monoclinique (P21/C) à la température ambiante (293 K), avec huit molécules par maille (Z=8), et les paramètres :

$M_r = 485.81$

$a = 8.5568 (14) \text{ \AA}$        $\beta = 90.842 (19)^\circ$

$b = 13.822 (2) \text{ \AA}$        $V = 2754.9 (8) \text{ \AA}^3$

$c = 23.295 (4) \text{ \AA}$

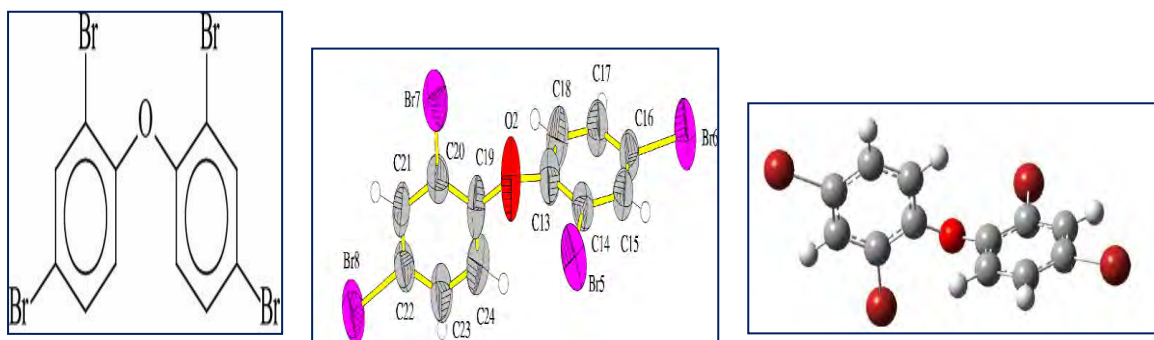


Figure II-16 : Conformation moléculaire (DRX) et Conformation moléculaire (DFT)

- Les plus courtes distances de contact de type Br...Br sont Br2.....Br4 [3.808 Å] et Br2....Br7 [3.779 Å] et dictent l'empilement moléculaire dans le cristal.

En 2010 Shanshan Qiu, & al. [12] ont continué l'étude de Lars Eriksson & al. [10] avec une investigation complète de la structure moléculaire de, 2,2,4,4-tetrabromodiphenylether par des méthodes expérimentales, Raman, IR, (Figure II-17) et des calculs de chimie théorique à partir de la DFT et ont montré aussi que La fonctionnelle B3LYP, avec des différentes bases 6-311G+(2df,p), 6-31G(2df,p), 6-311G++(D,P), 6-311+G(d,p), et 6-31G(d), sont bien adaptées pour le calcul de la conformation moléculaire, et les modes de vibration-

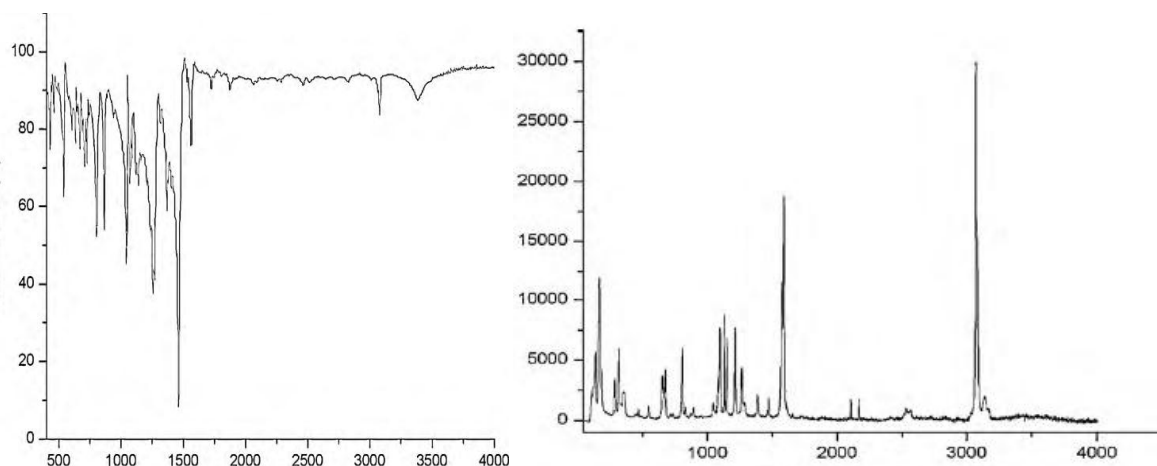


Figure II-17: Spectre Infrarouge de C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>O Spectre Raman de C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>O

## II.2. 4.4-Nitro-2-phenoxyaniline [13]:

H. R. Manjunath & al. [13] ont trouvé que la structure cristalline du 4-Nitro-2-phenoxyaniline (Figure II-18), C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cristallise dans le système monoclinique (P21/C) à la température ambiante (293 K), avec quatre molécules par maille (Z=4), avec des paramètres :

$$a = 10.4100 (12) \text{ \AA}$$

$$b = 15.6570 (18) \text{ \AA}$$

$$c = 6.9600 (17) \text{ \AA}$$

$$M_r = 230.22 \text{ gr}$$

$$V = 1103.5 (3) \text{ \AA}^3$$

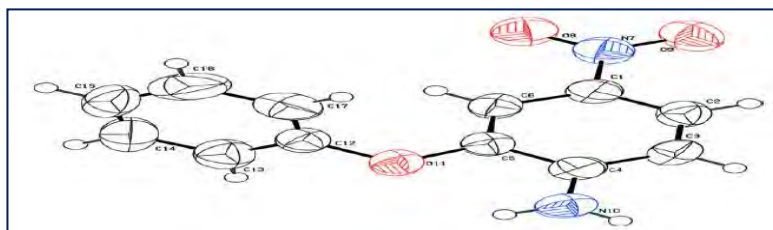
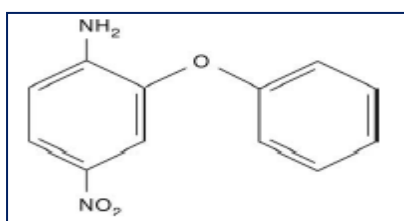


Figure II-18 : Conformation moléculaire (DRX)



## II.2. 5.2,4-Dibromophenyl 2,6-dibromophenyl ether[14] :

Johan Eriksson & al. [14] ont fait une résolution de la structure cristalline du 2,4-Dibromophenyl 2,6-dibromophenyl ether,  $C_{12}H_6Br_4O$  (Figure II-19), à la température ambiante (293 K), celle-ci cristallise dans le système monoclinique (P21/n) avec quatre molécules par maille ( $Z=4$ ), et les paramètres :

$$\begin{aligned} M_r &= 485.81 \text{ gr} \\ a &= 8.0274 (12) \text{ \AA} & \beta &= 90.606 (19)^\circ \\ b &= 8.389 (2) \text{ \AA} & V &= 1384.5 (5) \text{ \AA}^3 \\ c &= 20.562 (3) \text{ \AA} \end{aligned}$$

L'empilement moléculaire dans le cristal se fait avec la plus courte distance de contact  $Br \dots C$  qui est  $Br4 \dots C11 = 3.548 (5) \text{ \AA}$ .

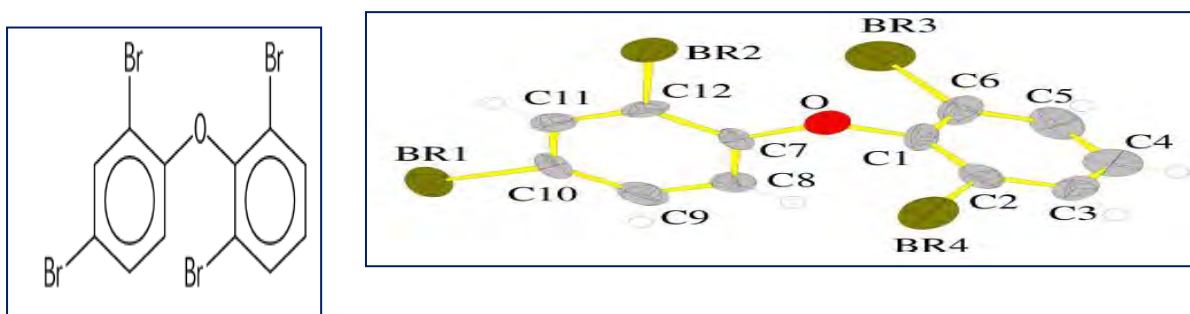


Figure II-19 : Conformation moléculaire du  $C_{12}H_6Br_4O$  à partir de (DRX)

## II.2.6.4-Bromophenyl 2,6-dibromophenyl ether:

Johan Eriksson & al. [15] ont montré que la structure cristalline du 4-Bromophenyl 2,6-dibromophenyl ether,  $C_{12}H_7Br_3O$  (Figure II-20), cristallise dans le système monoclinique (P21/n) à la température ambiante (293 K), avec quatre molécules par maille ( $Z=4$ ), et les paramètres :

$$\begin{aligned} M_r &= 406.91 \text{ gr} \\ b &= 4.9785 (10) \text{ \AA} & \beta &= 99.43 (4)^\circ \\ a &= 11.935 (3) \text{ \AA} & V &= 1298.5 (7) \text{ \AA}^3 \\ c &= 22.151 (9) \text{ \AA} \end{aligned}$$

L'empilement moléculaire dans le cristal se fait avec la plus courte distance de contact  $Br \dots C$  qui sont  $Br1 \dots C5 = 3.476 (5) \text{ \AA}$  et  $Br2 \dots C3 = 3.433 (7) \text{ \AA}$

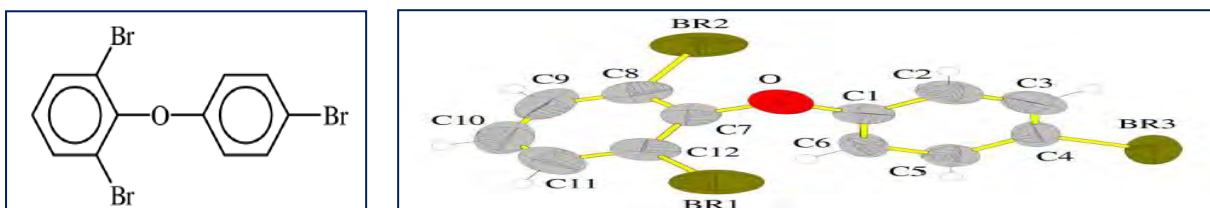


Figure II-20 : Structure cristalline du C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O à partir de (DRX)

### II.2.7.4-Bromophenyl 2, 4-dibromophenyl ether:

Lars Eriksson & al. [16] ont trouvé que la structure cristalline du 4-Bromophenyl 2,4-dibromophenyl ether, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O (Figure II-21), cristallise dans le système orthorhombique, (Pbca) à la température ambiante (293 K), avec huit molécules par maille (Z=8), avec des paramètres :

$$a = 15.480 (3) \text{ \AA} \quad c = 27.962 (5) \text{ \AA} \quad b = 5.9692 (9) \text{ \AA} \quad V = 2583.7 (8) \text{ \AA}^3$$

- L'empilement moléculaire dans le cristal se fait avec la plus courte distance de contact Br.....\_Br qui sont Br2.....Br2 = 3.717 (1) Å et Br2.....Br3 = 3.763 (1) Å

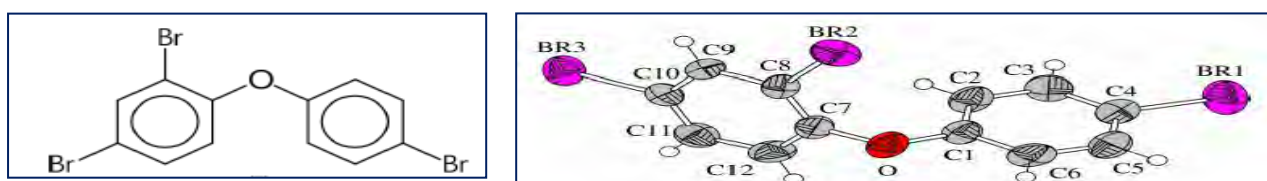


Figure II-21 : Structure cristalline à 293K (DRX)

### II.3.Rappel sur quelques molécules polycycliques de type chalcone :

#### II.3.1. Chalcone :(E)-1-([1,10-biphenyl]-4-yl)-3-(3-nitrophenyl)prop-2-en-1-one [17]:

D. Shanthi & al. [17] ont trouvé que la structure cristalline du (E)-1-([1,10-biphenyl]-4-yl)-3-(3-nitrophenyl)prop-2-en-1-one (Figure II-22), cristallise dans le système, Monoclinic, C<sub>2</sub> à la température ambiante (296 K), avec huit molécules par maille (Z=8), avec des paramètres :

$$a = 17.6546 (5) \text{ \AA}, \quad b = 6.1464 (2) \text{ \AA}, \quad c = 30.0234 (9) \text{ \AA}, \quad V = 3209.40 (17) \text{ \AA}^3$$

- L'empilement moléculaire dans le cristal (Figure II-23) est dicté par les plus courtes distances de contact C17—H17...Cg1 = 2.93 Å et C20—H20...Cg3 = 2.90 Å



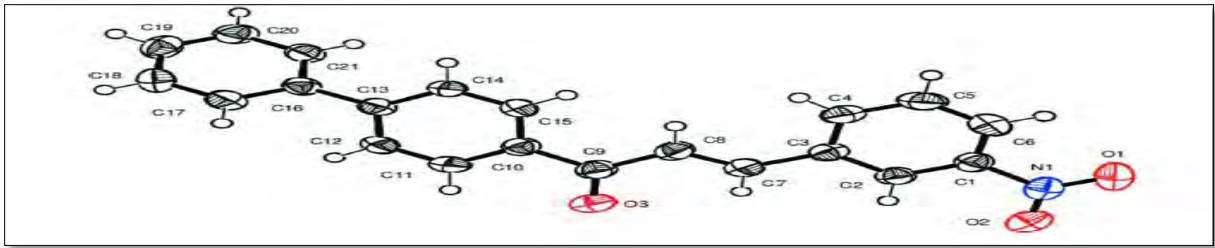


Figure II-22 :Structure cristalline 293k(DRX)

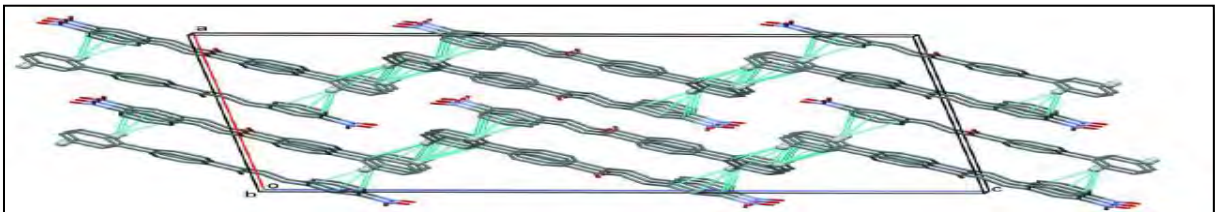


Figure II-23: Empilement moléculaire dans le Crystal

### II.3.2.Chalcone: (E)-1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-3-(3-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one [18]:

SeunghyunAhn, & al. [18]ont montré que la structure cristalline du (E)-1-(3,5-Dimethoxyphenyl)-3-(3-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one (Figure II-24) cristallise dans le système triclinic  $P_1$ , à la température (200 K), avec ( $Z=2$ ), avec des paramètres :

$$a = 8.2402 (12) \text{ \AA}, b = 9.1449 (14) \text{ \AA}, c = 10.8876 (16) \text{ \AA}, V = 750.61 (19) \text{ \AA}^3$$

- L'empilement moléculaire dans le cristal (figure II-26) se fait avec les plus courtes distances de contacts  $C7-H7 \dots O4 = 2.55 \text{ \AA}$  et  $C9-H9 \dots O1 = 2.50 \text{ \AA}$

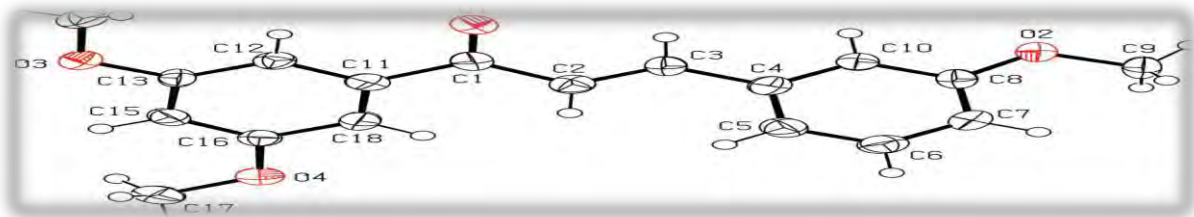


Figure II-24 :Conformation moléculaire à partir de (DRX)

## BIBLIOGRAPHIE :

- [1] Zong-Le Zuo A(2013) *Acta Cryst.* E69, o636
- [2] Blackmore, W. R. & Abrahams, S. C. (1955). *Acta Cryst.* 8, 323–328.
- [3] Bouraoui, H., Boudjada, A., Bouacida, S., Mechehoud, Y. & Meinnel, J. (2011). *Acta Cryst.* E67, o941.
- [4] M.-H. Wu and W.-J. Liu *Acta Cryst.* (2011). E67, o2983
- [5] Mei-Yun Zhou, Yi-Qun Li and Wen-Jie Zheng *Acta Cryst.* (2012). E68, o921
- [6] Katarzyna Helios , Adam Pietraszkob, Wiktor Zierkiewiczza, Halina Wojtowiczza, Danuta Michalskaa, *Polyhedron* 30 (2011) 2466–2472
- [7] Konstantin Grenader a, Martin Kind a, Laura Silies a, Annabell Peters a, Jan W. Bats b, Michael Boltea, Andreas Terfort a, *Journal of Molecular Structure* 1039 (2013) 61–70
- [8] Fu Liu, Zhongbo Wei, Liansheng Wang, Zunyao Wang, *Journal of Molecular Structure* 1035 (2013) 285–294
- [9] Shanshan Qiu, Xiuhui Tan, KeWu, Aiqian Zhan, Shuokui Han, Liansheng Wang. *Spectrochimica Acta Part A* 76 (2010) 429–434
- [10] Shanshan Qiu, Lei Liua, Xin Jin , Aiqian Zhanga, KeWu, Liansheng Wang *Spectrochimica Acta Part A* 77 (2010) 572–578
- [11] Lars Eriksson, Johan Eriksson and Jiwei Hu *Acta Cryst E* . (2004). 60, o1424-o1426
- [12] Shanshan Qiu, Lei Liu, Xin Jin , Aiqian Zhanga, KeWu, Liansheng Wang , *Spectrochimica Acta Part A* 77 (2010) 572–578
- [13] H. R. Manjunath, M. T. Shreenivasa, M. Mahendra, T. M. Mohan Kumar, E. Kumara Swamy and M. A. Sridhar *Acta Cryst* . (2010). E66, o1255
- [14] Johan Eriksson , Lars Eriksson and Jiwei Hu *Acta Cryst* E58, o347-o349
- [15] Johan Eriksson, Lars Eriksson and Jiwei Hu . (2002). *Acta Cryst* E58, o263-o265
- [16] Lars Eriksson, and Jiwei Hu *Acta Cryst* E58, o696-o698
- [17] D. Shanthi, T. Vidhyasagar, K. Rajeswari, M. Kayalvizhi, G. Vasuki and A. Thiruvalluvar. (2015). *Acta Cryst* E71, o119-o120
- [18] Seunghyun Ahn, Ha-Jin Lee, Yoongho Lim and Dongsoo Koh. (2013). *Acta Cryst* E69, o666

# **Chapitre III**

**Structure cristalline des produits polycycliques  
benzéniques organoséléniés à partir de la  
diffraction du rayon x à la température  
ambiante (293 k)**

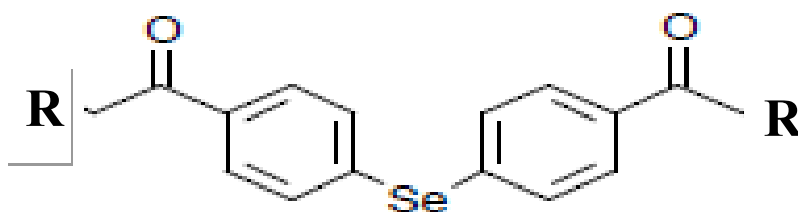
### III. 1. INTRODUCTION

Le présent travail fait partie d'une recherche de notre groupe menée en collaboration avec le groupe dirigé par le professeur J. Meinel de l'université de Rennes (France) sur le solide moléculaire. Dans l'état cristallin et à partir des données sur l'assemblage des atomes entre eux, la partie cristallographique permet de fournir des informations plus importantes sur les positions atomiques dans la maille, les distances inter-atomiques, les angles, les angles de torsion, et les facteurs d'agitation thermiques. Les champs de force à l'origine de la déformation d'une molécule à l'état solide, expliquent l'équilibre subtil entre les forces intramoléculaires et intermoléculaire qui déterminent la cohésion dans le cristal. La liaison halogène est une interaction non covalente qui est formée entre un atome halogène et un accepteur ou un donneur d'électrons. Parmi les différents types d'interactions intermoléculaires, la liaison halogène est l'une des plus directionnelles qui existent. Elle est aussi efficace que la liaison hydrogène pour guider l'assemblage moléculaire, ce qui est mis à profit dans les domaines de l'ingénierie cristalline et de la chimie supramoléculaire, car l'orientation des molécules à l'état solide peut se prédire raisonnablement. Alors que dans une molécule isolée ces déformations peuvent provenir de l'encombrement stérique des substituant volumineux. Dans l'état cristallin et à partir des données sur l'assemblage des atomes entre eux, la partie cristallographique permet de fournir des informations plus importantes sur les positions atomiques dans la maille, les distances interatomiques, les angles, les angles de torsion, et les facteurs d'agitation thermiques.

Cette recherche est orientée vers l'étude, à l'état cristallin, de dérivés benzéniques, polycycliques, organoséléniés, substitués par des méthyles et des halogènes.

nous présentons dans ce chapitre une étude de la structure cristalline de la série polycycliques, organoséléniés de type **R-C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Se-R** qui sont **Bis(4-acetylphenyl)selenide**, **bis(4-chloroacetylphenyl)selenide**, **etchalcone** avec **R=CH<sub>3</sub>**, **CH<sub>2</sub>Cl** et **CH=CH<sub>2</sub>-Ph-Cl** respectivement et aussi un produit avec un cycle connu comme **2.4.5-trimethoxybenzaldehyde** établies par la diffraction des rayons X à 293 K pour des molécules empilées dans un cristal.

## III.2. Détermination de la structure cristalline du Bis(4-acetylphenyl) sélénide (R=CH<sub>3</sub>) à 293K par la diffraction des rayons X



**Bis(4-acetylphenyl) sélénide (R=CH<sub>3</sub>)**

### III.2.1. Synthèse et purification du Bis(4-acetylphenyl) sélénide :

La synthèse et la purification du Bis(4-acetylphenyl) sélénide, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Se, ont été entreprises au laboratoire de l'Ecole de Chimie de l'université de Rennes 1 par Mechehoud Youcef[10].

Le diphenylsélénium a été préparé selon la méthode proposée par Leicester[11]. On ajoute à une solution contenant (2.4 moles, 2.4 éq.), de chlorure d'acyle (RCOCl), (3.0 moles, 3.0 éq.) de chlorure d'aluminium, et (4ml) de chlorure de méthylène refroidie dans un bain de glace, (1mole, 1 éq.) de diphenylsélénium. Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 4 heures, acidifié avec 80 ml d'acide chlorhydrique à 10 %, extrait avec 3x30 ml d'AcO Et, séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et concentré sous vide. Un suivi par chromatographie a permis de constater que cette réaction d'acylation nécessite une température comprise entre 25 et 30°C dans le ballon réactionnel et un temps de réaction d'au moins 4 heures pour la réaliser complètement. La croissance de ces monocristaux en forme d'aiguilles se fait avec le méthanol (CH<sub>3</sub>OH). Ces aiguilles font plusieurs mm de longueur et ont une section de quelques centièmes. La chromatographie, la spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et infra-rouge IR sont les techniques effectuées pour analyser le composé.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3375 (small, higher harmonic of CO), 2923 (aromatic CH stretching), 1650 (CO stretching); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.87 (pseudo dt, 4H, *J* = 8.6, 2.0 Hz, H ortho to CO), 7.53 (pseudo dt, 4H, *J* = 8.6, 2.0 Hz, H ortho to Se), 2.59 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 197.33 (CO), 137.18 (C ipso to CO), 136.18 (C ipso to Se), 132.68 (CH ortho to CO), 129.21 (CH ortho to Se), 26.59 (CH<sub>3</sub>). HRMS: calcd for C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Se: 318.1611.

### III.2.2. Détermination de la structure du Bis(4-acetylphenyl) sélénide à 293 K :

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

L'enregistrement des intensités des raies diffractées, à partir des rayons X à la température ambiante par un monocristal a été effectué avec un diffractomètre Nonius Kappa CCD, du centre de diffractométrie de l'université de Rennes1 (France), en utilisant un détecteur bidimensionnelle CCD 'charge coupled device'. Dans le (**tableau III.1**) sont résumées les données expérimentales se rapportant au cristal, la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés dans l'affinement. Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes des moindres carrés à matrice carrée.

**Tableau III.1. : Données expérimentales de détermination de structure**

<b>Données du cristal T=293K</b>	
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Se <sub>1</sub>
Masse molaire	303.13
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /a
a(Å)	13.8345(6)
b(Å)	7.7223
c(Å)	14.9290(7)
α(°)	90
β(°)	115.993(2)
γ(°)	90
Z	4
V (Å <sup>3</sup> )	1433.60 (11)
Taille du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.14 x 0.7 x 0.05
Densité calculée (Mg m <sup>-3</sup> )	1.47
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	1904
Forme du cristal	Bâtonnet
Couleur du cristal	Rouge
F(000)	640.000

$\mu \text{ mm}^{-1}$	2.614
<b>Collecte des données</b>	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK $\alpha$ ( $\text{\AA}$ )	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multiscan
Nombre de réflexions mesurées	20258
Nombre de réflexions indépendantes	3272
$R_{int}$ %	0.027
$\Theta_{min}$ ( $^{\circ}$ )	0.998
$\Theta_{max}$ ( $^{\circ}$ )	27.4700
$h$	-17 $\rightarrow$ 17
$k$	-9 $\rightarrow$ 10
$l$	-19 $\rightarrow$ 19
<b>Données de l'affinement</b>	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	1246
Nombre de paramètres affinés	173
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 3 \sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »
Facteur d'affinement R%	<b>3.128</b>
Facteur d'affinement pondéré Rw%	<b>3.627</b>
S	<b>1.072</b>
$(\Delta/\sigma)$ max	0.0004
$\Delta\rho_{max}$ ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	0.48
$\Delta\rho_{min}$ ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	-0.59
Résolution de la structure	SIR92(Cascarano et al. 1996)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge&al...,2003)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin& al. 1996)[13]

La résolution de la structure de Bis(4-acetylphenyl) sélénide a été faite par les méthodes directes grâce à la chaîne de programme WINGX[14] ( SIR92 (Casarano et al. 1996) [15].

### III.2.3. Détermination et affinement de la structure

Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes de moindres carrés à matrice carrée et ont été exécutés avec le programme CRYSTALS [16]. Ils ont porté sur 173 paramètres, premier cycle d'affinement des coordonnées atomiques, et des paramètres de déplacements atomiques isotropes, suivis par l'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes des 19 atomes de l'unité asymétrique sans les atomes d'hydrogènes, une fois toutes les positions des atomes non hydrogène affinées, on introduit dans l'affinement les coordonnées des atomes d'hydrogène. Un dernier cycle d'affinement des coordonnées des 33 atomes de l'unité asymétrique a conduit aux facteurs d'accord finaux suivants :

$$R = 3.128\% \quad R_w = 3.627\% \quad S = 1.072$$

Les atomes d'hydrogène sont introduits dans leurs positions idéales, sont entraînés au cours de leurs affinements par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés en "riding". L'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant, et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs.

### III.2.4. Description et discussion de la structure cristalline

La conformation moléculaire moyenne de symétrie  $P2_1/a$  obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 293K est représentée sur les figures III -1 et III -2. La molécule du Bis(4-acetylphenyl) sélénide peut être décrite comme l'ensemble de deux "phényles acétyles" A et B équivalents en position para par rapport à l'atome de sélénium (Se). Ces deux entités présentent une flexion qui se traduit par l'angle diédral entre les deux cycles benzéniques A et B de  $87.60(15)^\circ$ .

L'angle de valence  $Car-Se-Car = 99.86(2)^\circ$ , est similaire au même angle  $Car-Se-Car = 99.96(14)$  du 5,5'-Selenobis(2-hydroxybenzaldehyde)[4],  $Car-Se-Car = 99.2(2)^\circ$ [5],  $Car-Se-Car = 99.70(15)$  du Se-mesityl ethaneselenoate[7],  $Car-Se-Car = 99.48(13)^\circ$  du Se-anthracen-9-ylethaneselenoate[7],  $Car-Se-Car = 100.14(19)^\circ$  du Se-mesityl ethaneselenoate[7], et  $Car-Se-Car = 99.48(13)^\circ$  du Bis(4-nitrophenyl) sélénide[1], mais présente un écart assez significatif à  $Car-Se-Car = 106.2(1)^\circ$  du bis(p-tolyl) sélénide[2].



L'angle **Car-Se-Car=99.86(2)°** du Bis(4-acetylphenyl) sélénide, est nettement inférieur à l'angle **109°** prévu par les calculs théoriques où le sélénium est hybridé en  $sp^3$ . Cette différence d'environ **9.43°** entre l'angle théorique et celui trouvé expérimentalement est due à l'interaction des deux doublets libres du sélénium.

Les deux liaisons **C-O** relatives à chacun des groupements acétyle **A** et **B** ne pointent pas l'une par rapport à l'autre mais sont orientées des deux cotés de l'atome du sélénium. Les atomes d'oxygène de chacune de ces deux entités sortent légèrement du plan moyen de chacun des plans moyens avec respectivement des angles de torsion Car-Car-C-O de 2.80 et 1.80°. Cette différence d'orientation observée, est certainement due aux interactions de type répulsives des atomes d'oxygène, même observation pour les liaisons C-Cme de chacun des deux groupements **A** et **B**. Cette constatation est observée par Fu Liu & al. [8] pour le composé 4,4'-oxybis(1-methoxybenzene). Shanshan Qiu, & al. [9], ont observé le même phénomène de répulsion entre les deux atomes de brome Br des deux cycles benzéniques sur le 4,4'-dibromodiphenyl ether.

Une différence significative de **3.8°** est observée dans l'ouverture des angles équivalents exocycliques Se-Car-Car pour les deux phényle-acétyle situés du côté de la liaison du monoxyde de C=O. Les valeurs de ces angles sont **Se-C7-C12=124.1 (3)°** pour l'entité B et **Se-C1-C2=120.7 (3)°** pour l'entité A. Cette différence est compensée par les deux autres angles adjacents à la liaison **Se-Car** où **Se-C7-C8=116.2(3)°** et **Se-C1-C6=120.2 (3)°** mais orientés vers le groupement méthyle.

La conformation moyenne de la molécule dans le cristal montre que, les atomes composant les deux cycles aromatiques des entités A et B appartiennent tous aux plans moyens des cycles avec un léger écart de **0.02 Å** pour chacune des deux entités. Ceci signifie une planéité presque parfaite des cycles benzéniques A et B.

Les périmètres des cycles benzéniques A et B sont respectivement de **8.306 Å** et **8.325 Å**. Les plus longues longueurs de liaison **Car-Car** sont **C4-C3=1.388(6) Å** et **C4-C5=1.404(5) Å** et constituent les liaisons séminales à la liaison Car-C (groupement acétone) pour l'entité A. Entre ces deux liaisons est compris le plus petit angle endocyclique **Car-Car-Car** avec une valeur de **117.9(4)°**. La même constatation est faite pour le phényle-acétyle B où le plus petit angle endo cyclique Car-Car-Car est **C9-C10-C11=119.1(4)°** est compris entre les liaisons C9-C10 et C10-C11.

Il y a une différence de  $0.014 \text{ \AA}$  dans les longueurs de liaison Car-C entre l'entité A et l'entité B où  $C10-C14=1.490(4) \text{ \AA}$  (entité B) et  $C4-C13=1.480(5) \text{ \AA}$  (entité A). Une compensation de la même valeur  $0.014 \text{ \AA}$  est retrouvée dans les longueurs de liaison C-Cme. Le plus grand angle exocyclique  $C3-C4-C13=122.9(3)^\circ$  adjacent à la plus longue liaison  $C4-C3=1.388(6) \text{ \AA}$  pour l'entité A.

Les valeurs moyennes des longueurs de valences C-Cme et C=O sont respectivement  $1.489(4) \text{ \AA}$  et  $1.221 \text{ \AA}$  correspondent approximativement aux valeurs répertoriées dans la littérature. La valeur moyenne des longueurs de liaison  $C_{ar}-C_{ar}$  est de  $1.384 \text{ \AA}$  pour chacun des deux cycles composant l'unité asymétrique.

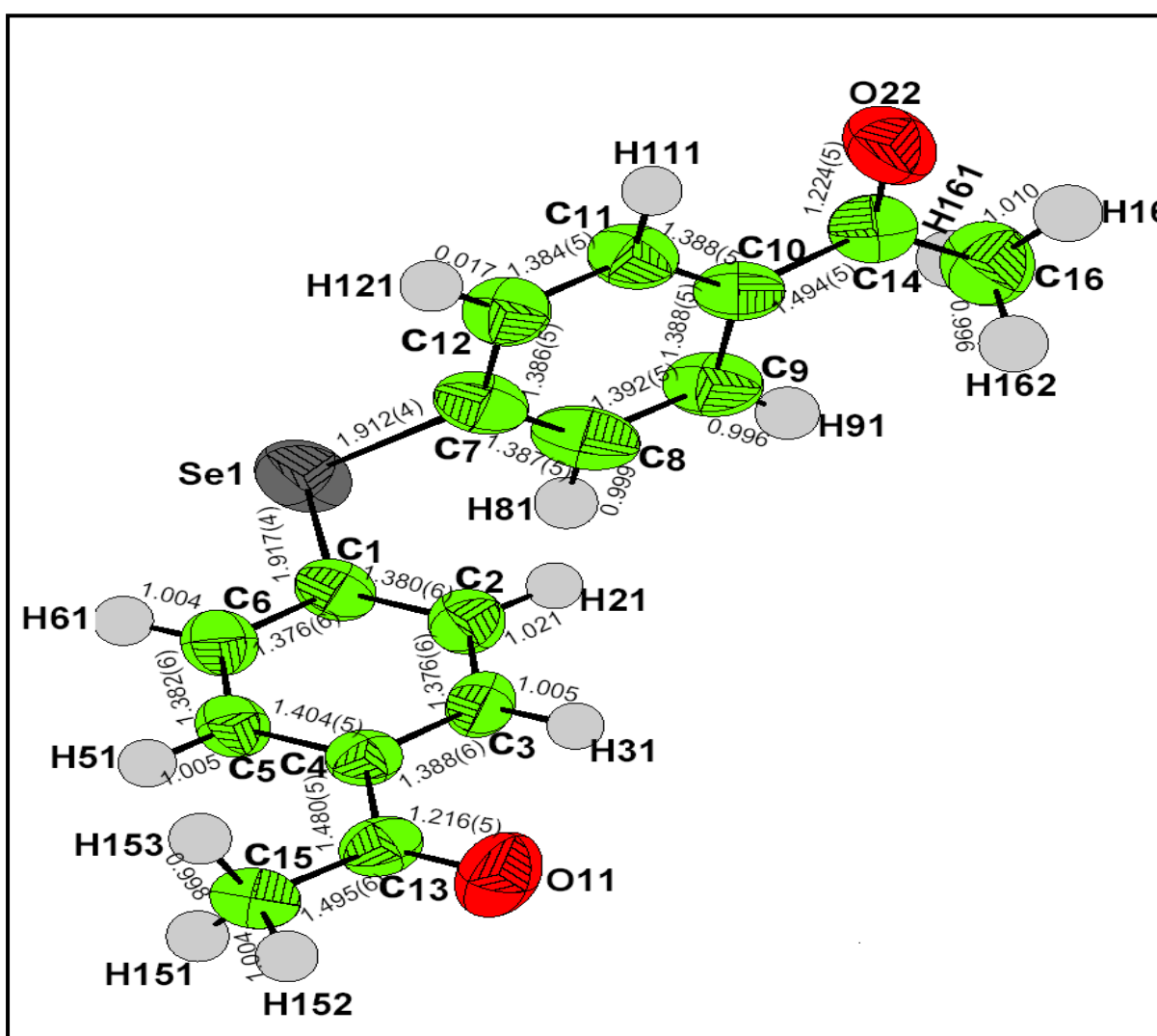
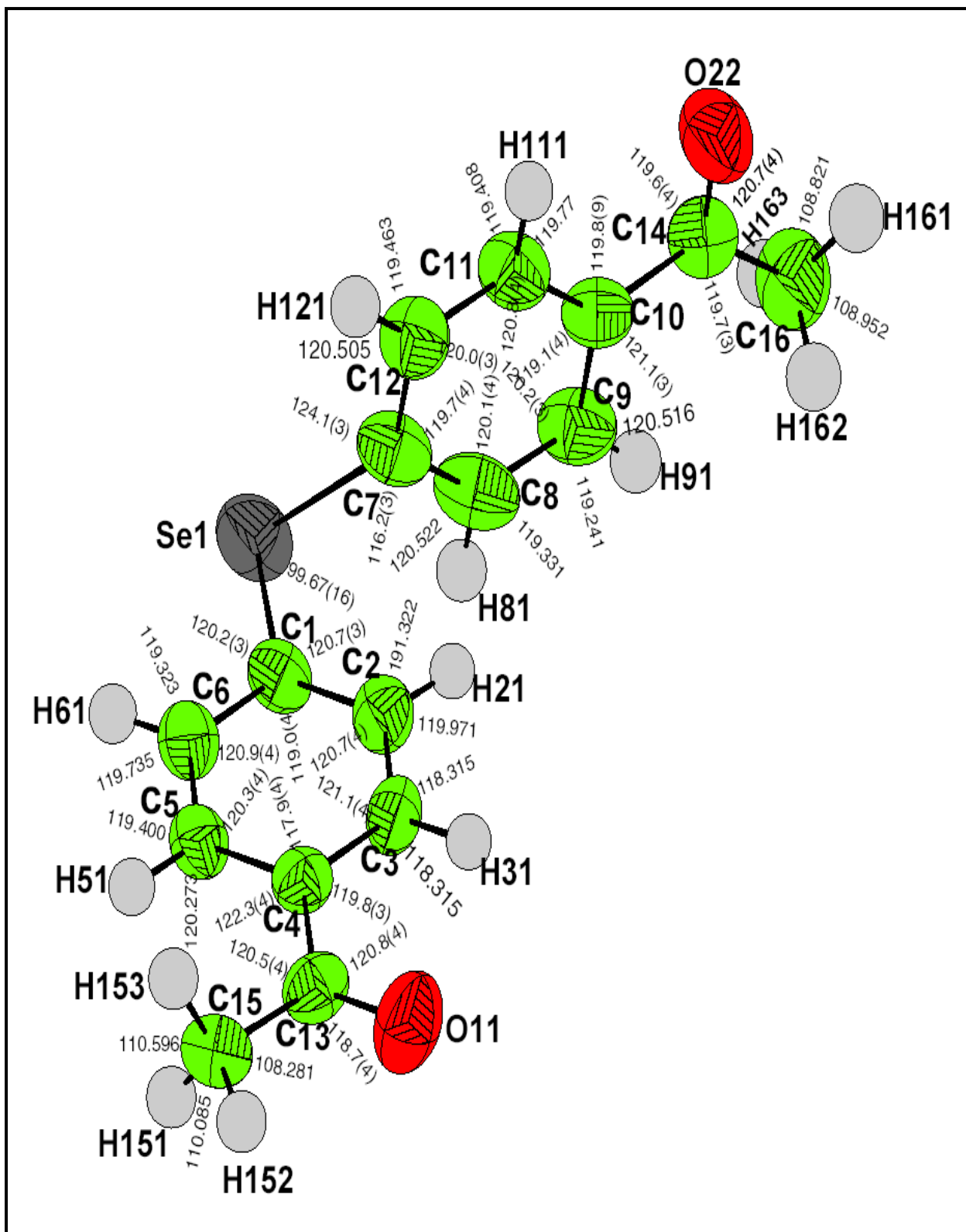


Figure III -1: Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité donnant les longueurs de la liaison intramoléculaire ( $\text{Å}$ )



**Figure III -2 :** Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité représentant les angles de liaison (°)

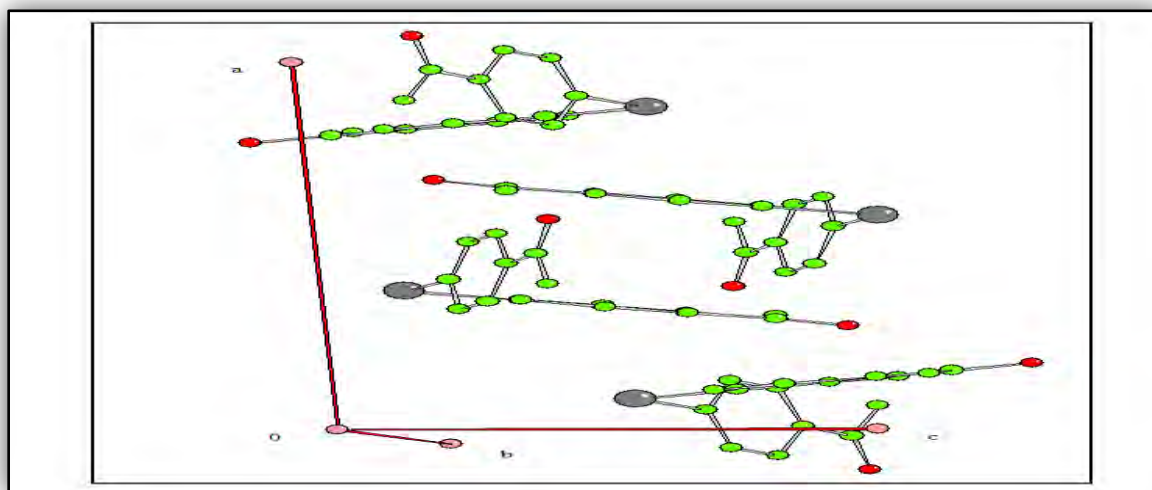
**Tableau III.2:** Longueurs de liaison en(Å) du Bis(4-acetylphenyl) sélénide obtenues par la DRX à 293K.

Longueurs		Valeurs(Å)	Longueurs		Valeurs(Å)
Se1	C1	1.917(4)	C8	H81	0.999
Se1	C7	1.912(4)	C9	C10	1.388(5)
O11	C13	1.216(5)	C9	H91	0.996
O22	C14	1.224(5)	C10	C11	1.388(5)
C1	C2	1.380(6)	C10	C14	1.494(5)
C1	C6	1.376(6)	C11	C12	1.384(5)
C2	C3	1.376(6)	C11	H111	0.998
C2	H21	1.021	C12	H121	1.017
C3	C4	1.388(6)	C13	C15	1.495(6)
C3	H31	1.005	C14	C16	1.489(6)
C4	C5	1.404(5)	C15	H151	0.988
C4	C13	1.480(5)	C15	H152	1.004
C5	C6	1.382(6)	C15	H153	0.998
C5	H51	1.005	C16	H161	1.010
C6	H61	1.004	C16	H162	0.996
C7	C8	1.387(5)	C16	H163	0.995
C7	C12	1.386(5)			

**Tableau III.3:** Angles de liaison en (°) du Bis(4-acetylphenyl) sélénide obtenues par la DRX à 293K.

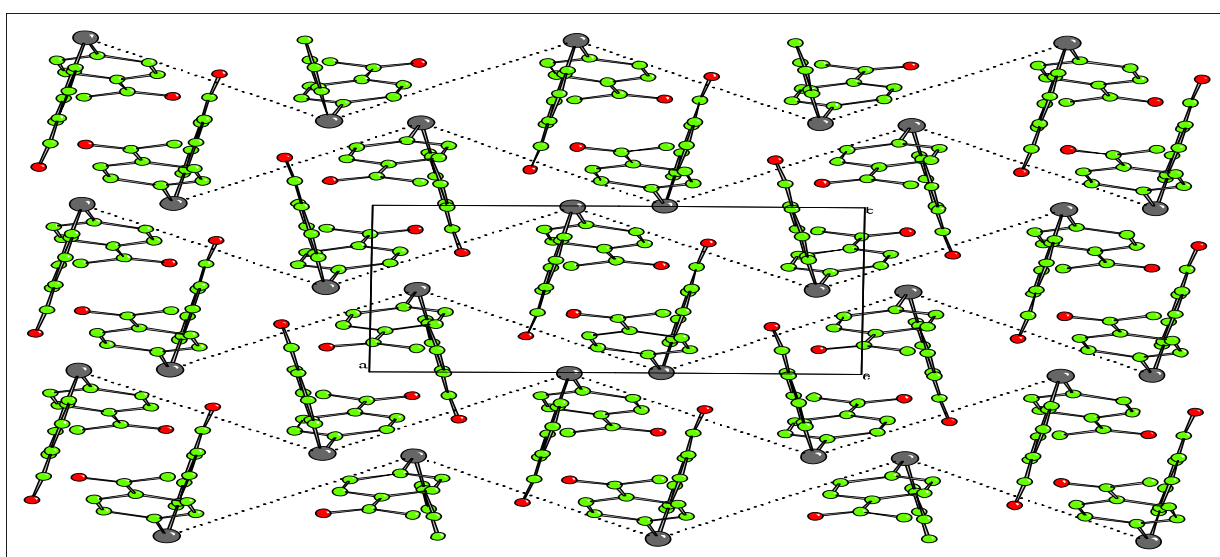
Angles			Valeurs(°)	Angles			Valeurs(°)
C1	Se1	C7	99.67(16)	C9	C8	H81	119.331°
Se1	C1	C2	120.7(3)	C8	C9	C10	120.2(3)°
Se1	C1	C6	120.2(3)	C8	C9	H91	119.241
C2	C1	C6	119.0(4)	C10	C9	H91	120.516
C1	C2	C3	120.7(4)	C9	C10	C11	119.1(4)
C1	C2	H21	119.322	C9	C10	C14	121.1(3)
C3	C2	H21	119.971	C11	C10	C14	119.8(4)
C2	C3	C4	121.1(4)	C10	C11	C12	120.8(4)
C2	C3	H31	120.544	C10	C11	H111	119.770
C4	C3	H31	118.315	C12	C11	H111	119.408
C3	C4	C5	117.9(4)	C7	C12	C11	120.0(3)
C3	C4	C13	119.8(3)	C7	C12	H121	120.505
C5	C4	C13	122.3(4)	C11	C12	H121	119.463
C4	C5	C6	120.3(4)	O11	C13	C4	120.8(4)
C4	C5	H51	120.273	O11	C13	C15	118.7(4)
C6	C5	H51	119.400	C4	C13	C15	120.5(4)
C1	C6	C5	120.9(4)	O22	C14	C10	119.6(4)
C1	C6	H61	119.323	O22	C14	C16	120.7(4)
C5	C6	H61	119.735	C10	C14	C16	119.7(3)
Se1	C7	C8	116.2(3)	C13	C15	H151	109.446
Se1	C7	C12	124.1(3)	C13	C15	H152	108.281
C8	C7	C12	119.7(4)	H151	C15	H152	110.085
C7	C8	C9	120.1(4)	C13	C15	H153	109.123
C7	C8	H81	120.522	H151	C15	H153	110.596
H161	C16	H162	108.952	H152	C15	H153	109.268
C14	C16	H162	109.908	C14	C16	H161	108.821

A partir du sous programme MOLAX de CRYSTAL[16] nous avons déterminé la position du meilleur plan moyen de chacune des deux entités A et B constituant le composé Bis(4-acetylphenyl) sélénide et passant à travers tous les atomes formant chacun des phényles et le groupement acétyle. Les angles entre la normale au plan moyen de l'entité A avec chacun des axes cristallographiques *a*, *b* etc sont respectivement **153.42°**, **100.73°(79.27°)** et **88.5°**. Concernant l'entité B, les angles équivalents entre la normale au plan moyen contenant le cycle aromatique et le groupement acétyle avec les directions [100], [010] et [001], sont respectivement **105.57°(74.43°)**, **23.51** et **67.49°(figure III.3)**. A partir de ces résultats nous déduisons que l'angle formé par la normale au plan moyen de l'entité A avec l'axe *a*(**153.42°**) est supplémentaire de l'angle **23.51°** angle formé par la normale au plan moyen de l'entité B et l'axe *b* à plus ou moins **3°**. Cette remarque reste valable pour l'angle **79.27°** obtenu à partir de l'intersection de la normale au plan moyen de l'entité A avec l'axe cristallographique *b* qui est le supplément de **105.57°**, l'angle formé par la normale au plan moyen de l'entité B avec la direction [100], Cette différence de plus ou moins **3°(2.9°)** vient du fait que les deux normales de chacune des deux entités constituant le composé Bis(4-acetylphenyl) sélénide qui font un angle voisin de **90° (92.90°)** coupent les axes *a* et *b* perpendiculaires entre eux pour former un "quadrilatère" presque "régulier" où les angles au sommet sont supplémentaires.



**Figure III.3:** Vue des quatre molécules constituant l'unité asymétrique suivant les directions : [001], [010], [100]. Angles entre la normale au plan moyen de l'entité A avec respectivement les axes *a*, *b*, *c* : **153.42**, **100.73** et **88.5°**. Pour l'entité B les angles avec les axes *a*, *b*, *c* et la normale au plan moyen sont respectivement: **105.57**, **23.51** et **67.48°**.

L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique dans l'espace cristallin (P21/a) se fait par la répétition des molécules Bis(4-acétylphényl)sélénide suivant l'axe cristallographique **b** (**Figure III.4**). Une autre vue de l'empilement des molécules de l'unité asymétrique suivant les trois directions cristallographique **a, b** et **c** fait apparaître l'alternance de ces couches suivant les axes **b** et **c**. L'alternance des atomes de sélénium suivant la direction **[100]** avec des angles **Se-Se-Se=122.52°** montre bien l'empilement antiferroélectrique des molécules du Bis(4-acétylphényl) sélénide par rapport à un centre d'inversion situé à **3.7934 Å** de l'axe **a**.

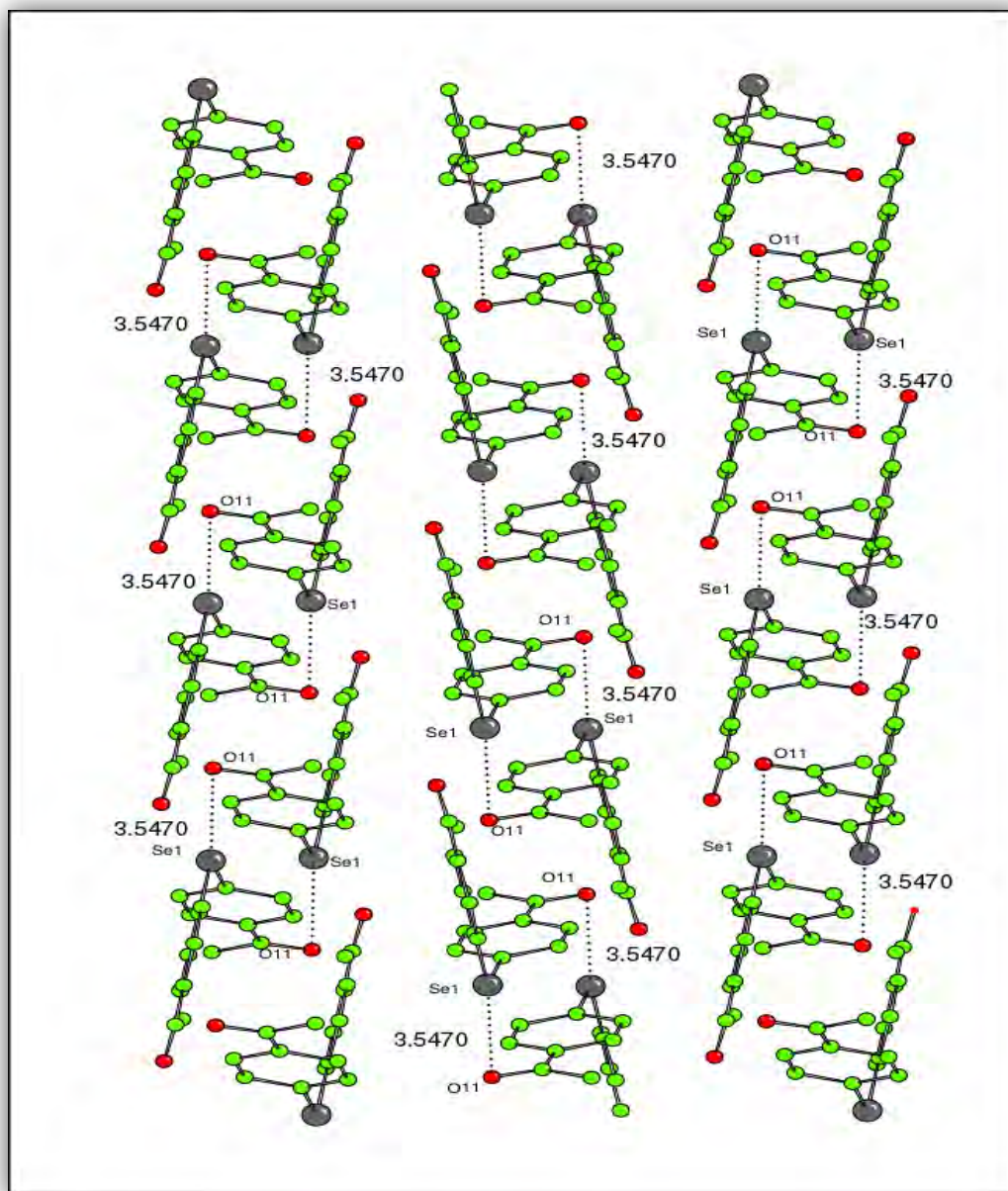


**Figure III.4:** Empilement moléculaire, suivant l'axe cristallographique **c**. Les atomes de sélénium reliés entre eux par des pointillés se répètent suivant l'axe **a** selon le groupe d'espace P21/a. Ces atomes de Se font un angle **Se-Se-Se=122.52°**.

Dans la **Figure III.5** est montré l'empilement moléculaire suivant la direction **[010]**, Une forte interaction **dipôle-dipôle** conduit en effet à un ordre antiparallèle des molécules par rapport à l'axe **b** et deux molécules consécutives sur cet axe sont tournées de **180°** (**figure III.5**) l'une par rapport à l'autre, L'empilement moléculaire est gouvernée par une forte interaction intermoléculaire parallèle à l'axe **b** détectée par un contact (**Car-Se...O=3.5470 Å** [**3.40 Å(vdW)**])  $_{//b}$ , L'autre distance de contact bien que légèrement supérieure (**Car-Se...O=3.5770 Å**)  $_{//a}$  parallèle à **a** de ce type est trouvée entre l'oxygène O22 de l'entité B et le sélénium.



Nous pouvons remarquer d'après la **(figure III.5)**, que les entités A se présentent en dimères dans leur agencement suivant l'axe *b*. Les centres de gravité de chacun de ces cycles de l'entité A le long de l'axe *b* sont distants de **3.767 Å** ce qui signifie que les interactions de type  $\pi$ - $\pi$ (centroïde-centroïde) ont aussi une contribution significative dans la cohésion du cristal.



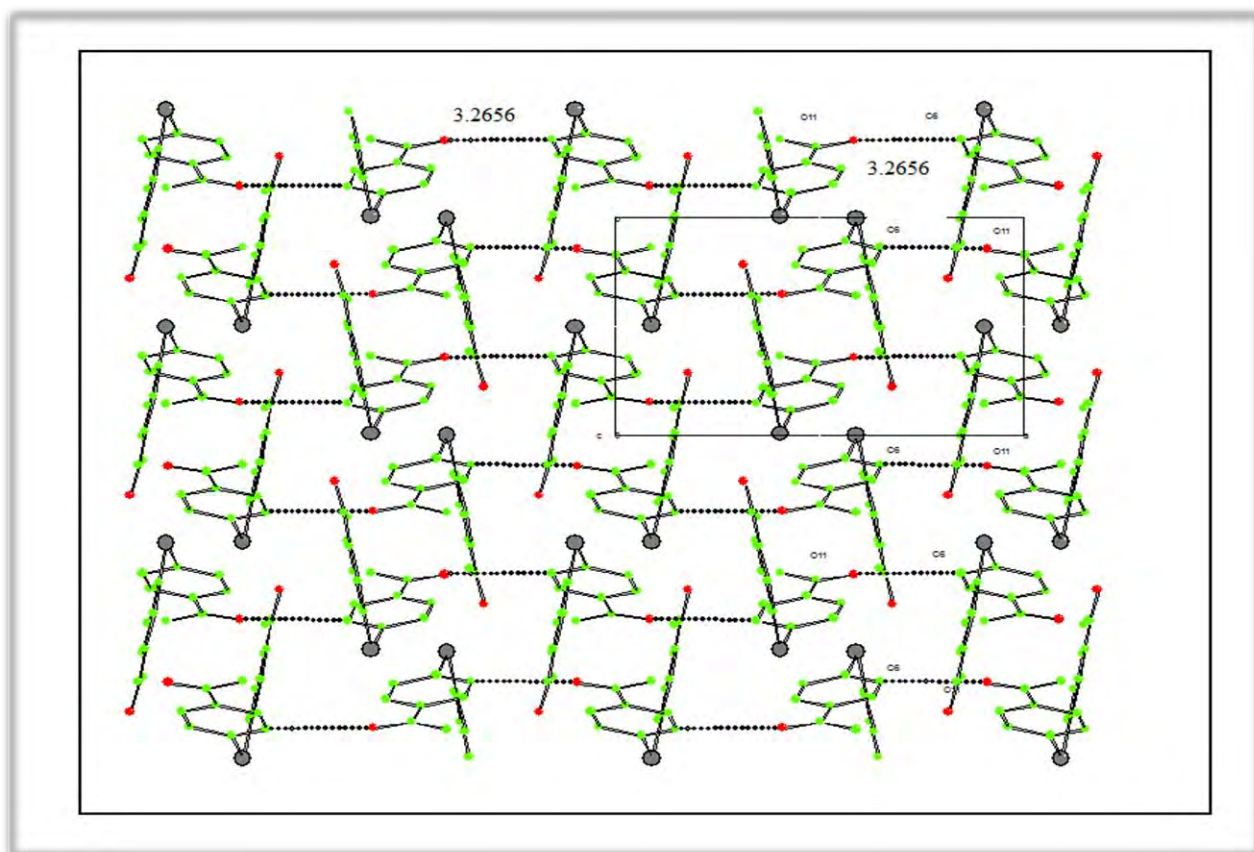
**Figure III.5:** Diagramme de l'empilement moléculaire suivant la direction [010] montrant les plus courtes distances de contact **C-O...Se=3.5470 Å [3.40 Å (vdW)]**

Le plus petit contact entre l'atome d'oxygène du groupement acétyle et les atomes de carbone du cycle aromatiques, noté **[C-O...Car=3.2656 Å]**  $\perp_b$  perpendiculaire à l'axe *b* (ou



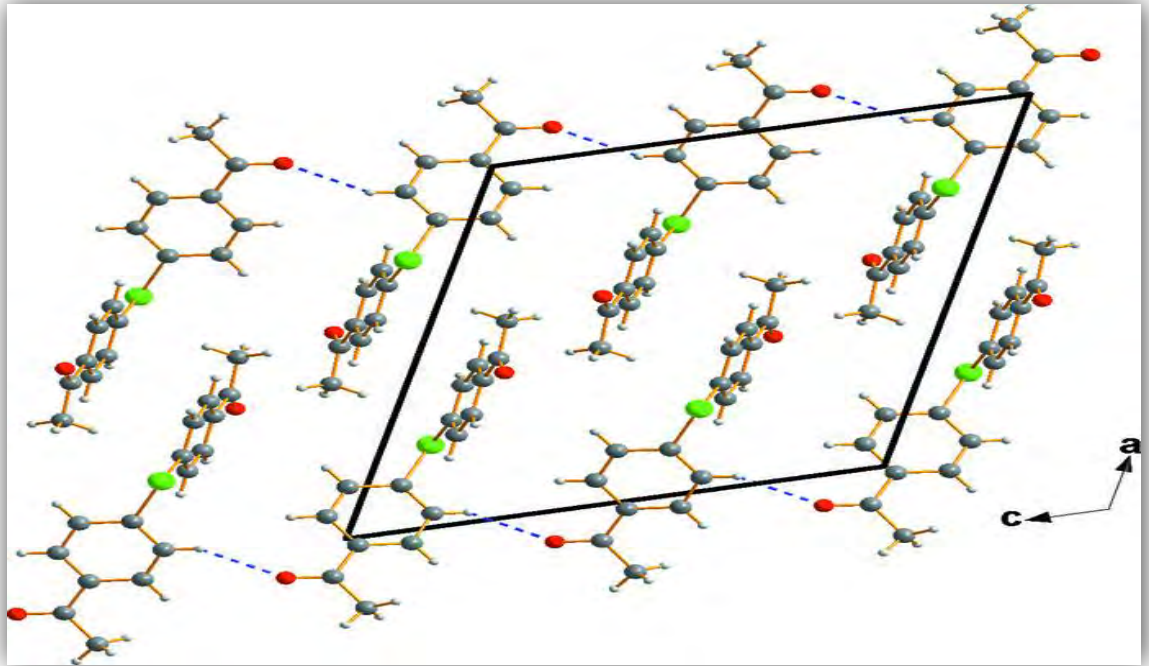
parallèle à l'axe  $a$  )(Figure II -6 ), est supérieur à  $3.20 \text{ \AA}$ , somme des rayons de van der Waals. Donc le groupement acétyle par l'intermédiaire de son atome d'oxygène est proche voisin non seulement de l'atome du sélénium ( $\text{Car-Se...O}=3.5470 \text{ \AA}$  [ $3.40 \text{ \AA}$  vdW]) mais aussi du carbone aromatique C6.

Le groupement méthyle est également proche voisin des atomes de carbone du cycle aromatique ( $\text{Car-Cm...Car} = 3.521 \text{ \AA}$  [ $3.40 \text{ \AA}$  vdW])  $\perp_a$  perpendiculaire à l'axe  $a$  .

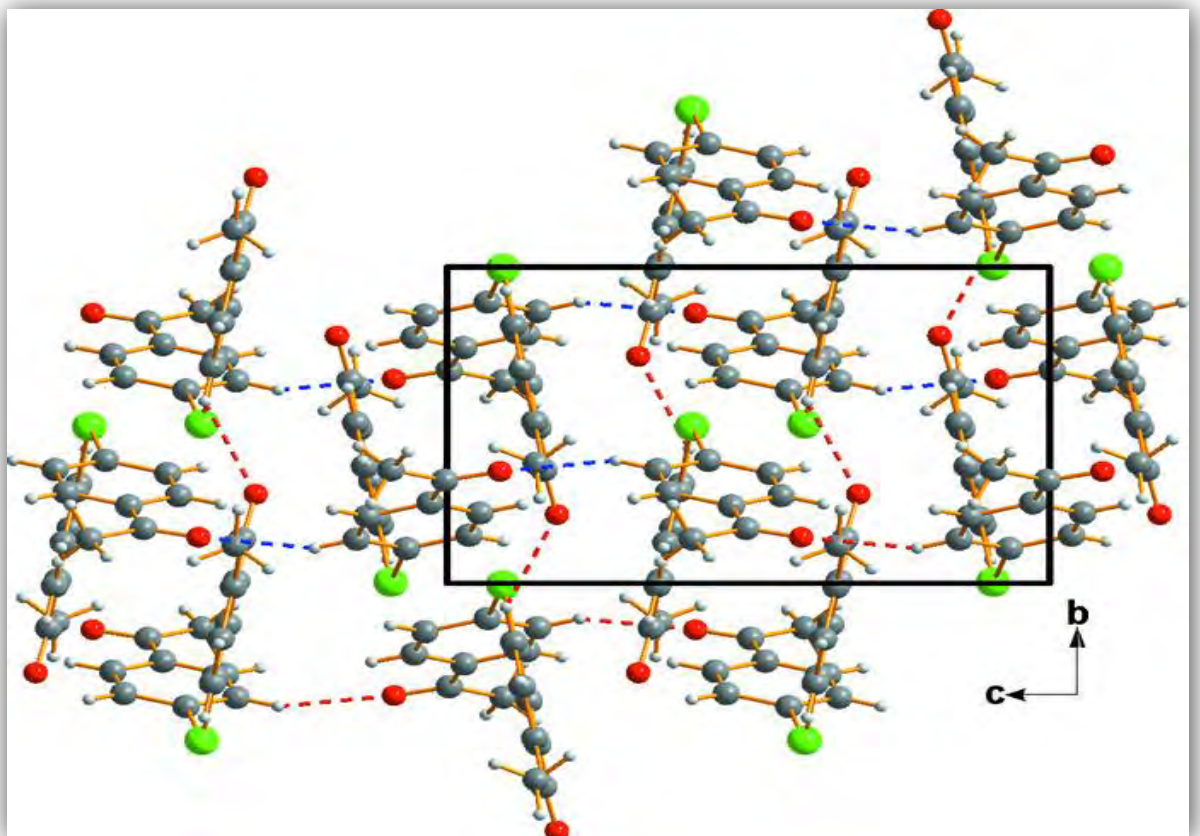


**Figure III.6:** Empilement moléculaire suivant la direction [100] avec les plus courtes distances de contact  $\text{C-O...Car}=3.2656 \text{ \AA}$  .

l'empilement moléculaire Bis(4-acetylphenyl) sélénide dans le cristal suivant le plan (b,c) (Figure IV.8), montre une interaction dictée par Les liaisons hydrogène de type  $\text{Car-H} \dots \text{O}$ . qui sont :  $\text{C2-H2} \dots \text{O2}=2.47 \text{ \AA}$  et  $\text{C12-H12} \dots \text{O12}=2.53 \text{ \AA}$ .



**Figure III.7:** Empilement moléculaire suivant le plan(a,c) avec les liaisons de hydrogène



**Figure III.8:** Empilement moléculaire suivant leplan (b,c) avec les liaisonsde l'hydrogène

**Tableau III.4:** Distances des interactions intermoléculaires qui assurent la cohésion dans la structure cristalline de Bis(4-acetylphenyl) séléniure

D—H.....A	H.....A	Rayon de Van der Waals[ vdW]
C2—H2.....O2	2.47 Å	2.60 Å
C12—H12.....O1	2.53 Å	2.60 Å
Car-Se.....O	3.5470 Å	3.40 Å
Car-Cm.....Car	3.521 Å	3.40 Å
Car-Car.....O	3.2656 Å	3.20 Å
$\pi$ - $\pi$ (centroïde-centroïde)	3.767 Å	

Les coordonnées atomiques fractionnaires avec les facteurs de déplacement atomiques équivalents moyens et les taux d'occupation de chacun des atomes de la molécule sont données dans le (tableau III.4) L'analyse des résultats montre que la structure est ordonnée à la température ambiante, avec des facteurs de déplacement atomique équivalents moyens des atomes du cycle A et cycle B  $U_{eq} \approx 0.0716 \text{ \AA}^2$  et  $U_{eq} \approx 0.0503 \text{ \AA}^2$  respectivement qui sont plus faibles que ceux des atomes substituant. La plus grande agitation thermique est observée pour le carbone méthyle C15 de l'entité A avec une valeur  $0.0976 \text{ \AA}^2$  comparé au même atome de carbone méthyle C16 de l'entité B avec une agitation thermique plus faible de l'ordre  $0.071 \text{ \AA}^2$ . Les atomes d'oxygène O11 ( $0.0942 \text{ \AA}^2$ ) et O22 ( $0.0902 \text{ \AA}^2$ ) présentent les facteurs de déplacement les plus importants et entraînent dans leur mouvement les atomes de carbone C13( $0.0709 \text{ \AA}^2$ ) et C14( $0.0603 \text{ \AA}^2$ ) du groupement acétone auxquelles ils sont respectivement liés.

L'analyse des paramètres de déplacement anisotropes (tableau III.5) montre une agitation thermique plus importante selon les axes de l'ellipsoïde  $U_{11}$  et  $U_{33}$  pour l'atome de sélénium qui sont respectivement de  $0.1128(4) \text{ \AA}^2$  et  $0.1056(4) \text{ \AA}^2$ . Les facteurs de déplacement les plus importants pour les atomes d'oxygène sont selon l'axe de l'ellipsoïde  $U_{22}$  pour O11 et  $U_{11}$  pour O22 avec un même paramètre de déplacement  $0.119(3) \text{ \AA}^2$ . Il est intéressant de noter que dans le groupement acétyle- méthyle de l'entité A, les atomes de carbone méthyle C15 et O11, présentent les agitations les plus importantes dans la même direction de l'ellipsoïde  $U_{22}$  avec des valeurs respectives de  $0.127(5) \text{ \AA}^2$  et  $0.119(3) \text{ \AA}^2$ .

**Tableau III.5 :** Positions atomiques en fraction des paramètres de maille et facteur d'agitation thermique isotrope ( $\text{Å}^2$ )

Atome	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}$	Occ
Se1	0.90663(4)	0.49568(6)	0.73410(4)	0.0847	1.0000
O11	1.0878(3)	0.1454(5)	0.4119(2)	<b>0.0942</b>	1.0000
O22	0.8176(3)	-0.2823(4)	0.9110(2)	<b>0.0902</b>	1.0000
C1	0.9330(3)	0.3893(5)	0.6309(3)	0.0698	1.0000
C2	1.0362(3)	0.3478(5)	0.6464(3)	0.0721	1.0000
C3	1.0554(3)	0.2772(6)	0.5712(3)	0.0689	1.0000
C4	0.9720(3)	0.2459(5)	0.4777(3)	0.0630	1.0000
C5	0.8671(3)	0.2873(6)	0.4625(3)	0.0754	1.0000
C6	0.8492(3)	0.3598(6)	0.5385(4)	0.0809	1.0000
C7	0.8840(3)	0.2931(5)	0.7961(3)	0.0598	1.0000
C8	0.8891(3)	0.3159(5)	0.8902(3)	0.0657	1.0000
C9	0.8748(3)	0.1752(5)	0.9415(3)	0.0604	1.0000
C10	0.8545(3)	0.0118(5)	0.8985(3)	0.0545	1.0000
C11	0.8487(3)	-0.0091(5)	0.8039(3)	0.0618	1.0000
C12	0.8635(3)	0.1302(5)	0.7530(3)	0.0618	1.0000
C13	0.9957(4)	0.1738(5)	0.3976(3)	<b>0.0709</b>	1.0000
C14	0.8389(3)	-0.1409(5)	0.9523(3)	<b>0.0603</b>	1.0000
C15	0.9067(4)	0.1397(8)	0.2964(3)	0.0976	1.0000
C16	0.8516(3)	-0.1205(5)	1.0560(3)	0.0710	1.0000
H161	0.8380	-0.2360	1.0802	0.0893	1.0000
H162	0.9262	-0.0821	1.1005	0.0893	1.0000
H163	0.7987	-0.0346	1.0575	0.0893	1.0000
H151	0.9370	0.0914	0.2529	0.1110	1.0000
H152	0.8693	0.2522	0.2685	0.1110	1.0000
H153	0.8546	0.0569	0.3026	0.1110	1.0000
H31	1.1307	0.2466	0.5828	0.0837	1.0000
H21	1.0986	0.3688	0.7149	0.0896	1.0000
H61	0.7742	0.3921	0.5264	0.0925	1.0000
H51	0.8043	0.2630	0.3966	0.0950	1.0000
H81	0.9041	0.4325	0.9223	0.0837	1.0000
H91	0.8786	0.1935	1.0091	0.0782	1.0000
H111	0.8346	-0.1262	0.7725	0.0749	1.0000
H121	0.8564	0.1126	0.6828	0.0738	1.0000

**Tableau III.6** : Facteur d'agitation thermique anisotrope ( $\text{Å}^2$ ).

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Se1	<b>0.1128(4)</b>	0.0614(2)	<b>0.1056(4)</b>	0.0122(3)	0.0715(3)	0.0077(3)
O11	0.078(2)	<b>0.119(3)</b>	0.089(2)	-0.0130(19)	0.0401(18)	0.008(2)
O22	0.119(3)	0.0591(18)	0.085(2)	-0.0041(16)	0.0383(19)	-0.0144(18)
C1	0.070(3)	0.071(3)	0.080(3)	0.020(2)	0.043(2)	0.009(2)
C2	0.066(3)	0.079(3)	0.069(3)	0.005(2)	0.027(2)	0.001(2)
C3	0.052(2)	0.080(3)	0.073(3)	0.007(2)	0.026(2)	0.009(2)
C4	0.056(3)	0.065(2)	0.068(3)	0.0166(18)	0.027(2)	0.0005(17)
C5	0.053(2)	0.100(3)	0.068(3)	0.015(2)	0.021(2)	-0.000(2)
C6	0.062(3)	0.100(3)	0.087(3)	0.022(3)	0.038(3)	0.011(3)
C7	0.054(2)	0.063(2)	0.068(2)	0.0072(19)	0.0324(19)	0.0113(18)
C8	0.074(3)	0.051(2)	0.083(3)	-0.006(2)	0.044(2)	0.0036(19)
C9	0.065(2)	0.055(2)	0.070(2)	-0.0019(19)	0.037(2)	0.0045(19)
C10	0.0438(18)	0.0533(18)	0.068(2)	0.001(2)	0.0254(16)	0.005(2)
C11	0.063(2)	0.0585(19)	0.060(2)	-0.011(2)	0.0229(17)	-0.008(2)
C12	0.060(2)	0.066(2)	0.058(2)	-0.0032(19)	0.024(2)	-0.0022(19)
C13	0.070(3)	0.068(3)	0.074(3)	0.007(2)	0.030(3)	0.002(2)
C14	0.049(2)	0.059(2)	0.069(3)	0.003(2)	0.022(2)	-0.0009(19)
C15	0.082(3)	<b>0.127(5)</b>	0.069(3)	-0.008(3)	0.020(3)	-0.001(3)
C16	0.067(2)	0.077(3)	0.076(3)	0.007(2)	0.038(2)	-0.001(2)

### III.3. Détermination de la structure cristalline du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide ou 1,10-[selanediy]bis(4,1-phenylene)]bis(2-chloroethan-1-one) à 293K par la diffraction des rayons X

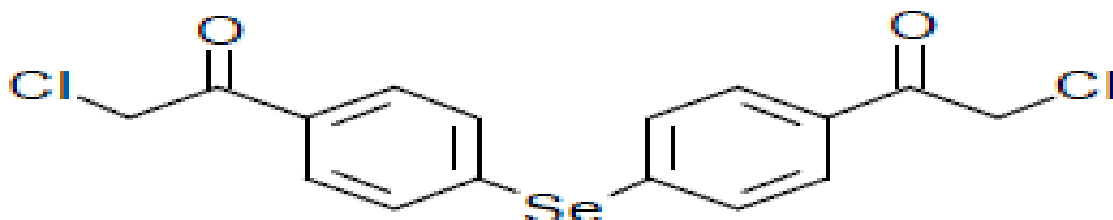


Figure III.9: bis(4-chloroacetylphenyl) selenide R=CH<sub>2</sub>Cl

#### III.3.1. Synthèse et purification du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide

La synthèse et la purification du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Se, ont été entreprises au laboratoire de l'Ecole de Chimie de l'université de Rennes 1 par Mechehoud Youcef [10].

Le diphenylsélénium a été préparé selon la méthode proposée par Leicester [11]. On ajoute à une solution contenant (2.4 moles, 2.4 éq.), de méthylène chlorure acyl chloride (CH<sub>2</sub>COCl), (3.0 moles, 3.0 éq.) de chlorure d'aluminium, et (4 ml) de chlorure de méthylène refroidie dans un bain de glace, (1 moles, 1 éq.) de diphenylsélénium. Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 4 heures, acidifié avec 80 ml d'acide chlorhydrique à 10 %, extrait avec 3x30 ml d'AcO Et, séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et concentré sous vide. Un suivi par chromatographie a permis de constater que cette réaction d'acylation nécessite une température comprise entre 25 et 30°C dans le ballon réactionnel et un temps de réaction d'au moins 4 heures pour la réaliser complètement. La croissance de ces monocristaux en forme d'aiguilles se fait avec le méthanol (CH<sub>3</sub>OH). Ces aiguilles font plusieurs mm de longueur et ont une section de quelques centièmes. La chromatographie, la spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et infra-rouge IR sont les techniques effectuées pour analyser le composé.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3382 (small, higher harmonic of CO), 3076, 3059, 3043, 3026, 2974, 2942, 2930, 1701 (C=O), 1580, 1396, 1391, 1216, 1207, 1190, 1184, 1062, 994, 822, 816, 774, 668, 561 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7.88 (dt, 4H, J = 8.6, 1.9 Hz, H ortho to CO), 7.57 (dt, 4H, J = 8.6, 2.0 Hz, H ortho to Se), 4.68 (s, 4H, CH<sub>2</sub>Cl); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 190.41 (CO), 138.24 (C ipso to Se), 133.28 (C ipso to CO), 132.87 (CH ortho to Se), 129.44 (CH ortho to CO), 45.73 (CH<sub>2</sub>Cl). HRMS: calcd for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



### III.3.2.Détermination de la structure du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide à 293K

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

Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées à  $T = 293\text{K}$  sur un diffractomètre à quatre cercles de type XCalibur du laboratoire de cristallographie de l'université Constantine I en utilisant un détecteur bidimensionnel CCD « charge coupled device » et un monochromateur de graphite. Une correction d'absorption de type semi empirique Multiscan a été faite à partir du programme SORTAV (Blessing, 1995) [12].

Les données expérimentales se rapportant au cristal ainsi que la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés dans l'affinement sont résumées dans le (Tableau III.7).

**Tableau III.7 :** Les données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide à température ambiante.

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Se}$
Masse molaire	386.14
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	P -1
$a(\text{Å})$	7.9664(7)
$b(\text{Å})$	9.2804(10)
$c(\text{Å})$	10.9045(12)
$\alpha(^{\circ})$	104.612(9)
$\beta(^{\circ})$	95.886(8)
$\gamma(^{\circ})$	91.102(8)
Z	2
$V(\text{Å}^3)$	775.14(14)
Taille du cristal (mm)	0.10x0.08x0.06
Densité calculée ( $\text{mg m}^{-3}$ )	1.65
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	495

Forme du cristal	Aiguille
Couleur du cristal	rouge
F(000)	384.000
$\mu$ mm <sup>-1</sup>	2.767

#### Collecte des données

Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK $\alpha$ (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	X Calibur
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 1996)
Nombre de réflexions mesurées	8195
Nombre de réflexions indépendantes	4863
$R_{int}$ %	0.0324
$\Theta_{min}$ (°)	3.4
$\Theta_{max}$ (°)	32.0
$h$	-11 $\rightarrow$ $h$ $\rightarrow$ 11
$k$	-13 $\rightarrow$ $k$ $\rightarrow$ 13
$l$	-16 $\rightarrow$ $l$ $\rightarrow$ 11

#### Données de l'affinement

Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	2797
Nombre de paramètres affinés	190
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 2 \sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev avec 3 paramètres (2.6, -19.8, 15.0)
Facteur d'affinement R%	<b>5.4</b>
Facteur d'affinement pondéré Rw%	<b>4.9</b>
S	<b>0.97</b>
( $\Delta/\sigma$ ) max	0.0005
$\Delta\rho_{max}$ ( eÅ <sup>-3</sup> )	0.79



$\Delta\rho_{\min}$ (e $\text{\AA}^{-3}$ )	-0.50
Résolution de la structure	SIR92(Cascarano et al. 1996)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge&al.,2001)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin& al. 1996)[13]

### III.3.3.Détermination et affinement de la structure

La résolution de la structure de bis(4-chloroacetylphenyl)selenidea été faite par les méthodes directes grâce au programme WINGX[14], SIR92 (Cascarano et al. 1996) [15].

Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes de moindres carrés à matrice carrée et ont été exécutés avec le programme CRYSTALS [16] et ont porté sur 190 paramètres. Ces derniers correspondent à 21 atomes (**carbones, séléniums, oxygènes, chlores**), chacun avec 3 coordonnées puis 6 termes de déplacement atomique et un facteur d'échelle. Après affinement du facteur d'échelle, plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacements atomiques isotropes, des 21 atomes de l'unité asymétrique sans les atomes d'hydrogènes, ont été entrepris et suivis d'autres cycles d'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes.

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

Le dernier cycle d'affinement des 21 paramètres de l'unité asymétrique (sans tenir compte des paramètres des déplacements isotropes des atomes d'hydrogènes et de leur positions atomiques) et de l'extinction secondaire Larson (1970) [17] avec 2797 réflexions ayant des intensités  $I > 2\sigma(I)$  a conduit aux facteurs de reliabilité pondérés et non pondérés suivant:  **$R_w = 4.9\%$ ,  $R = 5.4\%$** .

Ainsi l'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant, et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ( $\Delta\rho_{\min} = -0.50$  e  $\text{\AA}^{-3}$  et  $\Delta\rho_{\max} = 0.79$  e  $\text{\AA}^{-3}$ ).

### III.3.4. Description et discussion de la structure cristalline

La conformation moléculaire moyenne du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 293K peut être décrite comme l'ensemble deux "phényles acétyles" **A** et **B** équivalents en position para par rapport à l'atome de sélénium (Se) (**Figure III.9**).

L'angle de valence **Car-Se-Car=99.95(15)°**, est très proche par rapport au même angle des deux produits isotopes **99.47°** pour **Bis(4-nitrophenyl) selenide[1]**, et **99.59(14)°** pour notre produit **bis(4-acetylphenyl) selenide[3]**, déjà étudié précédemment, mais avec un écart assez significatif par rapport à **Car-Se-Car = 106.2(1)°** du **bis(p-tolyl) selenide[2]**.

La valeur de l'angle diédral entre les deux cycles benzéniques **A** et **B** du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide est de **69.92(17)°**. Cette valeur est différente de l'angle observé dans le **Bis(4-nitrophenyl) selenide[1]** qui est **63.77°**, mais aussi considérablement différente par rapport à celle trouvée pour notre produit **bis(4-acetylphenyl) selenide** déjà étudié (**87.08(15)°**).

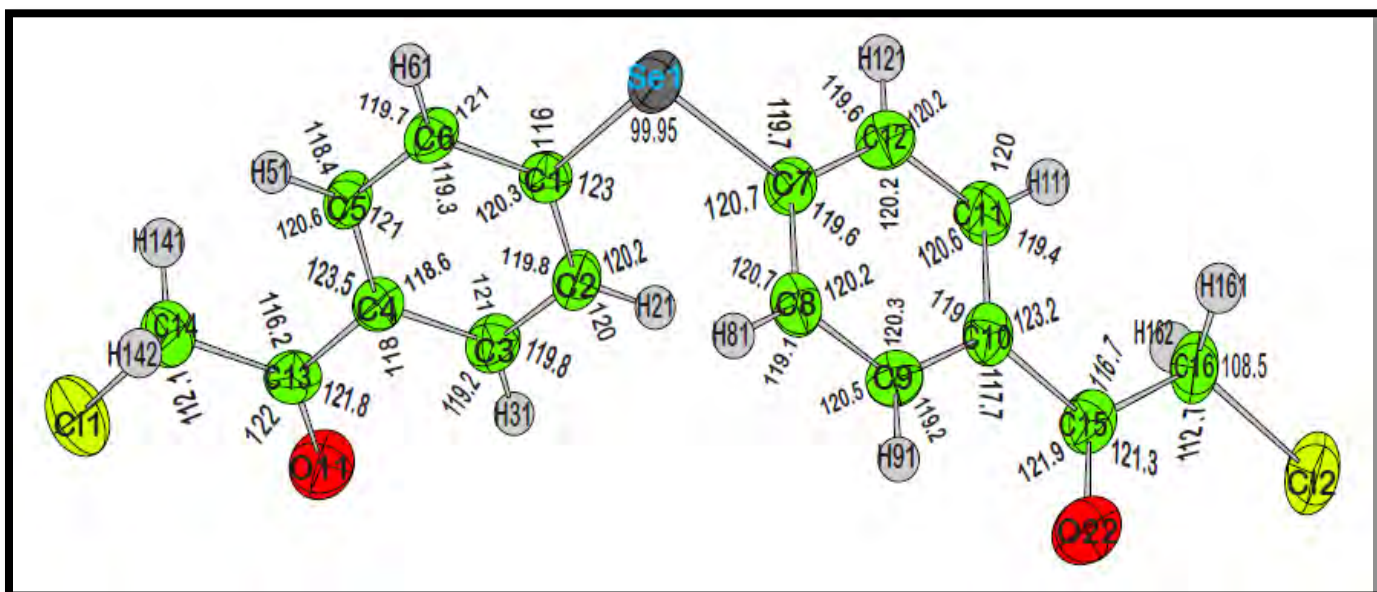
L'angle **Car-Se-Car=99.95(15)°**, est nettement inférieur à l'angle **109°** prévu par les calculs théoriques où le sélénium est hybridé en  $sp^3$ . Cette différence d'environ **9.05°** entre l'angle théorique et celui trouvé expérimentalement est due à l'interaction des deux doublets libres du sélénium.

Les deux liaisons **C-O** relatives à chacun des groupements acétyle **A** et **B** pointent l'une par rapport à l'autre et sont orientées du même côté de l'atome du sélénium. Cette orientation certainement due aux interactions de type répulsives des atomes d'oxygène, même observation pour les liaisons **C-Cl** de chacun des deux groupements acétyle **A** et **B**. Cette constatation n'est pas observée dans la conformation du **Bis(4-acetylphenyl) selenide** déjà étudiée précédemment.

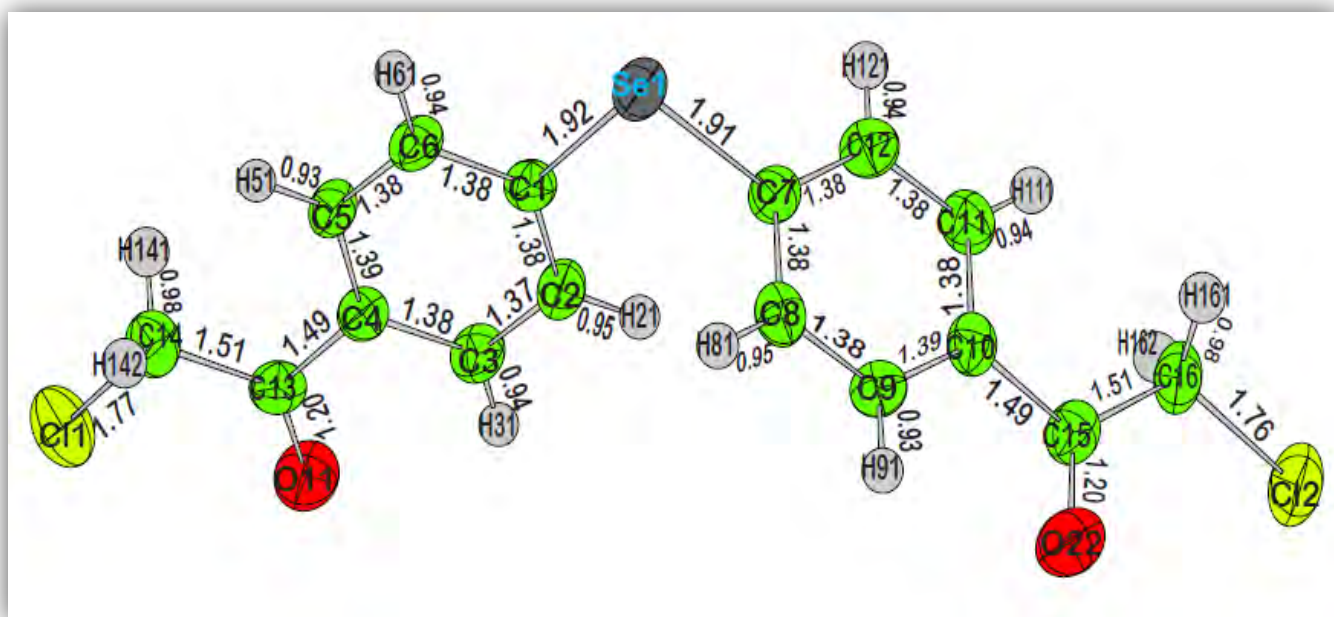
Une différence significative de **3.0°** est observée dans l'ouverture des angles équivalents exo cycliques **Se-Car-Car** pour les deux phényle-acétyle situés du côté de groupement méthylène (**CH<sub>2</sub>**). Les valeurs de ces angles sont **Se-C1-C6 = 116.7(3)°** pour l'entité **B** et **Se-C7-C12 = 119.7(3)°** pour l'entité **A**. Cette différence est compensée par les deux autres angles adjacents à la liaison **Se-Car** où **Se-C1-C2 = 123.0(3)°** et **Se-C7-C8 = 120.7(3)°** du côté de la liaison **C=O**.

Les valeurs moyennes des angles endocycliques(Car—Car—Car; ar = aromatique) en face à l'atome Se sont **120.0 (3)°**et**119.4 (3)°**. L'atome Se est contenu dans chacun des plans moyens de deux cycles benzéniques avec un écart de  $\pm 0.003 \text{ \AA}$ .

Les valeurs moyennes des longueurs de liaisons  $C_{ar}-C_{ar}$ ,  $C-Cl$  et  $C=O$  sont respectivement **1.38 Å**, **1.765 Å** et **1.20 Å** correspondent aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature (**Figures III.10 et III.11**) et (**Tableaux III.8 et III.9**).



**Figure III.10: Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité représentant les angles de liaison (°)**



**Figure III.11: Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité donnant les longueurs de la liaison intramoléculaire (Å)**

**Tableaux III.8:** Longueurs de liaison en (Å) du Bis(4-acetylphenyl) sélénide obtenues par la DRX à 293K.

Longueurs		Valeurs(Å)	Longueurs		Valeurs(Å)
C11	C14	1.771(4)	Cl2	C16	1.761(4)
O1	C13	1.200(4)	O2	C15	1.206(5)
C1	C2	1.386(5)	C1	C6	1.389(5)
C1	Se1	1.921(3)	C2	C3	1.379(5)
C2	H21	0.946	C3	C4	1.387(5)
C3	H31	0.940	C4	C5	1.395(5)
C4	C13	1.491(5)	C5	C6	1.384(5)
C5	H51	0.935	C6	H61	0.936
C7	C8	1.380(6)	C7	C12	1.384(6)
C7	Se1	1.916(4)	C8	C9	1.384(6)
C8	H81	0.947	C9	C10	1.390(6)
C9	H91	0.934	C10	C11	1.383(6)
C10	C15	1.496(5)	C11	C12	1.380(6)
C11	H111	0.943	C12	H121	0.943
C13	C14	1.512(6)	C14	H141	0.976
C14	H142	0.968	C15	C16	1.513(6)
C16	H161	0.983	C16	H162	0.983

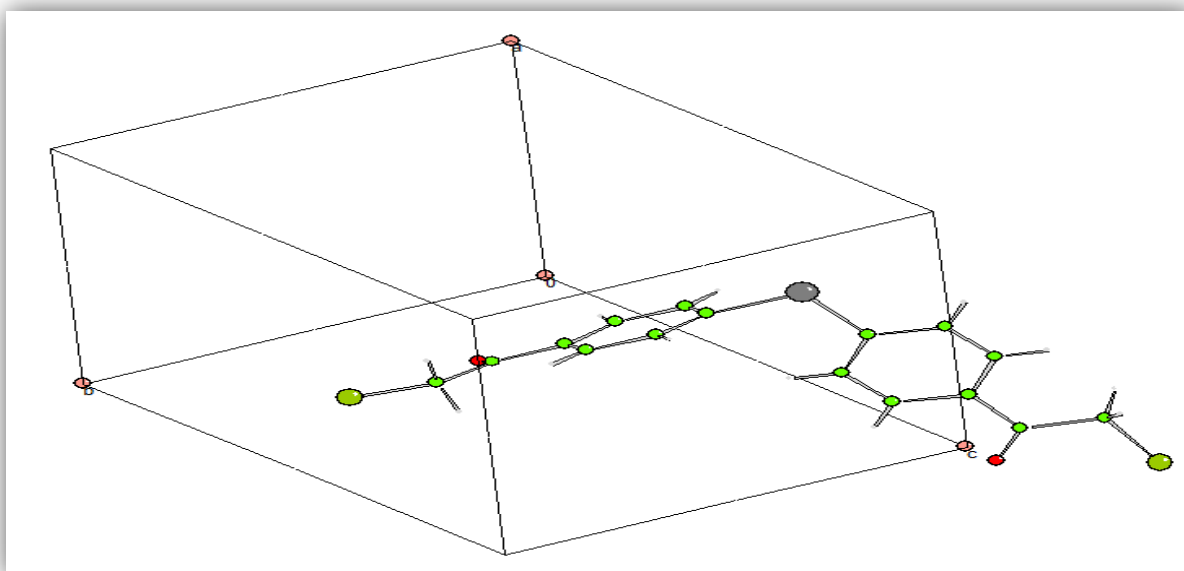
**Tableaux III.9.:** Angles de liaison en (°) obtenues par la DRX à 293K.

Angles			Valeurs(°)	Angles			Valeurs(°)
C2	C1	C6	120.3(3)	C2	C1	Se1	123.0(3)
C6	C1	Se1	116.7(3)	C1	C2	C3	119.8(3)
C1	C2	H21	120.240	C3	C2	H21	119.965
C2	C3	C4	121.0(3)	C2	C3	H31	119.769
C4	C3	H31	119.215	C3	C4	C5	118.6(3)
C3	C4	C13	118.0(3)	C5	C4	C13	123.5(3)
C4	C5	C6	121.0(3)	C4	C5	H51	120.565
C6	C5	H51	118.417	C1	C6	C5	119.3(3)
C1	C6	H61	120.975	C5	C6	H61	119.716
C8	C7	C12	119.6(4)	C8	C7	Se1	120.7(3)
C12	C7	Se1	119.7(3)	C7	C8	C9	120.2(4)
C7	C8	H81	120.653	C9	C8	H81	119.131
C8	C9	C10	120.3(4)	C8	C9	H91	120.469
C10	C9	H91	119.235	C9	C10	C11	119.0(4)
C9	C10	C15	117.7(4)	C11	C10	C15	123.2(4)
C10	C11	C12	120.6(4)	C10	C11	H111	119.382
C12	C11	H111	120.000	C7	C12	C11	120.2(4)
C7	C12	H121	119.581	C11	C12	H121	120.240
O1	C13	C4	121.8(4)	O1	C13	C14	122.0(3)
C4	C13	C14	116.2(3)	C11	C14	C13	112.1(3)
C11	C14	H141	109.420	C13	C14	H141	110.594
C11	C14	H142	107.456	C13	C14	H142	108.030
H141	C14	H142	109.126	O2	C15	C10	121.9(4)
O2	C15	C16	121.3(4)	C10	C15	C16	116.7(4)
C12	C16	C15	112.7(3)	C12	C16	H161	108.494
C15	C16	H161	109.097	C12	C16	H162	108.895
C15	C16	H162	110.072	H161	C16	H162	107.441
<b>C1</b>	<b>Se1</b>	<b>C7</b>	<b>99.95(15)</b>				

A partir du sous programme MOLAX de CRYSTAL[16] nous avons déterminé la position du meilleur plan moyen de chacune des deux entités A et B constituant le composé bis(4-chloroacetylphenyl)selenide et passant à travers tous les atomes formant chacun des phényles et le groupement acétyle.

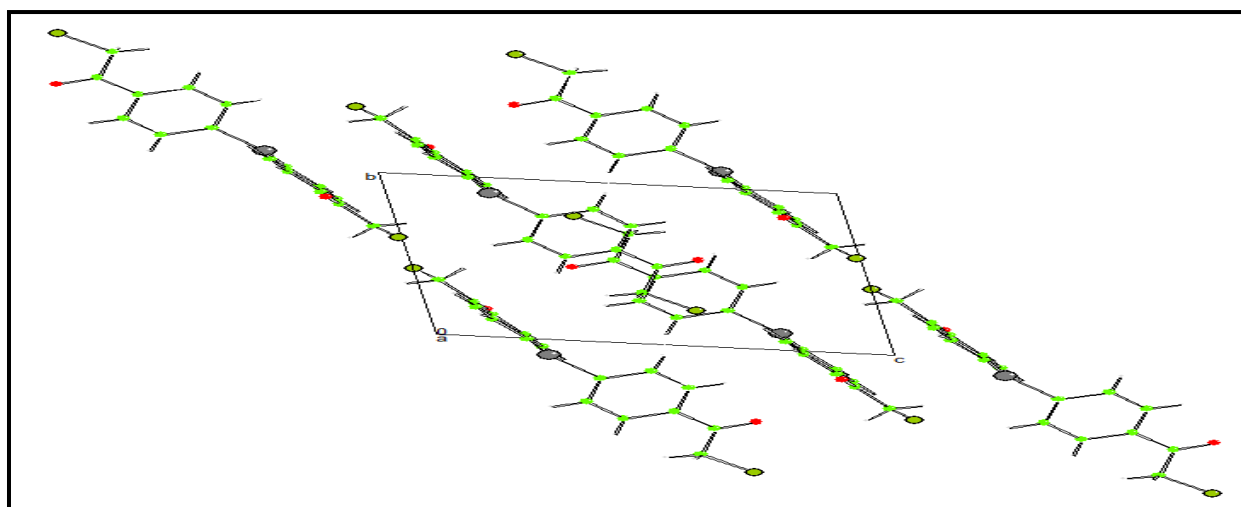
Les angles entre la normale au plan moyen de l'entité A avec chacun des axes cristallographiques *a*, *b* et *c* sont respectivement **87.09°**, **116.24°** et **41.01°**.

Concernant l'entité B, les angles équivalents entre la normale au plan moyen contenant le cycle aromatique et le groupement acétyle avec les directions **[100]**, **[010]** et **[001]**, sont respectivement **25.93°**, **82.28°** et **58.32°** (figure III.12).



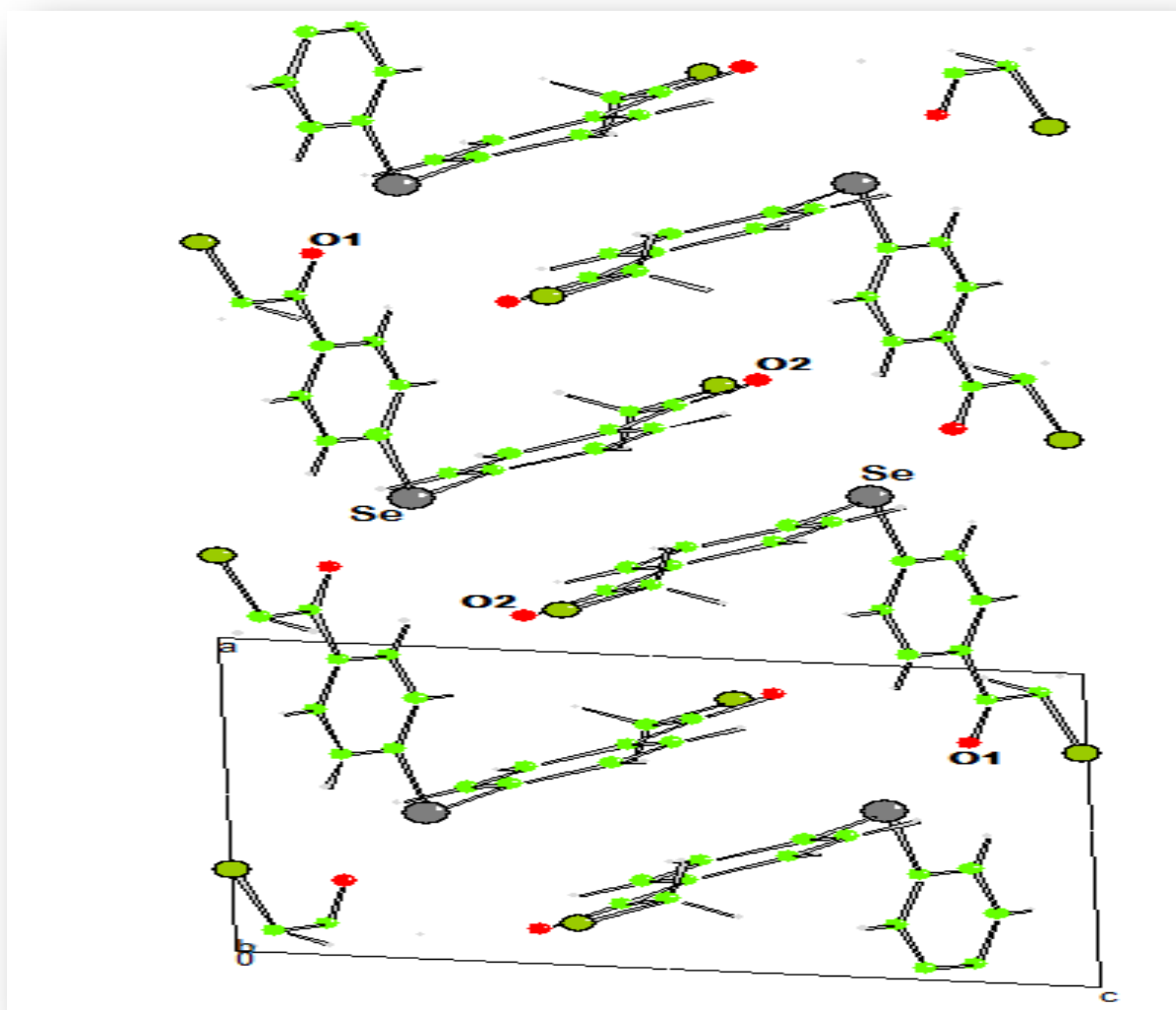
**Figure III.12: Vue des deux molécules constituant l'unité asymétrique suivant les directions : [001], [010], [100].**

L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique dans l'espace cristallin ( $P_{-1}$ ) se fait par la répétition des molécules de bis(4-chloroacetylphényl)sélenides suivant l'axe cristallographique *a* (figure III.13).



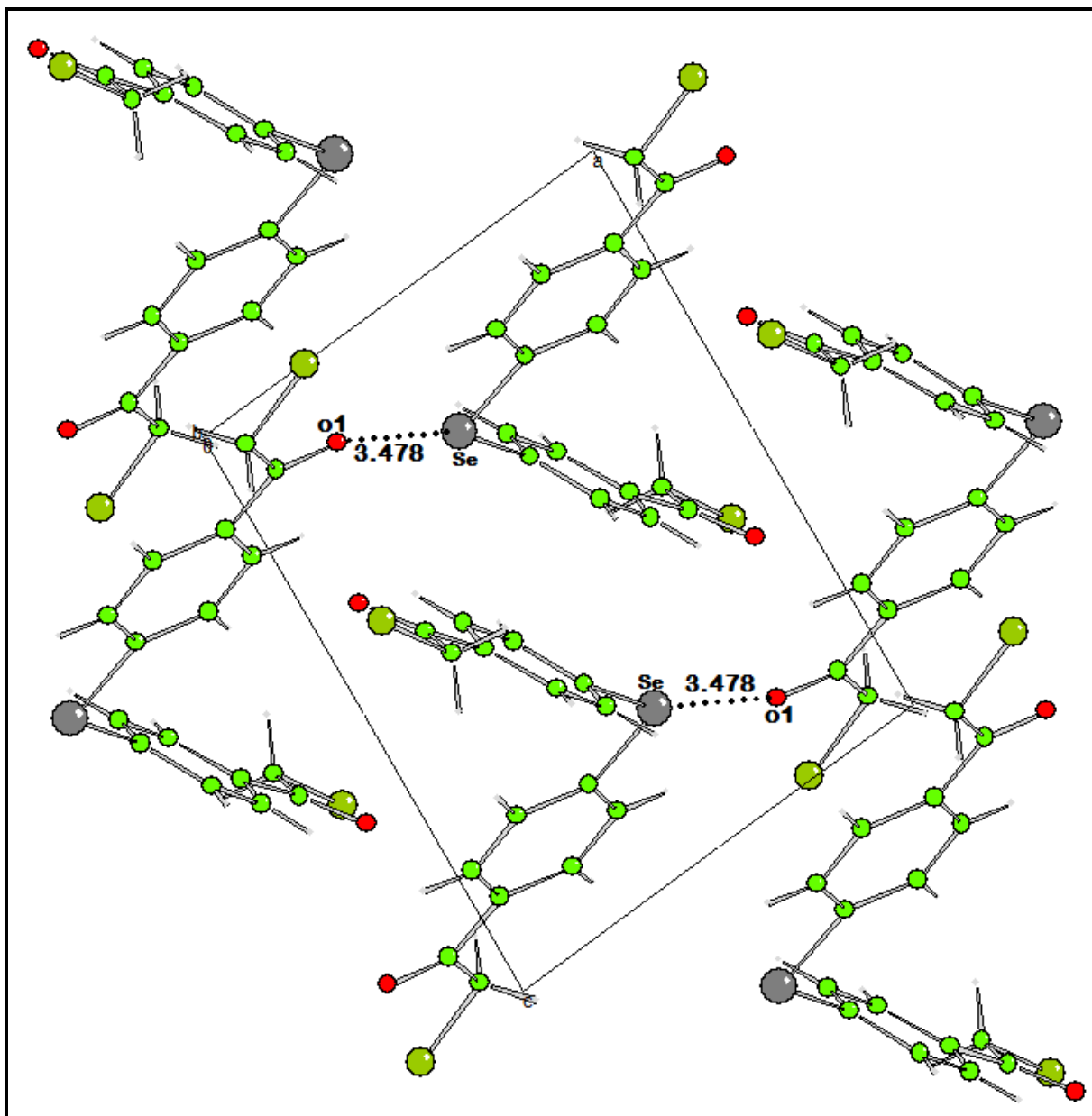
**Figure III.13: L'empilement moléculaire selon la direction [100].**

Dans la **Figure III.14** est montré l'empilement moléculaire suivant la direction [010]. Une forte interaction dipôle-dipôle conduit en effet à un ordre antiparallèle des molécules par rapport à l'axe *b* et deux molécules consécutives sur cet axe sont tournées de 180° l'une par rapport à l'autre.



**Figure III.14:l'empilement moléculaire suivant la direction [010]. Une forte interaction dipôle-dipôle**

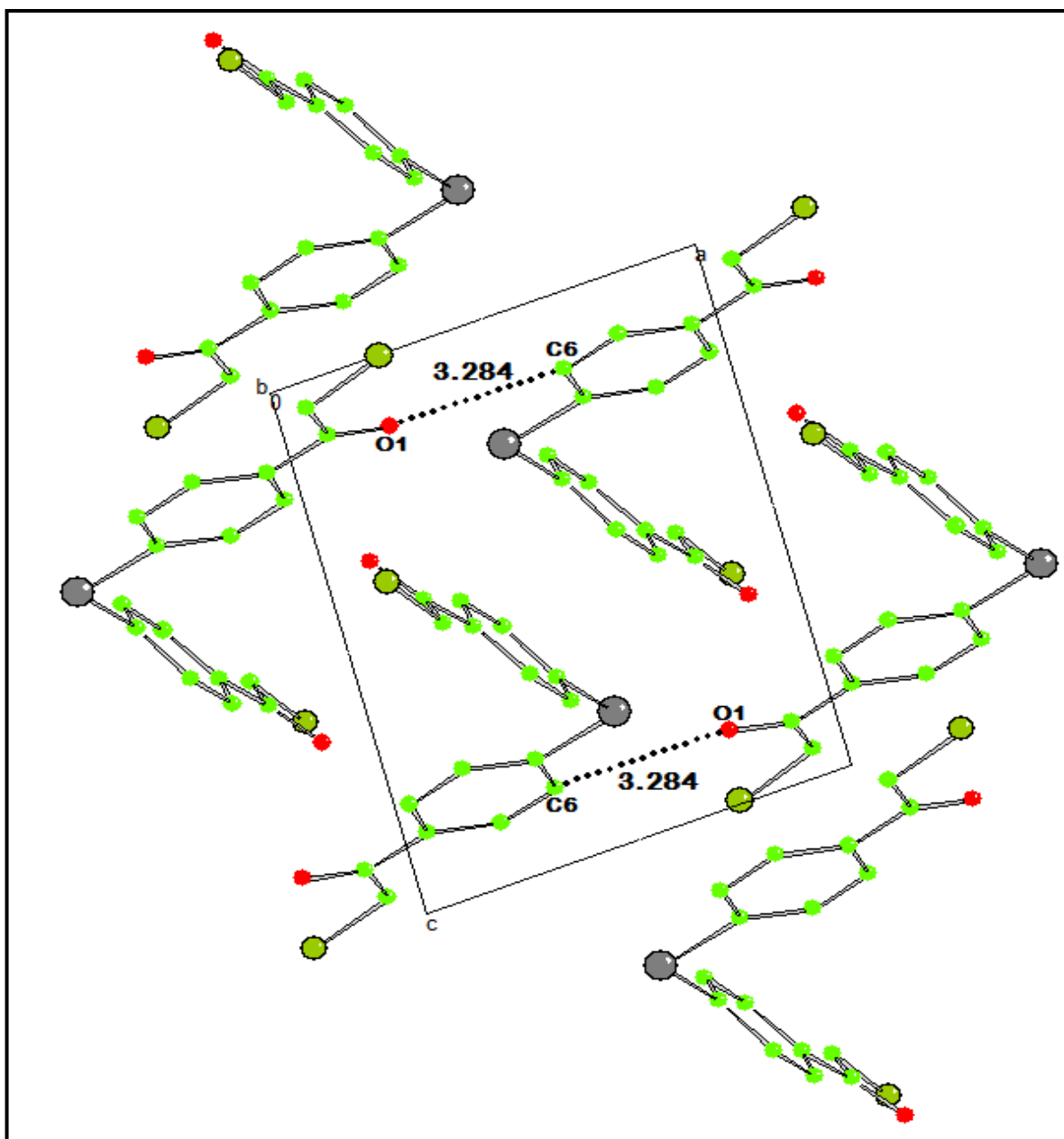
L'empilement moléculaire est gouvernée par une forte interaction intermoléculaire détectée par un contact de type (Car-Se...O=3.478Å [3.40 Å(vdW)]), très proche à 3.20 Å, somme des rayons de van der waals, correspond aux interactions entre les atomes d'oxygène du groupement acétyle O1 et les atomes de carbone du cycle aromatiques C1, noté (C1-Se....O1=3.478Å[3.40 Å(vdW)])(Figure III.15).



**Figure III.15: Diagramme de empilement moléculaire suivant la direction [010] montrant le plus courte distance de contact Car—Se...O1=3.478Å [3.40 Å (vdW)]**

Le plus petit contact entre l'atome d'oxygène du groupement acétyle et les atomes de carbone du cycle aromatiques, noté [C-O...Car=3.284Å]  $\perp_b$  perpendiculaire à l'axe  $b$  (ou parallèle à l'axe  $a$ ) (Figure III.16), est supérieur à 3.20 Å, somme des rayons de van der waals. Donc le groupement acétyle par l'intermédiaire de son atome d'oxygène est proche voisin non seulement de l'atome du sélénium (Car-Se...O=3.478Å [3.40 Å vdW]) mais aussi du carbone aromatique C6 (Car—C6...O1=3.284Å).





**Figure III.16: Diagramme d'empilement moléculaire suivant la direction [010] montrant la plus courte distance de contact Car—C6...O1=3.284 Å [3.20 Å (vdW)].**

Dans les Figures (III.17, III.18), sont illustrées les plus courtes distances de contact le long de l'axe *b* entre les atomes d'hydrogène du cycle aromatique et les atomes de chlore Cl1 et d'oxygène O1 qui sont de type [Car-H ...O=2.40 Å]<sub>⊥ b</sub> [2.60 Å (vdW)] perpendiculaire à l'axe *b* et Car—H...Cl = 2.81 Å [3.60 Å (vdW)]. Ces distances de contact correspondent aux C6-H61...O1=2.40 Å et C12—H121...Cl1=2.81 Å et sont responsables de la cohésion du cristal.

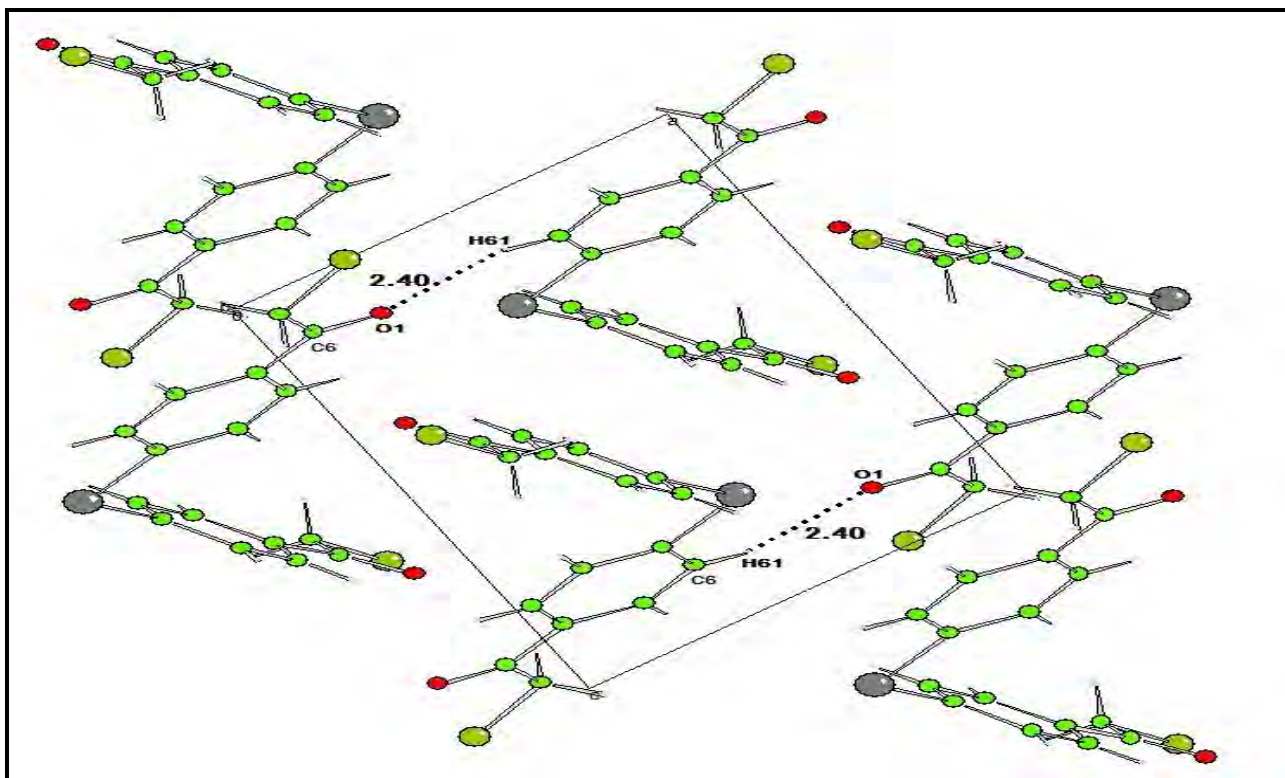


Figure III.17: Diagramme d'empilement moléculaire suivant la direction [010] montrant le plus courte distance de contact C6—H61...O1=2.40Å[3.40 Å( vdW )]

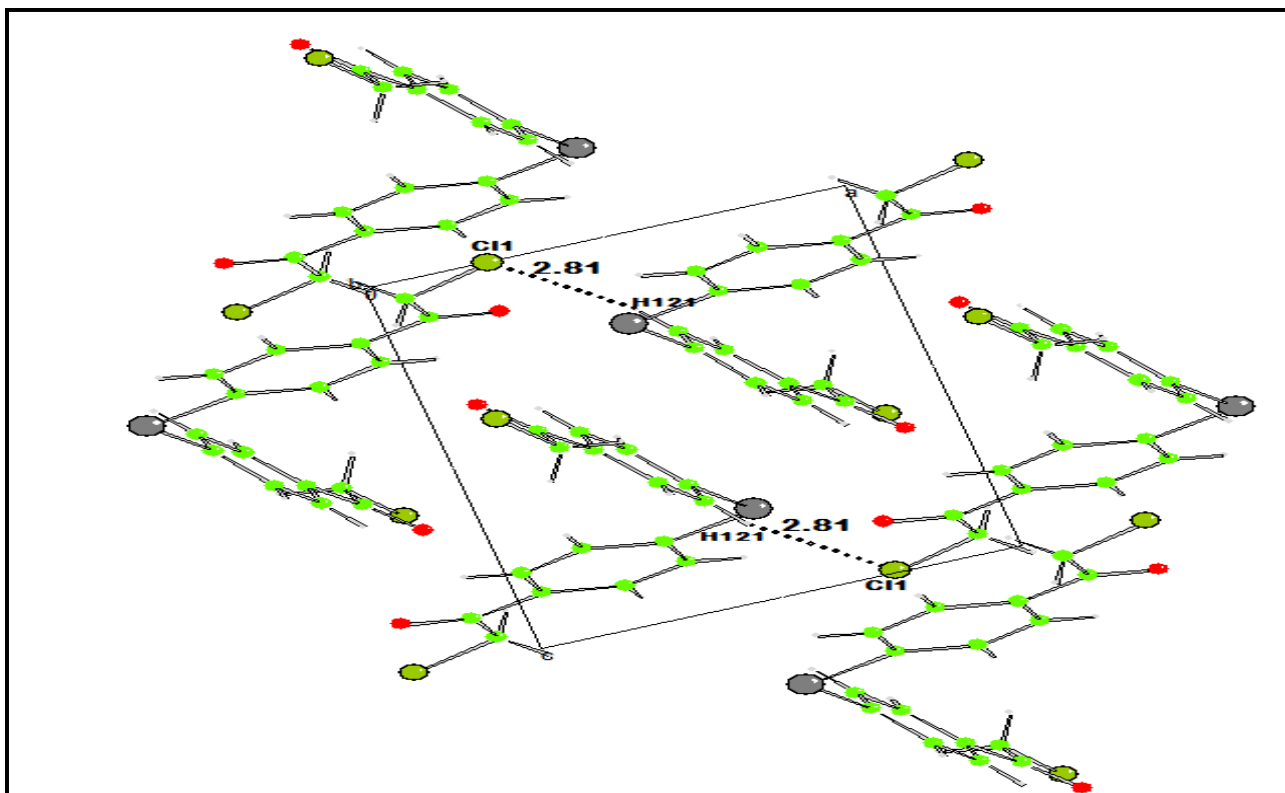


Figure III.18: Diagramme d'empilement moléculaire suivant la direction [010] montrant le plus courte distance de contact C12—H121...C11=2.81Å[2.60 Å( vdW )]

Les centres de gravité de chacun des cycles A et B, sont distants par rapport aux atomes d'hydrogène (H161,H162) des groupements méthylène C16m avec des distances intermoléculaires  $C16-H161\dots Cg1=2.82 \text{ \AA}$  et  $C16-H162\dots Cg2=2.92 \text{ \AA}$  ce qui signifie que les interactions de type  $C-H\dots \pi(\text{arene})$ , ont aussi une contribution significative dans la cohésion du cristal (Figure III.19). (Cg : centre de gravité de chacun des cycles).

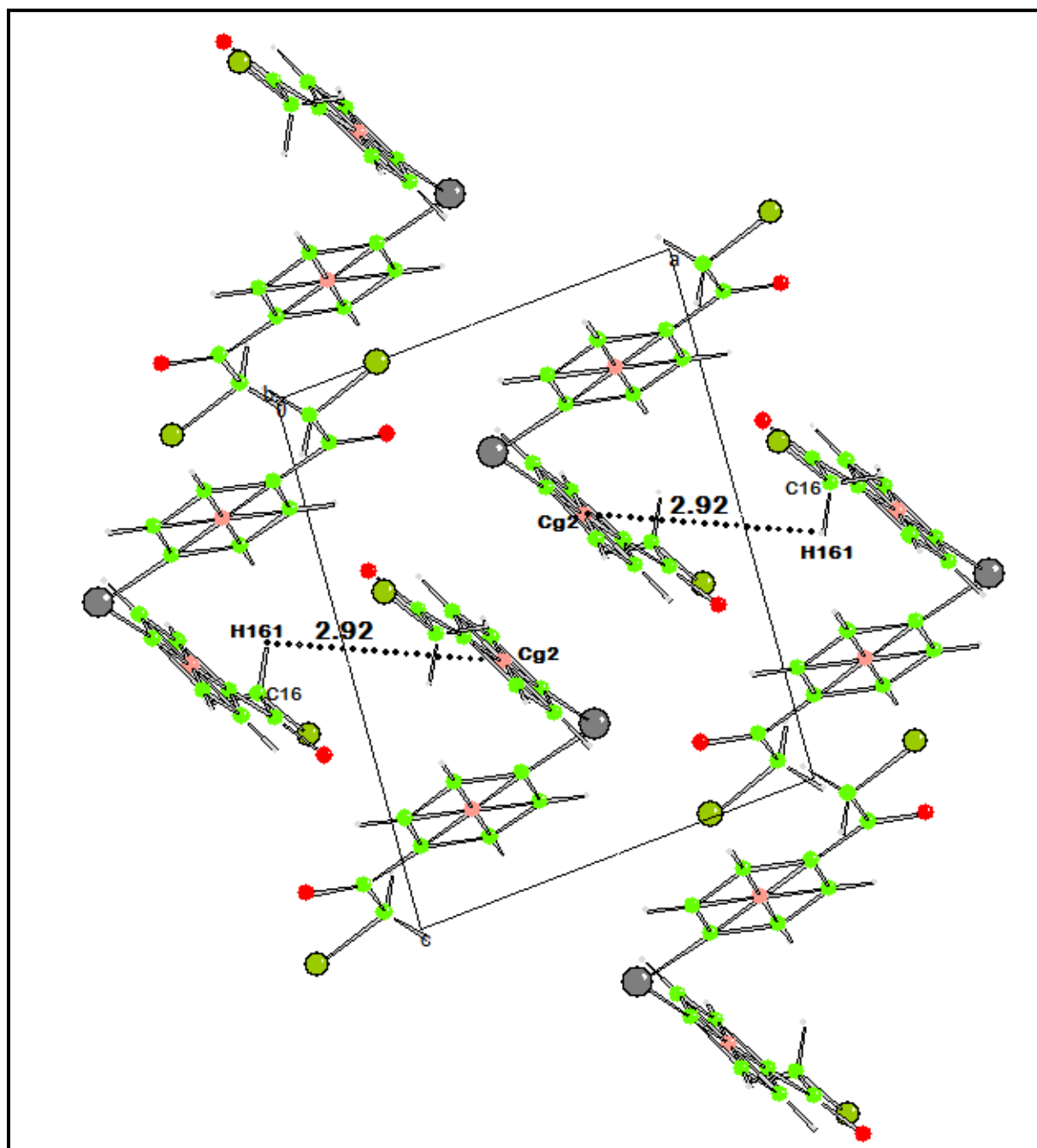


Figure III.19: Diagramme d'empilement moléculaire suivant la direction [010] montrant le plus courte distance de contact  $C16-H161\dots Cg2=2.82 \text{ \AA}$

(Tableau III.10): Distances des interactions intermoléculaires qui assurent la cohésion dans la structure cristalline de Bis(4-acetylphenyl) sélénide

D—H.....A	H.....A	Rayon de Van der Waals [vdW]
C6—H61...O1	2.40 Å	2.60 Å
C12—H121...C11	2.81 Å	2.60 Å
Car—Se....O1	3.478 Å	3.40 Å
Car—C6....O1	3.284 Å	3.20 Å
C16—H161....Cg2	2.82 Å	
C16—H162....Cg1	2.92 Å	

La Figure III.20: donne une vue selon : a) la direction  $[010]$  b) la direction  $[100]$  et c) le plan (110)

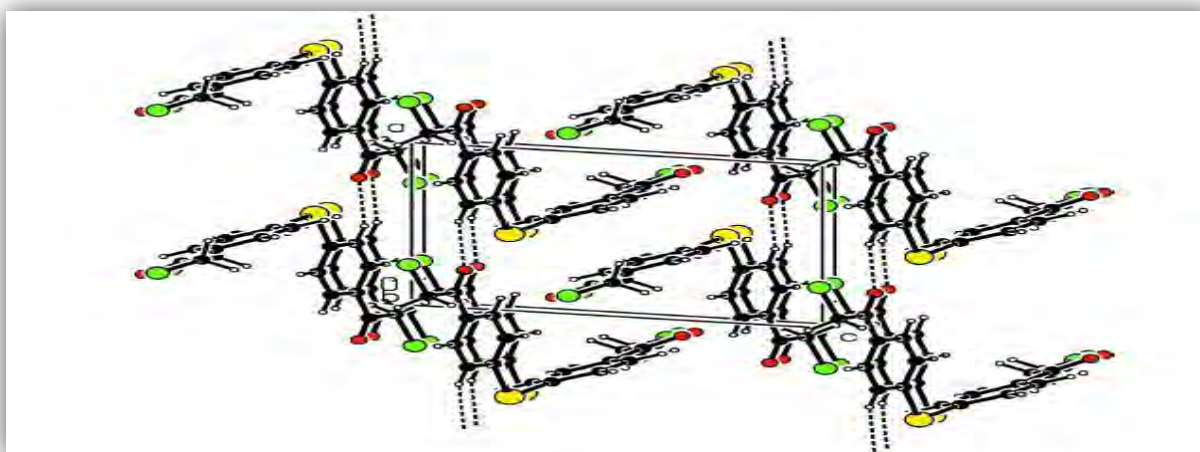


Figure III.19a): L'empilement moléculaire selon la direction  $[010]$

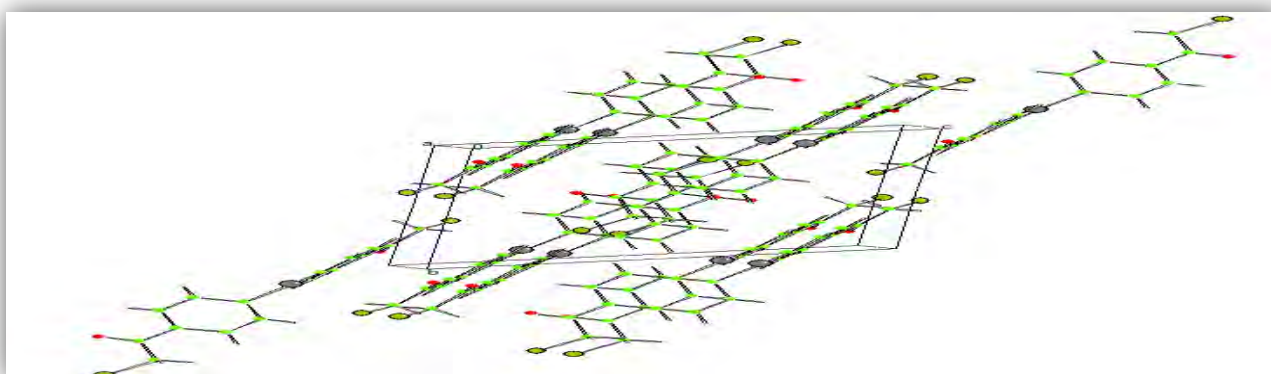
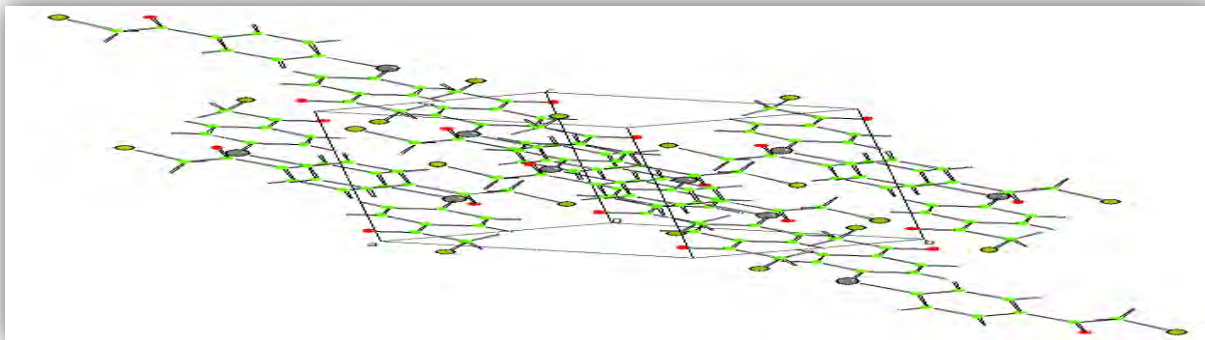


Figure III.20b): L'empilement moléculaire selon la direction  $[100]$



**Figure III.20c): L'empilement moléculaire dans le plan(110)**

Les coordonnées atomiques fractionnaires avec les facteurs de déplacement atomiques équivalents moyens et les taux d'occupation de chacun des atomes de la molécule sont données dans le (tableau III.11). L'analyse des résultats montre que la structure est ordonnée à la température ambiante, avec des facteurs de déplacement atomique équivalents moyens des atomes du cycle A et cycle B  $U_{eq} \approx 0.0397 \text{ \AA}^2$  et  $U_{eq} \approx 0.0457 \text{ \AA}^2$  respectivement qui sont plus faibles que ceux des atomes substituant.

La plus grande agitation thermique est observée pour les atomes **C12(0.0807 $\text{\AA}^2$ )**, **C11(0.0721 $\text{\AA}^2$ )**, comparés aux atomes de carbone avec une agitation thermique plus faible de l'ordre **0.0438  $\text{\AA}^2$** . Les atomes d'oxygène **O1 (0.0613 $\text{\AA}^2$ )** et **O2 (0.0711 $\text{\AA}^2$ )** présentent les facteurs de déplacement les plus importants et entraînent dans leur mouvement les atomes de carbone **C13(0.0404 $\text{\AA}^2$ )** et **C15(0.0457 $\text{\AA}^2$ )** du groupement acétone auxquelles ils sont respectivement liés. Le facteur de déplacement des atomes d'hydrogène H162 et H161 sont les plus grands comparés aux autres atomes d'hydrogène du reste de la molécule qui sont respectivement **0.0704 $\text{\AA}^2$**  et **0.0703  $\text{\AA}^2$** .

L'analyse des paramètres de déplacement anisotropes (tableau III.12) montre une agitation thermique plus importante selon l'axe de l'ellipsoïde  $U_{33}$  pour les atomes de chlore avec des paramètres **0.0888(10) $\text{\AA}^2$**  et **0.1277(13)  $\text{\AA}^2$**  pour **C11** et **C12** respectivement. Les facteurs de déplacement les plus importants pour les atomes d'oxygène sont selon les axes de l'ellipsoïde  $U_{11}$  et  $U_{33}$  avec des paramètres **0.079(2)** et **0.085(2)** pour **O2**, **O1** respectivement.

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

**Tableau III.11:Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement atomiques à 293K.**

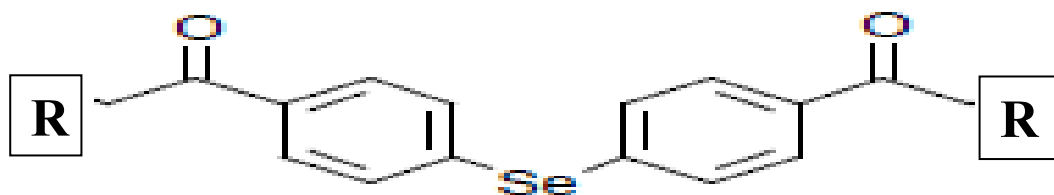
Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso/equiv</sub>	Occupation
Cl1	0.25879(16)	0.40474(16)	0.99518(14)	<b>0.0721</b>	1.0000
Cl2	0.13148(16)	0.78074(16)	0.40238(17)	<b>0.0807</b>	1.0000
O1	-0.2371(3)	-0.1701(4)	0.8663(3)	0.0613	1.0000
O2	0.1083(5)	0.4605(4)	0.3573(4)	0.0711	1.0000
C1	0.3334(4)	0.0066(4)	0.8010(4)	0.0375	1.0000
C2	0.1717(5)	0.0501(5)	0.7726(4)	0.0435	1.0000
C3	0.0345(5)	-0.0227(5)	0.8017(4)	0.0425	1.0000
C4	0.0558(4)	-0.1383(4)	0.8605(4)	0.0356	1.0000
C5	0.2193(4)	-0.1806(4)	0.8891(4)	0.0390	1.0000
C6	0.3581(4)	-0.1079(5)	0.8610(4)	0.0401	1.0000
C7	0.4311(4)	0.2302(5)	0.6695(4)	0.0407	1.0000
C8	0.3483(6)	0.1719(5)	0.5490(4)	0.0482	1.0000
C9	0.2762(5)	0.2655(5)	0.4799(4)	0.0465	1.0000
C10	0.2872(5)	0.4191(4)	0.5310(4)	0.0402	1.0000
C11	0.3760(6)	0.4767(5)	0.6497(4)	0.0488	1.0000
C12	0.4467(6)	0.3832(5)	0.7191(4)	0.0498	1.0000
C13	-0.0984(4)	-0.2114(5)	0.8895(4)	0.0404	1.0000
C14	-0.0700(5)	-0.3401(5)	0.9498(4)	0.0495	1.0000
C15	0.1994(5)	0.5138(5)	0.4543(4)	0.0457	1.0000
C16	0.2244(5)	0.6809(5)	0.5072(5)	0.0539	1.0000
Se1	0.53272(5)	0.10200(6)	0.76597(5)	0.0509	1.0000
H21	0.1551	0.1291	0.7327	0.0543	1.0000
H31	-0.0752	0.0061	0.7814	0.0524	1.0000
H51	0.2375	-0.2589	0.9278	0.0494	1.0000
H61	0.4669	-0.1369	0.8822	0.0506	1.0000
H81	0.3407	0.0676	0.5123	0.0588	1.0000
H91	0.2195	0.2264	0.3984	0.0570	1.0000
H111	0.3869	0.5809	0.6837	0.0596	1.0000
H121	0.5059	0.4231	0.8005	0.0619	1.0000
H141	0.0145	-0.3116	1.0240	0.0672	1.0000
H142	-0.0298	-0.4218	0.8871	0.0672	1.0000
H161	0.1741	0.7106	0.5879	<b>0.0703</b>	1.0000
H162	0.3456	0.7093	0.5259	<b>0.0704</b>	1.0000



**Tableau III.12: paramètres de déplacement anisotropes en ( $\text{\AA}^2$ ).**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C11	0.0579(7)	0.0773(9)	<b>0.0888(10)</b>	0.0338(8)	0.0162(6)	-0.0188(6)
C12	0.0580(7)	0.0776(9)	<b>0.1277(13)</b>	0.0687(9)	0.0010(7)	0.0045(6)
O1	0.0325(14)	0.077(2)	<b>0.085(2)</b>	0.0391(19)	0.0083(14)	0.0067(14)
O2	<b>0.079(2)</b>	0.068(2)	0.063(2)	0.0204(19)	-0.0128(19)	0.0049(19)
C1	0.0304(16)	0.044(2)	0.039(2)	0.0140(18)	0.0003(14)	-0.0004(14)
C2	0.0411(19)	0.045(2)	0.050(2)	0.024(2)	0.0026(17)	0.0019(16)
C3	0.0338(17)	0.046(2)	0.051(2)	0.018(2)	0.0038(16)	0.0072(16)
C4	0.0313(16)	0.042(2)	0.036(2)	0.0130(17)	0.0054(14)	0.0025(14)
C5	0.0341(17)	0.042(2)	0.046(2)	0.0219(19)	0.0046(15)	0.0056(15)
C6	0.0288(15)	0.050(2)	0.046(2)	0.0219(19)	0.0031(15)	0.0074(15)
C7	0.0321(16)	0.050(2)	0.045(2)	0.0210(19)	0.0055(16)	0.0003(15)
C8	0.057(2)	0.036(2)	0.050(3)	0.012(2)	0.000(2)	-0.0044(18)
C9	0.050(2)	0.049(3)	0.039(2)	0.013(2)	-0.0039(17)	-0.0028(18)
C10	0.0386(18)	0.042(2)	0.045(2)	0.0173(19)	0.0114(16)	0.0007(16)
C11	0.062(3)	0.039(2)	0.042(2)	0.0069(19)	0.001(2)	-0.0052(19)
C12	0.053(2)	0.054(3)	0.041(2)	0.014(2)	-0.0032(19)	-0.003(2)
C13	0.0329(17)	0.050(2)	0.038(2)	0.0125(19)	0.0018(15)	-0.0002(16)
C14	0.041(2)	0.057(3)	0.057(3)	0.026(2)	0.0109(19)	-0.0030(18)
C15	0.0401(19)	0.053(3)	0.050(3)	0.023(2)	0.0091(18)	0.0048(18)
C16	0.048(2)	0.048(3)	0.076(3)	0.036(2)	0.007(2)	0.0037(18)
Se1	0.03236(19)	0.0665(3)	0.0660(3)	0.0403(2)	0.00366(17)	0.00044(17)

### III.4. Détermination de la structure cristalline du CHALCONE à 293K par la diffraction des rayons X



CHALCONE avec R = CH=CH<sub>2</sub>-Ph-Cl

#### III. 4. 1. Synthèse et la purification du CHALCONE

La synthèse et la purification du CHALCONE, C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Se, ont été entreprises au laboratoire de l'Ecole de Chimie de l'université de Rennes 1 par Mechehoud Youcef[10].

Le diphenylsélénium a été préparé selon la méthode proposée par Leicester[11]. On ajoute à une solution contenant (2.4 moles, 2.4 éq.) de C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl acyl chloride (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ClCOCl), (3.0 moles, 3.0 éq.) de chlorure d'aluminium, et (4ml) de chlorure de méthylène refroidie dans un bain de glace, (1 moles, 1 éq.) de diphenylsélénium. Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 4 heures, acidifié avec 80 ml d'acide chlorhydrique à 10 %, extrait avec 3x30 ml d'AcO Et, séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et concentré sous vide. Un suivi par chromatographie a permis de constater que cette réaction d'acylation nécessite une température comprise entre 25 et 30°C dans le ballon réactionnel et un temps de réaction d'au moins 4 heures pour la réaliser complètement. La croissance de ces monocristaux en forme d'aiguilles se fait avec le méthanol (CH<sub>3</sub>OH). Ces aiguilles font plusieurs mm de longueur et ont une section de quelques centièmes. La chromatographie, la spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et infra-rouge IR sont les techniques effectuées pour analyser le composé.

#### III.4.2. Collecte des intensités

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

Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées à T = 293K sur un diffractomètre à quatre cercles de type XCalibur du laboratoire de cristallographie de l'université Constantine 1 en utilisant un détecteur bidimensionnel CCD "charge coupled



device »et un monochromateur de graphite. Une correction d'absorption de type semi empirique Multiscan a été faite à partir du programme SORTAV(Blessing, 1995) [12].

Les données expérimentales se rapportant au cristal ainsi que la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés dans l'affinement sont résumées dans le (**Tableau III.13**).

**Tableau III.13:** Les données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du CHALCONE à température ambiante.

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Se
Masse molaire	562.35
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	P1
<i>a</i> (Å)	4.9468(3)
<i>b</i> (Å)	5.8712(6)
<i>c</i> (Å)	21.3530(18)
$\alpha$ (°)	85.019(8)
$\beta$ (°)	84.094(6)
$\gamma$ (°)	86.465(7)
<i>Z</i>	2
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	613.68(9)
Taille du cristal (mm)	0.10x0.08x0.06
Densité calculée (mg m <sup>-3</sup> )	1.52
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	495
Forme du cristal	Aiguille
Couleur du cristal	rouge
<i>F</i> (000)	284.000
$\mu$ mm <sup>-1</sup>	1.774
<b>Collecte des données</b>	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK $\alpha$ (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	X Calibur
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 1996)
Nombre de réflexions mesurées	6382
Nombre de réflexions indépendantes	4589
<i>R</i> <sub>int</sub> %	0.0319
$\Theta$ <sub>min</sub> (°)	3.4

$\Theta_{max}(^{\circ})$	32.1
$h$	$-6 \rightarrow h \rightarrow 6$
$k$	$-8 \rightarrow k \rightarrow 6$
$l$	$-31 \rightarrow l \rightarrow 31$
<b>Données de l'affinement</b>	
Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	2459
Nombre de paramètres affinés	316
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 2 \sigma_{(I)}$
Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev avec 3 paramètres (32.0, -30.8, 23.5)
Facteur d'affinement R%	<b>5.0</b>
Facteur d'affinement pondéré Rw%	<b>5.2</b>
S	<b>1.00</b>
$(\Delta/\sigma)$ max	0.0529
$\Delta\rho_{max}$ (e $\text{\AA}^{-3}$ )	0.58
$\Delta\rho_{min}$ (e $\text{\AA}^{-3}$ )	-0.38
Résolution de la structure	SIR92(Cascarano et al. 1996)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge&al.,2001)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin& al. 1996)[13]

### III.4.3. Détermination et affinement de la structure

La résolution de la structure de **CHALCONE** a été faite par les méthodes directes grâce à la chaîne de programmes WINGX[14], SIR92 (Cascarano et al. 1996) [15].

Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes de moindres carrés à matrice carrée et ont été exécutés avec le programme CRYSTALS [16] et ont porté sur 316 paramètres. Ces derniers correspondent à 35 atomes (**carbones, séléniums, oxygènes, chlores**), chacun avec 3 coordonnées puis 6 paramètres de déplacement atomique et un facteur d'échelle. Après affinement du facteur d'échelle, plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacements atomiques isotropes, des 35 atomes de l'unité asymétrique sans les atomes d'hydrogènes, ont été entrepris et suivis

d'autres cycles d'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes.

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

Le dernier cycle d'affinement des 35 paramètres de l'unité asymétrique (sans tenir compte des paramètres des déplacements isotropes des atomes d'hydrogènes et de leurs positions atomiques) et de l'extinction secondaire Larson (1970) [17] avec 2459 réflexions ayant des intensités  $I > 2\sigma(I)$  a conduit aux facteurs de fiabilité pondérés et non pondérés suivants:  $R_w = 5.2\%$ ,  $R = 5.0\%$ .

Ainsi l'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant, et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ( $\Delta\rho_{\min} = -0.38 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  et  $\Delta\rho_{\max} = 0.58 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ).

#### III.4.4. Description et discussion de la structure cristalline

La conformation moléculaire moyenne du chalcone obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 293K peut être décrite comme l'ensemble de deux entités [entité 1 (cycle **A** et cycle **B**), entité 2 (cycle **C** et cycle **D**)] équivalents en position par rapport à l'atome de sélénium (Se) (**Figure III.21**).

L'angle de valence **Car-Se-Car** = **99.4(3)°**, est très proche par rapport à deux produits isotopes déjà étudiés précédemment **99.59 (14)°** pour **bis(4-acetylphenyl) selenide**, et **Car-Se-Car** = **99.95(15)°** pour **le bis(4-chloroacetylphenyl) selenide**.

D'autre part nous constatons que la valeur de l'angle diédral entre les deux cycles benzéniques **A** et **C** du chalcone est de **79.23°**. Elle est légèrement supérieure par rapport à la valeur de l'angle observée dans notre produit **bis(4-chloroacetylphenyl) selenide** (**69.92 (17)°**), mais légèrement inférieure par rapport à celle trouvée pour l'autre produit **bis(4-acetylphenyl) selenide** (**87.08 (15)°**).

Aucune déformation n'est observée dans chacun des cycles constituant cette molécule du chalcone.

Dans l'entité 1, il est trouvé une distorsion significative de l'angle diédral entre les deux plans moyens des cycles benzéniques **A** et **B** de l'entité 1 (**135.41°**). Cette importante torsion observée dans l'entité 1 n'est pas retrouvée dans l'entité 2. Pour laquelle l'angle de torsion entre les deux cycles benzéniques **C** et **D** de cette entité est seulement **7.91°**. Ces résultats prouvent que l'entité 2 (cycles **C** et **D**) est presque plane confirmé par les angles de torsions **Car-C-C=C** qui sont **C25 C24 C23 C22=178.60°** et **C19 C22 C23 C24=177.86°**. Alors que l'entité 1 (cycles **A** et **B**) présente une distorsion significative confirmée par les angles de torsions **Car-C-C=C** qui sont (**C4 C7 C8 C9 =165.58°** et **C10 C9 C8 C7=173.02°**). (Figure III.21)

Nous avons calculé les tous les angles diédraux entre les plans benzéniques **A, B, C, et D** qui sont :

**(A) et (B)=135.41°**      **(A) et (D)=71.34°**      **(A) et(C)=79.23**      **(C) et (D)=7.91°**  
**(C) et (B)=89.20°**      **(B)et(D)=95.24°**

Pour la compréhension du comportement de cette molécule dans le cristal nous avons jugé utile de faire appel à une description assez exotique par rapport à ce qui se fait dans de pareils travaux et qui se présente comme suit :

“La molécule du chalcone composée de 2 entités identiques situées de part et d'autre de l'atome du sélénium peut être décrite comme un oiseau où chacune de ces ailes en plein vol subit des palpitations faisant des angles (selon la vitesse) de **135.41°** (aile 1 ou entité 1 : angle entre **A** et **B**) et **7.91°** (aile 2 ou entité 2 : angle entre **C** et **D**). Ces ailes les unes par rapport aux autres (référence corps de l'oiseau) vont d'angle de **79.23°** (plan entre **A** et **C**) en considérant les plumes tout prêt du corps ou plutôt de la tête de l'oiseau dans notre cas le sélénium à **95.24°** (angle entre **B** et **D**) aux plumes les plus éloignées du corps de l'oiseau.”

L'angle **Car-Se-Car=99.40°**, est nettement inférieur à l'angle **109°** prévu par les calculs théoriques où le sélénium est hybridé en  $sp^3$ . Cette différence d'environ **9.60°** entre l'angle théorique et celui trouvé expérimentalement est due à l'interaction des deux doublets libres du sélénium.

Les valeurs moyennes des angles endocycliques (**Car—Car—Car**; ar = aromatique) en faces à l'atome Se sont **120.0 (3)°** et **119.4 (3)°**. L'atome Se appartient à chacun des plans moyens des deux cycles benzéniques (**A** et **C**) avec des écarts de  $\pm 0.023 \text{ \AA}$ .

Les valeurs moyennes des longueurs de liaisons  $C_{ar}-C_{ar}$ ,  $C-Cl$  et  $C=O$  sont respectivement de l'ordre de  $1.38 \text{ \AA}$ ,  $1.74 \text{ \AA}$  et  $1.22 \text{ \AA}$  correspondent aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature (Figures III.22 et III.23), (Tableaux III.14 et III.15).

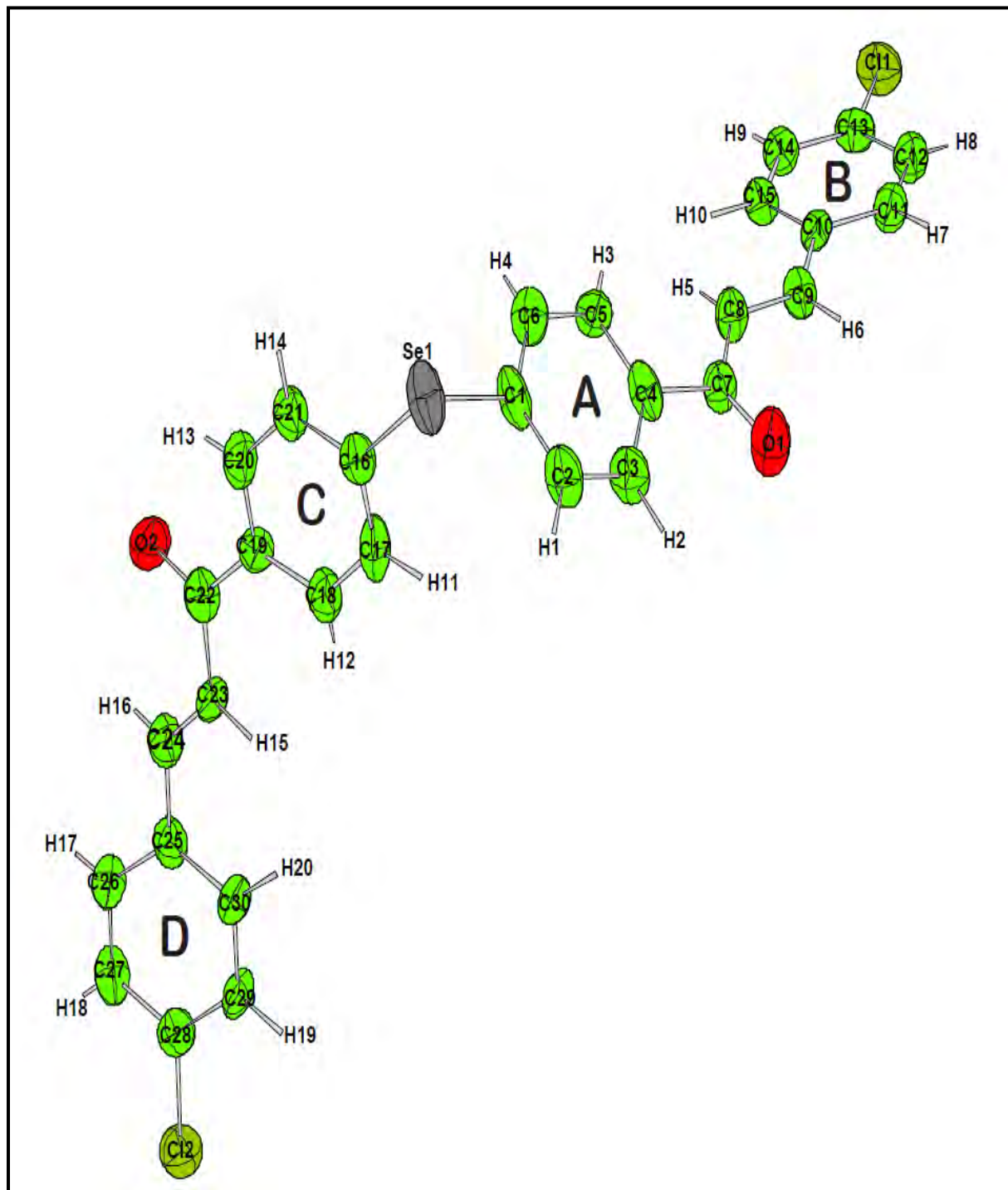


Figure III.21: Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité de la molécule du Chalcone illustrant les différents plans (A, B (entité 1) et C, D (entité 2)).

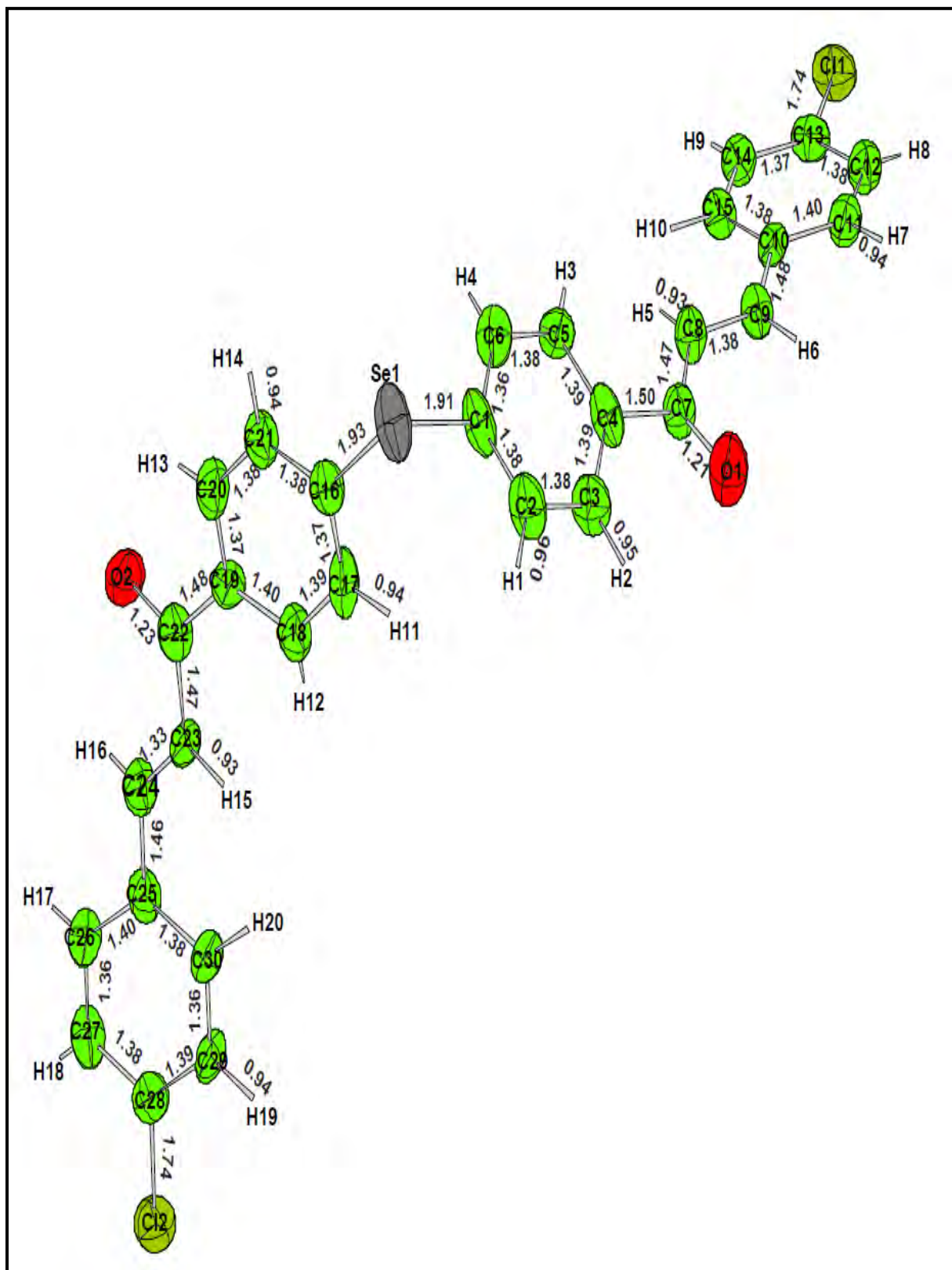


Figure III.22: Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité donnant les longueurs de liaison intramoléculaire (Å)

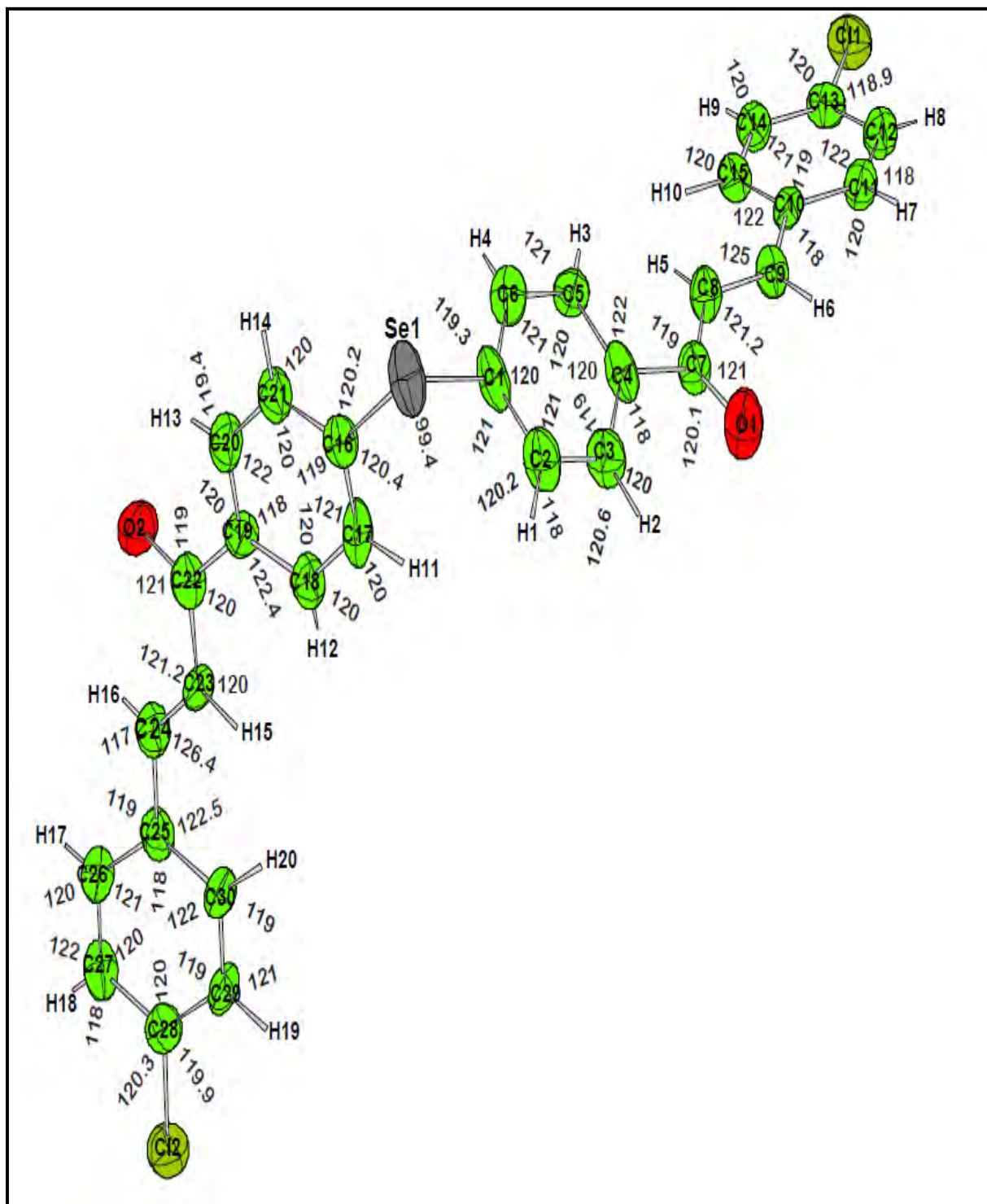


Figure III.23: Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité représentant les angles de liaison (°)



**Tableau III.14: Longueurs de liaison en (Å) du Bis(4-acetylphenyl) sélénide obtenues par la DRX à 293K.**

Longueurs		Valeurs(Å)	Longueurs		Valeurs(Å)
O1	C7	1.217(9)	O2	C22	1.232(11)
H1	C2	0.960	H2	C3	0.959
H3	C5	0.957	H4	C6	0.971
H5	C8	0.938	H6	C9	0.936
H7	C11	0.943	H8	C12	0.940
H9	C14	0.941	H10	C15	0.937
H11	C17	0.940	H12	C18	0.961
H13	C20	0.959	H14	C21	0.946
H15	C23	0.933	H16	C24	0.962
H17	C26	0.963	H18	C27	0.921
H19	C29	0.945	H20	C30	0.949
C11	C13	1.748(6)	C12	C28	1.740(7)
C1	C2	1.381(12)	C1	C6	1.369(11)
C1	Se1	1.910(7)	C2	C3	1.383(11)
C3	C4	1.399(11)	C4	C5	1.396(11)
C4	C7	1.502(9)	C5	C6	1.383(11)
C7	C8	1.478(10)	C8	C9	1.331(10)
C9	C10	1.482(10)	C10	C11	1.401(9)
C10	C15	1.387(10)	C11	C12	1.380(10)
C12	C13	1.389(11)	C13	C14	1.379(10)
C14	C15	1.378(10)	C16	C17	1.371(12)
C16	C21	1.387(11)	C16	Se1	1.935(7)
C17	C18	1.390(11)	C18	C19	1.407(11)
C19	C20	1.379(11)	C19	C22	1.485(11)
C20	C21	1.387(11)	C22	C23	1.476(12)
C23	C24	1.337(11)	C24	C25	1.467(11)
C25	C26	1.405(10)	C25	C30	1.380(10)
C26	C27	1.365(12)	C27	C28	1.387(11)
C28	C29	1.399(11)	C29	C30	1.365(11)

**Tableau III.15.: Angles de liaison en (°)obtenues par la DRX à 293K.**

Angles			Valeurs(°)	Angles			Valeurs(°)				
C2	C1	C6	119.7(7)	C2	C1	Se1	121.0(5)	O2	C22	C23	121.1(7)
C6	C1	Se1	119.3(7)	H1	C2	C1	120.277	H15	C23	C22	120.529
H1	C2	C3	118.551	C1	C2	C3	121.2(7)	C22	C23	C24	121.2(7)
H2	C3	C2	120.614	H2	C3	C4	120.382	H16	C24	C25	117.543
C2	C3	C4	119.0(8)	C3	C4	C5	119.6(7)	C24	C25	C26	119.0(7)
C3	C4	C7	117.8(8)	C5	C4	C7	122.5(7)	C26	C25	C30	118.5(7)
H3	C5	C4	118.860	H3	C5	C6	121.387	H17	C26	C27	119.697
C4	C5	C6	119.7(7)	H4	C6	C1	118.700	H18	C27	C26	121.822
H4	C6	C5	120.595	C1	C6	C5	120.7(8)	C26	C27	C28	120.1(7)
O1	C7	C4	120.1(7)	O1	C7	C8	121.0(7)	C12	C28	C29	119.9(6)
C4	C7	C8	118.9(7)	H5	C8	C7	118.946	H19	C29	C28	119.659
H5	C8	C9	119.826	C7	C8	C9	121.2(7)	C28	C29	C30	119.3(7)
H6	C9	C8	118.588	H6	C9	C10	116.383	H20	C30	C29	118.791
C8	C9	C10	125.0(8)	C9	C10	C11	118.1(6)	<b>C1</b>	<b>Se1</b>	<b>C16</b>	<b>99.4(3)</b>
C9	C10	C15	122.5(6)	C11	C10	C15	119.2(6)	C19	C22	C23	119.9(8)
H7	C11	C10	119.989	H7	C11	C12	118.492	H15	C23	C24	118.301
C10	C11	C12	121.5(7)	H8	C12	C11	121.766	H16	C24	C23	116.012
H8	C12	C13	120.195	C11	C12	C13	118.0(6)	C23	C24	C25	126.4(8)
C11	C13	C12	118.9(5)	C11	C13	C14	120.0(6)	C24	C25	C30	122.5(7)
C12	C13	C14	121.1(6)	H9	C14	C13	120.265	H17	C26	C25	119.751
H9	C14	C15	119.075	C13	C14	C15	120.6(7)	C25	C26	C27	120.6(8)
H10	C15	C10	120.800	H10	C15	C14	119.676	H18	C27	C28	118.058
C10	C15	C14	119.5(6)	C17	C16	C21	119.3(7)	C12	C28	C27	120.3(6)
C17	C16	Se1	120.4(6)	C21	C16	Se1	120.2(6)	C27	C28	C29	119.8(7)
H11	C17	C16	119.311	H11	C17	C18	119.679	H19	C29	C30	121.002
C16	C17	C18	121.0(8)	H12	C18	C17	120.016	H20	C30	C25	119.539
H12	C18	C19	119.793	C17	C18	C19	120.2(8)	C25	C30	C29	121.7(7)
C18	C19	C20	117.7(7)	C18	C19	C22	122.4(7)				
C20	C19	C22	119.8(7)	H13	C20	C19	118.727				
H13	C20	C21	119.414	C19	C20	C21	121.9(8)				
H14	C21	C16	120.195	H14	C21	C20	119.997				
C16	C21	C20	119.8(7)	O2	C22	C19	119.0(8)				

Nous avons calculé par affinement des moindres carrés le meilleur plan moyen passant à travers tous les atomes des cycles **A,B,C** et **D**, les atomes d'hydrogène non compris, avec le sous-programme MOLAX de CRYSTALS [16].

L'angle entre la normale au plan moléculaire du cycle **A** est de **136.53°** par rapport à l'axe **a**, **108.83°** par rapport à l'axe **b** et **136.15°** par rapport à l'axe **c**.

L'angle entre la normale au plan moléculaire du cycle **B** est de **43.17°** par rapport à l'axe **a**, **64.94°** par rapport à l'axe **b** et **97.95°** par rapport à l'axe **c**.

L'angle entre la normale au plan moléculaire du cycle **C** est de **131.70°** par rapport à l'axe **a**, **64.85°** par rapport à l'axe **b** et **57.66°** par rapport à l'axe **c**.

L'angle entre la normale au plan moléculaire du cycle **D** est de **138.27°** par rapport à l'axe **a**, **63.38°** par rapport à l'axe **b** et **65.41°** par rapport à l'axe **c**.

Cet ensemble de résultats (angles par rapport aux axes cristallographiques de la maille avec les différentes parties de la molécule) confirme, que la molécule de chalcone qui était considérée au départ comme une molécule hautement symétrique composée de deux entités identiques situées de part et d'autre du sélénium, présente des distorsions au niveau de chacune des deux ailes de cette molécule.

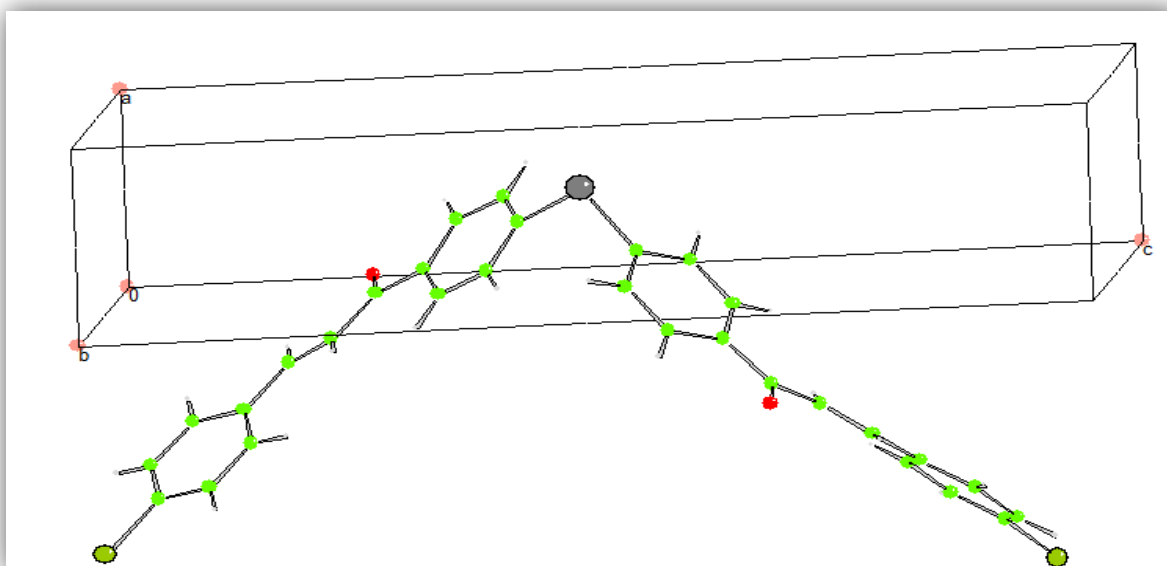


Figure III.24: Vue des deux molécules constituant l'unité asymétrique suivant les directions : [001], [010], [100].

L'empilement des molécules se fait parallèlement entre elles suivant le plus court axe cristallographique  $a$  donc suivant la direction  $[100]$  (Figure III.30).

la Figure III.25 image une vue suivant le plan  $(100)$  montrée que les molécules sont situées à l'aplomb les unes par rapport aux autres avec des plus courtes distances de contact équivalentes ( $\text{Car} \dots \text{Car} = \text{Cl} \dots \text{Cl} = \text{Se} \dots \text{Car} = 4.94 \text{ \AA}$ ), ces distances intermoléculaires sont plus longues que la somme des rayons de Van der Waals..

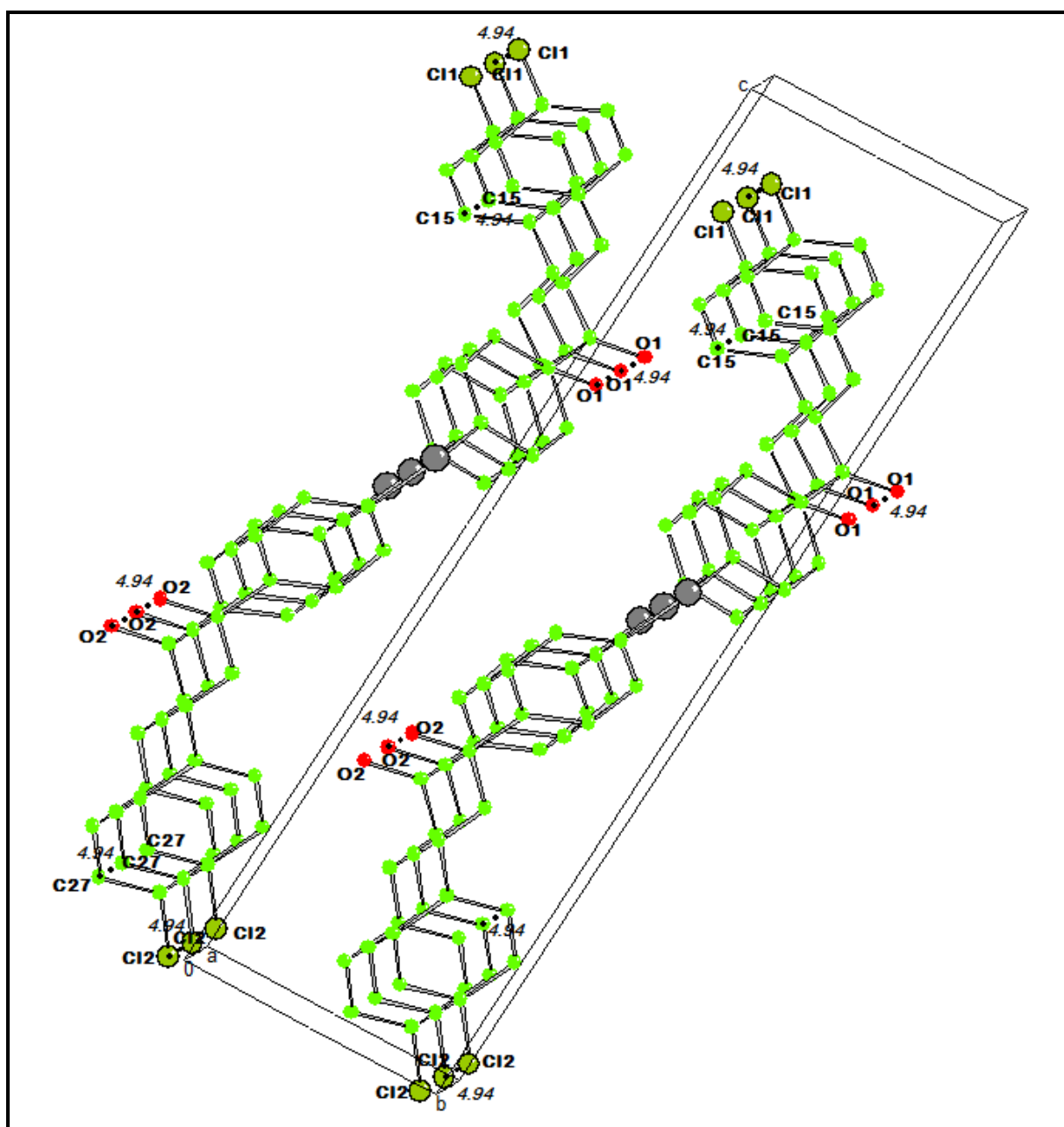
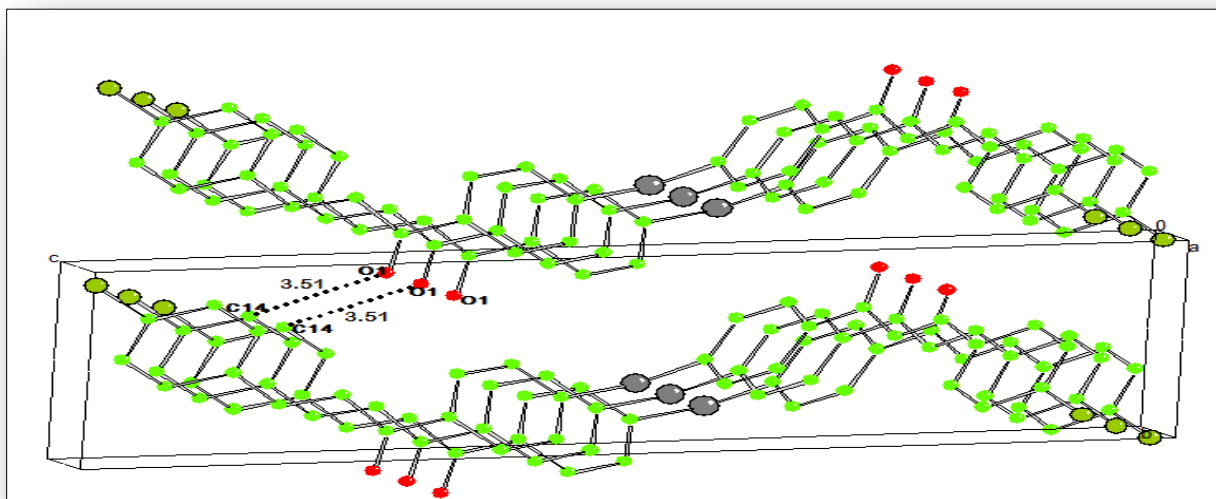


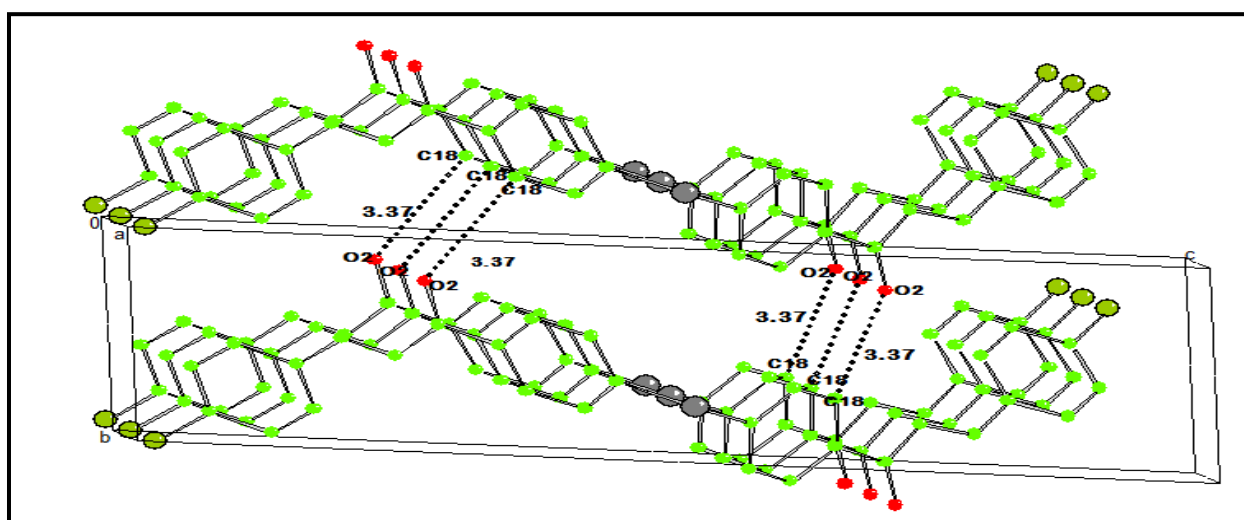
Figure III.25: Empilement moléculaire suivant le plan  $(100)$  montrant

Les plus courtes distances de contact  $\text{Car} \dots \text{Car} = 3.51 \text{ \AA}$   $\text{Cl} \dots \text{Cl} = 3.43 \text{ \AA}$   $\text{Car} \dots \text{Car} \dots \text{Cl} = 3.755 \text{ \AA}$

Les distances de contact intermoléculaire les plus courtes de type Car-Car...O qui assurent la cohésion dans le cristal se situent entre 3.20 et 3.51 Å et correspondent aux distances C14...O1 (3.51 Å)(FigureIII.26), C18...O2(3.37Å)(FigureIII.27), C30...O2(3.32Å)(FigureIII.28), etC29...O2(3.20Å) (FigureIII.29), comparée à la distance de van der Waals (vdW) [3.20 Å vdW].Donc nous déduisons que l'empilement moléculaire dans le cristal est dicté par la plus courte distance de contact est C29...O2=3.20Å[3.20 Å vdW].



FigureIII.26:Empilement moléculaire suivant le plan (101)avec les plus courtes distances de contact C14...O1=3.51 Å [3.20 Å vdW]



FigureIII.27:Empilement moléculaire suivant le plan (100)avec les plus courtes distances de contact C18...O2(3.37Å)[3.20 Å vdW]

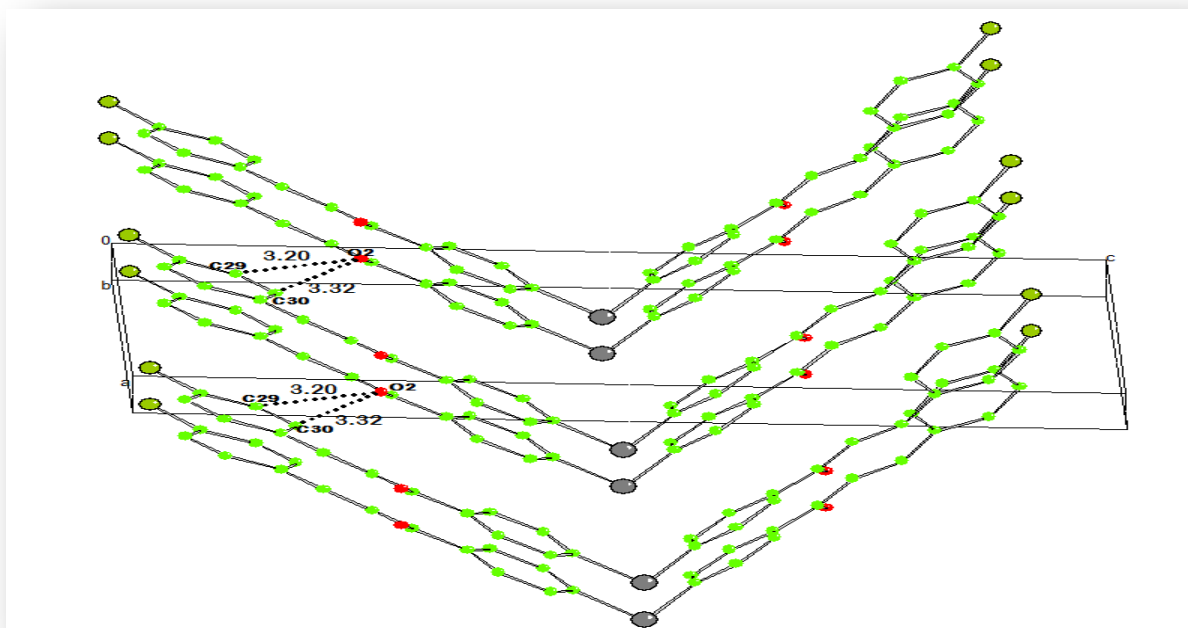


Figure III.28: Empilement moléculaire suivant le plan (010) avec les plus courtes distances de contact C30...O2(3.32Å) et C29...O2(3.20Å) [3.20 Å vdW]

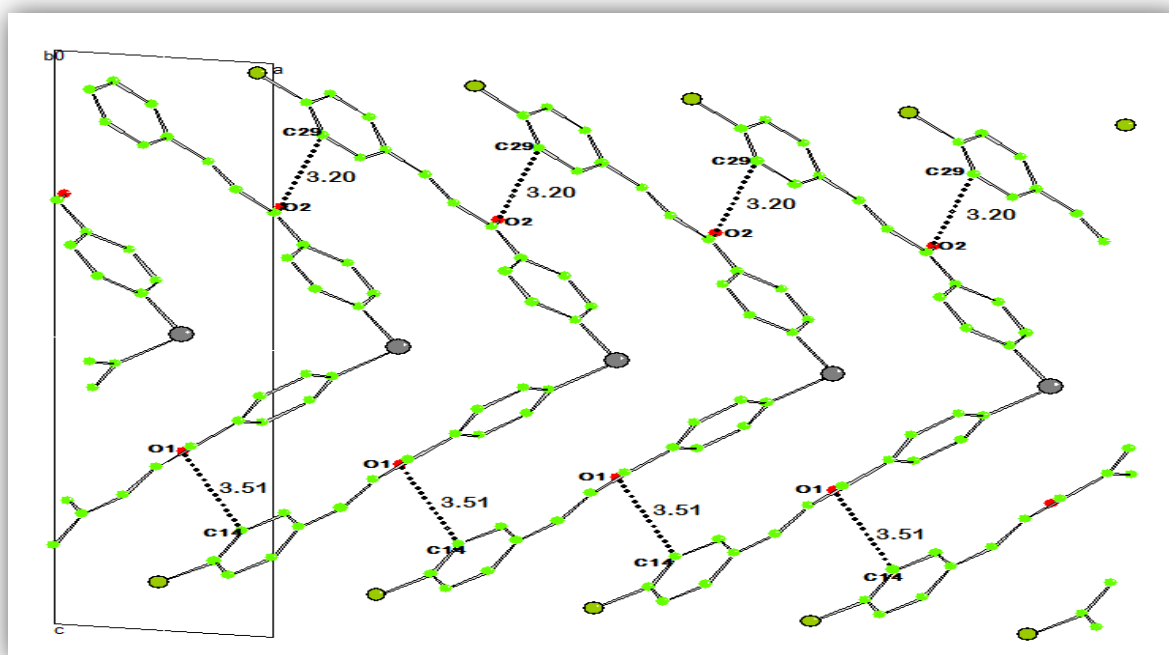
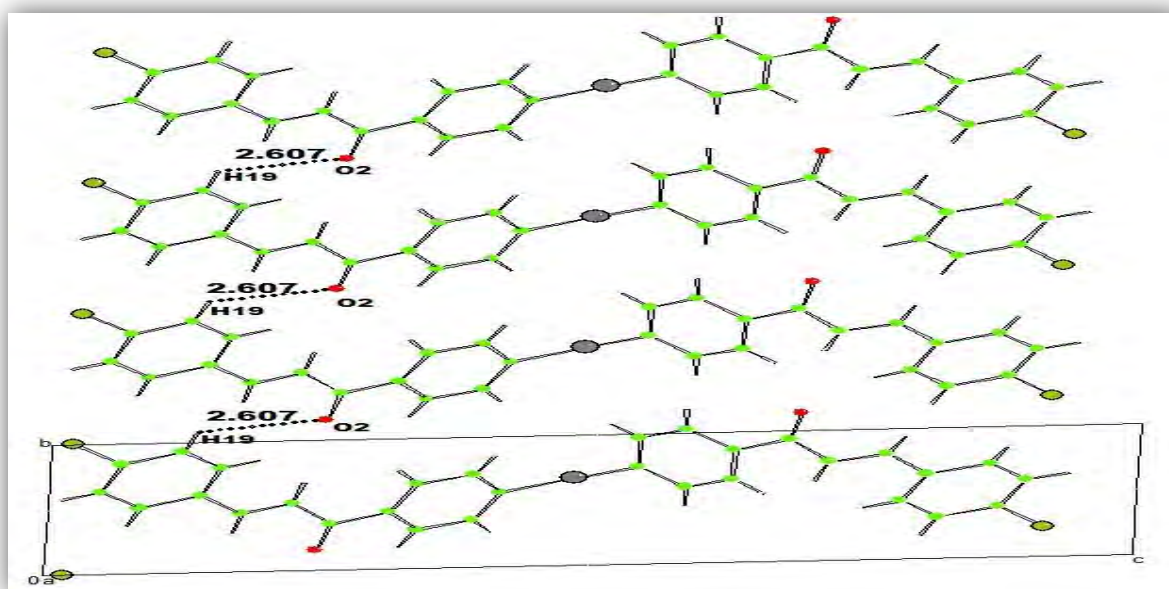


Figure III.29: Empilement moléculaire suivant la direction [010] avec les plus courtes distances de contact C14...O1(3.51Å) et C29...O2(3.20Å) [3.20 Å vdW]

Dans la **Figure III.30**, est imagées plus courtes distances de contact le long de l'axe *a* entre les atomes d'hydrogène du cycle benzénique et les atomes d'oxygène **O2**, notées [**O2...H19=2.57Å**] comparée à la distance de van der Waals (vdW) [**2.60Å (vdW)**], ce qui signifie que les liaisons d'hydrogène ont aussi une contribution significative dans la cohésion du cristal.

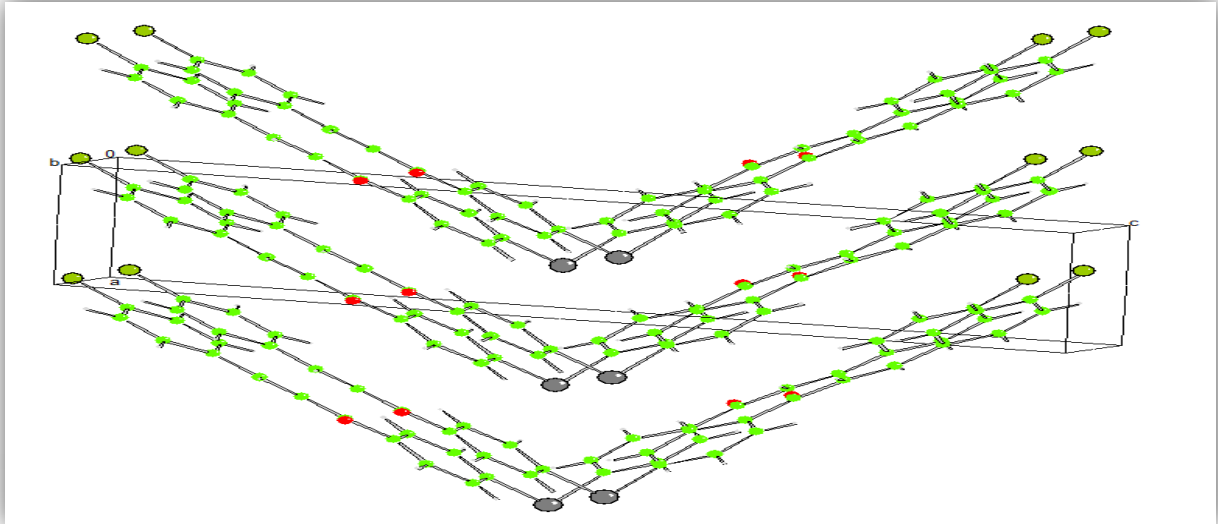


**Figure III.30:**Empilement moléculaire suivant la direction [100] avec les plus courtes distances de contact O2...H19 (2.607Å)

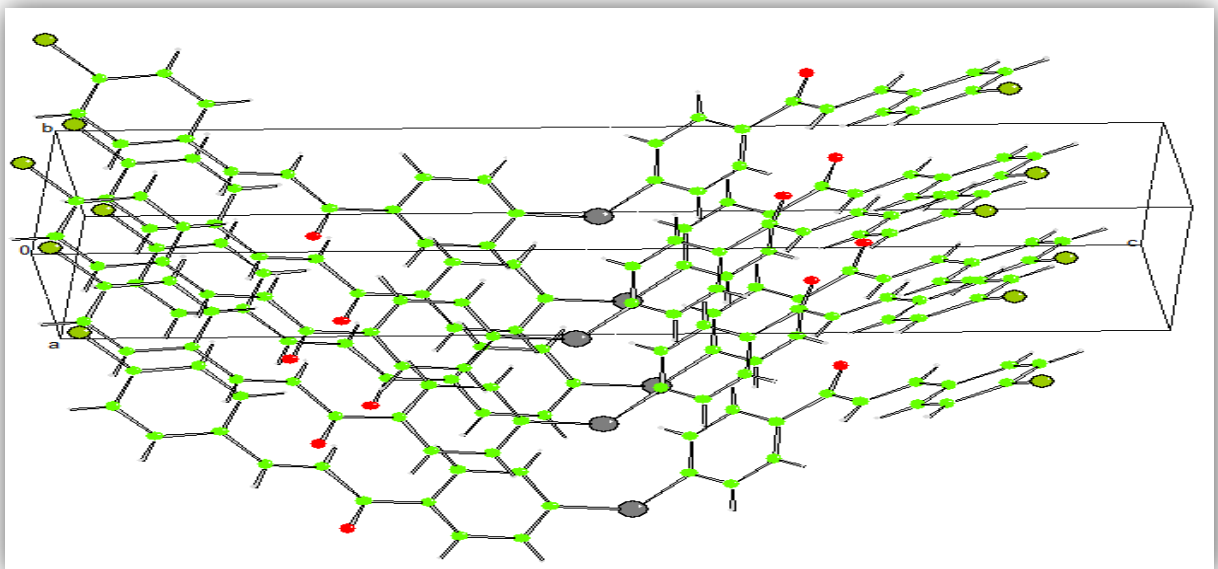
(**Tableau III.15**):Distances des interactions intermoléculaires qui assurent la cohésion dans la structure cristalline de chalcone

H.....A	Distance	Rayon de Van der Waals [ vdW ]
O2.....H19	2.607Å	2.60 Å
C30.....O2	3.32Å	3.20 Å
C29.....O2	3.20Å	3.20 Å
C14.....O1	3.51Å	3.20 Å
C18 .....O2	3.37Å	3.20 Å

La **Figure III.30** donne une vue selon la direction  $[001]_d$  et les plans : a) (011); b) (110); c) (001).

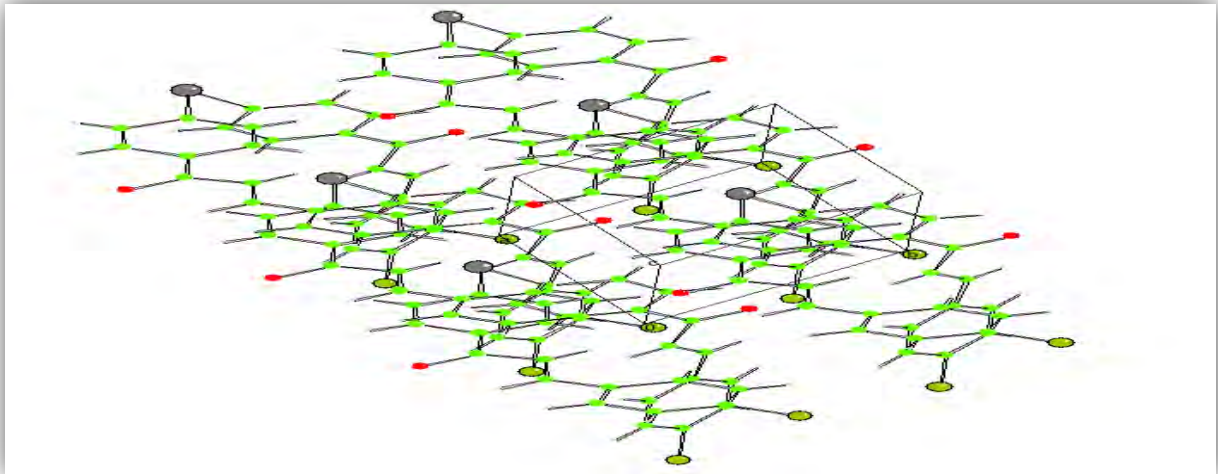


**Figure III.31 a:** Représentation de la structure cristalline suivant le plan (011).

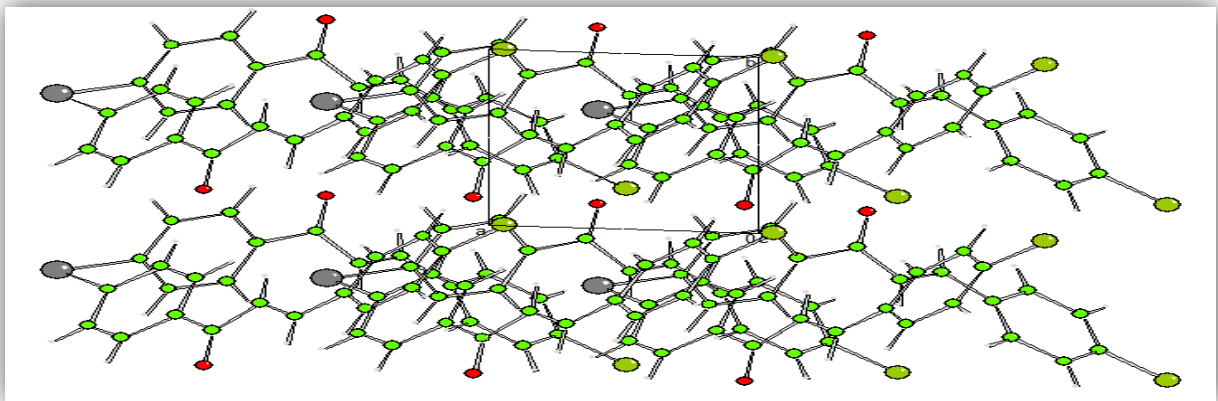


**Figure III.31 b:** Représentation de la structure cristalline suivant le plan (110).





**Figure III.31 c:** Représentation de la structure cristalline suivant le plan (001).



**Figure III.31d:** L'empilement moléculaire de l'ID selon la direction [001].

Les coordonnées atomiques fractionnaires avec les facteurs de déplacement atomiques équivalents moyens et les taux d'occupation de chacun des atomes de la molécule sont données dans le (tableau III.16). L'analyse des résultats montre que la structure est ordonnée à la température ambiante, avec des facteurs de déplacement atomique équivalents moyens des atomes du carbone  $U_{eq} \approx 0.0485 \text{ \AA}^2$  qui sont plus faibles que ceux des atomes substituant. La plus grande agitation thermique est observée pour les atomes d'oxygène O1 et O2 avec des valeurs  $0.0758 \text{ \AA}^2$ ,  $0.0820 \text{ \AA}^2$  respectivement comparées aux atomes de chlore Cl1 ( $0.0458 \text{ \AA}^2$ ) et Cl2 ( $0.0475 \text{ \AA}^2$ ) qui présentent une agitation thermique plus faible.

Les atomes d'oxygène **O1 (0.0758Å<sup>2</sup>)** et **O2 (0.0820Å<sup>2</sup>)** présentent les facteurs de déplacement les plus importants et entraînent dans leur mouvement les atomes de carbone **C7(0.0442 Å<sup>2</sup>)** et **C22(0.0558 Å<sup>2</sup>)** auxquelles ils sont respectivement liés.

L'analyse des paramètres de déplacement anisotropes (**tableau III.17**) montre une agitation thermique plus importante selon l'axe de l'ellipsoïde  $U_{22}$  pour les atomes de chlore avec des paramètres **0.0607(14) Å<sup>2</sup>** et **0.0665(16) Å<sup>2</sup>** pour **Cl1** et **Cl2** respectivement. Les facteurs de déplacement les plus importants dans la molécule correspondent aux atomes d'oxygène qui sont selon l'axe de l'ellipsoïde  $U_{11}$  avec des paramètres **0.079(2)Å<sup>2</sup>** et **0.130(6)Å<sup>2</sup>** pour **O2**, **O1** respectivement.

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

**Tableau III.16:** Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement atomiques à 293K.

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso/equiv}}$	Occupation
O1	-0.4074(13)	1.1372(13)	0.6866(3)	0.0758	1.0000
O2	0.0491(15)	0.1539(11)	0.2503(3)	0.0820	1.0000
H1	0.2380	1.0864	0.5089	0.0684	1.0000
H2	-0.1325	1.1810	0.5801	0.0716	1.0000
H3	-0.1180	0.5222	0.6573	0.0514	1.0000
H4	0.2650	0.4317	0.5854	0.0706	1.0000
H5	-0.5209	0.6108	0.7021	0.0513	1.0000
H6	-0.6709	0.9512	0.7834	0.0591	1.0000
H7	-0.9516	0.8533	0.8790	0.0546	1.0000
H8	-1.2849	0.6365	0.9361	0.0546	1.0000
H9	-1.1776	0.1804	0.8037	0.0557	1.0000
H10	-0.8520	0.3963	0.7462	0.0583	1.0000
H11	0.1493	0.8515	0.4070	<b>0.0733</b>	1.0000
H12	-0.0558	0.7508	0.3202	0.0635	1.0000
H13	0.4063	0.1562	0.3238	0.0655	1.0000
H14	0.6097	0.2639	0.4096	0.0635	1.0000
H15	-0.1826	0.6714	0.2335	0.0506	1.0000
H16	-0.2595	0.2903	0.1706	0.0585	1.0000
H17	-0.4765	0.3582	0.0730	0.0606	1.0000
H18	-0.7722	0.5803	0.0115	<b>0.0713</b>	1.0000

H19	-0.8369	1.0718	0.1322	0.0587	1.0000
H20	-0.5423	0.8581	0.1942	0.0565	1.0000
C11	-1.5160(4)	0.2278(4)	0.91672(10)	0.0569	1.0000
C12	-1.0611(4)	1.0007(4)	0.01978(11)	0.0620	1.0000
C1	0.2811(13)	0.7490(15)	0.5404(3)	0.0497	1.0000
C2	0.1661(16)	0.9696(16)	0.5392(4)	0.0596	1.0000
C3	-0.0497(16)	1.0288(15)	0.5822(4)	0.0576	1.0000
C4	-0.1502(13)	0.8617(16)	0.6279(3)	0.0477	1.0000
C5	-0.0404(14)	0.6369(13)	0.6274(3)	0.0438	1.0000
C6	0.1786(15)	0.5848(16)	0.5844(4)	0.0531	1.0000
C7	-0.3676(14)	0.9354(14)	0.6776(3)	<b>0.0442</b>	1.0000
C8	-0.5276(13)	0.7589(14)	0.7157(3)	0.0430	1.0000
C9	-0.6800(14)	0.8069(14)	0.7685(3)	0.0456	1.0000
C10	-0.8696(12)	0.6495(11)	0.8059(3)	0.0363	1.0000
C11	-0.9999(13)	0.7184(13)	0.8631(3)	<b>0.0458</b>	1.0000
C12	-1.1963(14)	0.5904(13)	0.8978(3)	<b>0.0475</b>	1.0000
C13	-1.2634(12)	0.3902(13)	0.8743(3)	0.0439	1.0000
C14	-1.1348(15)	0.3191(14)	0.8184(3)	0.0443	1.0000
C15	-0.9377(13)	0.4468(13)	0.7840(3)	0.0467	1.0000
C16	0.4025(12)	0.5726(13)	0.4156(3)	0.0447	1.0000
C17	0.2034(18)	0.7120(16)	0.3897(4)	0.0595	1.0000
C18	0.0789(15)	0.6489(14)	0.3388(3)	0.0509	1.0000
C19	0.1500(13)	0.4363(13)	0.3142(3)	0.0433	1.0000
C20	0.3511(16)	0.2993(16)	0.3410(4)	0.0562	1.0000
C21	0.4752(14)	0.3630(14)	0.3916(3)	0.0513	1.0000
C22	0.0157(15)	0.3565(16)	0.2617(4)	<b>0.0558</b>	1.0000
C23	-0.1604(17)	0.5178(13)	0.2250(4)	0.0459	1.0000
C24	-0.2906(14)	0.4488(14)	0.1788(3)	0.0505	1.0000
C25	-0.4751(13)	0.5903(13)	0.1399(3)	0.0451	1.0000
C26	-0.5495(14)	0.5057(14)	0.0849(3)	0.0493	1.0000
C27	-0.7258(15)	0.6305(16)	0.0485(4)	0.0543	1.0000
C28	-0.8343(12)	0.8421(13)	0.0657(3)	0.0444	1.0000
C29	-0.7630(16)	0.9274(13)	0.1206(4)	0.0482	1.0000
C30	-0.5874(14)	0.8001(13)	0.1567(3)	0.0472	1.0000
Se1	0.5887(2)	0.6712(3)	0.48308(7)	0.0651	1.0000

**Tableau III.17:** paramètres de déplacement anisotropes en (Å<sup>2</sup>).

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
O1	<b>0.097(5)</b>	0.054(5)	0.071(4)	-0.009(3)	0.031(3)	-0.020(4)
O2	<b>0.130(6)</b>	0.055(4)	0.065(4)	-0.019(3)	-0.039(4)	0.025(4)
C11	0.0492(9)	<b>0.0607(14)</b>	0.0578(11)	0.0081(10)	0.0029(8)	-0.0102(9)
C12	0.0589(11)	<b>0.0665(16)</b>	0.0579(12)	0.0003(11)	-0.0047(9)	0.0083(10)
C1	0.044(3)	0.074(6)	0.034(3)	-0.017(4)	0.002(3)	-0.024(4)
C2	0.064(4)	0.064(7)	0.049(4)	-0.007(4)	0.014(3)	-0.022(4)
C3	0.066(4)	0.052(5)	0.052(4)	-0.002(4)	0.011(4)	-0.018(4)
C4	0.040(3)	0.072(6)	0.034(4)	-0.014(4)	-0.001(3)	-0.016(4)
C5	0.049(4)	0.035(5)	0.044(4)	0.005(3)	0.008(3)	-0.010(4)
C6	0.046(4)	0.060(6)	0.055(5)	-0.014(4)	-0.005(3)	-0.002(4)
C7	0.054(4)	0.036(5)	0.042(4)	-0.007(3)	0.003(3)	-0.012(3)
C8	0.042(3)	0.045(5)	0.042(4)	-0.010(4)	0.004(3)	-0.009(3)
C9	0.046(4)	0.051(5)	0.039(4)	-0.009(4)	0.001(3)	-0.001(3)
C10	0.044(3)	0.025(4)	0.039(3)	-0.003(3)	-0.001(3)	0.002(3)
C11	0.051(4)	0.040(5)	0.046(4)	-0.009(3)	0.000(3)	-0.001(3)
C12	0.059(4)	0.036(5)	0.046(4)	-0.004(3)	0.005(3)	-0.005(4)
C13	0.033(3)	0.049(5)	0.048(4)	0.007(3)	-0.002(3)	-0.001(3)
C14	0.054(4)	0.037(5)	0.042(4)	-0.004(4)	-0.003(3)	-0.007(4)
C15	0.051(4)	0.050(5)	0.037(3)	-0.003(4)	0.000(3)	0.004(4)
C16	0.036(3)	0.054(5)	0.041(4)	0.000(4)	0.011(3)	-0.006(3)
C17	0.071(5)	0.058(6)	0.052(5)	-0.027(4)	0.011(4)	-0.012(5)
C18	0.058(4)	0.050(5)	0.042(4)	-0.006(4)	0.008(3)	-0.004(4)
C19	0.049(4)	0.039(5)	0.040(3)	0.001(3)	0.003(3)	0.000(3)
C20	0.060(4)	0.055(6)	0.051(4)	-0.010(4)	0.012(4)	0.001(4)
C21	0.047(4)	0.062(6)	0.044(4)	-0.009(4)	0.002(3)	0.003(4)
C22	0.059(4)	0.061(6)	0.045(4)	-0.006(4)	0.003(3)	0.005(4)
C23	0.067(5)	0.025(4)	0.043(4)	-0.004(4)	0.002(4)	0.004(4)
C24	0.055(4)	0.050(5)	0.044(4)	-0.007(4)	0.005(3)	-0.001(4)
C25	0.045(3)	0.049(5)	0.040(4)	-0.004(3)	0.005(3)	-0.004(3)
C26	0.049(4)	0.049(5)	0.050(4)	-0.013(4)	-0.001(3)	0.003(4)
C27	0.050(4)	0.066(6)	0.048(4)	-0.017(4)	0.000(3)	-0.001(4)
C28	0.039(3)	0.045(5)	0.047(4)	0.001(3)	0.003(3)	-0.003(3)
C29	0.064(5)	0.026(4)	0.053(4)	-0.011(4)	0.002(4)	0.005(4)
C30	0.056(4)	0.034(5)	0.051(4)	-0.010(4)	-0.005(3)	0.006(4)
Se1	0.0403(4)	0.1020(8)	0.0558(5)	-0.0278(5)	0.0065(3)	-0.0150(4)

### **III.5. Détermination de la structure cristalline du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde à 293K par la diffraction des rayons X**

#### **III.5.1. Synthèse et la purification du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde**

La synthèse et la purification du **2.4.5-trimethoxybenzaldehyde**,  $C_{10}H_{12}O_4$ , a été entreprise au laboratoire de l'Ecole de Chimie de l'université de Rennes 1 par Mechehoud Youcef [10].

La croissance de ces monocristaux en forme d'aiguilles se fait avec le méthanol ( $CH_3OH$ ). Ces aiguilles font plusieurs mm de longueur et ont une section de quelques centièmes, la chromatographie, la spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et infra-rouge IR sont les techniques effectuées pour analyser le composé.

#### **III.5.2. Collecte des intensités**

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

Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées à  $T = 293K$  sur un diffractomètre à quatre cercles de type XCalibur du laboratoire de cristallographie de l'université Constantine 1 en utilisant un détecteur bidimensionnel CCD "charge coupled device" et un monochromateur de graphite. Une correction d'absorption de type semi empirique Multiscan a été faite à partir du programme SORTAV (Blessing, 1995) [12].

Les données expérimentales se rapportant au cristal ainsi que la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés dans l'affinement sont résumées dans le **(Tableau III.18)**.

**Tableau III.18:** Les données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du 2,4,5-triméthoxybenzaldehyde à température ambiante.

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
Masse molaire	196.20
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	P 1 2 <sub>1</sub> /n 1
<i>a</i> (Å)	4.0759(8)
<i>b</i> (Å)	7.454(2)
<i>c</i> (Å)	31.817(5)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90.81
$\gamma$ (°)	90
<i>Z</i>	5
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	966.5(4)
Taille du cristal (mm)	0.10x0.08x0.06
Densité calculée (mg m <sup>-3</sup> )	1.35
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	495
Forme du cristal	Aiguille
Couleur du cristal	Blanc
<i>F</i> (000)	416.000
$\mu$ mm <sup>-1</sup>	0.104
<b>Collecte des données</b>	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK $\alpha$ (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	X Calibur
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 1996)
Nombre de réflexions mesurées	4059
Nombre de réflexions indépendantes	2495
<i>R</i> <sub>int</sub> %	0.0188

$\theta_{min}(\circ)$	3.4
$\theta_{max}(\circ)$	31.9
$h$	-6 $\rightarrow h \rightarrow 4$
$k$	-11 $\rightarrow k \rightarrow 5$
$l$	-30 $\rightarrow l \rightarrow 46$

### Données de l'affinement

Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	1260
Nombre de paramètres affinés	127
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 2 \sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev avec 3 paramètres (32.0, -30.8, 23.5)
Facteur d'affinement R%	<b>5.1</b>
Facteur d'affinement pondéré Rw%	<b>4.1</b>
S	<b>1.15</b>
$(\Delta/\sigma)$ max	<b>0.0077</b>
$\Delta\rho_{max}$ (e $\text{\AA}^{-3}$ )	0.48
$\Delta\rho_{min}$ (e $\text{\AA}^{-3}$ )	-0.24
Résolution de la structure	SIR92(Cascarano et al. 1996)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge&al.,2001)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin& al. 1996)[13]

### III.5.3. Détermination et affinement de la structure

La résolution de la structure de 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde a été faite par les méthodes directes grâce à la chaîne de programmes WINGX [14], SIR92 (Cascarano et al. 1996) [15].

Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes de moindres carrés à matrice carrée et ont été exécutés avec le programme CRYSTALS [16] et ont porté sur 127 paramètres. Ces derniers correspondent à 14 atomes (**carbones, oxygènes**), chacun avec 3 coordonnées puis 6 termes de déplacement atomique et un facteur d'échelle. Après affinement du facteur d'échelle, plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des

paramètres de déplacements atomiques isotropes, des 14 atomes de l'unité asymétrique sans les atomes d'hydrogènes, ont été entrepris et suivis d'autres cycles d'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes.

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

Le dernier cycle d'affinement des 14 paramètres de l'unité asymétrique (sans tenir compte des paramètres des déplacements isotropes des atomes d'hydrogènes et de leur positions atomiques) et de l'extinction secondaire Larson (1970) [17] avec 1260 réflexions ayant des intensités  $I > 2\sigma(I)$  a conduit aux facteurs de reliabilité pondérés et non pondérés suivant:  $R_w = 4.1\%$ ,  $R = 5.1\%$ .

Ainsi l'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant, et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ( $\Delta\rho_{\min} = -0.24 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  et  $\Delta\rho_{\max} = 0.48 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ).

#### III.5.4. Description et discussion de la structure cristalline

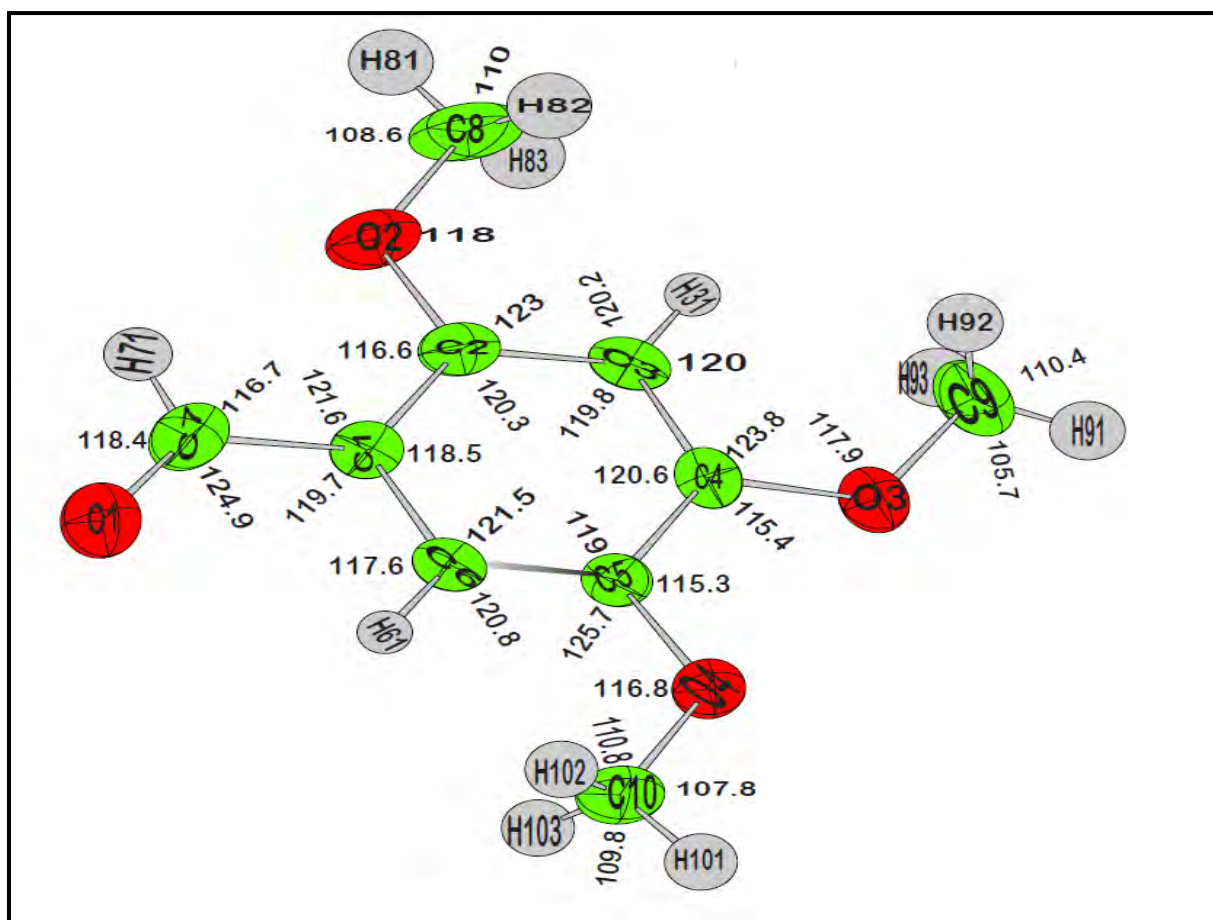
La conformation moléculaire moyenne de symétrie  $P1\ 2_1/n$  de 2.4.5-triméthoxybenzaldehyde obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 293 K est représentée sur les (**Figures III.31 et III.32**) qui illustrent respectivement les longueurs de liaison et les angles de valence où chacun des groupements méthyle présente une liaison C-H éclipsée dans le plan du cycle aromatique. Chaque groupement méthyle de la molécule présente une liaison C-H presque éclipsée le plan moyen du cycle aromatique avec des angles de torsion  $C2-O2-C8-H83 = 179^\circ$ ,  $C4-O3-C9-H91 = 177.5^\circ$  et  $C5-O4-C10-H103 = 176.2^\circ$ . Les méthyles mitoyens ont chacun une liaison C-H éclipsée dans le plan moyen de la molécule tout en pointant l'une par rapport à l'autre. Quant au troisième méthyle ainsi que l'hydroxyde OH ils ont chacun une liaison contenue dans le plan moyen de la molécule et orientée l'une vers l'autre. Les longueurs de liaison  $C_{ar}-O = 1.36 \text{ Å}$  sont légèrement plus longues et correspondent à de simples liaisons comparées à la double liaison  $C7-O = 1.21 \text{ Å}$  du groupement hydroxyde. Les angles exocycliques  $C_{ar}-O-C_m$  (méthyle) sont tous équivalents et égaux à une valeur moyenne de  $118^\circ$ . Une différence significative de  $2^\circ$  est trouvée pour les angles exocycliques  $C_{ar}-C_{ar}-O$  des deux méthyles mitoyens.



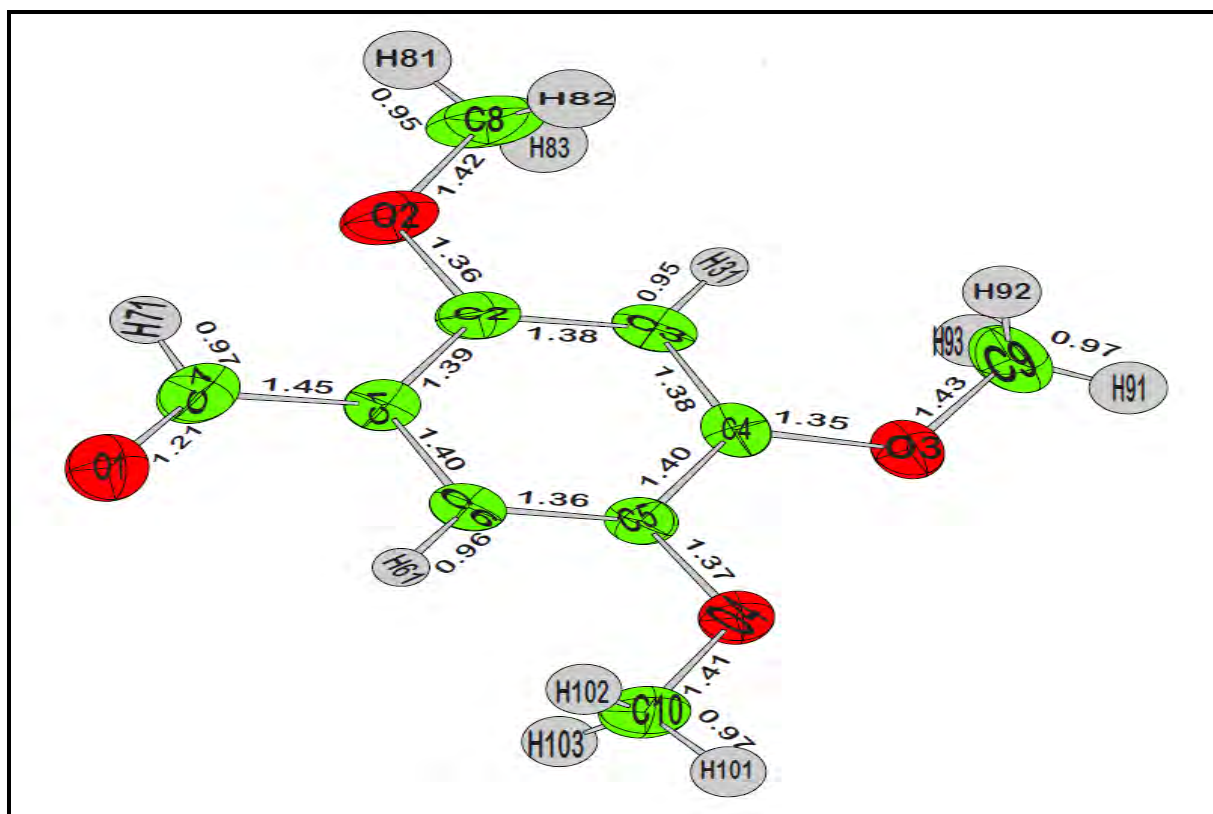
La conformation moyenne de la molécule dans le cristal montre que, les atomes d'hydrogènes éclipsés compris appartiennent tous au plan moyen de la molécule avec un léger écart de  $0.06 \text{ \AA}$ . Ceci signifie une planéité presque parfaite de la molécule. Le périmètre de cycle benzénique est de  $8.31 \text{ \AA}$ . La valeur moyenne des longueurs de liaison  $C_{ar}-C_{ar}$  est de  $1.385 \text{ \AA}$  pour le cycle benzénique.

Le plus grand angle exocyclique  $C6-C5-O4=125.7^\circ$  (adjacent à la plus courte liaison  $C_{ar}-C_{ar}$  ( $C6-C5=1.36 \text{ \AA}$ )) des angles  $C_{ar}-C_{ar}-O$  peut être la conséquence d'une force d'origine répulsive entre le groupement méthyle ( $Cm10$ ) et l'oxygène  $O7$  de l'hydroxyde  $OH$  et/ou de l'hydrogène  $H7$  de la liaison éclipsée  $C6-H61$  ( $C5-C6-H61=120.80^\circ$ ) et ce même groupement méthyle ( $Cm10$ ).

Les valeurs moyennes des longueurs de liaison  $O-Cme$  et  $C-O$  [ $O-Cme=1.43 \text{ \AA}$ ,  $C-O=1.36 \text{ \AA}$ ] ces valeurs correspondent aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature (Tableau III.19 et Tableau III.20).



**Figure III.32:** Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité représentant les angles de liaison ( $^\circ$ )



**Figure III.33:** Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité donnant les longueurs de la liaison intramoléculaire (Å)

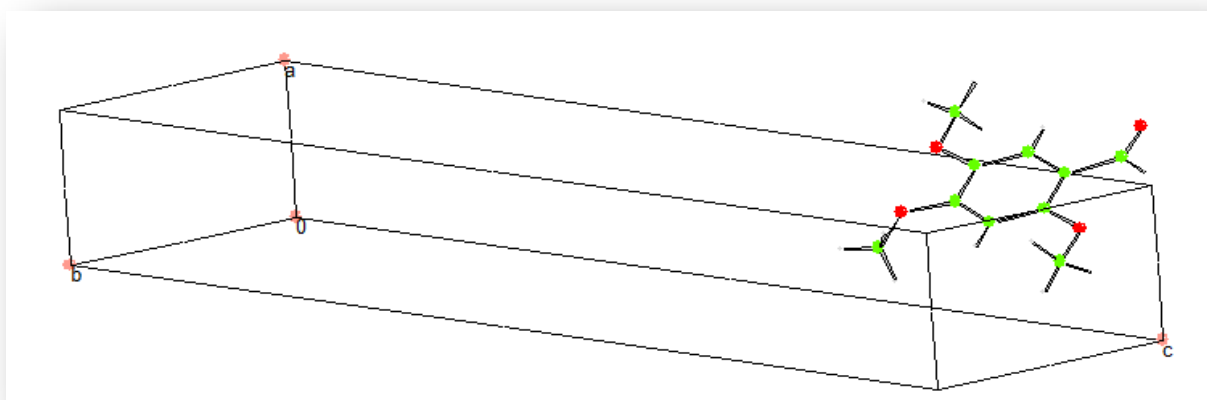
**Tableau III.19:** Longueurs de liaison en (Å) obtenues par la DRX à 293K.

DISTANCE (Å)	Valeurs(Å)	DISTANCE (Å)	Valeurs(Å)
C1-C2	1.396(3)	C8-H83	0.98
C2-C3	1.385(3)	C3- H31	0.95
C3-C4	1.381(3)	C4-O3	1.351(2)
C4-C5	1.402(3)	O3-C9	1.430(3)
C5-C6	1.363(3)	C9-H91	0.97
C6-C1	1.403(3)	C9-H92	0.96
C1-C7	1.451(3)	C9-H93	0.96
C7-O1	1.216(3)	C5-O4	1.374(2)
C7-H71	0.97	O4-C10	1.418(3)
C2-O2	1.366(2)	C10-H101	0.97
O2-C8	1.426(3)	C10-H102	0.98
C8-H81	0.95	C10-H103	0.98
C8-H82	0.98	C6-H61	0.96

**Tableau III.20.: Angles de liaison en (°) obtenues par la DRX à 293K.**

ANGLE(°)	Valeurs(°)	ANGLE(°)	Valeurs(°)
C1-C2-C3	120.32(18)	C4-O3-C9	117.97(17)
C2-C3-C4	119.88(19)	O3-C9-H91	105.7
C3-C4-C5	120.64(19)	O3-C9-H92	109.2
C4-C5-C6	118.99(17)	O3-C9-H93	110.8
C5-C6-C1	121.59(18)	C4-C5-O4	115.30(18)
C6-C1-C2	118.58(19)	C6-C5-O4	125.71(18)
C6-C1-C7	119.7(2)	C5-O4-C10	116.83(17)
C2-C1-C7	121.66(19)	O4-C10-H101	107.8
C1-C7-O1	124.9(2)	O4-C10-H102	110.8
C1-C7-H71	116.7	O4-C10-H103	109.9
O1-C7-H71	118.4	C5-C6-H61	120.8
C1-C2-O2	116.68(19)	C1-C6-H61	117.6
C3-C2-O2	123.00(19)	H81-C8-H82	110.0
C2-O2-C8	118.0(2)	H81-C8-H83	109.5
O2-C8-H81	108.6	H83-C8-H82	110.3
O2-C8-H82	109.1	H91-C9-H92	110.4
O2-C8-H83	109.5	H91-C9-H93	111.0
C2-C3- H31	120.2	H93-C9-H92	109.6
C4-C3- H31	120.0	H101-C10-H102	109.5
C3-C4-O3	123.87(18)	H101-C10-H103	109.8
C5-C4-O3	115.49(17)	H103-C10-H102	109.0

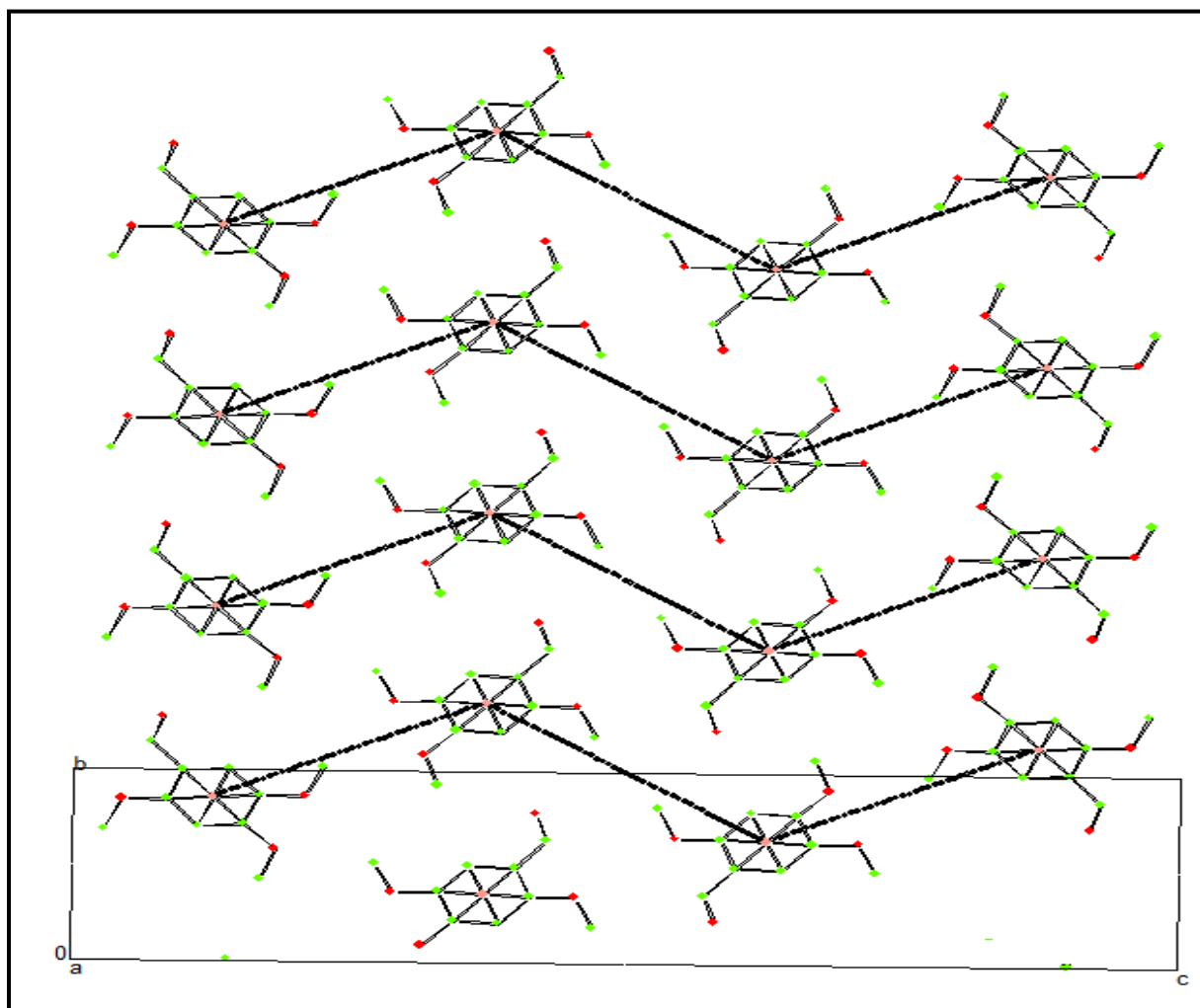
Nous avons calculé par affinement des moindres carrés le meilleur plan moyen passant à travers tous les atomes, les atomes d'hydrogène non compris, avec le sous-programme MOLAX de CRYSTALS[16]. L'angle entre la normale à ce plan moléculaire est de **150.17°** par rapport à l'axe *a*, **64.57°** par rapport à l'axe *b* et **103.81°** par rapport à l'axe *c*.



**figure III.34:** Vue de molécules constituant l'unité asymétrique suivant les directions : **[001]**, **[010]**, **[100]**.

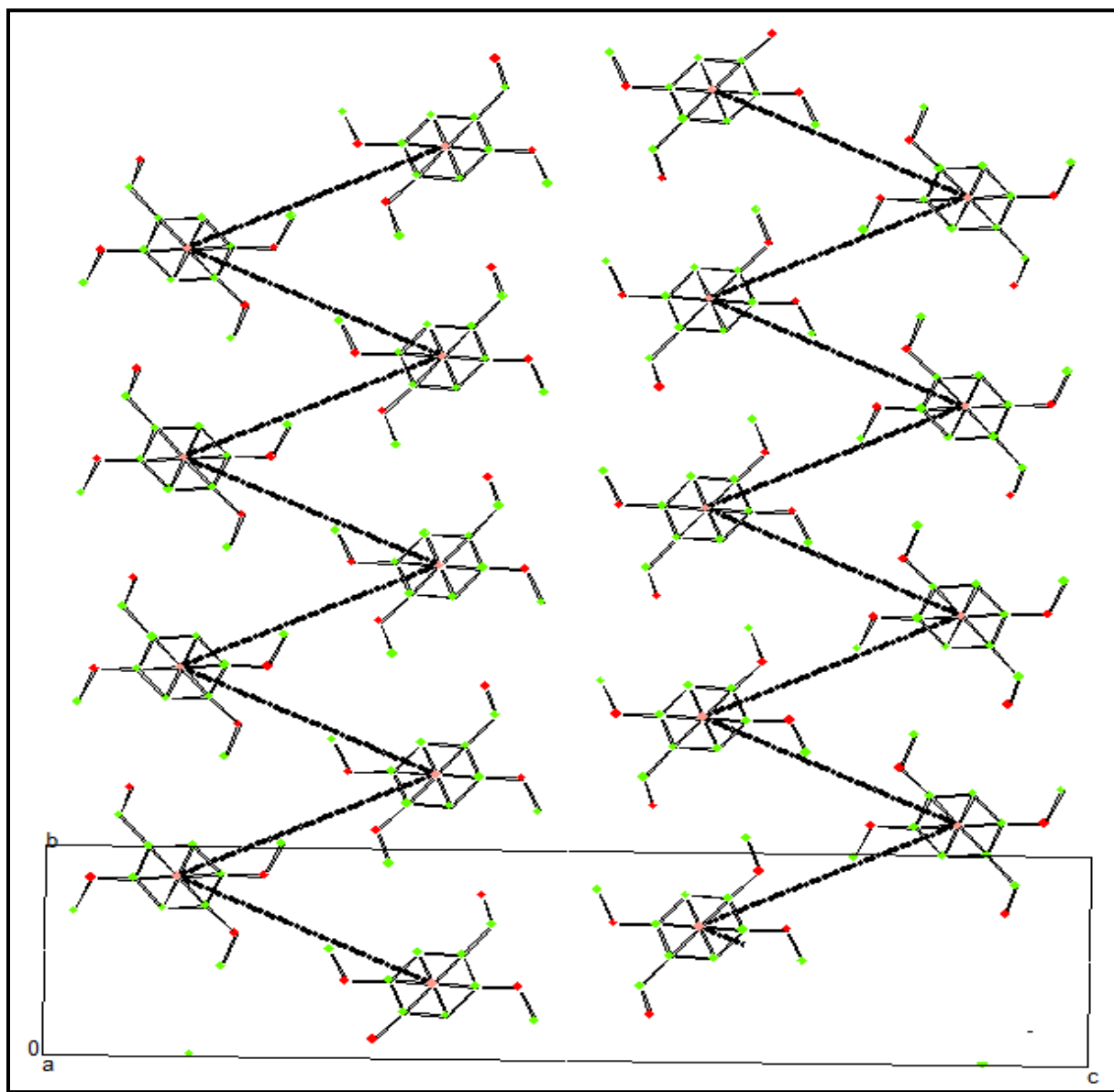
L'empilement des molécules se fait parallèlement entre elles suivant le plus court axe cristallographique  $a$  donc suivant la direction  $[100]$  (Figure III.34).

L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique suivant les directions cristallographique  $a, b$  et  $c$  fait apparaître l'alternance de ces couches suivant les axes  $b$  et  $c$ . L'alternance des centres de gravité des cycles aromatiques suivant la direction  $[100]$  se fait avec zig zag selon l'axe cristallographique  $c$  avec des angles  $Cg-Cg-Cg = 115.34^\circ$  ce qui montre bien l'empilement antiferroélectrique des molécules du 2,4,5-triméthoxybenzaldehyde (Figures III.35).



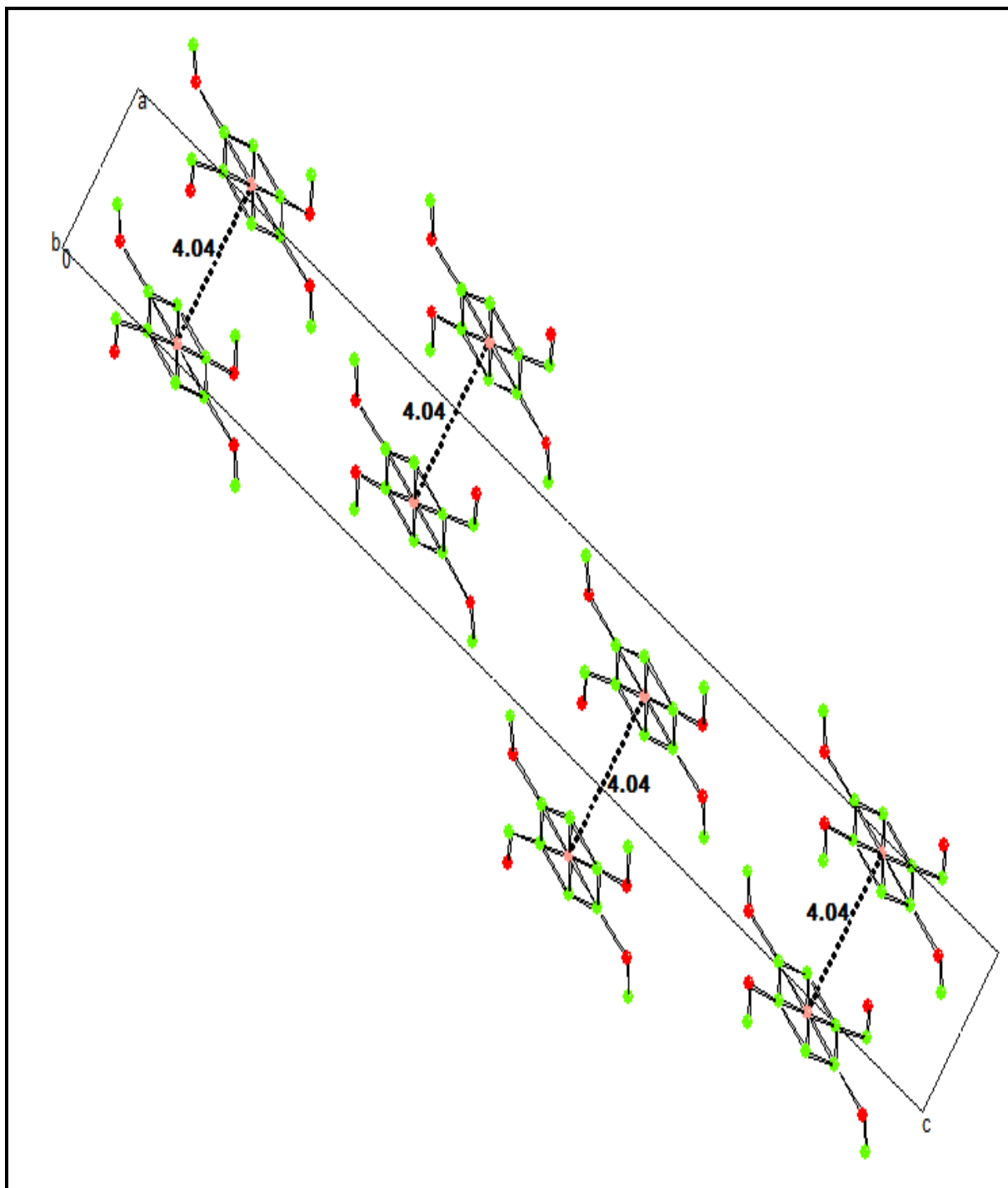
**Figures III.35:** Empilement moléculaire, suivant l'axe cristallographique  $a$ . Les centres de gravité reliés entre eux par des pointillés se répètent suivant l'axe  $c$  selon le groupe d'espace  $P121/n$ . Ces centres de gravité  $Cg$  font un angle  $Cg-Cg-Cg = 115.34^\circ$ .

Une autre vue de l'empilement des molécules de l'unité asymétrique(**figure III.36**). fait apparaître l'alternance de ces couches suivant les axes *b* et *c*. L'alternance des centres de gravité des cycles aromatiques suivant la direction [100] se fait avec zig zag selon l'axe cristallographique *b* avec des angles  $Cg-Cg-Cg = 50^\circ$  formant des colonnes qui se propagent selon la direction de cet axe. Ceci montre bien l'empilement antiferroélectrique des molécules du 2.4.5-triméthoxybenzaldehyde.



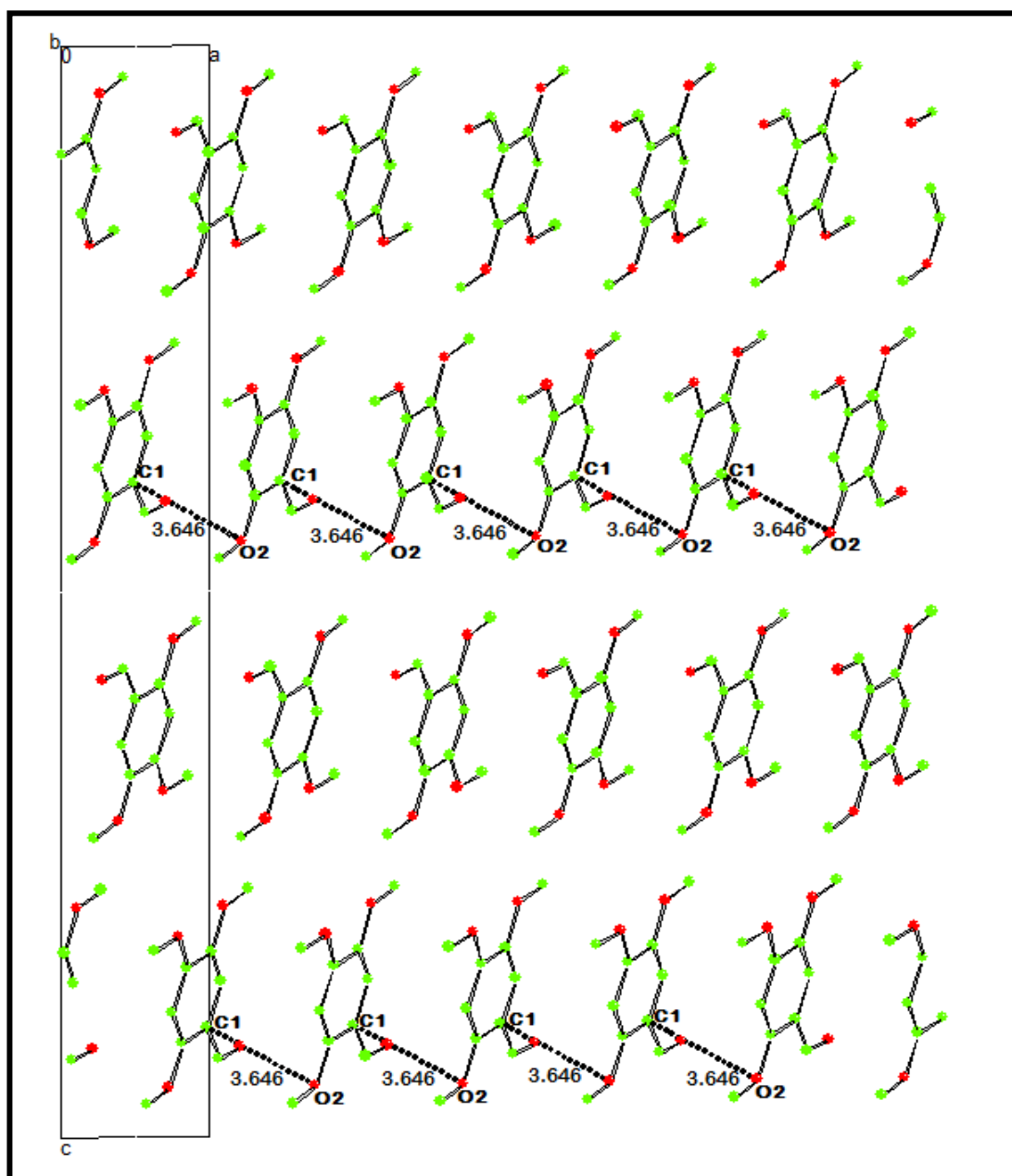
**Figure III.36:** Empilement moléculaire, suivant l'axe cristallographique *a*. Les centres de gravité reliés entre eux par des pointillés se répètent suivant l'axe *b* selon le groupe d'espace  $P_{121/n}$ . Ces centres de gravité *Cg* font un angle  $Cg-Cg-Cg = 50^\circ$ .

Dans la **Figure III.37** est montré que l'arrangement des molécules sont à l'aplomb les uns par rapport aux autres avec un empilement moléculaire de type  $\pi$ - $\pi$  (**centroïde-centroïde**) suivant la direction [010]. Les centres de gravité  $C_g$  de chacun des cycles benzéniques le long de l'axe  $b$  sont distants de  $4.04 \text{ \AA}$  signifie que les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  ont une contribution significative dans la cohésion du cristal.



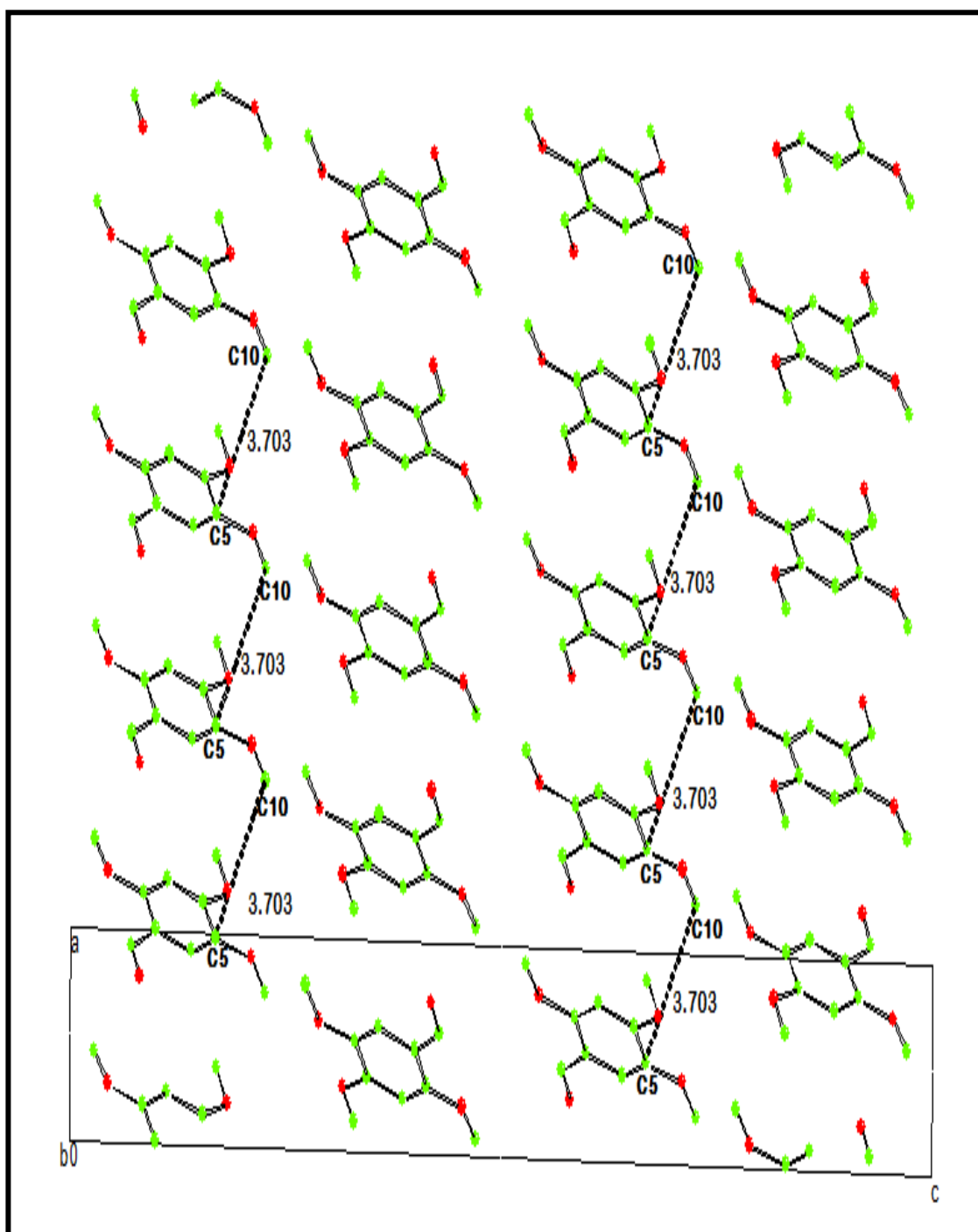
**Figure III.37:** Diagramme de l' empilement moléculaire suivant la direction [010] montrant les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  (**centroïde-centroïde**) =  $4.04 \text{ \AA}$

Le plus petit contact entre l'atome d'oxygène du groupement methoxy et les atomes de carbone du cycle aromatiques, noté  $[O\dots Car=3.646 \text{ \AA}]$ , correspond à  $[O2\dots C1=3.646 \text{ \AA}]$ , (**Figure III.38**), est supérieur à  $3.20 \text{ \AA}$ , somme des rayons de van der waal's. Donc le groupement methoxy par l'intermédiaire de son atome d'oxygène O2 est proche voisin de carbone aromatique C1.



**Figure III.38:** Empilement moléculaire suivant la direction  $[010]$  avec les plus courtes distances de contact  $O\dots Car=3.646 \text{ \AA}$  comparée à la distance de van der Waals (vdW)  $[3.20 \text{ \AA} \text{ vdW}]$

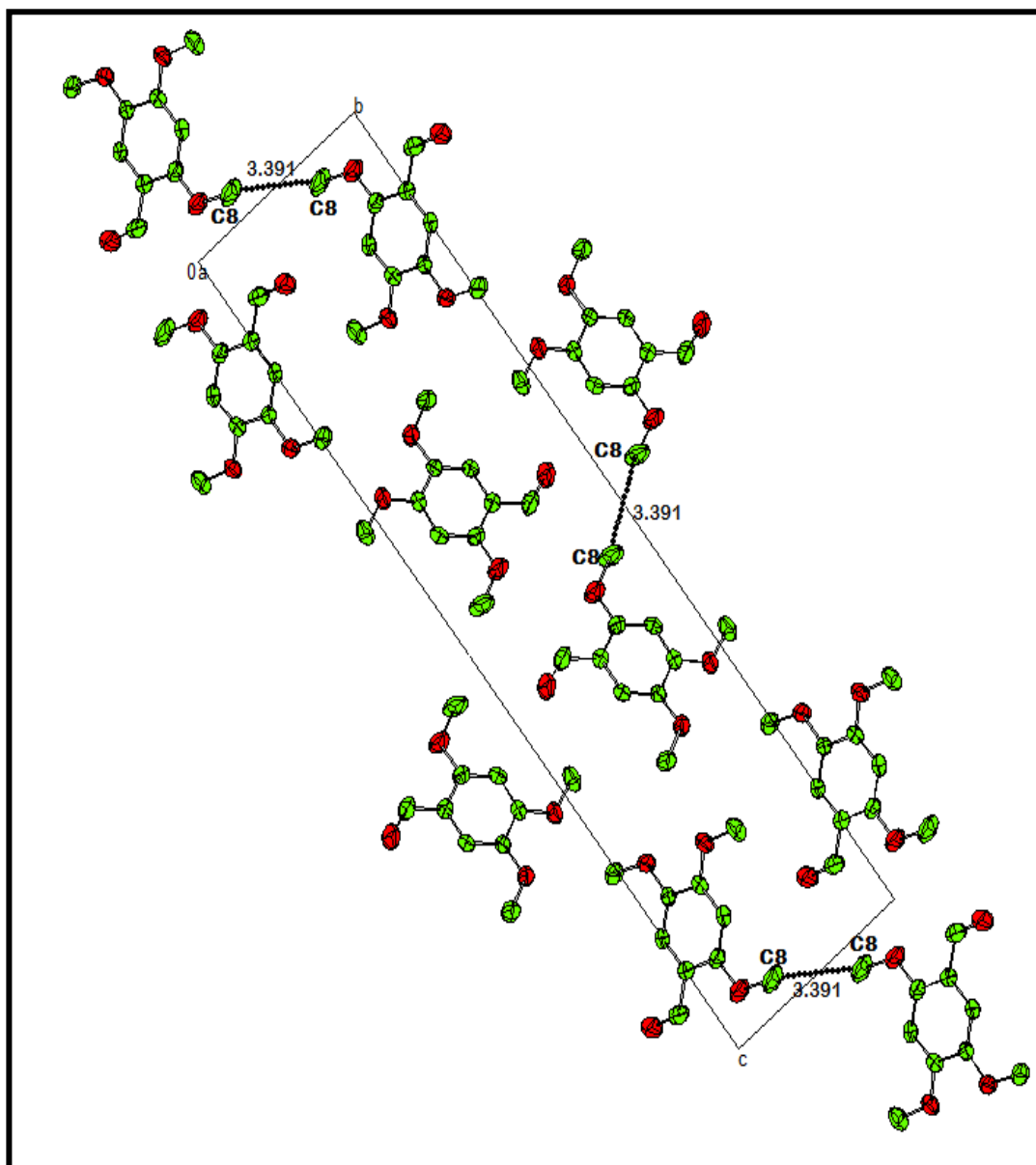
Le groupement méthyle est également proche voisin des atomes de carbone du cycle aromatique ( $\text{Car-Cm...Car} = 3.703 \text{ \AA}$  [ $3.40 \text{ \AA}$  vdW]) correspond à la plus courte distance de contact  $\text{C10...C5} = 3.703 \text{ \AA}$  (Figure III.39).



**Figure III.39:** Vue de l'empilement moléculaire projetée dans le plan (010) montrant les plus courtes distances de contact ( $\text{Car-Cm...Car} = 3.703 \text{ \AA}$  [ $3.40 \text{ \AA}$  vdW])

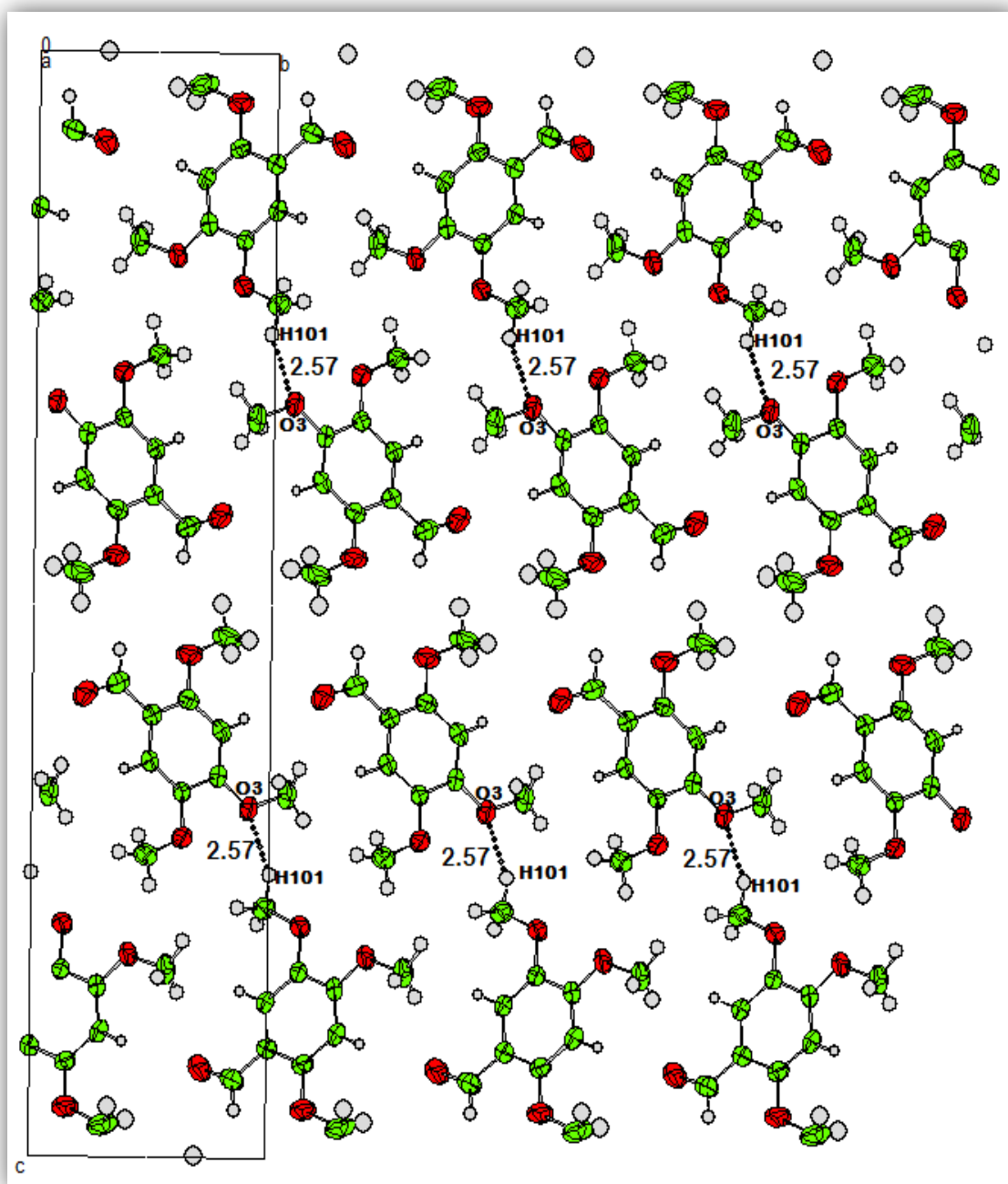


L'interaction de type  $C_m \dots C_m$  joue un rôle important dans l'empilement cristallin avec la plus courte distance de contact ( $C_m \dots C_m = 3.391 \text{ \AA}$ ) comparée à la distance de van der Waal's (vdW) [ $3,55 \text{ \AA}$  vdW] (Figure III.40).



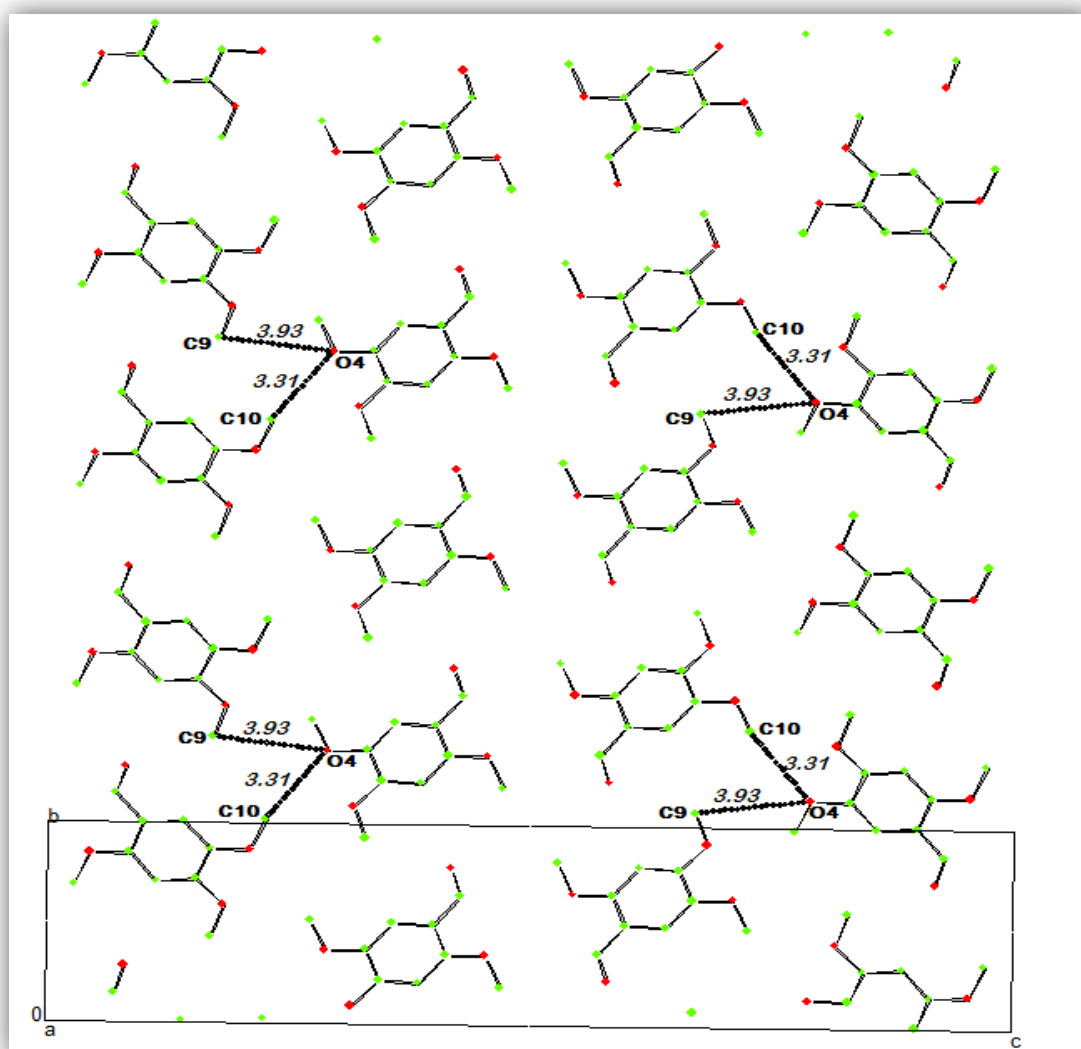
**Figure III.40:** Empilement moléculaire suivant la direction [100] avec les plus courtes distances de contact  $C_m \dots C_m = 3.391 \text{ \AA}$  comparée à la distance de van der Waal's (vdW) [ $3,55 \text{ \AA}$  vdW]

Dans la **figure III.41**, sont imagées les plus courtes distances de contact le long de l'axe *a* entre les atomes d'hydrogène du groupement méthyle et les atomes d'oxygène **O3**, notées [**Cm -H101 ...O3=2.57Å**] comparée à la distance de van der Waals (vdW) [**2.60Å (vdW)**], ce qui signifie que les liaisons d'hydrogène ont aussi une contribution significative dans la cohésion du cristal.



**Figure III.41:** Diagramme de l'empilement moléculaire suivant la direction [100] montrant la plus courte distance de contact **H101...O3=2.57Å [2.60 Å (vdW)]**

L'empilement moléculaire 2.4.5-triméthoxybenzaldehyde (Figure III.42) dans le cristal suivant la direction [100] montre les plus courtes distances de contact  $Cm...O$  des carbones méthyles avec l'oxygène comprises entre  $3.31$  et  $3.93 \text{ \AA}$  où la somme des rayons de van der Waals de ces rayons est ( $3.20 \text{ \AA}$ ). Ces distances supérieures à  $3.20 \text{ \AA}$  sont probablement dues aux répulsions entre électrons libres. La taille d'un atome dépend de la façon dont il est "comprimé" par des forces extérieures. L'explication de ce phénomène est la "réduction" de la taille de l'atome due au déplacement de la densité électronique vers les atomes d'oxygène les plus électro-négatifs.



**Figure III.42:** Vue de l'empilement moléculaire de 2.4.5-triméthoxybenzaldehyde suivant l'axe cristallographique  $a$  montrant l'atome d'oxygène  $O4$  avec les deux principales plus courtes distances de contact  $Cm...O$  comprises entre  $3.31$  et  $3.93 \text{ \AA}$ .

(Tableau III.20): Distances des interactions intermoléculaires qui assurent la cohésion dans la structure cristalline de 2.4.5-triméthoxybenzaldehyde

H.....A	distance	Rayon de Van der Waals[ vdW]
H101...O3	2.57 Å	2.60 Å
C <sub>m</sub> ...C <sub>m</sub> = C8.....C8	3.391 Å	3.55 Å
C10...C5	3.703 Å	3.40 Å
C1 .....O2	3.646 Å	3.20 Å
C10...O4	3.31 Å	<u>3.20 Å</u>
C9...O4	3.93 Å	<u>3.20 Å</u>
$\pi$ - $\pi$ (centroïde-centroïde)	4.04 Å	

Les coordonnées atomiques fractionnaires avec les facteurs de déplacement atomiques équivalents moyens et les taux d'occupation de chacun des atomes de la molécule sont données dans le (tableau III.21). L'analyse des résultats montre que la structure est ordonnée à la température ambiante, avec des facteurs de déplacement atomique équivalents moyens des atomes du cycle  $U_{eq} \approx 0.0402 \text{ \AA}^2$  qui sont plus faibles que ceux des atomes substituant. La plus grande agitation thermique est observée pour l'atome d'oxygène O1 avec une valeur  $0.0831 \text{ \AA}^2$  aux atomes d'oxygène O2 ( $0.0692 \text{ \AA}^2$ ), O3 ( $0.0502 \text{ \AA}^2$ ) et O4 ( $0.0509 \text{ \AA}^2$ ) qui présentent une agitation thermique plus faible. Les atomes de carbone C8 ( $0.0759 \text{ \AA}^2$ ) et C7 ( $0.0628 \text{ \AA}^2$ ) présentent les facteurs de déplacement les plus importants et entraînent dans leur mouvement les atomes d'oxygène O1 ( $0.0831 \text{ \AA}^2$ ) et O2 ( $0.0692 \text{ \AA}^2$ ) auxquelles ils sont respectivement liés. Le facteur de déplacement de l'atome d'hydrogène H92 est le plus grand comparé aux autres atomes d'hydrogène du reste de la molécule qui est  $0.0912 \text{ \AA}^2$ .

L'analyse des paramètres de déplacement anisotropes (tableau III.22) montre une agitation thermique plus importante selon les axes de l'ellipsoïde  $U_{11}$  et  $U_{23}$  pour l'atome d'oxygène qui sont respectivement de  $0.1356(19) \text{ \AA}^2$  et  $0.0120(9) \text{ \AA}^2$ . Les facteurs de déplacement les plus importants pour les atomes d'oxygène sont selon l'axe de l'ellipsoïde  $U_{11}$  avec des paramètres  $0.0995(15) \text{ \AA}^2$ ,  $0.0649(11) \text{ \AA}^2$  et  $0.0724(11) \text{ \AA}^2$  pour O2, O3, O4

respectivement . Il est intéressant de noter que les atomes de carbone méthyle C8 et O2, présentent les agitations les plus importantes dans la même direction de l'ellipsoïde  $U_{22}$  avec des valeurs respectives de **0.127(5) Å<sup>2</sup>** et **0.094(2) Å<sup>2</sup>**.

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

**Tableau III.21:** Coordonnées atomiques et fractionnaires et paramètres de déplacements atomiques du 2.4.5-triméthoxybenzaldehyde à 293K

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso/equiv}}$	Occupation
O1	1.2166(6)	-0.2800(3)	0.91893(6)	<b>0.0831</b>	1.0000
O2	0.7307(5)	0.1558(2)	0.95540(5)	<b>0.0692</b>	1.0000
O3	0.8025(4)	0.41288(19)	0.81665(5)	<b>0.0502</b>	1.0000
O4	1.1079(4)	0.1352(2)	0.78951(4)	<b>0.0509</b>	1.0000
C1	0.9909(6)	0.0024(3)	0.90057(6)	0.0430	1.0000
C2	0.8231(6)	0.1543(3)	0.91429(6)	0.0440	1.0000
C3	0.7568(5)	0.2940(3)	0.88679(6)	0.0416	1.0000
C4	0.8555(5)	0.2828(3)	0.84554(6)	0.0370	1.0000
C5	1.0227(5)	0.1309(3)	0.83111(6)	0.0362	1.0000
C6	1.0887(5)	-0.0053(3)	0.85852(6)	0.0395	1.0000
C7	1.0728(7)	-0.1440(4)	0.92891(7)	<b>0.0628</b>	1.0000
C8	0.5799(8)	0.3142(4)	0.97114(8)	<b>0.0759</b>	1.0000
C9	0.6367(6)	0.5720(3)	0.82971(9)	0.0585	1.0000
C10	1.2739(7)	-0.0172(3)	0.77371(7)	0.0552	1.0000
H31	0.6433	0.3975	0.8962	0.0499	1.0000
H61	1.2089	-0.1092	0.8497	0.0486	1.0000
H71	1.0069	-0.1305	0.9579	0.0747	1.0000
H81	0.5327	0.2964	1.0001	0.1140	1.0000
H82	0.7311	0.4156	0.9680	0.1141	1.0000
H83	0.3749	0.3370	0.9555	0.1139	1.0000
H91	0.6308	0.6497	0.8054	0.0911	1.0000
H92	0.7592	0.6272	0.8523	<b>0.0912</b>	1.0000
H93	0.4179	0.5446	0.8389	0.0908	1.0000
H101	1.3311	0.0077	0.7448	0.0853	1.0000
H102	1.4730	-0.0413	0.7901	0.0851	1.0000
H103	1.1297	-0.1230	0.7748	0.0857	1.0000

**tableau III.22:**déplacement anisotropes en( $\text{\AA}^2$ ) du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde à 293K).

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O1	<b>0.1356(19)</b>	0.0571(11)	0.0569(11)	0.0120(9)	0.0067(11)	0.0378(13)
O2	<b>0.0995(15)</b>	<b>0.0714(11)</b>	0.0370(8)	-0.0019(8)	0.0150(9)	0.0274(11)
O3	<b>0.0649(11)</b>	0.0350(7)	0.0508(9)	0.0052(7)	0.0079(8)	0.0110(8)
O4	<b>0.0724(11)</b>	0.0411(8)	0.0396(8)	0.0043(7)	0.0146(8)	0.0138(8)
C1	0.0545(14)	0.0383(11)	0.0362(11)	0.0008(10)	0.0007(10)	0.0040(11)
C2	0.0533(14)	0.0457(12)	0.0332(10)	-0.0045(9)	0.0031(10)	0.0056(11)
C3	0.0458(13)	0.0342(10)	0.0449(12)	-0.0095(9)	0.0035(10)	0.0050(10)
C4	0.0383(12)	0.0292(9)	0.0436(11)	0.0024(9)	-0.0006(9)	-0.0002(9)
C5	0.0430(12)	0.0310(10)	0.0345(10)	-0.0019(8)	0.0046(9)	-0.0022(9)
C6	0.0483(13)	0.0311(10)	0.0391(11)	-0.0042(9)	0.0037(10)	0.0048(10)
C7	0.090(2)	0.0589(15)	0.0395(12)	0.0092(12)	0.0051(13)	0.0182(15)
C8	0.093(2)	<b>0.094(2)</b>	0.0415(13)	0.0155(14)	0.0090(13)	0.0369(18)
C9	0.0649(17)	0.0365(11)	0.0743(16)	0.0025(12)	0.0033(13)	<b>0.0120(12)</b>
C10	0.0708(17)	0.0541(14)	0.0412(12)	0.0037(11)	0.0154(12)	0.0163(13)

### III.6.CONCLUSIONS

L'objectif initial de ce travail était de fournir les informations structurales indispensables pour comprendre et interpréter le comportement du groupement méthyle et l'angle Car-Se-Car.

#### Bis(4-acetylphenyl) sélénide

- le composé du Bis(4-acetylphenyl) sélénide cristallise dans le groupe d'espace P21/a avec quatre molécules dans l'unité symétrique, L'affinement des positions atomiques conduisent à  $R = 3.12\%$  et  $R_w = 3.62\%$ .

- Les deux liaisons C-O relatives à chacun des groupements ' phényle-acétyle' ne pointent pas l'un vers l'autre mais sont orientés de part et d'autre de l'atome Se.

- Les distances de contact de type Car-Car...O=3.2656  $\text{\AA}$  [3.20  $\text{\AA}$  vdW]d'origine électrostatique présentent les plus courtes distances de contact dans des couches différentes et dans l'empilement moléculaire.

- Les distances de contact de type Car-Se...O=3.5470 Å [3.40 Å vdW] sont parallèles à l'axe *b* et explique la croissance du cristal dans cette direction.

- une forte interaction dictée par Les liaisons hydrogène de type Car—H ....O. qui sont : C2—H2 ....O2=2.47 Å et C12—H12 ....O12=2.53 Å.

#### bis(4-chloroacetylphenyl) sélénide

La conformation moléculaire moyenne du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 293K peut être décrite comme l'ensemble deux "phényles acétyles" A et B équivalents en position para par rapport à l'atome de sélénium (Se).

- Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P_{21}$  avec deux molécules dans l'unité symétrique, L'affinement des positions atomiques conduisent à  $R = 5.4\%$  et  $R_w = 4.9\%$ .

- La valeur de l'angle diédral entre les deux cycles benzéniques A et B du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide est de  $69.92 (17)^\circ$ .

- Les deux liaisons C-O relatives à chacun des groupements " phényle-acétyle" pointent pas l'un vers l'autre mais sont orientés de part et d'autre de l'atome Se.

- L'angle entre la normale au plan moléculaire est de  $50.14^\circ$  par rapport à l'axe *a*,  $44.82^\circ$  par rapport à l'axe *b* et  $74.47^\circ$  par rapport à l'axe *c*.

- La cohésion du cristal est assurée par les forces d'interaction Car...O correspond à C6...O1=3.284 Å [3.20 Å (vdW)] qui présentent les plus courtes distances de contact dans des couches différentes et dans l'empilement moléculaire.

- des fortes interactions dictées par Les liaisons intermoléculaire de types C6—H61 ...O1=2.40 Å, C16—H161 ....Cg=2.82 Å et C16—H162 ....Cg=2.92 Å assurent la cohésion dans le Crystal.

#### CHALCONE

- La conformation moléculaire moyenne du chalcone obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 293K peut être décrite comme l'ensemble deux entités

[entité1 (cycle A et cycle B) , entité 2 (cycle C et cycle D)] équivalents en position para par rapport à l'atome de sélénium (Se) .

- Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P_{-1}$  avec deux molécules dans l'unité symétrique, L'affinement des positions atomiques conduisent à  $R = 5.0\%$  et  $R_w = 5.2\%$ .

-La valeur de l'angle dihedral entre les deux cycles benzéniques A et C du coté de l'atome de sélénium Se est de  $79.23^\circ$ .

- L'angle entre la normale au plan moléculaire du cycle A est de  $47.45^\circ$  par rapport à l'axe  $a$ ,  $72.85^\circ$  par rapport à l'axe  $b$  et  $24.42^\circ$  par rapport à l'axe  $c$ .

- La cohésion du cristal est assurée par les forces d'interaction  $C_{ar} \dots O$  correspond à  $C29 \dots O2 = 3.20 \text{ \AA}$  [ $3.20 \text{ \AA}$  (vdW)] qui présentent les plus courtes distances de contact dans des couches différentes et dans l'empilement moléculaire.

#### 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde

- le composé 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde cristallise dans le groupe d'espace  $P1_{2_1/n}$  avec cinq molécules dans par maille, L'affinement des positions atomiques conduisent à  $R = 5.1\%$  et  $R_w = 4.1\%$ .

- La structure plane des molécules constituant l'unité asymétrique a été confirmée par la diffraction des rayons X comparée avec celles des produits iso types (produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles) déjà trouvées dans la littérature.

- L'angle entre la normale au plan moléculaire est de  $50.14^\circ$  par rapport à l'axe  $a$ ,  $44.82^\circ$  par rapport à l'axe  $b$  et  $74.47^\circ$  par rapport à l'axe  $c$ .

- L'empilement des molécules de ce composé, se fait suivant l'axe cristallographique le plus courte  $a$ .

- L'alternance des centres de gravité des cycles aromatiques suivant la direction  $[100]$  se fait avec zig zag selon l'axe cristallographique  $c$  avec des angles  $Cg - Cg - Cg = 115.34^\circ$  ce qui montre bien l'empilement antiferroélectrique des molécules du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde

- La cohésion du cristal est assurée par les forces d'interaction  $C_m \dots C_m$  correspond à  $C8 \dots C8 = 3.391 \text{ \AA}$  [ $3.55 \text{ \AA}$  (vdW)] qui présentent les plus courtes distances de contact dans des couches différentes et dans l'empilement moléculaire.



## **bibliographie**

- [1] Zong-Le Zuo A(2013) *Acta Cryst.* E69, o636
- [2] Blackmore, W. R. & Abrahams, S. C. (1955). *Acta Cryst.* 8, 323–328.
- [3] Bouraoui, H., Boudjada, A., Bouacida, S., Mechehoud, Y. & Meinnel, J. (2011). *Acta Cryst.* E67, o941.
- [4] M.-H. Wu and W.-J. Liu *Acta Cryst.* (2011). E67, o2983
- [5] Mei-Yun Zhou, Yi-Qun Li and Wen-Jie Zheng *Acta Cryst.* (2012). E68, o921
- [7] Konstantin Grenader, Martin Kind, Laura Silies, Annabell Peters, Jan W. Bats, Michael Bolte, Andreas Terfort, *Journal of Molecular Structure* 1039 (2013) 61–70
- [8] Fu Liu, Zhongbo Wei, Liansheng Wang, Zunyao Wang, *Journal of Molecular Structure* 1035 (2013) 285–294
- [9] Shanshan Qiu, Xiuhui Tan, KeWu, Aiqian Zhan, Shuokui Han, Liansheng Wang. *Spectrochimica Acta Part A* 76 (2010) 429–434
- [10] Mechehoud, Y., Benayache, F., Benayache, S. & Mosset, P. (2010). *E-J. Chem.* 7(S1), S143–S150.
- [11] Leicester H.M., O.S., 1943, Coll. Vol. 2, 238.
- [12] R. H. Blessing, *Acta Cryst.* A51, 33 (1995).
- [13] D. J. Watkin, L. J. Pearce & C. K. Prout, CAMERON. *Chemical Crystallography Laboratory*, Oxford, England, (1996)
- [14] L.J. Furrugia, *J. App. Cryst.* 32, 837 (1999)
- [15] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori et M. Camalli, *Acta Cryst.* A52, C-79 (1996)
- [16] D. J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS Issue 11*. *Chemical Crystallography Laboratory*, Oxford, UK (2003)
- [17] A.C. Larson, 'Crystallographic Computing', Ed. Ahmed, F. R. Munksgaard, Copenhagen, 291 (1970)

# **Chapitre IV**

**Conformation moléculaire des  
produits polycycliques benzéniques  
organoséléniés à partir de la DFT**

## IV.1. Introduction

Les nombreux travaux réalisés ces dernières années, montrent que les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros

Dans cette partie du travail Nous avons réalisé une série de calculs en méthode DFT pour déterminer les conformations moléculaires des composés polycycliques, organosélénés de type  $R-C_{14}H_8O_2Se-R$  qui sont *Bis(4-acetylphenyl)selenide*, *bis(4-chloroacetylphenyl) selenide*, et *chalcone* avec  $R=CH_3$ ,  $CH_2Cl$  et  $C_6H_7Cl$  respectivement et aussi deux produits avec un cycle connus comme *2.4.5-trimethoxybenzaldehyde* et *3.5-dimethoxybenzaldehyde*. L'ensemble des calculs a été réalisé à l'aide du programme Gaussian 03 en méthode DFT avec deux fonctionnelles d'échange corrélation « B3LYP » et « MPW1PW91 » et des jeux de base suffisamment étendus pour les molécules organiques ( 6-311G, 6-31G, 6-311G, 6-31G(d,p) , 6-311G(d p) et Lanl2DZ), qui peuvent conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs de liaisons, et puis nous présentons une étude comparative de géométries moléculaires calculées par la mécanique quantique (DFT), pour une molécule isolée avec celles établies expérimentalement par la (DRX).

la diffraction des rayons X, et les calculs théoriques basés sur la DFT ont permis de mieux comprendre la nature et les mécanismes des interactions halogènes.

## IV.2. Conformation moléculaire du Bis(4-acetylphenyl) sélénide à partir de la DFT comparée avec l'expérience (DRX) :

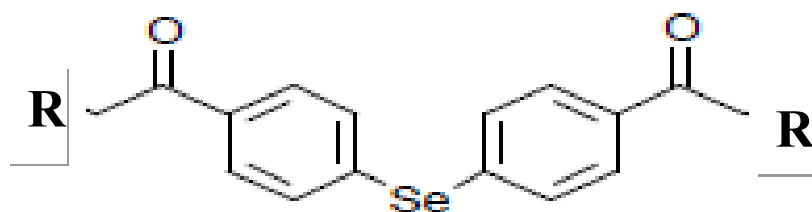


Figure IV.1: Bis(4-acetylphenyl) sélénide ( $R=CH_3$ )

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec trois fonctionnelles d'échange-corrélation **B3LYP**, **B3WP91** et **MPW1PW91** et des bases suffisamment étendues adaptées aux produits organiques, **6-311G**, **6-31G(d,p)**, **6-311G(d,p)** et **Lanl2DZ**, en s'aidant de la chaîne de programme GAUSSIAN03, ont conduit à des résultats similaires dans les angles et les longueurs de liaison par rapport à l'expérience (DRX). L'objectif de calcul de (DFT) est de trouver la meilleure conformation correspondant à la plus basse énergie de formation du Bis(4-acetylphenyl) sélénide qui est  $E_m = -3170.03$  u.a. pour [MPW1PW91, 6-311G(d,p)] que nous comparons aux résultats expérimentaux.

Les champs de force à l'origine de la déformation d'une molécule à l'état solide, expliquent l'équilibre subtil entre les forces intramoléculaires et intermoléculaires qui déterminent la cohésion dans le cristal, Alors que dans une molécule isolée, ces déformations peuvent provenir de l'encombrement stérique des substituants volumineux.

Il y a un bon accord dans le calcul des angles de liaison à partir de la mécanique quantique en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-311G, 6-311G(d,p) et Lanl2DZ par rapport à l'expérience. Ces écarts sont respectivement de **0.91%** [6-311G], **0.87%** [6-311G(d,p)] et **1.80%** [Lanl2DZ].

Les écarts trouvés dans le calcul des angles de liaison à partir de la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-31G(d,p) et Lanl2DZ sont respectivement de **0.82%** et **0.80%** par rapport à l'expérience.

Aussi il y a un bon accord de **0.92%** dans le calcul des angles de liaison à partir de la mécanique quantique en utilisant la fonctionnelle B3WP91 et la base 6-311G(dp) par rapport à (DRX).

L'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 est de **1.56%** pour [LANL2DZ], **0.95%** pour [6-311G] et **0.65%** pour [6-311G(d,p)], donc la fonctionnelle MPW1PW91 avec la base [6-311G(dp)], donne le meilleur accord avec les résultats de la diffraction des rayons X.

Les écarts trouvés dans le calcul des longueurs de liaison à partir de la fonctionnelle B3LYP et les bases [6-31G(d,p)] et [Lanl2DZ] sont respectivement de **1.03%** et **2.03%** par rapport à l'expérience.

Un bon agrément de **0.86%** entre les longueurs de liaison calculées par la fonctionnelle B3WP91 et la base 6-311G(d,p) et celles obtenues par l'expérience.

- Dans la suite de cette comparaison, nous prenons en considérations les résultats de calcul de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G(d,p) avec l'expérience au vu de la plus faible énergie minimale de formation et des résultats de calcul très voisins dans les longueurs et angles de liaison pour les différentes fonctionnelles et bases utilisées :

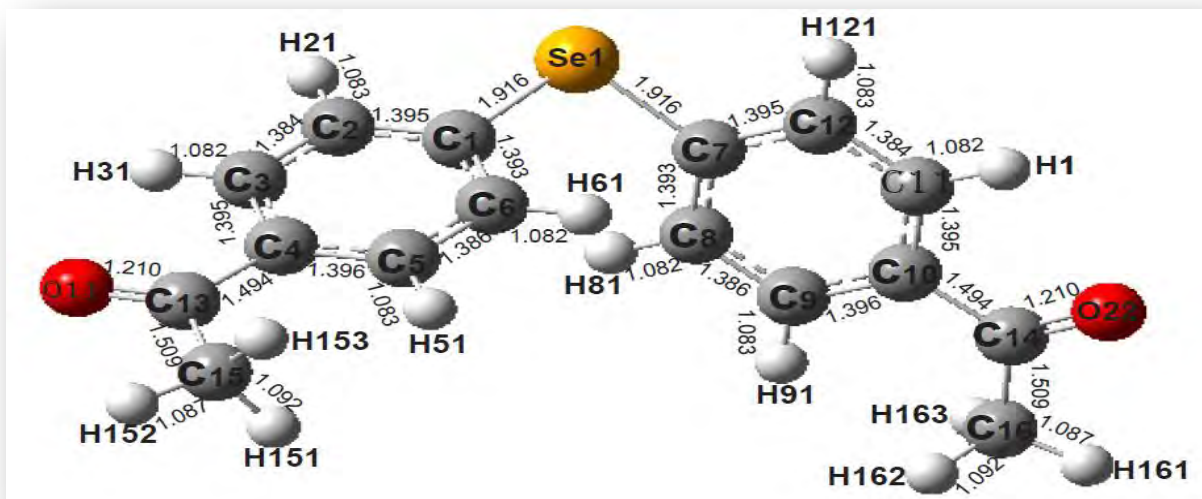
Le périmètre du cycle aromatique expérimental pour le cycle A est **8.370 Å** et de **8.306 Å** alors que le périmètre calculé correspondant de chacun des deux cycles A et B sont respectivement **8.325 Å** et **8.372 Å**.

La seule différence significative entre les résultats calculés et expérimentaux pour les angles de valences est celle trouvée dans les angles exo cycliques Se-Car-Car, De part et d'autre de la liaison Se-Car qui sont respectivement **124.2 (2)°** et **116.0(2)°** pour les valeurs expérimentales et **121.8°** et **118.1°** pour les valeurs calculées MPW1PW91 [6-311G(d,p)].

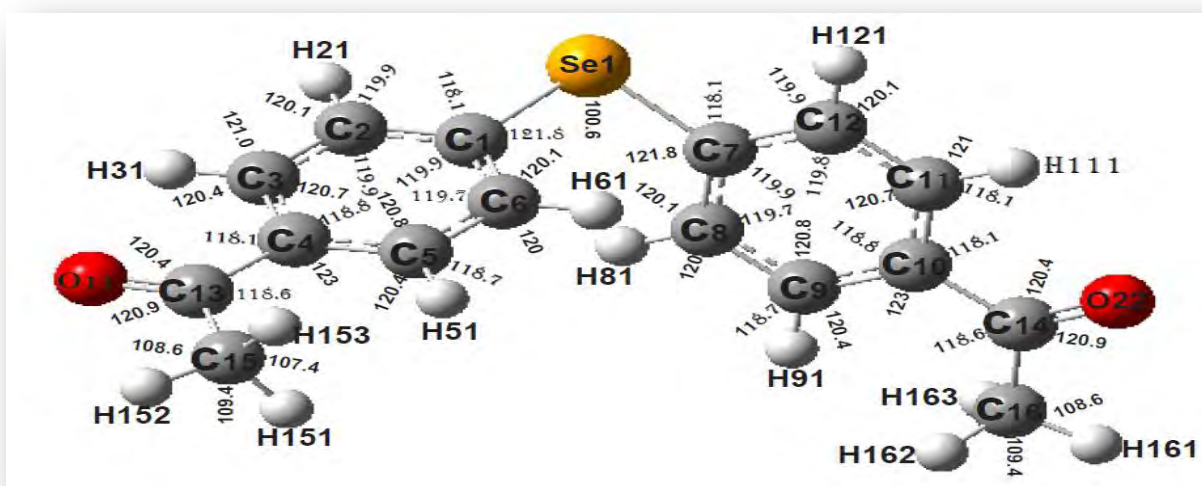
La conformation moyenne de la molécule dans le cristal montre que, les atomes composant les deux cycles aromatiques des entités A et B, appartiennent tous aux plans moyens des cycles avec un léger écart de **0.02 Å** pour chacune des deux entités. Ces résultats sont en bon accord avec les calculs théoriques de la DFT.

L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G(d,p) confirme la planéité de chacun des cycles A et cycles B de la molécule généralement trouvée dans des produits iso types de benzène substitué par des halogènes et des méthyles avec des angles de torsion **C1-C2-C3-C4= 0.89°** pour le cycle A et **C7-C8-C9-C10=0.66°** pour le cycle B.

Les méthyles de l'entité A et l'entité B présentent chacune une liaison d'hydrogène contenue dans le plan moyen de cycle A et cycle B de la molécule avec des angles dièdre **C4-C13-C15-H151=0.32°** et **C10-C14-C16-H161=0.31°** pour l'entité A et l'entité B respectivement. Ce résultat est aussi trouvé dans la partie expérimentale.



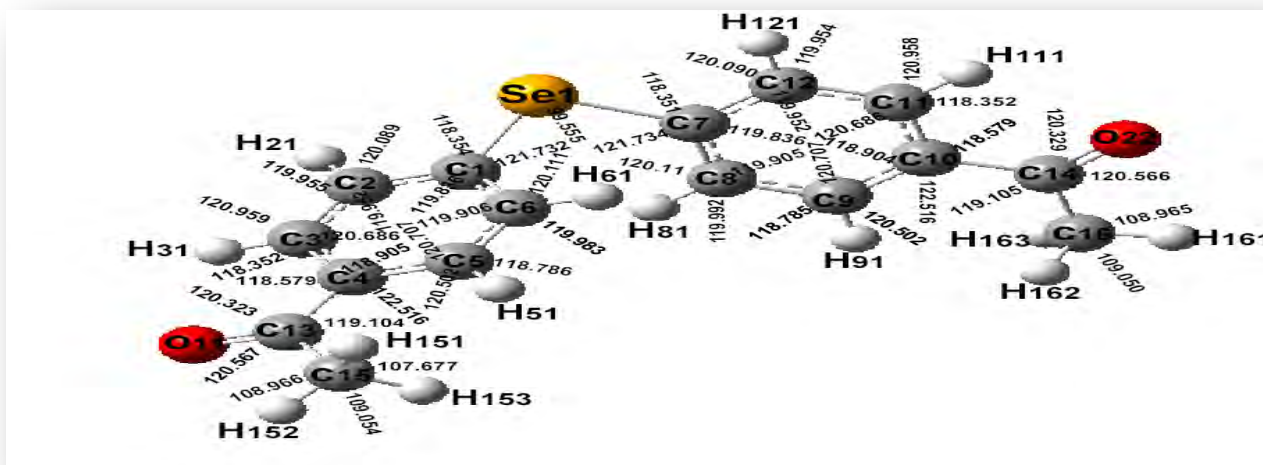
**Figure IV.2:** Conformation moléculaire obtenue à partir de la DFT illustrant les longueurs de liaisons (*MPW1PW91, 6-311G(d,p)*)



**Figure IV.3:** Conformation moléculaire obtenue à partir de la DFT donnant les angles de valence (*MPW1PW91, 6-311 G(d,p)*).



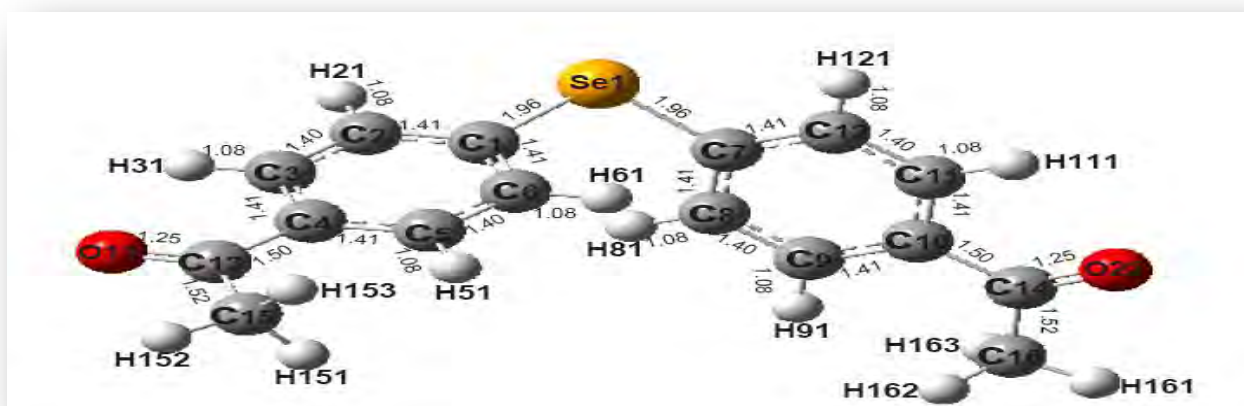
**Figure IV.4:** Conformation moléculaire obtenue à partir de la DFT illustrant les longueurs de liaisons (*MPW1PW91, Lanl2DZ*).



**Figure IV.5:** Conformation moléculaire obtenue à partir de la DFT présente les angles de valence (*MPW1PW91, Lanl2DZ*).



**Figure IV.6:** Conformation moléculaire obtenue à partir de la DFT présentant les angles de valence (*B3LYP, Lanl2DZ*).



**Figure IV.7:** Conformation moléculaire obtenue à partir de la DFT donnant les longueurs de liaison (*B3LYP, Lanl2DZ*).

#### IV.2.1. Conformation moléculaire du Bis(4-acetylphenyl) sélénide à partir de méthode des calculs de *hatree-Fock (HF)* comparée avec l'expérience (DRX) :

D'autres calculs ont été réalisés par la méthode de **hatree-Fock (HF)**, avec la base **6-31(d,P)**, ont conduit à des résultats similaires dans les angles de valence, et longueurs de liaison, par rapport à l'expérience. Cette constatation est contraire à ce qui a été trouvée par **Shanshan Qiu, & al.[1]**, qui ont observé des écarts significatifs entre les résultats trouvés à partir de méthode de *hatree-Fock (HF)*, et celui obtenu par la diffraction des rayons X à la température ambiante, sur les angles de torsion de composé 4,4'-dibromodiphényl éther, qui est le type de notre produit Bis(4-acetylphenyl) sélénide.

Il y a un bon accord de **0.90%** dans le calcul des angles de liaison, à partir de *hatree-Fock (HF)* utilisant la base [6-31(d,P)], par rapport à l'expérience (DRX).

L'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison, en utilisant le calcul de **(HF)**, est de **0.71%** avec la base [6-31(d,P)].

Une différence significative entre les résultats calculés **(HF)**, et expérimentaux **(DRX)** pour les angles de valences est celle trouvée dans les angles exo cycliques Se-Car-Car, de part et d'autre de la liaison Se-Car, qui sont respectivement **124.2 (2) °** et **116.0(2)°** pour les valeurs expérimentales et **120.4°** et **119.8°** pour les valeurs calculées par HF[6-31(d,P)].

L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique à partir de **hatree-Fock (HF)**, et la base 6-31G(dp) confirme la planéité de chacun des cycles A et cycles B de la molécule généralement trouvée dans des produits iso types de benzène substitué par des halogènes et des méthyles avec des angles de torsion **C1-C2-C3-C4 = -0.15°** pour le cycle A et **C7-C8-C9-C10 = 0.73°** pour le cycle B.

Les méthyles de l'entité A et l'entité B présentent chacune une liaison d'hydrogène contenue dans le plan moyen de cycle A et cycle B de la molécule avec des angles dièdre **C4-C13 -C15 -H151 = 0.43°** et **C10-C14 -C16 -H161 = 0.51°** pour l'entité A et l'entité B respectivement. Ce résultat est aussi trouvé dans la partie expérimentale.

Les résultats de calcul de la **(DFT)** comparés avec les résultats expérimentaux **(DRX)** sont donnés dans les tableaux **IV.1, IV.2 et IV.3**



**Tableau IV.1:** les longueurs de liaison calculées par la DFT comparées avec les résultats expérimentaux (DRX)  $ACC = \frac{Val_{exp} - val_{thé}}{val_{exp}} * 100$

DISTANCE (Å)	MPW1PW91 6-311G(D,P)	Accord%	MPW1PW91 6-311G	Accord%	MPW1P- W91 Lan12DZ	Accord%	B3PW91 6-311G(D,P)	Accord%	B3LYP Lan12DZ	Accord%	B3LYP 6-31G(d,p)	Accord%	HF 6-31G(DP)	Accord%	Expérimentales (DRX) [2]
Se1-C1	1.916	0.26	1.934	0.67	1.951	1.56	1.913	0.41	1.964	2.23	1.927	0.31	1.917	0.20	1.921(3)
Se1-C7	1.916	0.10	1.936	0.93	1.951	1.72	1.913	0.26	1.964	2.39	1.927	0.46	1.918	0	1.918(3)
O11-C13	1.210	1.14	1.242	1.47	1.250	2.12	1.219	0.40	1.255	2.53	1.221	0.24	1.194	2.45	1.224(4)
O22-C14	1.210	0.08	1.242	2.72	1.250	3.39	1.219	0.82	1.255	3.80	1.221	0.99	1.194	1.24	1.209(4)
C1-C2	1.395	2.12	1.398	2.34	1.407	3.00	1.398	2.34	1.413	3.44	1.399	2.41	1.388	1.61	1.366(5)
C1-C6	1.393	0.50	1.395	0.64	1.405	1.37	1.397	0.79	1.410	1.73	1.400	1.01	1.386	0	1.386(4)
C2-C3	1.384	0.43	1.387	0.65	1.397	1.37	1.388	0.72	1.402	1.74	1.392	1.01	1.382	0.29	1.378(5)
C2-H21	1.083	16.4	1.081	16.2	1.085	16.6	1.085	16.6	1.087	6.88	1.084	16.5	1.074	15.4	0.930
C3-C4	1.395	0.14	1.400	0.21	1.408	0.78	1.400	0.21	1.415	1.28	1.403	0.42	1.390	0.50	1.397(4)
C3-H31	1.082	16.3	1.080	16.1	1.084	16.5	1.085	16.6	1.086	16.7	1.085	16.6	1.073	15.3	0.930
C4-C5	1.396	1.30	1.400	1.59	1.408	2.17	1.401	1.66	1.415	2.68	1.402	1.74	1.390	0.87	1.378(4)
C4-C13	1.494	0.53	1.484	0.13	1.495	0.60	1.497	0.74	1.501	1.00	1.500	0.94	1.502	1.07	1.486(4)
C5-C6	1.386	0.94	1.390	1.23	1.398	1.82	1.389	1.16	1.404	2.25	1.391	1.31	1.383	0.72	1.373(4)
C5-H51	1.083	16.4	1.081	16.2	1.084	16.5	1.085	16.6	1.086	16.7	1.084	16.5	1.074	15.4	0.930
C6-H61	1.082	16.3	1.080	16.1	1.084	16.5	1.085	16.6	1.086	16.7	1.085	16.6	1.073	15.3	0.930
C7-C8	1.393	0.57	1.396	0.79	1.405	1.44	1.397	0.86	1.410	1.80	1.399	1.01	1.386	0.07	1.385(4)
C7-C12	1.395	0.43	1.397	0.57	1.407	1.29	1.398	0.64	1.413	1.72	1.400	0.79	1.388	00.0	1.389(4)
C8-C9	1.386	1.09	1.390	138	1.398	1.96	1.389	1.31	1.404	2.40	1.392	1.53	1.383	0.87	1.371(4)
C8-H81	1.082	16.3	1.080	16.1	1.084	16.5	1.085	6.66	1.086	16.7	1.084	6.55	1.073	15.3	0.930
C9-C10	1.396	0.14	1.401	0.50	1.408	1.00	1.401	0.50	1.415	1.50	1.403	0.64	1.390	0.28	1.394(4)
C9-H91	1.083	16.4	1.081	16.2	1.084	16.5	1.085	16.6	1.086	16.7	1.085	16.6	1.074	15.4	0.930
C10-C11	1.395	0.57	1.399	0.86	1.408	1.51	1.400	0.93	1.414	1.94	1.402	1.08	1.390	0.21	1.387(4)
C10-C14	1.494	0.26	1.486	0.26	1.495	0.33	1.497	0.46	1.501	0.73	1.500	0.67	1.502	0.80	1.490(4)
C11-C12	1.384	0.07	1.389	0.28	1.397	0.86	1.388	0.21	1.402	1.22	1.391	0.43	1.382	0.21	1.385(4)
C11-H111	1.082	16.3	1.080	16.1	1.084	16.5	1.085	16.6	1.086	16.7	1.084	16.5	1.073	15.3	0.930
C12-H121	1.083	16.4	1.080	16.1	1.084	16.5	1.085	16.6	1.087	16.8	1.085	16.6	1.074	15.4	0.930

C13-C15	1.509	1.00	1.503	0.60	1.513	1.27	1.513	1.27	1.522	1.87	1.518	1.60	1.512	1.20	1.494(5)
C14-C16	1.509	1.41	1.502	0.94	1.513	1.68	1.513	1.68	1.522	2.28	1.518	2.01	1.512	1.61	1.488(4)
C15-H151	1.092	13.7	1.091	13.6	1.095	14.0	1.095	14.0	1.098	14.3	1.095	14.0	1.080	12.5	0.960
C15-H152	1.087	13.2	1.085	13.0	1.090	13.5	1.090	13.5	1.092	13.7	1.095	14.0	1.085	13.0	0.960
C15-H153	1.092	13.7	1.091	13.6	1.095	14.0	1.095	14.0	1.098	14.3	1.095	14.0	1.085	13.0	0.960
C16-H161	1.087	13.2	1.085	13.0	1.090	13.5	1.090	13.5	1.092	13.7	1.095	14.0	1.080	12.5	0.960
C16-H162	1.092	13.7	1.091	13.6	1.095	14.0	1.095	14.0	1.098	14.3	1.090	13.5	1.085	13.0	0.960
C16-H163	1.092	13.7	1.091	13.6	1.095	14.0	1.095	14.0	1.098	14.3	1.095	14.0	1.085	13.0	0.960
MOYEN	6.64	AVEC H	7.09		7.26		6.88		7.64		6.98		6.31		
	0.65	SANS H	0.95		1.56		0.86		2.03		1.03		0.71		

Tableau IV.2. : Les angles de liaison calculés par la DFT comparés avec les résultats expérimentaux  $(DRX) ACC = \frac{Val_{exp} - val_{thé}}{val_{exp}} * 100$

ANGLE(°)	B3LYP Lan12DZ	Accord %	B3LYP 6-31G(d,p)	Accord %	MPW1PW91 Lan12dz	Accord %	Mpw1pw9 1 6-311G	Accord %	Mpw1pw91 6-311G(d,p)	Accord %	B3PW91 6-311(d,P)	Accord %	HF 6-31G(d,P)	Accord %	Expérimental (DRX) [2]
C1-Se1-C7	100.2	0.62	99.3	0.28	99.5	0.08	99.1	0.48	100.6	1.02	99.4	0.18	98.8	0.78	99.58(13)
Se1-C1-C2	118.1	1.82	120.7	0.33	118.3	1.66	118.1	1.82	118.1	1.82	119.1	0.99	119.8	0.41	120.3(3)
Se1-C1-C6	122.0	1.16	119.2	1.16	121.7	0.91	122.0	1.16	121.8	0.99	120.8	0.16	120.4	0.16	120.6(3)
C2-C1-C6	119.7	0.58	119.8	0.67	119.8	0.67	119.7	0.58	119.9	0.75	119.9	0.75	119.7	0.58	119.0(3)
C1-C2-C3	120.0	0.74	119.9	0.82	119.9	0.82	120.0	0.74	119.8	0.90	119.9	0.82	120.1	0.66	120.9(3)
C1-C2-H21	120.1	0.50	119.7	0.16	120.0	0.41	120.0	0.41	119.9	0.33	119.6	0.08	119.6	0.08	119.5
C3-C2-H21	119.8	0.25	120.2	0.58	119.9	0.33	119.9	0.33	120.1	0.50	120.4	0.75	120.2	0.58	119.5
C2-C3-C4	120.7	0	120.6	0.08	120.6	0.08	120.7	0	120.7	0	120.6	0.08	120.4	0.24	120.7(3)
C2-C3-H31	120.8	1.00	118.9	0.58	120.9	1.08	121.0	1.17	121.0	1.17	121.2	1.33	120.6	0.83	119.6
C4-C3-H31	118.3	1.08	120.2	0.50	118.3	1.08	118.2	1.17	120.4	0.66	118.0	1.33	118.8	0.66	119.6
C3-C4-C5	118.7	1.10	118.9	1.27	118.9	1.27	118.7	1.10	118.8	1.19	119.0	1.36	119.1	1.44	117.4(3)

C3-C4-C13	118.6	3.49	122.9	0	118.5	3.58	118.5	3.58	118.1	3.90	118.0	3.98	118.2	3.82	122.9(3)
C5-C4-C13	122.5	2.33	118.1	1.33	122.5	2.33	122.6	2.42	123.0	2.75	122.9	2.67	122.6	2.42	119.7(3)
C4-C5-C6	120.7	0.98	120.6	1.06	120.7	0.98	120.7	0.98	120.8	0.90	120.6	1.06	120.5	1.14	121.9(3)
C4-C5-H51	120.4	1.09	118.1	0.83	120.5	1.17	120.4	1.09	120.4	1.09	120.4	1.09	120.7	1.34	119.1
C6-C5-H51	118.7	0.33	121.1	1.67	118.7	0.33	118.8	0.25	118.7	0.33	118.9	0.16	118.7	0.33	119.1
C1-C6-C5	119.9	0.08	119.9	0.08	119.9	0.08	119.9	0.08	119.7	0.25	119.8	0.16	120.0	0	120.0(3)
C1-C6-H61	120.1	0.08	119.6	0.33	120.1	0.08	120.0	0	120.1	0.08	119.7	0.25	119.8	0.16	120.0
C5-C6-H61	119.8	0.16	120.3	0.25	119.9	0.08	119.9	0.08	120.0	0	120.3	0.25	120.1	0.08	120.0
Se1-C7-C8	122.0	1.77	120.7	2.81	121.7	2.01	120.9	2.65	121.8	1.93	120.8	2.73	119.8	3.54	124.2(2)
Se1-C7-C12	118.1	1.81	119.2	2.75	118.3	1.98	119.1	2.67	118.1	1.81	119.1	2.67	120.4	3.79	116.0(2)
C8-C7-C12	119.7	0	119.8	0.08	119.8	0.08	119	0.58	119.9	0.16	119.9	0.16	119.7	0	119.7(3)
C7-C8-C9	119.9	0.16	119.9	0.16	119.9	0.16	119.9	0.16	119.7	0	119.8	0.08	120.0	0.25	119.7(3)
C7-C8-H81	120.1	0	119.8	0.24	120.1	0	119.8	0.24	120.1	0	119.7	0.33	119.8	0.24	120.1
C9-C8-H81	119.8	0.24	120.2	0.08	119.9	0.16	120.1	0	120.0	0.08	120.3	0.16	120.1	0	120.1
C8-C9-C10	120.7	0.65	120.6	0.74	120.7	0.65	120.5	0.82	120.8	0.57	120.6	0.74	120.5	0.82	121.5(3)
C8-C9-H91	118.7	0.41	120.6	1.17	118.7	0.41	118.9	0.25	118.7	0.41	118.9	0.25	118.7	0.41	119.2
C10-C9-H91	120.4	1.00	120.4	1.00	120.5	1.09	120.5	1.09	120.4	1.00	120.4	1.00	120.7	1.25	119.2
C9-C10-C11	118.7	0.33	118.9	0.50	118.9	0.50	118.9	0.50	118.8	0.42	119.0	0.59	119.1	0.67	118.3(3)
C9-C10-C14	122.5	1.91	122.9	2.24	122.5	1.91	122.5	1.91	123.0	2.32	122.9	2.24	122.6	1.99	120.2(3)
C11-C10-C14	118.6	2.38	118.1	2.79	118.5	2.46	118.4	2.55	118.1	2.79	118.0	2.88	118.2	2.71	121.5(3)
C10-C11-C12	120.7	0.08	120.6	0	120.6	0	120.6	0	120.7	0.08	120.6	0	118.2	1.99	120.6(3)
C10-C11-H111	118.3	1.16	118.1	1.33	118.3	1.16	118.2	1.25	118.1	1.33	118.0	1.42	118.8	0.75	119.7
C12-C11-H111	120.8	0.91	121.1	1.16	120.9	1.00	121.1	1.16	121.0	1.08	121.2	1.25	120.6	0.75	119.7
C7-C12-C11	120.0	0.08	119.9	0.16	119.9	0.16	119.9	0.16	119.8	0.24	119.9	0.16	120.1	0	120.1(3)
C7-C12-H121	120.1	0.08	119.6	0.33	120.0	0	119.8	0.16	119.9	0.08	119.6	0.33	119.6	0.33	120.0
C11-C12-H121	119.8	0.16	120.3	0.25	119.9	0.08	120.2	0.16	120.1	0.08	120.4	0.33	120.2	0.16	120.0
O11-C13-C4	120.4	0.33	120.4	0.33	120.3	0.41	120.2	0.49	120.4	0.33	120.4	0.33	120.2	0.49	120.8(3)
O11-C13-C15	120.4	0.92	120.6	1.08	120.5	1.00	120.2	0.75	120.9	1.34	120.7	1.17	120.6	1.08	119.3(3)

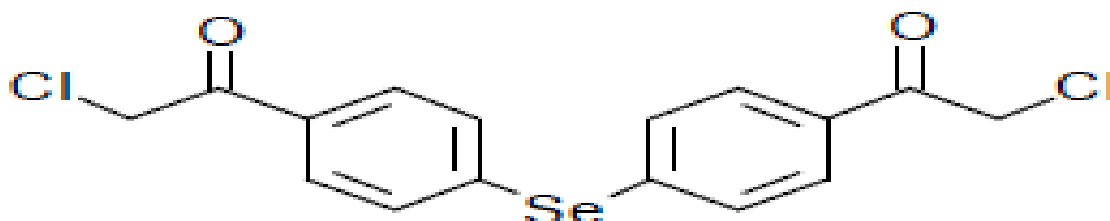
C4-C13-C15	119.1	0.66	118.8	0.91	119.1	0.66	119.5	0.33	118.6	1.08	118.7	1.00	119.1	0.66	119.9(3)
O22-C14-C10	120.4	0.66	120.4	0.66	120.3	0.58	120.1	0.41	120.4	0.66	120.4	0.66	120.2	0.50	119.6(3)
O22-C14-C16	120.4	0.33	120.6	0.16	120.5	0.24	120.3	0.41	120.9	0.08	120.7	0.08	120.6	0.16	120.8(3)
C10-C14-C16	119.1	0.41	118.8	0.66	119.1	0.41	119.5	0.08	118.6	0.83	118.7	0.75	119.1	0.41	119.6(3)
C13-C15-H151	111.0	1.36	111.0	1.36	111.0	1.36	111.3	1.64	110.9	1.27	111.0	1.36	110.8	1.18	109.5
C13-C15-H152	108.9	0.54	108.6	0.82	108.9	0.54	108.6	0.82	108.6	0.82	108.6	0.82	108.4	1.00	109.5
H151-C15-H152	109.1	0.36	109.3	0.18	109.0	0.45	109.0	0.45	109.4	0.09	109.3	0.18	109.4	0.09	109.5
C13-C15-H153	111.0	1.36	111.0	1.36	111.0	1.36	111.3	1.64	110.8	1.18	111.0	1.36	110.8	1.18	109.5
H151-C15-H153	107.6	1.73	107.3	2.00	107.6	1.73	107.5	1.82	107.4	1.91	107.3	2.00	107	2.28	109.5
H152-C15-H153	109.0	0.45	109.3	0.18	109.0	0.45	108.9	0.54	109.4	0.09	109.3	0.18	109.4	0.09	109.5
C14-C16-H161	108.9	0.54	108.6	0.82	108.9	0.54	108.6	0.82	108.6	0.82	108.6	0.82	108.4	1.00	109.5
C14-C16-H162	111.0	1.36	111.0	1.36	111.0	1.36	111.4	1.73	110.8	1.18	111.0	1.36	110.8	1.18	109.5
H161-C16-H162	109.0	0.45	109.3	0.18	109.0	0.45	109.0	0.45	109.4	0.09	109.3	0.18	109.4	0.09	109.5
C14-C16-H163	111.0	1.36	111.0	1.36	111.0	1.36	111.1	1.46	110.9	1.27	111.0	1.36	110.8	1.18	109.5
H161-C16-H163	109.1	0.36	109.3	0.18	109.0	0.4	108.9	0.54	109.4	0.09	109.3	0.18	109.4	0.09	109.5
H162-C16-H163	109.1	0.36	107.3	2.00	107.6	1.73	107.5	1.82	107.4	1.91	107.3	2.00	107.8	1.55	109.5
MOYEN		0.80		0.82		1.80		0.91		0.87		0.92		0.90	

Tableau IV.3: les angles de torsion calculés par la DFT comparés avec les résultats expérimentaux (DRX)

ANGLES DE TORSION	EXPERIMENTAL[3] (DRX)	MPW1PW91 Lanl2DZ	MPW1PW91 6-311G	Hatree-fock HF
C16 C14 C10 C11	176.4(3)	-179.25	-179.64	-179.54
C16 C14 C10 C9	-2.9(4)	0.72	0.22	0.27
O22 C14 C10 C11	-3.3(4)	0.69	0.27	0.47
O22 C14 C10 C9	177.4(3)	-179.34	-179.87	-179.69

C14 C10 C11 C12	179.7(3)	-179.65	-179.65	-179.74
C14 C10 C9 C8	-179.4(3)	-179.51	-179.53	-179.80
C10 C11 C12 C7	-0.7(5)	-0.67	-0.68	-0.15
C10 C9 C8 C7	0.0(5)	-0.99	-0.94	-0.73
C11 C12 C7 Se1	-179.3(2)	-176.72	-177.13	-178.63
C11 C12 C7 C8	0.7(5)	0.45	0.05	-0.56
C12 C7 C8 C9	-0.4(5)	0.69	0.75	1.01
C12 C7 SE1 C1	164.3(2)	-138.34	-123.87	-106.64
C7 Se1 C1 C2	91.3(3)	-138.40	-146.25	-106.637
C7 Se1 C1 C6	-91.3(3)	44.82	36.58	75.31
C8 C7 Se1 C1	-15.7(3)	44.87	58.97	75.30
C9 C8 C7 Se1	179.6(2)	177.43	177.89	179.06
Se1 C1 C6 C5	-177.5(3)	177.42	177.70	179.06
Se1 C1 C2 C3	178.2(3)	-176.70	-177.04	-178.63
C1 C2 C3 C4	-0.9(5)	-0.67	-0.70	-0.15
C1 C6 C5 C4	-0.5(5)	-0.98	-0.84	-0.73
C2 C3 C4 C5	0.3(5)	0.38	0.44	0.42
C2 C1 C6 C5	-0.1(5)	0.69	0.58	1.01
C2 C3 C4 C13	-177.6(3)	-179.65	-179.56	-179.74
C3 C2 C1 C6	178.2(3)	0.13	0.19	-0.57
C3 C4 C5 C6	0.3(5)	0.45	0.34	0.01
C3 C4 C13 O11	176.7(3)	0.72	0.53	0.47
C3 C4 C13 C15	-1.5(5)	-179.22	-179.45	-9.54
C5 C4 C13 O11	-1.2(5)	-179.31	-179.47	-179.69
C5 C4 C13 C15	-179.3(3)	0.74	0.55	0.27
C6 C5 C4 C13	178.3(3)	-179.52	-179.66	0.35

### IV.3. Description de la conformation moléculaire du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide obtenue à partir de la DFT comparée avec les résultats expérimentaux (DRX)



Figures IV.8: bis(4-chloroacetylphenyl) selenide R=CH<sub>2</sub>Cl

Les géométries les plus stables pour la molécule du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide calculées avec la DFT confirment la planéité des cycles benzéniques de la molécule généralement trouvée dans des produits iso-types de benzène substitué par des halogènes et on trouve que la conformation moléculaire présente une symétrie C<sub>1</sub> obtenue avec les fonctionnelles B3LYP, MPWP1W91 et des bases suffisamment étendues adaptées aux molécules organiques qui sont 6-31G et 6-311(d,p) correspond à une énergie minimale

-4086.701 a.u. pour la B3LYP et -4089.120 a.u., -4086.689 a.u. pour [MPWP1W91, 6-311G(d,p)] et [MPWP1W91, 6-31G] respectivement (Tableau IV.4).

Tableau IV.4: Energies minimales de formations obtenues à partir de la fonctionnelles B3LYP et jeux de base utilisés.

Fonctionnelles	B3LYP	MPWP1W91	
Bases	6-31G	6-311G(d,p)	6-31G
Energie de formation minimale [u.a.]	-4086.701	-4089.120	-4086.689
Moment dipolaire Debye	6.65	1.25	3.92

La conformation du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide, proche de la symétrie C<sub>1</sub> obtenue à partir de la fonctionnelle MPWP1W91 et le jeu de base 6-311G(d,p) correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable (Tableau IV.4).

Il y a un bon accord dans le calcul des angles de liaison à partir de la mécanique quantique en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-31G et 6-311G(dp) par rapport à l'expérience. Ces écarts sont respectivement de **1.29%** [6-31G] et **0.93%** [6-311G(d,p)].

Un bon agrément de **0.80%** par rapport à l'expérience trouvé dans le calcul des angles de valence à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (Tableau IV.5).

L'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 est de **5.4%** pour [6-31G] et **5,0%** pour [6-311G(dp)], donc la fonctionnelle MPW1PW91 avec la base [6-311G(dp)], donne le meilleur accord avec les résultats de la diffraction des rayons X (Tableau IV.5).

L'écart trouvé dans le calcul des longueurs de liaison à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G est de **5.5%** par rapport à l'expérience.

Les légers écarts qui existent entre les valeurs expérimentales moyennes et celles obtenues à partir de la mécanique quantique DFT peuvent être attribués aux interactions intermoléculaires qui déterminent la cohésion dans le cristal.

**Tableau IV.5:** Angles de valences calculés à partir de la DFT comparés par les résultats de diffraction des rayons X (DRX).  $ACC = \frac{Val_{exp} - val_{thé}}{val_{exp}} * 100$

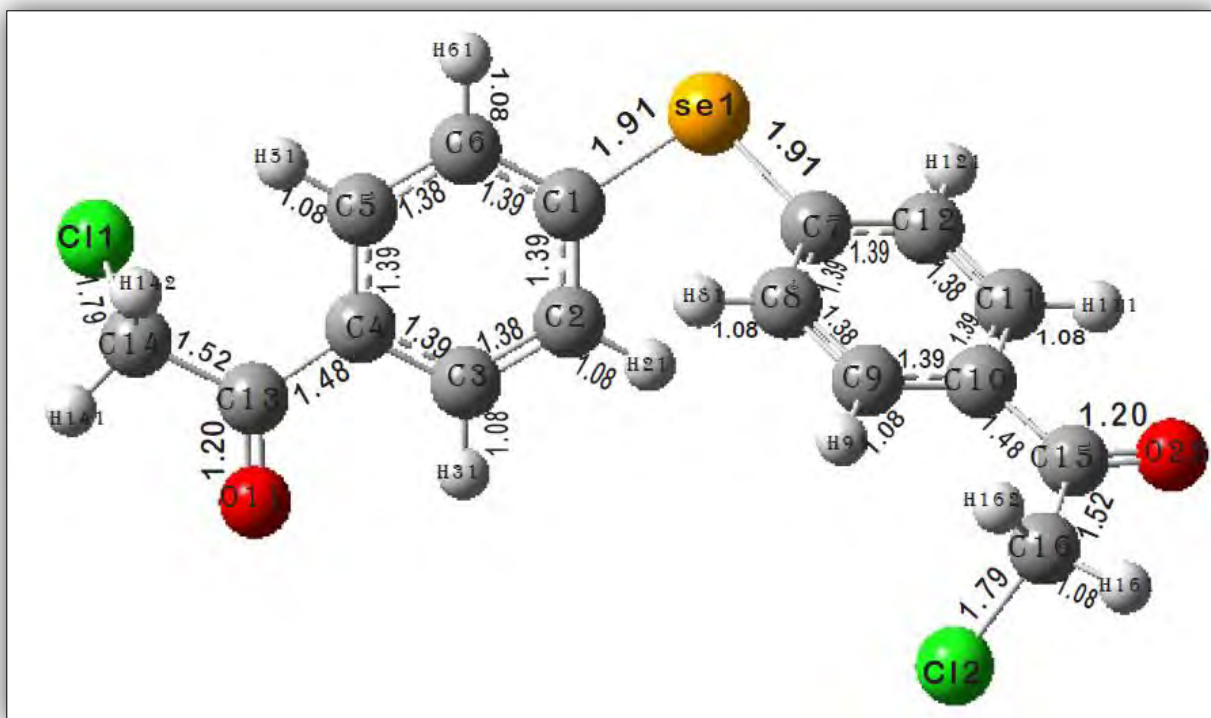
ANGLE (°)	EXPERIENCE (DRX)	MPWP1W91				B3LYP	
		6-311G(d,p)	Acc %	6-31G	Acc %	6-31G	Acc %
C1-Se1-C7	99.95(15)	100.7	0.7	96.3	3.6	100.0	0
Se1-C1-C2	123.0(3)	121.9	0.8	119.9	2.5	124.0	0.8
Se1-C1-C6	116.7(3)	117.8	0.9	119.2	2.1	116.3	0.3
C2-C1-C6	120.3(3)	119.9	0.3	120.7	0.3	119.6	0.5
C1-C2-C3	119.8(3)	119.6	0.1	119.5	0.2	119.9	0
C1-C2-H21	120.240	120.1	0.1	119.7	0.4	120.4	0.1
C3-C2-H21	119.965	120.1	0.1	120.6	0.5	119.6	0.3
C2-C3-C4	121.0(3)	120.8	0.1	120.4	0.4	121.0	0
C2-C3-H31	119.769	120.8	0.8	121.3	1.2	120.7	0.7
C4-C3-H31	119.215	118.2	0.8	121.3	1.7	118.2	0.8
C3-C4-C5	118.6(3)	120.4	1.5	119.4	0.6	118.5	0
C3-C4-C13	118.0(3)	117.7	0.2	117.7	0.2	118.0	0
C5-C4-C13	123.5(3)	123.2	0.2	122.8	0.5	123.4	0

C4-C5-C6	121.0(3)	120.4	0.4	120.0	0.8	120.4	0.49
C4-C5-H51	120.565	120.7	0.1	120.6	0	120.8	0.1
C6-C5-H51	118.417	118.7	0.2	119.3	0.7	118.6	0.16
C1-C6-C5	119.3(3)	119.9	0.7	119.7	0.5	120.3	1.0
C1-C6-H61	120.975	120.1	0.7	119.5	1.2	119.9	0.8
C5-C6-H61	119.716	119.9	0.1	120.6	0.7	119.7	0
Se1-C7-C8	120.7(3)	121.9	0.9	119.6	0.9	119.3	1.1
Se1-C7-C12	119.7(3)	117.9	1.5	119.5	0.1	119.8	0
C8-C7-C12	119.6(4)	119.9	0.2	120.7	0.9	120.7	0.9
C7-C8-C9	120.2(4)	119.8	0.3	119.7	0.4	119.7	0.4
C7-C8-H81	120.653	120.2	0.3	119.7	0.7	119.6	0.8
C9-C8-H81	119.131	119.9	0.6	120.5	1.1	120.6	1.2
C8-C9-C10	120.3(4)	120.6	0.2	120.1	0.1	120.2	0
C8-C9-H91	120.469	118.6	1.5	119.3	0.9	118.9	1.3
C10-C9-H91	119.235	120.6	1.1	120.4	0.9	120.8	1.3
C9-C10-C11	119.0(4)	119.0	0	119.4	0.3	119.3	0.2
C9-C10-C15	117.7(4)	123.2	4.6	122.8	4.3	123.0	4.5
C11-C10-C15	123.2(4)	117.7	4.4	117.7	4.4	117.6	4.5
C10-C11-C12	120.6(4)	120.6	0	120.3	0.2	120.3	0.2
C10-C11-H111	119.382	118.3	0.9	118.2	0.9	118.3	0.90
C12-C11-H111	120.000	120.9	0.7	119.3	0.5	121.3	1.0
C7-C12-C11	120.2(4)	119.8	0.3	119.7	0.4	119.6	0.4
C7-C12-H121	119.581	120.0	0.3	119.7	0	119.6	0
C11-C12-H121	120.240	120.1	0.1	120.5	0.2	120.70	0.3
O1-C13-C4	121.8(4)	121.7	0	121.5	0.2	121.4	0.3
O1-C13-C14	122.0(3)	118.6	2.7	118.0	3.2	121.8	0.1
C4-C13-C14	116.2(3)	119.5	2.8	120.4	3.6	116.7	0.4
O2-C15-C10	121.9(4)	121.7	0.1	121.5	0.3	121.0	0.7
O2-C15-C16	121.3(4)	118.7	2.1	118.0	2.7	122.1	0.6
C10-C15-C16	116.7(4)	119.5	2.3	120.4	3.1	116.8	0
C13-C14-H141	110.594	112.1	1.3	113.2	2.3	111.0	0.3
C13-C14-H142	108.030	107.8	0.2	108.8	0.7	111.0	2.7
H141-C14-H142	109.126	110.4	1.1	111.2	1.9	109.2	0
C13-C14-C11	112.1(3)	111.5	0.5	111.3	0.7	112.9	0.7
H141-C14-C11	109.420	107.3	1.9	105.9	3.2	106.1	3.03
H142-C14-C11	107.456	107.3	0.14	106.0	1.3	106.1	1.2
C15-C16-H161	109.097	107.8	1.18	108.8	0.2	111.0	1.7
C15-C16-H162	110.072	112.2	1.9	113.2	2.8	111.0	0.8
H161-C16-H162	107.441	110.4	2.7	111.2	3.4	109.2	1.6
C15-C16-C12	112.7(3)	111.4	1.1	111.3	1.2	112.8	0.8
H161-C16-C12	108.494	107.3	1.1	106.0	2.2	106.2	2.11
H162-C16-C12	108.895	107.3	1.4	105.9	2.7	106.2	2.4
<b>Moyen</b>			<b>0.93</b>		<b>1.29</b>		<b>0.80</b>

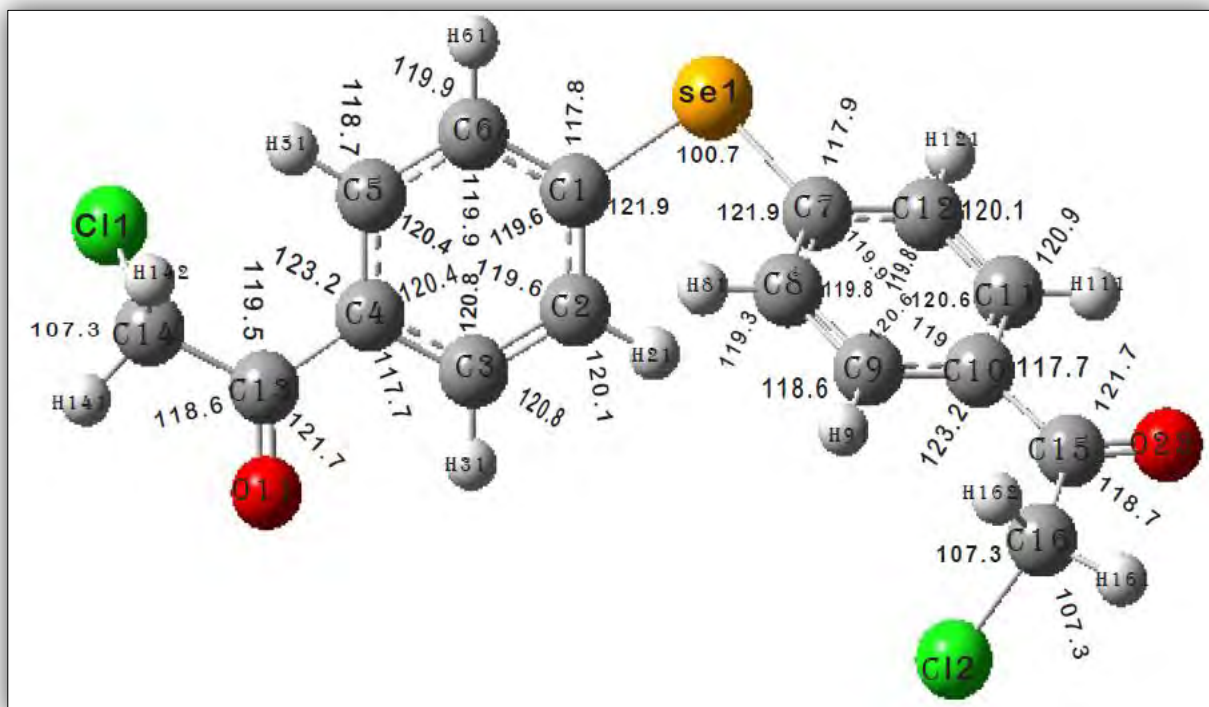


**Tableau IV.6:** Longueurs de liaison calculée à partir de la DFT comparées avec résultats de diffraction des rayons X(DRX).  $ACC = \frac{Val_{exp} - val_{thé}}{val_{exp}} * 100$

DISTANCES (Å)	EXPERIMEN -TALES (DRX)	MPW1PW91				B3LYP	
		6-311G(d,p)	Acc %	6-31G	Acc %	6-31G	Acc %
Se1-C1	1.921(3)	1.91	0.5	1.9	1.0	1.94	0.9
Se1-C7	1.916(4)	1.91	0.3	1.92	0.2	1.93	0.7
O1-C13	1.200(4)	1.20	0	1.24	3.3	1.24	3.3
O2-C15	1.206(5)	1.20	0.4	1.24	2.8	1.23	0.9
C1-C2	1.386(5)	1.39	0.2	1.39	0.2	1.39	0.2
C1-C6	1.389(5)	1.39	0.0	1.39	0.0	1.40	0.7
C2-C3	1.379(5)	1.38	0.0	1.38	0.0	1.39	0.7
C2-H21	0.946	1.08	4.1	1.08	14.1	1.08	14.1
C3-C4	1.387(5)	1.39	0.2	1.40	0.9	1.40	0.9
C3-H31	0.940	1.08	14.8	1.08	14.8	1.08	14.8
C4-C5	1.395(5)	1.39	0.3	1.40	0.3	1.4	0.3
C4-C13	1.491(5)	1.48	0.7	1.47	1.4	1.48	0.7
C5-C6	1.384(5)	1.38	0.2	1.39	0.4	1.39	0.4
C5-H51	0.935	1.08	15.5	1.08	15.5	1.08	15.5
C6-H61	0.936	1.08	15.3	1.08	15.3	1.08	15.3
C7-C8	1.380(6)	1.39	0.7	1.39	0.7	1.39	0.7
C7-C12	1.384(6)	1.39	0.4	1.39	0.4	1.39	0.4
C8-C9	1.384(6)	1.38	0.2	1.39	0.4	1.38	0.2
C8-H81	0.947	1.08	14.0	1.08	14.0	1.08	14.0
C9-C10	1.390(6)	1.39	0	1.40	0.7	1.40	0.7
C9-H91	0.934	1.08	15.6	1.08	15.6	1.08	15.6
C10-C11	1.383(6)	1.39	0.0	1.40	1.2	1.40	1.2
C10-C15	1.496(5)	1.48	1.0	1.47	1.7	1.49	0.4
C11-C12	1.380(6)	1.38	0	1.38	0	1.39	0.7
C11-H111	0.943	1.08	14.5	1.08	14.5	1.08	14.5
C12-H121	0.943	1.08	14.5	1.08	14.5	1.08	14.5
C13-C14	1.512(6)	1.52	0.5	1.51	0.1	1.5	0.7
C15-C16	1.513(6)	1.52	0.4	1.51	0.1	1.52	0.4
C14-H141	0.976	1.08	10.6	1.08	10.6	1.09	11.6
C14-H142	0.968	1.08	11.5	1.08	11.5	1.09	12.6
C14-CL1	1.771(4)	1.79	1.0	1.86	5.0	1.86	05.0
C16-H161	0.983	1.08	9.8	1.08	9.8	1.09	10.8
C16-H162	0.983	1.08	9.8	1.08	9.8	1.09	10.8
C16-CL2	1.761(4)	1.79	1.6	1.86	5.6	1.85	5.0
<b>moyen</b>			<b>5.0</b>		<b>5.4</b>		<b>5.5</b>

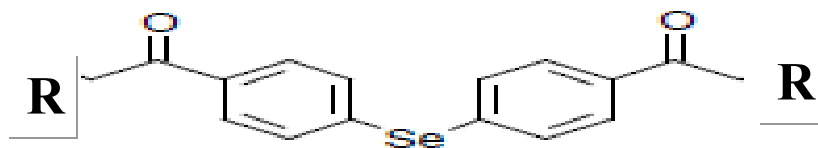


**Figure IV.9:** Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT illustrant les longueurs de liaisons (MPW1PW91, 6-311G(d,p))



**Figure IV.10:** Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT illustrant les angles de liaisons (MPW1PW91, 6-311G(d,p))

#### IV.4. Conformation moléculaire du chalcone à partir de la DFT comparée avec l'expérience (DRX) :



**Figure IV.11:** CHALCONE avec  $R = \text{CH}=\text{CH}_2\text{-Ph-Cl}$

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle d'échange-corrélation et la base **6-311G**, en s'aidant de la chaîne de programme **GAUSSIAN03**, ont conduit à des résultats similaires dans les angles et les longueurs de liaison par rapport à l'expérience (DRX).

Les champs de force à l'origine de la déformation d'une molécule à l'état solide, expliquent l'équilibre subtil entre les forces intramoléculaires et intermoléculaire qui déterminent la cohésion dans le cristal, Alors que dans une molécule isolée, ces déformations peuvent provenir de l'encombrement stérique des substituants volumineux.

La géométrie la plus stable pour la molécule du chalcone calculées avec la DFT confirment la planéité des cycles benzéniques de la molécule généralement trouvée dans des produits iso-types polycycliques benzéniques et on trouve que la conformation moléculaire présente une symétrie  $C_1$  obtenue avec la fonctionnelle **B3LYP** et la base **6-31G** et correspond à une énergie minimale  $E_m = -4624.879 \text{ a.u.}$  (Tableau IV.7).

**Tableau IV.7:** Energies minimales de formations obtenues à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base **6-31G**.

Fonctionnelle Base	B3LYP 6-31G
Energie de formation minimale [u.a.]	-4624.879
Moment dipolaire (Debye)	3.53

La conformation du chalcone proche de la symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle **B3LYP** et le jeu de base **6-31G** correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable.

il y a un bon agrément de **1.75 %** dans le calcul des angles de liaison à partir de la mécanique quantique (DFT) par rapport à l'expérience (DRX) (Tableau IV.9).

Un accord de 6.12% entre les longueurs de liaison calculées par la mécanique quantique (DFT) et celles obtenues par l'expérience (DRX) (Tableau IV.8).

**Tableau IV.8:** Longueurs de liaison calculée à partir de la DFT comparées avec résultats de diffraction des rayons X (DRX).  $ACC = \frac{Val_{exp} - val_{thé}}{val_{exp}} * 100$

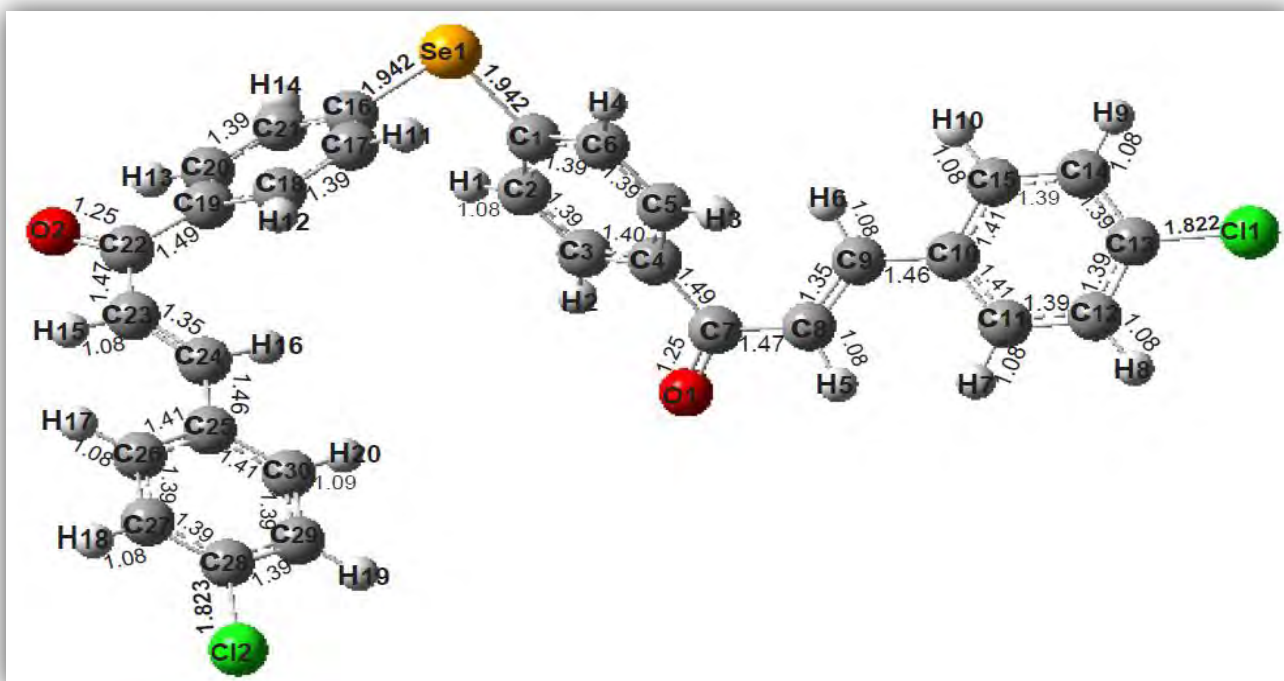
Longueurs		Valeurs(Å) B3LYP 6-31G	Valeurs(Å) DRX	ACC %	Longueurs		Valeurs(Å) B3LYP 6-31G	Valeurs(Å) DRX	ACC %
O1	C7	1.256	1.217(9)	3,23	O2	C22	1.256	1.232(11)	1,95
H1	C2	1.084	0.960	2,93	H2	C3	1.084	0.959	3,05
H3	C5	1.084	0.957	3,28	H4	C6	1.084	0.971	1,67
H5	C8	1.086	0.938	5,83	H6	C9	1.087	0.936	6,20
H7	C11	1.084	0.943	4,96	H8	C12	1.083	0.940	5,21
H9	C14	1.082	0.941	5,07	H10	C15	1.085	0.937	5,88
H11	C17	1.084	0.940	5,33	H12	C18	1.084	0.961	2,80
H13	C20	1.084	0.959	3,05	H14	C21	1.084	0.946	4,61
H15	C23	1.086	0.933	6,45	H16	C24	1.087	0.962	3,07
H17	C26	1.084	0.963	2,58	H18	C27	1.083	0.921	7,59
H19	C29	1.082	0.945	4,59	H20	C30	0.949	0.949	0
C11	C13	1.822	1.748(6)	4,27	C12	C28	1.823	1.740(7)	7,59
C1	C2	1.398	1.381(12)	1,2	C1	C6	1.395	1.369(11)	1,92
C1	Se1	1.942	1.910(7)	1,68	C2	C3	1.393	1.383(11)	0,73
C3	C4	1.408	1.399(11)	0,71	C4	C5	1.407	1.396(11)	0,78
C4	C7	1.495	1.502(9)	0,44	C5	C6	1.398	1.383(11)	1,11
C7	C8	1.474	1.478(10)	0,21	C8	C9	1.352	1.331(10)	1,64
C9	C10	1.466	1.482(10)	1,06	C10	C11	1.412	1.401(9)	0,79
C10	C15	1.410	1.387(10)	1,72	C11	C12	1.394	1.380(10)	1,04
C12	C13	1.395	1.389(11)	0,49	C13	C14	1.392	1.379(10)	0,98
C14	C15	1.396	1.378(10)	1,35	C16	C17	1.395	1.371(12)	1,79
C16	C21	1.397	1.387(11)	0,76	C16	Se1	1.942	1.935(7)	0,37
C17	C18	1.396	1.390(11)	0,48	C18	C19	1.408	1.407(11)	0,10
C19	C20	1.407	1.379(11)	2,04	C19	C22	1.495	1.485(11)	0,71
C20	C21	1.394	1.387(11)	0,55	C22	C23	1.475	1.476(12)	0,06
C23	C24	1.352	1.337(11)	1,19	C24	C25	1.466	1.467(11)	0,05
C25	C26	1.412	1.405(10)	0,49	C25	C30	1.410	1.380(10)	2,23
C26	C27	1.394	1.365(12)	2,15	C27	C28	1.395	1.387(11)	0,63
C28	C29	1.392	1.399(11)	0,46	C29	C30	1.396	1.365(11)	2,31
<b>MOYEN ACC%</b>				<b>6.12%</b>					

**Tableau IV.9:** angles de valences calculés à partir de la DFT comparés par les résultats de diffraction des rayons X (DRX).  $ACC = \frac{Val_{exp} - val_{thé}}{val_{exp}} * 100$

Angles			Valeurs(°) DRX	Valeurs(°) B3LYP 6-31G	ACC %	Angles			Valeurs(°) DRX	Valeurs(°) B3LYP 6-31G	ACC %
C2	C1	C6	119.7(7)	120,494	1,32	C2	C1	Se1	121.0(5)	120,245	0,62
C6	C1	Se1	119.3(7)	119,260	0,06	H1	C2	C1	120.277	119,812	0,38
H1	C2	C3	118.551	120,506	3,27	C1	C2	C3	121.2(7)	119,680	1,25
H2	C3	C2	120.614	121,040	0,70	H2	C3	C4	120.382	118,363	1,67
C2	C3	C4	119.0(8)	120,595	2,66	C3	C4	C5	119.6(7)	119,042	0,46
C3	C4	C7	117.8(8)	117,845	0,07	C5	C4	C7	122.5(7)	123,006	0,41
H3	C5	C4	118.860	119,981	1,87	H3	C5	C6	121.387	119,683	1,40
C4	C5	C6	119.7(7)	120,281	0,96	H4	C6	C1	118.700	119,590	0,74
H4	C6	C5	120.595	120,537	0,09	C1	C6	C5	120.7(8)	119,871	0,68
O1	C7	C4	120.1(7)	119,517	0,97	O1	C7	C8	121.0(7)	118,521	2,04
C4	C7	C8	118.9(7)	121,955	5,07	H5	C8	C7	118.946	112,562	5,36
H5	C8	C9	119.826	121,092	2,10	C7	C8	C9	121.2(7)	125,979	3,94
H6	C9	C8	118.588	118,513	0,12	H6	C9	C10	116.383	114,613	1,52
C8	C9	C10	125.0(8)	126,855	2,94	C9	C10	C11	118.1(6)	123,252	4,3
C9	C10	C15	122.5(6)	118,653	6,38	C11	C10	C15	119.2(6)	118,093	0,92
H7	C11	C10	119.989	120,185	0,32	H7	C11	C12	118.492	118,749	0,21
C10	C11	C12	121.5(7)	121,064	0,71	H8	C12	C11	121.766	120,717	0,86
H8	C12	C13	120.195	120,278	0,13	C11	C12	C13	118.0(6)	119,003	0,85
C11	C13	C12	118.9(5)	119,050	0,25	C11	C13	C14	120.0(6)	119,179	0,68
C12	C13	C14	121.1(6)	121,769	1,17	H9	C14	C13	120.265	120,502	0,19
H9	C14	C15	119.075	120,888	3,02	C13	C14	C15	120.6(7)	118,608	1,65
H10	C15	C10	120.800	119,341	2,43	H10	C15	C14	119.676	119,198	0,39
C10	C15	C14	119.5(6)	121,460	3,25	C17	C16	C21	119.3(7)	120,557	1,05
C17	C16	Se1	120.4(6)	119,945	0,75	C21	C16	Se1	120.2(6)	119,487	0,59
H11	C17	C16	119.311	119,864	0,92	H11	C17	C18	119.679	120,391	0,59
C16	C17	C18	121.0(8)	119,740	2,09	H12	C18	C17	120.016	119,726	0,24
H12	C18	C19	119.793	119,836	0,07	C17	C18	C19	120.2(8)	120,397	0,16
C18	C19	C20	117.7(7)	119,054	2,28	C18	C19	C22	122.4(7)	122,899	0,40
C20	C19	C22	119.8(7)	117,933	3,14	H13	C20	C19	118.727	118,479	0,20
H13	C20	C21	119.414	121,045	2,71	C19	C20	C21	121.9(8)	120,473	1,17
H14	C21	C16	120.195	119,594	1,00	H14	C21	C20	119.997	120,673	0,56
C16	C21	C20	119.8(7)	119,726	0,12	O2	C22	C19	119.0(8)	119,613	0,51
O2	C22	C23	121.1(7)	118,630	4,12	C1	Se1	C16	99.4(3)	96,978	2,43

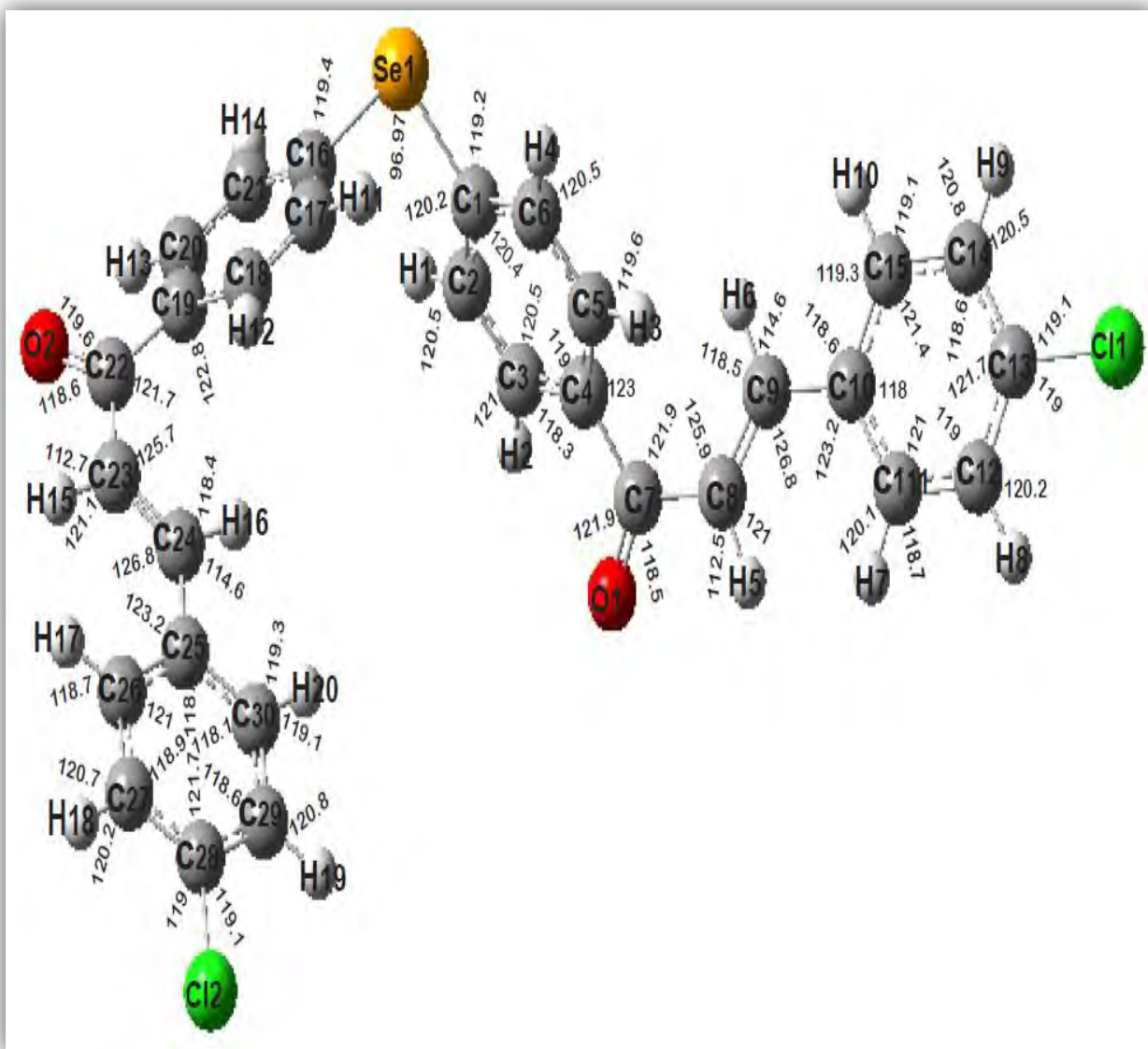
H15	C23	C22	120.529	112,708	3,42	C19 C22	C23	119.9(8)	121,748	1,54
C22	C23	C24	121.2(7)	125,763	7,39	H15 C23	C24	118.301	121,139	2,39
H16	C24	C25	117.543	114,618	5,04	H16 C24	C23	116.012	118,479	2,12
C24	C25	C26	119.0(7)	123,224	6,97	C23 C24	C25	126.4(8)	126,879	0,3
C26	C25	C30	118.5(7)	118,113	0,65	C24 C25	C30	122.5(7)	118,661	3,13
H17	C26	C27	119.697	118,791	1,51	H17 C26	C25	119.751	120,141	0,32
H18	C27	C26	121.822	120,720	1,81	C25 C26	C27	120.6(8)	121,066	0,38
C26	C27	C28	120.1(7)	118,984	1,86	H18 C27	C28	118.058	120,295	1,89
C12	C28	C29	119.9(6)	119,168	1,22	C12 C28	C27	120.3(6)	119,050	1,03
H19	C29	C28	119.659	120,514	1,42	C27 C28	C29	119.8(7)	121,781	1,65
C28	C29	C30	119.3(7)	118,618	1,14	H19 C29	C30	121.002	120,867	0,11
H20	C30	C29	118.791	119,190	0,67	H20 C30	C25	119.539	119,373	0,13
<b>C1</b>	<b>Se1</b>	<b>C16</b>	<b>99.4(3)</b>	<b>96,978</b>	<b>4,93</b>	C25 C30	C29	121.7(7)	118,113	2,94
<b>MOYENACC%</b>								<b>1.75 %</b>		

Les légers écarts qui existent entre les valeurs expérimentales moyennes et celles obtenues à partir de la mécanique quantique DFT peuvent être attribués aux interactions intermoléculaires qui déterminent la cohésion dans le cristal.



**Figure IV.12: Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT illustrant les longueurs de liaisons(B3LYP, 6-31G)**





**Figure IV.13: Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT illustrant les angles de liaisons(B3LYP, 6-31G**

#### IV.5. Description de la conformation moléculaire du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde obtenue à partir de la DFT comparée avec l'expérience (DRX) :

Les géométries les plus stables pour la molécule du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde calculées avec la méthode B3LYP confirment la planéité de la molécule généralement trouvée dans des produits iso-types de benzène substitué par des halogènes et des méthyles et on trouve que la conformation moléculaire présente une symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et deux bases 6-31G(d) et 6-311G(d) correspond respectivement à une énergie minimale **-689.133 a.u** et **-689.299a.u**. Chacun des groupements méthyle (Cm8 et Cm10) présente une liaison C-H éclipsée dans le plan du cycle aromatique avec des angles de torsion  $C2-O2-C8-H83 = 179.15^\circ$  et  $C5-O4-C10-H103 = 179.87^\circ$ .

**Tableau IV.10:** Energies minimales de formations obtenues à partir de la DFT

Fonctionnelles	B3LYP					
	Bases	6-31G(d)	6-311G(d)	6-31G	6-311G	LANL2DZ
Energie de ormation minimale [u.a.]		-689.133	<b>-689.299</b>	-688.929	-689.104	-689.038
Moment dipolaire Debye		3.79	<b>3.83</b>	4.17	4.14	4.36

La conformation du 2.4.5-methoxybenzaldehyde, proche de la symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-311G(d) correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable (Tableau IV.10).

Nous observons que les longueurs de liaison calculés avec la méthode (B3LYP/6-31G(d)) sont similaires à celle trouvée par la B3LYP/6-311G(d), mais elles sont légèrement plus longues à celles trouvées expérimentalement. Même constatation observée dans les angles de valence.

Le périmètre du cycle aromatique expérimental est **8.310 Å** alors que celui calculé par les deux bases (6-311G(d) et 6-31G(d)) est respectivement **8.397 Å** et **8.441 Å**.

Les valeurs moyennes des longueurs de liaison  $C_{ar}-C_{ar}$  pour les bases (6-311G(d) et 6-31G(d)) sont respectivement de **1.401 Å** et **1.399 Å**. Ces mêmes valeurs sont légèrement supérieures à celles trouvées par l'expérience **1.385 Å**.

Les plus courtes longueurs de liaison  $C_{ar}-C_{ar}$  du cycle aromatique sont adjacentes à la liaison  $C_{ar}-O$  et correspondent à  $C_4-C_5 = 1.415 Å$  pour la base 6-311G(d) et **1.417 Å** pour la la



base 6-31G(d) mais elles sont légèrement plus longues à celle trouvée expérimentalement (**1.402(3) Å**)(Tableau IV.11).

Il y un bon accord de **1.5 %** dans le calcul des angles de liaison, à partir de la DFT avec les deux bases 6-31G(D) et 6-311G(D), par rapport à l'expérience (DRX) (Tableau IV.12).

Aussi il y un bon accord dans le calcul des longueurs de liaison à partir de la mécanique quantique en utilisant les bases 6-31G(d) et 6-311G(d) par rapport à l'expérience. Ces écarts sont respectivement de **6.3%** [6-31G(d)] et **6.2%** [6-311G(d)]

**Tableau IV.11:** Longueurs de liaisons calculées à partir de la DFT comparés avec les résultats expérimentaux (DRX).

$$ACC = \frac{Val_{exp} - val_{thé}}{val_{exp}} * 100$$

DISTANCE (Å)	expérience (DRX)	B3LYP 6-311G(D)	ACC %	B3LYP 6-31G(D)	ACC %
C1-C2	1.396(3)	1.407	0,7	1.409	0,9
C2-C3	1.385(3)	1.395	0,7	1.397	0,9
C3-C4	1.381(3)	1.394	1,0	1.397	1,1
C4-C5	1.402(3)	1.415	0,9	1.417	1,1
C5-C6	1.363(3)	1.384	1,6	1.387	1,8
C6-C1	1.403(3)	1.402	0	1.404	0,1
C1-C7	1.451(3)	1.473	1,5	1.473	1,5
C7-O1	1.216(3)	1.215	0	1.222	0,5
C7-H71	0.97	1.104	13,8	1.105	13,9
C2-O2	1.366(2)	1.361	0,3	1.363	0,1
O2-C8	1.426(3)	1.420	0,4	1.420	0,4
C8-H81	0.95	1.088	14,5	1.091	14,8
C8-H82	0.98	1.094	11,7	1.097	11,9
C8-H83	0.98	1.094	11,7	1.097	11,9
C3- H31	0.95	1.081	13,8	1.082	13,9
C4-O3	1.351(2)	1.359	0,6	1.361	0,8
O3-C9	1.430(3)	1.434	0,2	1.432	0,2
C9-H91	0.97	1.089	12,3	1.096	13,0
C9-H92	0.96	1.087	13,3	1.091	13,6
C9-H93	0.96	1.093	13,9	1.092	13,0
C5-O4	1.374(2)	1.368	0,3	1.370	0,2
O4-C10	1.418(3)	1.420	0,1	1.420	0,1
C10-H101	0.97	1.094	12,8	1.097	13,1
C10-H102	0.98	1.094	11,7	1.097	12,0
C10-H103	0.98	1.088	11,0	1.091	11,3
C6-H61	0.96	1.082	12,7	1.083	12,8
<b>moyen</b>			<b>6,2</b>		<b>6,3</b>

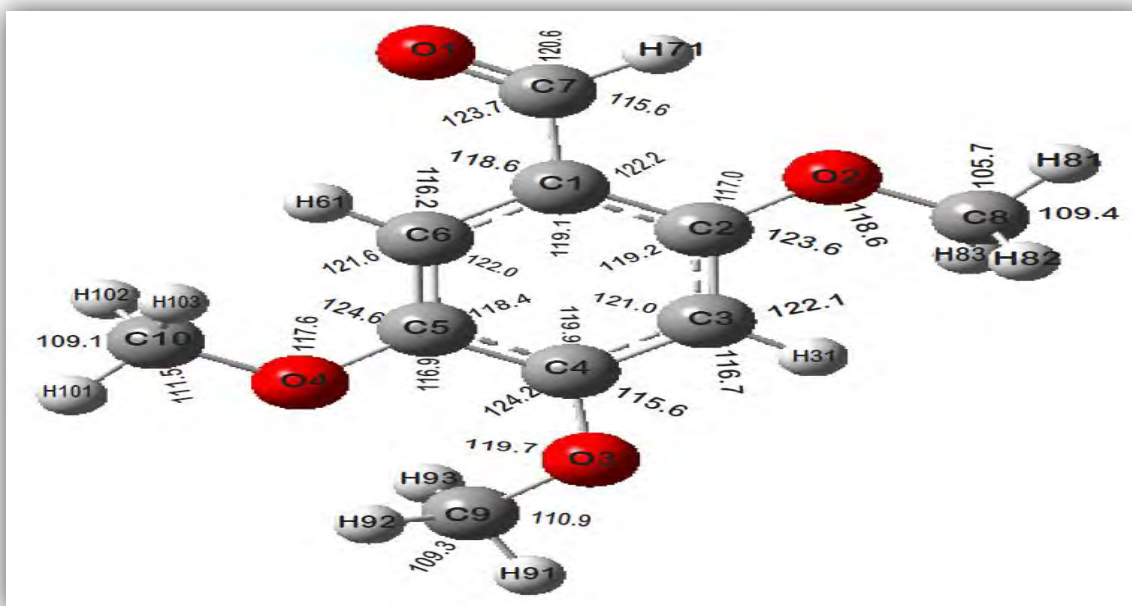
**Tableau IV.12: Angles de Valence (°) obtenue à partir de la DFT comparés avec les résultats expérimentaux DRX**

ANGLE(°)	Expérience(DRX)	B3LYP 6-31G(d)	ACC%	B3LYP 6-31G(d)	ACC%
C1-C2-C3	120.32(18)	119.13	0,9	119.28	0,8
C2-C3-C4	119.88(19)	121.30	1,1	121.09	1,0
C3-C4-C5	120.64(19)	119.87	0,6	119.99	0,5
C4-C5-C6	118.99(17)	118.33	0,5	118.40	0,4
C5-C6-C1	121.59(18)	122.22	0,5	122.08	0,4
C6-C1-C2	118.58(19)	119.09	0,4	119.10	0,4
C6-C1-C7	119.7(2)	118.66	0,8	118.64	0,8
C2-C1-C7	121.66(19)	122.23	0,4	122.25	0,4
C1-C7-O1	124.9(2)	123.97	0,7	123.74	0,9
C1-C7-H71	116.7	115.63	0,9	115.64	0,9
O1-C7-H71	118.4	120.39	1,6	120.60	1,8
C1-C2-O2	116.68(19)	117.17	0,4	117.02	0,2
C3-C2-O2	123.00(19)	123.68	0,5	123.68	0,5
C2-O2-C8	118.0(2)	118.85	0,7	118.62	0,5
O2-C8-H81	108.6	105.70	2,6	105.77	2,6
O2-C8-H82	109.1	111.42	2,1	111.46	2,1
O2-C8-H83	109.5	111.42	1,7	111.46	1,7
C2-C3- H31	120.2	122.24	1,69	122.16	1,6
C4-C3- H31	120.0	116.44	2,96	116.73	2,7
C3-C4-O3	123.87(18)	115.68	6,6	115.65	6,6
C5-C4-O3	115.49(17)	124.35	7,6	124.26	7,5
C4-O3-C9	117.97(17)	120.00	1,7	119.78	1,5
O3-C9-H91	105.7	110.80	4,8	110.93	4,9
O3-C9-H92	109.2	111.50	2,1	111.66	2,2
O3-C9-H93	110.8	105.20	5,0	105.27	4,9
C4-C5-O4	115.30(18)	117.01	1,4	116.91	1,3
C6-C5-O4	125.71(18)	124.63	0,8	124.66	0,8
C5-O4-C10	116.83(17)	117.85	0,8	117.61	0,6
O4-C10-H101	107.8	111.37	3,3	111.55	3,4
O4-C10-H102	110.8	111.49	0,6	111.41	0,5
O4-C10-H103	109.9	105.80	3,7	105.84	3,6
C5-C6-H61	120.8	121.62	0,6	121.67	0,7
C1-C6-H61	117.6	116.14	1,2	116.22	1,1
H81-C8-H82	110.0	109.32	0,6	109.40	0,5
H81-C8-H83	109.5	109.37	0,1	109.30	0,1
H83-C8-H82	110.3	109.49	0,7	109.34	0,8
H91-C9-H92	110.4	109.60	0,7	109.32	0,9
H91-C9-H93	111.0	109.36	1,4	109.41	1,4
H93-C9-H92	109.6	110.26	0,6	110.14	0,4
H101-C10-H102	109.5	109.28	0,2	109.10	0,3
H101-C10-H103	109.8	109.41	0,3	109.41	0,3
H103-C10-H102	109.0	109.37	0,3	109.44	0,4
<b>MOYEN</b>			<b>1,5</b>		<b>1,5</b>

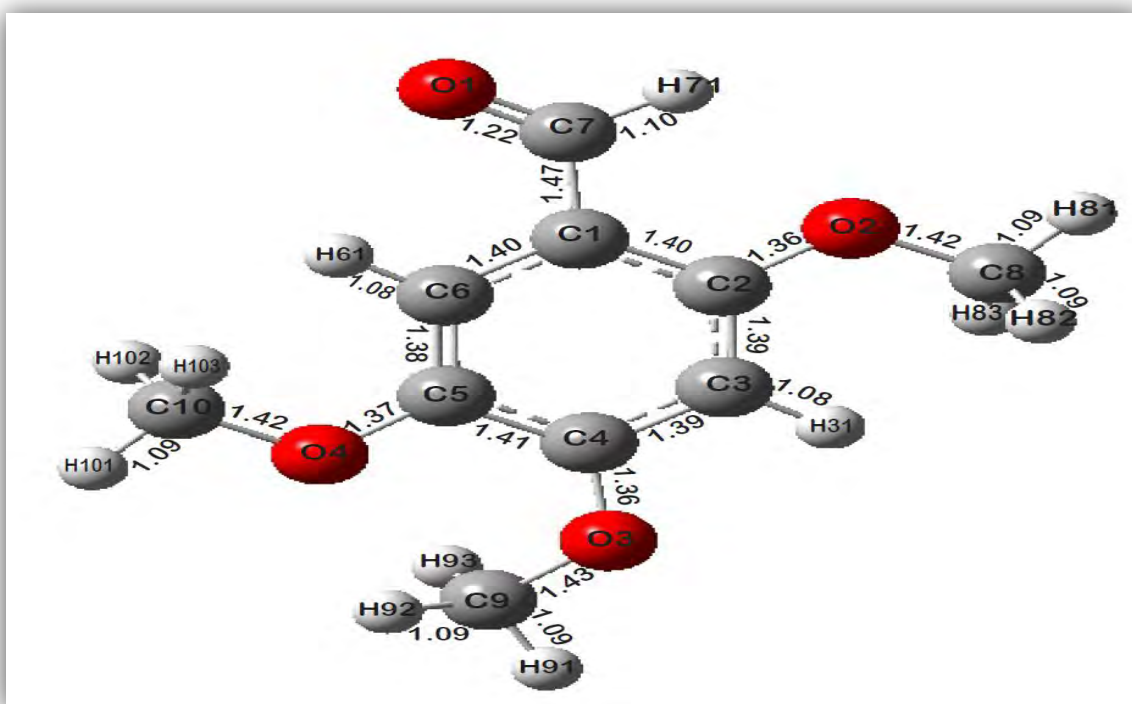
Les légers écarts qui existent entre les valeurs expérimentales moyennes(DRX) et celles obtenues à partir de la mécanique quantiqueDFTpeuvent être attribués aux interactions intermoléculairesqui déterminent la cohésion dans le cristal.

**Tableau IV.13:** Angles de torsion à partir de la DFT (B3LYP, 6-311G(d))

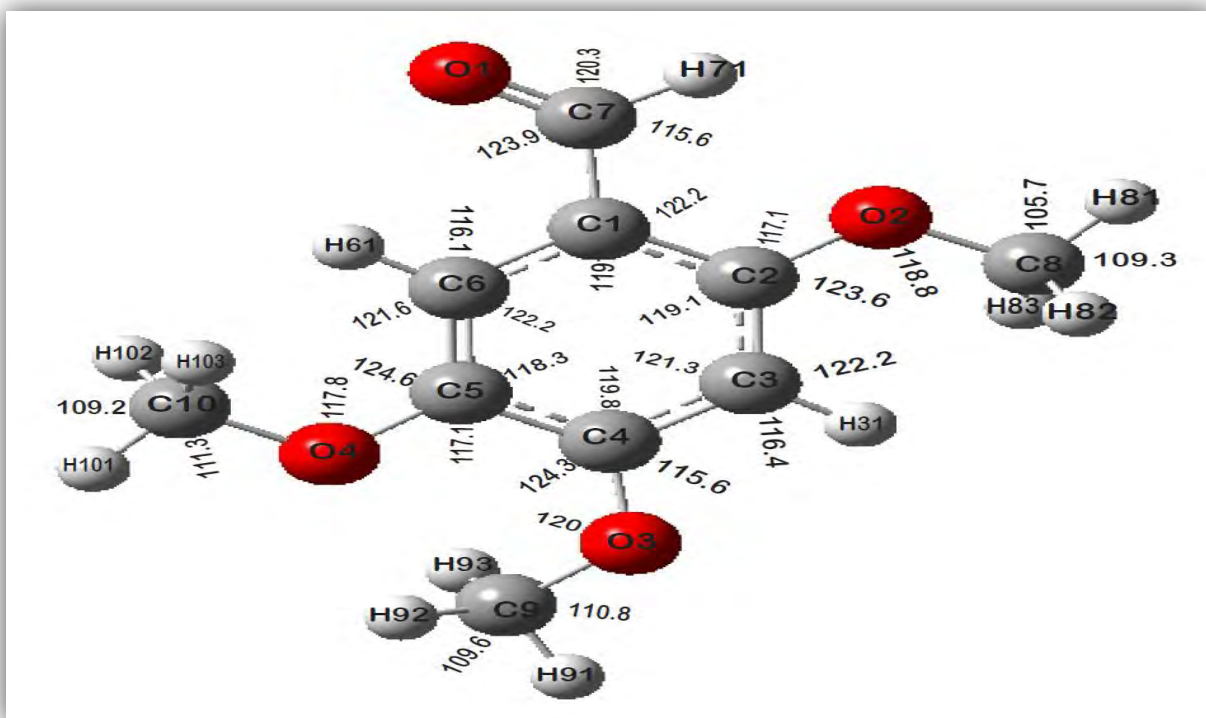
<b>Angles de torsion</b>	<b>Expérience</b>	<b>B3LYP 6-311(d)</b>
C1 C2 C3 C4	0.32	-0.87
C2 C3 C4 C5	0.06	-0.42
C3 C4 C5 C6	0.51	1.52
C2 C1 C7O1	179.6	179.91
C2 C1 C7H71	0.61	-0.09
C6 C1 C7O1	2.03	-0.62
C6 C1 C7H71	177.7	179.36
C6 C1 C2O2	179.6	-179.69
C1 C2O2C8	175.6	179.50
C1 C2 C3 H31	179.7	179.11
C2 C3 C4 O3	179.7	-177.29
C3 C4 C5O4	179.9	-177.26
C2O2C8H81	61.5	62.19
C2O2C8H82	59.2	-60.43
C2O2C8H83	179	-179.15
C4O3C9H91	177.5	161.95
C4O3C9H92	62.1	-78.52
C4O3C9H93	58.7	43.85
C5O4C10H101	64	-61.11
C5O4C10H102	56.5	61.25
C5O4C10H103	176.2	-179.87
C3 C4 O3 C9	0.53	45.42
C4 C5O4C10	179.2	179.22
C2 C1 C6 H61	178.4	178.90



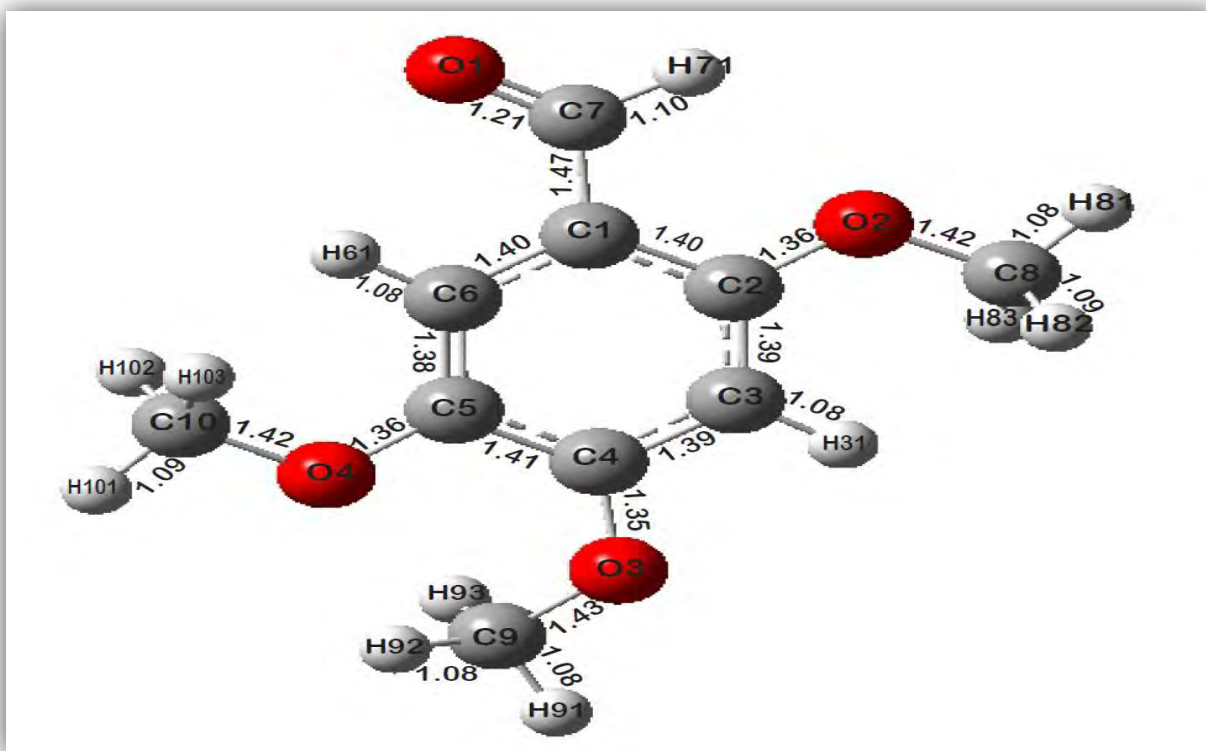
**Figure IV.14:** Représentation de la conformation du 2.4.5-triméthoxybenzaldehyde symétrie C1 calculé par la DFT présentant les angles de valence (B3LYP/6-31G(d)).



**Figure IV.15:** Représentation de la conformation du 2.4.5-triméthoxybenzaldehyde de symétrie C1 calculé par la DFT donnant les longueurs de liaison (B3LYP/6-31G(d)).



**Figure IV.16:** Représentation de la conformation du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde de symétrie C1 calculé par la DFT présentant les angles de valence (B3LYP/6-311G(d)).



**Figure IV.17:** Représentation de la conformation du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde de symétrie C1 calculé par la DFT donnant les longueurs de liaison (B3LYP/6-311G(d)).

#### IV.6. Description de la conformation moléculaire du 3,5-diméthoxybenzaldehyde obtenue à partir de la DFT

Les géométries les plus stables pour la molécule du 3,5-diméthoxybenzaldehyde calculées avec la méthode B3LYP confirment la planéité de la molécule généralement trouvée dans des produits iso-types de benzène substitué par des halogènes et des méthyles et on trouve que la conformation moléculaire présente une symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et deux bases 6-311G(dp) et 6-311G++(dp) correspond respectivement à une énergie minimale  $-574.771$  a.u. et  $-574.783$  a.u. Chacun des groupements méthyle ( $C_m8$  et  $C_m9$ ) présente une liaison C-H éclipsée dans le plan du cycle aromatique avec des angles de torsion  $C3-O2-C8-H82 = -179.99^\circ$  et  $C5-O3-C9-H93 = 180.0^\circ$ .

**Tableau IV.14:** Energies minimales de formations obtenues à partir de la fonctionnelles B3LYP et jeux de base utilisés.

Fonctionnelles	B3LYP							
	6-31G(d)	6-31G(d,p)	6-31G	6-31G++(dp)	6-311G	6-311G(d)	6-311G(d,p)	6-311G++(d,p)
Bases								
Energie minimale [u.a.]	-574.620	-574.634	-574.452	-574.657	-574.595	-574.620	-574.771	-574.783
Moment dipolaire Debye	3.49	3.48	3.59	3.78	3.60	3.49	3.51	3.73

La conformation du 3,5-diméthoxybenzaldehyde proche de la symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-311G++(d,p) correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable (Tableau IV.14).

Nous observons que les longueurs et les angles de liaison calculées avec la méthode (B3LYP/6-311G++(d,p)) sont similaires à celles trouvées par la B3LYP/6-31G++(d,p).

Les valeurs moyennes des longueurs de liaison  $C_{ar}-C_{ar}$  et  $O-C_m$  sont respectivement de  $1.396 \text{ \AA}$  et  $1.42 \text{ \AA}$  pour la conformation obtenue par la B3LYP/6-31G++(d,p). Ces mêmes valeurs sont similaires à celles trouvées pour la conformation obtenue par la (B3LYP/6-311G++(d,p)) ( $1.390 \text{ \AA}$  et  $1.42 \text{ \AA}$ ).

Le plus grand angle exo-cyclique  $C_1-C_7-O_1 = 124.91^\circ$  dans la B3LYP/6-311G++(dp). et  $C_1-C_7-O_1 = 124.83^\circ$  dans B3LYP/6-311G++(d,p).

Aussi les résultats de calcul obtenus à partir des deux Bases prouvent que le plus grand angle endocyclique en face du carbone est **121.50°** dans la B3LYP/ 6-311G++(d,p). et **121.52°** dans la B3LYP/ 6-31G++(d,p)..

Quand on compare les résultats de la géométrie obtenus pour la molécule isolée du **3,5-dimethoxybenzaldehyde** avec la **2,4,5-trimethoxybenzaldehyde**, on constate que les molécules sont rigoureusement planes avec une moyenne des longueurs de liaison des cycles de l'ordre de 1.400 Å.

**Tableau IV.15:** Longueurs de liaison obtenues à partir de la DFT (B3LYP,6-311G++(d,p) et 6-31G++(d,p)

DISTANCE (Å)	B3LYP	
	6-311G++(DP)	6-31G++(DP)
C1-C2	1.38	1.39
C2-C3	1.40	1.40
C3-C4	1.38	1.39
C4-C5	1.40	1.41
C5-C6	1.38	1.39
C6-C1	1.40	1.40
C1-C7	1.48	1.48
C7-O1	1.21	1.21
C7-H71	1.11	1.11
C3-O2	1.36	1.36
O2-C8	1.42	1.42
C8-H81	1.09	1.09
C8-H82	1.08	1.09
C8-H83	1.09	1.09
C5-O3	1.36	1.36
O3-C9	1.42	1.42
C9-H91	1.09	1.09
C9-H92	1.09	1.09
C9-H93	1.08	1.09
C2-H21	1.08	1.08
C4-H41	1.08	1.08
C6-H61	1.08	1.08

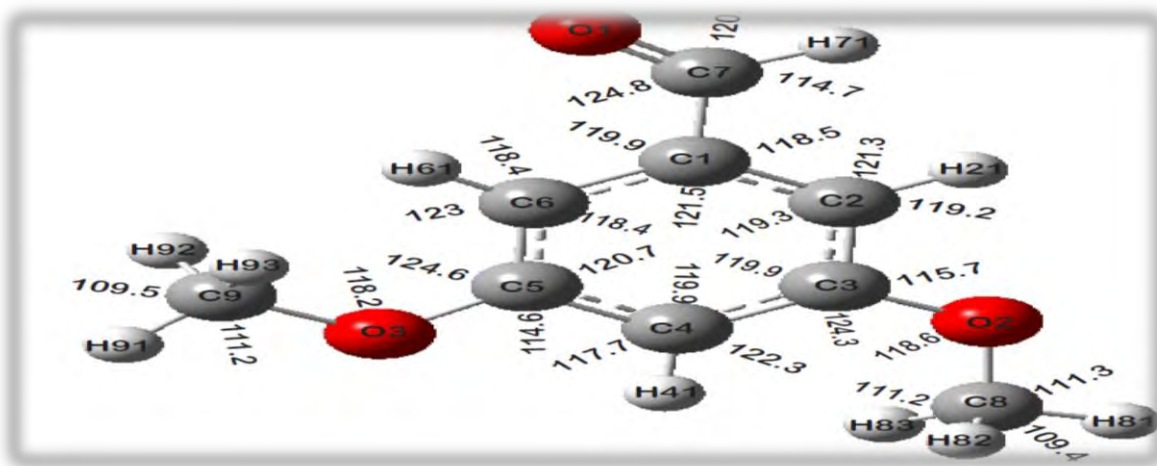
**Tableau IV.16:** Angles de Valence (°) obtenue à partir de la DFT (B3LYP  
6-31G++(dp), 6-311G++(dp))

ANGLE( °)	B3LYP	
	6-311G++(dp)	6-31G++(dp)
C1-C2-C3	119.39	119.35
C2-C3-C4	119.89	119.97
C3-C4-C5	120.01	119.90
C4-C5-C6	120.69	120.79
C5-C6-C1	118.50	118.44
C6-C1-C2	121.50	121.52
C6-C1-C7	119.85	119.93
C2-C1-C7	118.64	118.54
C1-C7-O1	124.91	124.83
C1-C7-H71	114.51	114.78
O1-C7-H71	120.57	120.38
C2-C3-O2	115.77	115.71
C4-C3-O2	124.33	124.30
C4-C5-O3	114.65	114.60
C6-C5-O3	124.65	124.60
C3-O2-C8	118.65	118.63
O2-C8-H81	111.31	111.29
O2-C8-H82	105.76	105.74
O2-C8-H83	111.31	111.29
C5-O3-C9	118.30	118.29
O3-C9-H91	111.24	111.21
O3-C9-H92	111.24	111.21
O3-C9-H93	105.73	105.70
H81-C8-H82	109.40	109.44
H81-C8-H83	109.55	109.55
H82-C8-H83	109.40	109.44
H91-C9-H92	109.50	109.51
H91-C9-H93	109.52	109.55
H92-C9-H93	109.52	109.55
C1-C2-H21	121.37	121.37
C3-C2-H21	119.22	119.27
C3-C4-H41	122.30	122.33
C5-C4-H41	117.67	117.75
C5-C6-H61	123.02	123.06
C1-C6-H61	118.47	118.49

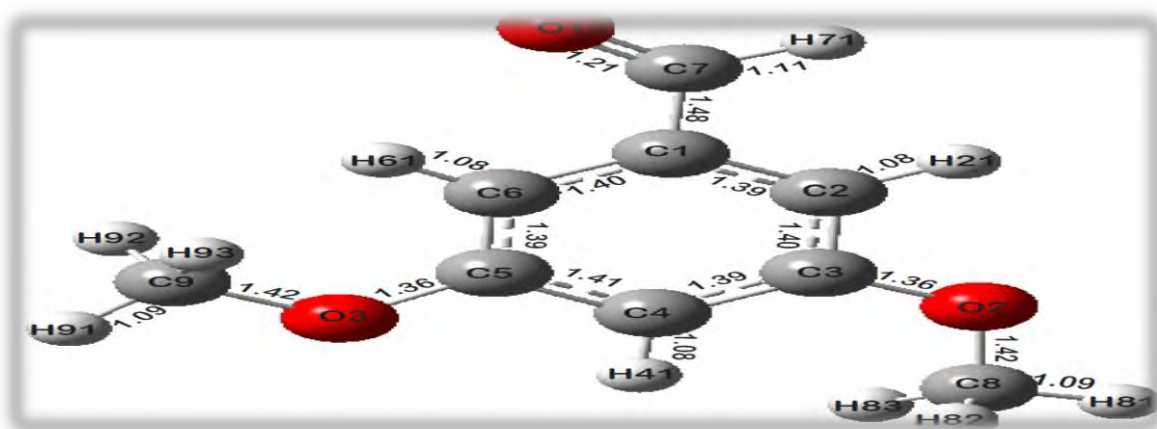


**Tableau IV.17:** Angles de torsion (°) obtenue à partir de la DFT (B3LYP 6-311G++(dp))

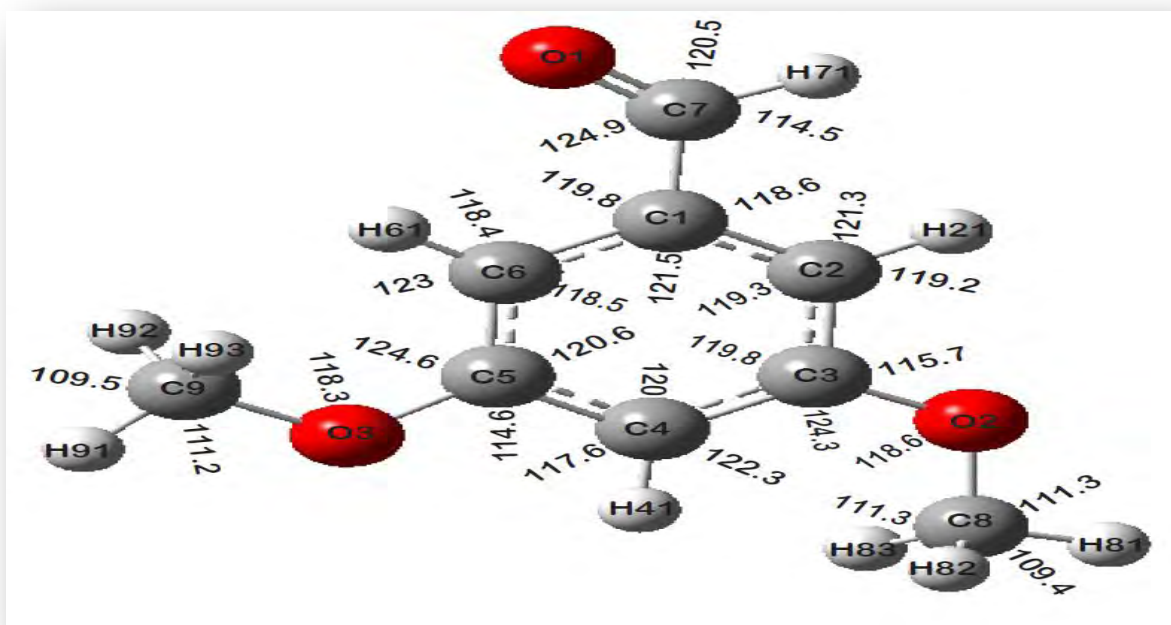
Angles de torsion	B3LYP 6-311G++(dp)	Angles de torsion	B3LYP 6-311G++(dp)
C1 C2 C3 C4	0	C3 C4 C5O3	180.00
C2 C3 C4C5	0	C6 C1C2H21	180.00
C3 C4 C5C6	0	C2 C3C4H41	180.00
C2 C1 C7O1	-179.99	C4 C5C6H61	-180.00
C2 C1 C7H71	0	C3O2 C8H81	-61.27
C6 C1 C7O1	0	C3O2 C8H82	-179.99
C6 C1 C7H71	179.99	C3O2 C8H83	61.27
C6 C1 C2H21	180.00	C5O3 C9H91	-61.18
C1 C2 C3O2	180.00	C5O3 C9H92	-61.18
C2 C3O2C8	179.99	C5O3 C9H93	180.00



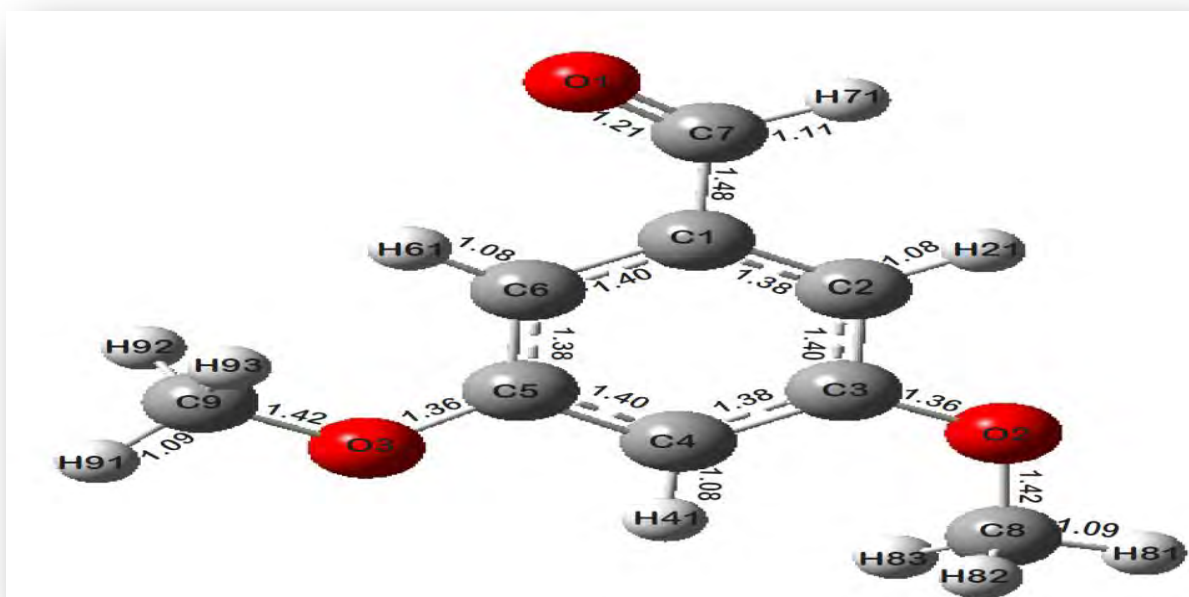
**Figure IV.18:** Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT illustrant les angles de liaisons (B3LYP 6-31G++(dp))



**Figure IV.19:** Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT donnant les longueurs de liaison (B3LYP 6-31G++(d,p)).



**Figure IV.20:** Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT illustrant les angles de liaisons (B3LYP 6-311G++(d,p))



**Figure IV.21:** Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT donnant les longueurs de liaison (B3LYP 6-311G++(dp)).

#### IV.7.Conclusion

##### - Bis(4-acetylphenyl) sélénide

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec trois fonctionnelles d'échange-corrélation **B3LYP**,

**B3WP91 et MPW1PW91** et des bases suffisamment étendues adaptées aux produits organiques, **6-311G, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) et Lanl2DZ**, en s'aidant de la chaîne de programme GAUSSIAN03, ont conduit à des résultats similaires dans les angles et les longueurs de liaison par rapport à l'expérience (DRX)

- **bis(4-chloroacetylphenyl) selenide**

La conformation du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide, proche de la symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base 6-311G(d,p) correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable.

L'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 est de **5.4%** pour [6-31G] et **5,0%** pour [6-311G(d,p)], donc la fonctionnelle MPW1PW91 avec la base [6-311G(dp)], donne le meilleur accord avec les résultats de la diffraction des rayons X.

- **chalcone**

il y a un bon agrément de **1.75 %** dans le calcul des angles de liaison à partir de la mécanique quantique (DFT) par rapport à l'expérience (DRX) et aussi un accord de **6.12%** entre les longueurs de liaison calculées par la (DFT) et celles obtenues par l'expérience (DRX).

- **2.4.5-trimethoxybenzaldehyde**

La conformation du 2.4.5-methoxybenzaldehyde, proche de la symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-311G(d) correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable.

Il y a un bon accord de **1.5 %** dans le calcul des angles de liaison, à partir de la DFT avec les deux bases 6-31G(D) et 6-311G(D), par rapport à l'expérience (DRX)

- **3,5-dimethoxybenzaldehyde**

La conformation du 3,5-dimethoxybenzaldehyde proche de la symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-311G++(d,p) correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable et nous observons que les longueurs et les angles de liaison calculées avec la méthode (B3LYP/6-311G++(d,p)) sont similaires à celles trouvées par la B3LYP/ 6-31G++(d,p).

## **bibliographie**

[1] Shanshan Qiu, Lei Liua, Xin Jin, Aiqian Zhanga, KeWu, Liansheng Wang Spectrochimica Acta Part A 77 (2010) 572–578

[2] Bouraoui, H., Boudjada, A., Bouacida, S., Mechehoud, Y. & Meinel, J. (2011). Acta Cryst. E67, o941.

# **Chapitre V**

## **Etude spectroscopiques des produits polycycliques benzéniques organoséléniés**

## V.1.Introduction

Les vibrations des cristaux moléculaires peuvent être divisées en deux groupes : vibrations intramoléculaires et vibrations des réseaux. Le premier type de vibrations résulte des mouvements des atomes de la même molécule, le deuxième type concerne des vibrations dans lesquelles les molécules dans un cristal se meuvent les unes par rapport aux autres comme des corps rigides.

Dans les cristaux moléculaires, les forces entre molécules, comme les forces de Van der Waals et les interactions de Coulomb, sont plus faibles que celles liant les atomes dans une même molécule, les vibrations de réseau se produisent habituellement avec des fréquences beaucoup plus faibles que celles de vibrations intramoléculaires.

La spectroscopie vibrationnelle est peut-être la méthode instrumentale la plus simple et la moins coûteuse pour des analyses structurales qui puisse être dans toutes les branches de la chimie et de la physique. Les spectroscopies Raman et infrarouge sont deux techniques complémentaires pour étudier ces vibrations. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle.

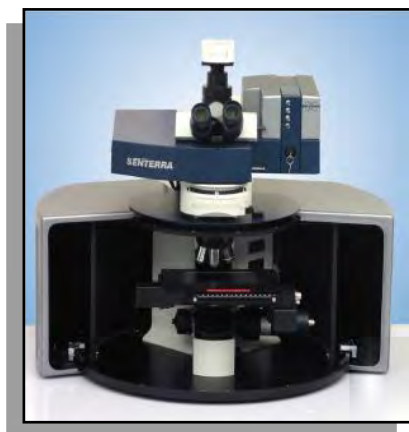
Dans cette partie du travail sont présentées des études vibrationnelles pour cinq molécules de la série des produits polycycliques, organosélénés de type **R-C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Se-R** (**Bis(4-acetylphenyl)selenide**, **bis(4-chloroacetylphenyl)selenide**), et **chalcone** avec **R=CH<sub>3</sub>**, **CH<sub>2</sub>Cl** et **C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>Cl** respectivement ainsi que deux produits avec un cycle connu comme **2.4.5-trimethoxybenzaldehyde** et **3.5-dimethoxybenzaldehyde**.

Au cours de notre travail, nous avons utilisé la spectroscopie optique IR et Raman pour déterminer les différents types de vibrations. En parallèle des calculs théoriques de ces modes de vibration ont été faits après optimisation de la molécule à partir de la mécanique quantique en s'aidant de la DFT. Les résultats de calcul seront comparés avec les études expérimentales de spectroscopie (IR et Raman).

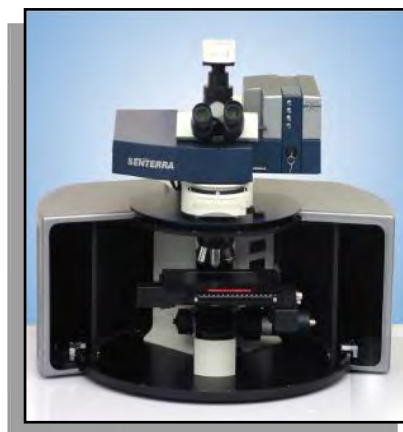
## V.2. Dispositif expérimental utilisé

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre IR à transformée de Fourier de type Jasco (FT/IR-6300) au laboratoire de cristallographie à l'université des frères Mentouri de Constantine 1 (**Figure V-1**) dans la région 500-3500  $\text{cm}^{-1}$ . Chaque bande est caractérisée par sa valeur de  $\nu$  au maximum d'absorption.

Le spectre Raman de ce composé a été obtenu avec un spectromètre de type Bruker Senterra à température ambiante (**Figure V-2**).



**Figure V-1:** Spectromètre infrarouge



**Figure V-2:** Spectromètre Raman

**(Laboratoire de Cristallographie, Universités frères mentouri Constantine, Algérie)**

Les données brutes collectées à partir des spectromètres sont analysées et traitées par le programme ORIGIN [16].

### **V.3. Assignement des modes de vibrations :**

- Nous avons fait dans cette partie du travail une étude de spectroscopie, infrarouge et Raman, pour mettre en évidence et séparer les divers types de mouvement de la molécule. Les calculs théoriques de ces modes de vibration ont été faits après optimisation de la molécule à partir de la mécanique quantique en s'aidant de la DFT. Nous avons utilisé la fonctionnelle MPW1PW91, B3LYP et des bases bien adaptées à des molécules organiques, pour déterminer les  $3n-6$  modes normaux de vibration. Chaque type de mouvement est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.

- En général, les résultats obtenus par la méthode de Hartree Fock (HF) surestiment les fréquences de vibration, ainsi les valeurs expérimentales donnent un bon accord avec les calculs de la DFT par rapport à la méthode de (HF) [1]. Pour cette raison nous avons utilisé la méthode de la DFT pour calculer les fréquences de vibration dans les spectres infrarouge et Raman.

Des études ont montré que les calculs de la DFT [2] donnent des résultats légèrement supérieurs par rapport à l'expérience pour les valeurs de fréquences ( $>3000\text{ cm}^{-1}$ ) [3].

- Dans les calculs des fréquences de vibrations, les fréquences calculées sont plus grandes que celles observées, la différence est entre  $14\text{ et }72\text{ cm}^{-1}$  dans la région  $600\text{ à }1700\text{ cm}^{-1}$  (soit 2 à 4%),  $160\text{ à }230\text{ cm}^{-1}$  dans la région  $2900\text{ à }3250$  (soit 6 à 8%), pour cela nous avons utilisé dans

nos calculs, des facteurs d'échelle qui sont multipliés avec les valeurs calculées par la DFT pour aboutir à des résultats très proches à l'expérience.

- Dans nos calculs les valeurs de fréquences supérieures à  $3000\text{ cm}^{-1}$ , sont multipliées par le facteur d'échelle de **0.958**[4], mais concernant les autres valeurs inférieures à  $3000\text{ cm}^{-1}$ , elles sont multipliées par le facteur d'échelle de **0.9682**[5].

Nous avons observé que toutes les valeurs de fréquences calculées obtenues à partir de la DFT, les deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et des bases bien adaptées à des molécules organiques sont positives, donc il n'y a pas de fréquences imaginaires, ce qui explique le bon choix des énergies et les fonctionnelles utilisées dans notre étude.

#### V.4. définitions des modes de vibrations :

##### V.4. 1. Vibrations de liaison Car-H

- **str Car-H (étirement « stretching » des liaisons Car-H)**: Les fréquences des modes de vibration d'étirement des liaisons Car-H du cycle benzénique, sont généralement observées dans la zone  $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ [6].

- **Bip Car-H (pliage de liaison Car-H dans le plan du cycle)**: les fréquences des modes de vibrations correspondant au pliage de liaison Car-H dans le plan du cycle aromatique « *Bip Car-H* », sont souvent observées dans l'intervalle  $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  [7].

- **Bop Car-H (pliage de liaison Car-H hors du plan du cycle)**: les fréquences des modes normaux correspondant au pliage de liaison Car-H hors du plan du cycle benzénique, sont souvent couplées avec d'autres modes, et sont repérées dans la gamme de fréquences  $1000\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ [7].

##### V.4. 2. Vibrations du Cycle benzénique

- **StrCar-Car (étirement Car-Car)** : En générale les fréquences des modes normaux d'étirement « stretching » carbone-carbone du cycle benzénique, sont trouvées dans les intervalles :  $[1280\text{--}1380\text{ cm}^{-1}]$ ,  $[1430\text{--}1465\text{ cm}^{-1}]$ ,  $[1470\text{--}1540\text{ cm}^{-1}]$ ,  $[1575\text{--}1590\text{ cm}^{-1}]$ , et  $[1590\text{--}1625\text{ cm}^{-1}]$ , avec des intensités variables [8].

- **breathing ring (respiration du cycle)**: Le mouvement de respiration du cycle aromatique, est observé autour de la fréquence  $1000\text{ cm}^{-1}$  [9].

### V.4. 3. Vibrations de liaison C=O

- **str C=O (étirement de liaison C= O)**: En général, les pics des modes de vibrations d'étirement de liaison C= O, sont plus intenses dans le spectre infrarouge. Ces modes sont observés autour de  $1700\text{cm}^{-1}$  [6].

### V.4. 4. Vibrations de groupement méthyle CH<sub>3</sub>

- **Str meth (étirement de meth)**: Selon la littérature relative aux composés benzéniques il est rapporté que les fréquences d'étirement « stretching » de la liaison C-H du groupement méthyle sont généralement situées dans la zone  $[3000-2925\text{Cm}^{-1}]$  pour les mouvements symétriques «*sy Str meth*», et dans la gamme de fréquences  $[2940-2905\text{cm}^{-1}]$  pour les mouvements asymétriques «*asy Str meth*», donc ces fréquences sont situées au dessous des fréquences *Str Car-H* du cycle benzénique, habituellement les mouvements d'étirement de groupement méthyle produisent deux fréquences asymétriques *asym Str meth*, et une seule fréquence symétrique *sy Str meth*.

- **rock CH<sub>3</sub> (balancement « rocking » du groupement méthyle)**: J. Meinel *et al.* [10], ont observé que le mouvement de balancement de la liaison C-H du groupement CH<sub>3</sub>, se fait autour de  $1000\text{cm}^{-1}$ .

- **sciss meth (scisaient « scissoring » de CH<sub>3</sub>)**: Le mouvement de cisaillement du groupement méthyle se fait généralement autour de  $1400\text{cm}^{-1}$  [10].

- **Tor meth (torsion de CH<sub>3</sub>)**: L'étude spectroscopique faite sur le composé triiodomesitylene par l'équipe de J. Meinel *et al.* [10], montre que les modes de torsion des méthyles se manifestent autour des basses fréquences ( $<200\text{cm}^{-1}$ ), et leur couplage avec les autres vibrations moléculaires rajoutent des difficultés dans leurs investigations.

### V.4. 5. Vibrations de groupement méthylène CH<sub>2</sub>

- **Str CH<sub>2</sub> (étirement de CH<sub>2</sub>)**: Selon la littérature relative aux composés benzéniques il est rapporté que les fréquences d'étirement symétriques de la liaison C-H du groupement méthylène CH<sub>2</sub> «*asy Str CH<sub>2</sub>*» sont généralement situées au dessus de  $3000\text{cm}^{-1}$ , bien que les mouvements symétriques «*sy Str CH<sub>2</sub>*» soient observés dans la plage  $(3000, 2900\text{cm}^{-1})$  [11].

- **Rock CH<sub>2</sub> (balancement de CH<sub>2</sub>)**: Le mouvement de balancement du groupement méthylène se fait généralement autour de  $890\text{cm}^{-1}$  [12].



#### V.4. 6. Vibrations de la liaison C-Cl

- **Str C-Cl**(étirement de C-Cl): les fréquences d'étirement de la liaison C-Cl sont généralement observées dans la région  $760-505\text{ cm}^{-1}$  [13] avec de faibles intensités.

#### V.4. 7. Vibrations de liaison C-Se

- **Str C-Se** (étirement « stretching » de liaison C-Se): Diaz *et al.* [14], ont observé que les fréquences d'étirement de la liaison C-Se dans le spectre infrarouge sur le composé poly[bis(2-aminophenyl) diselenide] se manifestent autour  $633\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, Durig et Coworkers [15], ont observée que les fréquences d'étirement de la liaison C-Se, dans le spectre infrarouge sur le composé  $\text{CH}_3\text{Se-SeCF}_3$  se manifestent autour  $581\text{ cm}^{-1}$ .

#### V.4. 8. Définitions des mouvements de vibrations des molécules (dans les tableaux):

**W** (wagging=agitation), **Rock** (rocking= basculement), **sciss** (scissoring= cisaillement), **Str**(stretching= étirement), **Tor**(torsional=torsion), **Breathing**(respiration), **Inbrella**(parapluie), **Bip** (in-plane bending= pliage dans le plan du cycle), **Bop** (out-of-plane bending= pliage hors du plan du cycle). On peut considérer rocking commewagging.

## V.5. Spectroscopie infrarouge et Raman et Modes internes de vibration calculés à partir de la DFT du Bis(4-acetylphenyl)selenide

Dans l'étude des modes de vibrations de la molécule Bis(4-acetylphenyl)selenide, il est présenté les calculs de fréquences avec la chaîne du programme Gaussian 03 en utilisant les fonctionnelles **MPW1PW91**, **B3LYP** combinées à les bases **6-311G (d, p)** et **6-31G (d, p)**, Ces calculs sont menés en considérant que la molécule possède un groupe de symétrie  $C_1$ .

Dans le chapitre précédent §.IV il est trouvé à partir des calculs de la mécanique quantique (DFT) que la conformation du Bis(4-acetylphenyl)selenide, proche à la symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base 6-311G(d,p) correspond à l'énergie de formation la plus faible. En conséquence, dans la suite de notre travail, nous prenons en compte les résultats de calcul de la fonctionnelle MPW1PW91/6-311G(d,p) dans notre comparaison avec les résultats expérimentaux infrarouge et Raman.

Parmi les **3n-6** modes de vibration de la molécule c'est-à-dire les **93** fréquences vibrationnelles de la molécule de Bis(4-acetylphenyl)selenide, **63** modes sont actifs dans IR et Raman, **11** sont actifs uniquement en Raman, **13** sont actifs uniquement en IR, les **6** autres ne sont pas actifs (**Tableau V-1**).

Les spectres de vibrations de nos composés s'étalent entre 50 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ . En dessous de 150  $\text{cm}^{-1}$ , **6N** modes de réseau sont prédits, avec N : le nombre de molécules par maille unitaire (dans notre cas  $N=4$ ), dans cette région il faut être prudent pour ne pas confondre entre modes de réseau et modes internes.

### V.5. 1. Attribution des modes de Vibrations du Bis(4-acetylphenyl)selenide

#### V.5. 1.1. Vibrations de liaison Car-H

- **str Car-H (étirement « stretching » des liaisons Car-H)**: dans notre travail Les modes d'étirement des liaisons Car-H calculés à 3085-3064  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP], et à 3102-3076  $\text{cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91], apparaissent comme des raies très faibles situées à 3080  $\text{cm}^{-1}$ , 3063  $\text{cm}^{-1}$ , 3051  $\text{cm}^{-1}$  en Raman.

- **Bip Car-H (pliage de liaison Car-H dans le plan du cycle)** : les raies observées à 1395s, 1317w, 1296w, 1259w, 1182vw, 1155w, 1137vw, 1104w, et 1063w  $\text{cm}^{-1}$  en IR et 1307, 1264, 1240 et 1183  $\text{cm}^{-1}$  en Raman sont attribuées aux modes de pliage des liaisons Car-H dans le plan du cycle aromatique, ces fréquences sont calculées à 1390, 1351, 1303, 1298, 1245, 1242, 1168, 1098, 1061, 997, 993  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP].

**-Bop Car-H (pliage de liaison Car-H hors du plan du cycle):** Les raies situées à 1012, 961, 496  $\text{cm}^{-1}$  en Raman, et à 863w, 823w, 786vw, 668s, 560w  $\text{cm}^{-1}$  en IR, sont attribuées aux modes de pliage des liaisons Car-H hors du plan du cycle benzénique, ces modes correspondent aux fréquences calculées à 957, 848, 822, 819, 728, 584, 582, 488  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP]. Ces résultats présentent un bon accord avec la littérature.

#### V.5. 1.2. Vibrations du Cycle benzénique

**-Str ring :** Les raies situées à 1581, 1307, 1264  $\text{cm}^{-1}$  en Raman et à 1543w, 1509w, 1469vw, 1395s, 1337vw, 1317w, 1296w  $\text{cm}^{-1}$  en IR, sont attribuées aux modes d'étirement de cycle benzénique, les calculs de ces fréquences en utilisant [B3LYP] sont 1585, 1555, 1478, 1476, 1390, 1351, 1303, 1298  $\text{cm}^{-1}$ .

**-Bip ring:** Les modes de pliage dans le plan de cycle benzénique, calculés à 997, 993, 731, 624, 623  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP], correspondent aux raies Raman détectées à 1012, 620  $\text{cm}^{-1}$ , et à 1023w, 749vs, 699s, 647w, 617vw, 590w, 569w  $\text{cm}^{-1}$  en IR.

**- Tor ring ou Bop ring:** Les modes de pliage hors du plan ou de torsion du cycle benzénique, calculés à 498, 412  $\text{cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91], correspondent aux raies Raman situées à 496, 402  $\text{cm}^{-1}$ .

**-Breathing ring:** La bande observée à 1061  $\text{cm}^{-1}$  en Raman est attribuée aux modes de respiration du cycle aromatique. Elles sont calculées à 1052, 1044  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP], et 1069, 1061  $\text{cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91].

#### V.5. 1.3. Vibrations de liaison C=O

**- Str sy C=O:** le mode d'étirement symétrique de la liaison C=O, est observé à 1683  $\text{cm}^{-1}$  en Raman et à 1732s  $\text{cm}^{-1}$  en IR et correspond à 1721  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP].

**- Str asy C=O:** la raie d'étirement asymétrique de la liaison C=O, est située à 1667  $\text{cm}^{-1}$  en Raman et à 1654vs  $\text{cm}^{-1}$  en IR, elle est calculée à 1641  $\text{cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91].

#### V.5. 1.4. Vibrations de liaison C-Se

**-Str C-Se :** les fréquences d'étirement « stretching » de la liaison C-Se, apparaissent dans le spectre infrarouge à 699s, 668s  $\text{cm}^{-1}$ , mais elles ne sont pas détectées dans le spectre Raman. Les fréquences calculées sont 752 et 748  $\text{cm}^{-1}$  à partir de la DFT.

#### V.5. 1.5. Vibrations de groupement méthyle CH<sub>3</sub>

**-Asym Str meth:** Les deux modes d'étirement asymétriques du groupement méthyle, calculés à 3035, 2981  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP], et 3046, 2992  $\text{cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91], sont observées à 3008, 2963  $\text{cm}^{-1}$  en Raman et à 3030vw, 2963vw en IR avec de très faible intensité.

-**Sym Str meth**: le seul mode d'étirement symétrique du groupement méthyle, calculés à 2920 cm<sup>-1</sup> pour [B3LYP], et à 2923 cm<sup>-1</sup> pour [MPW1PW91], est observé à 2920 cm<sup>-1</sup> en Raman et à 2925 vw, 2854 vw cm<sup>-1</sup> en IR avec de très faible intensité.

-**Rock meth**: Les raies situées à 1061, 1012, 961 cm<sup>-1</sup> en Raman et à 1063 w, 1023 w, 958 vw, 924 vw cm<sup>-1</sup> en IR, sont attribuées aux modes de balancement de la liaison C-H du groupement CH<sub>3</sub>, ils sont calculés dans l'intervalle [1065, 931 cm<sup>-1</sup>] pour [B3LYP].

-**Sciss CH3**: Les modes de cisaillement du groupement méthyle calculés dans la plage 1298-1390 cm<sup>-1</sup> pour [B3LYP] apparaissent comme une bande intense située à 1423 cm<sup>-1</sup> en Raman et 1455 s cm<sup>-1</sup> en IR.

-**Inbrella meth**: Les modes de mouvement parapluie du groupement méthyle calculés dans la zone 1443-1433 cm<sup>-1</sup> pour [B3LYP] apparaissent à 1307 et 1423 cm<sup>-1</sup> en Raman et 1296 w, 1317 w, 1337 vw et 1395 s cm<sup>-1</sup> en IR.

-**Tor meth**: dans notre cas, les modes de torsion des méthyles « Tor meth » sont calculés à 150, 149 et 147 cm<sup>-1</sup> pour [B3LYP], et à 162, 153 et 150 cm<sup>-1</sup> pour [MPW1PW91], ces modes sont observés comme une raie située à 169 cm<sup>-1</sup> en Raman.

**tableau V-1** : Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman du Bis(4-acetylphenyl)sélénide (symétrie A)

N <sup>o</sup>	Exp IR (cm <sup>-1</sup> )	Exp RAM-AN (cm <sup>-1</sup> )	B3LYP 6-31G(d,p)		Intensités		MPW1PW91 /6-311G(d,p)		Intensité		Nature de vibrations
			ν (cm <sup>-1</sup> )		IR	Ram	ν (cm <sup>-1</sup> )		IR	Ram	
			Unscal	scal			Unscal	scal			
1			17	16	5.4	3.3	12	12	5.72	2.71	w meth w ring
2			21	20	0.86	11.4	23	22	1.01	8.72	w meth w ring
3			27	26	0.3	10.7	31	30	0.64	9	w meth w ring
4			66	63	1.18	0.17	66	63	3.13	0.4	w meth w ring
5		67	70	67	3.25	4.49	72	69	3.07	4.11	w meth w ring
6			77	74	0.74	0	78	75	1.02	0.29	Rok meth
7			99	95	0	0.16	97	93	0.15	0.45	w meth
8		121	149	144	1.02	1.63	149	144	1.29	1.35	w meth
9		169	152	147	3.25	2.63	155	150	0.16	0.06	Tor meth
10			154	149	0.20	0	159	153	3.58	3.16	Tor meth
11			155	150	0.07	0.32	168	162	0.40	0.16	Tor meth
12		225	218	211	0.7	4.04	221	213	1.23	3.63	Str sy Se-c w meth
13			241	233	0.1	0.18	246	238	0.56	0.72	w ring w meth
14			249	241	1.26	1.17	252	243	1.24	1.72	Tor ring w meth
15		247	266	257	0.05	5.73	266	257	0.2	4.77	w ring w meth
16			273	264	12.1	2.97	278	269	10.	1.92	w ring w meth w c=o
17			318	368	3.85	0.81	330	319	4.27	0.70	Bop car-c Bop car-se
18			413	399	1.84	0.30	422	408	2.55	1.05	Str sy c-se rok meth

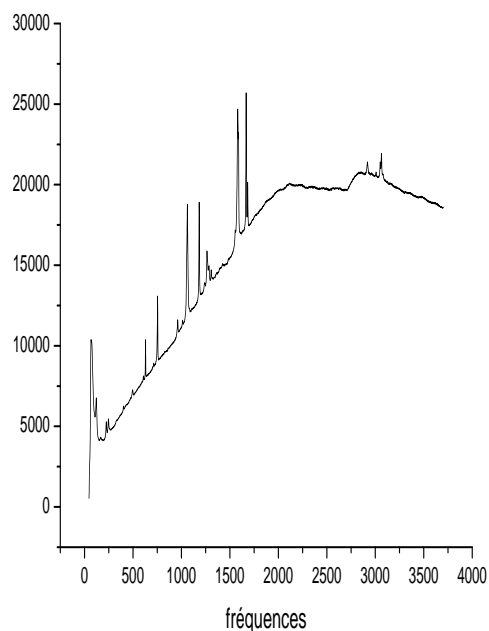
19			416	402	1.3	0.41	423	409	1.76	0.29	Rok meth	Tor rin	Bop c-H
20		402	424	410	3.32	1.28	426	412	0.15	3.67	Tor ring		Bop car -H
21			424	410	0.03	4.9	429	415	2.45	2.12	Tor ring		Bop car -H
22			471	456	4.78	0.95	481	465	13.3	1.6	Rok meth		Bop car-H
23			487	471	7.52	5.68	497	481	14.9	6.01	rok meth		
24			495	479	5.91	1.37	507	490	13.5	1.83	rok meth		Str asy se-c
25		496	505	488	1.72	1.79	515	498	1.04	4.91	tor ring	rok meth	wc=o
26	560w		602	582	13.4	0.30	616	596	24.4	0.24	Bop c-H	rok meth	
27		607	604	584	12.3	1.23	620	600	14.2	1.28	Bop c-H	rok meth	wc=o
28	569w		609	589	24	1.45	623	603	14.7	1.65	Str asy car-se	wc=o	rok meth
29	590w		610	590	23.2	1.87	624	604	26.5	1.62	Str sy car-se	wc=o	rok meth
30	617vw	620	644	623	0.76	10	662	640	0.96	6.97	B ip ring		
31	647w		645	624	1.28	3.76	663	641	0.82	8	B ip ring		
32	668s		752	728	1.43	0.09	763	738	1.49	0.59	Bop c-H		tor ring
33	699s		756	731	22.4	4.29	773	748	1.81	2.4	str asy car-se		Bip ring
34	749vs		756	731	1.44	3.94	777	752	18.0	6.23	str sy car-se		Bip ring
35		754	761	736	1.10	30.7	781	756	1.77	36.8	tor ring		sy str se-c
36	786vw		846	819	23.1	0.72	864	836	45.3	0.16	B op c-H		
37	823w		850	822	13.9	2.24	871	843	21.0	1.01	B op c-H		
38	863w		876	848	13.5	6.79	890	861	10.4	1.98	B op c-H		
39			877	849	5.57	3.57	898	869	12.2	2.98	B op c-H		
40	924vw		962	931	66.6	7.59	996	964	51.3	16.0	rok meth		Breth ring
41	958vw		963	932	34	19.9	997	965	28.3	23.3	rok meth		Breth ring
42			988	956	0.06	0.33	1013	980	0.34	1.21	B op c-H		
43		961	989	957	0	2.39	1018	985	0.18	1.08	B op c-H		
44			1013	980	0.57	0.12	1039	1005	0.98	0.14	B op c-H		rok meth
45			1013	980	0.38	0.52	1043	1009	0.72	0.08	B op c-H		rok meth
46	1023w		1026	993	40.6	1.67	1049	1015	42.1	0.79	B ip ring		B ip c-H
47		1012	1030	997	6.88	1.08	1052	1018	9.68	1.86	B ip ring		B ip c-H
48			1049	1015	1.44	0.36	1082	1047	1.37	1.55	Rok meth		
49			1049	1015	1.11	4.58	1083	1048	1.30	1.50	Rok meth		
50			1079	1044	3.83	49.5	1096	1061	16.2	70.8	Rok meth	breathing ring	BipC-H
51		1061	1087	1052	0.24	218	1105	1069	0.62	245	Rok meth	breathing ring	
52	1063w		1096	1061	7.44	0.53	1127	1091	12.1	1.37	Str asy Se-c	rok meth	B ip C-H
53			1100	1065	3.65	2.61	1131	1095	7.22	1.6	Str sy Se-c	rok meth	B ip C-H
54	1104w		1135	1098	7.35	0.03	1155	1118	7.64	0.93	B ip C-H		
55	1137vw		1135	1098	5.3	6.55	1159	1122	6.12	2.42	B ip C-H		
56	1155w		1207	1168	15.9	6.78	1234	1194	14.9	39.2	B ip C-H		
57	1182vw	1183	1207	1168	22.8	57.3	1236	1196	26.4	46.2	B ip C-H		
58	1232vw	1240	1283	1242	312	60.4	1327	1284	272	65.5	breathingring	B ip C-H	inbrella meth
59	1259w	1264	1286	1245	161	133	1330	1287	183	144	breathingring	B ip C-H	inbrella meth
60			1327	1284	0.75	0.99	1353	1309	4.67	1.78	Str ring		B ip C-H
61			1331	1288	0.53	0.86	1361	1317	0.44	0.84	Str ring		B ip C-H
62	1296w	1307	1341	1298	20	7.37	1367	1323	25.0	8.64	Str ring	B ip C-H	inbrella meth
63	1317w		1346	1303	2.87	0.98	1370	1326	6.3	2.35	Str ring	B ip C-H	inbrella meth
64			1396	1351	38.6	6.41	1435	1389	6.75	3.7	Str ring	B ip C-H	inbrella meth
65	1337vw		1396	1351	43	3.54	1436	1390	25.8	1.98	Str ring	B ip C-H	inbrella meth
66			1433	1387	41.7	1.73	1446	1400	66.3	5.7	Str ring	Bip C-H	inbrella meth
67	1395s		1436	1390	36	5.9	1449	1402	81.3	17.2	Str ring	Bip C-H	inbrella meth
68		1423	1481	1433	5.72	11.6	1508	1460	30.5	8.19	scis myth		
69	1455s		1481	1433	13.5	6.57	1510	1461	30.1	9.06	scis myth		
70			1491	1443	10.6	7.09	1524	1475	17.0	19.2	scis myth		
71	1476vw		1491	1443	8.27	39.7	1525	1476	17.0	19.7	scis myth		

72	1469vw		1525	1476	2.3	0.99	1547	1497	6.64	1.4	Str ring B ip C-H str asy se-car
73	1509w		1527	1478	0.19	2.51	1549	1499	3.26	5.5	Str ring B ip C-H str asy se-car
74	1543w		1607	1555	14.9	3.08	1617	1565	54.5	32	Str ring Bip C-H scisCH3
75			1610	1558	5.46	33.4	1621	1569	5.34	84	Str ring Bip C-H scisCH3
76		1581	1638	1585	191	312	1652	1599	286.	407	Str ring B ip C-H str asy se-c
77			1644	1591	27	652	1659	1606	36.9	652	Str ring B ip C-H str asy se-c
78	1654vs	1667	1777	1720	390	62.7	1695	1641	145	82	Str asy C=O
79	1732s	1683	1778	1721	1.66	236	1698	1644	108.	102	Str sy C=O
80	2854vw	2920	3049	2920	3.46	75.9	3052	2923	3.01	134	Str sy myth
81	2925vw		3049	2920	1.78	155	3052	2923	2.74	13	Str sy myth
82	2963vw		3112	2981	9.44	24	3124	2992	10.4	37	Str asy myth
83		2963	3112	2981	7.37	59.3	3124	2992	9.34	43	Str asy myth
84	3030vw		3169	3035	18	137	3179	3045	15.4	116	Str asy myth
85		3008	3169	3035	6.99	125	3180	3046	14.3	115	Str asy myth
86		3051	3199	3064	4.32	15.5	3211	3076	7.25	6.54	Str asy C-H ring
87			3199	3064	4.78	27.5	3212	3077	2.54	69.9	Str asy C-H ring
88			3201	3066	0.62	76.9	3212	3077	5.0	38.5	Str asy C-H ring
89		3063	3201	3066	2.19	62.1	3218	3082	1.86	42.1	Str asy C-H ring
90		3080	3214	3079	9.97	25.6	3230	3094	9.16	34.4	Str sy C-H ring
91			3214	3079	3.1	89	3232	3096	7.85	41.7	Str sy C-H ring
92			3221	3085	1.12	24.4	3236	3100	1.96	154	Str sy C-H ring
93			3221	3085	2.5	271	3238	3102	1.82	159	Str sy C-H ring

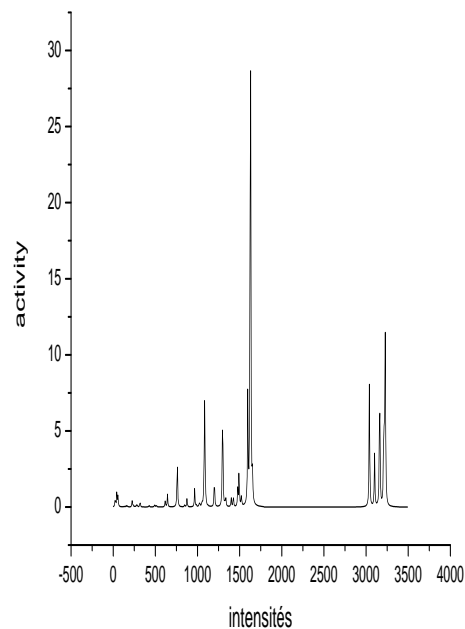
**VS** et **S** pour les intensités fortes et très fortes, **W** et **VW** pour les intensités faibles et très faibles.

**Unscal**: les valeurs de fréquences calculées

**scal**: les valeurs de fréquences calculées multiples par le facteur d'échelle (*paragraphe §.V.4*).



**Figure V-3:** spectre Raman expérimental



**Figure V-4:** spectre Raman théorique

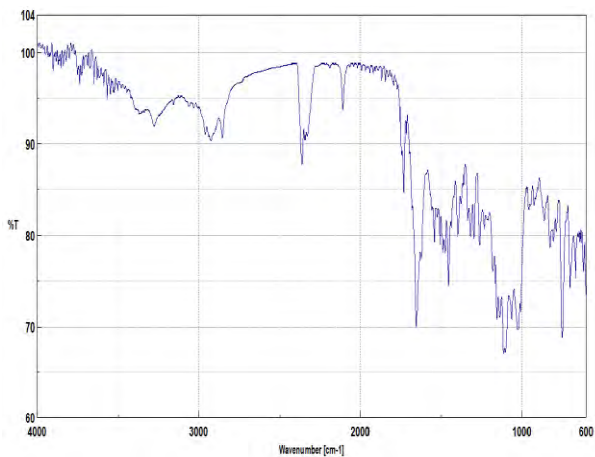


Figure V-5: spectre infrarouge expérimental

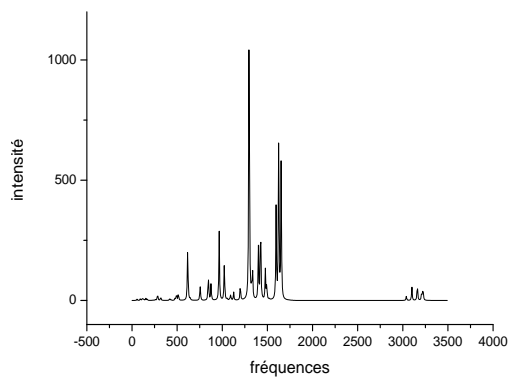
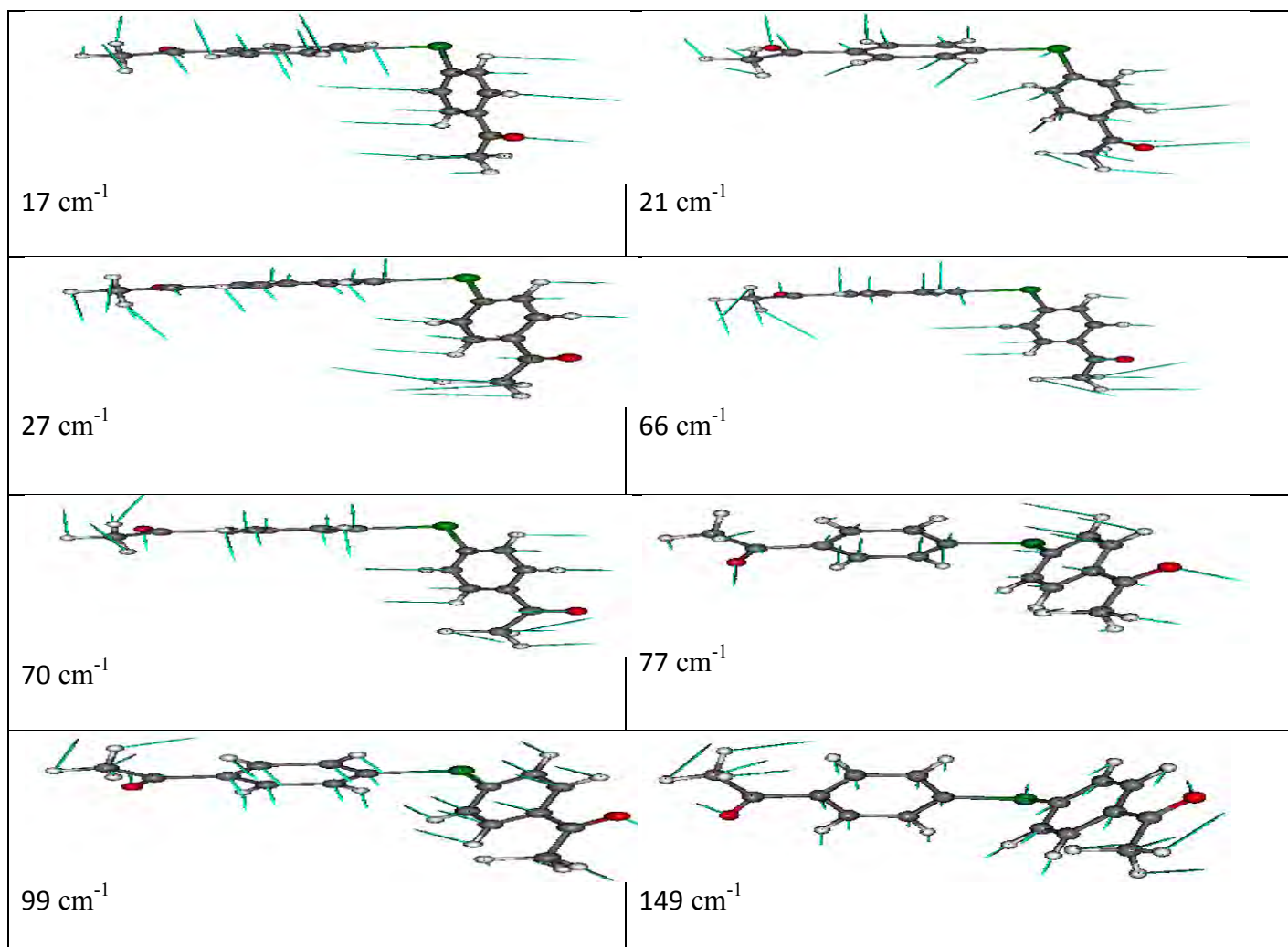
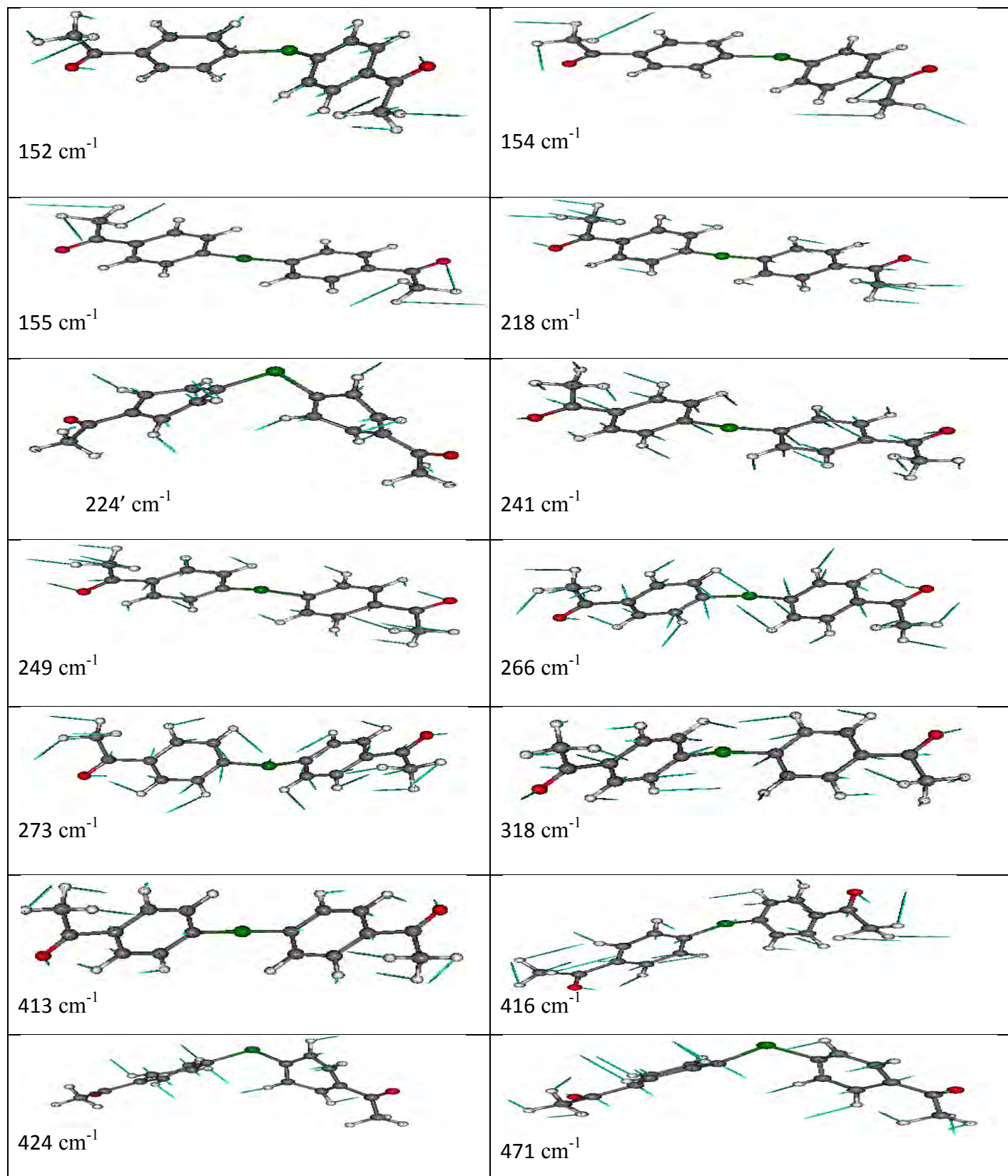


Figure V-6: spectre infrarouge théorique

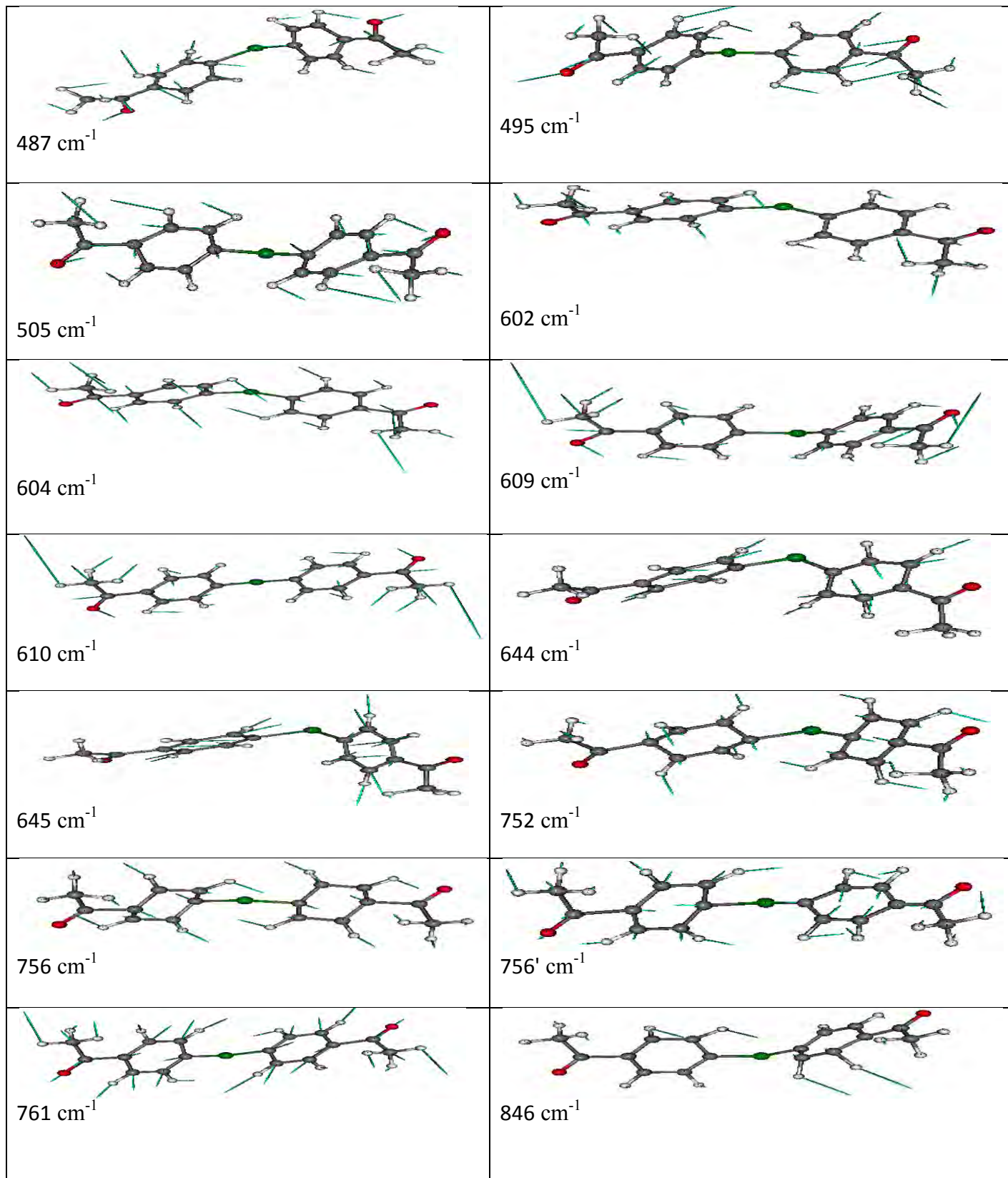
- mouvements de vibrations du bis(4-chloroacetylphenyl) selenide

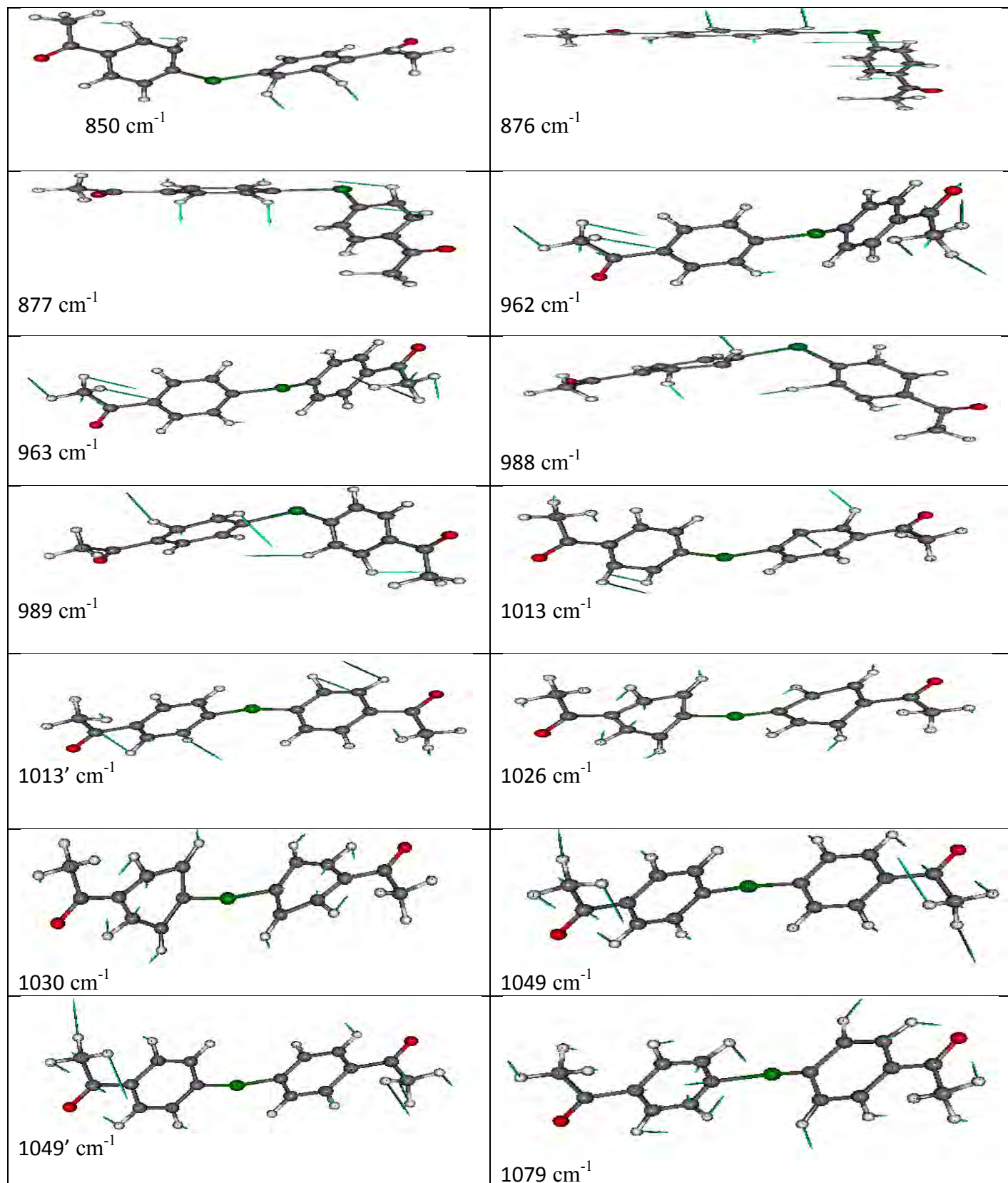


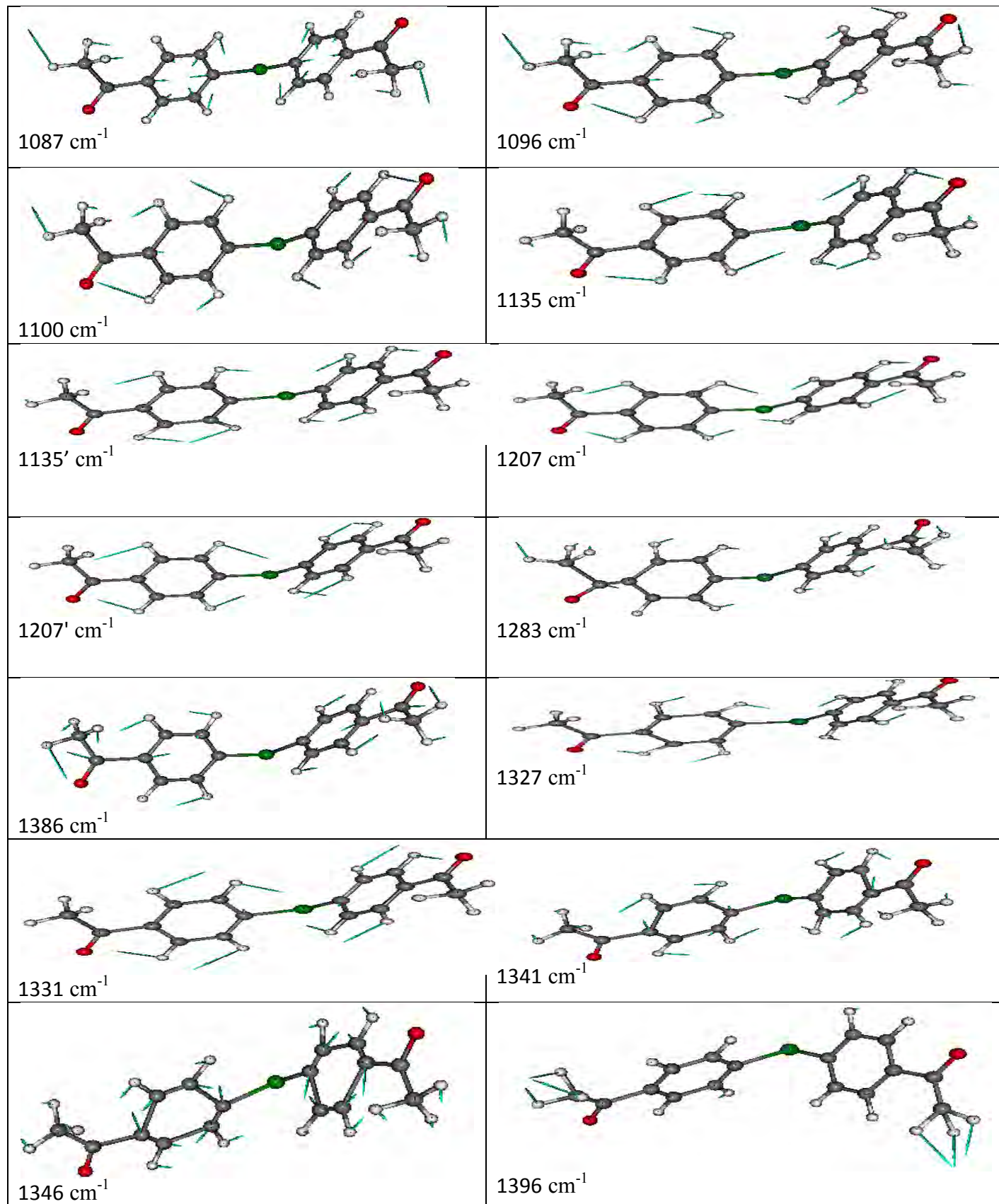




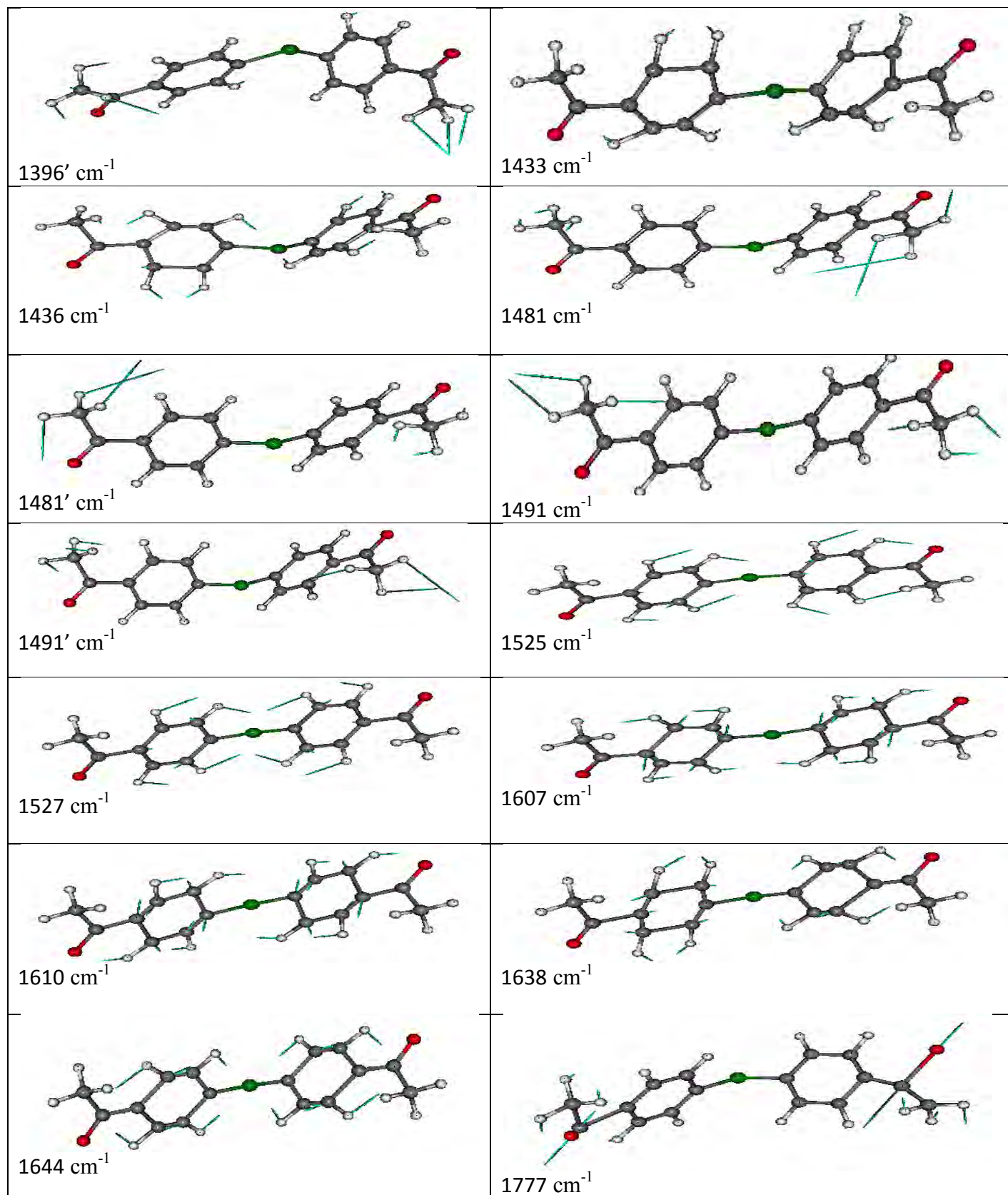


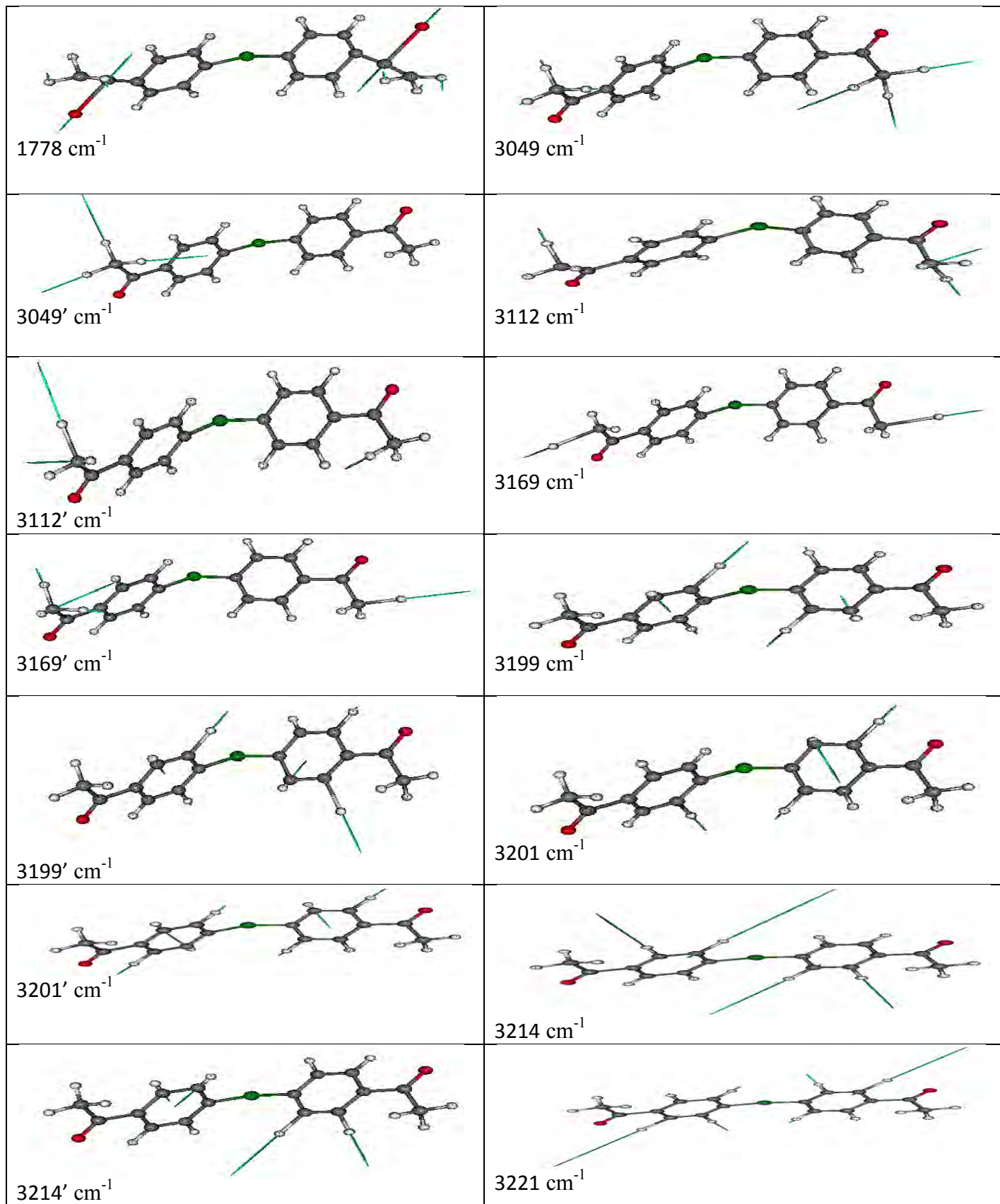












## V.6. La spectroscopie infrarouge et Raman et Modes internes de vibration calculés à partir de la DFT du bis(4-chloroacetylphenyl) selenide

Dans l'étude des modes de vibrations de la molécule bis(4-chloroacetylphenyl) selenide, il est présenté les calculs de fréquences avec la chaîne de programme Gaussian 03 en utilisant les fonctionnelles MPW1PW91, B3PW91 combinées à la base 6-311G (d,p). Ces calculs sont menés en considérant que la molécule possède un groupe de symétrie  $C_1$ .

Dans le chapitre précédent §.IV il est trouvé à partir des calculs de la mécanique quantique (DFT) que la conformation du bis(4-chloroacetylphenyl) selenide, proche à la symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base 6-311G(d,p) correspond à l'énergie de formation la plus faible. En conséquence, Dans la suite de notre travail, nous prenons en compte les résultats de calcul de la fonctionnelle MPW1PW91/6-311G(d,p) dans notre comparaison avec les résultats expérimentaux infrarouge et Raman.

Parmi les 3n-6 modes de vibration de la molécule c'est-à-dire les 93 fréquences vibrationnelles de la molécule (tableau V-2), 58 modes sont actifs dans IR et Raman, 17 sont actifs uniquement en Raman, 15 sont actifs uniquement en IR, les 3 autres ne sont pas actifs.

Les spectres de vibrations de nos composés s'étalent entre 50 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ . En dessous de 150  $\text{cm}^{-1}$ , 6N modes de réseau sont prédits, avec N : le nombre de molécules par maille unitaire (dans notre cas N= 4), dans cette région il faut être prudent pour ne pas confondre entre modes de réseau et modes internes.

### V.6. 1. Attribution des modes de Vibrations du bis(4-chloroacetylphenyl) selenide

#### V.6. 1.1. Vibrations de liaison Car-H

- *Str Car-H (étirement « stretching » des liaisons Car-H)*: dans notre travail les modes d'étirement des liaisons Car-H calculés dans l'intervalle [3054-3076  $\text{cm}^{-1}$ ] pour [B3PW91], et [3074-3095  $\text{cm}^{-1}$ ] pour [MPW1PW91]. Ces fréquences ne sont pas observées en IR.

- *Bip Car-H (pliage de liaison Car-H dans le plan du cycle)*: les raies observées à 806 vs et 1068  $\text{cm}^{-1}$  en IR sont attribuées aux modes de pliage des liaisons Car-H dans le plan du cycle aromatique. Ces fréquences sont calculées à 828, 1060  $\text{cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91].

- *Bop Car-H (pliage de liaison Car-H hors du plan du cycle)*: Les raies situées à 978 s, 1005  $\text{cm}^{-1}$  en IR, sont attribuées aux modes de pliage des liaisons Car-H hors du plan du cycle benzénique, ces modes correspondent aux fréquences calculées à 995, 998  $\text{cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91]. Ces résultats présentent un bon accord avec la littérature (*paragraphe §. V.4*).

#### V.6. 1.2. Vibrations du Cycle benzénique

-**Str ring**: Les raies situées à **1330w, 1403s**  $\text{cm}^{-1}$  en IR, sont attribuées aux modes d'étirement de cycle benzénique, les calculs de ces fréquences en utilisant [MPW1PW91], sont  $1318, 1396 \text{ cm}^{-1}$  et  $1310, 1386 \text{ cm}^{-1}$  pour [B3pw91].

- **Bip ring**: Les modes de pliage dans le plan de cycle benzénique, calculés à  $995, 998 \text{ cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91], correspondent aux raies intenses détectées à **978s, 1005s**  $\text{cm}^{-1}$ .

- **Tor ring** ou **Bop ring**: Les modes de pliage hors du plan sont calculés à  $499, 556 \text{ cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91] et  $483, 551 \text{ cm}^{-1}$  pour [B3pw91].

-**Breathing ring (respiration)**: La bande observée à **1068w**  $\text{cm}^{-1}$  en IR est attribuée aux modes de respiration du cycle aromatique, elle est calculée à  $1060 \text{ cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91].

### V.6. 1.3. Vibrations de liaison C=O

- **Str sy C=O**: le mode d'étirement symétrique de la liaison C=O, est calculé à  $1589 \text{ cm}^{-1}$  pour [B3pw91], et  $1605 \text{ cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91], mais il n'est pas détecté en IR.

- **Str asy C=O**: la raie d'étirement asymétrique de la liaison C=O, est située à **1656s**  $\text{cm}^{-1}$  en IR, et est calculée à  $1742 \text{ cm}^{-1}$  pour [B3pw91], et  $1737 \text{ cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91].

### V.6. 1.4. Vibrations de groupement méthylène CH<sub>2</sub>

-**Str CH<sub>2</sub> (étirement de CH<sub>2</sub>)**: Les deux modes d'étirement asymétrique du groupement méthylène **Str asy CH<sub>2</sub>** sont calculés à  $3065, 3066 \text{ cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91], et  $2999 \text{ cm}^{-1}$  pour [B3pw91]. Ces modes ne sont pas détectés en IR. Alors que les deux autres modes d'étirement symétrique **Str sy CH<sub>2</sub>** du groupement méthylène, calculés à partir de la DFT à  $2985, 2986 \text{ cm}^{-1}$ , sont observés avec une faible intensité à **2845w**  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre IR.

-**Rock CH<sub>2</sub> (balancement de CH<sub>2</sub>)**: Les raies calculées entre  $914$  et  $985 \text{ cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91], sont attribuées aux modes de balancement du groupement méthylène CH<sub>2</sub>.

- **Sciss CH<sub>2</sub> (cisaillement de CH<sub>2</sub>)**: Les modes de cisaillement du groupement méthylène CH<sub>2</sub> sont calculés dans l'intervalle  $[1391-1425 \text{ cm}^{-1}]$ .

### V.6. 1.5. Vibrations de la liaison C-Cl

- **Str C-Cl (étirement de C-Cl)**:

Le mode d'étirement symétrique **Str sy C-Cl**, est calculé à  $709 \text{ cm}^{-1}$  pour [MPW1PW91], alors que la raie d'étirement asymétrique **Str asy C-Cl** est calculée à  $712 \text{ cm}^{-1}$ .

**tableau V-2** : Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman du bis(4-chloroacetyl)phenyl selenide (**symetrie A**)



N°	EXP IR (cm <sup>-1</sup> )	B3pw91 [6-311G(d,p)] ν (cm <sup>-1</sup> )				Mpw1pw91 [6-311G(d,p)] ν (cm <sup>-1</sup> )				Nature de vibrations
		UNSCAL	SCAL	IR	IRAM	UNSCAL	SCAL	Int IR	Int RAM	
1		10	9	5.57	1.38	7	6	1.01	0.44	w ring w CH2
2		15	14	0.22	3.62	14	14	0.59	3.56	w ring w CH2
3		20	19	0.96	9.37	19	18	0.14	1.05	w ring w CH2
4		36	34	0.78	0.15	42	40	3.14	3.70	w ring rok CH2
5		57	55	0.00	8.53	47	45	2.2	2.03	w ring rok CH2
6		67	64	5.05	0.20	67	64	0.17	6.57	w ring rok CH2
7		69	66	2.39	1.35	69	66	0.21	6.92	w ring rok CH2
8		90	87	4.38	0.36	80	77	3.16	1.43	w ring rok CH2
9		96	92	4.16	1.52	95	91	0.05	2.41	w ring w C=O
10		99	95	0.88	0.62	137	132	5.28	1.84	rok CH2 w C=O
11		122	118	0.16	0.99	141	136	1.7	0.63	rok CH2 w C=O
12		177	171	0.01	3.01	156	151	3.76	1.76	w ring w C=O
13		202	195	0.01	2.21	181	175	4.11	1.08	w ring w C=O
14		219	212	0.30	0.52	225	217	5.63	4.73	rok CH2 w ring
15		227	219	1.42	5.60	250	242	3.75	3.87	rok CH2 w ring
16		237	229	1.93	2.96	255	246	2.46	3.36	w ring
17		262	253	0.10	5.39	266	257	0.89	2.70	w ring w cl
18		285	275	8.42	0.68	275	266	3.63	2.28	rok CH2 w ring
19		329	318	2.90	4.38	333	322	6.19	4.43	rokCH2 tor ring
20		375	363	4.52	2.01	411	397	3.54	0.40	B op C-H tor ring
21		384	371	2.42	2.19	414	400	0.74	5.63	B op C-H tor ring
22		406	393	4.15	1.73	417	403	1.21	0.44	rok CH2 B op c-H tor ring
23		408	395	0.33	7.34	421	407	1.14	0.79	rok CH2 w C=0
24		455	440	13	1.13	475	459	14.06	1.57	tor ring
25		471	456	11.5	2.69	490	474	13.26	1.87	tor ring
26		495	479	8.42	2.74	507	490	6.74	8.53	rok CH2 w C=0
27		499	483	0.24	12.01	516	499	11.05	11.91	tor ring rok CH2
28		570	551	20.4	0.18	575	556	29.35	7.02	tor ring W CH2
29		573	554	9.08	2.66	576	557	22.48	6.95	tor ring W CH2 WC=0
30	625w	639	618	1.14	3.83	640	619	2.79	5.25	B ip ring
31		640	619	0.76	11.59	641	620	3.77	12.0	B ip ring
32	643w	684	662	14.6	0.12	672	650	51.05	15.2	tor ring rok CH2 B op C-H
33	670s	685	663	28.9	3.97	675	653	44.25	10.2	tor ring rok CH2 B op C-H
34		729	705	2.16	0.50	733	709	5.89	12.0	str sy C-Cl B op C-H tor ring
35		734	710	0.82	1.70	736	712	4.35	2.61	str asy C-Cl Bop C-H tor ring
36		793	767	66.7	7.92	770	745	53.23	7.79	B ip ring rok CH2
37		795	769	13.3	30.8	774	749	14.03	13.61	B ip ring rok CH2



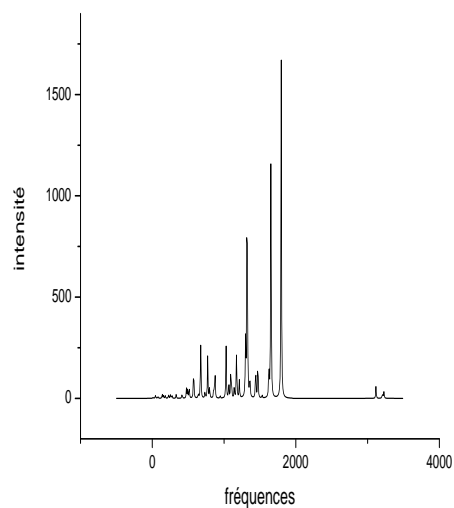
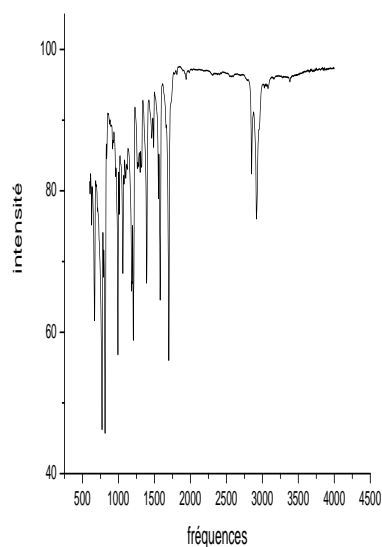
38		807	781	100.	24.7	797	771	12.67	4.01	str sy C-Cl B op C-H
39		808	782	53.5	63.8	800	774	5.01	5.46	str asy C-Cl B op C-H
40		823	796	52.7	0.36	854	826	4.08	0.68	B op C-H
41	806vs	829	802	18.3	2.82	856	828	12.88	1.01	B op C-H
42		860	832	15.7	3.18	872	844	30.95	2.52	B op C-H
43		862	834	4.60	1.24	874	846	16.97	6.45	B op C-H tor ring
44		937	907	0.79	0.14	945	914	2.15	4.05	B op C-H rok CH2
45		938	908	0.56	0.25	945	914	2.02	4.65	B op C-H rok CH2
46		979	947	1.24	0.06	982	950	0.07	1.75	B op C-H rok CH2
47		980	948	0.01	1.18	987	951	0.34	1.46	B op C-H rok CH2 tor ring
48		1003	971	124	0.23	1014	981	1	0.21	B op C-H rokCH2 tor ring
49		1006	974	46.6	10.85	1018	985	1.04	1.11	B op C-H rok CH2 tor ring
50	978s	1010	977	4.38	0.09	1028	995	68.66	0.75	B op C-H B ip ring
51	1005s	1010	977	5.68	1.82	1031	998	9	8.06	B op C-H B ip ring
52		1030	997	4.28	3.67	1065	1031	12.44	55.2	rok CH2 breathing ring
53		1032	999	0.17	5.65	1066	1032	10.63	66.7	rok CH2 breathing ring
54	1068w	1086	1051	49.3	76.13	1095	1060	53.51	64	B ip C-H breathing ring
55		1100	1065	11.3	310.8	1107	1071	9.55	263	B ip C-H breathing ring
56		1134	1097	6.29	2.84	1140	1103	7.59	21.1	B ip C-H str ring
57		1135	1098	11.7	41.41	1142	1105	8.71	9.96	B ip C-H str ring
58		1192	1154	3.34	4.54	1174	1136	51.45	42.3	B ip C-H breathing ring
59		1192	1154	3.56	13.6	1174	1136	29.76	102	B ip C-H tor CH2 breathing ring
60		1202	1163	113. 9	44.2	1213	1174	12.48	9.99	B ip C-H tor CH2
61		1203	1164	62.2	204.	1213	1174	15.3	38.3	B ip C-H tor CH2 str ring
62		1225	1186	227	53.9	1298	1256	62.96	14.1	B ip C-H w CH2
63		1228	1188	57.4	132.	1299	1257	21.31	15.2	B ip C-H w CH2
64		1318	1276	5.11	1.02	1319	1277	307.8	60.0	B ip C-H w CH2
65		1320	1278	9.53	1129	1321	1278	113.0	82.9	B ip C-H w CH2
66		1328	1285	17.0	2.47	1326	1283	4.92	4.36	B ip C-H str ring
67		1332	1289	28.6	15.4	1332	1289	17.98	4.72	B ip C-H str ring
68		1347	1304	28.2	12.5	1354	1310	13.22	6.8	Str ring B ip C-H
69	1330w	1354	1310	11.8	0.57	1362	1318	22.12	5.67	Str ring
70		1427	1381	19.8	0.97	1437	1391	19.86	10.8	scis CH2 Str ring B ip C-H
71	1403s	1432	1386	27.1	10.5	1442	1396	29.15	7.16	scis CH2 Str ring B ip C-H
72		1438	1392	11.0	8.22	1470	1423	35.05	12.8	scis CH2
73		1438	1392	27.4	6.66	1472	1425	30.94	10.8	scis CH2
74		1517	1468	12.9	0.81	1528	1479	2.38	2.14	Str ring B ip C-H
75	1484s	1518	1469	0.12	2.16	1530	1481	2.53	2.89	Str ring B ip C-H
76		1606	1554	18.7	6.19	1620	1568	11.45	31.2	Str ring B ip C-H

77	<b>1575s</b>	1611	1559	5.37	43.6	1625	1573	43.06	28.9	Str ring	B ip C-H
78		1636	1583	284.	464.	1651	1598	319.9	499	Str ring	B ip C-H
79		1642	1589	31.3	1053	1658	1605	58.66	104	Str ring	B ip C-H
80	<b>1656s</b>	1800	1742	367	93.7	1795	1737	295.7	157	Str asy C=O	
81		1801	1743	5.8	429.	1797	1739	206.3	430	Str sy C=O	
82		3075	2945	52.2	1.71	3116	2985	9.39	104	Str sy CH2	
83	<b>2845w</b>	3075	2945	20.7	163	3117	2986	8.59	111	Str sy CH2	
84		3131	2999	0.78	29.5	3200	3065	1.96	91.9	Str asy CH2	
85		3131	2999	0.76	30.3	3201	3066	2.02	102.1	Str asy CH2	
86		3188	3054	5.22	26.7	3209	3074	1.58	38.7	Str asy C-H ring	
87		3188	3054	7.11	30.0	3210	3075	1.38	36.9	Str asy C-H ring	
88		3191	3056	0.73	79.8	3214	3079	2.16	39.8	Str asy C-H ring	
89		3191	3056	0.94	73.2	3216	3080	0.38	31.8	Str asy C-H ring	
90		3206	3071	3.17	20.4	3226	3090	5.54	122.	Str sy C-H ring	
91		3207	3072	2.22	64.6	3228	3092	3.45	23.2	Str sy C-H ring	
92		3211	3076	1.25	60.8	3230	3094	0.82	164	Str sy C-H ring	
93		3211	3076	2.29	260	3231	3095	0.97	120.2	Str sy C-H ring	

**VS** et **S** pour les intensités fortes et très fortes, **W** pour les intensités faibles.

**Unscal**: les valeurs de fréquences calculées

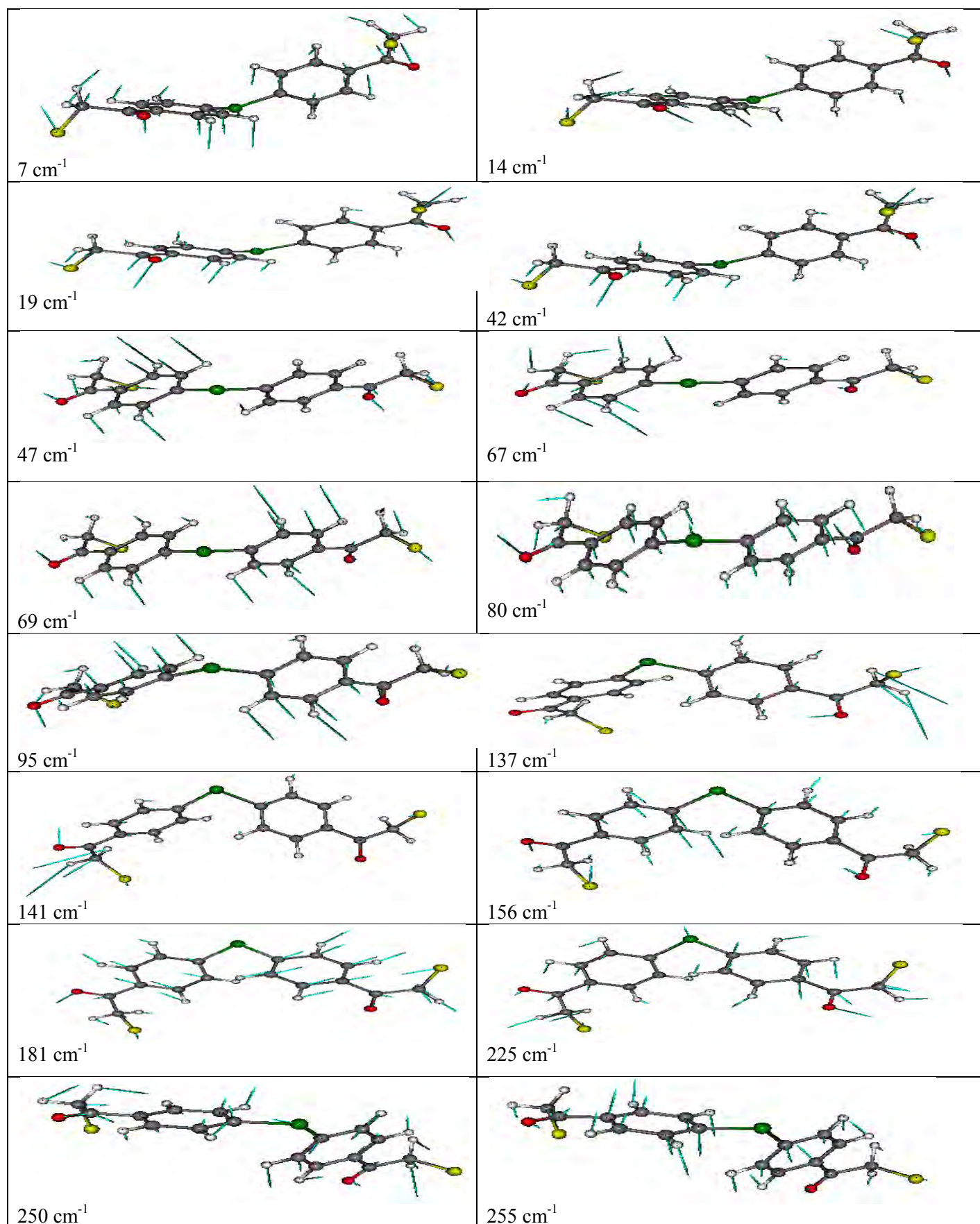
**scal**: les valeurs de fréquences calculées multiples par le facteur d'échelle (*paragraphe §.V.4*).

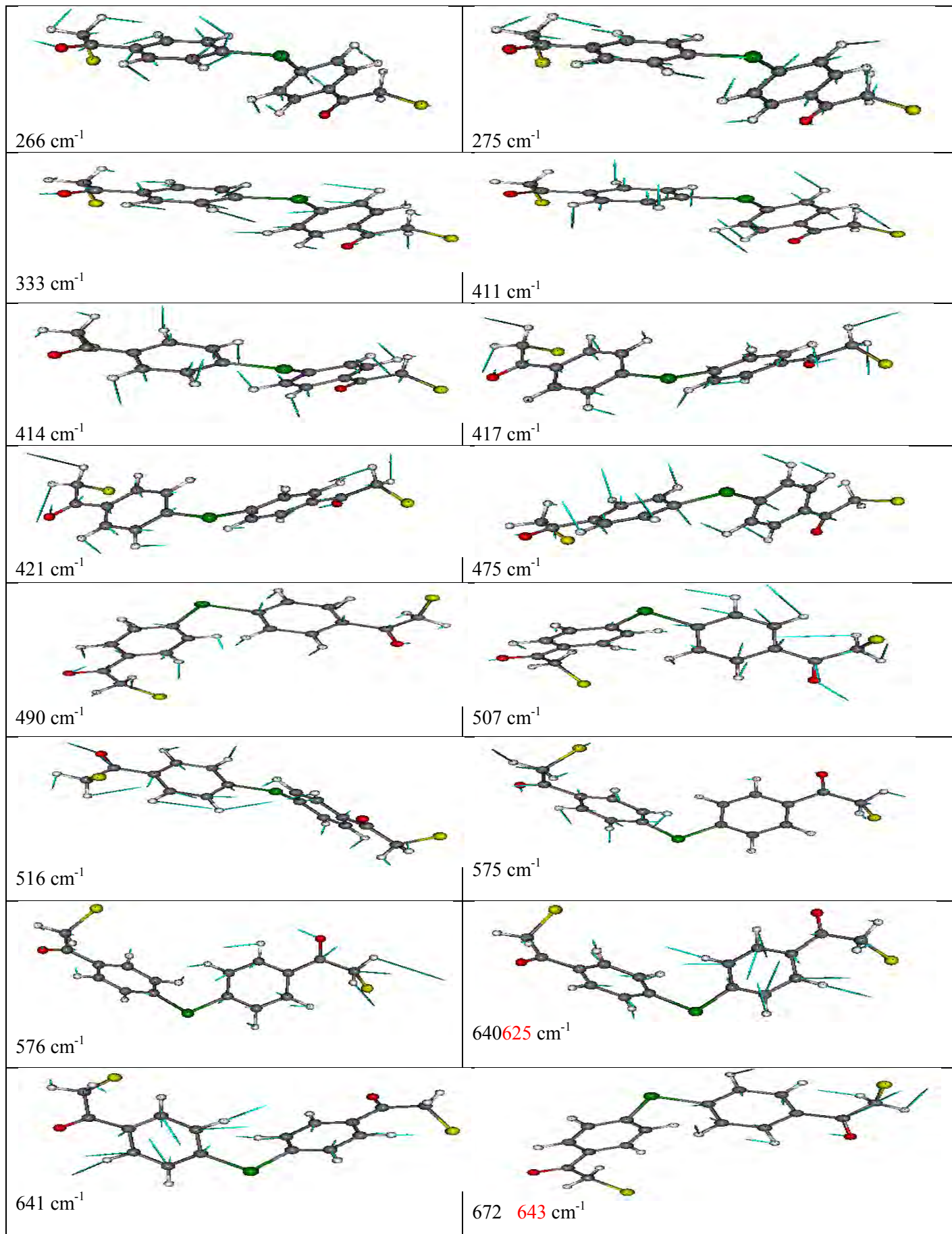


**Figure V- 7:** spectre infrarouge expérimental

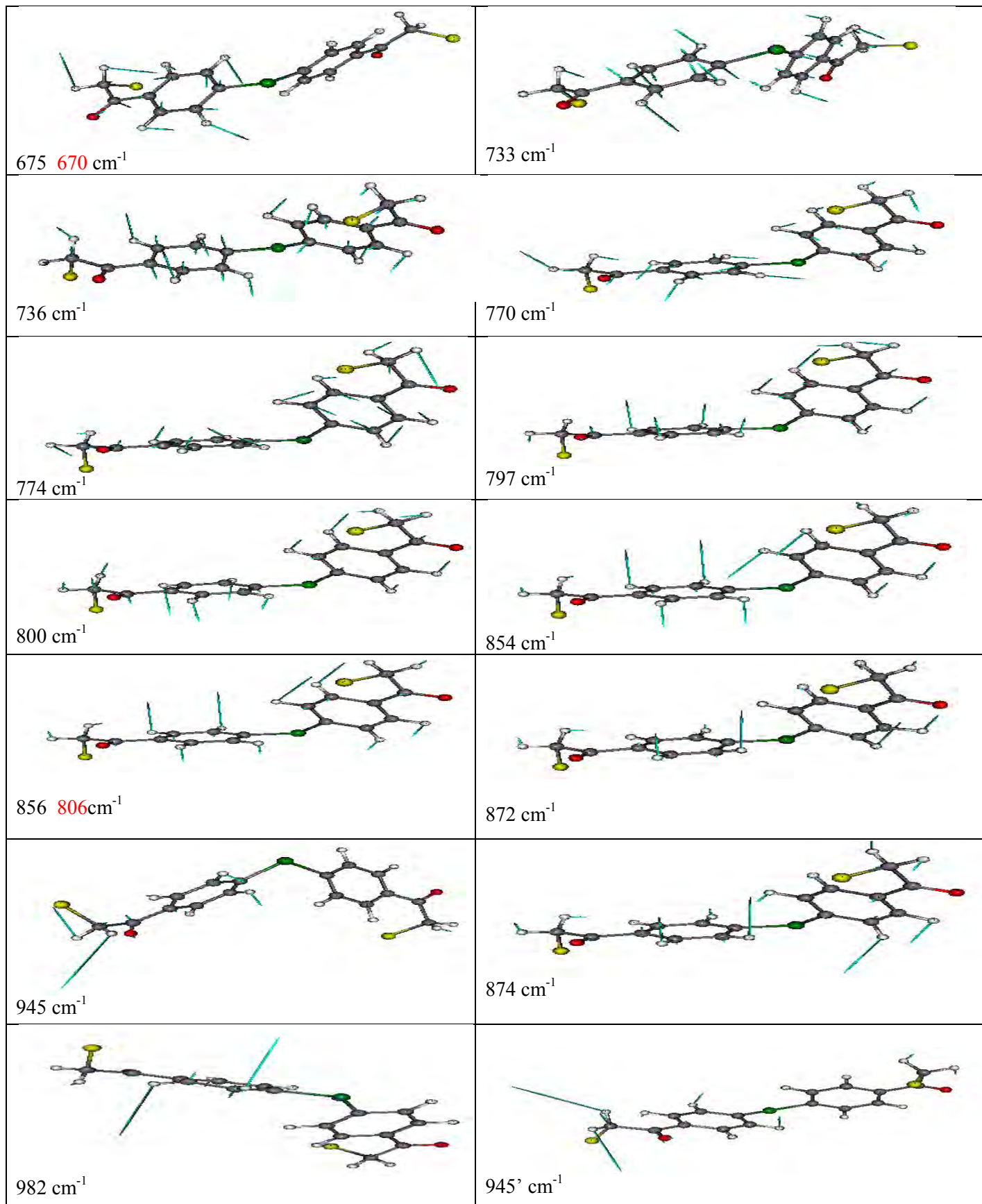
**Figure V- 8:** spectre infrarouge théorique

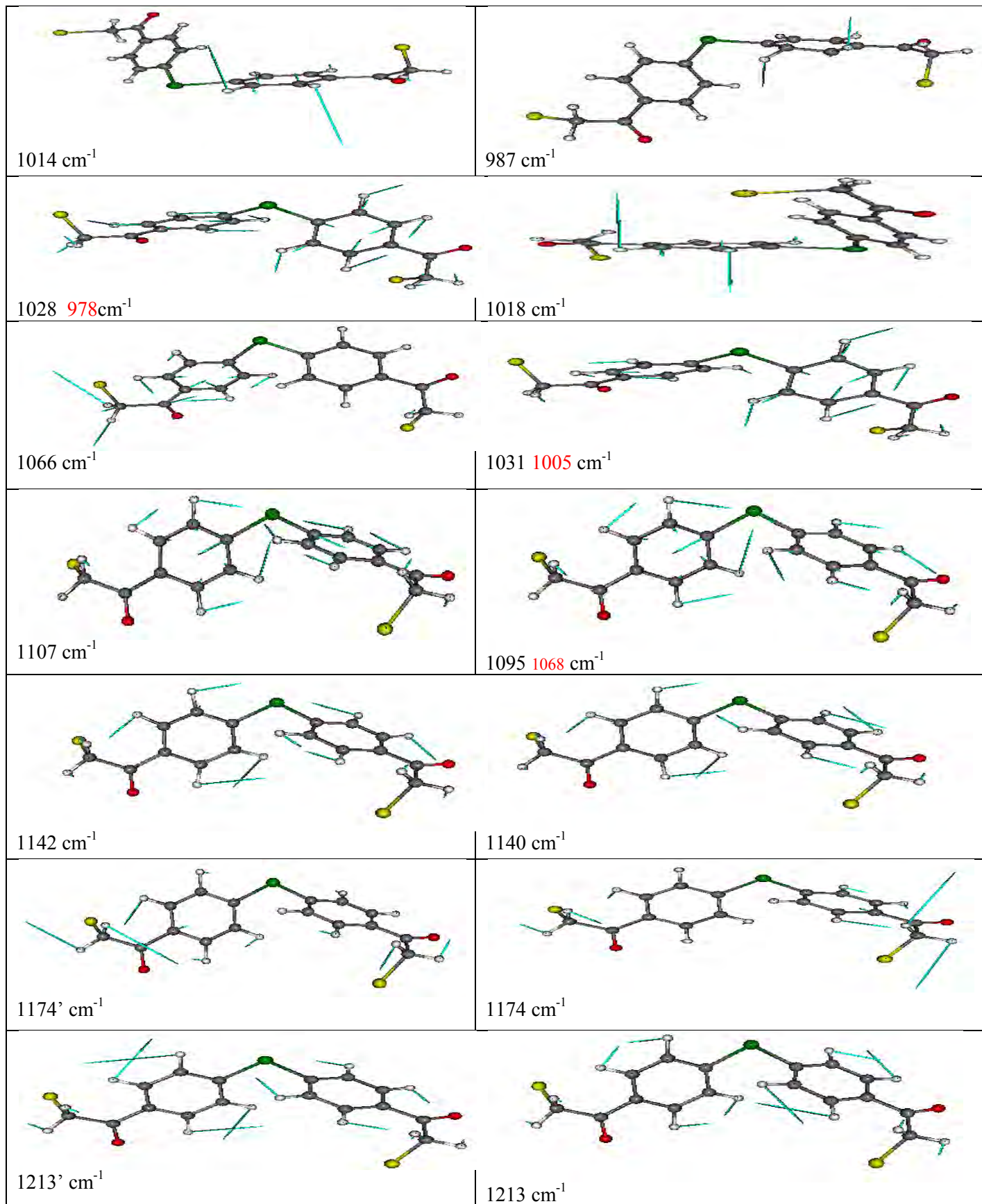
- Mouvements de vibrations du bis(4-chloroacetylphenyl) selenide



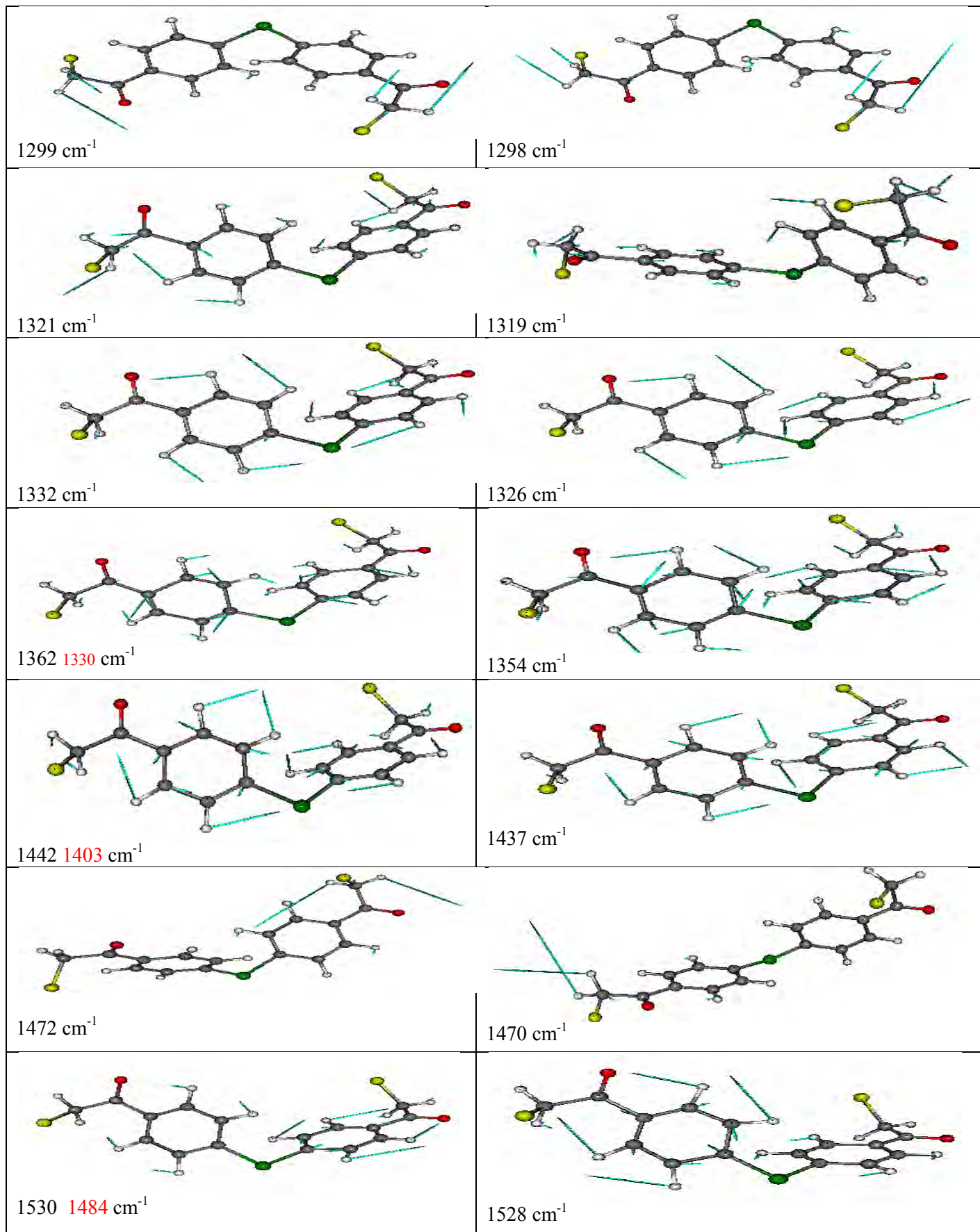


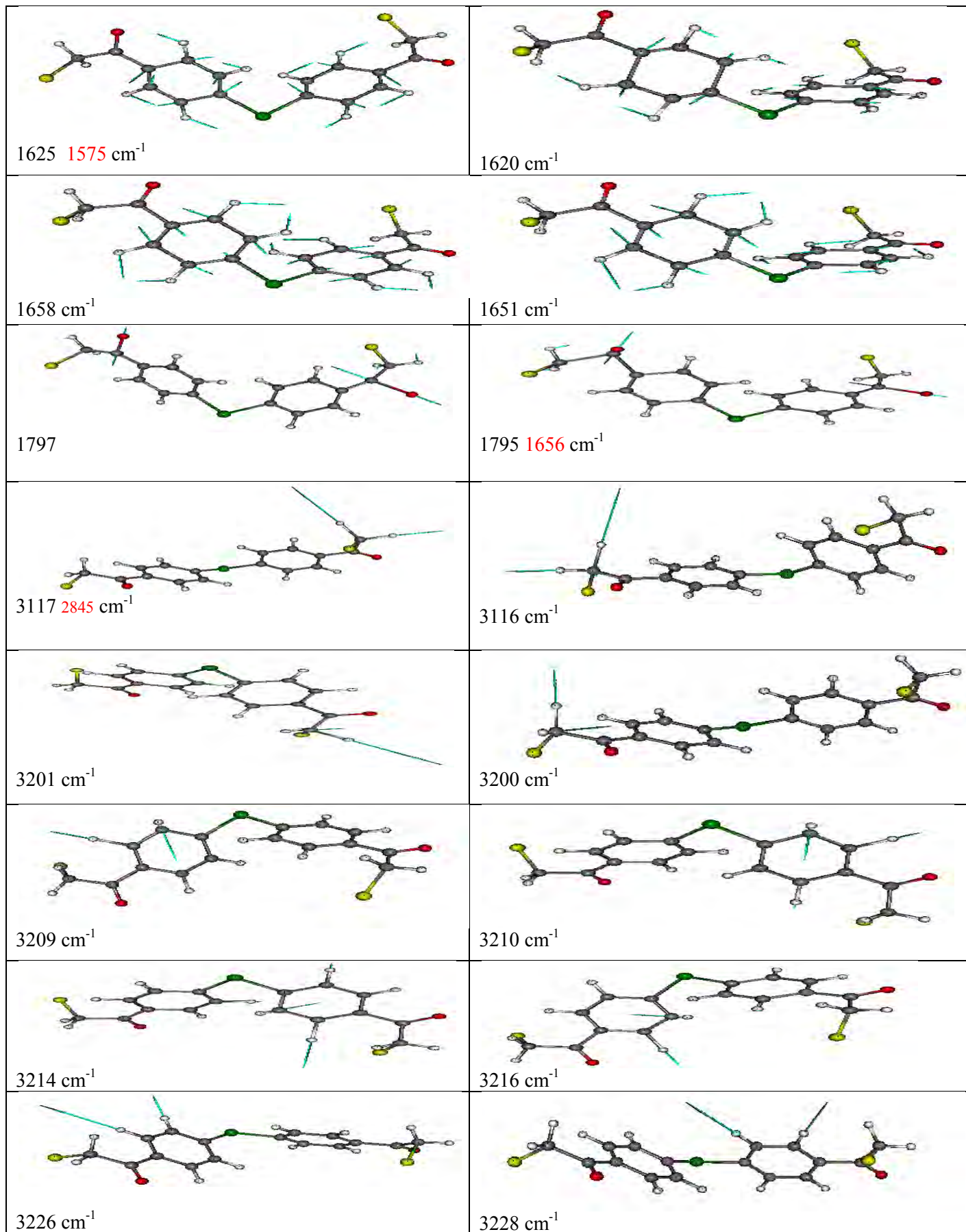














## V.7. Spectroscopie infrarouge et Modes internes de vibration calculés à partir de la DFT du chalcone

Dans le chapitre précédent (§.IV) il est trouvé à partir des calculs de la mécanique quantique (DFT) que la conformation du chalcone, proche à la symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-31G correspond à l'énergie de formation la plus faible. Dans la suite de notre travail, nous prenons en compte les résultats de calcul de la fonctionnelle **B3LYP/6-31G** dans notre comparaison avec les résultats expérimentaux infrarouge.

Parmi les **3n-6** modes de vibration de la molécule c'est-à-dire les **159** fréquences vibrationnelles de la molécule du chalcone (tableau V-3), **133** modes sont actifs dans IR et Raman, **15** sont actifs uniquement en Raman, **5** sont actifs uniquement en IR et les **6** autres ne sont pas actifs.

**Tableau V-3:** Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR du chalcone

N°	sym	(Exp.) IR	$\nu$ ( $m^{-1}$ ) <i>B3LYP/6-31G</i>	Intensités		Nature de vibrations
				IR	Raman	
1	A		<b>5.67</b>	0.0	4.5	Rock ring
2	A		<b>8.34</b>	0.3	5.6	w ring
3	A		<b>13.54</b>	0.1	4.1	w ring
4	A		<b>20.41</b>	0.0	4.5	w ring
5	A		<b>21.85</b>	0.0	0.1	w ring
6	A		<b>26.77</b>	0.0	4.4	w ring
7	A		<b>32.17</b>	32.1	7.2	w ring w c=o
8	A		<b>41.08</b>	1.6	6.4	w ring
9	A		<b>46.78</b>	0.5	3.6	w ring
10	A		<b>72.24</b>	3	6.8	w ring
11	A		<b>81.96</b>	2.2	5.6	w ring
12	A		<b>89.23</b>	1.4	3.2	w ring
13	A		<b>102.2</b>	1	0.4	Rock ring
14	A		<b>109</b>	1.7	1.3	w c=o
15	A		<b>114.4</b>	2	0.5	w c=o w c-H
16	A		<b>143.8</b>	4.5	6.3	w C-H
17	A		<b>148.4</b>	3.4	6.4	w C-H
18	A		<b>153.6</b>	5.6	3.2	w C-H
19	A		<b>160.5</b>	0.3	1.8	w C-H w ring
20	A		<b>189.7</b>	0.5	5.3	w C-H
21	A		<b>192.6</b>	1.6	8.9	w C-H
22	A		<b>235.1</b>	1.3	3.3	w ring
23	A		<b>251.1</b>	2.1	1.7	Rock ring Rok car-Cl
24	A		<b>259.9</b>	0.3	1.5	Rock ring Rok car-Cl
25	A		<b>262.1</b>	0.1	1.2	Rock ring Rok car-Cl
26	A		<b>265.5</b>	1.6	1.8	Rock ring

27	A		<b>268.3</b>	2.1	2.2	Rock ring
28	A		<b>274.7</b>	5.4	2.3	w ring
29	A		<b>315.9</b>	12.3	4.2	w ring
30	A		<b>348.1</b>	0.4	1.7	w ring w c-H
31	A		<b>351.0</b>	0.2	1	w ring w c=o
32	A		<b>371.3</b>	0.2	10.7	w ring
33	A		<b>376.8</b>	0.6	9	w ring
34	A		<b>427.1</b>	1.1	0.3	Tor ring
35	A		<b>427.3</b>	0.3	0.2	Tor ring
36	A		<b>432.1</b>	27.9	0.6	str sy car-Cl
37	A		<b>434.5</b>	28.9	2.9	str asy car-Cl
38	A		<b>451.6</b>	0.5	0.9	Tor ring
39	A		<b>456</b>	0.3	1.1	Tor ring
40	A		<b>461.9</b>	0.6	5.7	str sy car-se wc=o
41	A		<b>465.2</b>	1.4	5.6	str asy car-se wc=o
42	A		<b>496.1</b>	9.5	1.4	Tor ring
43	A		<b>516.3</b>	9.3	1.1	Tor ring
44	A		<b>516.9</b>	15.5	0.6	Tor ring
45	A		<b>525.2</b>	26.2	3.9	Tor ring
46	A		<b>579.7</b>	17.6	14.1	Tor ring
47	A		<b>583.2</b>	2.8	5.0	Tor ring B op c-H
48	A	<b>613 vw</b>	<b>650.4</b>	18.9	8.4	B ip ring
49	A	<b>647 w</b>	<b>651.2</b>	13.5	2.3	B ip ring
50	A		<b>663.6</b>	2.3	7.8	B ip ring
51	A		<b>664.2</b>	2.2	6.8	B ip ring
52	A		<b>666.2</b>	2.2	6.6	B ip ring
53	A	<b>666 s</b>	<b>666.7</b>	2.6	3.1	B ip ring wc=o
54	A		<b>692.2</b>	4.1	6.4	Tor ring wc=o
55	A		<b>693.3</b>	4.7	4.0	B ip ring
56	A		<b>708.7</b>	28	65.9	B ip ring
57	A	<b>713 w</b>	<b>709.3</b>	34.8	23.3	B ip ring
58	A	<b>746 vw</b>	<b>748.6</b>	4.7	0.4	Tor ring
59	A		<b>749.5</b>	7.3	1.1	Tor ring
60	A		<b>785.1</b>	27.5	4.0	B ip ring
61	A		<b>789.1</b>	4.5	13.9	B ip ring
62	A		<b>804.9</b>	3.6	24	tor ring
63	A	<b>812 vs</b>	<b>811.9</b>	1.7	5.9	B op C-H
64	A		<b>857.9</b>	0.6	4.2	B op C-H
65	A		<b>858.2</b>	1.8	4.3	B op C-H
66	A	<b>839 w</b>	<b>860.3</b>	70.2	1.3	B op C-H
67	A		<b>860.6</b>	64.8	3.1	B op C-H
68	A	<b>892 vw</b>	<b>872.0</b>	29.6	5.5	breathingring
69	A		<b>873.2</b>	0.1	4.5	breathingring
70	A		<b>902.3</b>	7.3	2.9	B op C-H
71	A		<b>905.8</b>	5	11.5	B op C-H
72	A		<b>907.7</b>	31.2	34.4	B op C-H
73	A		<b>912.7</b>	24	23.9	B op C-H
74	A		<b>939.6</b>	5.5	29.55	B op C-H
75	A	<b>952 vw</b>	<b>940.3</b>	7.8	21.2	B op C-H
76	A	<b>982 s</b>	<b>1000</b>	6.6	11	B op C-H
77	A	<b>1009 vs</b>	<b>1000.2</b>	6.5	9.1	B op C-H
78	A		<b>1001.7</b>	0.1	0.5	B op C-H

79	A		<b>1001.9</b>	0.3	0.7	B op C-H
80	A		<b>1041.2</b>	55.4	50.8	B op C-H
81	A	<b>1029 s</b>	<b>1042.1</b>	65.9	32.4	B op C-H
82	A		<b>1045.4</b>	31.7	8.7	B ip ring
83	A		<b>1045.7</b>	42.6	18.3	B ip ring
84	A		<b>1052.6</b>	10.1	15.3	B op C-H
85	A		<b>1055.1</b>	2.3	3.5	B op C-H
86	A	<b>1066 vw</b>	<b>1057.1</b>	63.1	3.7	str asy car-se Bip ring
87	A		<b>1061.4</b>	14.1	1.3	Str ring
88	A		<b>1071.1</b>	0.2	3.1	B op c-H
89	A		<b>1077.1</b>	0.5	7.9	B op c-H
90	A	<b>1092 s</b>	<b>1100.2</b>	55.7	116.8	breathingring
91	A		<b>1104.1</b>	109.3	424.9	breathingring
92	A		<b>1110.8</b>	71.6	35.9	breathingring
93	A		<b>1112.4</b>	41.6	13.3	breathingring
94	A		<b>1124.4</b>	39.2	25.1	B ip C-H
95	A		<b>1132.5</b>	19.7	6.1	B ip C-H
96	A		<b>1154.1</b>	2.4	1.7	B ip C-H
97	A		<b>1155</b>	5.7	0.5	B ip C-H
98	A		<b>1157.3</b>	3.5	6.1	B ip C-H
99	A	<b>1179 vw</b>	<b>1157.5</b>	3.9	5.6	B ip C-H
100	A	<b>1215 s</b>	<b>1237</b>	28.7	139.9	B ip C-H
101	A		<b>1237.5</b>	26.9	194.4	B ip C-H
102	A		<b>1239.6</b>	11	15.8	B ip C-H
103	A		<b>1240.7</b>	22.2	76.7	B ip C-H
104	A	<b>1279 vw</b>	<b>1260.7</b>	45.2	219.9	B ip C-H
105	A		<b>1261.2</b>	42.5	283.7	B ip C-H Str C- C
106	A	<b>1295 vw</b>	<b>1306.1</b>	129.5	164.2	B ip C-H Str C- C
107	A	<b>1312 vw</b>	<b>1307.2</b>	76.3	529.6	B ip C-H Str C- C
108	A	<b>1332 s</b>	<b>1337.7</b>	284.1	265.2	B ip C-H Str C- C
109	A		<b>1339</b>	251.3	215.1	B ip C-H Str C- C
110	A		<b>1357.8</b>	3.1	20	B ip C-H Str ring
111	A		<b>1358.8</b>	2.8	25.9	B ip C-H Str ring
112	A		<b>1365</b>	9.8	8.2	B ip C-H Str ring
113	A		<b>1365.2</b>	12.2	2.4	B ip C-H Str ring
114	A		<b>1366.4</b>	8.8	27.8	B ip C-H Str ring
115	A		<b>1367</b>	8.4	37.1	B ip C-H Str ring
116	A		<b>1368.6</b>	3.5	1.3	B ip C-H
117	A		<b>1369.4</b>	3.6	2.2	B ip C-H
118	A	<b>1405 s</b>	<b>1398.2</b>	17.5	35.3	B ip C-H
119	A		<b>1398.4</b>	13.5	26.8	Str ring B ip C-H
120	A		<b>1443</b>	31.6	22	Str ring B ip C-H
121	A		<b>1444.2</b>	12.9	9.2	Str ring B ip C-H
122	A		<b>1458.2</b>	48.2	40.3	Str ring B ip C-H
123	A	<b>1488 s</b>	<b>1458.7</b>	45.5	46.9	Str ring B ip C-H
124	A		<b>1545.4</b>	2.5	11.5	Str ring B ip C-H
125	A		<b>1548.6</b>	25.1	6.5	Str ring B ip C-H
126	A		<b>1549</b>	38.9	32.5	Str ring B ip C-H
127	A	<b>1565 w</b>	<b>1549.6</b>	67.2	58.3	Str ring B ip C-H
128	A		<b>1605.9</b>	62.5	362.3	Str sy C=0 Str ring
129	A	<b>1598 vs</b>	<b>1607.1</b>	77.5	157.7	Str asy C=0 Str ring
130	A		<b>1622.6</b>	13	37.9	Str ring

131	A		<b>1622.8</b>	8.3	28	Str ring
132	A		<b>1635.7</b>	105	531.7	Str asy C=0 Str ring
133	A	<b>1655 s</b>	<b>1636.5</b>	193.3	1443.1	Str sy C=0 Str ring
134	A		<b>1645.6</b>	126.2	1149.5	Str ring
135	A		<b>1646.9</b>	51.1	814.7	Str ring
136	A		<b>1650.7</b>	8.2	365.3	Str ring
137	A		<b>1653.9</b>	15.5	431.1	Str ring
138	A		<b>1693.9</b>	124.7	1656	w C-H
139	A		<b>1694.3</b>	137.8	2258.6	w C-H
140	A		<b>3182.3</b>	6.1	68.2	Str C-H
141	A		<b>3184.1</b>	5.4	52.4	Str C-H
142	A		<b>3199.4</b>	16.3	66.6	Str C-H
143	A		<b>3200.1</b>	13.5	56	Str C-H
144	A		<b>3203.5</b>	16.2	34	Str C-H
145	A		<b>3204.7</b>	12.4	43.5	Str C-H
146	A		<b>3215.6</b>	2.8	37.6	Str C-H
147	A		<b>3216.9</b>	2.6	28.7	Str C-H
148	A		<b>3220</b>	1.2	60.9	Str C-H
149	A		<b>3221</b>	2	34.1	Str C-H
150	A		<b>3221.4</b>	4.5	29.4	Str C-H
151	A		<b>3221.7</b>	3.7	25.3	Str C-H
152	A		<b>3232.5</b>	6.6	42.8	Str C-H
153	A		<b>3233.8</b>	11.9	34.7	Str C-H
154	A		<b>3237.8</b>	0.6	84.5	Str C-H
155	A		<b>3238.2</b>	3.1	267.6	Str C-H
156	A		<b>3242.91</b>	3.3	42.2	Str C-H
157	A		<b>3242.92</b>	4.1	78.1	Str C-H
158	A		<b>3245.1</b>	2	173	Str C-H
159	A		<b>3245.3</b>	2.1	192	Str C-H

**VS** et **S** pour les intensités fortes et très fortes, **W** et **VW** pour les intensités faibles et très faibles.

## V.7. 1. Attribution des modes de vibrations du Chalcone

### V.7. 1. 1. Vibrations de liaison C-H

- **Str Car-H (étirement « stretching » des liaisons C-H)**: les vibrations d'élongation C-H sont comprises entre 3182 et 3245  $\text{cm}^{-1}$  (n° 140 et 159) pour la fonctionnelle [B3LYP], ces modes ne sont pas observés expérimentalement dans le spectre IR.

#### - **Bip Car-H (pliage de liaison Car-H dans le plan du cycle)**

Les raies observées à 1179 vw, 1215 s, 1279 vw, 1295 vw, 1312 vw, 1332s, 1405 s, 1488 s et 1565 w  $\text{cm}^{-1}$  en IR sont attribuées aux modes de pliage des liaisons C-H dans le plan du cycle aromatique « Bip Car-H », ces fréquences sont calculées à 1157, 1237, 1260.7, 1306, 1307, 1337, 1398, 1458 et 1549  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP].

#### - **Bop Car-H (pliage de liaison Car-H hors du plan du cycle)**

Les raies situées à 812 vs, 839 w, 952 vw, 982 s, 1009 vs, 1029 s  $\text{cm}^{-1}$  en IR, sont attribuées aux modes de pliage des liaisons Car-H hors du plan du cycle benzénique « *Bop Car-H* ». Ces modes correspondent aux fréquences calculées à 811, 860, 940, 1000, 1000, 1042  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP], il y a un bon accord avec la littérature (paragraphe §.V).

### V.7. 1. 2. Vibrations du Cycle benzénique

- ***Str ring*** : Les raies observées à 1488 s, 1565 w, 1598 vs, 1655 s  $\text{cm}^{-1}$  en IR, sont attribuées aux modes d'étirement de cycle benzénique.

- ***Bip ring*** : Les modes de pliage dans le plan de cycle benzénique, calculés à 650, 651, 666, 709  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP], correspondent aux raies expérimentales 613 vw, 647 w, 666 s, 713 w  $\text{cm}^{-1}$  en IR.

- ***Tor ring*** ou ***Bop ring*** : La bande située à 746 vw  $\text{cm}^{-1}$  en IR calculée à 748.6  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP], est attribuée aux modes de pliage hors du plan (*torsion du cycle aromatique*).

- ***Breathing ring*** : La bande observée à 1092 s  $\text{cm}^{-1}$  en IR attribuée aux modes de respiration du cycle aromatique « *breathing ring* » est calculée à 1100  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP].

### V.7. 1. 3. Vibrations de liaison C=O

- Le mode d'étirement symétrique ***Str sy C=O***, est observé à 1655 s  $\text{cm}^{-1}$  en IR, avec une grande intensité et correspond à 1636  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP].

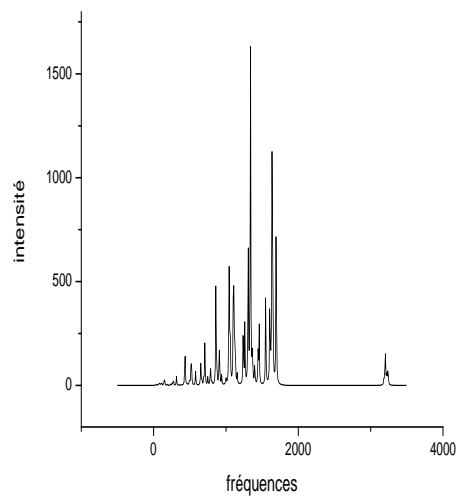
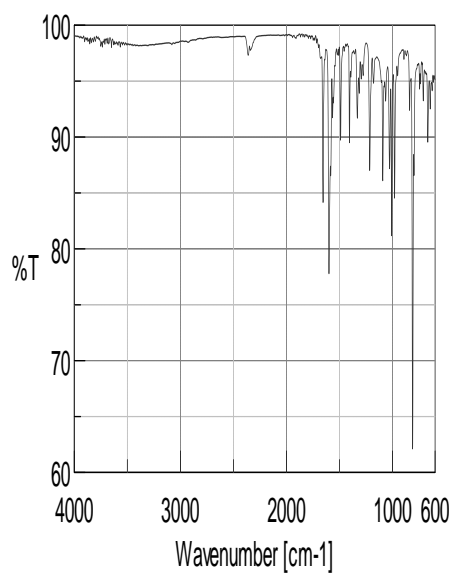
- La raie d'étirement asymétrique ***Str asy C=O***, est située à 1598 vs  $\text{cm}^{-1}$  en IR, avec une grande intensité ; elle est calculée à 1607  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP].

### V.7. 1. 4. Vibrations de liaison Car-Se

- Les calculs de la DFT montrent que les fréquences d'étirement symétrique « *str sy Car-Se* » et antisymétrique « *str asy car-se* » de la liaison Car-Se correspondent respectivement à 461 et 465  $\text{cm}^{-1}$ . Ces fréquences ne sont pas observées dans le spectre infrarouge expérimentales.

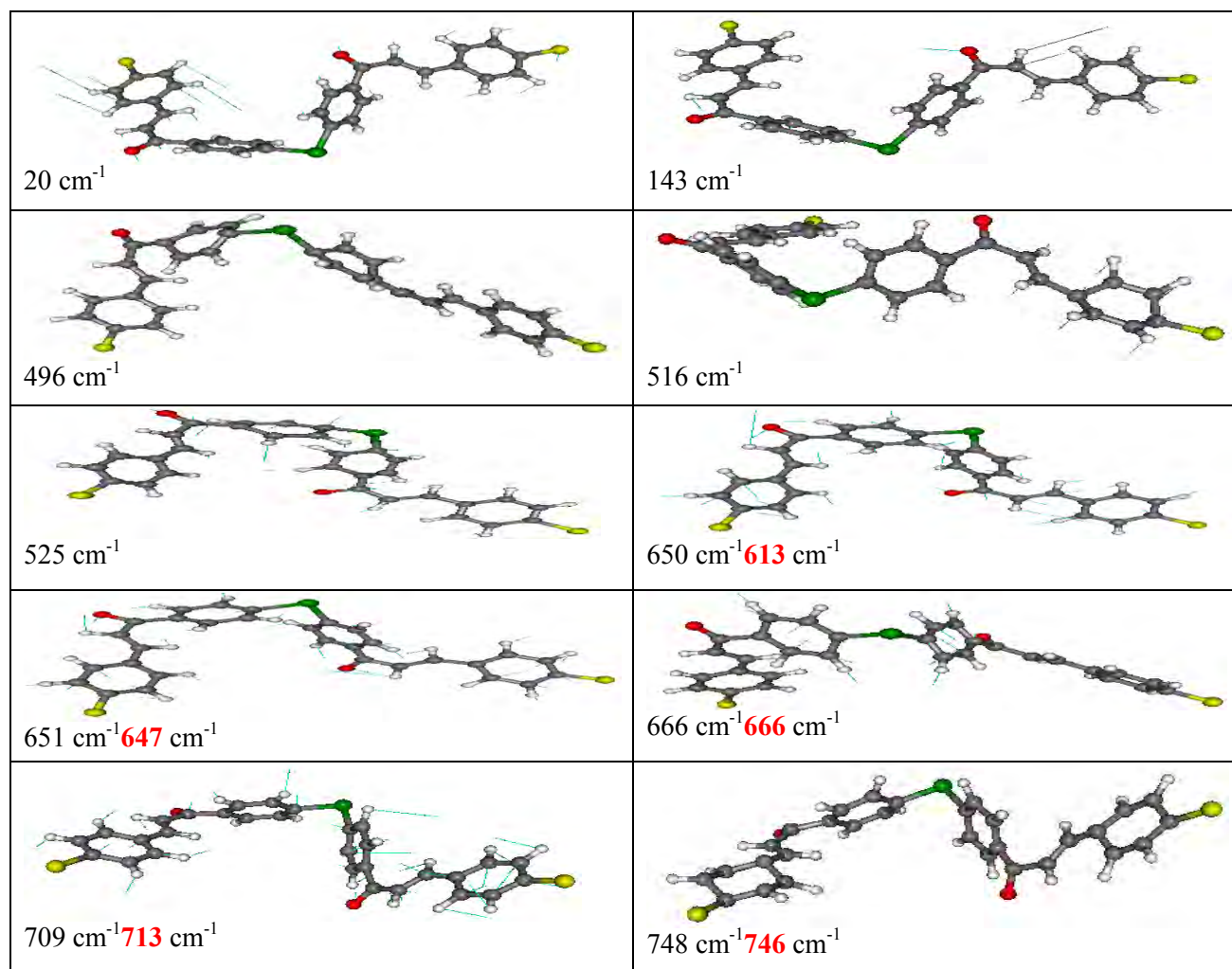
### V.7. 1. 5. Vibrations de liaison Car-Cl

- Les fréquences d'étirement symétrique « *str sy Car-Cl* » et antisymétrique « *str asy Car-Cl* » de la liaison Car-Cl correspondent respectivement à 432 et 434  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP].

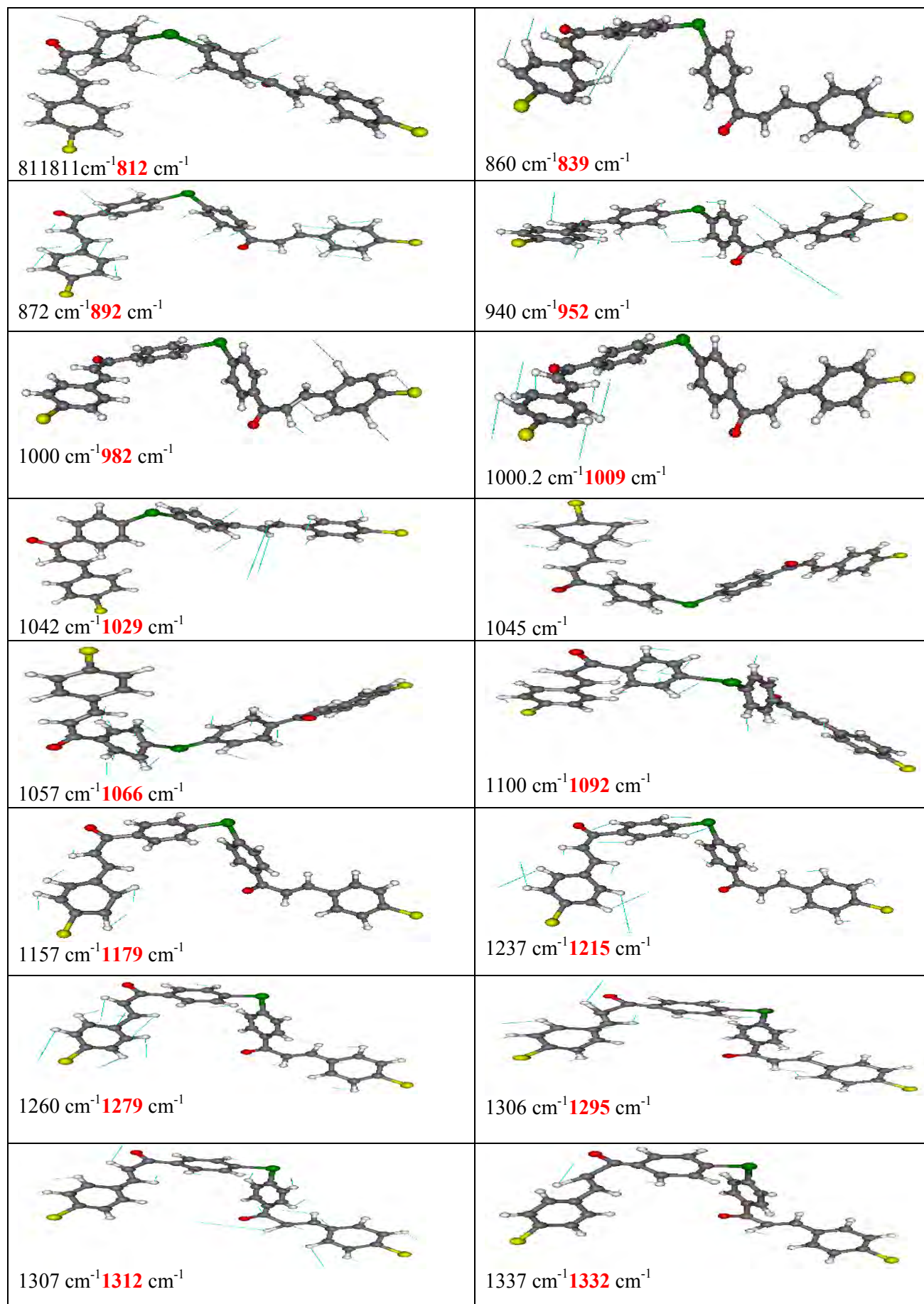


**Figure V-9:** spectre infrarouge expérimental **Figure V-10:** spectre infrarouge théorique

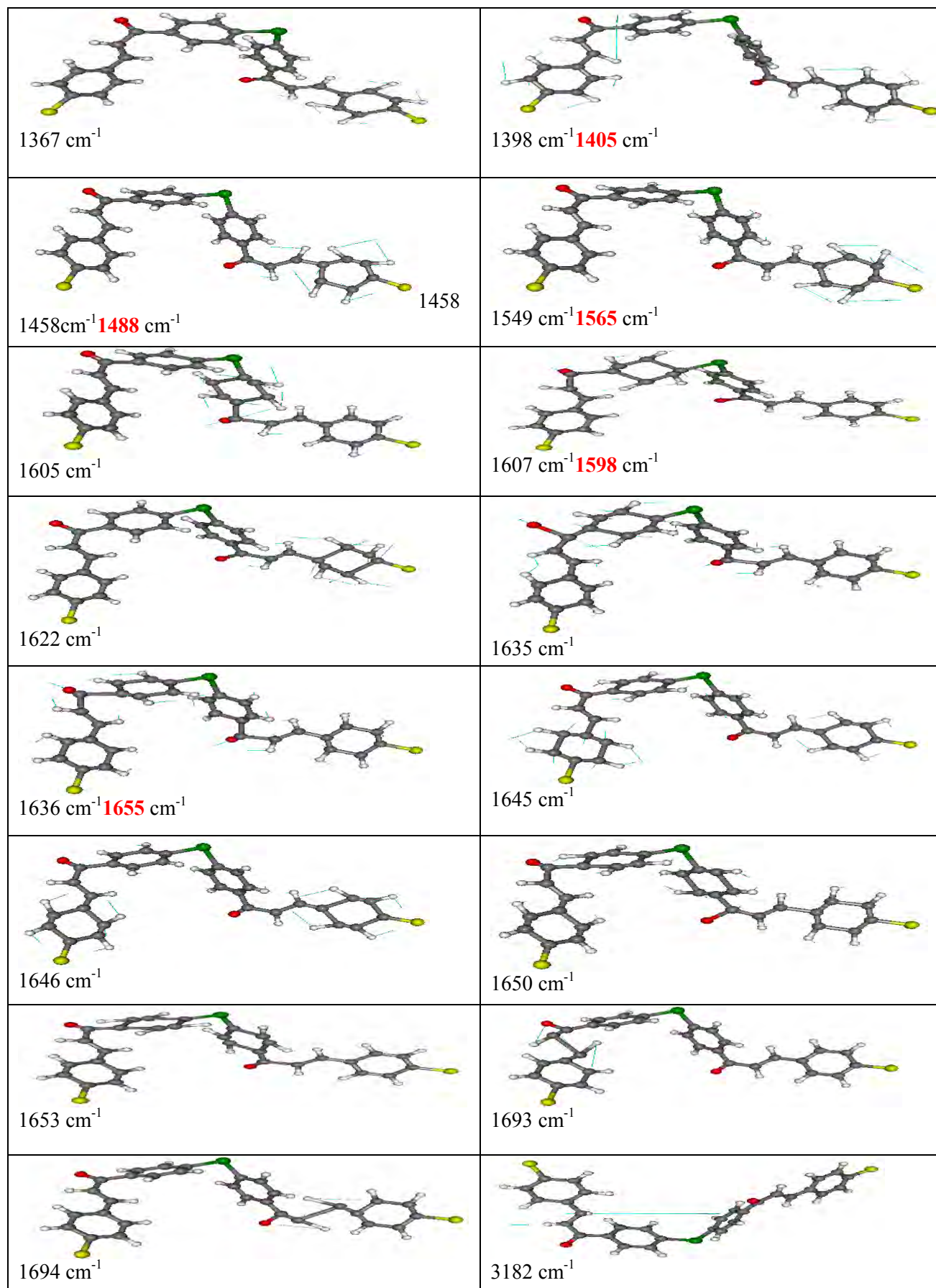
- Représentations de quelques mouvements de vibrations du chalcone

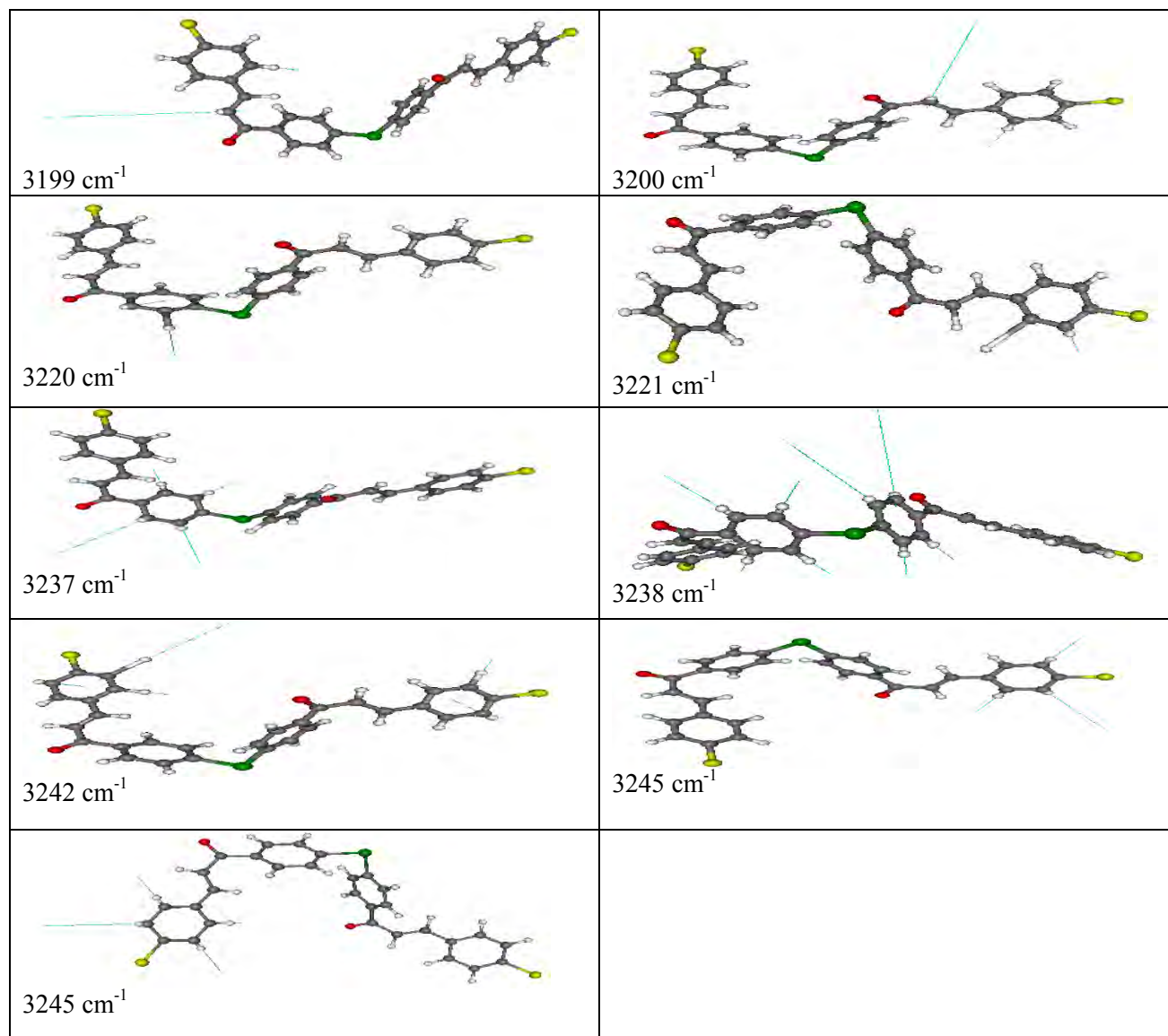












## V.8. Spectroscopie infrarouge et Raman et modes internes de vibration calculés à partir de la DFT avec B3LYP [6-311G(d)] du 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>

Dans l'étude des modes de vibrations de la molécule 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde, il est présenté les calculs de fréquences avec la chaîne du programme Gaussian 03 en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-311G(d).

Dans le chapitre précédent (§.IV) il est trouvé à partir des calculs de la mécanique quantique (DFT) que la conformation du 2, 4, 5-trimethoxybenzaldehyde, proche à la symétrie *C<sub>s</sub>* obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-311G(d) correspond à l'énergie de formation la plus faible. Dans la suite de notre travail, nous prenons en compte les résultats de calcul de la fonctionnelle **B3LYP [6-311G(d)]** dans notre comparaison avec les résultats expérimentaux infrarouge et Raman.

Parmi les **3n-6** modes de vibration de la molécule c'est-à-dire les **72** fréquences vibrationnelles de la molécule de 2, 4, 5-trimethoxybenzaldehyde, **57** modes sont actifs dans IR et Raman, **4** sont actifs uniquement en Raman, **7** sont actifs uniquement en IR, les **4** autres ne sont pas actifs (**tableau V-4**).

Les spectres de vibrations de nos composés s'étalent entre 50 et 3500 cm<sup>-1</sup>. En dessous de 200 cm<sup>-1</sup>, dans cette région il faut être prudent pour ne pas confondre entre modes de réseau et modes internes.

### V.8.1. Attribution des modes de Vibrations du 2, 4, 5-trimethoxybenzaldehyde

#### V.8.1.1. Vibrations de liaison Car-H

**-Str Car-H (étirement « stretching » des liaisons Car-H):** Les modes d'étirement des liaisons Car-H calculés à 3077 et 3084 cm<sup>-1</sup> (n° 71 et 72) pour [B3LYP], apparaissent dans le spectre (IR) expérimentale comme des raies très faibles situées à **3013w** cm<sup>-1</sup>.

**- Bip Car-H (pliage de liaison Car-H dans le plan du cycle) :** des raies très intenses observées à **1027vs**, **1126vs** et **1215vs** cm<sup>-1</sup> en IR sont attribuées aux modes de pliage des liaisons Car-H dans le plan du cycle aromatique. Ces fréquences sont calculées à 1072, 1157, 1245 cm<sup>-1</sup> pour [B3LYP].

**-Bop Car-H (pliage de liaison Car-H hors du plan du cycle) :** Les raies expérimentales situées à **703w** cm<sup>-1</sup> en Raman, et à **861s**, **817s**, **707s** cm<sup>-1</sup> en IR, sont attribuées aux modes de pliage des liaisons Car-H hors du plan du cycle benzénique. Ces modes correspondent aux fréquences calculées entre 672 et 885 cm<sup>-1</sup> par la DFT.

### V.8.1.2. Vibrations du Cycle benzénique

-**Str. ring** : Les raies intenses expérimentales situées à 1358s, 1292s et 1270s  $\text{cm}^{-1}$  en IR, sont attribuées aux modes d'étirement de cycle benzénique, les calculs de ces fréquences en utilisant la DFT sont respectivement 1391, 1309, 1282  $\text{cm}^{-1}$ .

-**Bip ring**: Les modes de pliage dans le plan de cycle benzénique, calculés à 615, 590  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP], correspondent aux raies intenses expérimentales détectées à 640s, 573s  $\text{cm}^{-1}$ .

- **Tor ring** ou **Bop ring**: Les mouvements de torsion ou de pliage hors du plan de cycle benzénique, calculés à 387, 693  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP], sont observés à 370w et 703w  $\text{cm}^{-1}$  en Raman.

-**Breathing ring (respiration du cycle)**: La bande observée à 760w  $\text{cm}^{-1}$  en Raman est attribuée aux modes de respiration du cycle aromatique, elle est calculée à 752  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP].

### V.8.1.3. Vibrations de liaison C=O:

-**Str C=O**: Le mode d'étirement symétrique, est observé avec une grande intensité à 1657  $\text{cm}^{-1}$  en Raman et à 1656vs  $\text{cm}^{-1}$  en IR et correspond à 1697  $\text{cm}^{-1}$  calculé par [B3LYP].

### V.8.1.4. Vibrations de groupement méthyle CH<sub>3</sub>

- **asym Str meth**: Les modes d'étirement asymétriques du groupement méthyle sont calculés entre 2945 et 3019  $\text{cm}^{-1}$  et ne sont pas détectés expérimentalement.

- **sym Str meth**: Les modes d'étirement symétriques du groupement méthyle sont calculés entre 2888 et 2910  $\text{cm}^{-1}$  [B3LYP].

- **rock meth**: Les raies expérimentales situées à 1126vs et 1215vs  $\text{cm}^{-1}$  en IR, sont attribuées aux modes de balancement de la liaison C-H du groupement CH<sub>3</sub>. Ces fréquences sont calculées dans l'intervalle [1120, 1205  $\text{cm}^{-1}$ ].

- **Sciss CH<sub>3</sub>**: Les modes de cisaillement du groupement méthyle calculés dans la plage 1461-1496  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP] apparaissent expérimentales comme une bande intense située à 1523s  $\text{cm}^{-1}$  en IR.

- **inbrella meth**: Les modes de mouvements parapluie du groupement méthyle calculés dans la gamme 1391-1461  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP] apparaissent dans le spectre expérimentale (IR) comme des bandes intenses situées à 1358s, 1413s et 1435s  $\text{cm}^{-1}$ .

- **Tor meth**: Dans notre cas, les modes de torsion des méthyles sont calculés dans l'intervalle [56, 269] pour [B3LYP]. Il est observé expérimentalement uniquement une raie à 51vs  $\text{cm}^{-1}$  en Raman. Des mesures de diffusion inélastique des neutrons (INS) permettent l'observation des raies calculées dans cette gamme de fréquence.

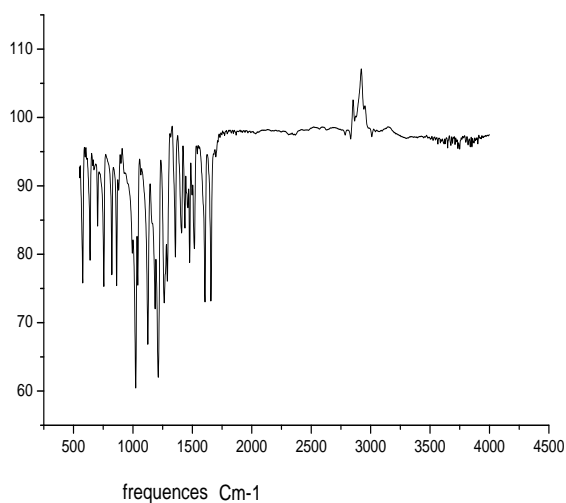


Figure V-11:spectre infrarouge expérimental

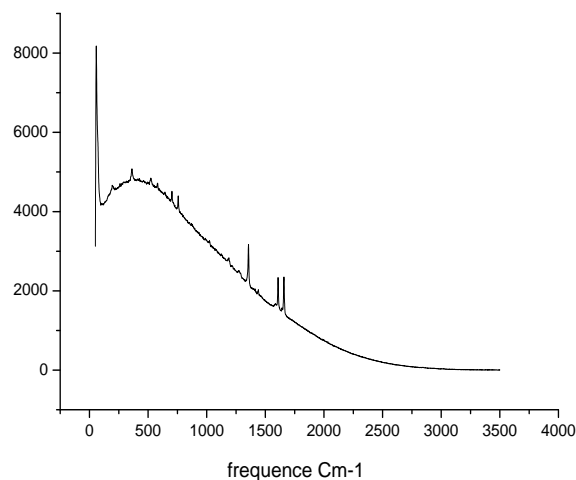


Figure V-13:spectre Raman expérimental

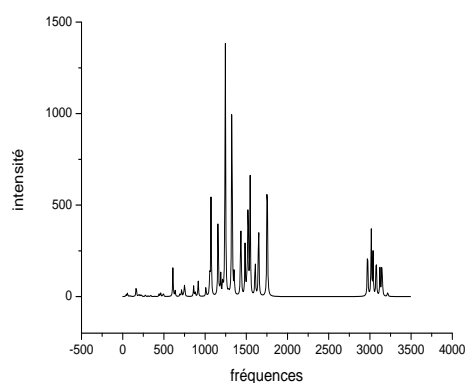


Figure V- 12:spectre infrarouge théorique

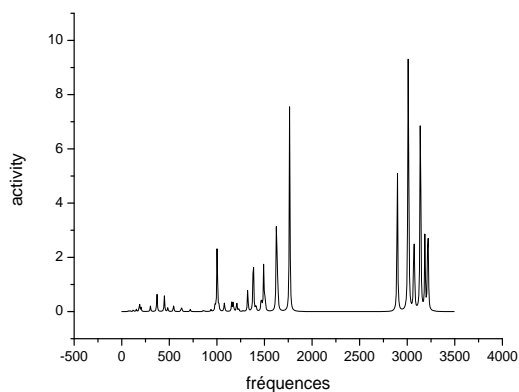


Figure V- 14:spectre Raman théorique

Tableau V-4 : Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde (symétrie A)

N°	EXP IR (cm <sup>-1</sup> )	EXP Ram (cm <sup>-1</sup> )	B3LYP [6-311G(d)] ν(cm <sup>-1</sup> )				Nature de vibrations
			UNSCAL	SCAL	IIR	IRAM	
1		51vs	40	38	3.07	1.12	rok meth
2			58	56	6.74	0.24	Tor meth
3			83	80	0.96	0.22	Tor meth W C=O
4			97	94	0.99	0.26	W meth W ring
5			144	139	0.30	0.93	Tor meth
6			162	156	6.76	1.45	Tor meth W C=O
7			164	158	12.5	0.97	Tor meth W C=O
8			190	184	1.21	1.10	Tor meth
9			200	193	4.0	2.64	Tor meth
10			218	211	2.10	1.03	Tor meth

11			229	221	2.63	2.21	Tor meth
12			275	266	2.67	0.33	Tor meth
13			278	269	0.45	0.71	Tor meth
14			308	298	1.12	3.32	rok meth W C=O
15			340	329	2.57	5.78	W meth Tor ring
16		370w	387	374	0.50	7.84	W meth Tor ring W C=O
17			441	426	4.13	0.69	Tor ring Tor ring
18			460	445	7.23	0.70	Tor ring W meth
19			487	471	2.55	2.79	Bop C-H Tor ring W meth
20			494	478	4.60	2.21	Bop C-H Tor ring
21	573s		610	590	46.0	7.0	Bip ring W meth
22	640s		636	615	9.05	1.82	Bip ring
23			695	672	4.63	0.90	Bop C-H Tor ring
24	707s	703w	716	693	12.5	0.98	Bop C-H Tor ring
25			740	716	5.34	0.62	Bop C-H Tor ring
26	751s	760w	752	728	24.2	25.1	breathing ring
27	817s		860	832	17.2	1.24	Bop C-H
28			880	852	8.53	2.85	Bop C-H Bip ring
29	861s		915	885	27.2	1.07	Bop C-H
30			1010	977	16.3	6.32	Bip C-H str O-C Bip ring
31			1028	995	0.24	2.81	W C-H ald
32			1055	1021	35.1	1.03	str O-C Bip C-H
33	1027vs		1072	1037	163	0.38	str O-C Bip C-H
34	1126vs		1157	1120	152	6.79	Bip C-H rok meth
35			1175	1137	4.63	5.61	rok meth
36			1183	1145	0.86	2.49	rok meth
37			1183	1145	0.78	3.85	rok meth
38			1189	1151	33.1	3.86	Bip C-H rok meth
39			1213	1174	25	4.67	Bip C-H rok meth
40			1225	1186	0.93	5.04	rok meth
41			1241	1201	67.2	8.70	Bip C-H rok meth
42	1215vs		1245	1205	379	1.12	Bip C-H rok meth
43			1284	1243	6.15	2.50	Bip C-H
44	1270s		1325	1282	387	44.3	Str ring str O-C rok C-H ald
45	1292s		1352	1309	38.8	63	Str ring rok C-H ald inbrella meth
46		1353s	1430	1384	69.4	3.81	rok C-H ald
47	1358s		1437	1391	84.6	4.40	inbrella meth Str ring rokC-H ald
48	1413s		1484	1436	79.7	6.24	inbrella meth Bip C-H
49	1435s		1496	1448	5.21	11.6	inbrella meth
50	1480s		1504	1461	11	18	scis myth
51			1509	1461	4.79	3.82	inbrella meth Str ring
52			1510	1461	8.84	17.3	scis myth
53			1513	1464	9.42	19	scis myth
54			1521	1472	134	8.62	scis myth
55			1523	1474	38.2	9.84	scis myth
56			1526	1477	18.5	11.2	scis myth
57	1523s		1546	1496	187	1.57	scis myth Str ring
58			1607	1555	71.4	57.2	inbrella meth
59	1612vs	1613s	1649	1596	150	143	Str ring inbrella meth Str C= 0



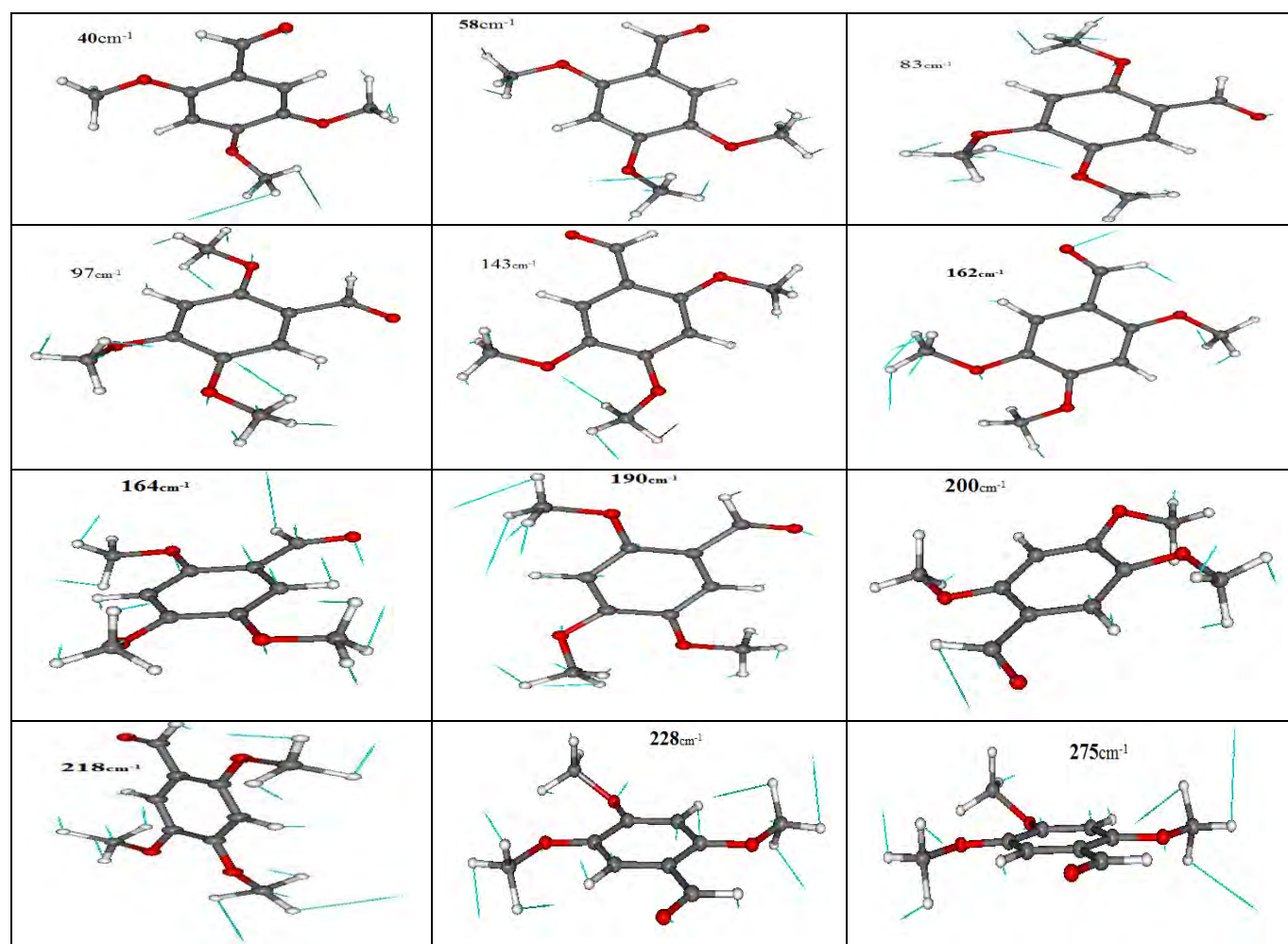
60	1656vs	1657s	1753	1697	274	128	Str C=O	rok C-H ald	Str ring
61	2847w		2971	2846	100	147	Str C-H	aldehyd	
62			3015	2888	96.6	22.3	Str sy C-H	myth	
63			3016	2889	13.5	233	Str sy C-H	myth	
64			3038	2910	67.9	127	Str sy C-H	myth	
65			3075	2945	38.5	56.6	Str asy C-H	myth	
66			3077	2947	45.1	60.1	Str asy C-H	myth	
67			3121	2989	43.3	109	Str asy C-H	myth	
68			3142	3010	27.5	116	Str asy C-H	myth	
69	3013w		3146	3013	23.8	123	Str asy C-H	myth	
70			3152	3019	19.8	79.6	Str asy C-H	myth	
71			3212	3077	4.87	33.5	Str C-H	ring	
72			3220	3084	3.40	85.5	Str C-H	ring	

**VS** et **S** pour les intensités fortes et très fortes, **W** pour les intensités faibles.

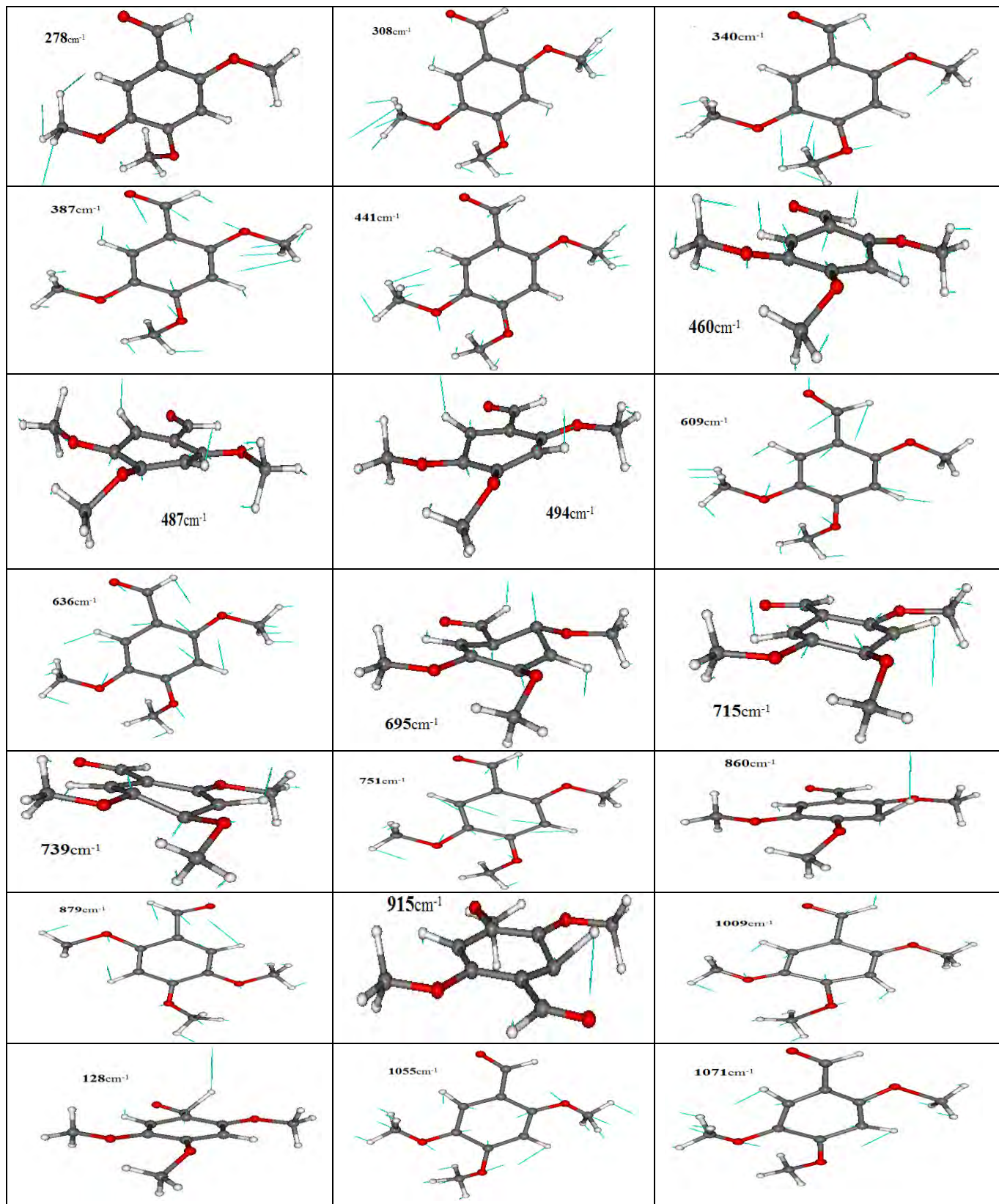
**Unscal**: les valeurs de fréquences calculées

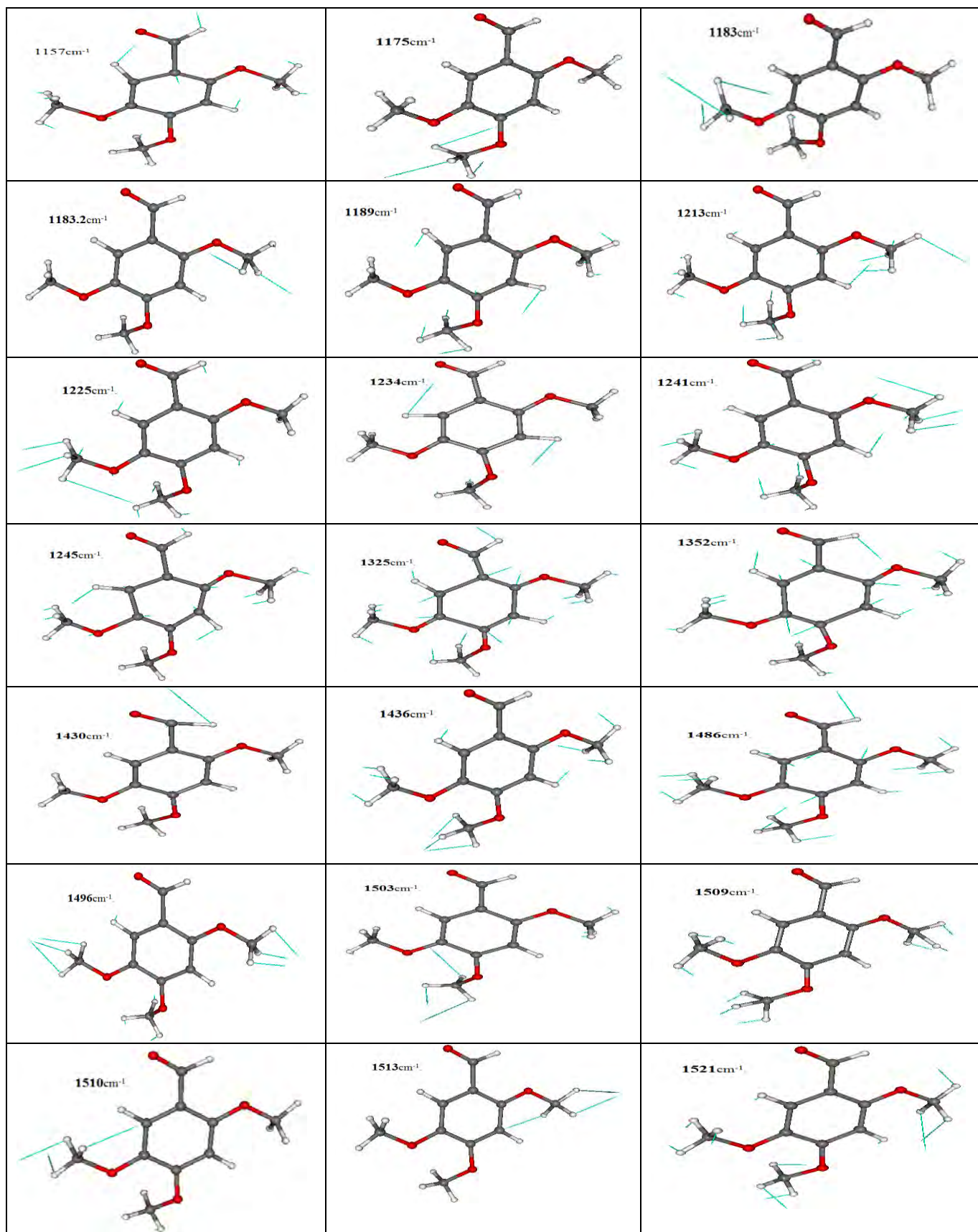
**scal**: les valeurs de fréquences calculées multipliées par le facteur d'échelle (*paragraphe §.V.4*).

#### - mouvements de vibrations du 2,4,5-triméthoxybenzaldéhyde

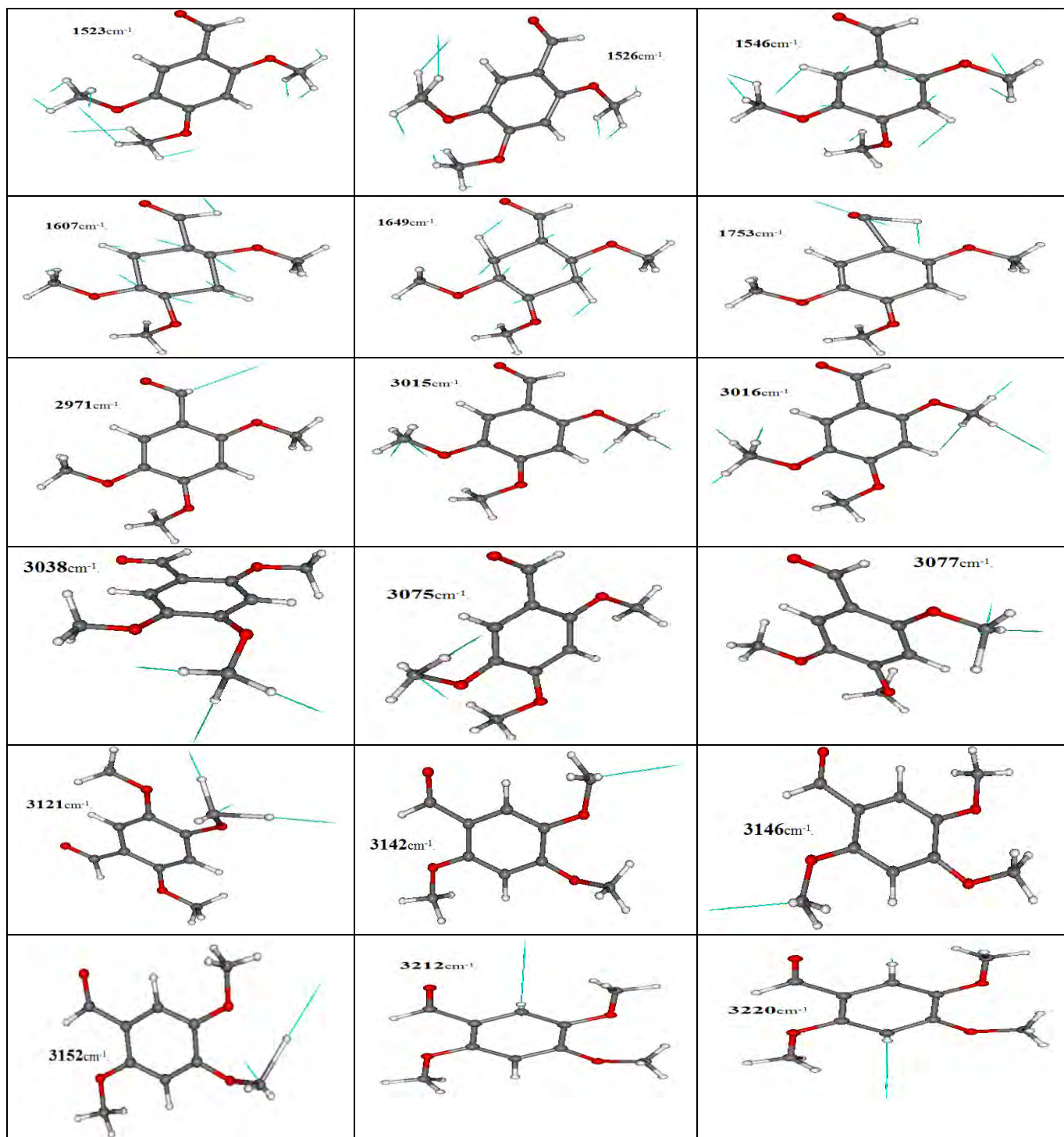












## V.9.Spectroscopie infrarouge et Raman et Modes internes de vibration calculés par la DFT avec B3LYP [6-311++G(d,p)] du 3.5-dimethoxybenzaldehyde C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>

Dans l'étude des modes de vibrations de la molécule 3.5-dimethoxybenzaldehyde, il est présenté les calculs de fréquences en s'aidant de la chaîne de programme Gaussian 03 B3LYP avec la base 6-311G++(d,p).

Dans le chapitre précédent §.IV il est trouvé à partir des calculs de la mécanique quantique (DFT) que La conformation du 3.5-dimethoxybenzaldehyde, proche à la symétrie C<sub>s</sub> obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-311G++(d,p) correspond à l'énergie de formation la plus faible. Dans la suite de notre étude, nous prenons en compte les résultats de calcul de la fonctionnelle B3LYP /6-311G++(d,p) que nous comparons avec les résultats expérimentaux infrarouge et Raman.

Parmi les 3n-6 modes de vibration de la molécule c'est-à-dire les 60 fréquences vibrationnelles de la molécule de 3.5-dimethoxybenzaldehyde, 41 modes sont actifs dans IR et Raman, 6 sont actifs uniquement en Raman, 10 sont actifs uniquement en IR, les 3 autres ne sont pas actifs (tableau V-5).

Parmi les 3n-6 = 60 modes de vibrations, il y a 21 modes de vibration hors du plan de symétrie A'' et 39 modes de vibration dans le plan de symétrie A'.

### V.9.1. Attribution des modes de Vibrations du 3.5-dimethoxybenzaldehyde

#### V.9.1.1. Vibrations de liaison Car-H

**-str Car-H (étirement « stretching » des liaisons Car-H):** Les modes d'étirement des liaisons Car-H sont calculés entre 3052 et 3085 cm<sup>-1</sup> (n° 58 à 60) pour [B3LYP].

**- Bip Car-H (pliage de liaison Car-H dans le plan du cycle) :** les raies observées à 930s, 995w, 1073vs, 1163vs et 1200vs cm<sup>-1</sup> en IR et 1194s cm<sup>-1</sup> en Raman sont attribuées aux modes de pliage des liaisons Car-H dans le plan du cycle aromatique. Ces fréquences sont calculées à 950, 1041, 1051, 1140, 1169 cm<sup>-1</sup> pour [B3LYP].

**-Bop Car-H (pliage de liaison Car-H hors du plan du cycle) :** Les raies situées à 500w cm<sup>-1</sup> en Raman, et à 830vs et 680s cm<sup>-1</sup> en IR, sont attribuées aux modes de pliage des liaisons Car-H hors du plan du cycle benzénique ; ces modes correspondent aux fréquences calculées à 527, 654, 820 cm<sup>-1</sup> à partir de la DFT.

### V.9.1.2. Vibrations du Cycle benzénique

-**Str. ring** : Les raies expérimentales situées à 1613s, 1353s, 1295s  $\text{cm}^{-1}$  en Raman et à 1295vs, 1350s, 1434s  $\text{cm}^{-1}$  en IR, sont attribuées aux modes d'étirement de cycle benzénique. Les calculs de ces fréquences en utilisant la DFT sont 1281, 1338, 1442  $\text{cm}^{-1}$ .

-**Bip ring**: Les modes de pliage dans le plan du cycle benzénique, calculés à 432, 468, 696 et 610  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP], correspondent aux raies expérimentales détectées à 730v et 590w  $\text{cm}^{-1}$  en IR.

-**Tor ring** ou **Bop ring**: Les modes de pliage hors du plan ou torsion du cycle benzénique sont calculés à 274, 522  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP]. Elles ne sont pas détectées expérimentalement

-**Breathing ring (respiration du cycle)**: La bande observée à 991vs  $\text{cm}^{-1}$  en Raman est attribuée aux modes de respiration du cycle aromatique et correspond à 970  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP].

### V.9.1.3. Vibrations de liaison C=O:

- **Str C=O**: Le mode d'étirement symétrique, est observé à 1700s  $\text{cm}^{-1}$  en Raman et à 1697s  $\text{cm}^{-1}$  en IR et correspond à 1707  $\text{cm}^{-1}$  pour le calcul de DFT [B3LYP].

### V.9.1.4. Vibrations de groupement méthyle CH<sub>3</sub>

-**asym Str meth**: Les modes d'étirement asymétriques du groupement méthyle, calculés à 3006, 2945 et 2939  $\text{cm}^{-1}$  sont observés avec de faible intensité à 3018w, 2981w et 2946w en IR.

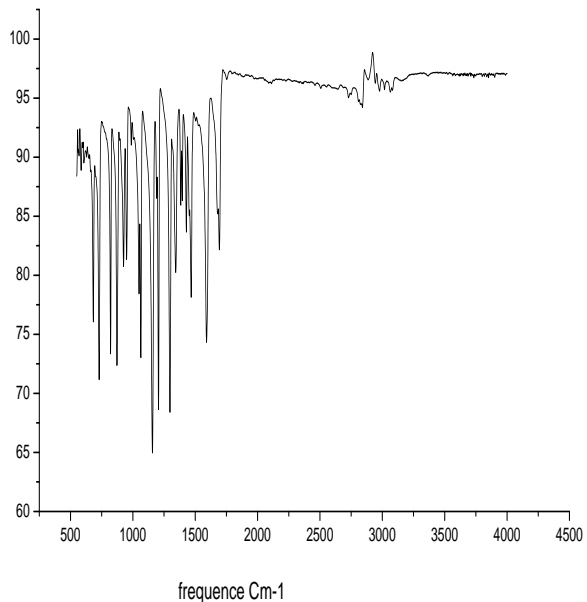
-**sym Str meth**: Les modes d'étirement symétriques du groupement méthyle, calculés à 2886 et 2881  $\text{cm}^{-1}$  pour [B3LYP], sont observés à 2842 w  $\text{cm}^{-1}$  en Raman avec de faible intensité.

-**rock meth**: Les raies expérimentales situées à 1163vs et 1200vs  $\text{cm}^{-1}$  en IR, et 1194s  $\text{cm}^{-1}$  en Raman sont attribuées aux modes de balancement de la liaison C-H du groupement CH<sub>3</sub>. Elles sont calculées dans l'intervalle [1129, 1188  $\text{cm}^{-1}$ ] pour DFT.

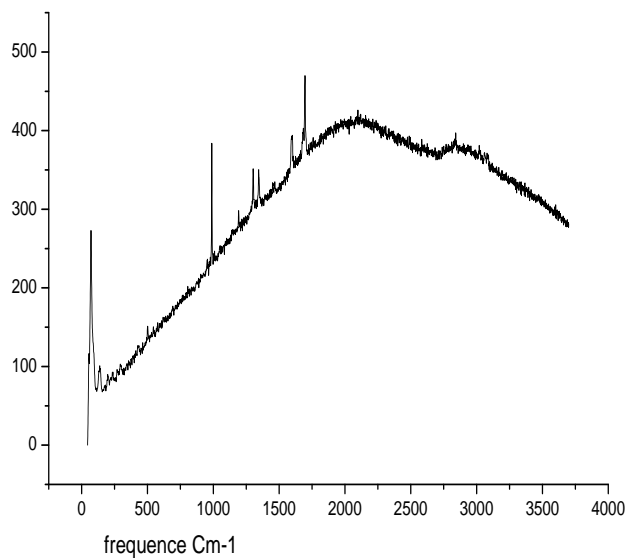
-**sciss CH<sub>3</sub>**: Les modes de cisaillement du groupement méthyle calculés dans la plage 1444-1459  $\text{cm}^{-1}$  pour [DFT] ne sont pas détectés expérimentalement.

-**inbrella meth**: Les modes de mouvements parapluie du groupement méthyle calculés dans la plage 1417-1442  $\text{cm}^{-1}$  (n° 40 à 42) pour [B3LYP] apparaissent dans l'expérience comme une bande située à 1434s  $\text{cm}^{-1}$  en IR.

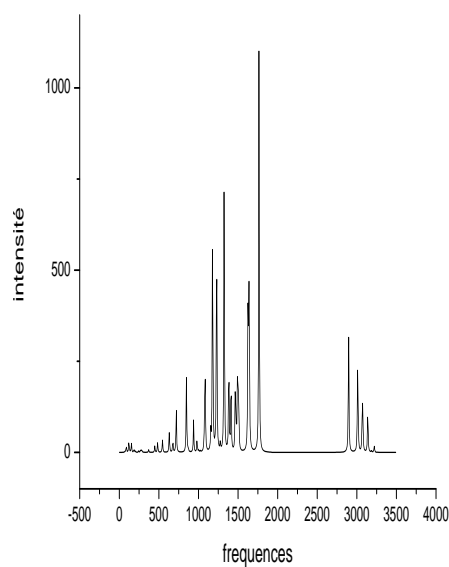
- **Tor meth:** Dans notre cas, les modes de torsion des méthyles sont calculés entre 181 et 274  $\text{cm}^{-1}$  (n° 6 à 10) [B3LYP]. Ces fréquences ne sont pas détectées expérimentalement.



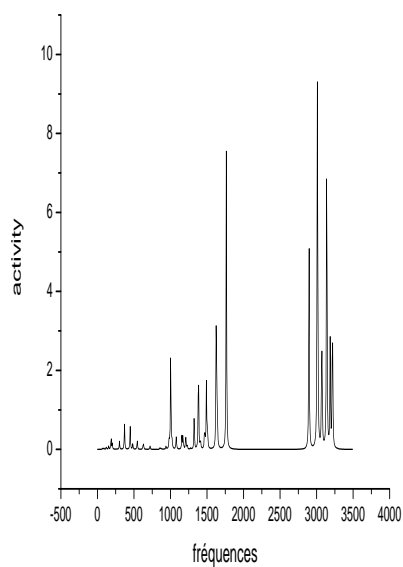
**Figure V-15:** spectre infrarouge expérimental



**Figure V-16:** spectre Raman expérimental



**Figure V-17:** spectre infrarouge théorique



**Figure V-18:** spectre Raman théorique

**Tableau V-4 :** Comparaison entre les fréquences calculées à partir de la DFT et les résultats expérimentaux observés en IR et Raman du 3.5-dimethoxybenzaldehyde(symétrieA'et A'')

N°	sym	EXP IR (cm <sup>-1</sup> )	EXP Raman (cm <sup>-1</sup> )	B3LYP [6-311G++(d,p)] v(cm <sup>-1</sup> )				Nature de vibrations
				UNSCAL	SCAL	IIR	IRAM	
1	A''		67vs	71	68	0.58	0.37	W meth
2	A''			88	85	5.69	0.50	W meth rok ring
3	A''		139w	121	117	10.3	0.91	W meth rok ring
4	A'			152	147	7.69	1.16	W meth
5	A'			184	178	1.44	1.10	W meth
6	A''			187	181	1.18	3.14	Tor meth
7	A''			203	196	0.85	1.85	Tor meth
8	A''			244	236	1.21	0.04	Tor meth W C-H ald
9	A''			268	259	2.20	0.11	Tor meth
10	A''			283	274	2.65	0.03	Tor meth Tor ring
11	A'			301	291	0.17	2.76	rok ring W meth
12	A'			370	358	2.21	8.75	rok O-C Bip ring
13	A'			447	432	5.09	7.84	rok O-C Bip ring
14	A'			484	468	8.46	2.08	Bip ring
15	A''			540	522	0.95	0.65	Tor ringBop C-HW C-H ald
16	A'	558w	500w	545	527	9.40	2.63	W meth Bop C-H
17	A''			621	601	0.00	0.93	Bop C-H
18	A'	590w		631	610	17.8	1.94	W meth Bip ring
19	A''	680s		676	654	10.5	0.00	Bop C-H
20	A'	730vs		719	696	39.1	1.39	Bip ring rok C=O
21	A''	830vs		847	820	59.1	0.00	Bop C-H
22	A''			855	827	3.15	0.65	Bop C-H
23	A''			871	843	2.78	0.43	Bop C-H
24	A'	875vs		938	908	25.5	1.00	str O-C W meth Bip ring
25	A'	930S		982	950	11.0	4.00	Bip C-HW meth W C-H ald
26	A'		991vs	1002	970	1.57	43.7	Breathing ring
27	A''			1021	988	0.97	2.69	W C-H ald
28	A'	995W		1076	1041	36.5	4.93	Bip C-Hstr O-C
29	A'	1073VS		1086	1051	54.7	1.04	Bip C-H
30	A'			1154	1117	14.4	5.08	Bip C-H
31	A''			1167	1129	0.53	2.90	rok meth
32	A''			1169	1131	0.77	2.17	rok meth
33	A'	1163vs		1178	1140	203	2.07	rok meth Bip C-H
34	A'		1194s	1208	1169	1.49	6.53	rok meth Bip C-H
35	A'	1200vs		1228	1188	212	2.15	rok meth Bip C-H
36	A'			1275	1234	6.32	0.49	Bip C-H
37	A'	1295vs	1295s	1324	1281	226	14.0	inbrella meth Str ring rok C-H ald
38	A'	1350S	1353s	1382	1338	86	44.4	rok C-H ald Str ring inbrella meth
39	A'	1385S		1410	1365	70.9	4.19	rok C-H ald
40	A'			1464	1417	50.3	6.33	inbrella meth rok C-H ald Bip C-H
41	A'			1472	1425	24.3	5.25	inbrella meth Str ring Bip C-H
42	A'	1434S		1490	1442	32.6	5.62	inbrella meth Str ring
43	A''			1492	1444	0.98	19.5	scis myth
44	A''			1492	1444	18.8	7.30	scis myth



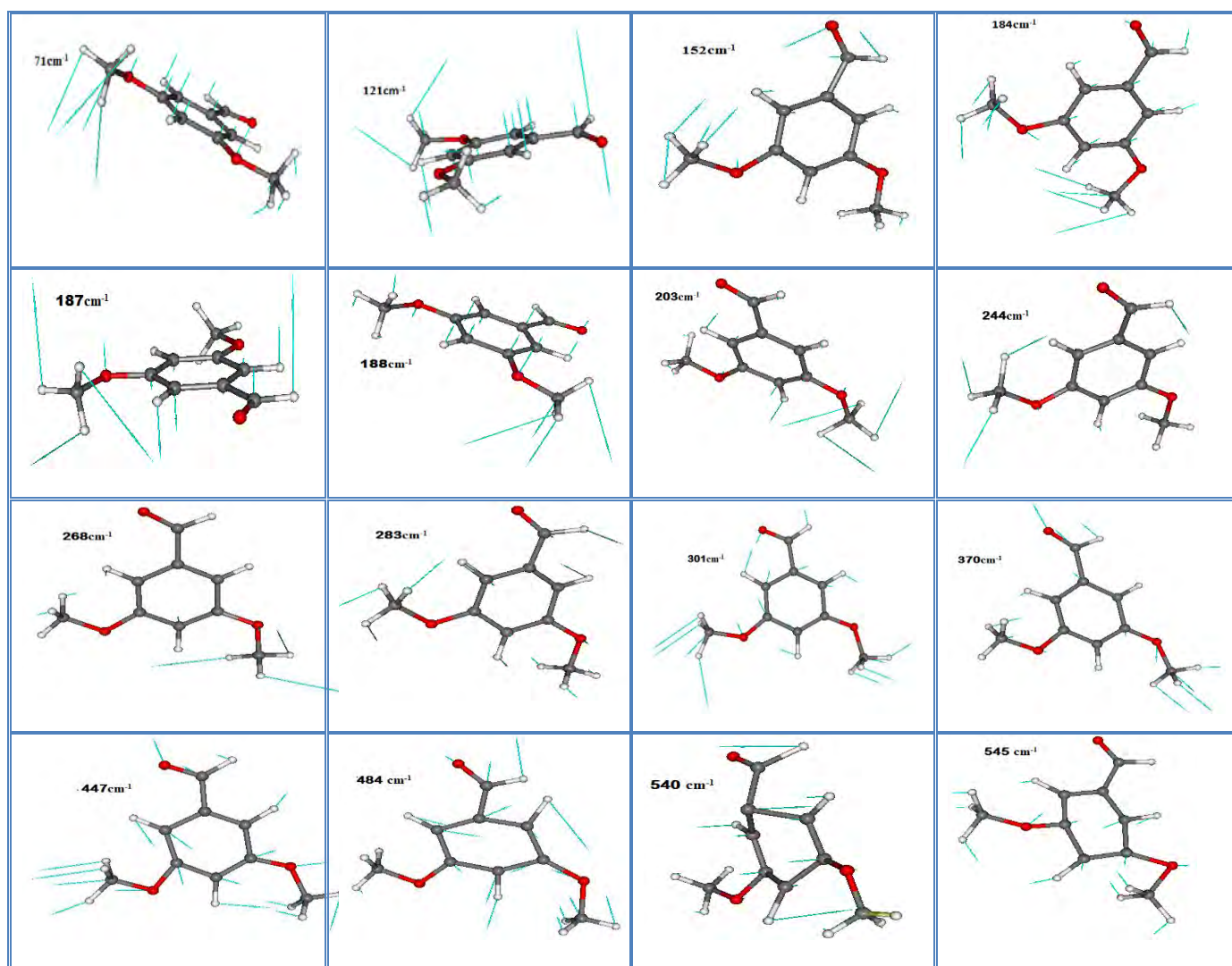
45	A'			1498	1450	32.3	0.96	scis myth	Str ring	rok C-H ald
46	A'			1506	1458	13.8	4.12	scis myth		
47	A'			1507	1459	33.3	4.53	scis myth		
48	A'	1564S	1613s	1626	1574	160	80.2	Str ring	inbrella meth	
49	A'	1590VS		1640	1587	159	19.6	Str ring	inbrella meth	rok C-H ald
50	A'	1697S	1700s	1764	1707	320	139	Str C=O		
51	A'	2850W		2895	2773	114	153	Str C-H aldehyd		
52	A'		2842 w	3008	2881	47.2	171	Str sy C-H myth		
53	A'	2885W		3013	2886	45.0	155	Str sy C-H myth		
54	A''			3068	2939	33.2	54.7	Str asy C-H myth		
55	A''	2946W		3075	2945	31.6	48.1	Str asy C-H myth		
56	A'	2981W		3138	3006	22.6	121	Str asy C-H myth		
57	A'	3018W		3138	3006	16.9	129	Str asy C-H myth		
58	A'			3186	3052	1.31	80.1	Str C-H ring		
59	A'			3215	3079	1.15	74.7	Str C-H ring		
60	A'			3221	3085	4.72	38.2	Str C-H ring		

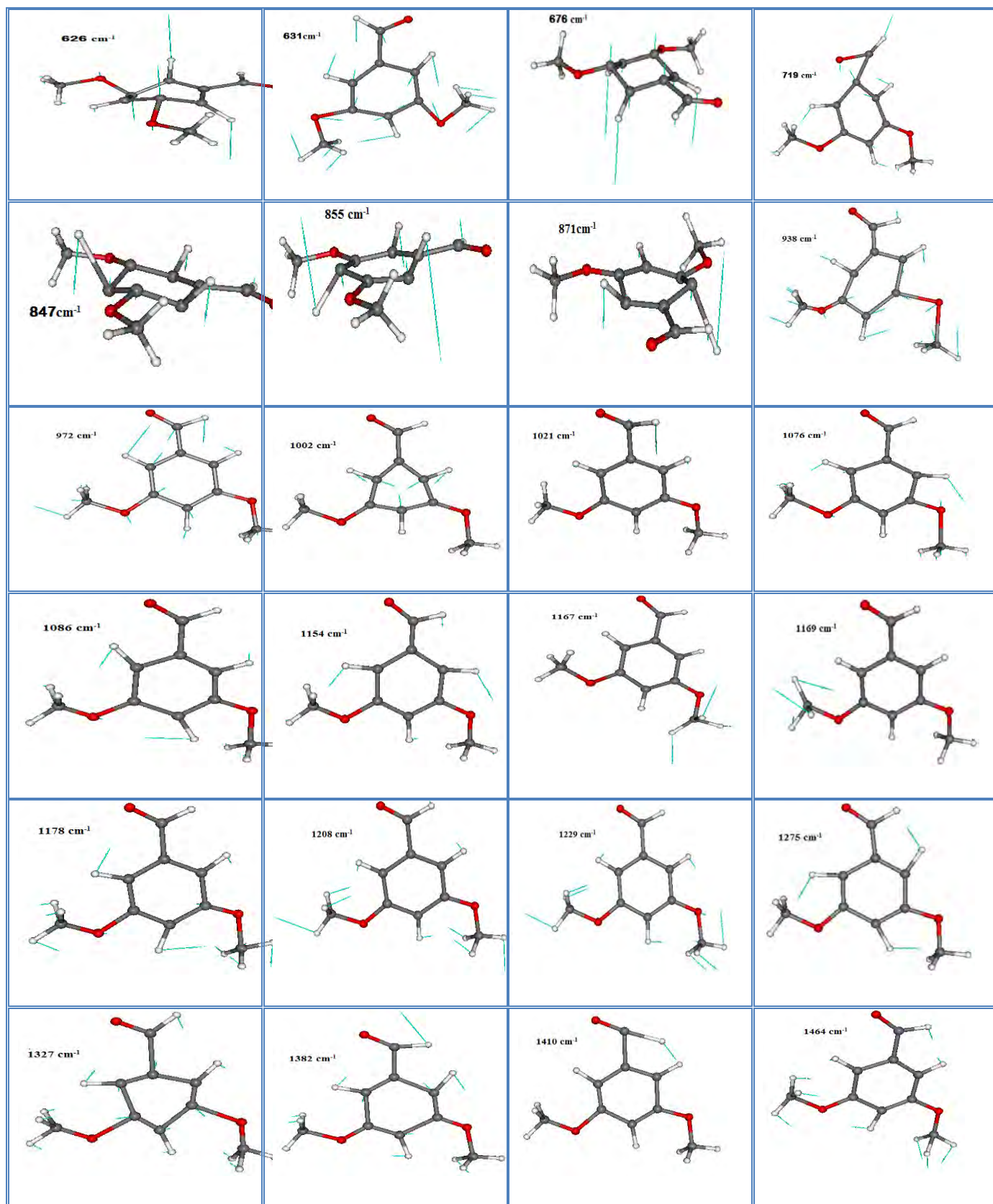
**vs** et **s** pour les intensités fortes et très fortes, **w** pour les intensités faibles.

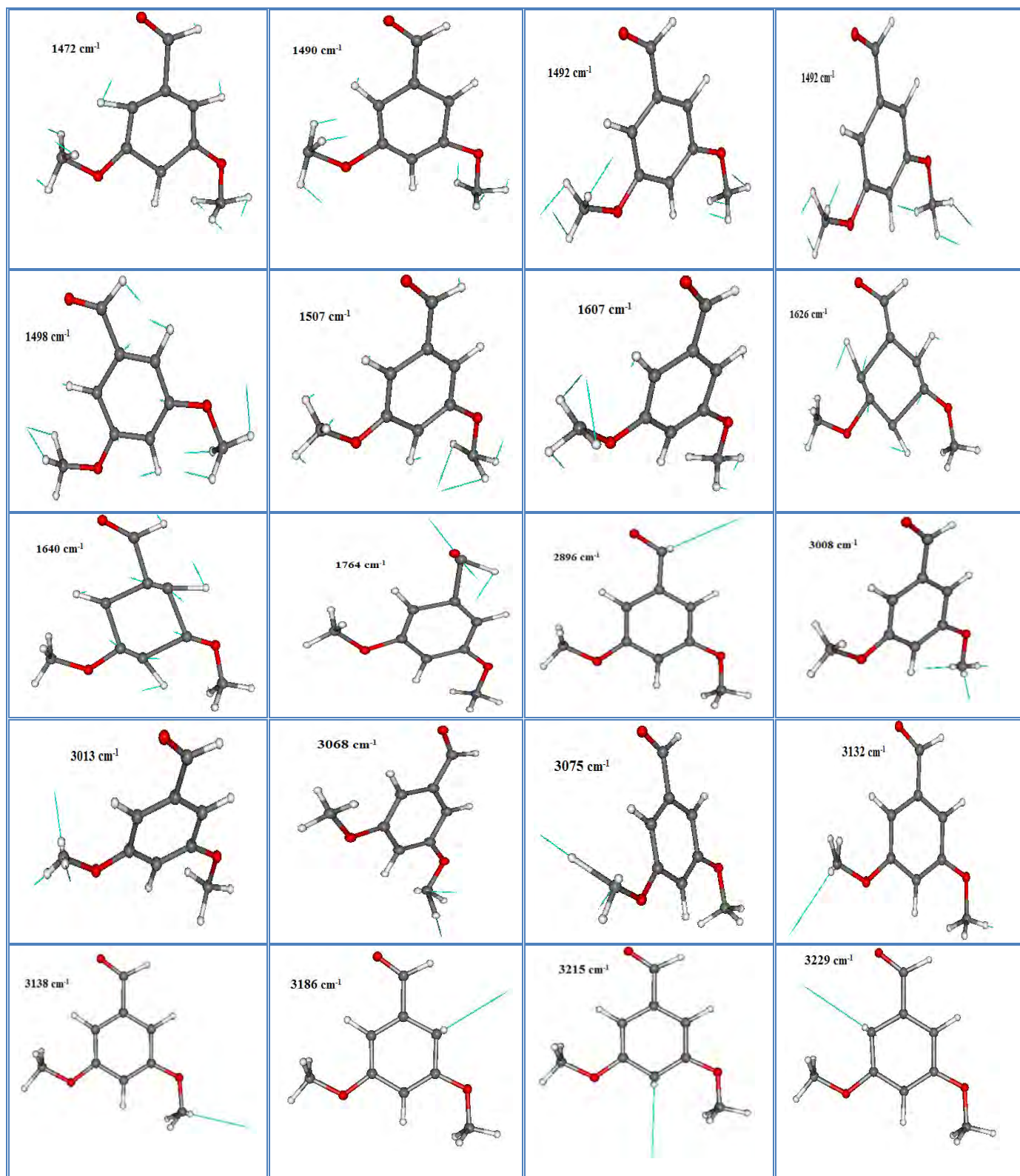
**Unscal**: les valeurs de fréquences calculées

**scal**: les valeurs de fréquences calculées multiples par le facteur d'échelle (paragraphe §.V.4).

### mouvements de vibrations du 3,5-diméthoxybenzaldehyde







## V.9. Conclusion

- Nous avons fait dans cette partie du travail une étude spectroscopique, infrarouge et Raman, pour mettre en évidence et séparer les divers types de mouvement de la molécule. Les calculs théoriques de ces modes de vibration ont été faits après optimisation de la molécule à partir de la mécanique quantique en s'aidant de la DFT. Nous avons utilisé les fonctionnelles MPW1PW91, B3LYP et des bases bien adaptées à des molécules organiques, pour déterminer les  $3n-6$  modes normaux de vibration.
- La spectroscopie optique (IR et Raman) doit permettre de mettre en évidence et de séparer les divers types de mouvement de la molécule dans la maille et des atomes individuels vibrant dans la molécule: chaque type de mouvement est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.
- Les données spectroscopiques ont été caractérisées et comparées avec celles fournies par les expériences (Raman et IR).
- Dans les calculs des fréquences de vibrations, on a utilisé l'approximation harmonique, les fréquences calculées sont surestimées par rapport à celles observées. la différence est entre 14 et 72  $\text{cm}^{-1}$  dans la région 600 à 1700 $\text{cm}^{-1}$  (soit 2 à 4%), 160 à 230  $\text{cm}^{-1}$  dans la région 2900 à 3250 (soit 6 à 8%). Pour cela nous avons utilisé dans nos calculs, des facteurs d'échelle dans nos calculs de la DFT pour aboutir à des résultats très proches à l'expérience.
- Nous avons observé que toutes les valeurs de fréquences calculées obtenues à partir de la DFT avec deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et des bases bien adaptées à des molécules organiques sont positives, donc il n'y a pas des fréquences imaginaires, ce qui explique le bon choix des énergies et les fonctionnelles utilisées dans notre étude.



## **Bibliographie**

- [1] X.H. Zhang, Y.P. Feng, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 7596.
- [2] Y. Ye, M. Ruan, Y.Z. Song, Y.Y. Li, W. Xie, *Spectrochim. Acta A* 68 (2007) 85.
- [3] D. Michalska, W. Zierkiewicz, D.C. Bienko, W. Wojciechowski, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 8734.
- [4] P.M. Wojciechowski, D. Michalska, *Spectrochim. Acta A* 68 (2007) 948.
- [5] J.P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 11683.
- [6] G. Varsanyi, *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, vols. 1 & 2, Academic Kiado, Budapest, 1973.
- [7] N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, B.D. Joshua, *Spectrochim. Acta A* 67 (2007) 287.
- [8] N. Sundaraganesan, B. Anand, C. Meganathan, B.D. Joshua, *Spectrochim. Acta A* 69 (2008) 871.
- [9] P.M. Wojciechowski, D. Michalska, *Spectrochim. Acta A* 68 (2007) 948.
- [10] J.Meinnel, A.Boudjada, A.Boucekkine, F.Boudjada, A.Moreac, S.F.Parker, *J.Phys. Chem.* 112, 11124 (2008).
- [11] G. Litvinov, *Proceedings of the XIII International Conference on Raman Spectroscopy*, Wurzburg, Germany, 1992.
- [12] I. Matulkova, I. Nemeč, K. Teubner, P. Nemeč, Z. Micka, *J. Mol. Struct.* 873 (2008) 46–60.
- [13] C.S. Hiremath, J. Yenagi, J. Tonannavar, *Spectrochim. Acta* 68A (2007) 710–717.
- [14] F.R. Diaz, C.O. Sanchez, M.A. del Valle, L. Ugalde, L. Gargallo, *Synth. Met.* 105 (1999) 161.
- [15] J.D. Odom, A.M. Boccanfuso, M.M. Bergana, T.S. Little, J.R. Durig, *J. Mol. Struct.* 238 (1990) 159.

## Conclusion générale

*Le présent travail a été réalisé au laboratoire de cristallographie de l'Université des frères mentouri (constantine). Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'examen de la structure cristalline, la conformation moléculaire et au comportement spectroscopique de certains composés benzéniques polycycliques organoséleniés.*

*Nous avons d'abord fait un rappel bibliographique exhaustif sur des produits isotypes des molécules polycycliques, organoséleniés, similaires de nos produits permettant de situer notre travail de recherche par rapport aux travaux publiés.*

*L'objectif initial de ce travail était de fournir les informations structurales indispensables pour comprendre et interpréter le comportement du groupement méthyle (CH<sub>3</sub>) et l'angle Car-Se- Car.*

### Etude expérimentale

*Dans cette première partie du travail, il est présenté l'essentiel des méthodes expérimentales en particulier les techniques de synthèse, la collecte des données obtenue à partir de la diffraction x sur monocristaux ainsi que les méthodes de résolution structurales cristallines que nous avons utilisées pour déterminer les structures des nos produits.*

- *Tous les produits étudiés ont été synthétisés en collaboration avec Y. Mechehoud.au laboratoire de chimie de l'université de Rennes 1*
- *(France) et de l'université de Constantine*
- *La résolution cristalline à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante de chacun des produits étudiés n'a révélé aucun désordre qu'il soit d'origine statique ou dynamique.*

### Bis(4-acetylphenyl) selenide

- L'intérêt porté à l'étude de ce composé au départ est la haute symétrie que présentait la molécule avec deux méthyle en position para par rapport à l'atome centrale Se.
- Les plans moyens des cycles A et B constituant le Bis(4-acetylphenyl) selenide ne présentent aucune distorsion significative.
- L'angle Car-Se-Car = 99.67° est similaire aux angles Car-Se-Car des produits isotopes sélénisés répertoriés dans la littérature.
- Chacun des deux méthyles a une liaison C-H éclipsée dans le plan moyen des deux entités A et B. Les deux liaisons C-H sont pointées l'une par rapport à l'autre.
- Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P21/a avec quatre molécules dans l'unité symétrique, l'affinement des positions atomiques a conduit à R= 3.12% et  $R_w = 3.62\%$ .
- L'empilement moléculaire anti ferroélectrique se fait suivant le plus court axe cristallographique b.
- Cet empilement moléculaire est gouvernée par une forte interaction ntermoléculaire parallèle à l'axe b détectée par un contact de type (Car-Se...O=3.5470Å [3.40Å(vdW)]) //b
- Une compétition entre les forces d'origine électrostatique et de van der wall's sont à l'origine de la cohésion du cristal.

### Bis(4-chloroacetylphenyl) selenide

- Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P<sub>1</sub> avec deux molécules dans l'unité symétrique, l'affinement des positions atomiques a conduit à R= 5.4% et  $R_w = 4.9\%$ .
- L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique dans l'espace cristallin (P<sub>1</sub>) se fait par la répétition des molécules de bis(4-chloroacetylphenyl)selenide suivant l'axe cristallographique a.



- L'angle de valence  $Car-Se-Car=99.95(15)^\circ$ , est très proche par rapport au même angle des deux produits isotopes  $99.47^\circ$  pour Bis(4-nitrophenyl) selenide, et  $99.59^\circ$  bis(4-acetylphenyl) selenide, (produit étudié par notre groupe), mais avec un écart assez significatif par rapport à  $Car-Se-Car = 106.2(1)^\circ$  du bis(p-tolyl) selenide. Cette valeur est nettement inférieure à l'angle  $109^\circ$  prévu par les calculs théoriques où le sélénium est hybridé en  $sp^3$
- Les angles entre la normale au plan moyen de l'entité A avec chacun des axes cristallographiques a, b et c sont respectivement  $87.09^\circ$ ,  $116.24^\circ$  et  $41.01^\circ$ .
- Concernant l'entité B, les angles équivalents entre la normale au plan moyen contenant le cycle aromatique et le groupement acétyle avec les directions [100], [010] et [001], sont respectivement  $25.93^\circ$ ,  $82.28^\circ$  et  $58.32^\circ$ .
- Les fortes interactions dictées par les liaisons intermoléculaires de types  $C6-H61 \dots O1=2.40 \text{ \AA}$ ,  $C16-H161 \dots Cg=2.82 \text{ \AA}$  et  $C16-H162 \dots Cg=2.92 \text{ \AA}$  assurent la cohésion dans le Cristal.

#### CHALCONE $C_{30}H_{20}Cl_2O_2Se$ .

- La conformation moléculaire moyenne du chalcone obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 293K peut être décrite comme l'ensemble de deux entités [entité 1 (cycle A et cycle B), [entité 2 (cycle C et cycle D)] équivalents en position para par rapport à l'atome de sélénium (Se).
- L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique dans l'espace cristallin se fait par la répétition des molécules du chalcone suivant l'axe cristallographique a.
- La molécule de chalcone qui était considérée au départ comme une molécule hautement symétrique composée de deux entités identiques situées de part et d'autre du sélénium, présente des distorsions au niveau de chacune des deux ailes de cette molécule.
- La cohésion du cristal est assurée par les forces d'interaction  $C_{ar} \dots O$  et correspond à  $C29 \dots O2=3.20 \text{ \AA}$  [ $3.20 \text{ \AA}$  (vdW)] qui présentent les plus courtes distances de contact entre des couches successives dans l'empilement moléculaire.
- Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P_1$  avec deux molécules dans l'unité symétrique. L'affinement des positions atomiques a conduit à  $R=5.0\%$  et  $R_w=5.2\%$ .

- La valeur de l'angle diédral entre les deux cycles benzéniques A et C de part et d'autre l'atome de sélénium Se est de  $79.23^\circ$ .

- L'angle entre la normale au plan moléculaire du cycle A est de  $47.45^\circ$  par rapport à l'axe a,  $72.85^\circ$  par rapport à l'axe b et  $24.42^\circ$  par rapport à l'axe c.

### Trimethoxybenzaldehyde

-Le composé 2.4.5-trimethoxybenzaldehydecristallise dans le groupe d'espace  $P1\ 2_1/n$  avec cinq molécules par maille. L'affinement des positions atomiques a conduit à  $R=5.1\%$  et  $R_w=4.1\%$ .

-Les méthyles mitoyens dans la molécule du trimethoxybenzaldehyde ont chacun une liaison C-H éclipsée dans le plan moyen de la molécule tout en pointant l'une par rapport à l'autre.

- Le troisième méthyle ainsi que l'hydroxyde OH ont chacun une liaison contenue dans le plan moyen de la molécule et orientée l'une vers l'autre.

- L'alternance des centres de gravité des cycles aromatiques suivant la direction [100] se fait en zig zag selon l'axe cristallographique c avec des angles  $Cg-Cg-Cg=115.34^\circ$  ce qui montre bien l'empilement antiferroélectrique des molécules du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde.

- Une planéité presque parfaite de la molécule est observée dans le trimethoxybenzaldehyde avec des écarts de  $\pm 0.06\text{Å}$  de chacun des atomes par rapport au plan moyen de la molécule.

- L'angle entre la normale au plan moyen moléculaire est de  $50.14^\circ$  par rapport à l'axe a,  $44.82^\circ$  par rapport à l'axe b et  $74.47^\circ$  par rapport à l'axe c.

- La cohésion du cristal est assurée par les forces d'interaction  $C_m\dots C_m$  correspondant à  $C8\dots C8=3.391\text{Å}$  [ $3.55\text{Å}$  (vdW)] qui présentent les plus courtes distances de contact dans des couches successives différentes dans l'empilement moléculaire.

## Etude théorique

*Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec trois fonctionnelles d'échange-corrélation B3LYP, B3WP91 et MPW1PW91 et des bases suffisamment étendues adaptées aux produits organiques, 6-311G, 6-31G(d, p), 6-311G(d, p) et Lanl2DZ, en s'aidant de la chaîne de programme GAUSSIAN03, ont conduit à des résultats similaires dans les angles et les longueurs de liaison par rapport à l'expérience (DRX).*

### bis(4-chloroacetylphenyl) selenide

*- La conformation du bis(4-chloroacetylphenyl)selenide, proche de la symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base 6-311G(d,p) correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable.*

*- L'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 est de 5.4% pour [6-31G] et 5,0% pour [6-311G(d,p)], donc La fonctionnelle MPW1PW91 avec la base [6-311G(d,p)], donne le meilleur accord avec les résultats de la diffraction des rayons X.*

### Chalcone $C_{30}H_{20}Cl_2O_2Se$

*Un accord de 1.75 % est trouvé entre le calcul des angles de liaison à partir de la mécanique quantique (DFT) et l'expérience (DRX). Un écart de 6.12% entre les longueurs de liaison calculées par la (DFT) est trouvé par rapport à celles obtenues par l'expérience (DRX).*

### 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde

*La conformation du 2.4.5-methoxybenzaldehyde, proche de la symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-311G(d) correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable.*

*Il y a un accord de 1.5 % dans le calcul des angles de liaison, à partir de la DFT avec les deux bases 6-31G(D) et 6-311G(D), par rapport à l'expérience (DRX).*

### 3,5-dimethoxybenzaldehyde

*La conformation du 3,5-dimethoxybenzaldehyde proche de la symétrie  $C_1$  obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-311G++(d, p) correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable. Les longueurs et les angles de liaison calculées avec la méthode (B3LYP/6-311G++(d, p) sont similaires à celles trouvées par la B3LYP/ 6-31G++(d, p).*

### Résultats spectroscopiques

- *La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) et les spectres expérimentaux (température ambiante) a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.*

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

- *Dans le calcul des fréquences de vibrations, nous avons utilisé l'approximation harmonique, les fréquences calculées sont proches de celles observées, la différence dans la région  $600$  à  $1700\text{cm}^{-1}$  est de  $2$  à  $4\%$  et de  $6$  à  $8\%$  dans la région  $2900$  à  $3250\text{cm}^{-1}$ .*

- *Nous avons observé que toutes les valeurs de fréquences calculées obtenues à partir de DFT avec deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et des bases bien adaptées à des molécules organiques sont positives, donc il n'y a pas de fréquences imaginaires, ce qui explique le bon choix des énergies et les fonctionnelles utilisées dans notre étude.*

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

# Résumé

## **Conformation moléculaire, structure cristalline, Spectroscopie, des produits polycycliques benzéniques organoséléniés**

Ce travail rentre dans le cadre d'une étude systématique du comportement du groupement méthyle ( $\text{CH}_3$ ) et la caractérisation de l'angle C-Se-C dans des produits benzéniques, polycycliques, organoséléniés substitués par des méthyles et des halogènes et qui présentent une grande symétrie. Dans notre cas nous avons déterminé la structure cristalline des produits polycycliques, organoséléniés de type  $\text{R-C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{Se-R}$  qui sont Bis(4-acetylphenyl)selenide, bis(4-chloroacetylphenyl) selenide, et chalcone avec  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  et  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}$  respectivement et aussi deux produits avec un cycle connus comme 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde à partir de la diffraction des rayons X à température ambiante (293K).

Parallèlement, nous avons fait des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour trouver très précisément les conformations moléculaires probables adoptées par la molécule isolée du Bis(4-acetylphenyl)selenide, bis(4-chloroacetylphenyl) selenide, chalcone, 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde et 3.5-dimethoxybenzaldehyde.

La méthode de DFT permet aussi de calculer les fréquences de vibration, les intensités IR, les activités Raman et donc de les comparer avec les résultats expérimentaux.

Les calculs à partir de deux fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et le jeu de base(6-311G, 6-31G, 6-311G, 6-31G(d, p), 6-311G(d, p) et Lanl2DZ) nous ont permis de trouver des conformations de symétrie  $\text{C}_1$  pour le Bis(4-acetylphenyl)selenide, 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde, bis(4-chloroacetylphenyl) selenide et chalcon, et de conformations de symétrie  $\text{C}_s$  pour le 3.5-dimethoxybenzaldehyde avec des énergies de formation minimales voisines.

L'attribution des modes donne un très bon accord entre les fréquences calculées et celles observées à la fois pour les modes de vibration dans le plan et les modes de vibration hors du plan de ces composés.

**Mots clés :** Structure Cristalline, Diffraction des rayons X, DFT, spectroscopie IR, modes internes.

### Abstract:

## **Spectroscopy, theoretical conformation and crystal structure of some compounds of polycycliques organosélénides**

This work is part of a systematic study of the behavior of the methyl group ( $\text{CH}_3$ ) and characterization of C-Se-C angle in benzene, polycyclique, organoselenide compounds substituted with methyl and halogens and that exhibit large symmetry. In this case, we have determined the crystal structure of  $\text{R-C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{Se-R}$  which are Bis(4-acetylphenyl)selenide, bis(4-chloroacetylphenyl) selenide with  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  and  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}$  respectively and 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde and 3,5-dimethoxybenzaldehyde compounds using X-ray diffraction at room temperature (293 K).

In parallel, we have extensively studied the possibilities of GAUSSIAN03 program and calculations based on density functional theory (DFT) to find precisely the likely molecular conformation adopted by the isolated Bis(4-acetylphenyl)selenide, bis(4-chloroacetylphenyl) selenide, chalcone, 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde et 3,5-dimethoxybenzaldehyde.

DFT method can also calculate the vibrational frequencies, IR intensities, Raman activities and therefore to compare them with experimental results.

Calculations based on B3LYP and MPW1PW91 functionals and (6-311G, 6-31G, 6-311G, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) and Lanl2DZ) basis set give conformations of symmetry  $\text{C}_1$  for Bis(4-acetylphenyl)selenide, 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde and bis(4-chloroacetylphenyl) selenide and symmetric  $\text{C}_s$  for 3,5-dimethoxybenzaldehyde, with similar energies minimum.

The assignment of modes give a very good agreement between calculated and observed frequencies for in-plane and out-of-plane vibration modes.

**Key words:** Crystal Structure, X-ray diffraction, DFT, IR spectroscopy, internal modes.

## للملخص

### الطيفي في التكتيبي اتن نظري الينيل قبالي وري قبعض المركبات العضوية السيلينية البنزينية

يأتي هذا العمل في اطار دراسة منهجية سلوك مجموعة المثل (CH<sub>3</sub>) والزاوية C-Se-C المتواجدة في المركبات العضوية السيلينية المستبدلة بالهالوجينات والميثيل والتميزة بتناظر كبير. وفيما يخصنا قمنا بتحديد البنية البلورية للمركبات R-C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Se-R مع CH<sub>2</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ClR=CH<sub>3</sub> و  $\mu$ -2.4.5-trimethoxybenzaldehyde من خلال انعراج الأشعة السينية عند درجة الحرارة الغرفة 392K.

وقد بينت التجربة أن للمركبات R-C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Se-R يتبلوران في نفس مجموعة الفضاء للنظام المعيني متعامد المحاور. و تتم التعبئة الجزيئية وفقا لأقصر محور بلوري *a*. بالموازاة مع قيام بحسابات اخذها على نظرية وظيفية الكثافة (DFT) وذلك لإيجاد الإمتثالات الجزيئية المحتملة لجزيء R-C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Se-R و (2.4.5-trimethoxybenzaldehyde و 3.5-dimethoxybenzaldehyde المعزولون).

كما تسمح طريقة نظرية وظيفية الكثافة DFT بحساب ترددات الاهتزازات، شلالقش عت ماحح ج ل حمراء، ونش اطاث ري مان وبالخال ي م ق ان خ ه ل م ع ا ح ا ي ج ل خ ج ي ي ت.

باستعمال وظائف الكثافة (B3LYP) و (WP91WP 99) و القواعد 6-31G, 6-31G 31G(d p), Bis(4- و 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde بالنسبة C<sub>1</sub> تناظر لها أعطت إمتثالات 311G(d p) و 3.5-dimethoxybenzaldehyde بالنسبة C<sub>s</sub> تناظر و acetylphenyl)selenide و تناظر C<sub>s</sub> بالنسبة 3.5-dimethoxybenzaldehyde في مثلها طاقات تكوين دنيا متقاربة.

وقد سمحت الحسابات الطيفية النظرية ماحح ج ل حمراء و ري مان توافقا كبيرا بين الترددات المحسوبة و الملاحظة لهذه المركبات سواء بالنسبة لأنماط الاهتزاز داخل المستوي أو خارجه.

**الكلمات المفتاحية:** البنية البلورية، انعراج الأشعة السينية، DFT، أطيايف الأشعة ماحح ج ل حمراء، أنماط الاهتزازات.