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

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

EN PHYSIQUE

SPECIALITE : CRISTALLOGRAPHIE

Thème

CONFORMATION, STRUCTURE ET SPECTROSCOPIE DU (4,4′-DIACETYL)DIPHENYLSELENIUM ($C_{16}H_{14}O_2Se$)

Par
BOURAOUI HAZEM

Devant le jury :

Président :	A. BOULTIF	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
Rapporteur :	A. BOUDJADA	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
Examinateurs :	L. HAMDALLOU	M.C.	Univ. Mentouri Constantine
	C. BOUDAREN	Prof.	Univ. Mentouri Constantine

Soutenue le : 08-07-2009

REMERCIEMENTS

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

En premier lieu, je tiens à remercier particulièrement Monsieur A. BOUDJaDA qui a su guider ce travail par ses conseils avisés et qui a bien voulu m'aider dans la préparation de ce mémoire. Je le remercie également pour ses encouragements et pour toutes les connaissances que j'ai acquis à ses cotés.

Nous remercions aussi le Professeur J. MEINNEL de l'Université de Rennes 1 de sa contribution dans la réalisation de ce travail par des conseils scientifiques très judicieux et son entière disponibilité.

Que Monsieur O. HERNANDEZ maître de conférence de l'université de Rennes accepte tous nos remerciements pour sa contribution dans le travail de réalisation de ce mémoire de Magister.

Je remercie vivement Monsieur A .BOULTIF professeur à l'université de Mentouri Constantine pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de thèse.

Je remercie très vivement Monsieur L. HAMDALLOU, maître de conférence à l'université de Mentouri Constantine, d'avoir accepté de participer au jury de ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur C. BOUDAREN, professeur à l'université de Mentouri Constantine, d'avoir participé au jury de la soutenance.

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

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 01

Chapitre I : DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X

I.1. INTRODUCTION.....03
I.2. RAYONS X 03
I.2.1. Propriétés des rayons X 04
I.3. INTERACTION INELASTIQUE......04
1.3.1 Effet photoélectrique**.**.....04
1.3.2. Effet Compton**.**.....05
1.3.3. Absorption des rayons **X**.....07
I.4. INTERACTION ELASTIQUE..07
I.4.1 Diffusion Thomson.....08
I.4.1.1. Champ électromagnétique polarisé. 08
I.4.1.2. Champ parfaitement non polarisé.....09
I.4.2. Diffusion par deux électrons (placé en A et O).....09
I.4.3. Diffusion des rayon X par un atome.....10
I.4.4. Diffraction des rayons X par un cristal**.**.....12
I.4.4.1 Densité électronique et Facteur de structure.. 13
I.5. CORRECTION DES INTENSITES 15
I.5.1.Facteur de température. 16
I.5.2.Facteur de Lorentz.. 16
I.5.3.Facteur d'absorption.. 17
I.5.4.Facteur de polarisation. 18
I.6EXTINCTION SYSTEMATIQUE 18
I.7.QUELQUES NOTIONS THEORIQUES SUR LA RESOLUTION STRUCTURALE. 20
I.7.1 Détermination du modèle structural. 20
I.7.2.Méthodes directes.. 21
I.8.AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.....21
I.9.SYNTHESE DE FOURIER. 23
I.10.CONCLUSION 24

Chapitre II : NOTIONS THEORIQUES SUR LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

II.1. INTRODUCTION 25

II.2. LA METHODE DE HARTREE-FOCK 25

II.2.1. Equation de Schrödinger. 26

II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer 27

II.2.3. Approximation orbitalaire. 28

II.2.4. Approximation relativiste 30

II.3. SIGNIFICATION DE QUELQUES BASES GAUSSIANNES 30

II.4.LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) 30

II.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn 31

II.4.2 Les équations de Kohn-Sham 33

II.5. CODES DE DFT 37

II.6. PRESENTATION DE QUELQUES JEUX DE BASES UTILISES PAR LE CODE DE GAUSSIAN 2003…….....37

II.7. CONCLISION 39

Chapitre III : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR DES STRUCTURES DE QUELQUES CRISTAUX RELATIFS AUX PRODUITS AROMATIQUES

III.1. INTRODUCTION 40

III.2. STRUCTURE ERRONEE DU BENZENE 41

III.2.1 Délocalisation mésomérie. 42

III.2.2 Aromaticité. 44

III.3. RAPPEL SUR QUELQUES MOLECULES POLYCYCLIQUES 45

III.4. QUELQUES METHODES D'ETUDE DES MOUVEMENTS DE REORIENTATION MOLECULAIRES DANS LES CRISTAUX 49

III.4.1 Utilisation de la spectroscopie d'absorption Infrarouge et de diffusion Raman pour

déterminer les modes de vibration internes et externes dans les cristaux moléculaires. 49
III.4.2 Tables de caractères pour les groupes ponctuels chimiquement importants. 52
III.4.3. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). 55

Chapitre IV : DETERMINATION DE LA STRUCTURE DU (4,4′-DIACETYL) DIPHENYLSELENIUM A 293K.

IV.1. INTRODUCTION.....59
IV.2. PREPARATION DES MONOCRISTAUX ETUDIES…….....59
IV.3. COLLECTE DES INTENSITES.…….....60
IV.4. AFFINEMENT DE LA STRUCTURE..…….....62
IV.5. DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE... ..……63
IV.6. ANALYSE STRUCTURALE ET EMPILEMENT MOLECULAIRE DU P,P'-DIACETYLDIPHENYLSELENIUM.....76
IV.7. CONCLUSION 85

Chapitre V : CONFORMATION MOLECULAIRE DU (4,4′-DIACETYL) DIPHENYLSELENIUM PAR LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT).

V.1. INTRODUCTION.....86
V.2. CONFORMATION MOLECULAIRE DU (4,4'-DIACETYL) DIPHENYLSELENIUM A PARTIR DE LA DFT…….....86
V.3. CONFORMATION MOLECULAIRE CALCULEES A PARTIR DE LA FONCTIONNELLE MPW1PW91 ET LES BASES 6-311G TLANLN2DZ……87
V.3.1.Conformation moléculaire obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base Lanl2DZ…….....100
V.4. COMPARAISON DES RESULTATS CALCULES A PARTIR DE LA DFT AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX DU (4,4'-DIACETYL) DIPHENYLSELENIUM 106
V.5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE…….....111
V.5.1. Dispositif expérimental utilisé…….....111
V.5.2. Spectroscopie expérimentale infrarouge du (4,4'-diacetyl) diphénylsélénium à

293K..... 112
V.5.3. Calcul et attribution des modes normaux à partir de la DFT du (4,4'-diacetyl) diphénylsélénium et comparaison avec les résultats expérimentaux…….....113
V.5.3.1. Attributions et illustration de quelques modes normaux du (4,4'-diacetyl) diphénylsélénium obtenus à partir du spectre expérimentalR…….....117
V.5.3.Les modes de vibration les plus intense ……121
V.6. CONCLUSION 123

CONCLUSION GENERALE…….....125
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES……....129

INTRODUCTION GENERALE

Le présent travail fait partie d'une recherche du groupe du laboratoire de cristallographie de l'université de Constantine en collaboration avec le groupe de recherche dirigé par le Professeur Jean Meinnel de l'université de Rennes1sur ''le solide moléculaire''. Notre travail est orienté vers l'étude à l'état cristallin de dérivés benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles.

Dans ce mémoire de Magister, il n'y pas nécessité de présenter ici une revue détaillée de toutes les études sur les benzènes hexa substitués (HSB), mais il est nécessaire de présenter les principales tendances avant de discuter du (4,4'-diacethyl)diphénilsélénium ou du di(4-acethylphenyl)sélénium.

Une grande attention était hautement focalisée dans le début des années 1940 sur les HSB de formule générale C6XnY6-n (X et Y) étant des halogènes ou des méthyles) quand White, Biggs et Morgan [1] découvrent que la permittivité réelle était aussi grande dans la phase cristalline que dans l'état liquide.

Un des problèmes dans les cristaux moléculaires, est celui de la dynamique des protons, l'influence des rotateurs du groupement méthyle (CH3) dans les transitions structurales, le problème de couplage et l'existence de l'effet tunnel. Dans notre cas le couplage n'existe pas du fait de la présence en position para des deux groupements méthyles dans le composé étudié 4,4'-diacethyl)diphénilsélénium.

L'objet de ce travail est d'abord de caractériser la structure cristalline di(4-acethylphenyl)sélénium dans l'optique de mieux comprendre le comportement du radical méthyle.

Au préalable il a donc été essentiel de déterminer la structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal à la température ambiante.

Une partie de ce travail, concernant la particule isolée a été effectuée en utilisant la mécanique quantique. Ce travail a permis de trouver l'optimisation géométrique adéquate relative à la conformation moléculaire et déterminer les fréquences correspondantes à chacun des 87 modes de vibrations du di(4-acethylphenyl)sélénium.

La combinaison des données structurales et les résultats des mesures spectroscopiques infra rouges expérimentales sur poudre constituent un préalable indispensable pour comparer les calculs théoriques des conformations moléculaires et les résultats observés.

Ce travail est scindé en cinq parties.

Dans la première partie de ce travail, nous introduisons un bref rappel relatif à des généralités sur la diffraction et les logiciels de calcul utilisés.

Dans le deuxième chapitre, nous rappelons quelques éléments théoriques indispensables à la compréhension de ce travail relatif à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la chaîne de programme GAUSSIAN98 et GAUSSIAN03 [2].

Dans les trois chapitres suivants, nous présentons successivement une bibliographie de quelques produits benzéniques halogénométhylés. Nous donnons les résultats structuraux du di(4-acethylphenyl)sélénium obtenus par la diffraction des rayons X à la température ambiante et l'analyse des calculs théoriques obtenus à partir de fonctionnelles et de bases différentes.

Pour finir, nous concluons en comparant les résultats expérimentaux et théoriques.

Chapitre I

Détermination de la structure cristalline par la diffraction des rayons X.

I .1. INTRODUCTION

Lors d'une expérience de diffraction des rayons X, c'est l'interaction entre photons incidents et électrons du matériau qui crée la diffusion des rayons X et, via des interférences destructives et constructives, le phénomène de diffraction.

Dans ce chapitre, nous rappellerons les bases de ces interactions. Cette présentation sera limitée au cadre de la théorie cinématique de la diffraction [3].

La difficulté principale de l'utilisation des méthodes de diffraction des RX pour la détermination de structure des composés organiques est la localisation des atomes d'hydrogène en raison de leur faible diffusion des intensités, et parce que la densité électronique correspondante à un électron est asymétrique, et n'est pas centrée à la position du noyau [4].

I .2. RAYONS X

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. L'énergie de ces photons va de quelques eV (électron-volt), à plusieurs dizaines de MeV (Figure I.1) [5]. La distinction entre les rayons X et les rayons gamma (qui sont de même nature et d'énergie semblable) vient de leur mode de production: les rayons X sont des photons produits par les électrons des atomes alors que les rayons gamma sont produits par les noyaux des atomes.

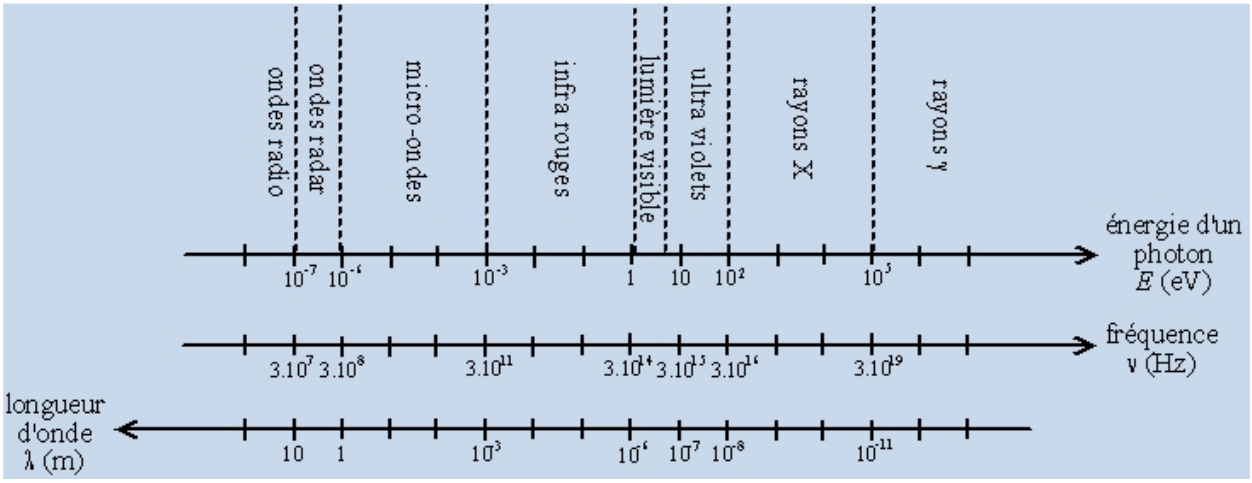


Figure I-1 : Spectre des ondes électromagnétique

Les rayons X ont été découverts en 1895, par le physicien allemand Wilhelm Röntgen [6], qui a reçu pour cela le premier prix Nobel de physique .

I .2.1. Propriétés des rayons X

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 .3. INTERACTION INELASTIQUE

Au cours de l'interaction inélastique, la longueur d'onde du photon X est modifiée par transfert de tout ou partie de son énergie à la matière (absorption, effet Compton, effet photoélectrique).

I.3.1. Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique se produit lorsqu'un rayon X arrive à proximité d'un électron d'une couche profonde avec suffisamment d'énergie pour pouvoir l'éjecter. Le rayon X est absorbé et le trop plein d'énergie se retrouve dans l'énergie cinétique du "photoélectron". Le "trou" laissé par l'électron éjecté est rempli par un électron d'une couche plus superficielle, qui laisse échapper un rayon X caractéristique de faible énergie (pour les atomes constituant les matières organiques) lors de sa "descente (Figure I.2).

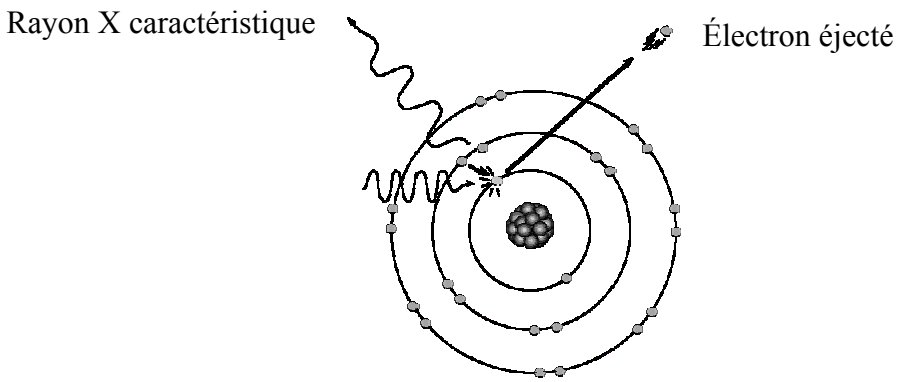


Figure I.2 : Effet photoélectrique

- Le résultat de l'effet photoélectrique est l'arrêt du rayon X (le rayon X caractéristique est d'énergie trop faible pour avoir un effet significatif), la production d'un photoélectron pourra avoir des effets biologiques néfastes, et la production d'un ion positif.

- La probabilité d'interaction par un effet photoélectrique est proportionnelle à la densité du matériel et au cube du numéro atomique des atomes constituants. Les atomes de numéro atomique élevé, comme l'iode (Z = 53), le baryum (Z = 56), ou le plomb (Z = 82) arrêtent plus facilement les rayons X par un effet photoélectrique que les atomes de numéro atomique faible (carbone, hydrogène, oxygène, azote) composant la matière organique .

I.3.2 Effet Compton

L'effet Compton se produit lorsqu'un rayon X se trouve à proximité d'un électron périphérique peu lié à l'atome (appelé parfois électron "libre"). L'énergie du rayon X est transmise en partie à l'électron qui s'échappe avec une certaine énergie cinétique. Le reste de l'énergie se retrouve sous la forme d'un rayon X de direction différente et d'énergie inférieure (Figure I.3).

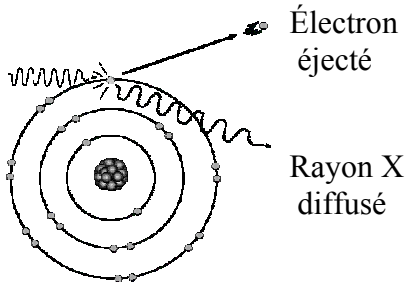


Figure I.3 : Effet Compton

- Le résultat de l'effet Compton est une déviation avec une perte d'énergie du rayon X, la production d'un électron et d'un ion positif. La nouvelle direction du rayon X est aléatoire, ce qui correspond à une diffusion du faisceau de rayon X dans toutes les directions, y compris dans le sens opposé au faisceau primaire. L'énergie des rayons X diffusés est inférieure à celle du faisceau primaire, mais ce rayonnement est encore suffisamment énergétique pour avoir des effets significatifs sur l'image radiographique et constituer un danger dont il faut se protéger.

- La probabilité d'interaction par un effet Compton ne dépend que de la densité du matériel et ne dépend pas du numéro atomique (comme pour l'effet photoélectrique). L'effet Compton est prépondérant dans les tissus organiques avec des rayons X de forte énergie.

- Considérons un photon venant de la gauche et se dirigeant vers la droite avec une impulsion $\vec{p_1}$ et une énergie $E = p_1 c$. Le photon est diffusé par un électron au repos d'énergie initiale $m_e c^2$

Le photon est diffusé dans une direction faisant un angle θ par rapport à la direction d'origine

L'électron prenant une direction φ, l'impulsion du photon après diffusion sera $\vec{p_2}$ et celle l'électron $\vec{p_e}$ (Figure I.4)

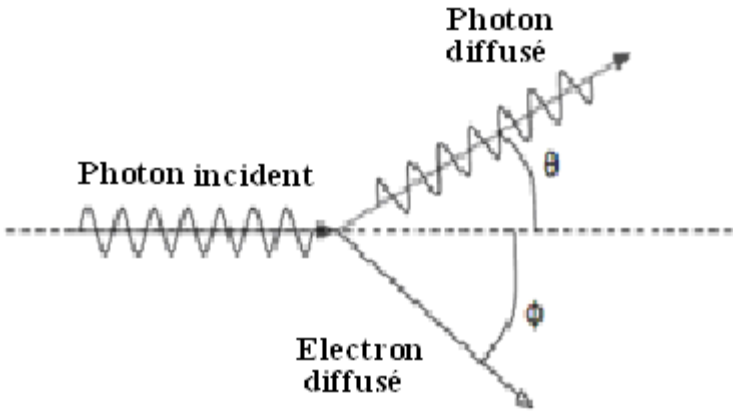


Figure I.4: Diffusion Compton: Collision d'un photon avec un électron au repos.

$$\begin{cases} p_1 = p_2 \cos\theta + p_e \cos\phi & \text{(I.1)} \\ 0 = p_2 \sin\theta - p_e \sin\phi & \text{(I.2)} \end{cases}$$

et :

$$\underbrace{p_1 c}_{\gamma} + \underbrace{m_e c^2}_{e^-} = \underbrace{p_2 c}_{\gamma} + \underbrace{\sqrt{p_e^2 c^2 + m_e^2 c^4}}_{e^-} \qquad \text{(I.3)}$$

$p = h / \lambda$ où h est la constante de Planck

En utilisant :

$$\hbar = h/2\pi \qquad \text{(I.4)}$$

Alors :

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi\hbar}{mc}\sin^2\frac{\theta}{2} \qquad \text{(I.5)}$$

I .3.3. Absorption des rayons X

Le faisceau de rayons X est progressivement atténué lors de son passage à travers la matière.

L'atténuation des rayons X dans la matière suit une loi exponentielle décroissante sous la forme :

$$I = I_o \exp(-\mu L) \qquad \text{(I.6)}$$

Où :

I_o : Intensité incidente.

I : Intensité transmise après traversée d'une épaisseur L.

μ : Coefficient d'absorption

I .4. INTERACTION ELASTIQUE

Les photons sont déviés de leur trajectoire initiale sans modification de leur énergie.

La conservation de la longueur d'onde dans le phénomène de diffusion (diffusion Thomson) est à l'origine de l'existence de phénomène de diffraction. Les ondes diffusées peuvent interférer entre elles. Thomson a montré que le champ électrique produit par l'excitation d'une particule de charge e se propage comme une onde sphérique dans la quelle

intervient la polarisation de l'onde incidente par l'angle α entre la direction d'accélération des particules et la direction d'observation. La section efficace différentielle de diffusion s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 (\sin\alpha)^2 \qquad \text{(I.7)}$$

avec :

$$r^e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m c^2} \qquad \text{(I.8)}$$

m est la masse de la particule et e sa charge , si celle-ci est un électron. r_e est son rayon classique $r_e = 0{,}284\times10^{-12}$ cm.

Cette section efficace est inversement proportionnelle à la masse de la particule diffusante. Le système diffusant comporte des électrons et des protons. L'intensité diffusée par un proton est 1837 fois pus faible que celle diffusée par un électron. Elle est totalement négligeable devant l'intensité diffusée par un électron. Donc il n'y à que les électrons qui diffusent les rayons X [4].

I.4.1. Diffusion THOMSON

I.4.1.1. Champ électromagnétique polarisé

$$\underset{\sim}{E}_e(\vec{R}) = -\,E_o \frac{r_e}{R} \sin\alpha \exp i\,(\omega t - \vec{K}.\vec{R}) \qquad \text{(I.9)}$$

m, e :masse et charge de l'électron.

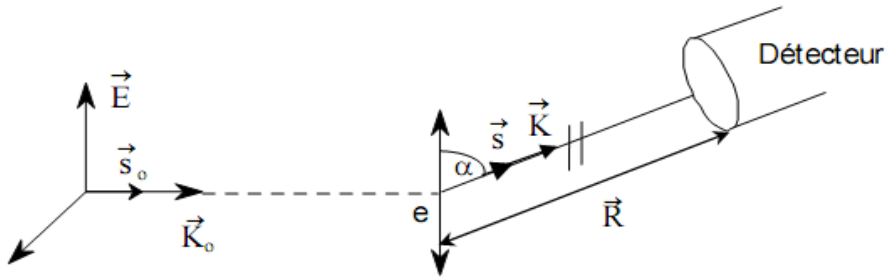


Figure I.5 : Diffusion Thomson avec champ électromagnétique polarisé.

$$I_e = I_o \frac{r_e^2}{R^2} \sin^2 \alpha \qquad (I.10)$$

Rayon de l'électron

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o mc^2} \qquad (I.11)$$

$$\vec{K}_o = \frac{2\pi}{\lambda}\ \vec{s}_o\ ;\ \vec{K} = \frac{2\pi}{\lambda}\ \vec{s}\ ;\ \left\|\vec{s}\right\| = \left\|\vec{s}_o\right\| = 1 \qquad (I.12)$$

I.4.1.2. Champ parfaitement non polarisé

$$I_e = I_o \frac{r_e^2}{R^2}\left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right] \qquad (I.13)$$

$$\underset{\sim}{E}_e = E_o \frac{r_e}{R}\left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right]^{1/2} \exp i\,(\omega t - \vec{K}.\vec{R}) \qquad (I.14)$$

$\underset{\sim}{E}_e$: Est l'amplitude complexe du champ diffusé par l'électron libre

I.4.2. Diffusion par deux électrons (placé en A et O)

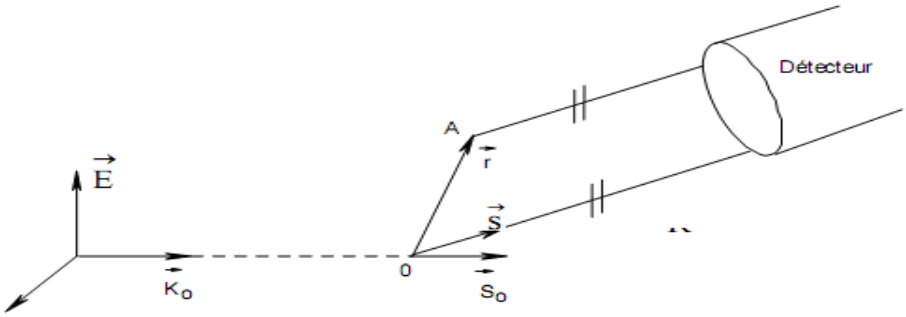
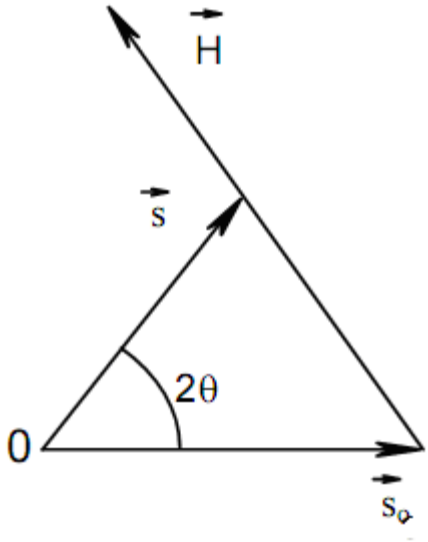


Figure I.6 : Diffusion par deux électrons

$$\underset{\sim}{E} = \underset{\sim}{E}_e\left(1 + e^{2\pi i \vec{H}.\vec{r}}\right) \qquad (I.15)$$



$$\vec{H} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \; ; \quad |\vec{H}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \tag{I.16}$$

I.4.3. Diffusion du rayon X par un atome

Les vitesses de déplacement des électrons à l'intérieur de l'atome sont tellement grandes vis-à-vis de la vitesse d'alternance du champ électrique des rayons X que le rayonnement ne voit qu'un nuage électronique moyen immuable caractérisé en chaque point de l'espace autour du noyau par une certaine « densité électronique » l'amplitude de diffusée par le nuage est proportionnelle au nombre d'électrons Z (nombre atomique) de l'atome [7].

Ce facteur de proportionnalité est appelé facteur de forme atomique $f(\theta)$ et dépend de la forme de l'atome et la direction de diffusion 2θ.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r^{e^2} p(\theta) \| f(\theta) \|^2 \tag{I.17}$$

Dans son expression apparaissent deux termes : La polarisation et le module de facteur de diffusion atomique [8].

L'amplitude diffusée par un atome a_k ne pourrait toujours être égale à Za_e (a_e est l'amplitude diffusée par un électron) que dans le cas où on considèrerait tous les électrons de l'atome comme rassemblés en un même point.

La réponse globale de l'atome dépend de l'angle de diffusion.

$$a^{k} = a^{e} f(\theta) \qquad \text{(I.18)}$$

Le déphasage entre les ondes diffusées par le contenu électronique de différents éléments de volume de l'atome est responsable de la variation du facteur de forme atomique f avec l'angle de diffusion.

$$f(\theta) = \frac{\lambda}{\sin\theta}\int_0^{\infty} \rho(r)\sin\frac{4\pi r\sin\theta}{\lambda}dr \qquad \text{(I.19)}$$

λ : Est la longueur d'onde des rayons X diffusés.

$\rho(r)$: La densité électronique d'un atome de rayon *r*.

Dans la direction du faisceau diffusant θ=0 : $f(0)$= Z .

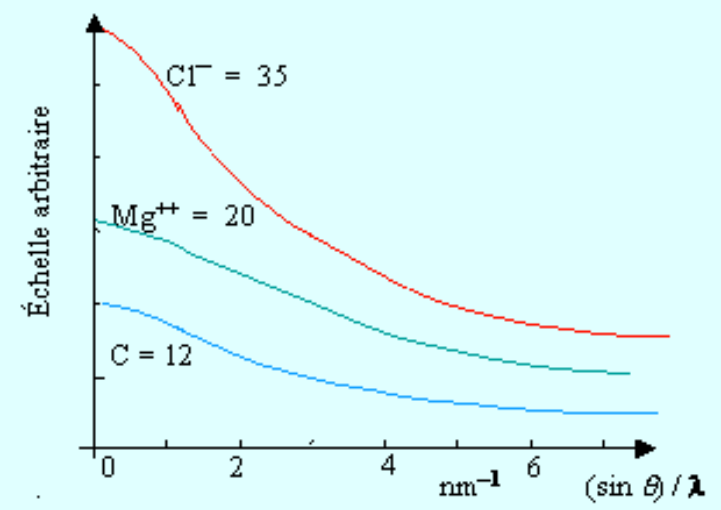


Figure I.7 : Variation du facteur de forme atomique avec l'angle de diffusion.

$$f(0) = \int_0^{\infty} 4\pi r\rho(r)dr \qquad \text{(I.20)}$$

- Aux petites valeurs de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$, les électrons effectifs dans la contribution à la diffusion sont majoritairement des électrons de valences, (r est grand).

- Aux grandes valeurs de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ ce sont principalement des électrons des couches internes(r est petit).

I.4.4.Diffraction des rayons X par un cristal

Dans une expérience de diffraction de rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, polycristallin ou bien encore une poudre. Il est placé dans une enceinte appropriée puis illuminé par une source collimatée ou 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

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad \text{(I.21)}$$

Où:

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

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

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

L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ (FigureI.8).

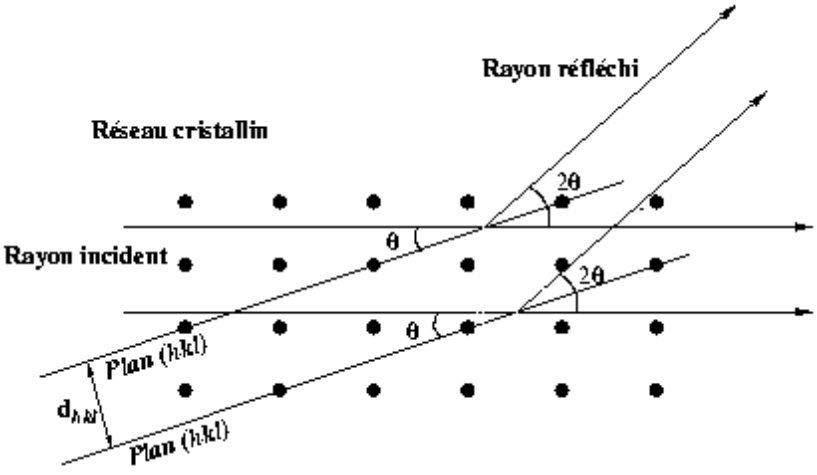


Figure I.8 : Diffraction des rayons X par un cristal.

La loi de Bragg est donc une conséquence de la périodicité du réseau cristallin. Une réflexion de Bragg n'est possible que si $\lambda \leq 2d$. Pour un cristal usuel, $2d$ est de l'ordre de quelques angströms, donc lambda devra être aussi de l'ordre de quelques angströms, ce qui correspond aux domaines des rayons X.

I.4.4.1. Densité électronique et Facteur de structure

L'ensemble des atomes d'un cristal peut être divisé en K familles, correspondant aux k atomes de la maille élémentaire. Tous les atomes occupant les sites homologues de toutes les mailles de cristal se trouvent aux extrémités du vecteur :

$$\overrightarrow{R_j} = \vec{r}_k + m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \qquad \text{(I.22)}$$

$\overrightarrow{r_k}$: Vecteur position de l'atome k par rapport à l'origine de la maille.

a, b et c sont les paramètres de réseau directe et m, n et p sont des entiers **(**Figure I.9).

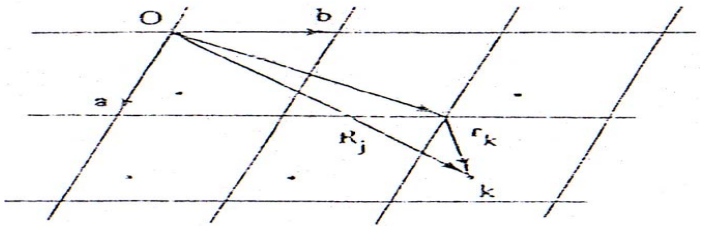


Figure I.9 : Structure cristalline avec modulation des positions atomiques.

L'amplitude diffusée par tout le cristal s'écrit :

$$A = \sum_J a_j \exp i 2\pi \overrightarrow{H R_J} \qquad \text{(I.23)}$$

$\overrightarrow{H}$: est un vecteur du réseau réciproque.

$$\overrightarrow{H} = \frac{\vec{s} - \overrightarrow{s^0}}{\lambda} \qquad \text{(I.24)}$$

$\vec{s}$ et $\overrightarrow{s_0}$ sont les vecteurs unitaires des rayons incidents et diffractés. Cette amplitude est nulle sauf si les conditions de diffraction sont vérifiées.

$\vec{aH}=n_1 \qquad \vec{bH}=n_2 \qquad \vec{cH}=n_3$

Donc l'amplitude s'écrit alors :

$$A=Na_e\sum_k f(\theta)_k \exp i2\pi(hx_k+ky_k+lz_k) \qquad \text{(I.25)}$$

N est le nombre de mailles dans le cristal.

Le terme $\sum_k f(\theta)_k \exp\ i2\pi(hx_k+ky_k+lz_k)$ est appelé le facteur de structure il représente le nombre fictif d'électrons que contiendrait la maille pour reproduire l'amplitude diffractée dans la direction $\vec{s} = \vec{s_0} + \lambda \vec{H}$

.Le facteur de structure F_{hkl} dépend de la nature chimique des atomes et de leur position spatiale.

$$F^{hkl} = \sum_k f(\theta)^k \exp i2\pi(hx_k + ky_k + lz^k) \qquad \text{(I.26)}$$

Dans le cas où $\vec{s}$ et $\vec{s_0}$ sont parallèles : F_{000} = le nombre des électrons dans la maille.

Une structure est résolue si les cordonnées et les paramètre d'agitation thermique des atomes constituants la maille cristalline sont connus. Pour déterminer les caractéristiques pour une structure cristalline donnée nous disposons des mesures expérimentales qui sont les intensités diffractées par un échantillon. La répartition tri périodiques des atomes dans la maille cristalline peut être considérée comme une distribution de charge définie en un point (x, y, z) par sa densité électronique $\rho(x, y, z)$ [9] :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V}\sum F_{hkl} \exp\ (\ -i2\pi(hx + ky + lz) \qquad \text{(I.27)}$$

F_{hkl} : Facteur de structure.

Pour accéder aux pics de la densité électronique représentés par les centres atomiques, il est impératif de déterminer complètement en module et en phase la grandeur complexe F_{hkl}.

La seule information que nous pouvons déduire des données expérimentales est le module du facteur de structure ; en effet l'intensité diffractée est proportionnelle au carré de son module.

$$I^{hkl} = K_{\alpha}{}^{2} C(h,k,l) \left| F^{hkl} \right|^{2} \qquad \text{(I.28)}$$

K_α est un facteur d'échelle associé à l'amplitude, dans le cas des rayons X :

$$K\alpha = I^{0} r_{e}^{2} \left[\frac{\lambda^{3}}{\omega V^{2}} \right] V^{cr} A(\Phi) \qquad \text{(I.29)}$$

Où:

I_0 est l'intensité du faisceau incident

r_e le rayon de l'électron

λ la longueur d'onde

ω la vitesse de rotation angulaire

V le volume de la maille

V_{cr} le volume de cristal

$A(\Phi)$ le coefficient d'absorption.

$C(h,k,l)$ est un facteur correctif englobant divers phénomènes géométriques et physiques.

I.5. CORRECTION DES INTENSITES

Il est très emportant d'avoir des valeurs des intensités très correctes pour déterminer la position des atomes dans la maille cristalline .L'ensemble des intensités enregistrées à partir d'un diffractomètre constitue les données de base à l'état brut pour la résolution de la structure. Des corrections sur les intensités mesurées sont prises en considération avant le traitement des données.

I.5.1.. Facteur de température

L'amplitude de diffusion par un atome est affectée par la vibration d'origine thermique de l'atome dans le cristal; chaque atome d'une structure vibre en générale d'une façon anisotrope. Et une description exacte du phénomène nécessite plusieurs paramètres qui dépendent de la direction.

La correction apportée au facteur de diffusion atomique appelé le facteur de température, s'écrit.

$$T_{j,\vartheta} = \exp \frac{\left\{ -B^{j} \sin^{2}\theta \right\}}{\lambda^{2}} \qquad \text{(I.30)}$$

Où:

B_J est le paramètre de déplacement atomique de l'atome j qui s'exprime en fonction du déplacement quadratique moyen $\overline{U_j}^2$ de l'atome.

$$B_j = 8\pi^2 \overline{U_j}^2 \qquad \text{(I.31)}$$

En général le facteur de température est incorporé directement dans l'expression du facteur de structure tel que :

$$F_{hkl} = \sum_k f_j \exp\left\{ -B_j \frac{\sin\theta^2}{\lambda} \right\} \exp i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \qquad \text{(I.32)}$$

I.5.2. Facteur de Lorentz

Le facteur L de Lorentz ou facteur cinématique est lié au temps de diffraction c'est-à-dire au temps que met un nœud (h k l) selon sa position par rapport à la sphère d'Ewald pour la traverser.

L'expression de L dépend de la méthode de diffraction utilisée. La correction de Lorentz intervient dans l'uniformité de la durée de diffraction des taches. Pour la méthode

équatoriale qu'on appelle aussi méthode cône plate adoptée par le diffractomètre utilisé, l'expression de L est la suivante :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \qquad \text{(I.33)}$$

Le calcul de la vitesse normale de passage du nœud de la sphère d'Ewald conduira à une estimation du facteur de Lorentz dans le montage utilisé [10].

I.5.3. Facteur d'absorption

L'absorption est un facteur très important à inclure dans le calcul de l'intensité d'un faisceau diffracté. L'absorption est due aux effets additifs de la diffusion et de l'effet photoélectrique, dans le cas général :

$$\sigma_a(\lambda) = \sigma_d(\lambda) + T(\lambda) \qquad \text{(I.34)}$$

- $\sigma_d(\lambda)$ correspond à la diffusion, une partie des photons X qui ne sont ni transmis, ni absorbés est renvoyée dans toutes les directions.

- $T(\lambda)$ correspond à l'effet photoélectrique est de loin l'effet principal. Il correspond à la disparition complète des rayons X, son énergie quantique ayant été absorbée par un électron ; soit pour l'expulser complètement de l'atome et lui fournir de l'énergie cinétique s'il y a excès d'énergie (photoélectrons), soit pour l'éjecter de sa couche et l'envoyer dans une place vacante située dans une couche supérieure. On observe des discontinuités dans les variations de $T(\lambda)$ pour les longueurs d'onde d'absorption.

Entre ces discontinuités

$$T(\lambda) = KZ^4\lambda^3 \qquad \text{(I.35)}$$

Où:

k est une constante, on remarque que $T(\lambda)$ varie régulièrement d'un élément à l'autre.

I.5.4. Facteur de polarisation

Un faisceau X usuel n'est pas polarisé. La polarisation provient des réflexions successives sur le monochromateur et sur l'échantillon. Cette polarisation dépend de l'arrangement du dispositif de diffraction mis en cours et de l'angle avec lequel le faisceau est diffracté [9].

- Sans monochromateur le facteur de polarisation dû à la diffraction sur les plans réticulaires est :

$$P = \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \qquad \text{(I.36)}$$

où 2θ est l'angle de diffraction .

- Cette polarisation est la même que celle décrite à la relation (I.35), avec un monochromateur placé avant l'échantillon et le facteur devient :

$$P = \frac{1+\cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{1+\cos^2 2\theta_m} \qquad \text{(I.37)}$$

où $2\theta_m$ est l'angle de diffraction du monochromateur.

Et pour un monochromateur placé après l'échantillon il se réduit à :

$$P = \frac{1+\cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{2} \qquad \text{(I.38)}$$

I.6. EXTINCTION SYSTEMATIQUE

- Mode de réseau

Exemple :

- Mode de réseau I

$$x, y, z \rightarrow x + 1/2,\ y + 1/2,\ z + 1/2$$

$$\Longrightarrow\ F(h, k, \ell) = \sum_{j=1}^{Nat} f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)) \qquad (I.39)$$

$$= \sum_{j=1}^{Nat/2} f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j))\,(1 + \exp(i\pi\,(h+k+\ell))$$

Donc on aura extinction pour toutes les réflexions telles que :

$$(h + k + \ell) = 2n + 1 \qquad (I.40)$$

-Miroirs translatoires

Exemple : Dans le cas d'un cristal cristallisant dans le système orthorhombique : Un miroir translatoire de type C perpendiculaire à $\vec{b}\,(x0z)$

$$x, y, z \rightarrow x, \bar{y}, z + 1/2 \qquad (I.41)$$

$$F(h, 0, \ell) = \sum_{j=1}^{Nat/2} f_j \exp(2\pi i(hx_j + \ell z_j))\,(1 + \exp i\pi\ell) \qquad (I.42)$$

D'où extinction pour le plan miroir (h,0.l) avec l=2n+1

Les extinctions principales figurent dans le tableau suivant :

Mode de réseau	**Réflexions**	**Extinctions**
A	h, k, ℓ	$k + \ell = 2n + 1$
B	h, k, ℓ	$h + \ell = 2n + 1$
C	h, k, ℓ	$h + k = 2n + 1$
I	h, k, ℓ	$h + k + \ell = 2n + 1$
F	h, k, ℓ	h, k, ℓ parité différente

Miroirs

$0\ y\ z$	$0, k, \ell$	
b		$k = 2n+1$
c		$\ell = 2n+1$
n		$k+\ell = 2n+1$
$x\ 0\ z$	$h, 0, \ell$	
a		$h = 2n+1$
c		$\ell = 2n+1$
n		$h+\ell = 2n+1$
$x\ y\ 0$	$h, k, 0$	
a		$h = 2n+1$
b		$k = 2n+1$
n		$h+k = 2n+1$
Axe 2_1		
$x\ 0\ 0$	$h, 0, 0$	$h = 2n+1$
$0\ y\ 0$	$0, k, 0$	$k = 2n+1$
$0\ 0\ z$	$0, 0, \ell$	$\ell = 2n+1$

I.7.QUELQUES NOTIONS THEORIQUES SUR LA RESOLUTION STRUCTURALE

I.7.1. Détermination du modèle structural

La difficulté fondamentale dans la détermination d'une structure par diffraction est le fait que les données cristallographiques disponibles se composent seulement des modules de facteur de structure et non de leur phase.

$$F_{hkl} = \left|F_{hkl}\right| \exp i\Phi_c \qquad \text{(I.43)}$$

Φ_c:est la phase non observée.

Le problème de la phase provient du fait que cette information manquante est nécessaire et doit être obtenue par un moyen ou un autre. Les méthodes de calcul maintenant de phase sont largement employées et sont automatisées à un point tel que la plupart des programmes fonctionnent en "technique de boite noire". Les données brutes entrent d'un coté et la structure en partie résolue apparaît de l'autre. Généralement dans le cas des monocristaux organique les méthodes principales pour déterminer le modèle structural sont les méthodes directes [11].

Les méthodes directes sont basées sur des hypothèses très simples :

- La densité électronique est positive partout dans l'espace.
- Les atomes sont des objets séparés. La densité électronique est fortement « piquée » à leur position.
- Les amplitudes des facteurs de structures contiennent des informations sur leurs phases.

I.7.2. Méthodes directes [12,13]

Ces méthodes ont été développées pour la première fois par KARLE et HAUPTMAN [14] et sont bien adaptées pour les composés organiques. Elles sont également appelées les méthodes mathématiques car elles sont basées sur les calculs de statistique et de probabilités pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques.

Les méthodes directes font le plus souvent usage des grandeurs U et E liées directement aux facteurs de structures par :

$$U\ (hkl\ ) = \frac{F_{hkl}}{\sum_{j=l}^{n} fj} \qquad \text{(I.44)}$$

$$\left|E(hkl)\right|^2 = \frac{F_{hkl}}{\sum_{j=l}^{n} fj^2} \qquad \text{(I.45)}$$

U : Facteur de structure unitaire.

E : Facteur de structure normalisé.

n : Nombre d'atomes par maille.

fj : Facteur de diffusion de l'atome j.

I.8. AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

L'affinement consiste à améliorer de proche en proche par la méthode de moindres carrés, les positions atomiques données grossièrement par l'hypothèse de départ. Pour notre cas nous avons utilisé le programme CRYSTALS [15] lors de notre affinement structurale. La quantité qui doit être minimisée au cours de l'affinement est :

$$\sum w(\left|F_0\right| - \left|F_c\right|)^2 \qquad \text{(I.46)}$$

où l'indice $_0$ ou c indique que le facteur de structure est observé ou calculé et w désigne le poids statistique que l'on attribue à l'observation $|F_0|$

- Pondération : Nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev [16]. 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).

$$R_w = \left\{ \frac{\sum w(|F_0| - |F_C|)^2}{\sum w|F_0|^2} \right\}^{1/2} \qquad \text{(I.47)}$$

et

$$R = \frac{\sum (|F_0| - |F_c|)}{\sum |F_0|} \qquad \text{(I.48)}$$

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

$$S = \left\{ \frac{\sum w(|F_0| - |F_C|)^2}{n - m} \right\}^{1/2} \qquad \text{(I.49)}$$

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

Quand S tend vers 1 nous avons un bon affinement.

L'analyse des paramètres de déplacements atomique a été faite en utilisant les programmes CRYSTALS [15] en minimisant l'expression du facteur de confiance :

$$R_W = \left\{ \frac{\sum w|U_{obs} - U_{cal}|^2}{\sum wU_{obs}^2} \right\}^{1/2} \qquad \text{(I.50)}$$

Où w est la pondération affectée et U_{obs} et U_{cal} sont les coefficients d'agitation thermique d'affinement [17].

I.9. SYNTHESE DE FOURIER

Les cordonnées des atomes d'hydrogène sont déterminées théoriquement dans le cas des rayons X ou par une série de Fourier, (dans le cas de diffraction de neutrons il est possible de bien localiser ces atomes). L'avantage spécifique de cette synthèse différence de Fourier provient du fait que, même lorsque les phases sont légèrement erronées, une carte de différence de Fourier est capable de montrer les écarts entre le modèle structural proposé et la réalité comme les atomes manquant par exemple [11].
Les coefficients de Fourier sont définis comme :

$$\Delta F = F_0 - F_C \tag{I.51}$$

Où F_0 et F_C sont les facteurs de structure observé et calculé.

Le calcul de synthèse différence nécessite l'utilisation des phases des F_C obtenues à partir des affinements et appliqué à la fois à F_0 et F_C, les coefficients de Fourier sont alors définis comme :

$$\Delta F = \left(\left|F_0\right| - \left|F_C\right|\right)\exp i\Phi_c \tag{I.52}$$

Φ_c est la phase de facteur de structure calculé.

L'expression de la fonction de synthèse différence est :

$$\Delta\rho = \rho_o - \rho_c = \frac{1}{v}\sum_{hkl}\Delta F_{hkl}\, e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \tag{I.53}$$

Les unités sont proportionnelles aux différences en densité d'électrons pour les rayons X ou en valeurs de nucléons pour les neutrons.

I.10. CONCLUSION

L'objectif d'une telle étude théorique est la compréhension des méthodes de résolution d'une structure. Dans notre cas nous avons centré nos études expérimentale (chapitre 4) sur des cristaux moléculaires organique de petite taille (environ 20 atomes) par l' application des données expérimentales de diffraction des rayons X et des logicielles les plus récents dans ce domaine. D'un point du vu général on peut résumer les étapes de la résolution structurale comme suit :

- Obtention de la maille élémentaire à partir des positions des pics de BRAGG mesurés par l'utilisation d'un modèle d'indexation automatique.

- Détermination des symétries possibles pour le groupe spatial, par l'extinction des réflexions systématiques. Dans notre cas nous utilisons la chaîne de programme WINGX [18].

- Recherche du modèle structural à optimiser en utilisant les méthodes directes à partir des modules des facteurs de structures observés nous avons utilisé le programme SHELX [4] et/ou SIR 97 [19].

- Affinement par moindres carrés des intensités I_{HKL} et donc des modules de facteurs de structures dans notre cas nous avons utilisé le programme d'affinement CRYSTALS [15].

- Synthèse de différence de Fourier pour vérifier l'écart entre le modèle structural proposé et la réalité.

Chapitre II

Notions théoriques sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Ii.1. INTRODUCTION

Dans cette partie du travail, il est présentée très brièvement la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode de Hartre-Fock que nous utilisons dans le chapitre 5 pour l'optimisation et le calcul des modes internes du di(4-acethylphenyl)sélénium ou (4,4'-diacethyl)diphenylsélénium.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT (*density functional theory*)) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps 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..

II.2. LA METHODE DE HARTREE-FOCK

La méthode de Hartree - Fock (HF) consiste à négliger les corrélations électroniques. Les équations de HF [20] 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 polyatomiques requiert des développements supplémentaires.

II -2-1-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 Ψ, solution de l'équation de Schrödinger [21] suivante :

$$\hat{H}\,\Psi = E\Psi \qquad \text{(II.1)}$$

Où:

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

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

Les différents opérateurs concernés représentent :

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

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

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

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

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

Δi 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 (II.1)**,** qui nécessite la séparation de ces coordonnées, se fait dans le cadre non relativiste et de l'approximation de Born Oppenheimer (BO) [22].

II.2.2. 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 moyen créé 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 Ψi et d'une fonction d'onde nucléaire Ψ_n .

$$\Psi(\vec{R},\vec{r}) = \Psi_i(\vec{R},\vec{r}) * \Psi_n(\vec{R}) \qquad \text{(II.3)}$$

$$(T_e + V)\Psi_i(\vec{R},\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{R},\vec{r}) \qquad \text{(II.4)}$$

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

L'hamiltonien électronique $\mathbf{H_i}$ équation (II,4) fournit l'enneigé E_i pour des positions fixes des noyaux, et l'équation (II.5) permet de calculer l'énergie totale du système [23].

II .2.3. Approximation orbitalaire

Le modèle de Hartree - Fock [24,25] introduit l'approximation orbitalaire consistant, pour un système donné, à développer la fonction polyélectronique Ψ (1, 2,..…, n) sous forme d'un produit antisymétrisé de spin - orbitales monoélectroniques orthonormées, elles mêmes définies comme le produit d'une fonction d'espace par une fonction de spin (α ou β). En tenant compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe d'exclusion de Pauli [26], 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 [27] :

$$\Psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha(1) & \Phi_1(1)\beta(1) & \cdots & \Phi_m(1)\alpha(1) & \Phi_m(1)\beta(1) \\ \Phi_1(2)\alpha(2) & \Phi(2)\beta(2) & \cdots & \Phi_m(2)\alpha(2) & \Phi_m(2)\beta(2) \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ & \cdot & \cdots & \cdot & \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ \Phi_1(n)\alpha(n) & \Phi_1(n)\beta(n) & \cdots & \Phi_n(n)\alpha(n) & \Phi_n(n)\beta(n) \end{vmatrix} \qquad \text{(II.6)}$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est le coefficient de normalisation.

Notons que la fonction d'onde ne permet pas de rendre compte des effets de corrélation dus à l'interaction coulombienne instantanée des électrons.

L'énergie électronique associée à la fonction Ψ normée, se calcule par la relation :

$$E = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle \qquad \text{(II.7)}$$

Où:

H_{el} , opérateur hamiltonien électronique .

La minimisation de l'énergie du système, par utilisation du principe variationnel [28] conduit à rechercher la meilleure énergie de l'état fondamental. En posant :

$$h^c(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{k=1}^{k=m}\frac{Z_k}{r_{ik}} \qquad \text{(II.8)}$$

Où:

$h^c(i)$ est un opérateur hamiltonien monoélectronique dit de cœur, décrivant le mouvement de l'électron *i* dans le seul champ des M noyaux. L'énergie totale E est alors donnée par :

h_{kk}^c, J_{ki} *et* K_{kl} , sont respectivement les intégrales monoélectroniques de cœur, coulombienne et d'échange définies comme suit :

$$h_{kk}^c = \langle \phi_k(i) | h^c | \phi_k(i) \rangle \qquad \text{(II.9)}$$

$$J_{kl} = \langle \phi_k(i)\phi(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_l(j)\phi_l(j) \rangle \qquad \text{(II.10)}$$

$$K_{kl} = \langle \phi_k(i)\phi_l(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_k(j)\phi_l(j) \rangle \qquad \text{(II.11)}$$

La condition d'énergie minimale du système ($\delta E = 0$ et $\delta E\,2 > 0$) doit être réalisée en imposant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde suivantes :

$$<\phi_k|\ \phi_l> = \delta_{kl} \qquad \text{(II.12)}$$

$$\delta_{KL} = 0 \quad si\ \ K \neq 1\ \ et \quad \delta_{kl} = 1 \quad si\ \ K = 1$$

La résolution de ce problème au moyen des multiplicateurs de Lagrange, conduit aux OM φ K qui satisfont aux équations de Hartree Fock :

$$F(i)\phi_K(i) = e_k(i)\phi_k(i) \qquad \text{(II.13)}$$

F étant l'opérateur de Fock défini par :

$$F(i) = h^c(i) + \sum_{i=1}^{i=m}\left(2J_l(i) - K_l(i)\right) \qquad \text{(II.14)}$$

Où:

(*i J l* est l'opérateur de Coulomb), (*i Kl* est l'opérateur d'échange, définis par leurs

actions sur l'orbitale) et *i k* φ décrivant l'électron *i* de la manière suivante :

$$J(i)\phi_k(i)=\left[\int_{\vec{y}}\phi^*(j)\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)\phi_l(j)d\tau\right]\ \phi_k(i) \qquad \text{(II.15)}$$

$$K_l\phi_k(i)=\left\{\int_{\vec{y}}\phi_l^*(j)\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)\phi_k(j)d\tau_j\ \right\}\phi_l(i) \qquad \text{(II.16)}$$

$h^c(i)$ est l'hamiltonien de cœur relatif à l'électron i .

II .2.4.Approximation relativiste

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

II.3. SIGNIFICATION DE QUELQUES BASES GAUSSIENNES

Il existe un grand nombre de bases de gaussiennes possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople & al. [29]. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31G*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G (d). La base 6-31G* ou 6-31G (d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions **d** a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-

31G (p,d) signifie qu'un jeu de fonctions **p** a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions **d** ont été ajoutées aux autres atomes [30].

II .4. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a pour objet de décrire un système en considérant la densité ρ(r) comme variable de base. Les méthodes issues du cadre de Hartree-Fock (HF)] utilisent plutôt la fonction d'onde polyélectronique Ψ (1, 2,…n). Ainsi, en méthode DFT, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de ρ (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 en1964 [31].

II .4. 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[ρ (r)] d'un système à n électrons d'un état fondamental non dégénéré et sa densité ρ (r), qui s'écrit pour un potentiel ($V(r)$) :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]. \qquad \text{(II.17)}$$

Tel que :

$$\rho(r) = n\int \psi^{*}(1,2,....,n)\psi(1,2,....,n)dr_2 dr_n \qquad \text{(II.18)}$$

L'énergie d'un système moléculaire peut alors être décomposée en une somme de fonctionnelles :

T [ρ (r)] : est la fonctionnelle énergie cinétique.

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

$$E_{ne}[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr \qquad \text{(II.19)}$$

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

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + terme\,non \quad classique \qquad \text{(II.20)}$$

Où:

J[ρ (r)] est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron - électron tel que :

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2}\iint \rho(r_1)\rho(r_2)dr_1dr_2 \qquad \text{(II.21)}$$

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

Remarquons que comme la méthode DFT utilise l'approximation de Born Oppenheimer, le terme de répulsion nucléaire V_{nn}, n'apparaît pas dans la relation (II.17) car il est constant. Cette relation peut se mettre sous la forme suivante:

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr \qquad \text{(II.22)}$$

Avec

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

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \qquad \text{(II.23)}$$

b- 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 [ρ (r)] . Aussi toute autre densité ρ', entraîne :

$$E_0[\rho'(r)] \geq E_0[\rho(r)] \qquad \text{(II.24)}$$

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

$$E_v[\rho(r)] = \min_\rho F_{HK}[\rho(r)] + \int V(r)\rho(r)dr \qquad \text{(II.25)}$$

L'indice v dans Ev indique que la minimisation d'énergie se fait en utilisant le principe variationnel. Pour un état fondamental non dégénéré, la fonctionnelle F [ñ (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 [32,33], limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Pour contourner ce problème, Levy [34], puis Lieb [35], ont étendu la validité du second théorème aux états dégénères 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} [ρ].

II .4- 2. Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [36] 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 :

$$\rho(r) = \sum n_i \psi_i^* \psi_i \qquad \text{(II.26)}$$

Où:

n_i est le nombre d'occupation.

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

$$E_{DFT}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \qquad \text{(II.27)}$$

Où

$T_S[\rho(r)] = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi_i \Delta \psi_i dr^3$: 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 eux

E_{xc} est le terme d'échange - corrélation et s'écrit

$$Exc = (T - Tnc) + (E - Ec) \qquad \text{(II.28)}$$

Où:

T est l'énergie cinétique exacte

Tnc l'énergie du système d'électron non corrélés

$E-Ec$ **:** est l'énergie électronique d'échange. Finalement le calcul numérique de Tnc demande l'explication de la fonction d'onde et il faut résoudre l'équation self-consistant de Kohn-Sham.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\right]\psi_i(r) = \in_i \psi_i(r) \qquad \text{(II.29)}$$

On définit V_{eff} le potentiel effectif.

$$V_{eff} = V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \qquad \text{(II.30)}$$

Avec :

$$V_H = e^2 \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} d^3r \qquad \text{(II.31)}$$

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

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \qquad \text{(II.33)}$$

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 [38] ne dit rien quant à la manière de calculer l'énergie fondamentale E_0 à partir de ρ ou comment obtenir ρ sans préalablement trouver la fonction Ψ. A l'heure actuelle encore, il n'existe aucune procédure rigoureuse permettant de dériver exactement E_0 de la densité ρ 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 $\rho(r)$.

Parmi les méthodes d'approximation qui permettent de déterminer ce terme :

- LDA (local density approximation) : La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange - corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dés lors définir l'énergie d'échange - corrélation de la manière suivante :

$$E_{Xc}^{LDA} = \int e_{xc}(\rho) dr \qquad \text{(II.33)}$$

Où:

$e_{xc}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange - corrélation.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on décompose l'énergie d'échange - corrélation en deux termes (densité d'énergie d'échange e_x et densité d'énergie de corrélation e_c) tel que :

$$e_{xc}(\rho) = e_x + e_c \qquad \text{(II.34)}$$

- LSDA (local spin densité approximation) : L'approximation de la densité de spin local permet de prendre en compte des densités de spin α et β non identiques.

- GGA (generalised gradient approximation ou gradient correct) : La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange - corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (GEA). Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que la LDA. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange -corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \mathrm{e}_{XC}^{\mathrm{GGA}}(\rho, \nabla\rho)dr \qquad \text{(II.35)}$$

Où:

$\mathrm{e}_{XC}^{\mathrm{GGA}}$ est la densité d'énergie d'échange - corrélation. La difficulté réside dés lors dans la recherche d'expressions analytiques de $\mathrm{e}_{XC}^{\mathrm{GGA}}$.

- Hybride : les méthodes hybrides utilise l'énergie d'échange calculé exactement par la méthode de Hartree-Foock. Elles évaluent sa contribution dans le terme d'échange – corrélation. La détermination de la fonctionnelle hybride de corrélation d'échange B3LYP est :

$$E_{xc} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + cE_c^{GGA} \qquad \text{(II.36)}$$

Le paramètre a, b, et c sont déterminés par « fitting » à partir des données expérimentales.

II .5. CODES DE DFT

Un code de DFT est caractérisé par :

♦ Des conditions aux limites (périodiques ou non).

♦ le traitement des électrons de coeur (pseudo potentiel ou tous électrons).

♦ les bases des fonctions d'onde.

♦ L'expression du terme d'échange- corrélation utilisé

II .6. PRESENTATION DE QUELQUES JEUX DE BASES UTILISES PAR LE CODE DE GAUSSIAN 2003

La plupart des méthodes requièrent un choix de base bien spécifié ; si aucune base n'est donnée dans le programme alors la base STO-3G est automatiquement prise en compte. Nous citons quelques jeux de bases utilisés dans la chaîne de programme Gaussian 2003 [2] Tableau II.1) :

Tableau II.1 : Quelques jeux de bases utilisés dans Gaussian 2003.

Basis set	Appliqué sur	Fonctions de Polarisation	Fonctions de Diffusion
STO-3G	H-Xe	*	+
3-21G	H-Xe	* or * *	
6-21G	H-CI	(d)	
4-31G	H-Ne	(d) or (d ,p)	
6-31G	H-Kr	(3df , 3pd)	+ +
6-311G	H-Kr	(3df , 3pd)	+ +
D95	H-CI⇧	(3df , 3pd)	+ +
D95V	H-Ne	(d) or (d,p)	+ +
SHC	H-Cl	*	
CEP –4G	H-Rn	*	
CEP-31G	H-Rn	*	
CEP-121G	H-Rn	*	
LanL2MB	H-Ba, La-Bi		
LanLn2DZ	H , Li-Ba,		
SDD	La-Bi		
	All but Fr and Ra		

II .7. CONCLUSION

Toutes les méthodes de chimie quantique demandent des temps de calcul très variables et leur choix dépendra du niveau de précision souhaité ainsi que de la taille des systèmes.

Les ordinateurs ont fait; il est vrai d'énormes progrès ces dernières années mais certains calculs sont à l'heure actuelle encore prohibitifs pour des systèmes contenant un très grand nombre d'atomes comme les protéines à titre d'exemple.

Au cours de ce travail nous avons utilisé la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en s'aidant de la chaîne de programmes de Gaussian 2003 [2] pour déterminer l'optimisation géométrique du (4,4'-diacethyl)diphenylsélénium et calculer les 3n-6 modes de vibrations internes de la molécule.

Chapitre III

Rappels bibliographiques sur des structures de quelques cristaux relatifs aux produits aromatiques.

III .1. INTRODUCTION

Un grand nombre de molécules d'un ensemble des dérivés benzénique poly substitués ont fait l'objet d'une étude systématique par notre groupe du laboratoire de cristallographie à l'université de Constantine en collaboration avec le groupe de Rennes dirigé par le professeur J. Meinnel de l'université de Rennes 1 (France). Les substituants de ces composés benzéniques 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 héxasubsitués : Pour ces composés les molécules, possèdent à peu prés 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. Dans ce cas les écarts aux postions idéales résultent d'une part de d'imperfections dans l'empilement des éléments de réseau, et d'autre part de l'agitation thermique. 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. Il en résulte pour des états cristallins un caractère localement désordonné se traduisant du point de vue de propriétés mécaniques, par une plasticité ou cristaux plastiques. D'autres propriétés physiques, sont à l'origine de ce type de mouvement, telles que les propriétés optiques, magnétiques, thermodynamiques, électriques…

Dans ce but nous rappellerons dans cette partie du travail quelques propriétés relatives aux propriétés diélectriques, magnétiques, à la spectroscopie infrarouge et Raman …qui fournissent généralement des indications sur le caractère désordonné de la répartition et de l'orientation spatiale moyenne des molécules.

Les composés benzéniques ou arènes des hydrocarbures possèdent au moins un cycle benzénique, c'est-à-dire un cycle à six atomes de carbone et six électrons π délocalisés sur l'ensemble de cycle. Le plus simple des composés benzéniques est le benzène.

Les composés benzéniques sont un cas particulier des composés aromatiques (nom lié à odeur souvent prononcée). Les composés aromatiques sont des systèmes plans à $2\pi + 2$ électrons π délocalisés. Cette délocalisation confère à ces dérivés une très grande stabilité thermique.

Dans ce travail de mémoire nous rappellerons les travaux relatifs aux structures bi cycliques de la théophylline et de la caféine ‘’similaires’’ de la structure du (4,4’-diacetyl)diphénylsélénium pour la famille des produits aromatiques à deux cycles (notre cas) déjà étudiés ou en cours d’étude par notre groupe ainsi que sur quelques diphenylhlonium.. Un bref rappel sera entrepris d’abord sur le benzène.

III .2. STRUCTURE ERRONEE DU BENZENE

La formule chimique du benzèneC_6H_6 causa un grand nombre d'interrogations concernant la structure du composé. Plusieurs structures furent proposées successivement sans parvenir à expliquer les propriétés chimiques du composé.

La première forme structurale qui fournit une base à la première interprétation correcte de la structure du benzène en la planéité de ce composé est un des faits particulièrement intéressants de la chimie. Le fait que plusieurs représentations (dites de nos jours de Lewis) de cette molécule sont équivalentes. Plus précisément, les doubles liaisons peuvent être placées n'importe où sur le cycle, de manière alternée (Figure III.1).

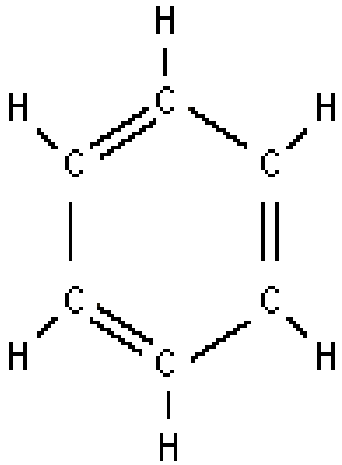


Figure III.1 : Le benzène

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 ce qui n'est pas compatible avec la représentation ci-dessus. 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, et cette définitivement. 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.

III .2 .1. Délocalisation mésomérie

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, et la molécule peut être représentée comme la superposition des deux formes suivantes, appelées formes mésomères (Figure III.2) :

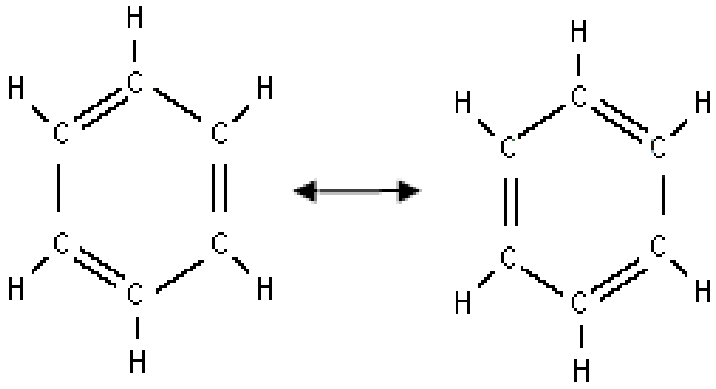
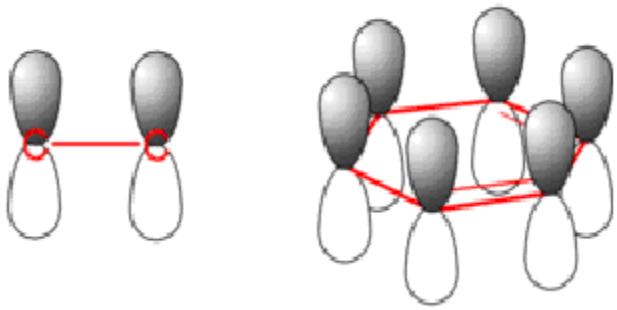


Figure III.2 : Forme mésomère du benzène

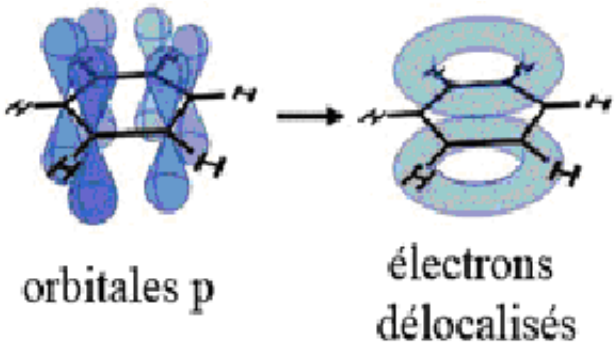
En réalité, aucune des deux formes représentées ci-dessus n'existe. La délocalisation doit être représentée d'une manière différente que par la simple utilisation de liaisons simples et de liaisons doubles. Dans une molécule organique, les liaisons simples sont des liaisons σ

formées d'électrons dont la probabilité de présence est très importante entre les atomes (recouvrement axial). Les liaisons doubles sont formées à la fois d'une liaison σ et d'une liaison π celles-ci étant construites à partir des électrons 2p du carbone, comme illustré dans la (FigureIII.3) dans la partie de gauche, les liaisons σ sont représentées en rouge, les orbitales 2p en blanc et gris) :



FigureIII.3 : Orbitales 2p du carbone

Les orbitales 2p (x ou y) étant en dehors du plan constitué par les atomes, elles peuvent interagir librement, ce qui conduit à la délocalisation des électrons : chaque électron n'est pas rattaché spécifiquement à un atome ou une liaison, mais est délocalisé sur tout l'anneau, renforçant chacune des liaisons de manière équivalente (FigureIII.4) :



FigureIII.4 : les électrons délocalisés dans le cycle benzénique

Pour représenter ce caractère délocalisé des liaisons, le benzène est généralement représenté par un cercle contenu dans un hexagone (Figure III.5):

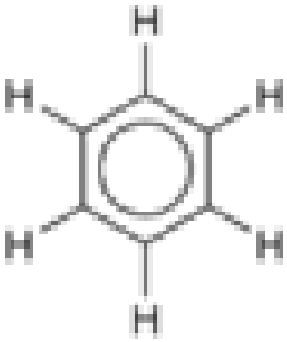


Figure 3-5 : Représentation du benzène

III .2 .2.Aromaticité

- Stabilité du benzène due à la délocalisation des électrons

- Cette délocalisation des électrons est appelée aromaticité. Elle est responsable de nombreuses propriétés du benzène, et notamment de sa grande stabilité.

- Par rapport à un système « virtuel », pour lesquels les liaisons π seraient localisées (chaque liaison localisée entre deux atomes de carbone), le système réel dans lequel les liaisons π sont délocalisées sur la totalité du cycle est stabilisé de plus de 150 kJ/mol. Les réactions chimiques auxquelles participe le benzène sont donc préférentiellement celles pour lesquelles cette stabilisation est conservée (FigureIII.6).

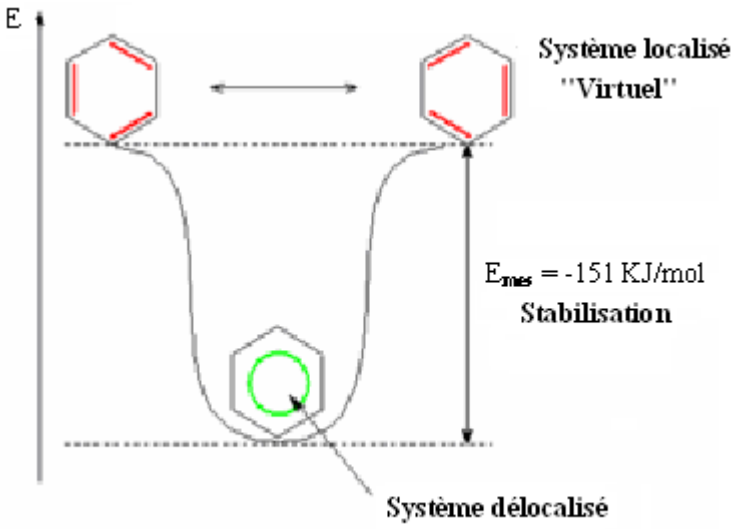


Figure III.6 : Stabilisation du cycle benzénique

III .3. RAPPEL SUR QUELQUES MOLECULES POLYCYCLIQUES

► Composés de diphenylhalonium

Pour la première fois en 1960 Y. T. Struchkov & al. ont fait une investigation structurale aux rayons X sur les composés de diphenylhalonium aux fluoroborates où les halonium sont respectivement les ions d'iode, de brome et de chlore. Ces produits cristallisent tous dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec les paramètres suivants :

	$\{C_6H_5)_2I\}[BF_4]$	**$\{C_6H_5)_2Br\}[BF_4]$**	**$\{C_6H_5)_2Cl\}[BF_4]$**
***a*(Å)**	**6.05 (3)**	**8.16(3)**	**18.66(5)**
***b*(Å)**	**12.80(4)**	**14.80(3)**	**8.11(1)**
***c*(Å)**	**17.26(5)**	**10.17(1)**	**21.53(4)**
β(°)	**97.4(2)**	**96.5(0)**	**125.3(5)**
Z	**4**	**4**	**8**

► Théophylline anhydre (1,3-demithylexanthine) $C_7H_8N_4O_2$

Pour la première fois Yukiko Ebisuzaki & al [37] ont obtenu des cristaux purs de la théophylline en utilisant la méthode de sublimation. Ce produit cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Pna2_1$ avec quatre molécules par maille

a=24.612 Å (2) **b=3.8302 Å (4)** **c=8.5010 Å (5)**

$Pna2_1$ **Z=4** **V=801.38 Å ^{3}(12)**

La (FigureIII.7) représente la molécule de la théophylline et la (FigureIII.8) représente la maille cristalline.

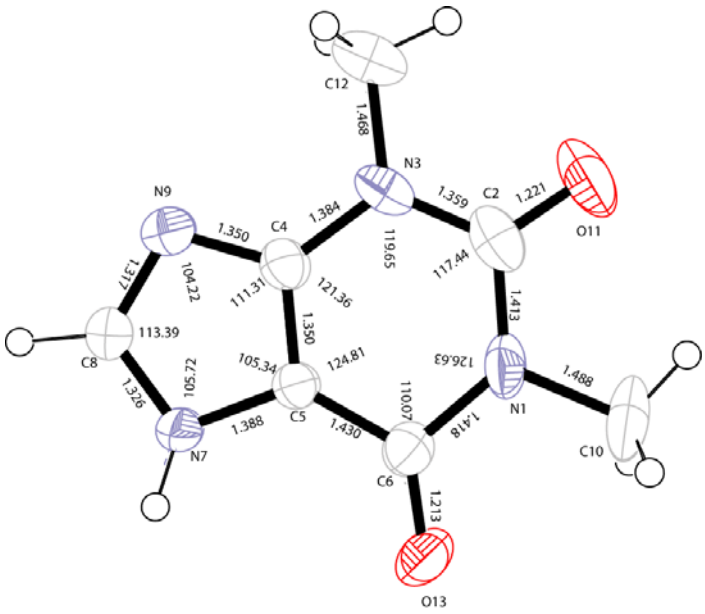
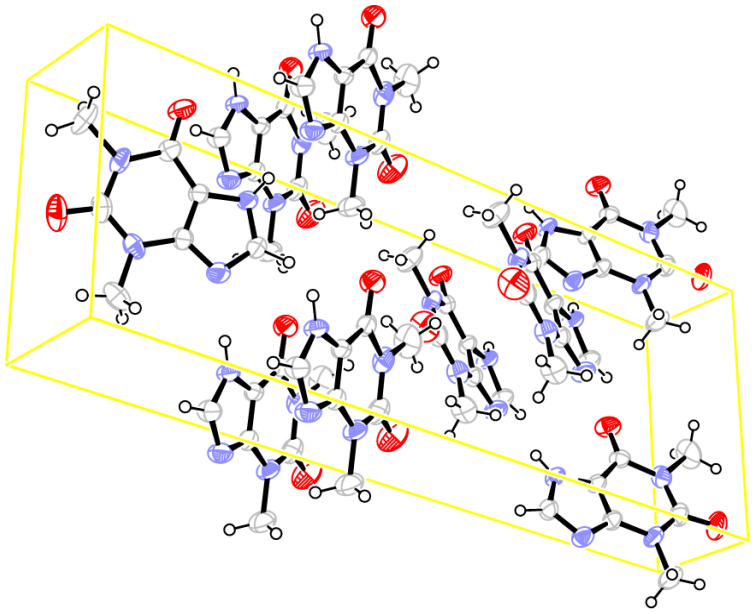


Figure III .7 : Théophylline anhydre



FigureIII.8: La maille cristalline de Théophylline anhydre Z=4 avec le groupe d'espace $Pna2_1$

►1, 7,9-trimethyle-2,6-purinedione monohydraté $C_8H_{10}N_4O_9.H_2O$

La théophylline (1,7,9-trimethyle-2,6-purinedione) monohydratée cristallise dans le système monoclinique avec quatre molécules par maille : **$C_8H_{10}N_4O_9.H_2O$ [38]**

a=5.357 Å **b=17.759 Å** **c=10.251 Å** **β=101.34°**

P21/c **Z=4** **V=956.2 Å ^{3}(6)**

La (FigureIII.9) représente la molécule de théophylline dans la maille cristalline

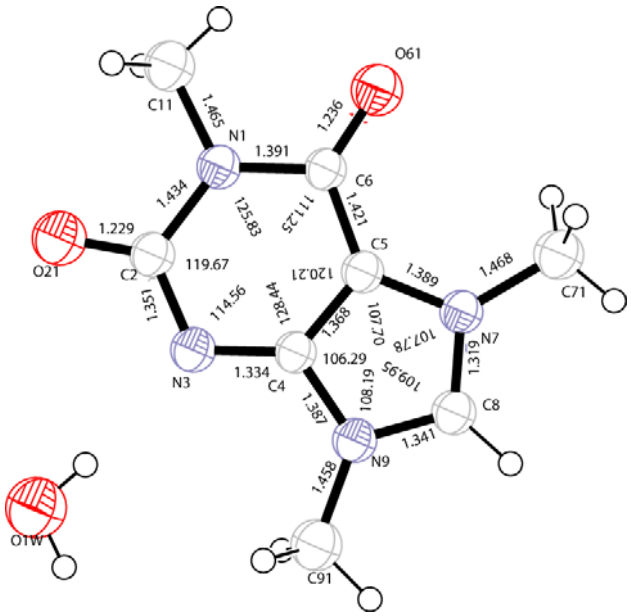


Figure III.9 : 1,7,9-trimethyle-2,6-purinedione monohydratée

►1, 3, 7-triméthylexanthine (caféine)

La molécule chimique de la caféine est similaire de la formule chimique de la molécule de la théophylline avec un groupement méthyle supplémentaire substitué du penta cycle aromatique dans le cycle benzénique en position para par rapport à un atome d'oxygène.

La structure à été résolue par J.M. Leger (1977) [39]. La (FigureIII.10) représente la conformation moléculaire.

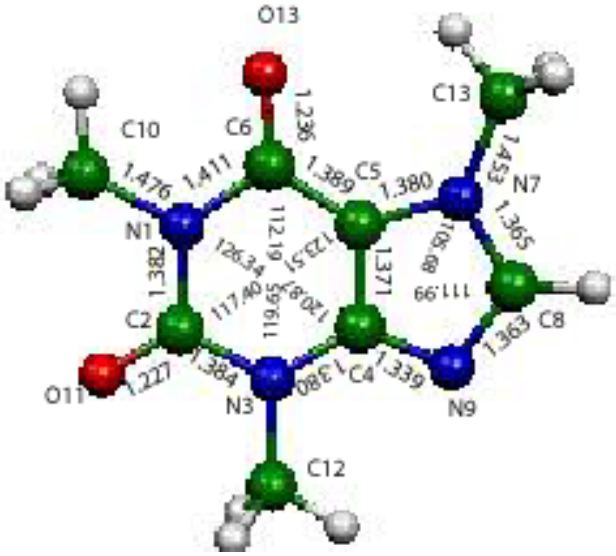
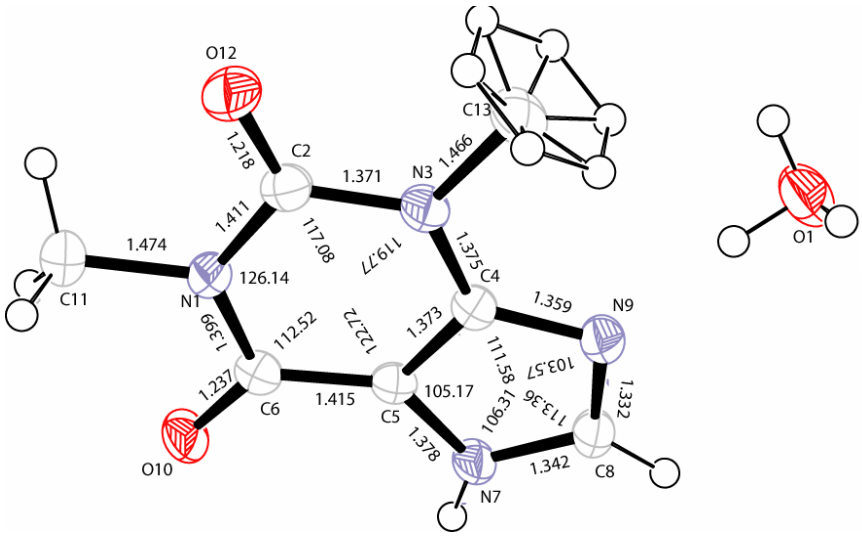


Figure III.10 : Conformation moléculaire de la caféine par J.M. Legere (1977)

► Rappels bibliographiques sur la théophylline monohydratée (1,3-diméthylexanthine) $C_7H_8N_4O_2.H_2O$

La structure précédemment rapportée par Sutor 1958 [40] cristallisant dans le groupe d'espace $P2_1$, avec Z = 4, semble être incorrecte. Cette étude reprise par Changquan Sun et al [41] a montré que le groupe d'espace est $P2_1/n$ mais avec un manque d'interprétation sur les atomes d'hydrogène (présence de désordre sur un atome d' oxygène d'eau et d'un hydrogène de méthyle C_m (FigureIII.11). Notre groupe a repris ce travail à partir des rayons X et un calcul théorique basée sur la chimie quantique faisant appel à des techniques très récentes.



FigureIII.11 : Théophylline monohydratée (Sun (2002))

III.4.QUELQUES METHODES D'ETUDE DES MOUVEMENTS DE REORIENTATION MOLECULAIRES DANS LES CRISTAUX

Les principes de ces méthodes reposent en général sur la diffusion ou l'absorption d'une onde électromagnétique de longueurs d'onde convenable par un échantillon cristallin placé dans des conditions physiques déterminées. La spectroscopie d'absorption infrarouge ou de diffusion Raman, la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.), la résonance quadri nucléaire (R.Q.N.) et la mesure de la permittivité diélectrique constituent l'essentiel des méthodes généralement utilisées pour étudier les mouvements de réorientation moléculaire dans les cristaux. Les principes de bases relatives à chacune des méthodes, infrarouge, Raman et RMN sont présentés brièvement dans cette partie du travail.

Dans notre cas seulement la spectroscopie infrarouge a été utilisée à la température ambiante pour étudier le di (4-acetylphenyl)sélénium. L'attribution des différents modes internes et de réseau a été faite en s'aidant des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'identification de la composition chimique du (4,4'-diacethyl) diphenylsélénium a été faite en utilisant la spectroscopie RMN.

III .4.1.Utilisation de la spectroscopie d'absorption Infrarouge et de diffusion Raman pour déterminer les modes de vibration internes et externes dans les cristaux moléculaires

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, correspond à une vibration de fréquence, ν, 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 a 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.

$$V=V_0\,(1-\cos 6\Theta) \qquad \text{(III.1)}$$

Dans cette approche, les six puits de potentiel sont identiques. En supposant les amplitudes de libration assez faibles, on montre alors que les fréquences de libration sont situées dans un domaine correspondant à des nombres d'onde de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1}. .Dans le cas des solides moléculaires que nous étudions, les interactions antre 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 supposées 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 cm^{-1}. Les vibrations externes (longueur d'onde inférieure à 150 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.

Les modes ou *coordonnées internes* sont des types suivants, et très souvent désignés par les termes anglophones :

- *Stretching* (étirement) : variation de la longueur d'une liaison, comme C-H ou C-C.
- *Bending* (pliage) : variation dans l'angle fait par deux liaisons, comme par exemple l'angle HCH dans un groupe méthylène.
- *Rocking* (balancement) : variation dans l'angle entre un groupe d'atomes, comme par exemple un groupe méthylène et le reste de la molécule.
- *Wagging* (agitation) : variation de l'angle entre le plan d'un groupe d'atomes, comme un groupe méthylène et un plan passant par le reste de la molécule.
- *Twisting* (torsion) : variation dans l'angle fait par les plans respectifs de deux groupes d'atomes, comme par exemple entre les deux groupes méthylènes.
- Hors du plan : mouvement non présent dans l'éthène (éthyléne), mais qui peut se rencontrer par exemple dans BF_3 lorsque l'atome de bore sort et revient dans le plan formé par les trois atomes de fluor.

Dans les coordonnés de rocking, wagging ou twisting, les angles et longueurs de liaisons dans les groupes concernés ne changent pas.

Le rocking peut être distingué du wagging par le fait que les atomes dans le groupe restent dans le même plan.

Dans l'éthène, il y a douze coordonnées internes : 4 stretchings C-H, 1 streching C-C, 2 bendings H-C-H, 2 rockings CH_2, 2 wagging CH_2, 1 twisting. On notera que les angles H-C-C ne peuvent être utilisés comme coordonnées internes, les angles à chaque carbone ne pouvant varier en même temps.

Dans un spectre infrarouge, l'intensité d'une bande d'absorption est proportionnelle à la dérivée au moment dipôlaire moléculaire par rapport à la coordonnée normale. L'intensité des bandes Raman dépend de la polarisabilité

La liaison atomique est fondamentalement composée de charges électroniques, combinées dans un état stable. Selon la nature des atomes la liaison peut présenter un caractère de dipôle électrique si le centre de gravité des charges négatives, (les électrons de liaisons) est différent du centre de gravité des charges positives, (les noyaux). Ceci se produit

de façon permanente quand les atomes liés ont des électronégativités différentes. La liaison est alors dite polaire. Cela ce produit aussi, mais de façon transitoire, notamment dans le cas de gros nuages électroniques, du fait des mouvements des électrons quand ils sont soumis à un champ électrique local intense. La liaison est alors dite **polarisable**.

III.4.2.Tables de caractères pour les groupes ponctuels chimiquement importants

Tableau III.1: Table de caractères de quelques groupes ponctuels chimiquement importants important.

Nonaxial groups	C_1	C_s	C_i	-	-	-	-
C_n groups	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
D_n groups	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7	D_8
C_{nv} groups	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{5v}	C_{6v}	C_{7v}	C_{8v}
C_{nh} groups	C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	C_{5h}	C_{6h}	-	-
D_{nh} groups	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{5h}	D_{6h}	D_{7h}	D_{8h}
D_{nd} groups	D_{2d}	D_{3d}	D_{4d}	D_{5d}	D_{6d}	D_{7d}	D_{8d}
S_n groups	S_2	S_4	S_6	S_8	S_{10}	S_{12}	-
Cubic groups	T	T_h	T_d	O	O_h	I	I_h
Linear groups	$C_{\infty v}$	$D_{\infty h}$	-	-	-	-	-

Tableau III.2: Attribution de quelques de quelques groupes ponctuels à des produits chimiques déjà étudiés.

3-atomic molecules						
Name	**Formula**	**Point group**	**Γ_{3N}**	**Γ_{vib}**	**$\Gamma_{valence}$**	**Γ_{π}**
Carbondioxid	CO_2	$D_{\infty h}$	Submit	Submit	-	-
Hypoflouric acid	HOF	C_s	Submit	Submit	-	-
Water	H_2O	C_{2v}	Submit	Submit	Submit	-
4-atomic molecules						

Name	**Formula**	**Point group**	**Γ_{3N}**	**Γ_{vib}**	**$\Gamma_{valence}$**	**Γ_{π}**
Ammonia	NH_3	C_{3v}	Submit	Submit	Submit	-
Borontrifluoride	BF_3	D_{3h}	Submit	Submit	-	-
Chlorotrifluoride	ClF_3	C_{2v}	Submit	Submit	-	-
Ethyne	C_2H_2	$D_{\infty h}$	Submit	Submit	-	-
Fluoroamine	NH_2F	C_s	Submit	Submit	-	-
Hydrogen peroxide (cis)	H_2O_2	C_{2v}	Submit	Submit	-	-
Hydrogen peroxide (trans)	H_2O_2	C_{2h}	Submit	Submit	-	-
Hydrogen peroxide	H_2O_2	C_2	Submit	Submit	-	-
Monofluoroethyne	C_2HF	$C_{\infty v}$	Submit	Submit	-	-
Phosphorous	P_4	T_d	Submit	Submit	-	-
5-atomic molecules						
Name	**Formula**	**Point group**	**Γ_{3N}**	**Γ_{vib}**	**$\Gamma_{valence}$**	**Γ_{π}**
Difluormethane	CH_2F_2	C_{2v}	Submit	Submit	-	-
Haloforms	CHX_3 (X=F-I)	C_{3v}	Submit	Submit	Submit	-
Methane	CH_4	T_d	Submit	Submit	-	-
6-atomic molecules						
Name	**Formula**	**Point group**	**Γ_{3N}**	**Γ_{vib}**	**$\Gamma_{valence}$**	**Γ_{π}**
Phosphorous pentafluoride	PF_5	D_{3h}	Submit	Submit	-	-
7-atomic molecules						
Name	**Formula**	**Point group**	**Γ_{3N}**	**Γ_{vib}**	**$\Gamma_{valence}$**	**Γ_{π}**
Allene	C_3H_4	D_{2d}	Submit	Submit	-	-
Sulfur hexafluoride	SF_6	O_h	Submit	Submit	-	-
8-atomic molecules						
Name	**Formula**	**Point group**	**Γ_{3N}**	**Γ_{vib}**	**$\Gamma_{valence}$**	**Γ_{π}**
Squaric acid difluoride	$C_4O_2F_2$	C_{2v}	Submit	Submit	-	-
10-atomic molecules						
Name	**Formula**	**Point group**	**Γ_{3N}**	**Γ_{vib}**	**$\Gamma_{valence}$**	**Γ_{π}**

Cyclopentadiene anion	$C_5H_5^-$	D_{5h}	Submit	Submit	-	-
12-atomic molecules						
Name	**Formula**	**Point group**	Γ_{3N}	Γ_{vib}	$\Gamma_{valence}$	Γ_{π}
Benzene	C_6H_6	D_{6h}	-	-	-	Submit
21-atomic molecules						
Name	**Formula**	**Point group**	Γ_{3N}	Γ_{vib}	$\Gamma_{valence}$	Γ_{π}
Tribromomesitylene	$C_{12}Br_3H_9$	C_{3h}	-	-	-	Submit
Triiodomesitylene	$C_{12}\ I_3H_9$	C_{3h} -Cs	-	-	-	Submit
Trichloromesitylene	$C_{12}Cl_3H_9$	C_{3h}	-	-	-	Submit

Tableau III.3: Quelques fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques

Composé	**Vibrations caractéristiques**	**Fréquence de vibration (cm^{-1})**
Alcane	CH_x *stretching*	2950-2850
	CH_x *déformation*	1500-1400
Insaturé	CH_x *stretching*	3050-3000
	C=C *stretching*	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique *bending*	800-750
Alcool	OH *stretching*	3400 (large)
	C-O *stretching* OH *déformation*	1050-1250 (1_{aire}<2_{aire}<3_{aire}<Phénol)
Cétone	C=O *stretchiing*	1690
Aldhéhyde	H-C=O	**2800-2650**
	C=O *stretchiing*	**1710-1700**
Acide	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O *stretching*	1725-1700
	C-O	1440-1395, 1320-1210
	OH *déformation*	950-900

Sel de l'acide	COO- *stretching antisymmétrique*	1615-1650
	COO- *stretching symétrique*	1400-1300
Ester	C=O	**1775-1720**
	Aromatique	**1250-1100**
Amine	NH *stretching*	3400-3300 (1_{aire}>2_{aire})
	NH déformation	1650-1550 (1_{aire}>2_{aire}>Arom.)
	C-N *stretching*	1350-1250 (1_{aire}<2_{aire}<Arom.)
Amide	NH *stretching*	3350-3070 (1_{aire}>2_{aire})
	C=O	1680-1630
	NH *déformation*	1650-1515 (1_{aire}>2_{aire})
	C-N *stretching*	1180-1040 (1_{aire}<2_{aire})
Nitrile	C_N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S *stretching*	740-690
	SO_2	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	590-510	525-485

III.4.3. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La **résonance magnétique nucléaire** est une technique de spectroscopie appliquée aux particules ou ensembles de particules atomiques qui ont un spin nucléaire non nul.

La RMN est l'outil d'analyse actuellement le plus utilisé en chimie organique. Elle permet d'obtenir des informations qualitatives ou quantitatives sur l'échantillon analysé, suivant la technique employée. Les noyaux les plus souvent étudiés sont le ^{1}H, le ^{13}C, le ^{17}O, le ^{31}P et le ^{19}F qui présentent, pour la plupart, un spin nucléaire non nul égal à 1/2. Le ^{14}N quant à lui présente un spin nucléaire égal à 1 tandis que celui de l'oxygène est de 5/2.

Lorsqu'un proton est soumis à un champ magnétique externe tel que $\mathbf{B_0}$, il aura tendance à s'orienter dans la direction de celui-ci ; mais, contrairement aux aimants à mémoire permanente, les protons ne vont pas tous s'orienter dans le même sens (nord-sud et sud-nord) en tournant autour de $\mathbf{B_0}$ avec un certain angle de précession. Les deux populations ainsi formées vont se répartir de façon soit **parallèle** (*dans le même sens que* $\boldsymbol{B_0}$) soit **anti-parallèle** (*dans le sens contraire de* $\boldsymbol{B_0}$).

En absence de champ magnétique externe, les protons d'un échantillon sont orientés de façon aléatoire dans l'espace sachant que la somme des vecteurs d'aimantation élémentaire (de chaque proton) microscopique est nulle et il n'y a pas de vecteur d'aimantation macroscopique (**M=0**). Lorsqu'un champ magnétique externe d'intensité significative est appliqué, les protons s'orientent dans sa direction sans être réellement parfaitement alignés à celui-ci. En effet, les protons tournent individuellement autour de $\mathbf{B_0}$ à une fréquence angulaire (c'est la précession) selon l'équation de Joseph Larmor, où ω_0 est la fréquence angulaire de Larmor ou *fréquence angulaire de résonance* proportionnelle à $\mathbf{B_0}$ et γ est le rapport gyromagnétique (spécifique à chaque noyau) :

Chaque proton décrit un cône autour de $\mathbf{B_0}$, comme le ferait une toupie de gravitation terrestre (En réalité le proton décrit un double cône dont les sommets se rejoignent en son centre de gravité) selon leur sens parallèle (basse énergie) ou anti-parallèle (haute énergie). La répartition des protons parallèles et anti-parallèles est **à peu près** équivalente.

Pour pouvoir mesurer le vecteur d'aimantation macroscopique , il va falloir trouver un moyen de le discriminer du champ magnétique principal, en le basculant dans le plan **xOy** par un deuxième champ magnétique dit "tournant" : $\mathbf{B_1}$ ou **onde de radiofréquence** (RF).

Le champ électro-magnétique $\mathbf{B_1}$ est appliqué dans le plan **xOy** selon l'axe **Ox**. Pour qu'il y ait transfert d'énergie à ce système en état d'équilibre il faut que la fréquence de rotation ω_r des ondes de radiofréquence soit synchrone à la fréquence de Larmor $\omega_0 = \gamma \cdot B_0$ spécifique

des protons dans le champ donné $\mathbf{B_0}$: on dit alors que les deux systèmes sont en résonance ($\omega_0 = \omega_r$).

Lors de l'application du second champ magnétique le vecteur macroscopique **M** continue de pré cesser autour de $\mathbf{B_o}$ à la fréquence angulaire ω_0. Il se met également à pré cesser autour de $\mathbf{B_1}$ à la fréquence angulaire ω_1.

- ω_r, fréquence angulaire de rotation des ondes de radiofréquence.
- ω_0, fréquence angulaire de précession autour du champ magnétique principal.
- ω_1, fréquence angulaire de précession autour du champ magnétique tournant.

Rappelons aussi qu'à ce moment ($\omega_0 = \omega_r$) sinon il n'y a pas résonance.

En imagerie, le champ magnétique tournant (ou onde de radiofréquence) est appliqué pendant un temps très court de l'ordre de quelques millisecondes (ms) de telle sorte que **M** bascule d'un angle de 90° ou 180°. Pour mieux représenter cette réalité, on ne parle plus de l'application d'un *"champ électromagnétique tournant "* mais plutôt *"d'impulsion de radiofréquence"* ou encore *"d'impulsion d'excitation "* bien que cela ne change rien à la nature de $\mathbf{B_1}$ et que l'on continue à parler de la même chose.

Selon l'angle de bascule de **M** provoqué par l'onde RF et par convention, on parlera d'*impulsion de 90°* ou *impulsion à 180°*.

Exemple pratique d'utilisation de la RMN du ^1H:

Considérons la RMN du ^1H : l'environnement chimique des atomes d'hydrogène qui sont reliés chimiquement aux molécules de l'échantillon influent sur la fréquence de résonance de ceux-ci ; ainsi, l'hydrogène d'un groupement alcool (-OH) aura une fréquence de résonance $\nu 1$ supérieure à celle de l'hydrogène d'un groupement carboxyle (-COOH) $\nu 2$. Comme la différence entre ces deux fréquences est de quelques Hertz, les chimistes ont défini une autre grandeur : le *déplacement chimique* (*chemical shift*), et se réfèrent à une fréquence de retournement de spin étalon, celle du tétraméthylsilane (TMS), que l'on introduit dans l'échantillon.

La relation entre la fréquence de résonance de l'échantillon $\nu 1$ et le déplacement chimique correspondant $\delta 1$ est donnée par le calcul suivant :

$$\delta_1 = 1000000 * (\nu_1 - \nu TMS) / \nu appareil \qquad \text{(III.2)}$$

Dans les cas cités, le déplacement chimique vaut environ 4 pour RO-**H**, et 11 pour R-COO-**H.**

La RMN du ^{1}H peut être relativement rapide (ordre d'idée : 2 min) et permet une analyse quantitative aisée. Grâce à l'interprétation de la nature des massifs obtenus (multiplets) et à la connaissance empirique des déplacements chimiques des protons présents dans chaque groupement fonctionnel, il est possible de déterminer la structure développée de toutes les molécules organiques par application d'un raisonnement logique simple.

La RMN du ^{13}C permet de retrouver tous les carbones de la molécule grâce, là aussi, à la connaissance empirique des déplacements chimiques des carbones faisant partie de divers groupements fonctionnels. Les appareils récents permettent d'obtenir rapidement les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C , ceux-ci avec ou sans découplage du proton.

Chapitre IV

Détermination de la structure du (4,4'-diacetyl) diphenylselenium a 293k.

I .1. INTRODUCTION

Le présent travail fait partie d'une recherche de notre groupe menée en collaboration avec le groupe dirigé par le professeur J. Meinnel de l'université de Rennes (France) sur le solide moléculaire. Cette recherche est orientée vers l'étude, à l'état cristallin, de dérivés benzénique substitués par des méthyles et des halogènes. Parmi les composés haxasubstitués par des méthyles et des halogènes, nous citons les trihalogénomésétylènes étudiés par notre groupe comme le Tribromomésétylène (TBM) [42], le triiodomésétyléne (TIM) [43,44,45] et le trichlorométhyléne (TCM) [46,47] qui cristallisent tous dans le groupe d'espace P-1 avec deux molécules par maille. Les dihalogénomesétylenes comme le dibromométhyle [48] appartient au groupe d'espace $P2_1/n$ avec Z=4 et le le dichloromésétylène (en cours d'étude par notre groupe) $P2_1/a$ et trois molécules par maille sont aussi étudiés par notre groupe. Le diiodomésitylene est en cours d'étude toujours par notre groupe.

Dans ce mémoire, il est présenté une continuation d'un travail entrepris sur les benzènes poly substitués par des halogènes et des méthyles afin de déterminer leurs structures et plus particulièrement la localisation des protons des groupements méthyles. Ainsi nous obtenons des informations non seulement sur les interactions entre le rotor méthyle et la charpente à laquelle il est relié mais aussi sur l'influence du champ cristallin sur les conformations du méthyle. Le groupe méthyle fournit peut être l'exemple le plus simple de mouvement de grande amplitude d'atomes légers gouvernés par des forces non covalentes.

La détermination cristalline du *p,p'*-diacéthyldiphénylsélénium à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante et les conséquences qui en résultent constituera l'essentiel de ce chapitre.

IV.2. PREPARATION DES MONOCRISTAUX ETUDIES

La synthèse et la purification du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium ont été entreprises au laboratoire de l'Ecole de Chimie de l'université de Rennes 1 par Paul Mosset et Mechehoud Youcef sur les diacetodiphenylsélénium symétriques ou les *p,p'*-diacéthyldiphénylsélénium schématisée par $p(CH_3CO)C_6H_{12}Se$ ou p-$CH_3COC_6H_4SeC_6H_4COCH_3$-$p'$.

La chromatographie, la spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et infra-rouge IR sont les techniques effectuées pour analyser les monocristaux obtenus.

L'analyse de spectroscopie RMN proton et carbone 13 (^{13}C) confirme la structure de notre produit *p,p′*-diacéthyldiphénylsélénium. Les résultats expérimentaux de l'analyse de la RMN sont donnés comme suit:

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.87 (pseudo dt, 4H, J=8.6, 2.0 Hz, H_{ortho} à CO), 7.53 (pseudo dt, 4H, J=8.6 Hz, 20.0 Hz, H_{orto} to Se), 2.59 (s, 6H, $C\underline{H}_3$); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$), δ 197.33 ($\underline{C}O$), 137.18, (C_{ipso} α à CO), 136.18 (C_{ipso} α à Se), 132.68 ($\underline{C}H_{ortho}$ à CO), 129.21 ($\underline{C}H_{ortho}$ à Se), 26.59 ($\underline{C}H_3$).

IV.3.COLLECTE DES INTENSITES

Les données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du $C_{16}H_{14}O_2Se$ communément appelé le (4,4'-diacetyl) diphénylsélénium ou le *p,p′*-diacéthyldiphénylsélénium schématisée par*p*(CH_3CO) $C_6H_{12}Se$ ou *p*-$CH_3COC_6H_4SeC_6H_4COCH_3$-*p′* à la température ambiante sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau IV-1 : Données expérimentales de détermination de structure

Données du cristal T=293K	
Formule chimique	C_{16} H_{14} O_2 Se_1
Masse molaire	317.25
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P $2_1/a$
a(Å)	13.8345(6)
b(Å)	13.8345(6)
c(Å)	14.9290(7)
α(°)	90
β(°)	115.993(2)
γ(°)	90
Z	4
V ($Å^3$)	1433.60 (11)

Taille du cristal (mm)	0.10x0.3x0.2
Densité calculée (Mg m^{-3})	1.47
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	1246
Forme du cristal	Bâtonnet
Couleur du cristal	Rouge
F(000)	640.000
μ mm^{-1}	2.614
Collecte des données	
Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoKα((Å)	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	3268
$R_{int\ \%}$	0.0011
Θ_{min}(°)	0.998
Θ_{max}(°)	27.4700
h	-17 → 17
k	-9 → 10
l	-19 → 19
Données de l'affinement	
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≥3 $\sigma_{(I)}$
Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de *Chebychev avec 3 paramètres* 0.841 -0.513- 0.589

Facteur d'affinement R	3.12808
Facteur d'affinement pondéré Rw	3.62718
S	1.072
(Δ/σ) max	0.0004
$\Delta\rho$max($e\text{Å}^{-3}$)	0.44
$\Delta\rho$min ($e\text{Å}^{-3}$)	-0.43
Résolution de la structure	SIR92(Almore & al.,1994)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge & al..,2001)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin & al. 1996)

La résolution de la structure à été menée en utilisant la chaîne des programmes WINGX [18] (SHELX, SIR92, SIR97, …). Les positions des 19 atomes de l'unité asymétrique à l'exception des atomes d'hydrogène ont été déduites du jeu de phase le plus probable à partir d'un ensemble de caractéristiques calculées par ce programme.

IV.4. 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 [15].Ils ont porté sur 173 paramètres, chaque atome (carbones, séléniums, oxygènes) avec 3 coordonnées puis 6 termes de déplacement atomique, un facteur d'échelle et un facteur d'extinction de Larson [49].
Les 3268 réflexions observées dont les intensités satisfont à $I \geq 3\sigma(I)$ ont été conservées pour la suite des affinements et affectées d'un poids unitaire w=1 au début de l'affinement et d'un poids $w = 1/(1+wF_0)$. En fin d'affinement nous avons utilisé une pondération polynomiale de Chebyshev avec trois paramètres. Les trois paramètres polynomiaux de Chebyshev utilisés dans le dernier cycle d'affinement sont 0.841, -0.513, -0.589. Après affinement du facteur d'échelle, plusieurs cycles d'affinement des cordonnées atomiques et des paramètres de déplacements atomiques isotropes des 19 atomes de l'unité asymétrique sans les atomes d'hydrogènes, suivis d'autres cycles d'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes a conduit à une stabilité des facteurs de reliabilité non pondéré et pondéré respectivement de 3.14% et 3.64%.

Une fois toutes les positions des atomes non hydrogène affinées, on introduit dans l'affinement les coordonnées des atomes d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène sont introduits dans leurs positions idéales en utilisant le programme hydro ou "Hydrogens" de CRYSTALS et sont entraînés au cours de leurs affinements par les atomes de carbone avec lesquels ils sont liés en ''riding'' .Un dernier cycle d'affinement des coordonnées des 33 atomes de l'unité asymétrique, (sans tenir compte des paramètres des déplacements isotropes des atomes d'hydrogènes et de leurs postions atomiques) et de l'extinction secondaire Larson (1970) [11] a conduit aux facteurs d'accord finaux suivants :

R= 3.128%

R_w= 3.627 %

S= 1.072

Ainsi l'accord entre le modèle proposé et les données de diffraction est satisfaisant, et l'analyse d'une dernière synthèse de Fourier différence n'a pas révélé de résidus significatifs ($\Delta\rho_{max}$= 0.44 e $Å^{-3}$ et $\Delta\rho_{min}$= -0.43 e $Å^{-3}$).

IV.5. DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE

La conformation moléculaire moyenne de symétrie $P2_1/n$ obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 293K est représentée sur les (Figures IV-1 et IV-2) qui illustrent respectivement les longueurs de liaison intramoléculaire et les angles de valence :

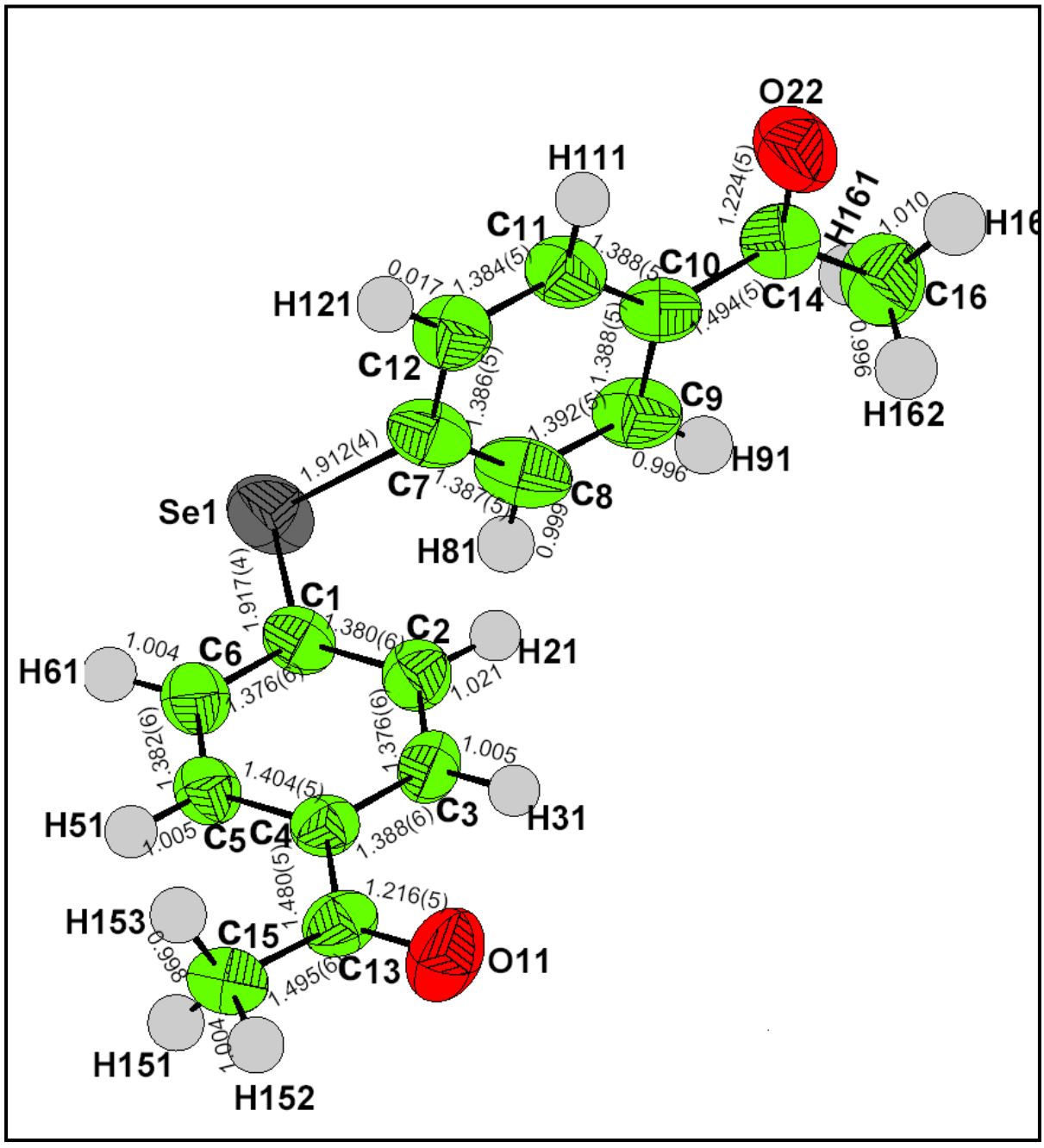


Figure IV.1: Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité donnant les longueurs de la liaison intramoléculaire (Å)

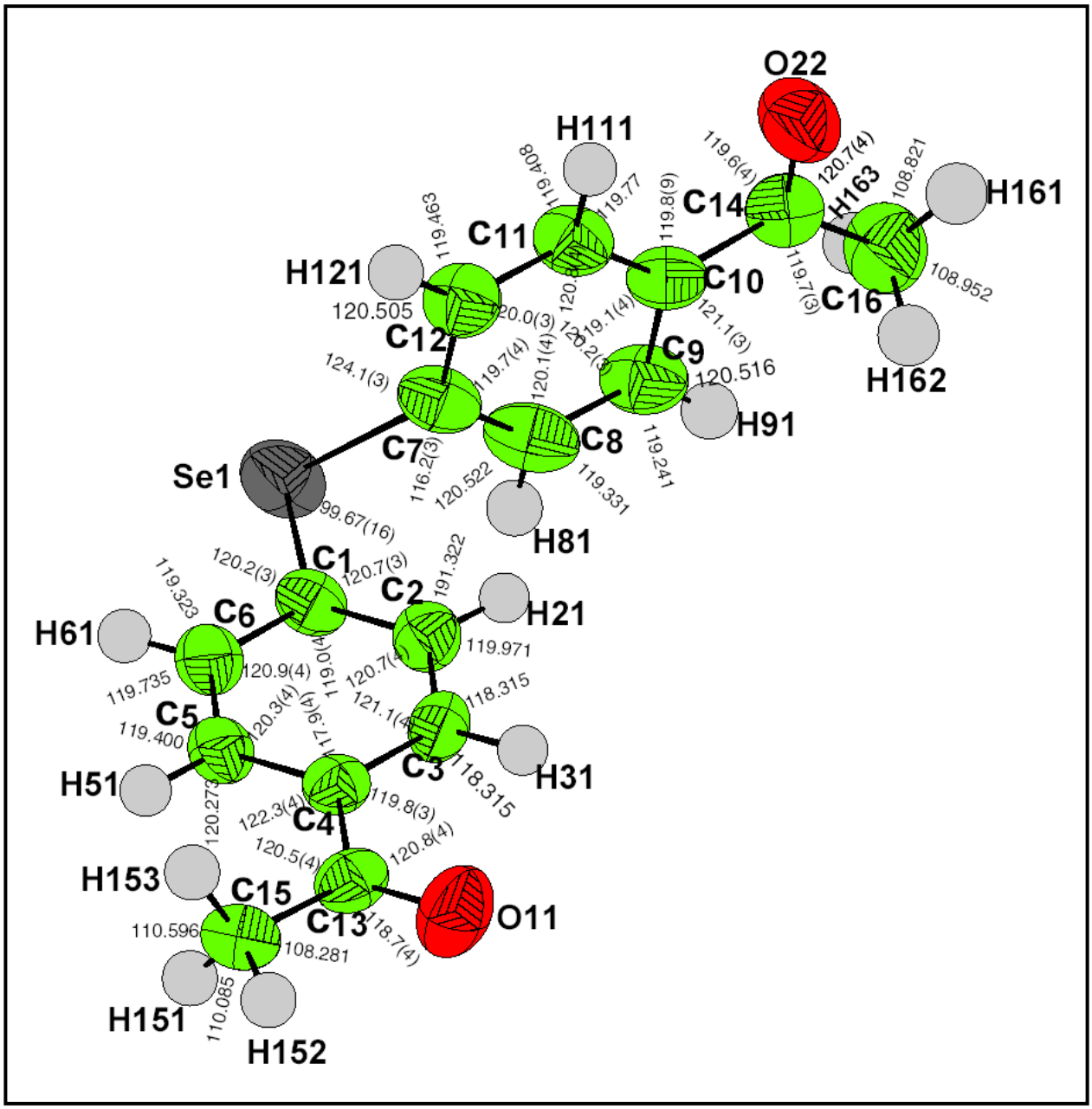


Figure IV.2: Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité représentant les angles de liaison (°).

Tableau IV.1 : Distances intramoléculaires (Å) à 293K

Longueurs de liaison (Å)		
Se1	C1	1.917(4)Å
Se1	C7	1.912(4)Å
O11	C13	1.216(5)Å
O22	C14	1.224(5)Å
C1	C2	1.380(6)Å
C1	C6	1.376(6)Å
C2	C3	1.376(6)Å
C2	H21	1.021Å
C3	C4	1.388(6)Å
C3	H31	1.005Å
C4	C5	1.404(5)Å
C4	C13	1.480(5)Å
C5	C6	1.382(6)Å
C5	H51	1.005Å
C6	H61	1.004Å
C7	C8	1.387(5)Å
C7	C12	1.386(5)Å
C8	C9	1.392(5)Å
C8	H81	0.999Å
C9	C10	1.388(5)Å
C9	H91	0.996Å
C10	C11	1.388(5)Å
C10	C14	1.494(5)Å

C11	C12	1.384(5)Å
C11	H111	0.998Å
C12	H121	1.017Å
C13	C15	1.495(6)Å
C14	C16	1.489(6)Å
C15	H151	0.988Å
C15	H152	1.004Å
C15	H153	0.998Å
C16	H161	1.010Å
C16	H162	0.996Å
C16	H163	0.995Å

Tableau IV.2 : Angles de valence (°) à 293K

Angles de liaison (°)			
C1	Se1	C7	99.67(16)°
Se1	C1	C2	120.7(3)°
Se1	C1	C6	120.2(3)°
C2	C1	C6	119.0(4)°
C1	C2	C3	120.7(4)°
C1	C2	H21	119.322°
C3	C2	H21	119.971°
C2	C3	C4	121.1(4)°
C2	C3	H31	120.544°
C4	C3	H31	118.315°
C3	C4	C5	117.9(4)°
C3	C4	C13	119.8(3)°

C5	C4	C13	122.3(4)°
C4	C5	C6	120.3(4)°
C4	C5	H51	120.273°
C6	C5	H51	119.400°
C1	C6	C5	120.9(4)°
C1	C6	H61	119.323°
C5	C6	H61	119.735°
Se1	C7	C8	116.2(3)°
Se1	C7	C12	124.1(3)°
C8	C7	C12	119.7(4)°
C7	C8	C9	120.1(4)°
C7	C8	H81	120.522°
C9	C8	H81	119.331°
C8	C9	C10	120.2(3)°
C8	C9	H91	119.241°
C10	C9	H91	120.516°
C9	C10	C11	119.1(4)°
C9	C10	C14	121.1(3)°
C11	C10	C14	119.8(4)°
C10	C11	C12	120.8(4)°
C10	C11	H111	119.770°
C12	C11	H111	119.408°
C7	C12	C11	120.0(3)°
C7	C12	H121	120.505°
C11	C12	H121	119.463°
O11	C13	C4	120.8(4)°
O11	C13	C15	118.7(4)°

C4	C13	C15	120.5(4)°
O22	C14	C10	119.6(4)°
O22	C14	C16	120.7(4)°
C10	C14	C16	119.7(3)°
C13	C15	H151	109.446°
C13	C15	H152	108.281°
H151	C15	H152	110.085°
C13	C15	H153	109.123°
H151	C15	H153	110.596°
H152	C15	H153	109.268°
C14	C16	H161	108.821°
C14	C16	H162	109.908°
H161	C16	H162	108.952°
C14	C16	H163	109.958°
H161	C16	H163	109.002°
H162	C16	H163	110.169°

Tableau IV.3 : Positions atomiques en fraction des paramètres de maille et facteur d'agitation thermique isotrope ($A^{°2}$)

Atome	*x*	*y*	*z*	U_{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)	0.0942	1.0000
O22	0.8176(3)	-0.2823(4)	0.9110(2)	0.0902	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)	0.0709	1.0000
C14	0.8389(3)	-0.1409(5)	0.9523(3)	0.0603	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 IV.4 : Facteur d'agitation thermique anisotrope (A^2).

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se1	0.1128(4)	0.0614(2)	0.1056(4)	0.0122(3)	0.0715(3)	0.0077(3)
O11	0.078(2)	0.119(3)	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)	0.127(5)	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)

Tableau IV-5 : Angles de torsion expérimentale (°)

Angles de torsion (°)	
H161 C16 C14 C10	179.87
H162 C16 C14 C10	61.63
H163 C16 C14 C10	60.26
H161 C16 C14 O22	0.91
H162 C16 C14 O22	117.33
H163 C16 C14 O22	120.77
C16 C14 C10 C11	176.17
C16 C14 C10 C9	3.13
O22 C14 C10 C11	2.80
O22 C14 C10 C9	177.80
C14 C10 C11 H111	0.23
C14 C10 C9 H91	0.87
C14 C10 C11 C12	179.69
C14 C10 C9 C8	179.92
C10 C11 C12 H121	177.64
C10 C9 C8 H81	179.50
C10 C11 C12 C7	0.41
C10 C9 C8 C7	1.25

C11 C12 C7 Se1	179.54
C11 C12 C7 C8	0.86
H111 C11 C12 H121	2.43
C12 C7 C8 C9	1.28
C12 C7 Se1 C1	16.08
C12 C7 C8 H81	179.50
H121 C12 C7 Se1	2.44
H121 C12 C7 C8	177.17
C7 C8 C9 H91	179.69
C7 Se1 C1 C2	91.42
C7 Se1 C1 C6	91.22
C8 C7 Se1 C1	164.31
H81 C8 C7 Se1	0.87
H81 C8 C9 H91	1.44
C9 C8 C7 Se1	179.09
Se1 C1 C6 H61	0.70
Se1 C1 C6 C5	178.08
Se1 C1 C2 H21	3.48
Se1 C1 C2 C3	177.46
C1 C2 C3 C4	0.08
C1 C2 C3 H31	179.01
C1 C6 C5 C4	1.11
C1 C6 C5 H51	178.09
C2 C3 C4 C5	0.37
H21 C2 C3 C4	178.98
H21 C2 C3 H31	0.05
H21 C2 C1 C6	179.11
C2 C1 C6 H61	178.14
C2 C1 C6 C5	0.64
C2 C3 C4 C13	178.83
C3 C2 C1 C6	0.05
C3 C4 C5 C6	0.95
C3 C4 C5 H51	178.24
C3 C4 C13 O11	1.79
C3 C4 C13 C15	179.98
H31 C3 C4 C5	178.59
H31 C3 C4 C13	2.21

C4 C5 C6 H61	177.66
C4 C13 C15 H153	57.66
C4 C13 C15 H151	179.86
C4 C13 C15 H152	60.00
H151 C15 C13 O11	1.60
H152 C15 C13 O11	118.26
H152 C15 C13 O11	124.09
C5 C4 C13 O11	177.37
C5 C4 C13 C15	0.86
H51 C5 C4 C13	2.58
H51 C5 C6 H61	3.14
C6 C5 C4 C13	178.23
C11 C10 C9 H91	179.82
Se1 C1 C4 C13	67 .87
Se1 C7 C10 C14	144.73
C1 C4 C13 O11	33.34
C1 C4 C13 C15	144.89
C7 C10 C14 O22	34.20
C7 C10 C14 C16	144.78
H81 C8 C11 H111	144.35
H91 C9 C12 H121	107.33
H61 C6 C3 H31	162.23
H31 C3 C6 H61	162.23

La molécule du *p,p′*-diacétyldiphénylsélénium schématisée par *p*$(CH_3CO)C_6H_{12}Se$ ou *p*-$CH_3COC_6H_4SeC_6H_4COCH_3$-*p′* peut être décrite comme l'ensemble deux "phényles acétyles" **A** et **B** équivalents en position para par rapport à l' atome de sélénium (**Se**). Les deux cycles **A** et **B** ne présentent que des distorsions très légères par rapport au plan moyen contenant les atomes de carbone du cycle aromatique. Ces écarts par rapport au plan moyen sont de ± **0.05** Å pour chacune des deux entités **A** et **B**. Les angles de torsion exo cycliques Car-Car-C-Cme du groupement "phényle acétyle" **A C3-C4-C13-C15=0.02°** et **C5-C4-C14-C15=0.86**° son**t** significativement inférieurs par rapport aux mêmes angles exo cycliques **C16-C14-C10-C11=3.83°et C16-C14-C10-C9=3.13**°) pour la deuxième entité **B.** Concernant les atomes d'oxygène **O22** et **C16** du groupement méthyle, ils sont situés de part et d'autre du plan moyen de l'entité **B** respectivement 0.036 Å et -0.050 Å. L'oxygène **O11** du "phényle acétyle" **A** est écarté de **-0.032 Å** du plan moyen de ce groupement alors que le carbone **C14**

est légèrement situé hors de ce plan à 0.008 Å . Les valeurs des angles dièdres exo cycliques Car-Car-C-O pour le cycle **A** sont **C3-C4-C13-O11=1.79°** et **C5-C4-C13-O11=177.37°** alors qu'ils sont de **2.80°** et **177.90°** pour les angles équivalents du groupement "phényle acétyle" **B (Tableau IV-5).** Il est donc constaté que les atomes d'oxygène et du carbone méthyle pendent de part et d'autre du plan moyen pour l'entité **B** alors que pour le groupement "phényle acétyle" **A** seulement l'oxygène **O11** est situé hors de ce plan moyen alors que le carbone méthyle est contenu dans ce même plan. 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. Cette différence d'orientation observée, est certainement due aux interactions de type répulsives des atomes d'oxygène. Cette constatation est aussi observée pour les liaisons C-Cme de chacun des deux groupements **A et B**. Chacun des deux groupements méthyle en position para par rapport à l'atome de sélénium présentent une liaison **C-H** contenue dans le plan moyen de chacun des radicaux "phényles acétyle" **A** et **B**. Nous rappelons que les atomes d'hydrogène 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’’.

Excepté une différence notable de 1.2° observée dans les angles Car-Car-Car pointant face aux carbones reliant le groupement acétone-méthyle aucune différence significative n'est observée dans les angles endocycliques des deux cycles aromatiques constituant l'unité asymétrique.

L'angle de valence Car-Se-Car=99.67(2)° est nettement inférieur à l'angle 109° prévu par les calculs théoriques où le sélénium est hybridé en sp^3. Cette différence d'environ 10.67° entre l'angle théorique et celui trouvé expérimentalement est due à l'interaction des deux doublets libres du sélénium.

Une différence significative de 3.8° est observée dans l'ouverture des angles équivalents exo cycliques Se-Car-Car pour les deux phényle–acétyle (figure IV.2) situés du côté de la liaison Cme=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.

Une différence notable est aussi observée entre les angles de torsion **Car-Car-Car-Se** des deux entités A et B situées de part et d'autre de l'atome du sélénium. Les valeurs de ces

angles **Car- Car- Car -Se sont respectivement de 2.23°** pour le phényle-acetyle A et **0.69° pour l'entité B. Cette différence explique l'écart** de 0.0.21 **Å** et 0.005 **Å de** l'atome de sélénium respectivement par rapport au plan moyen du cycle aromatique de l'entité **A** et B.

La conformation moyenne de la molécule dans le cristal montre que, les atomes composant les deux cycles aromatique 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 **8.306Å** et **8.325A°**.

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 endo cyclique Car-Car-Car avec une valeur de 117.9(4)°.La même constatation est faite pour le phenyle-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 de même longueur 1.388(4) **Å**. Il y a une différence de 0.014 **Å dans les longueurs de liaison Car-C entre l'entité A et l'entité B où C10-C14=1.494(4) Å (entité B) et C4-C13=1.480(5) Å (entité A).** Une compensation de la même valeur 0.014 **Å** est retrouvée dans les longueurs de liaison C-Cme. Le plus grand angle exocyclique C5-C4-C13=122.3(4)° adjacent à la plus longue liaison Car-Car (C4-C5=1.404(5) **Å**) pour l'entité A se retrouve dans le schéma B avec son angle équivalent C9-C10-C14=121.1(3)° adjacent à la liaison C-C10=1.388(4) **Å.**

Les valeurs moyennes des longueurs de valences C-Cme et C=O correspondent approximativement aux valeurs répertoriées dans la littérature qui sont respectivement

1.494 **Å** et 1.220 **Å**. La valeur moyenne des longueurs de liaison C_{ar}-C_{ar} est de 1.384Å pour chacun des deux cycles composant l'unité asymétrique où il est quand même constaté que la plus longue et la plus courte longueur de liaison qui sont respectivement de 1.4041 (5) **Å** et.376 (6)**Å** sont trouvées dans l'entité A.

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 IV.3) 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 $\mathbf{U_{eq} \approx 0.0716\ Å^2}$ et $\mathbf{U_{eq} \approx 0.0503\ Å^2}$

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 Å²** comparé au même atome de carbone méthyle C16 de l'entité B avec une agitation thermique plus faible de l'ordre 0.071 **Å²** . Les atomes d'oxygène O11 (**0.0922 Å²**) et O22 (0.090 **Å²**) présentent les facteurs de déplacement les plus importants et entraînent dans leur mouvement les atomes de carbone **C13 (0.0709 Å²)et C14 (0.0603 Å²)** du groupement acétone auxquelles ils sont respectivement liés.

L'analyse des paramètres de déplacement anisotropes (tableau IV.4) montre une agitation thermique plus importante selon les axes de l'ellipsoïde U_{11} et U_{33} pour l'atome du **sélénium** qui sont respectivement de **0.1128(4) Å²** et 0.1056(4) **Å²**. Les facteurs de déplacement les plus importants pour les atomes d'oxygène sont selon l'axe *de* l'ellipsoïde $\boldsymbol{U_{22}}$ pour $\mathbf{O_{11}}$ et $\boldsymbol{U_{11}}$ pour O22 avec un même paramètre de déplacement **0.119(3) Å²** .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* $\mathbf{U_{22}}$ *avec des valeurs respectives de 0.127(5)* **Å²** *et 0.119(3)* **Å²**.

IV.6.ANALYSE STRUCTURALE ET EMPILEMENT MOLECULAIRE DU P,P'-DIACETYLDIPHENYLSELENIUM

L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique dans l'espace cristallin (P21/a) se fait par la répétition des molécules de ***p,p'-diacétyldiphénylsélénium*** suivant l'axe cristallographique ***b*** (Figure IV.3***)***. 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 (Figures IV-4) 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 antiférroélectrique des molécules du ***p,p'-diacétyldiphénylsélénium*** par rapport à un centre d'inversion situé à 3.7934 **Å** de l'axe *a*.

A partir du sous programme MOLAX de CRYSTAL nous avons déterminé la position du meilleur plan moyen de chacune des deux entités A et B constituant le composé p,p'-diacétyldiphénylsélénium 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 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 IV-8). 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 où 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 p,p'-diacétyldiphénylsélénium 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.

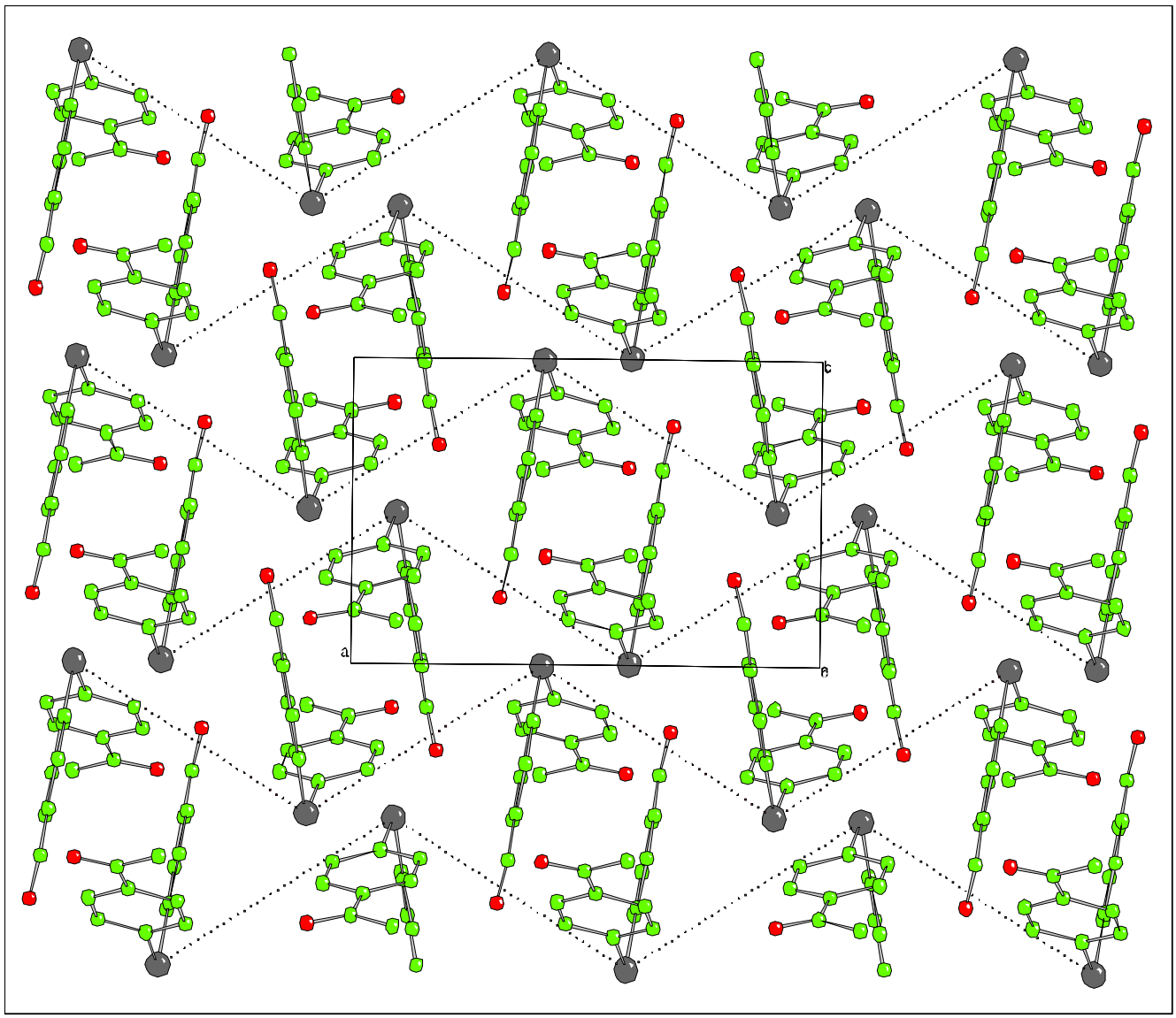


Figure IV.3: Empilement moléculaire, suivant l'axe cristallographique *c* .Les atomes de sélénium reliés entre eux par des pointillés se répètent suivant l'axe *a* selon le groupe d'espace P21/a. Ces atomes de Se font un angle Se-Se-Se=122.52°.

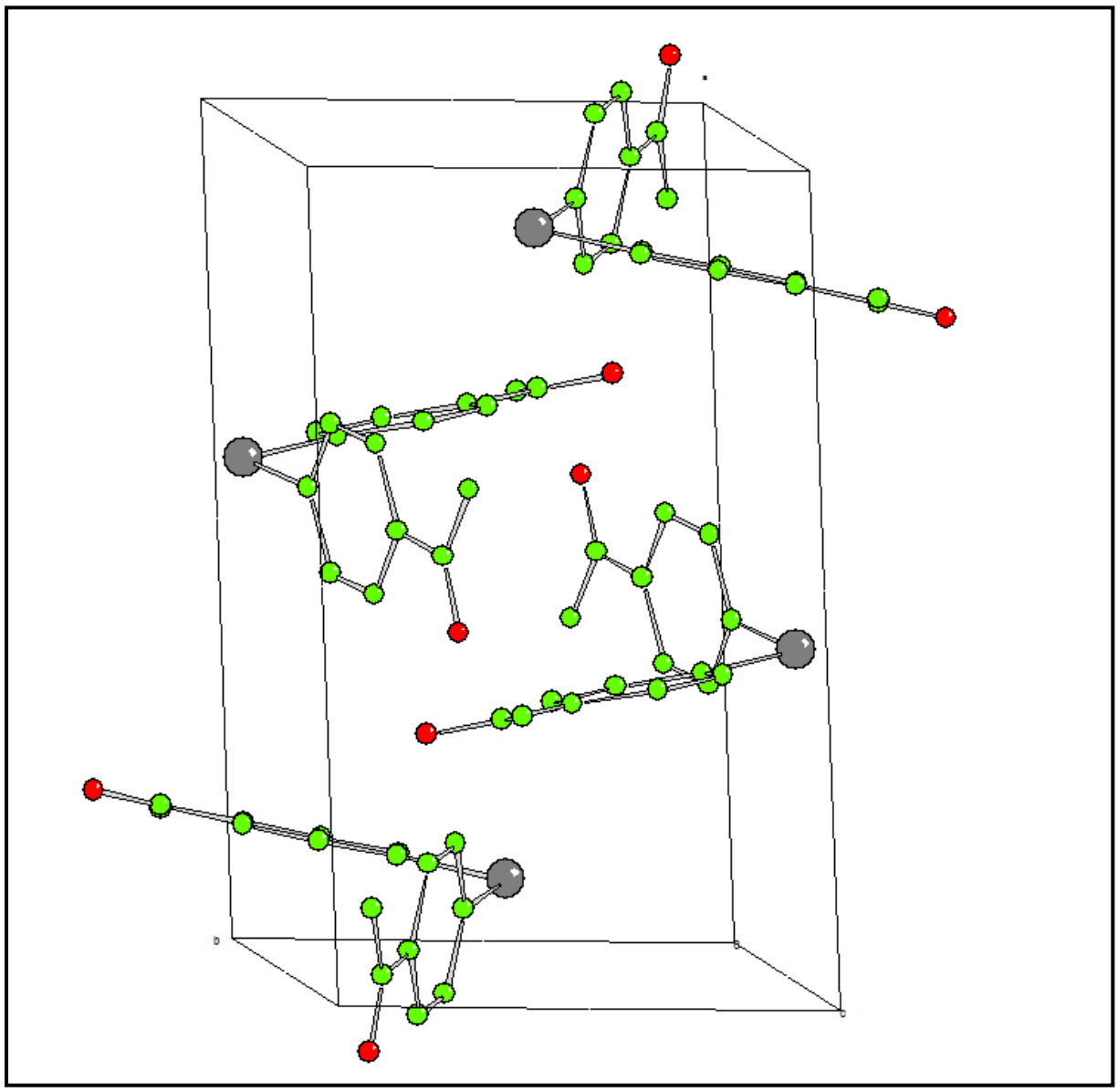


Figure IV.4: Unité asymétrique ou centroïde avec quatre molécules par maille.

Dans la Figure IV-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 IV-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=3.5470Å [3.40 Å(vdW)]) $_{//b}$. L'autre distance de contact bien que légèrement supérieure *(*Car-Se…O=3.5770Å) $_{//a}$ 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 IV-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 π-π ont aussi une contribution significative dans la cohésion du cristal.

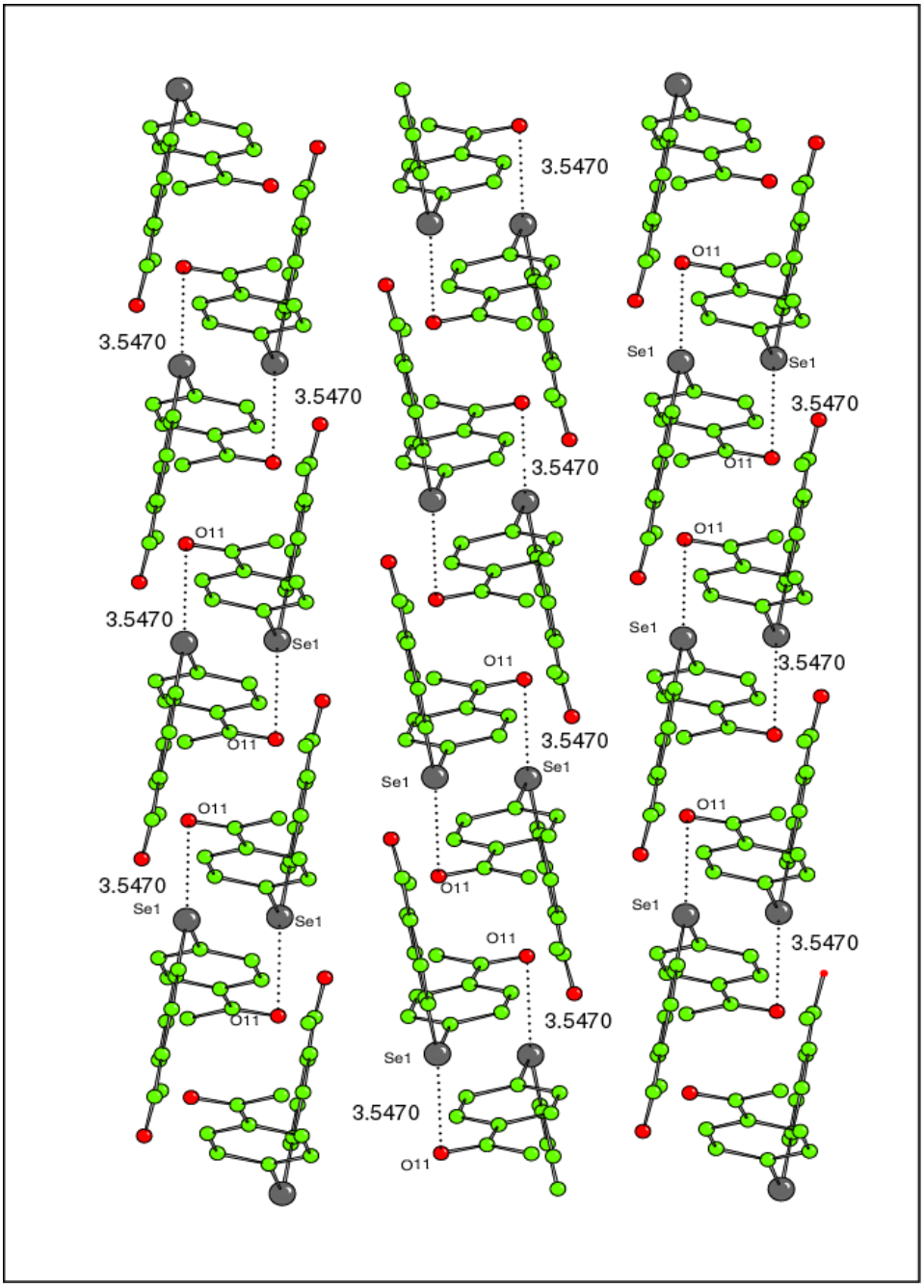


Figure IV.5: Diagramme de empilement moléculaire suivant la direction [010] montrant les plus courtes distances de contact C-O…Se=3.5470Å [3.40 Å(vdW)]

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 IV-6), 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=3.5470 Å [3.40 Å vdW]) mais aussi du carbone aromatique C6.

Le carbone C8 (entité B) présente une distance de contact équivalente (Car-O…O=3.316 Å) $_{//b}$ parallèle à *b* par rapport à l'oxygène O22 du groupement acétyle .

Le groupement méthyle est également proche voisin des atomes de carbone du cycle aromatique (Car-Cm…Car = 3.521 Å [3.40 Å vdW]) $\perp_a$ perpendiculaire à l'axe *a* (Figure IV-7).

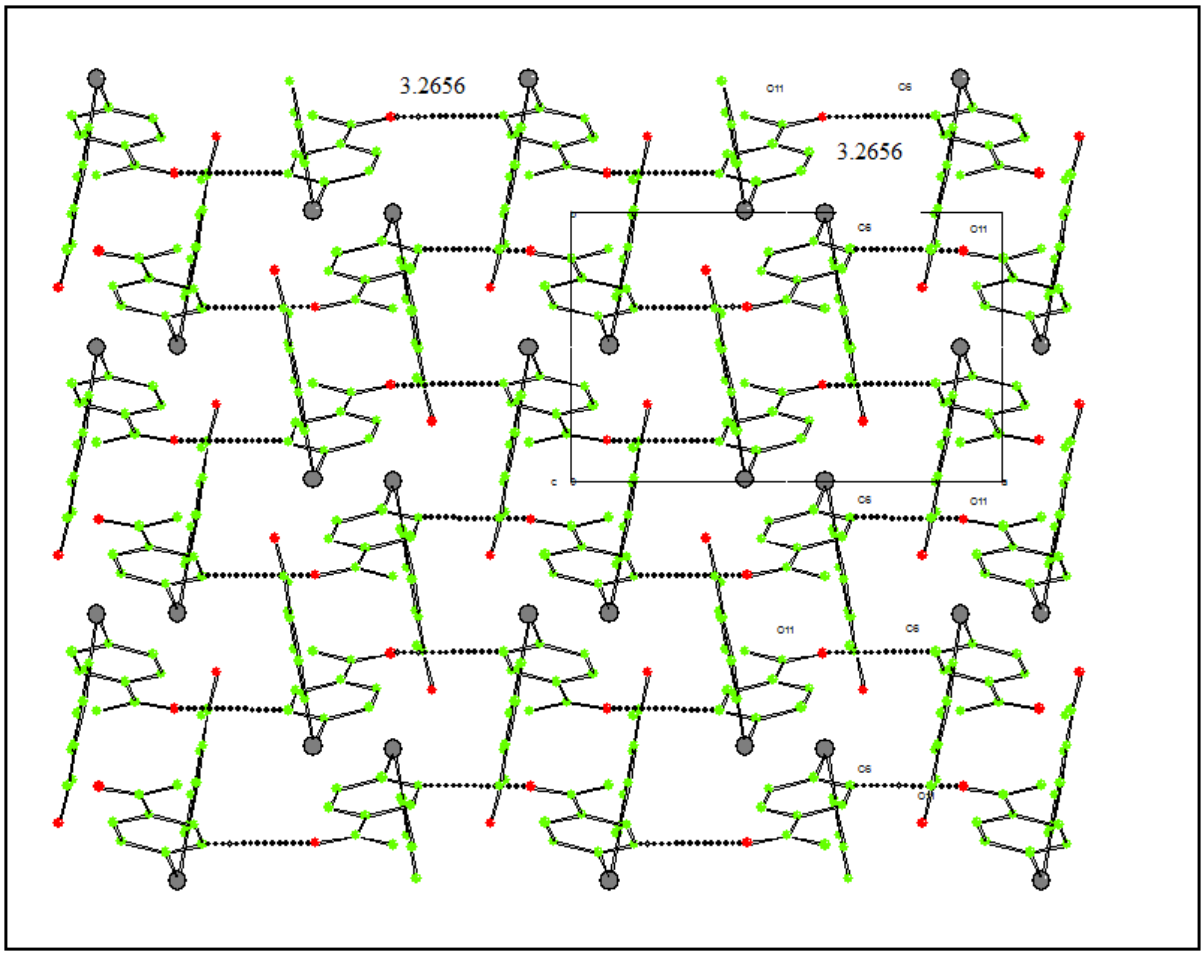


Figure IV.6: Empilement moléculaire suivant la direction [100] avec les plus courtes distances de contact C-O…Car=3.2656 Å comparée à la distance de van der Waals (vdW) [3.20 Å vdW]

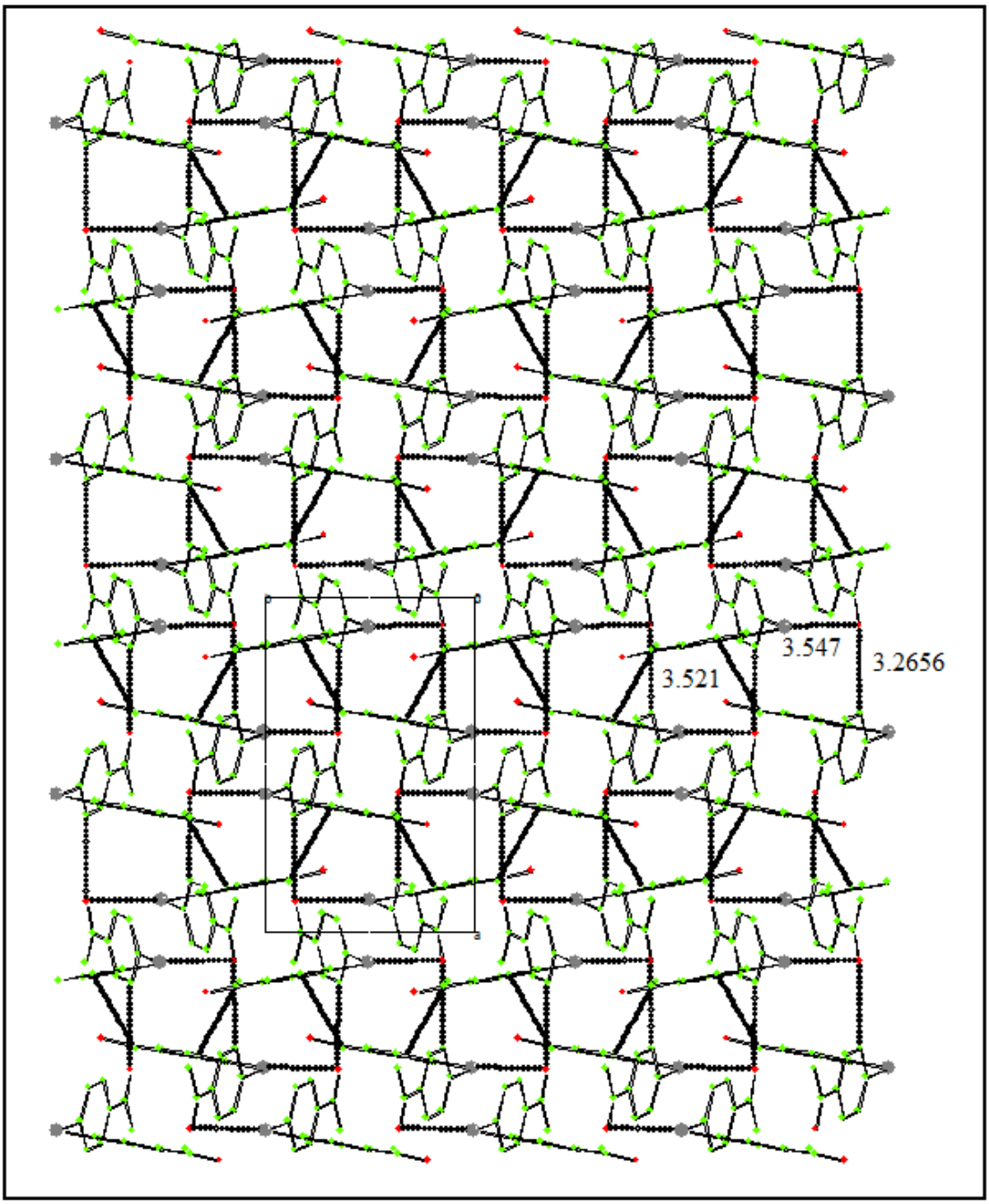


Figure IV.7 : Vue de l'empilement moléculaire suivant le plan (110) où sont montrées les principales courtes distances de contact responsables de la cohésion dans le cristal :

Car-Se…O=3.5470 Å [3.40 Å vdW]

Car-Cm…Car = 3.521 Å [3.40 Å vdW]

Car-Car…O=3.2656 Å [3.20 Å vdW]

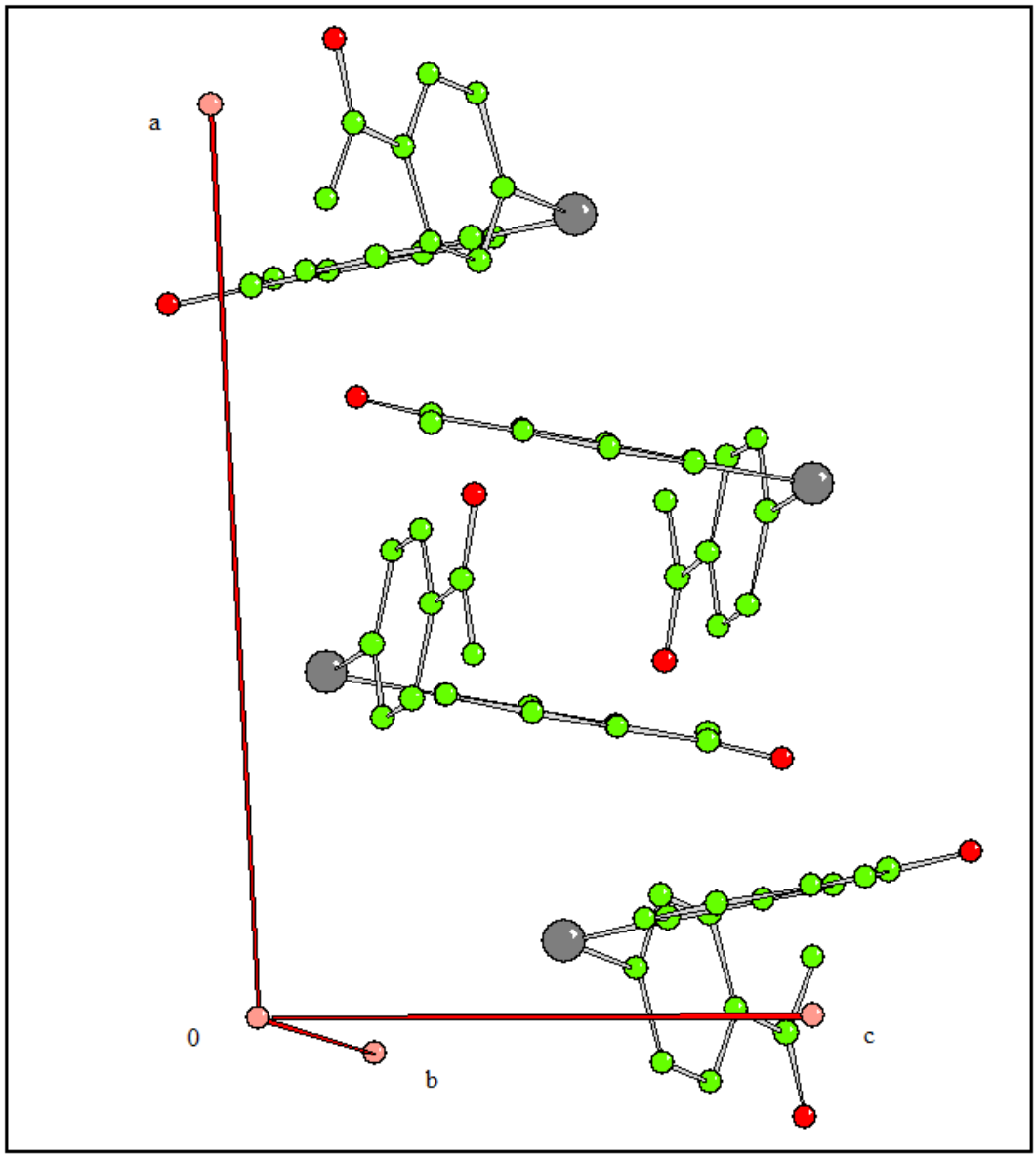


Figure IV.8: Vue des quatre molécules constituant l'unité asymétrique suivant les directions : [001], [010], [100]. Angles entre la normale au plan moyen de l'entité A avec respectivement les axes *a, b, c* : 153.42, 100.73 et 88.5°. Pour l'entité B les angles avec les axes *a, b, c* et la normale au plan moyen sont respectivement: 105.57, 23.51 et 67.48°.

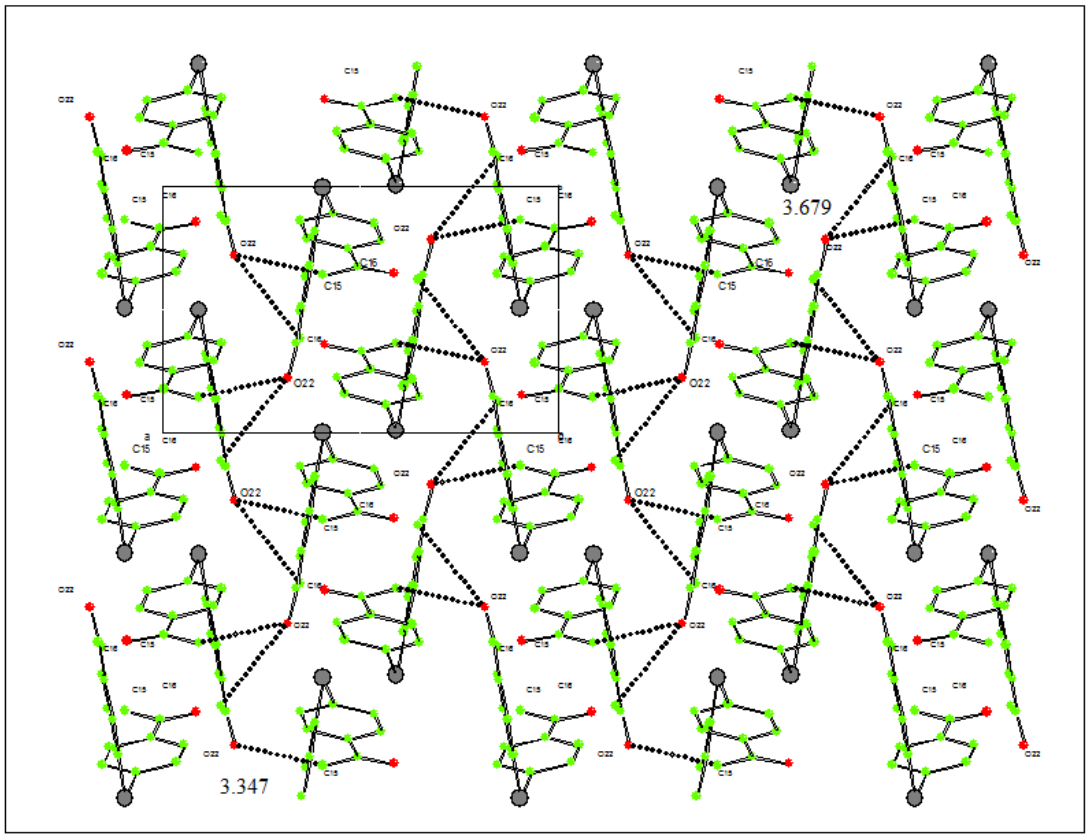


Figure IV.9: Vue de l'empilement moléculaire de *p,p'-diacétyldiphénylsélénium* suivant le plan (110) montrant l'atome d'oxygène O22 avec les deux principales plus courtes distances de contact C-Cm…O comprises entre 3.347 et 3.679 Å.

L'empilement moléculaire *p,p'-diacétyldiphénylsélénium* (Figure IV-9) dans le cristal suivant la direction [001] montre les plus courtes distances de contact **C-Cm…O** des carbones méthyles avec l'oxygène comprises entre 3.347 et 3.679 Å où la somme des rayons de van der Waals de ces rayons est (3.20 Å). Ces distances supérieures à 3.20 Å 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 électronégatifs.

Donc l'empilement moléculaire dans le cristal montre la dominance des interactions électrostatiques entre les atomes d'oxygène et son environnement immédiat (figure IV-7)

VI.7.CONCLUSIONS

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

- **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.**

- **L'étude structurale à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante n'a révélé aucun au cours de ces affinements.**

- **Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P21/a avec quatre molécules dans l'unité symétrique.**

- **Les deux entités A et B présentent de légères différences dans les angles et longueurs de liaison.**

- **L'alternance de l'empilement moléculaire du *p,p'-diacétyldiphénylsélénium* anti ferroélectrique est observé à la fois le long des axe cristallographiques *a et b.***

- **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 Å [3.20 Å vdW] d'origine électrostatique et** Car-Cm…Car = 3.521 Å [3.40 Å vdW] d'origine π-π sont **orientées parallèlement à l'axe *a* .**

- **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.**

- **La position des atomes d'hydrogène n'a pu être faite et nécessite pour sa localisation de faire une collecte de données à basse température.**

Chapitre V

Conformation moleculaire du (4,4'-diacetyl) diphenylselenium par la theorie de la fonctionnelle de la densite (DFT).

V.1. INTRODUCTION

Nous présentons dans cette partie du travail les résultats de calcul de la mécanique quantique concernant l'optimisation de la conformation moléculaire du (4,4′-diacetyl)diphénylsélénium obtenus à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Afin d'optimiser la conformation moléculaire géométrique de la molécule isolée à 0 K de (4,4′-diacetyl)diphénylsélénium nous avons utilisé la chaîne de programmes GAUSSIAN03 en nous basant sur deux fonctionnelles d'échange-corrélation B3LYP et MPW1PW91 et des bases suffisamment étendues adaptées aux produits organiques. Les modes internes moléculaires sont calculés en utilisant comme dans l'optimisation des fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et les jeux de bases 6-311G LanL2DZ.

Nous terminons ce travail de mémoire par la comparaison des résultats de calcul théorique des modes de vibrations obtenus à partir de ces deux fonctionnelles avec les fréquences expérimentales de la spectroscopie infra – rouge.

V.2. CONFORMATION MOLECULAIRE DU (4,4'-DIACETYL) DIPHENYLSELENIUM A PARTIR DE LA DFT

La structure cristalline du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium a été résolue à la température ambiante dans le chapitre précédent. Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et les bases 6-311 et Lanl2DZ ont conduit à des résultats similaires dans les angles de liaison par rapport à l'expérience mais avec de légers écarts pour les longueurs de liaison. Les énergies minimales de formation correspondantes aux conformations les plus stables du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium sont rassemblées dans le tableau (V-10).

Tableau V-10 : Energies minimales de formations obtenues à partir des différentes fonctionnelles et jeux de base utilisés.

Fonctionnelles	MPW1PW91		B3LYP
Bases	6-311G	LANL2DZ	LANL2DZ
Energie de formation minimale [u.a.]	-3170.03	-777.5206	-777.6879

V.3. CONFORMATIONS MOLECULAIRES CALCULEES A PARTIR DE LA FONCTIONNELLE MPW1PW91 ET LES BASES 6-311G ET LANLN2DZ

Les calculs de la chimie quantique réalisés par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-311 et Lanl2DZ en s'aidant de la chaîne de programme GAUSSIAN03 ont conduit à des résultats similaires dans les angles de liaison par rapport à l'expérience mais avec de légers écarts pour les longueurs de liaison. La polarité de la molécule du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium trouvée à partir de la fonctionnelles MPW1PW91 et la base 6-311G est **0.7918 Debye avec une énergie minimale E_m = -3170.03 u.a**. La même fonctionnelle avec la base Lanln2DZ propose une énergie **E_m = -777.5206 u.a.** et une polarité de **1.896 Debye**.La conformation moléculaire calculée à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases Lanl2DZ a une symétrie C2 alors que fonctionnelle MPW1PW91et la base **6-311G** optimise cette conformation dans une géométrie de symétrie **C2**.

Dans les (**Figures V.1 et V.3**) sont illustrées les deux conformations moléculaires du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium obtenues à partir des calculs de la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-311G et LANL2DZ illustrant les longueurs de liaison.Les (**Figures V.2 et V.4**) donnent les angles de valence.

La dissymétrie dans les longueurs de liaison trouvée entre les deux entités A et B dans la structure expérimentale du 4,4'-diacetyl) diphénylsélénium n'est pas retrouvée dans la conformation moléculaire théorique. La conformation moléculaire du (4,4'-diacetyl) diphénylsélénium calculée à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base6-311G trouvent des longueurs de liaison plus courtes que celles déterminées à partir de la base LANL2DZ par

rapport à l'expérience. L'accord est quand même moins bon avec l'expérience aupoint de vue des longueurs de liaison en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-311G et LANL2DZ qui est de **4.3% [LANL2DZ]** et de **3.8% [6-311G]**.

Par contre la fonctionnelle MPW1PW91 avec les bases 6-311G et LANL2DZ donnent donc un bon accord pour les angles de liaison avec les résultats de la diffraction des rayons X. Ces écarts sont respectivement de **0.78% [6-311G]** et **0.72% [LANL2DZ].**

L'exploitation des résultats obtenus par ce calcul théorique à partir des deux bases 6-311G et LANL2DZ et la fonctionnelle MPW1PW91 confirme la planéité des cycles A et cycle B généralement trouvée dans la partie expérimentale.

Le calcul de la mécanique quantique, après optimisation du 4,4'-diacetyl) diphénylsélénium donnent une conformation géométrique où chacun des deux groupements méthyle $\mathbf{C_{15}}$ et $\mathbf{C_{16}}$ présente une liaison **C-H** contenue dans le plan moyen des deux entités A et B .Ce résultat est déjà trouvé dans l'expérience. Nous rappelons que les atomes d'hydrogène sont générés par le programme Hydro.

Un écart de **0.53**% de l'angle $\mathbf{C_{ar}\text{-}Se\text{-}C_{ar}}$ par rapport à l'expérience est trouvé avec la fonctionnelle MPW1PW91et la base LANL2DZ .Cet écart toujours par rapport à l'expérience est meilleur **0.11%** avec celui calculé par MPW1PW91 et la base 6-311G

Les longueurs de liaison **Se- Car** calculées à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G [**Se1- C1=1.934 Å** et **Se- C7 =1.936 Å**] sont plus courtes comparées à celles trouvées par la base LANL2DZ [**Se- C1=1.951Å** et **Se- C7=1.951 Å**]. Les résultats de calcul donnent la longueur de liaison Se-Car plus longue que celle trouvée par la diffraction des rayons X [Se-C1=1.917(4) et Se-C7=1.912(4) **Å**].

Les atomes d'oxygène **O11**et **O22** de l'entité A et l'entité B sont tous contenus dans le plan moyen du cycle A et cycle B respectivement avec des angles dièdre **[C5-C4-C13-O11 =179.31°** et **O22-C14-C10-C11=0.69 °]** avec la base **LANL2DZ** et **[O22-C14-C10 - C11=0.27°** et **C5-C4-C13-O11 =179.47°]** avec la base **6-311G.** Alors que les valeurs expérimentales pour les mêmes angles dièdres exo cycliques Car-Car-C-O pour le cycle A sont [C3-C4-C13-O11=1.79° et C5-C4-C13-O11=177.37°] alors qu'ils sont de [2.80° et 177.90°] pour les angles équivalents du groupement "phényle acétyle" B. Ce qui signifie que les atomes d'oxygènes ne sont pas coplanaires comme il est trouvé à partir des calculs théoriques.

Les résultats de calcul théorique obtenus à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et les jeux de bases **LANL2DZ et 6-311G donnent les liaisons C-O de chacune des deux entités A et B orientés du même coté de l'angle aigu de l'atome centrale Se avec des angles [C4-C13-O11=120.323° et C10-C14-O22=120.329°] pour la base LANL2DZ et [120.252° et 120.129°] respectivement pour les mêmes angles C4-C13-O11 et C10-C14-O22 pour la base 6-311G (Figures V.1 et V.2).** Alors que dans la structure cristalline expérimentale du (4,4'-diacetyl) diphénylsélénium 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.

Aucune différence significative n'est observée entre les angles adjacents à la liaison **C-O** calculés avec les deux bases pour chacun des phényle-acétyle A et phényle-acétyle B avec la partie expérimentales avec des écarts de plus ou moins 0.5°.

Les plus petits angles exo cycliques **Car-Car-H** dans chacune des deux entités A et B des atomes d'hydrogène H111 et H31sont mitoyens des atomes d'oxygène O11 et O22 .Ces angles sont **[Car-Car-H31=118.35°]** pour la base Lanl2DZ et **[Car-Car-H111=118.22°]** pour la base 6-311G. Ceci peut être est dû à une interaction d'origine beaucoup plus stérique qu'électronique.

Dans les tableaux **(V-1, V-2**) sont rassemblés les résultats de calcul relatifs aux angles de valence déterminés à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G et Lanl2DZ alors que les tableaux (**V-3**, **V-4)** sont données les valeurs des longueurs de liaison pour la même fonctionnelle et les mêmes bases.

Le tableau **V-5** donne les valeurs des angles de torsion calculées à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et les bases 6-311G et Lanl2DZ

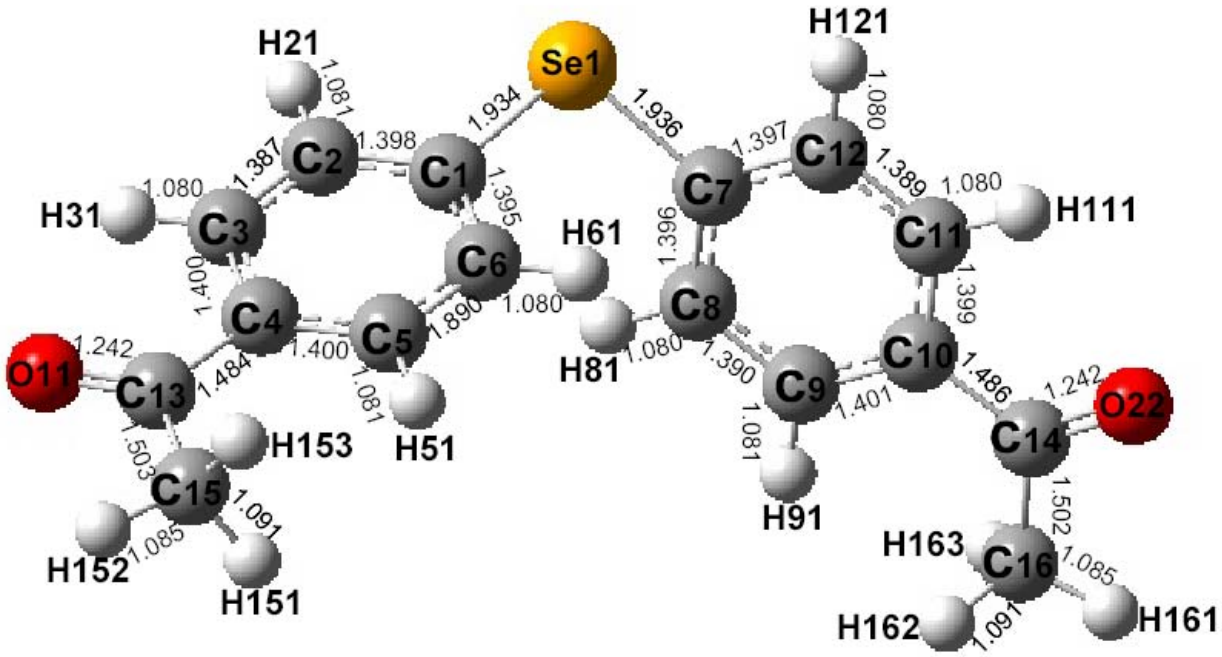


Figure V -1: Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT illustrant les longueurs de liaisons (MPW1PW91, 6-311G).

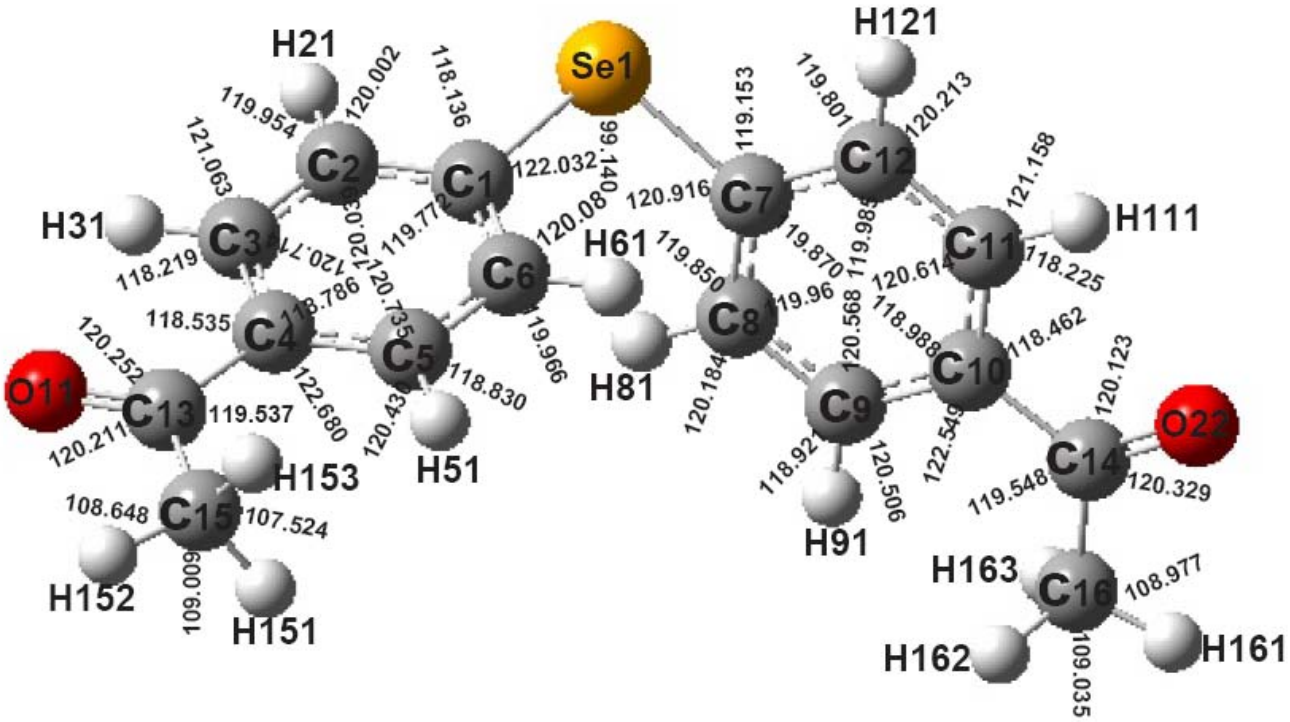


Figure V -2: Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT donnant les angles de liaisons (MPW1PW91, 6-311 G).

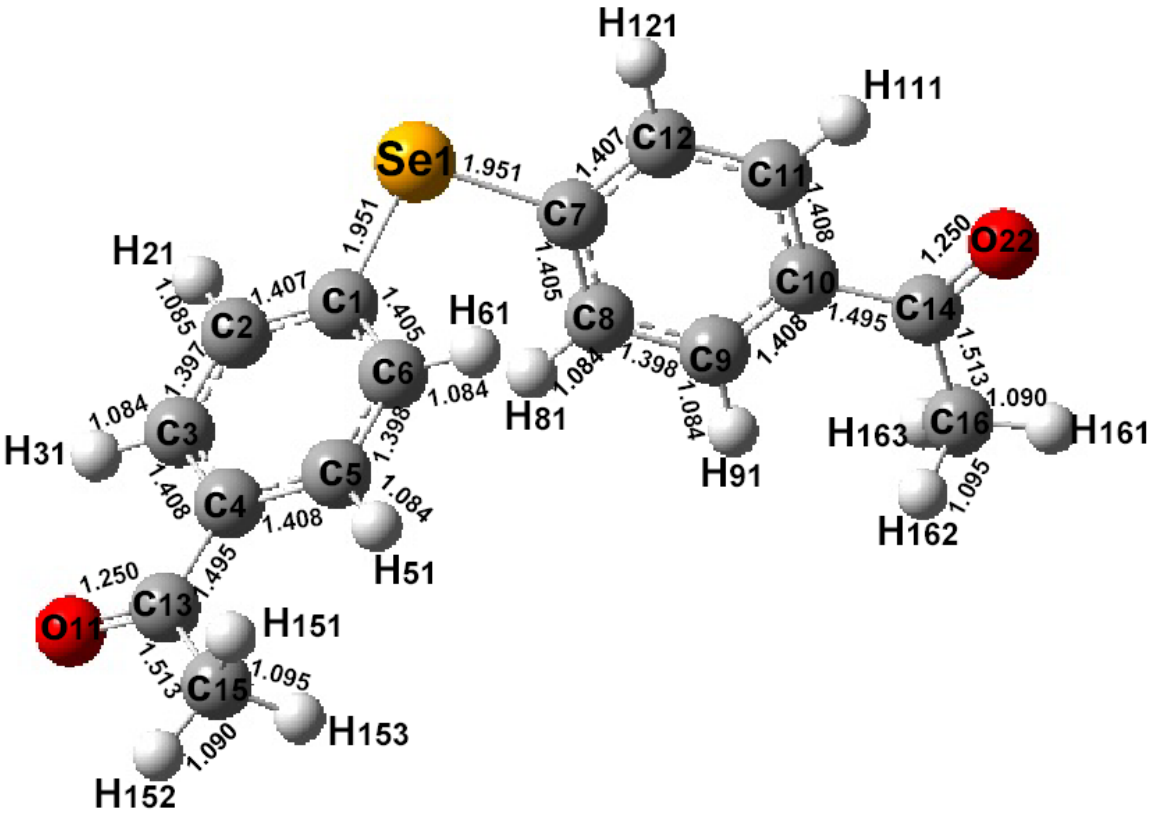


Figure V -3: Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT illustrant les longueurs de liaisons (MPW1PW91, Lanl2DZ).

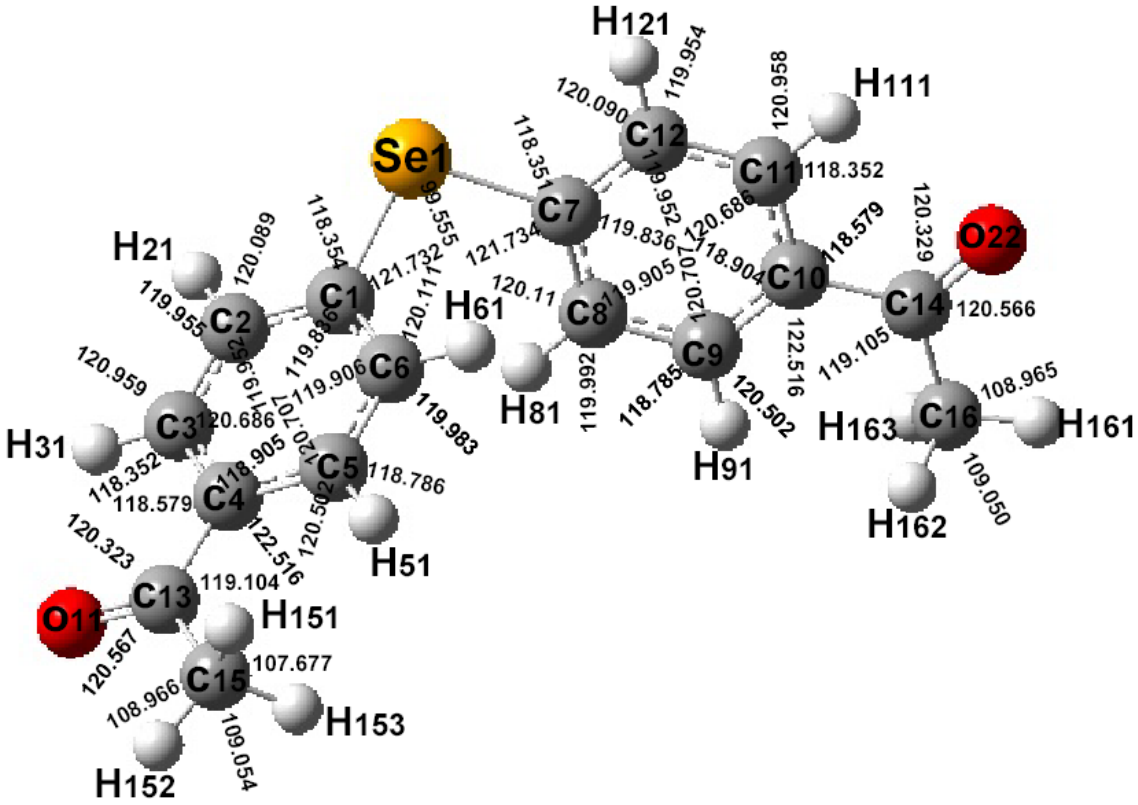


Figure V -4: Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT présente les angles de valence (MPW1PW91, Lanl2DZ).

Tableau V-1 : Angles de Valence (°) obtenue à partir de la DFT (MPW1P1W91, 6-311G)

ANGLE (º)	MPW1PW91
	6-311G
C1-Se1-C7	99.140
Se1-C1-C2	118.136
Se1-C1-C6	122.032
C2-C1-C6	119.772
C1-C2-C3	120.039
C1-C2-H21	120.002
C3-C2-H21	119.954
C2-C3-C4	120.714
C2-C3-H31	121.063
C4-C3-H31	118.219
C3-C4-C5	118.786
C3-C4-C13	118.535
C5-C4-C13	122.680
C4-C5-C6	120.735
C4-C5-H51	120.430
C6-C5-H51	118.830
C1-C6-C5	119.946
C1-C6-H61	120.087
C5-C6-H61	119.966
Se1-C7-C8	120.916
Se1-C7-C12	119.153
C8-C7-C12	119.870
C7-C8-C9	119.966
C7-C8-H81	119.850
C9-C8-H81	120.184
C8-C9-C10	120.568
C8-C9-H91	118.921
C10-C9-H91	120.506
C9-C10-C11	118.988
C9-C10-C14	122.549
C11-C10-C14	118.462
C10-C11-C12	120.614
C10-C11-H111	118.225
C12-C11-H111	121.158
C7-C12-C11	119.985
C7-C12-H121	119.801
C11-C12-H121	120.213

O11-C13-C4	120.252
O11-C13-C15	120.211
C4-C13-C15	119.537
O22-C14-C10	120.123
O22-C14-C16	120.329
C10-C14-C16	119.548
C13-C15-H151	111.320
C13-C15-H152	108.648
H151-C15-H152	109.009
C13-C15-H153	111.306
H151-C15-H153	107.524
H152-C15-H153	108.983
C14-C16-H161	108.677
C14-C16-H162	111.404
H161-C16-H162	109.035
C14-C16-H163	111.198
H161-C16-H163	108.959
H162-C16-H163	107.517

Tableau V-2: Angles de Valence (°) obtenue à partir de la DFT (MPW1P1W91 , Lanl2DZ)

ANGLE (º)	**MPW1PW91**
	Lanl2DZ
C1-Se1-C7	99.555
Se1-C1-C2	118.354
Se1-C1-C6	121.732
C2-C1-C6	119.836
C1-C2-C3	119.952
C1-C2-H21	120.089
C3-C2-H21	119.955
C2-C3-C4	120.686
C2-C3-H31	120.959
C4-C3-H31	118.352
C3-C4-C5	118.905
C3-C4-C13	118.579
C5-C4-C13	122.516
C4-C5-C6	120.707
C4-C5-H51	120.502
C6-C5-H51	118.786
C1-C6-C5	119.906

C1-C6-H61	120.111
C5-C6-H61	119.983
Se1-C7-C8	121.734
Se1-C7-C12	118.351
C8-C7-C12	119.836
C7-C8-C9	119.905
C7-C8-H81	120.112
C9-C8-H81	119.982
C8-C9-C10	120.707
C8-C9-H91	118.785
C10-C9-H91	120.502
C9-C10-C11	118.904
C9-C10-C14	122.516
C11-C10-C14	118.579
C10-C11-C12	120.686
C10-C11-H111	118.352
C12-C11-H111	120.958
C7-C12-C11	119.952
C7-C12-H121	120.090
C11-C12-H121	119.954
O11-C13-C4	120.323
O11-C13-C15	120.567
C4-C13-C15	119.104
O22-C14-C10	120.329
O22-C14-C16	120.566
C10-C14-C16	119.105
C13-C15-H151	111.007
C13-C15-H152	108.966
H151-C15-H152	109.085
C13-C15-H153	111.010
H151-C15-H153	107.677
H152-C15-H153	109.054
C14-C16-H161	108.965
C14-C16-H162	111.008
H161-C16-H162	109.050
C14-C16-H163	111.009
H161-C16-H163	109.088
H162-C16-H163	107.678

Tableau V-3 : Longueurs de liaison obtenues à partir de la DFT (MPW1PW91, 6311G)

DISTANCE (Å)	MPW1PW91
	6-311G
Se1-C1	1.934
Se1-C7	1.936
O11-C13	1.242
O22-C14	1.242
C1-C2	1.398
C1-C6	1.395
C2-C3	1.387
C2-H21	1.081
C3-C4	1.400
C3-H31	1.080
C4-C5	1.400
C4-C13	1.484
C5-C6	1.390
C5-H51	1.081
C6-H61	1.080
C7-C8	1.396
C7-C12	1.397
C8-C9	1.390
C8-H81	1.080
C9-C10	1.401
C9-H91	1.081
C10-C11	1.399
C10-C14	1.486
C11-C12	1.389
C11-H111	1.080
C12-H121	1.080
C13-C15	1.503
C14-C16	1.502
C15-H151	1.091
C15-H152	1.085
C15-H153	1.091
C16-H161	1.085
C16-H162	1.091
C16-H163	1.091

Tableau V-4: Longueurs de liaison obtenues à partir de la DFT (PW1PW91, LanD2DZ)

DISTANCE (Å)	MPW1PW91
	Lanl2DZ
Se1-C1	1.951
Se1-C7	1.951
O11-C13	1.250
O22-C14	1.250
C1-C2	1.407
C1-C6	1.405
C2-C3	1.397
C2-H21	1.085
C3-C4	1.408
C3-H31	1.084
C4-C5	1.408
C4-C13	1.495
C5-C6	1.398
C5-H51	1.084
C6-H61	1.084
C7-C8	1.405
C7-C12	1.407
C8-C9	1.398
C8-H81	1.084
C9-C10	1.408
C9-H91	1.084
C10-C11	1.408
C10-C14	1.495
C11-C12	1.397
C11-H111	1.084
C12-H121	1.084
C13-C15	1.513
C14-C16	1.513
C15-H151	1.095
C15-H152	1.090
C15-H153	1.095
C16-H161	1.090
C16-H162	1.095
C16-H163	1.095

Tableau V-5 : Angles de torsion à partir de la DFT (MPW1PW91, Lanl2DZ-6-311G)

Angles de torsion	MPW1PW91	
	Lanl2DZ	6.311G
H161- C16- C14- O22	-0.28	0.99
H162- C16- C14- O22	119.84	121.14
H163 C16 C14 O22	-120.43	-118.94
C16 C14 C10 C11	-179.25	-179.64
C16 C14 C10 C9	0.72	0.22
O22 C14 C10 C11	0.69	0.27
O22 C14 C10 C9	-179.34	-179.87
C14 C10 C11 H111	-0.26	-0.28
C14 C10 C9 H91	-0.37	-0.33
C14 C10 C11 C12	-179.65	-179.65
C14 C10 C9 C8	-179.51	-179.53
C10 C11 C12 H121	178.68	178.83
C10 C9 C8 H81	178.93	178.87
C10 C11 C12 C7	-0.67	-0.68
C10 C9 C8 C7	-0.99	-0.94
C11 C12 C7 Se1	-176.72	-177.13
C11 C12 C7 C8	0.45	0.05
H111 C11 C12 H121	-0.69	-0.52
C12 C7 C8 C9	0.69	0.75
C12 C7 SE1 C1	-138.34	-123.87
C12 C7 C8 H81	-179.24	-179.06
H121 C12 C7 Se1	3.93	3.36
H121 C12 C7 C8	-179.22	-179.45
C7 C8 C9 H91	179.85	179.834
C7 Se1 C1 C2	-138.40	-146.25
C7 Se1 C1 C6	44.82	36.58
C8 C7 Se1 C1	44.87	58.97
H81 C8 C7 Se1	-2.49	-1.93
H81 C8 C9 H91	-0.23	-0.34
C9 C8 C7 Se1	177.43	177.89
Se1 C1 C6 H61	-2.50	-2.21
Se1 C1 C6 C5	177.42	177.70
Se1 C1 C2 H21	3.94	3.69
Se1 C1 C2 C3	-176.70	-177.04
C1 C2 C3 C4	-0.67	-0.70
C1 C2 C3 H31	179.96	-179.91
C1 C6 C5 C4	-0.98	-0.84
C1 C6 C5 H51	179.85	179.84

C2 C3 C4 C5	0.38	0.44
H21 C2 C3 C4	178.68	179.84
H21 C2 C3 H31	-0.69	-0.34
H21 C2 C1 C6	-179.22	179.53
C2 C1 C6 H61	-179.23	-179.34
C2 C1 C6 C5	0.69	0.58
C2 C3 C4 C13	-179.65	-179.56
C3 C2 C1 C6	0.13	0.19
C3 C4 C5 C6	0.45	0.34
C3 C4 C5 H51	179.60	179.64
C3 C4 C13 O11	0.72	0.53
C3 C4 C13 C15	-179.22	-179.45
H31 C3 C4 C5	179.77	179.67
H31 C3 C4 C13	-0.26	-0.32
C4 C5 C6 H61	178.93	179.07
C4 C13 C15 H153	-60.25	60.30
C4 C13 C15 H151	59.48	59.65
C4 C13 C15 H152	179.64	179.70
C5 C4 C13 O11	-179.31	-179.47
C5 C4 C13 C15	0.74	0.55
H51 C5 C4 C13	-0.37	-0.36
H51 C5 C6 H61	-0.23	-0.24
C6 C5 C4 C13	-179.52	-179.66
C11 C10 C9 H91	179.60	179.53

V.3.1. Conformation moléculaire obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base Lanl2DZ

Bien que les résultats de calcul théorique en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 avec des jeux de base bien adaptés 6-311G et Lanl2DZ aient trouvé des valeurs acceptables dans les longueurs et angles de liaison comparées à l'expérience, nous avons jugé utile de reprendre ce travail avec la fonctionnelle B3LYP généralement bien adaptée dans le calcul d'optimisation géométrique et par conséquent le calcul de spectroscopie Infrarouge et Raman des produits d'origine organique. Les écarts dans les longueurs de liaison et angles liaison et de torsion avec cette fonctionnelle par rapport à la diffraction sont respectivement de 4.7% et 0.8%.(tableaux V-8 et V-9). Alors que les écarts trouvés en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et la même base et Lanl2DZ sont de 0.78% et 4.3% pour les mêmes et angles liaison et de torsion et les

longueurs de liaison. Mais les résultats de calcul pour les longueurs de liaison et angles de liaison et de torsion à partir de cette même fonctionnelle et la base 6-311G sont encore meilleurs avec des écarts respectif de 0.72% et 3.7% et aussi avec la plus petite énergie de formation.

La conformation du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium a été calculée à partir de la fonctionnelle B3LYP avec la base LanL2DZ. La géométrie la plus stable pour la molécule du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium correspond à une énergie minimale **E= -777.687 u.a**. Dans le **tableau V.6** et **V.7** sont donnés respectivement les longueurs et les angles de liaison. La polarité de la molécule du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium trouvée à partir de ces calculs théoriques est de **1.625 Debyes**. La conformation moléculaire obtenue à partir de cette fonctionnelle et la base Lanl2DZ donne une géométrie de symétrie la plus basse **C2 comme trouvé dans le paragraphe précédent §** V.2.1.

L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base Lanl2DZ 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. Comme déjà montré dans le **le paragraphe précédent §**. V.2.1 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 (Chapitre IV).

Les longueurs de liaison **Se-Car** trouvées a partir de l'expérience [**Se1- C1=1.917(4)Å** et **Se1-C7=1.912(4) Å**] sont plus courtes comparées à celles calculées à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base Lanl2DZ [**Se1- C1=1.964 Å** et **Se1- C7 =1.964 Å**].

Il y un bon accord de **0.80%** dans le calcul des angles de liaison à partir de la mécanique quantique en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ par rapport à l'expérience.

L'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ de **4.77%** donnent donc un écart assez significatif avec les résultats de la diffraction des rayons X.

Dans le paragraphe précédent **§**. V.2.1 il est trouvé à partir des calculs de la mécanique quantique (DFT) que les liaisons C-O de chacun des deux groupements acétyle A et B sont contenues dans les plans moyens de chacune de ces deux entités A et B et pointent du même coté de l'atome de Se contenant l'angle aigu Car-Se-Car, contrairement à ce qui a été observé dans la structure cristalline expérimentale (figures V-5 et V-6). Ce résultat est aussi retrouvé à partir des résultats de calcul de la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ.

Les résultats de calcul théoriques obtenus à partir des deux fonctionnelles trouvent aussi des résultats contraires à l'expérience quant à l'orientation de la liaison C-Cm du groupement méthyle, de chacune des deux entités acétyle-phényle par rapport l'atome du sélénium.

Les plus petits angles exo cycliques **Car-Car-H** des atomes d'hydrogène mitoyens des atomes d'oxygène O11 et O22 avec des liaisons C-H contenues dans le plan moyen de chacune des entités A et B sont **[C4-C3-H31=118.39°]** et **[C10-C11-H111=118.39°].**

Tableau V-6: longueurs de Valence (°) obtenus à partir de la DFT (B3LYP, Lanl2DZ).

DISTANCE (Å)	B3LYP
	Lanl2DZ
Se1-C1	1.964
Se1-C7	1.964
O11-C13	1.255
O22-C14	1.255
C1-C2	1.413
C1-C6	1.410
C2-C3	1.402
C2-H21	1.087
C3-C4	1.415
C3-H31	1.086
C4-C5	1.415
C4-C13	1.501
C5-C6	1.404
C5-H51	1.086
C6-H61	1.086
C7-C8	1.410
C7-C12	1.413
C8-C9	1.404
C8-H81	1.086

C9-C10	1.415
C9-H91	1.086
C10-C11	1.414
C10-C14	1.501
C11-C12	1.402
C11-H111	1.086
C12-H121	1.087
C13-C15	1.522
C14-C16	1.522
C15-H151	1.098
C15-H152	1.092
C15-H153	1.098
C16-H161	1.092
C16-H162	1.098
C16-H163	1.098

Tableau V-7: Angles de Valence (°) obtenus à partir de la DFT (B3LYP, Lanl2DZ)

ANGLE (º)	**B3LYP**
	Lanl2DZ
C1-Se1-C7	100.246
Se1-C1-C2	118.168
Se1-C1-C6	122.014
C2-C1-C6	119.730
C1-C2-C3	120.022
C1-C2-H21	120.120
C3-C2-H21	119.855
C2-C3-C4	120.733
C2-C3-H31	120.867
C4-C3-H31	118.396
C3-C4-C5	118.780
C3-C4-C13	118.660
C5-C4-C13	122.560
C4-C5-C6	120.755
C4-C5-H51	120.488
C6-C5-H51	118.752
C1-C6-C5	119.973
C1-C6-H61	120.184
C5-C6-H61	119.843

Se1-C7-C8	122.013
Se1-C7-C12	118.169
C8-C7-C12	119.730
C7-C8-C9	119.973
C7-C8-H81	120.184
C9-C8-H81	119.843
C8-C9-C10	120.755
C8-C9-H91	118.752
C10-C9-H91	120.488
C9-C10-C11	118.780
C9-C10-C14	122.560
C11-C10-C14	118.660
C10-C11-C12	120.733
C10-C11-H111	118.396
C12-C11-H111	120.867
C7-C12-C11	120.022
C7-C12-H121	120.120
C11-C12-H121	119.855
O11-C13-C4	120.402
O11-C13-C15	120.402
C4-C13-C15	119.196
O22-C14-C10	120.402
O22-C14-C16	120.402
C10-C14-C16	119.196
C13-C15-H151	111.041
C13-C15-H152	108.916
H151-C15-H152	109.102
C13-C15-H153	111.043
H151-C15-H153	107.627
H152-C15-H153	109.068
C14-C16-H161	108.916
C14-C16-H162	111.043
H161-C16-H162	109.069
C14-C16-H163	111.041
H161-C16-H163	109.102

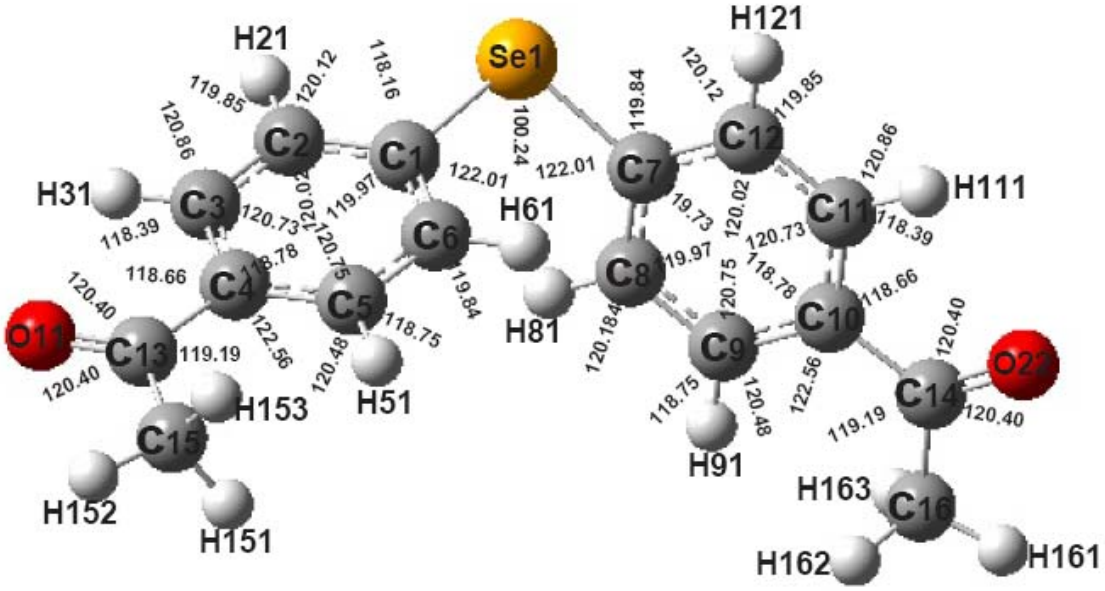


Figure V -5: Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT présentant les angles de valence (B3LYP, Lanl2DZ).

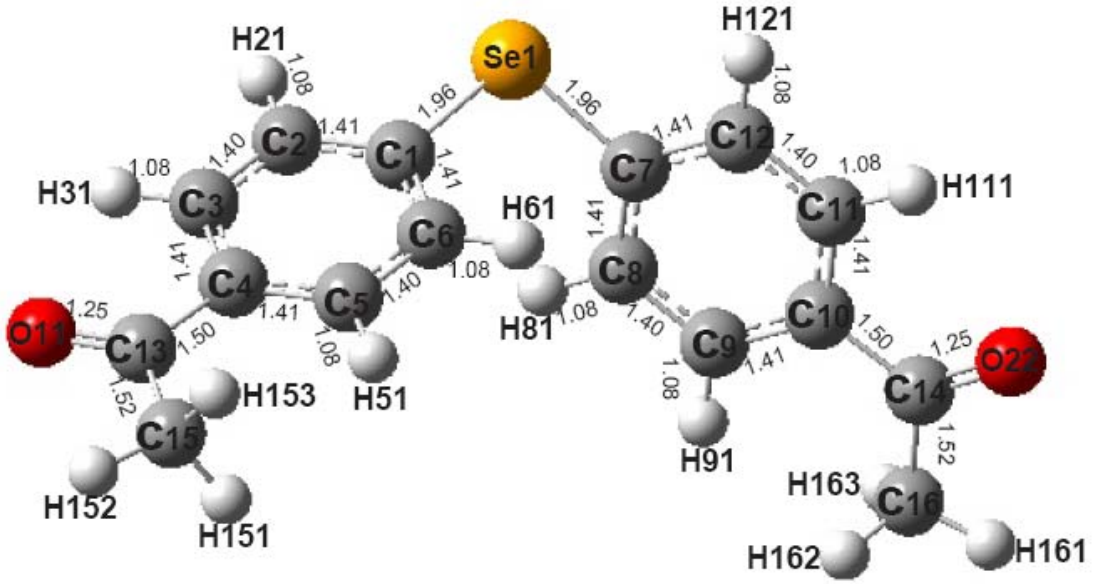


Figure V -6: Conformation moléculaire de la molécule obtenue à partir de la DFT donnant les longueurs de liaison (B3LYP, Lanl2DZ).

V.4. COMPARAISON DES RESULTATS CALCULES A PARTIR DE LA DFT AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX DU (4,4'-DIACETYL) DIPHENYLSELENIUM

Nous rassemblons dans ce paragraphe l'essentiel des résultats trouvés avec les deux fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et les deux meilleures bases que nous avons utilisé lors de nos différents calculs pour trouver la meilleure conformation correspondant à la plus basse énergie de formation du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium que nous comparons aux résultats expérimentaux.

Nous avons utilisé les méthodes de chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour la molécule isolée pour estimer l'importance relative aux interactions intra moléculaires et la diffraction des rayons X dans la partie expérimentale pour les interactions inter moléculaires et intra moléculaires. Le calcul théorique de la DFT confirme la planéité trouvée à partir de la diffraction des rayons X de chacune des deux entités A et B de la molécule. La symétrie C2 pour le composé (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium est trouvée pour les deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et la même base LANL2DZ alors que la conformation de ce même produit converge dans la symétrie C1 avec la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G avec aussi la plus basse énergie de formation (tableau V-10)

Il y 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 et LANL2DZ par rapport à l'expérience. Ces écarts sont respectivement de **0.78% [6-311G]** et **0.72% [LANL2DZ].**

L'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 est de **4.3%[LANL2DZ]** et de **3.8%[6-311G]** . La fonctionnelle MPW1PW91 avec les bases 6-311G et LANL2DZ donnent donc un désaccord significatif avec les résultats de la diffraction des rayons X par rapport à ce qui est trouvé pour les angles de liaison. Ce désaccord de **4.77%** est retrouvé avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ.

Par contre un bon accord de **0.80%** dans le calcul des angles de liaison est aussi trouvé entre les résultats de la mécanique quantique en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ par rapport à l'expérience.

Dans la suite de cette comparaison nous prenons en considérations les résultats de calcul de la fonctionnelle MPW1PW91et la base 6-311G 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 **8.370Å** et de **8.306Å** alors que le périmètre calculé correspondant de chacun des deux cycles A et B sont respectivement **8.325Å et 8.372Å.**

A la différence de ce qui a été trouvé dans la structure cristalline expérimentale la conformation moléculaire calculée présente des liaisons C-Cm pour chacun des groupements méthyle contenues dans le plan moyen phényle-acétyle mais orientées dans le même sens de l'angle obtus Car-Se-Car. Cette remarque est valable pour la Liaison C=O.

Dans l'entité A il est retrouvé dans la conformation moléculaire comme dans la structure cristalline expérimentale que la longueur de liaison Car-Car la plus longue est du même coté que le groupement méthyle avec les valeurs respectives 1.401 **Å (calculée) et 1.404 Å (expérimentale).**

La plus courte liaison expérimentale Car-Car=1.376 Å qui est adjacente à la liaison Car-Se n'est pas retrouvée dans la conformation moléculaire calculée.

Les longueurs de liaison des substituants Car-Se et C-Cm calculées sont plus longues par rapport à celles déterminées expérimentalement.

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 sont situés angles extrêmes Se-Car-Car qui sont respectivement 124.1 (3)° et 116.2(3)° pour les valeurs expérimentales et 122.03° et 118.14° pour les valeurs calculées.

Un écart de **0.43°** pour l'angle théorique **Car-Se-Car =99.14°** est trouvé par rapport à l'expérience

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. Pour faire une analyse complète et profonde de la conformation du radical méthyle du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium et une comparaison

avec les résultats de calcul de la mécanique quantique, il apparaît nécessaire de recourir à la diffraction des neutrons à la température ambiante et à basse température pour mieux localiser les atomes d'hydrogène.

Les **tableaux (V-8** et **V-9)** résument de manière générale les accords entre les valeurs obtenues expérimentalement (angles et longueurs de liaisons) et celles calculées par la DFT.

Tableau V-8 : Angles de liaison calculés à partir de la DFT (MPWP1W91, Lanl2DZ, 6-311G) et (B3LYP, Lanl2DZ) et expérimentaux obtenus par la diffraction des rayons X à 293K.

ANGLE (°)	EXPERIENCE	MPWP1W91				B3LYP	
		Lanl2DZ	Accord %	6-311G	Accord %	Lanl2DZ	Acc %
C1-Se1-C7	99.67	99.555	0.11	99.140	0.53	100.246	5.7
Se1-C1-C2	120.7	118.354	1.94	118.136	2.12	118.168	2.0
Se1-C1-C6	120.2	121.732	1.27	122.032	1.52	122.014	1.5
C2-C1-C6	119	119.836	0.70	119.772	0.64	119.730	0.6
C1-C2-C3	120.7	119.952	0.61	120.039	0.54	120.022	0.5
C1-C2-H21	119.322	120.089	0.64	120.002	0.56	120.120	0.6
C3-C2-H21	119.971	119.955	0.01	119.954	0.00	119.855	0.1
C2-C3-C4	121.1	120.686	0.34	120.714	0.31	120.733	0.3
C2-C3-H31	120.544	120.959	0.34	121.063	0.43	120.867	0.3
C4-C3-H31	118.315	118.352	0.00	118.219	0.08	118.396	0.06
C3-C4-C5	117.9	118.905	0.85	118.786	0.75	118.780	0.7
C3-C4-C13	119.8	118.579	1.01	118.535	1.05	118.660	0.9
C5-C4-C13	122.3	122.516	0.17	122.680	0.22	122.560	0.2
C4-C5-C6	120.3	120.707	0.33	120.735	0.36	120.755	0.4
C4-C5-H51	120.273	120.502	0.19	120.430	0.13	120.488	0.2
C6-C5-H51	119.400	118.786	0.51	118.830	0.47	118.752	0.5
C1-C6-C5	120.9	119.906	0.82	119.946	0.78	119.973	0.7
C1-C6-H61	119.323	120.111	0.66	120.087	0.19	120.184	0.7
C5-C6-H61	119.735	119.983	0.20	119.966	0.19	119.843	0.09
Se1-C7-C8	116.2	121.734	4.76	120.916	2.56	122.013	5.0
Se1-C7-C12	124.1	118.351	4.63	119.153	3.98	118.169	0.05
C8-C7-C12	119.7	119.836	0.11	119.870	0.14	119.730	0
C7-C8-C9	120.1	119.905	0.16	119.966	0.11	119.973	0.1

C7-C8-H81	120.522	120.112	0.34	119.850	0.55	120.184	0.3
C9-C8-H81	119.331	119.982	0.54	120.184	0.71	119.843	0.4
C8-C9-C10	120.2	120.707	0.42	120.568	0.30	120.755	0.4
C8-C9-H91	120.2	118.785	1.17	118.921	1.06	118.752	1.2
C10-C9-H91	120.516	120.502	0.01	120.506	0.00	120.488	0.
C9-C10-C11	119.1	118.904	0.16	118.988	0.00	118.780	0.3
C9-C10-C14	121.1	122.516	1.16	122.549	1.19	122.560	1.2
C11-C10-C14	119.8	118.579	1.01	118.462	1.11	118.660	1.0
C10-C11-C12	120.8	120.686	0.00	120.614	0.15	120.733	0
C10-C11-H111	119.770	118.352	1.18	118.225	1.28	118.396	1.5
C12-C11-H111	119.408	120.958	1.29	121.158	1.46	120.867	1.2
C7-C12-C11	120	119.952	0.00	119.985	0.01	120.022	0
C7-C12-H121	120.505	120.090	0.34	119.801	0.58	120.120	0.3
C11-C12-H121	119.463	119.954	0.41	120.213	0.62	119.855	0.3
O11-C13-C4	120.8	120.323	0.39	120.252	0.45	120.402	0.3
O11-C13-C15	118.7	120.567	1.57	120.211	1.27	120.402	1.4
C4-C13-C15	120.5	119.104	1.15	119.537	0.79	119.196	1.1
O22-C14-C10	119.6	120.329	0.60	120.123	0.43	120.402	0.7
O22-C14-C16	120.7	120.566	0.11	120.329	0.31	120.402	0.2
C10-C14-C16	119.7	119.105	0.49	119.548	0.12	119.196	0.4
C13-C15-H151	109.446	111.007	1.42	111.320	1.71	111.041	1.4
C13-C15-H152	108.281	108.966	0.63	108.648	0.33	108.916	0.5
H151-C15-H152	110.085	109.085	0.90	109.009	0.97	109.102	0.8
C13-C15-H153	109.123	111.010	1.72	111.306	2.00	111.043	1.7
H151-C15-H153	110.596	107.677	2.63	107.524	2.77	107.627	2.6
H152-C15-H153	109.268	109.054	0.19	108.983	0.26	109.068	0.1
C14-C16-H161	108.821	108.965	0.13	108.677	0.13	108.916	0
C14-C16-H162	109.908	111.008	1.00	111.404	1.36	111.043	1.0
H161-C16-H162	108.952	109.050	0.00	109.035	0.00	109.069	0.1
C14-C16-H163	109.958	111.009	0.95	111.198	1.12	111.041	0.9
H161-C16-H163	109.002	109.088	0.00	108.959	0.00	109.102	0
H162-C16-H163	110.169	107.678	2.26	107.517	2.40	107.627	2.3
Moyen			**0.72**		**0.78**		**0.80**

Tableau V-9 : Longueurs de liaison calculés à partir de la DFT (MPWP1W91, Lanl2DZ, 6-311G) et (B3LYP , Lanl2DZ) et expérimentaux obtenus par la diffraction des rayons X à 293K.

DISTANCES (Å)	EXPERIMEN--TALES	MPW1PW91				B3LYP	
		Lanl2DZ	Acc %	6-311G	Acc %	Lanl2DZ	Acc %
Se1-C1	1.917(4)	1.951	1.7	1.934	0.8	1.964	2.6
Se1-C7	1.912(4)	1.951	2.0	1.936	1.2	1.964	2.5
O11-C13	1.216(5)	1.250	2.7	1.242	2.1	1.255	3.3
O22-C14	1.224(5)	1.250	2.1	1.242	1.4	1.255	2.4
C1-C2	1.380(6)	1.407	1.9	1.398	1.3	1.413	2.1
C1-C6	1.376(6)	1.405	2.1	1.395	1.3	1.410	2.9
C2-C3	1.376(6)	1.397	1.5	1.387	0.7	1.402	2.1
C2-H21	1.021	1.085	6.2	1.081	5.8	1.087	5.8
C3-C4	1.388(6)	1.408	1.4	1.400	0.8	1.415	2.1
C3-H31	1.005	1.084	7.8	1.080	7.4	1.086	8.0
C4-C5	1.404(5)	1.408	0.2	1.400	0.2	1.415	0.7
C4-C13	1.480(5)	1.495	1.0	1.484	0.2	1.501	1.3
C5-C6	1.382(6)	1.398	1.1	1.390	0.5	1.404	1.4
C5-H51	1.005	1.084	7.8	1.081	7.5	1.086	8.0
C6-H61	1.004	1.084	7.9	1.080	7.5	1.086	8.0
C7-C8	1.387(5)	1.405	1.2	1.396	0.6	1.410	2.1
C7-C12	1.386(5)	1.407	1.5	1.397	0.7	1.413	2.1
C8-C9	1.392(5)	1.398	0.4	1.390	0.1	1.404	0.7
C8-H81	0.999	1.084	8.5	1.080	8.1	1.086	9.0
C9-C10	1.388(5)	1.408	1.4	1.401	0.8	1.415	2.1
C9-H91	0.996	1.084	8.8	1.081	8.5	1.086	9.0
C10-C11	1.388(5)	1.408	1.4	1.399	0.7	1.414	2.1
C10-C14	1.494(5)	1.495	0.0	1.486	0.5	1.501	1.51
C11-C12	1.384(5)	1.397	0.9	1.389	0.3	1.402	1.4
C11-H111	0.998	1.084	8.6	1.080	8.2	1.086	9.0
C12-H121	1.017	1.084	6.5	1.080	6.1	1.087	6.9
C13-C15	1.495(6)	1.513	1.2	1.503	0.5	1.522	2.0
C14-C16	1.489(6)	1.513	1.6	1.502	0.8	1.522	2.7
C15-H151	0.988	1.095	10.8	1.091	10.4	1.098	11.2
C15-H152	1.004	1.090	8.5	1.085	8.0	1.092	9.0
C15-H153	0.998	1.095	9.7	1.091	9.3	1.098	10.1
C16-H161	1.010	1.090	7.9	1.085	7.4	1.092	7.9
C16-H162	0.996	1.095	9.9	1.091	9.3	1.098	10.1
C16-H163	0.995	1.095	10.0	1.091	9.6	1.098	10.1
moyen			**4.3**		**3.8**		**4.7**

V.5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

L’objectif recherché dans notre travail de la spectroscopie IR est de mettre en évidence et séparer les divers types de mouvement de la molécule. A chacun des mouvements de la molécule correspond une fréquence de vibration. 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 **B3LYP** et la base **Lanl2DZ au lieu la MPW1PW91 qui a donné des résultats très proches des résultats expérimentaux** pour déterminer les 3n-6 modes normaux. Chaque type de mouvement est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.

C’est donc dans le but de collecter les fréquences relatives aux mouvements moléculaires et d’attribuer les symétries correspondantes aux différents modes normaux de la molécule que nous avons réalisé des mesures d’absorption IR sur le. (4,4’-diacetyl)diphénylsélénium

V.5.1. Dispositif expérimental utilisé

Pour l’étude infrarouge nous avons utilisé un échantillon solide sous forme de poudre, la méthode de préparation d’échantillon consiste à moudre un milligramme ou moins de l’échantillon avec environ 100 milligrammes de bromure de potassium. Le mélange est ensuite pressé dans une matrice sous vide pour produire un disque transparent.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe les intensités de l'absorption. La **(figure V.7)** présente le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

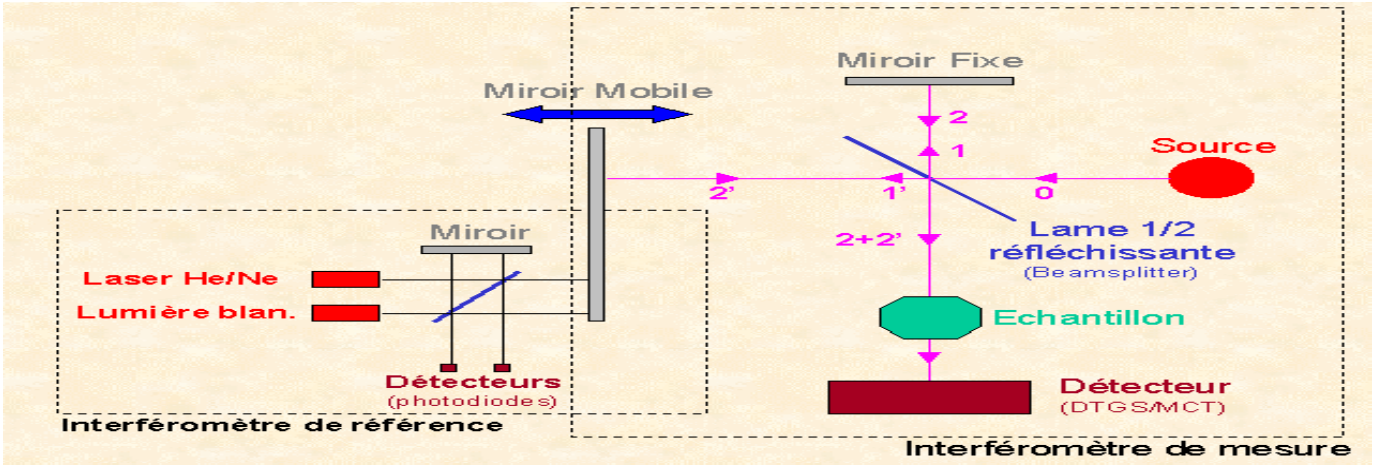


Figure V-7 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

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

V.5.2. Spectroscopie expérimentale infrarouge du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium à 293K

Le spectre d'absorption infrarouge a été réalisé au sein du laboratoire de physique du solide (Université Mentouri Constantine) à la température ambiante **(Figure V.8)**

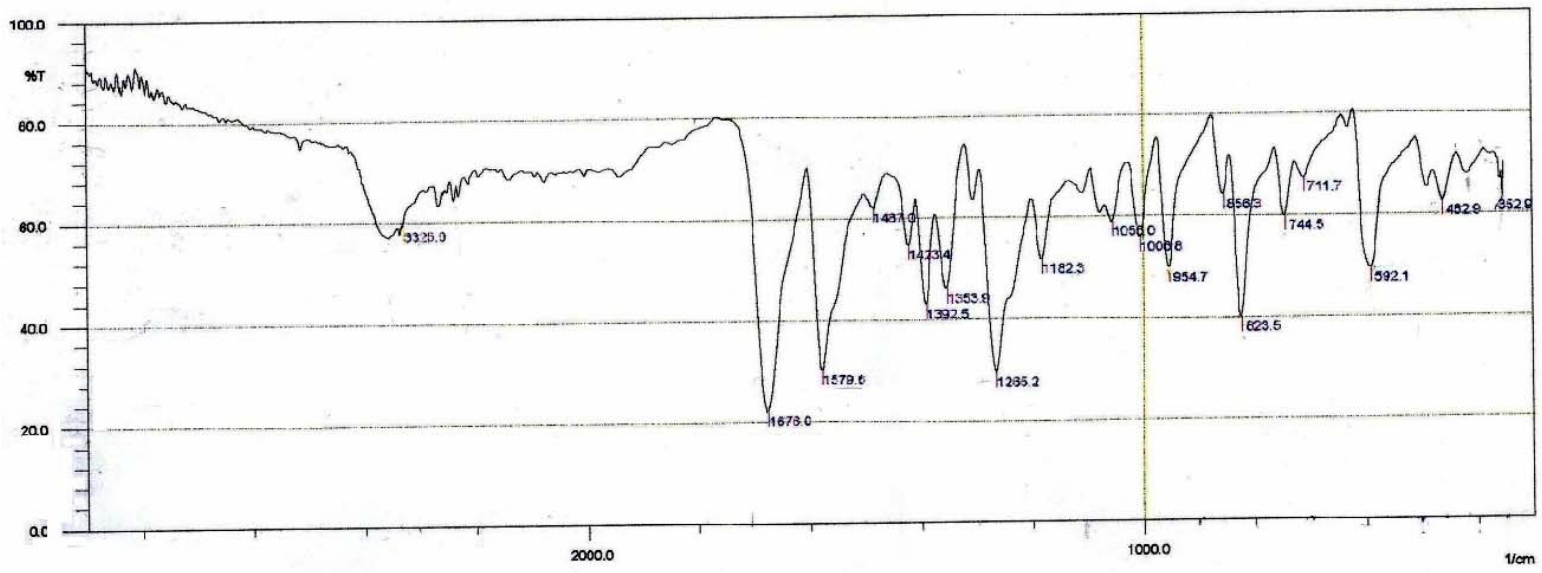


Figure V.8 : Spectre expérimental IR du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium à 293 K.

V.5.3. Calcul et attribution des modes normaux à partir de la DFT du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium et comparaison avec les résultats expérimentaux

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

Parmi les 93 fréquences vibrationnelles de la molécule (4,4'-diacetyl) diphénylsélénium **déterminées** à partir du calcul de la DFT, 48 sont de symétrie A et 45 sont de symétrie B.

Dans la description de ces mouvements, nous avons pris en considération les fréquences trouvées à partir de l'expérience et celle trouvées à partir de calcul théorique.

A partir du spectre expérimental nous avons retrouvé de manière générale les fréquences calculées avec des écarts de quelques cm^{-1} à partir des calculs théoriques en utilisant la fonctionnelle B3LYP (Lanl2DZ). Ces écarts sont dus à l'agitation thermique dont sont animés les atomes à la température ambiante qui sont les conditions dans lesquelles se sont déroulées notre manipulation.

Le tableau (V-11) **donnent les principales valeurs des fréquences expérimentales correspondant aux valeurs théoriques** obtenues par la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ.

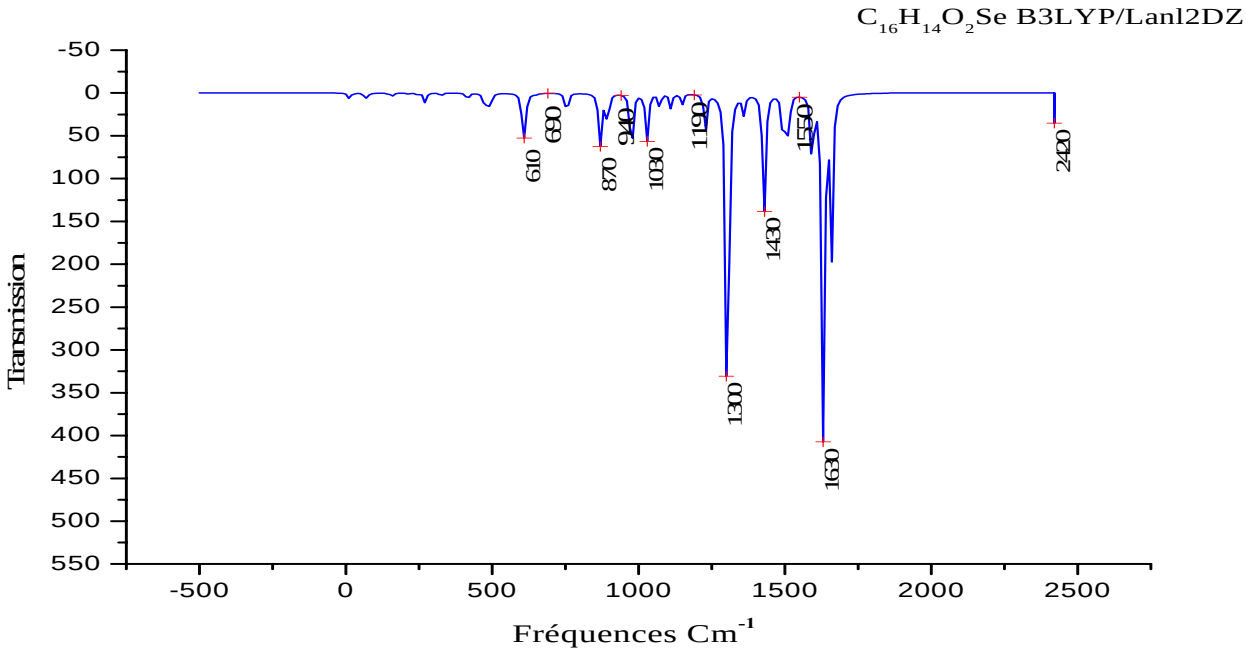


Figure V.9 : Spectre IR théorique calculé du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium)

Tableau V-11: Fréquences calculées à partir de la mécanique quantique en utilisant la DFT et la fonctionnelle B3LYP (Lanl2DZ) et expérimental infrarouge à la température ambiante.

Modes	(B3LYP ; Land2DZ)		Expérimentales
	Fréquences (cm^{-1}) calculées	IR	Fréquences (cm^{-1})
B	9.4088	6.1312	
A	21.1037	1.1344	
A	31.3199	0.2831	
B	64.8476	4.0967	
A	70.8201	3.5122	
B	77.3820	1.4016	
A	94.3031	0.1983	
B	143.9991	1.2604	
A	150.4593	0.1672	
B	150.6638	0.1763	
A	159.0428	3.1915	
A	214.2954	1.4609	
B	242.9756	0.9173	
B	246.3875	1.4240	

A	260.7529	0.0182	
B	270.8672	11.3036	
A	326.0952	3.7905	**352.9**
A	411.0802	2.4950	
B	414.0818	1.1296	
A	418.4266	0.1355	
B	419.0026	3.9144	
B	473.8405	15.0216	**462.9**
A	484.5250	12.2714	
B	494.2739	14.5864	
A	504.0792	0.9425	
A	604.9400	20.4680	
B	605.1487	15.4722	
B	611.4873	26.9853	
A	613.6820	14.4908	
B	646.3386	1.4111	
A	646.6080	0.6445	
B	750.5823	1.8716	**744.5**
A	753.1911	0.3891	
B	754.6601	24.3023	
A	758.8078	2.2491	
B	867.7920	54.0675	**856.3**
A	873.1237	21.1414	
B	893.3269	31.2672	
A	895.7403	9.1988	
B	975.3119	58.5447	**954.7**
A	976.4678	30.9726	
B	1011.8009	0.6963	**1006.8**
A	1013.5014	0.6667	
B	1028.3712	52.8282	
A	1031.9891	8.0086	
B	1038.5790	1.4219	
A	1039.1434	0.5303	
B	1068.1836	1.1045	
A	1068.2005	0.6533	**1055.0**
B	1072.9557	16.5054	
A	1081.2543	0.6155	
B	1109.2991	11.4236	
A	1112.5930	7.3541	
B	1147.4385	8.2745	
A	1149.6140	5.6159	**1182.3**

B	1227.6712	20.9953	
A	1228.0440	26.4658	
B	1302.7132	327.9847	**1265.2**
A	1305.6456	174.4792	
B	1337.8505	0.6315	
A	1344.6860	0.0283	
B	1359.1072	21.1998	**1353.9**
A	1364.8143	2.8774	**1392.5**
B	1418.7143	3.5534	
A	1419.9572	16.1048	
B	1428.5358	53.4274	**1423.4**
A	1431.1913	88.4801	
B	1494.6701	68.3422	**1487.0**
A	1494.7980	1.8785	
B	1508.9908	27.5725	
A	1509.0036	13.0234	
B	1519.4677	10.7073	
A	1520.4195	0.0300	
B	1593.2789	88.1659	**1579.6**
A	1597.6880	4.7912	
B	1630.4220	390.7829	
A	1636.9101	33.3322	
B	1658.6466	191.0014	
A	1659.1588	6.4179	**1676.0**
A	3048.2460	1.6765	
B	3048.2462	6.4208	
B	3126.5186	21.5699	
A	3126.5231	9.3411	
B	3182.2674	31.5258	
A	3182.3155	10.0099	
A	3209.5073	3.0343	
B	3209.5631	3.1472	
B	3211.2597	5.7304	
A	3211.8817	3.6032	
B	3231.3821	12.0593	
A	3231.6701	11.9260	
B	3235.6352	0.1371	
A	3235.8910	0.1611	

V.5.3.1. Attributions et Illustration de quelques modes normaux du (4,4'-diacetyl) diphénylsélénium obtenus à partir du spectre expérimental IR

L'attribution des différents mouvements moléculaires est faite en s'aidant des résultats obtenus à partir des calculs obtenus par la DFT.

❖ ***Mouvement symétrique de la molécule avec la symétrie A (dans le plan):***

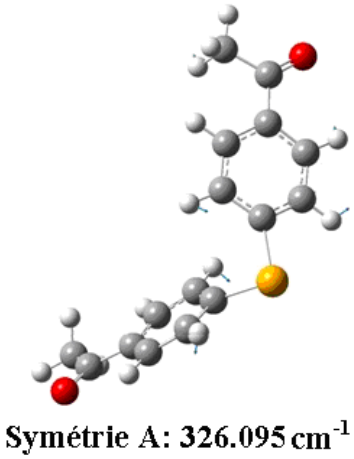


Figure V-10 : 326.095 cm^{-1} **:** Mouvement tangentiel du groupement méthyle et des liaisons Se-Car, et Car-H avec déformation du squelette de la molécule.

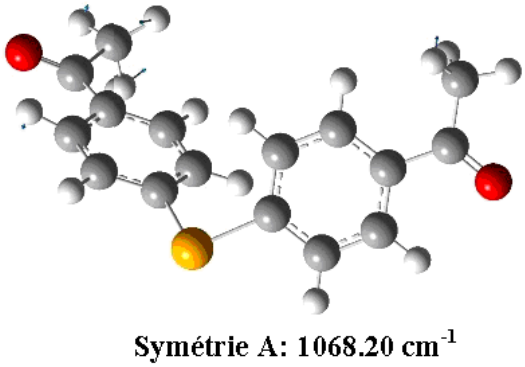


Figure V-11 : 1068.20 cm^{-1} **:** Mouvement de cisaillement de la liaison Cm-H des groupements méthyles avec un léger balancement de la liaison Car -H et la liaison C-O.

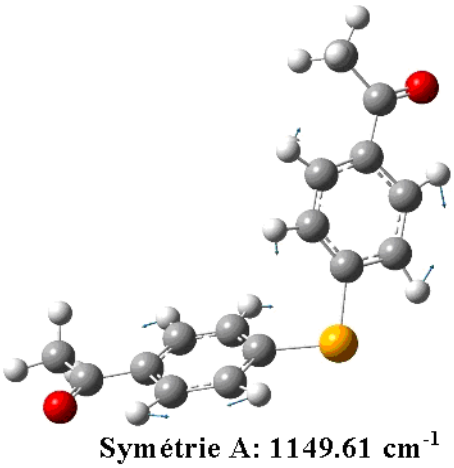
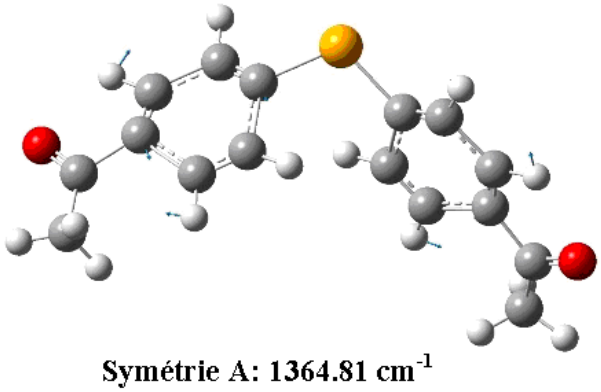
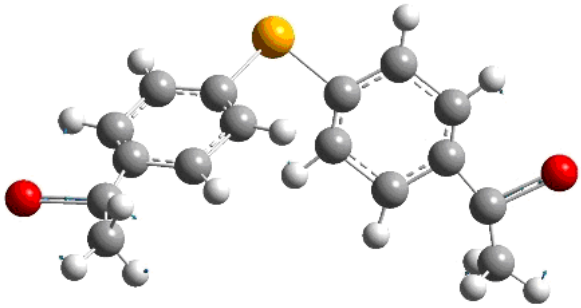


Figure V-12 :1149.61cm^{-1} **:** Mouvement tangentiel important de la liaison Car -H conduisant à l'étirement de la liaison Car – Car des deux cycles de la molécule.



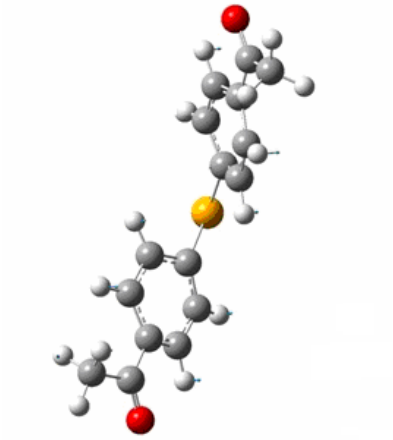
FigureV-13 : 1364.81cm^{-1}**:** Mouvement tangentiel de la liaison Car - H et élongation de la liaison Car-Car conduisant à la déformation du squelette de la molécule



Symétrie A: 1659.16 cm^{-1}

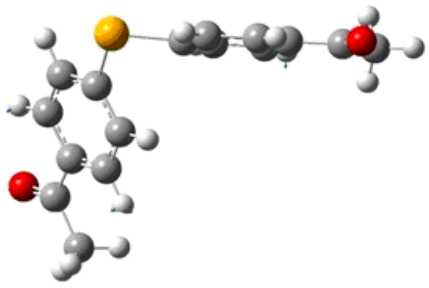
Figure V-14 : 1659.16cm^{-1}**:** Mouvement d'allongement de la liaison C-O avec respiration des groupements méthyles.

❖ ***Mouvement anti symétrique de la molécule avec la symétrie B (hors du plan) :***



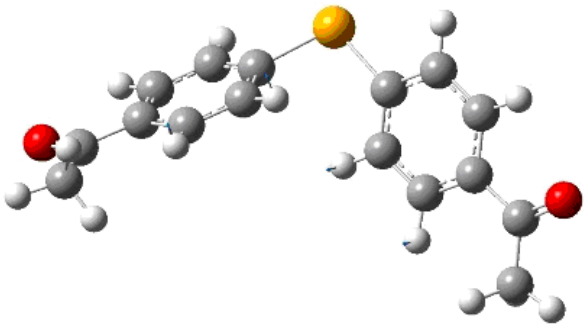
Symétrie B: 473.841cm^{-1}

Figure V-15 : 473.841cm^{-1}**:** Mouvement radial des carbones des deux cycles ainsi que les méthyles et les liaisons Car-H et Se-Car conduisant à la déformation de toute la molécule la molécule.



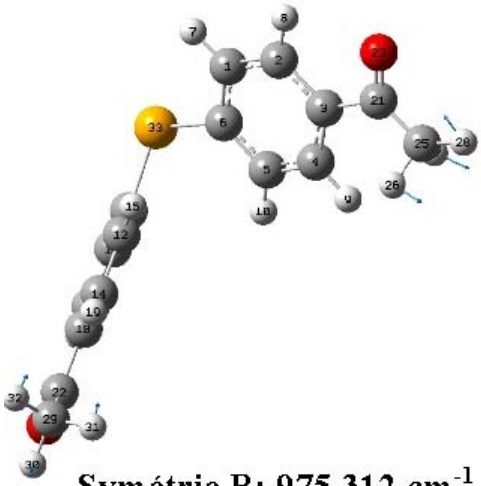
Symétrie B: 750.582 cm^{-1}

Figure V-16 : 750.582 cm^{-1}**:** Mouvement radial très prononcé de la liaison Car -H et les groupements méthyles conduisant à la déformation des plans des deux cycles.



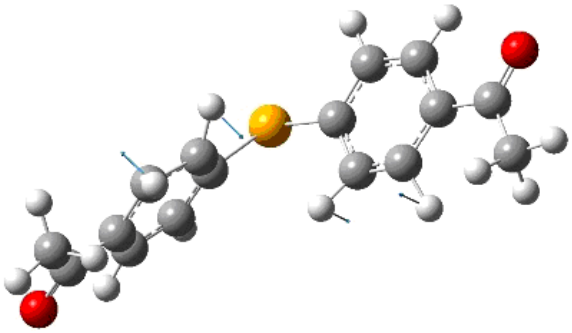
Symétrie B: 867.792 cm^{-1}

Figure V-17 : 867.792cm^{-1}**:** Mouvement radial de la liaison Car -H et balancement de la liaison Cm-H conduisant à la déformation de la molécule.



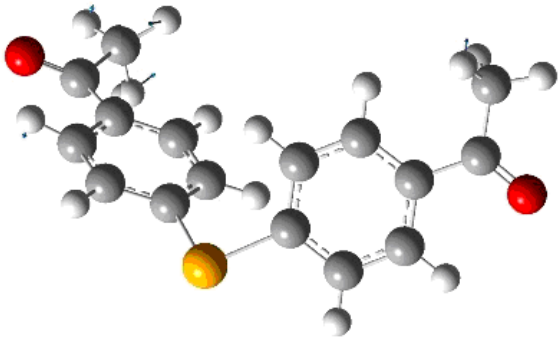
Symétrie B: 975.312 cm^{-1}

Figure V-18 : 975.312cm^{-1}**:** Mouvement tangentiel des groupements méthyles et la liaison C-O conduisant à la respiration des deux cycles aromatique.



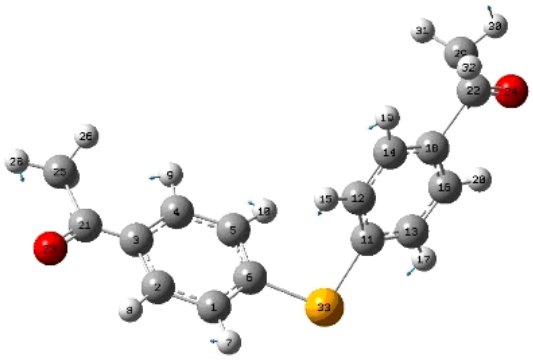
Symétrie B: 1011.80 cm^{-1}

Figure V-19 : 1011.80cm^{-1}**:** Mouvement radial très prononcé de la liaison Car -H et balancement des groupements méthyles conduisant à la déformation des deux cycles aromatique.



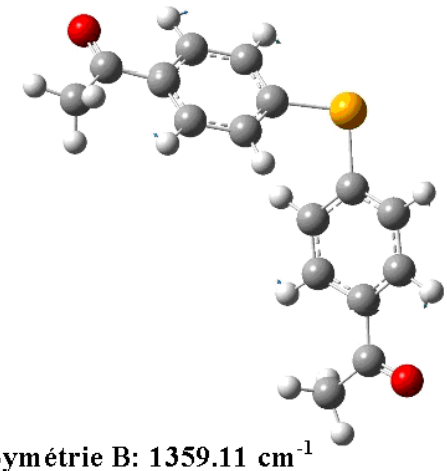
Symétrie A: 1068.20 cm^{-1}

Figure V-20 : 1068.20cm^{-1}**:** Mouvement de cisaillement de la liaison Cm-H des groupements méthyles avec un léger balancement de la liaison Car -H et la liaison C-O.



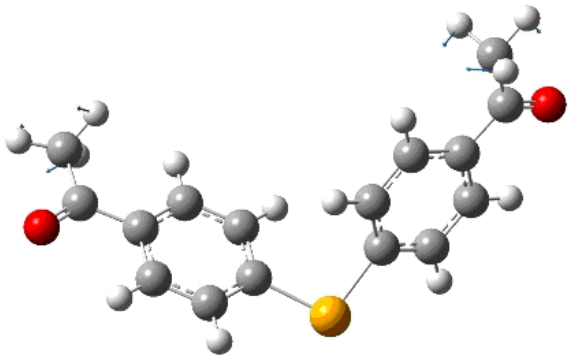
Symétrie B: 1302.71 cm^{-1}

Figure V-21 : 1302.71cm^{-1}**:** Mouvement tangentiel des liaisons Car -H et C-O ainsi un mouvement de balancement de la liaison Cm-H avec respiration des deux cycles de la molécule.



Symétrie B: 1359.11 cm^{-1}

Figure V-22 : 1359.11cm^{-1}**:** Mouvement tangentiel des liaisons Car-H avec étirement des liaisons Car-Car des deux cycles conduisant à la déformation de toute la molécule.

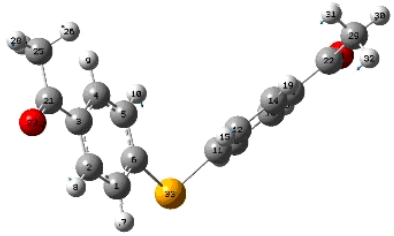


Symétrie B: 1494.67 cm^{-1}

Figure V-23 : 1494.67cm^{-1}**:** Mouvement de respiration du groupement méthyle et élongation de la liaison C-O.

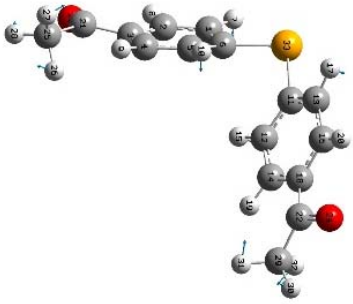
V.5.3.Les modes de vibration les plus intense

Les modes des vibrations de(4,4'-diacetyl)diphénylsélénium illustrés dans les figures V.24 à V.32 n'apparaissent pas dans le spectre infra-rouge expérimental mais ont fait l'objet quand même d'une description en s'aidant des logiciels MOLEKEL [50] et GAUSSIAN VIEW03. Tous les modes n'ont pas été décrits, seulement quelques fréquences présentant une importante intensité ont fait l'objet d'une illustration.



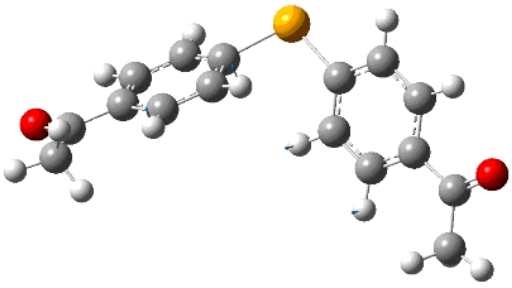
Symétrie A: 270.867cm^{-1}

Figure V-24



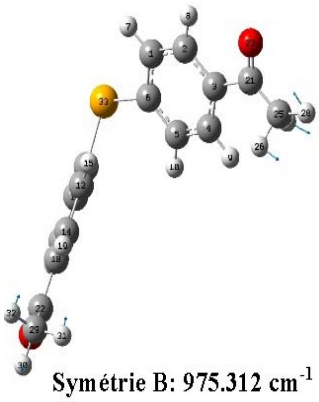
Symétrie B: 611.487cm^{-1}

Figure V-25



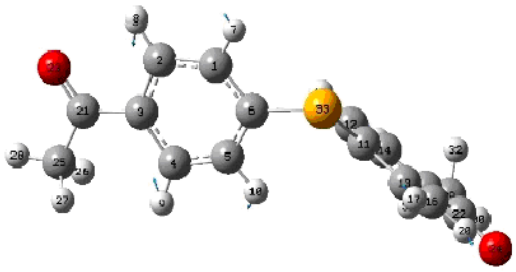
Symétrie B: 867.792 cm^{-1}

Figure V-26



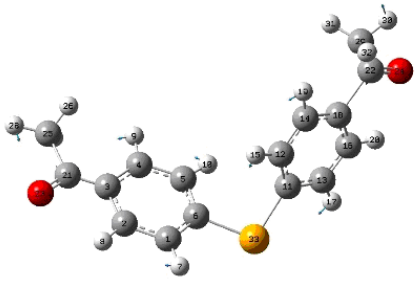
Symétrie B: 975.312 cm^{-1}

Figure V-27



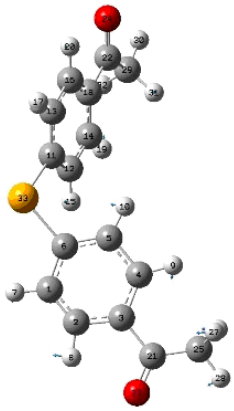
Symétrie B: 1028.32 cm^{-1}

Figure V-28



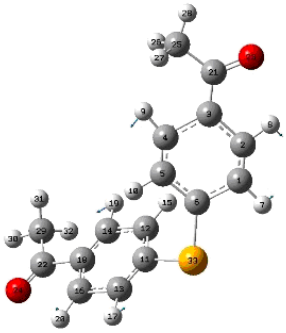
Symétrie B: 1302.71 cm^{-1}

Figure V-29



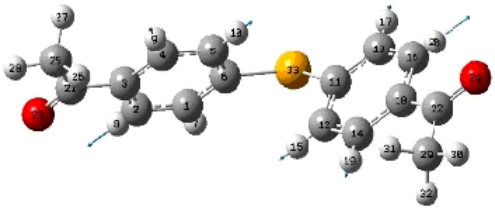
Symétrie A: 1431.19 cm^{-1}

Figure V-30



Symétrie B: 1630.42cm^{-1}

Figure V-31



Symétrie B: 3231.38cm^{-1}

Figure V-32

V.6.CONCLUSIONS

Afin d'optimiser la conformation moléculaire géométrique de la molécule isolée à 0 K de (4,4′-diacetyl)diphénylsélénium nous avons utilisé la chaîne de programmes GAUSSIAN03 en nous basant sur deux fonctionnelles d'échange-corrélation B3LYP et MPW1PW91 et des bases suffisamment étendues adaptées aux produits organiques pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction des rayons X

- **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 et LANL2DZ est trouvé par rapport à l'expérience. Ces écarts par rapport à l'expérience sont respectivement de 0.78% [6-311G] et 0.72% [LANL2DZ].**
- **Aussi il y un bon accord de 0.80% dans le calcul des angles de liaison à partir de la mécanique quantique en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ par rapport à l'expérience.**
- **L'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 est de 4.3%[LANL2DZ] et de 3.8%[6-311G] . La fonctionnelle MPW1PW91 avec les bases 6-311G et LANL2DZ donnent donc un désaccord significatif avec les résultats de la diffraction des rayons X par rapport à ce qui est trouvé pour les angles de liaison.**
- **Ce désaccord au point de vue des longueurs de liaison en utilisant de 4.77% est aussi retrouvé avec l'expérience à partir des calculs basés sur la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ.**
- **Les résultats de calcul de la conformation moléculaire ne donnent aucune différence significative dans chacune des deux entités A et B constituant le composé (4,4′-diacetyl)diphénylsélénium contrairement à ce qui est trouvé dans la structure cristalline expérimentale.**
- **Les périmètres relatifs à chacun des deux cycles aromatiques constituant la conformation moléculaire calculée à partir des deux fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 sont légèrement plus longs que les périmètres expérimentaux.**

- **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.**
- **Dans la structure cristalline expérimentale 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'angle aigu où l'atome au sommet est le sélénium. Le cas contraire est observé dans la conformation moléculaire calculée.**
- **Concernant les deux liaisons C-Cm de chacun des deux groupements méthyle comme les liaisons C-O théoriques, elles se présentent aussi dans des orientations différentes par rapport ce qui est trouvé à l'expérience.**
- **L'angle de valence Car-Se-Car=99.67(2)° est nettement inférieur à l'angle 109° prévu par les calculs théoriques où le sélénium est hybridé en sp^3. Cette différence d'environ 10.67° entre l'angle théorique et celui trouvé expérimentalement est due à l'interaction des deux doublets libres du sélénium. Cette marge d'erreur de 10.67° par rapport à l'expérience est nettement améliorée par les calculs de la DFT.**
- **La plus basse énergie de formation qui a permis l'optimisation géométrique de la conformation du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium est obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G.**
- **La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique bien adaptée pour le calcul des modes de vibration et donne généralement des résultats très proches de ceux de l'expérience.**
- **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.**
- **L'attribution des différents modes de vibration de la molécule a montré à partir des fréquences obtenues expérimentalement et des calculs théoriques quelques écarts qu'on peut améliorer par des manipulations à basses températures.**

CONCLUSION GENERALE

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

Partie expérimentale

- **L'étude structurale à partir de la diffraction des rayons X à la température ambiante n'a révélé aucun désordre au cours de ces affinements.**
- **Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P21/a avec quatre molécules dans l'unité symétrique.**
- **Les deux entités A et B présentent de légères différences dans les angles et longueurs de liaison.**
- **L'alternance de l'empilement moléculaire du *p,p'-diacétyldiphénylsélénium* anti ferroélectrique est observé à la fois le long des axe cristallographiques *a et b.***
- **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 Å [3.20 Å vdW] d'origine électrostatique et** Car-Cm…Car = 3.521 Å [3.40 Å vdW] d'origine π-π sont **orientées parallèlement à l'axe *a* .**
- **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.**

Partie théorique :

Afin d'optimiser la conformation moléculaire géométrique de la molécule isolée à 0 K de (4,4′-diacetyl)diphénylsélénium nous avons utilisé la chaîne de programmes GAUSSIAN03 en nous basant sur deux fonctionnelles d'échange-corrélation B3LYP et

MPW1PW91 et des bases suffisamment étendues adaptées aux produits organiques pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction des rayons X .

Différences et similitudes entre la conformation moléculaire calculée et la structure cristalline expérimentale.

- **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 et LANL2DZ est trouvé par rapport à l'expérience. Ces écarts par rapport à l'expérience sont respectivement de 0.78% [6-311G] et 0.72% [LANL2DZ].**
- **Aussi il y un bon accord de 0.80% dans le calcul des angles de liaison à partir de la mécanique quantique en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ par rapport à l'expérience.**
- **L'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 est de 4.3%[LANL2DZ] et de 3.8%[6-311G] . La fonctionnelle MPW1PW91 avec les bases 6-311G et LANL2DZ donnent donc un désaccord significatif avec les résultats de la diffraction des rayons X par rapport à ce qui est trouvé pour les angles de liaison.**
- **Ce désaccord au point de vue des longueurs de liaison en utilisant de 4.77% est aussi retrouvé avec l'expérience à partir des calculs basés sur la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ.**
- **Les résultats de calcul de la conformation moléculaire ne donnent aucune différence significative dans chacune des deux entités A et B constituant le composé (4,4′-diacetyl)diphénylsélénium contrairement à ce qui est trouvé dans la structure cristalline expérimentale.**
- **Les périmètres relatifs à chacun des deux cycles aromatiques constituant la conformation moléculaire calculée à partir des deux fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 sont légèrement plus longs que les périmètres expérimentaux.**
- **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.

- **Dans la structure cristalline expérimentale 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'angle aigu où l'atome au sommet est le sélénium. Le cas contraire est observé dans la conformation moléculaire calculée.**
- **Concernant les deux liaisons C-Cm de chacun des deux groupements méthyle comme les liaisons C-O théoriques, elles se présentent aussi dans des orientations différentes par rapport ce qui est trouvé à l'expérience.**
- **L'angle de valence Car-Se-Car=99.67(2)° est nettement inférieur à l'angle 109° prévu par les calculs théoriques où le sélénium est hybridé en sp^3. Cette différence d'environ 10.67° entre l'angle théorique et celui trouvé expérimentalement est due à l'interaction des deux doublets libres du sélénium. Cette marge d'erreur de 10.67° par rapport à l'expérience est nettement améliorée par les calculs de la DFT.**
- **La plus basse énergie de formation qui a permis l'optimisation géométrique de la conformation du (4,4'-diacetyl)diphénylsélénium est obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G.**

Partie Spectroscopique .

- **La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique bien adaptée pour le calcul des modes de vibration et donne généralement des résultats très proches de ceux de l'expérience.**
- **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.**

Perspectives :

- **L'attribution des différents modes de vibration de la molécule a montré à partir des fréquences obtenues expérimentalement et des calculs théoriques quelques écarts qu'on peut améliorer par des manipulations à basses températures.**

- **La diffraction des neutrons permettra de mieux localiser les atomes d'hydrogène et donc une compréhension meilleure de la structure cristalline du (4,4′-diacetyl)diphénylsélénium quant à la différence observée avec la conformation moléculaire calculée.**

Bibliographie

[1] *White*, *Biggs* and *Morgan*, J. Amer. Chem. SOC., 62, 16, (1940).

[2] Gaussian 98 (Revision A.5), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Pikorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).

[3] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O'Keefe, T. M. Sabine et B. T. M. Willis, 'International Tables for Crystallography', Vol. B, Kluver Academic Publishers (1992).

[4] SHELX97 (Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB and SHELXA)
Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut fur Anorganische Chemie der Université, Tammanstrasse 4, D-3400 Gttingen, Germany,(1998).

[5] www.chez.com /deuns /sciences/fluo/fluo/.html.

[6] http://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon_X.

[7] Maurice Van Meerssche, Janine Feneau Dupont,Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, Université de Louvain. (1984).

[8] W. Paulus,J.meinnel, Neutrons et matériaux, Trégastel, France.(2003).

[9] Michel Evain, Diffraction par les poudres , Faculté des sciences et des techniques de Nantes. (1999-2000).

[10] Jean Protas, Diffraction des rayonnements, introduction concepts et méthodes, Université Henri Poincaré-Nancyl. (1999).

[11] D. J. Watkin, C.K. Prout, J. R Carruthers, P. W. Betteridge & R.I.Cooper

[12] C.Giacovazzo, Direct methods in crystallography, Academic Press, London (1980).

[13] G.M. Sheldrick, Acta., A46,467-473 (1990).

[14] J. Karle et H. Hauptman, Acta Cryst. A9, 181 (1950).

[15] D. J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P. W. Betteridge, (CRYSTALS) Issue11. Chemical Crystallograhpy Laboratory, Oxford, UK (1996).

[16] J.R. Carruthers, D. Watkin, Acta Crysy.,A35, 698 (1979)

[17] V.Schomaker, k.N.Trueblood,Acta cryst.63-76. B24(1968)

[18] L.J. Furragia, J. App. Cryst. 32, 837 (1999)

[19] 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).

[20] D. A. Devito, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Genéve (2003).

[21] E. Schrödinger, Ann. Physik, 79 361(1926), (b) Ibid, 79 489(1926).

[22] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84 457(1927).

[23] M.Plazanet, Thèse de l'université de Joseph Fourier. (2000).

[24] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24,89, (b) Ibid, 24,426, (1928).

[25] V. Fock, Z. Physik, 61,126, (1930).

[26] W. Pauli, Phys. Rev., 58,719, (1940).

[27] J. C. Slater, Phys. Rev., 34 1293(1929), (b) ibid, 35 509(1930), (c) ibid, 34 1293 (1959).

[28] T. Epstein, The variation Method In Quantum Chemistry, Academic Press: New-York,(1974).

[29] W.J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys., 2657 (1969)

[30] hehre, W.J.; Stewart, R.F.; Pople, J.A. J. Chem. Phys. 1969, 2657. (b) Binkley, J.S.; Pople, J.A.; Hehre, W.J. J. Am Chem. Soc, 702, 939. 1980.

[31] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., B136 864(1964).

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

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

[34] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci., 76 6062(1979).

[35] E. H. Lieb, Int. J. Quantum Chem., 24 243(1983).

[36] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., A140 1133(1965).

[37] W. Kohn & L. J. Sham, Phys. Rev., 140, Al 133 (1965).

[38] P. Hohenberg & W. Kohn, Phys. Rev., !36, B864 (1964)
11.Florent Calvayrac,thèse de l'université de l'université Paul Sabatier Toulouse III. (1998).

[39] C. Lee, W. Yang et Parr, R.G. Phys. Rev. B, 37, 785 (1988).

[40] J. Harris, R.O. Jones, J. Phys., 4, 1170 (1974).

[41] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 98, 1372 (1993).

[42] Meinnel J., Mani M., Cousson A., Boudjada F., Paulus W., Johnson M. Chemical Physics. 165-187. 261 (2000)

[43] A.Boudjada, thèse de l'université de Mentouri- constantine , Algérie.(2002).

[44] A. Boudjada, O. Hernandez, J. Meinnel , M. Mani & W. Paulus, 1,3,5- Triiodo-2,4,6-trimethylbenzene at 293 K, Acta Crystallogrphica C, C57, P. 1106-1108 (2001).

[45] J.Meinnel, A. Boudjada, A. Boucekkine, F.Boudjada, A. Moréac & S.F. Parker, J.Phys), 112, 11124-11141. Chem. A (2008).

[46] O. Hernandez, K.S. Knight, W. Van Beek, A. Boucekkine, A.Boudjada, W. Paulus, J. Meinnel, 41-52. 791 (2006).

[47] M. Tazi, J. Meinnel, M. Sanquer, N. Nusimovici, F. Tonnard and M. Carrié,.B51, 838-847. Acta Cryst.(1995).

[48] O. Hernandez, A Cousson, M. Plazanet, M.Nierlich, J.Meinnel, 0445-0450. Acta Cryst. (2003).

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

[50] S.PORTMAN, Copyright MOLEKEL,Version 3, Win32, (2002).

ملخص

يدخل هذا العمل في إطار الدراسات الخاصة بالبنية البلورية و تشكيل الجزيئات بالطريقة التجريبية (الأشعة السينية) و بطريقة نظرية دالية الكثافة لمركب عضوي .

البنية البلورية لجزيئة ا'4-4دي‌سيتيل ديافينيل سيتسنيوم ثنائية الميل مع اربع جزيئاة في الخلية عند درجة حرارة نظامية.

لقد استخدم سلسلة برامج GAUSSIAN03 في حساب الزوايا بواسطة ميكانيكا الكم باستخدام التوابع B3LYP وMPW1PW91 وقواعد 6 - G311 وLANL2DZ مع التجربة

- اتفاق جيد في حساب الزوايابواسطة ميكانيكا الكم باستخدام التوابع MPW1PW91 وقواعد 6 - G311 وLANL2DZ مع التجربة (0.78 ٪ [6 - G311] و 0.72 ٪ [LANL2DZ]).

- و اتفاق مع التوابع B3LYP و القواعد LANL2DZ مقارنة مع التجربة جيدة وهو من رتبة 0.80 ٪ في حساب زوايا.

- الاتفاق مع التجربة التي تستخدم التوابع MPW1PW91 هو 4.3 ٪ (LANL2DZ] و 3.8 ٪ (6 - G311].

- من التجربة والحسابات النظرية بعض الخلافات التي يمكن أن تحسن مع انخفاض في درجات الحرارة.

-الارتجاج الحراري لمجموعة الميثيل أكبر من الارتجاج الحراري لباقي ذرات الجزيئة.

-تم اختيار مادة ا'4-4دي‌سيتيل ديافينيل سيتسنيوم C16 H14O2Se لإمكانية استعمال النتائج المحصل عليها في ميدان الصيدلة والطب زيادة على أن هده الجزئية مستوية وهدا يسمح بإجراء حسابات نظرية دقيقة.

باستعمال الأشعة تحت الحمراء وحسابات الكيمياء الكوانتية تحصلنا على معلومات على مختلف أنماط الا هتزاز لجزيئة ا'4-4دي‌سيتيل ديافينيل C16 H14O2Se.

الكلمات المفتاحية: نظرية دالية الكثافة ،الكيمياء الكوانتية ، الأشعة تحت الحمراء،ديبرومونتروتوليان

Abstract

CONFORMATION, STRUCTURE AND SPECTROSCOPY OF (4,4 '-DIACETYL) DIPHENYLSELENIUM ($C_{16}H_{14}O_2$ Se)

In this work it is presented in a continuation of work undertaken in our laboratory on poly benzenes substituted by halogens and méthyles to determine their structures and more particularly the location of the protons of methyl group.

The crystal structure of p, p'-diacétyldiphénylsélénium (C16 H14O2Se) was determined at room temperature by X-ray diffraction The crystal is monoclinic with space group P21 / a and Z = 4. The refinement of the molecule led to the program CRYSTALS revealed no disorder. The contact distances correspond to inter molecular interactions of van der Waals type. Entities A and B phenyl-acetyl although they are equivalent and symmetrical position relative to the central Se atom of p, p'-diacétyldiphénylsélénium are some differences in angles and link lengths of the crystalline structure.

-We used the chain of programs GAUSSIAN03 based on two functional exchange-correlation B3LYP and MPW1PW91 and a sufficiently extended to products suitable for organic produce results very close to those obtained experimentally from the diffraction of x-ray.

-A good agreement in calculating angles crossover from quantum mechanics using the functional MPW1PW91 and bases 6-311G and LANL2DZ is found compared to experiment (0.78% [6-311G] and 0.72% [LANL2DZ]).

-The functional B3LYP and basis LANL2DZ compared to the experience also gave a good agreement of 0.80% in the calculation of angles liaison.

-The molecular conformation of the dibromonitrotoluene molecule (C16H14O2 SE), was calculated by DFT method with the functional B3LYP, MPW1PW91 by the different bases Lanl2DZ, 6-311 respectively.

-The agreement with experiment for link lengths using the functional MPW1PW91 is 4.3% [LANL2DZ] and 3.8% [6-311G].

-The allocation of different modes of vibration of the molecule is shown from the frequencies obtained experimentally and theoretical calculations some differences that can improve handling at low temperatures.

Key Word : X-ray diffraction,quantum mechanics,DFT,IR spectroscopy.

Résumé

CONFORMATION, STRUCTURE ET SPECTROSCOPIE DU (4,4′-DIACETYL)DIPHENYLSELENIUM ($C_{16}H_{14}O_2Se$)

Dans ce travail, il est présenté une continuation d'un travail entrepris dans notre laboratoire sur les benzènes poly substitués par des halogènes et des méthyles afin de déterminer leurs structures et plus particulièrement la localisation des protons des groupements méthyles.

La structure du cristalline du *p,p'*-diacétyldiphénylsélénium ($C_{16}H_{14}O_2Se$) a été déterminée à la température ambiante par la diffraction des rayons X. Le cristal est monoclinique avec un groupe d'espace *P21/a* et *Z*=4. Les affinements de la molécule menés à partir du programme CRYSTALS n'ont révélés aucun désordre. Les distances de contact inter moléculaires correspondent à des interactions de type van der Waals. Les entités A et B phényle-acétyle bien qu'elles soient équivalentes et en position symétriques par rapport à l'atome centrale Se du *p,p'*-diacétyldiphénylsélénium présentent quelques différences dans les angles et longueurs de liaison de la structure cristalline.

- Nous avons utilisé la chaîne de programmes GAUSSIAN03 en nous basant sur deux fonctionnelles d'échange-corrélation B3LYP et MPW1PW91 et des bases suffisamment étendues adaptées aux produits organiques pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction des rayon X.

- 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 et LANL2DZ est trouvé par rapport à l'expérience (0.78% [6-311G] et 0.72% [LANL2DZ]).

- La fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ par rapport à l'expérience a aussi donné un bon accord de 0.80% dans le calcul des angles de liaison.

-L'accord avec l'expérience au point de vue des longueurs de liaison en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 est de 4.3%[LANL2DZ] et de 3.8%[6-311G] .

-L'attribution des différents modes de vibration de la molécule a montré à partir des fréquences obtenues expérimentalement et des calculs théoriques quelques écarts qu'on peut améliorer par des manipulations à basses températures.