

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FRÈRES MENTOURI- CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N°d'ordre:

Série :.....

**MEMOIRE
PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE
OPTION
CRISTALLOGRAPHIE**

THEME

**Structure Moléculaire et Dynamique de Vibration du
4-Bromo-Beta-dicyano-Styrène**

**PAR
BEKKAR ESSAHBI**

Soutenu le : 22 / 12 / 2015 /

Devant le jury :

Président : A. BOUDJADA

Pr. Université des Frères Mentouri - Constantine

Rapporteur : L. HAMDELLOU

M.C. Université des Frères Mentouri -Constantine

Examineurs : A. BOUBERTAKH

Pr. Université des Frères Mentouri - Constantine

O.HALIMI

Pr. Université des Frères Mentouri - Constantine

Dédicaces

A ma mère et mon père pour leurs

Affections et amours,

A Toute ma famille,

A tous mes amis,

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Cristallographie, du département de physique, de la faculté des sciences, de l'Université des Frères Mentouri de Constantine.

Je remercie très sincèrement le Professeur Ali Boudjada, le directeur du laboratoire, pour son accueil et les facilities offertes pour la realization de ce travail. Je le remercie aussi pour l'honneur qu'il m'a fait de presider ce jury.

Mes plus sincères remerciements vont à monsieur, Lamine Hamdellou pour avoir accepté de diriger ce travail. Je le remercie vivement pour temps qu'il m'a consacré, ces conseils et sa patience.

Mes plus vifs remerciements sont également adressés aux professeurs Abdelhamid Boubertahk et Ouahiba Sebais pour l'honneur qu'ils m'ont fait pour juger ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement ma famille et mes collègues pour leur encouragement et conseils.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

Détermination de la structure cristalline du 4-Bromo- β -dicyano-styrène

1-Introduction.....	7
2-Rappels sur la diffraction R.X par les cristaux.....	8
2-1 Intensité des raies diffractées et facteur de structure.....	9
2-2 Densité électronique et facteur de structure.....	10
2-3 Méthodes de détermination de la structure.....	11
2-3-1 La fonction de Patterson.....	11
2-3-2 Les méthodes directes.....	12
3-1- Synthèse et cristallisation.....	14
3-2- Collection des données R.X et affinement de la structure.....	15
4-Résultats et discussion.....	19
4-1-Description et discussion de la conformation moléculaire.....	19
4-2 Schéma d'empilement des molécules dans le cristal.....	26
Conclusion.....	29

CHAPITRE II

Conformation de 4-Bromo-beta-dicyano-styrène par les méthodes quantiques

II.1. Introduction.....	31
II.2. la methode de hartree-fock.....	31
II.3. Signification de quelques bases gaussiennes.....	32
II.4. La theorie de la fonctionnelle de la densite (DFT).....	33
II.4. 1. Théorèmes de HOHENBERG et KOHN.....	33
II.4.1.1- Premier théorème.....	33
II.4.1.2- deuxieme théorème.....	34
II.4- 2. Les équations de KOHN-SHAM.....	35
II.5. Codes de DFT.....	35
II.6. Presentation de quelques jeux de bases utilises par le code de GAUSSIAN 2003.....	35
II.7. méthodes de calcul d'énergie disponibles dans GAUSSIA.....	37
II.7.1. Les méthode semi-empiriques.....	37
II.7.2 Les méthodes de mécanique moléculaire.....	37
II.7.3 La méthode HARTREE-FOCK.....	37
II.8-Optimisation.....	38
II.8.1:B3LYP.....	38
II.8.2:MPW1PW91.....	42
II.8.3 :Résultats et discussions.....	46
II.8.4 :Résultats et discussions général.....	48

CHAPITRE III

Dynamique Moléculaire

III.1. la spectroscopie raman.....	50
III.1.1. principe.....	51
III.1.2. - Domaines d'applications de la spectroscopie Raman.....	52
III.1.3 - Avantages de la technique.....	53
III.2. la spectroscopie infra-rouge.....	54
III.2.1. Modèle harmonique.....	54
Analogie avec le model du ressort en mecanique.....	54
III.2.2 Mode de vibrations.....	55
III.2.3. caractérisation par spectrométrie de vibration infrarouge IR..	57
III.4 : Modes internes de vibration de molécule 4-Bromo-Beta-dicyano- styrene.....	60
III.5 : Attribution des fréquences aux modes de vibration.....	65
III.6. Conclusion	83
Conclusion général.....	85
Références	87

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	molécule du styrène.....	1
Figure 2 :	4-Br- β -dicyano-styrène	4
Figure 3 :	α -méthyle- β -dicyano- styrène.....	4
Figure I.3 :	Vue en perspective de la molécule 4-Br- β -dicyano-styrène avec la numérotation des atomes non H utilisée. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracées à 50% de probabilité.	19
Figure 4:	α -méthyle- β -dicyano-styrène	21
Figure 5 :	4-Br- β -dicyano-styrène.....	21
Figure I.5 :	Molécules de 4-diméthylamino- β -nitrostyrène (à gauche) et 4- diméthylamino- β -méthyle- β -nitrostyrène (à droite).....	24
Figure 6 :	Dimères formés dans le cristal de 4-Br- β -dicyano-styrène.....	27
Figure 7 :	Empilement des dimères de 4-Br- β -dicyano-styrène suivant l'axe b dans le cristal avec les types d'interactions C—H...N.....	28
Figure 8:	Empilement des dimères de 4-Br- β -dicyano-styrène suivant l'axe c dans le cristal avec les types d'interactions C—H...N.....	28
Figure II .1 :	Numérotation d'atomes de Molécule 4-bromo- β -dicyano-styrene Gauss view 4.1.2.....	38
Figure II .2 :	Conformation moléculaire de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrene Obtenue à partir de la DFT(B3LYP ; 6-311G **)......	39
Figure II .3 :	Conformation moléculaire de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrene Obtenue à partir de la DFT (MPW1PW91; 6-311G **)......	42
Figure III .1 :	Photo Sir. Chandrasekhara Venkata Raman.....	50
Figure III .2:	Principe de la diffusion RAMAN.....	52
Figure III .3 :	montre le Spectre Raman du composé 4-bromo- β -dicyano-styren..	54
Figure III .4 :	Schéma de principe d'un spectromètre IR.....	54
Figure III .5 :	mode de vibrations molécule de l'eau.....	56
Figure III .6:	montre Spectre IR complet du composé 4-bromo- β -dicyano-styrene	58
Figure III .7:	Spectre IR divisé en quatre parties (a, b, c, d)	60
Figure III .8:	Spectres IR DFT (MPW1PW91)	62
Figure III .9 :	Spectres Raman DFT (B3LYP)	65
Figure III .10 :	Mouvements de la molécule du 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène avec la symétrie A' (dans le plan) ou A'' (hors du plan) : DFT-B3LYP.	65
Figure III .11 :	Les modes de vibration les plus intenses.....	81

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.1 :	Données expérimentales de détermination de la structure	16
Tableau.2 :	Valeurs des longueurs des liaisons.....	20
Tableau.3 :	Valeurs des angles de valence.....	20
Tableau.4 :	Déviations Z_P par rapport au plan moyen du 4-Br- β -dicyano-styrène..	22
Tableau.5 :	Angles de valence en fonction de la torsion des molécules à base de styrène.....	25
Tableau.6 :	Longueurs de liaison choisies appartenant aux molécules du tableau5.	26
Tableau.7 :	Géométries (Å , $^\circ$) des contacts du type C—H...N dans le cristal de 4-Br- β -dicyanostyrène	27
Tableau II.1 :	Quelques jeux de bases utilisés dans Gaussian 2003.....	36
Tableau II.2 :	Jeux de bases.....	36
Tableau II.3 :	les Mots clés de Gaussian.....	37
Tableau II.5 :	Coordonnées atomiques en Å de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrene DFT(B3LYP ; 6-311G**)......	39
Tableau II.6 :	Longueurs de liaison obtenues à partir de la DFT (B3LYP 6-311G**)......	41
Tableau II.7 :	Angles de liaison calculés à partir de DFT(B3LY,6-311G**)......	41
Tableau II.8 :	Coordonnées atomiques en Å de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrene DFT (MPW1PW91, 6-311G**)......	42
Tableau II.9 :	Longueurs de liaison obtenues à partir de la DFT (MPW1PW91 6-311G**)......	43
Tableau II.10 :	Angles de liaison calculés à partir de la fonctionnelle DFT (MPW1PW91 6-311G**)......	44
Tableau II.11 :	comparaison des résultats calculées methodesB3LYP,MPW1PW91 DFT,basis sur 6-311G** De Molécule 4-bromo- β -dicyano-styrene Gauss view 4.1.2.....	45
Tableau II.12 :	(a, b) Paramètres géométriques (Å , $^\circ$) de la molécule de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrene trouvés par la diffraction des Rayons X et calculés par DFT.....	47
Tableau III .1 :	Table de fréquence de vibrations de valence caractéristiques en Raman De molécule 4-Bromo-Beta-dicyano-styrene.....	53
Tableau III .2 :	Table de fréquence de vibrations de valence caractéristiques en IR De molécule 4-Bromo-Beta-dicyano-styrene.....	57
Tableau III .3 :	Modes normaux expérimentaux et théoriques de 4-Bromo-Beta-dicyano- styrene.....	64

Introduction générale

Bien que le styrène et ses dérivés sont connus pour divers activités biologiques [1, 2, 3], ces composés ont attiré plus d'attention sur leurs propriétés liées à la conjugaison des électrons π délocalisés du styrène.

Le styrène est le plus petit système d'électrons π conjugué contenant un groupe vinyle lié à un cycle aromatique (fig. 1).

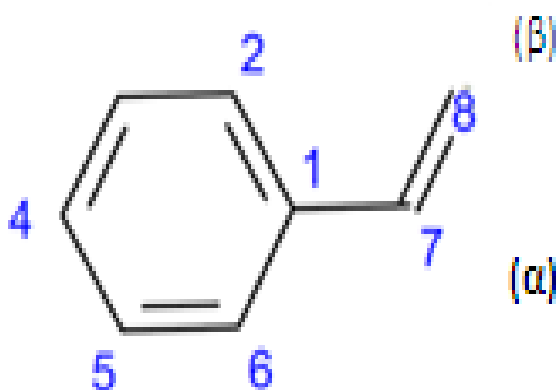


Figure 1 : molécule du styrène

Le styrène et ses dérivés constituent aussi un ensemble important de produits à cause de leurs réactions de polymérisation ou photochimiques, ils sont effectivement très connus pour leur intervention dans l'industrie des polymères (voir par exemple : www.styrène.org).

Au cours des dernières décennies, beaucoup d'efforts ont été consacrés pour déterminer de manière précise, la conformation moléculaire et les propriétés physiques de molécules formées sur la base du styrène. En effet, la planéité de ces systèmes moléculaires et l'amplitude de la rotation du fragment vinyle autour de la liaison simple C4–C7 ont été un sujet de controverse permanent, il s'agit d'un problème crucial, car la forme de la fonction du potentiel de torsion reflète simultanément l'interaction du système des électrons π qui favorise une conformation plane alors que la répulsion stérique entre les atomes d'hydrogène du groupe vinyle et du groupe phényle pousse pour conduire à une conformation non plane des molécules.

Un résumé des études expérimentales déjà faites sur le styrène ou ses dérivées sont présentées dans ce qui suit.

- En 1946, Pitzer et al. [4] ont mesuré les propriétés thermodynamiques du styrène à l'état solide et liquide et ont conclu que la conjugaison entre le groupe vinyle et le groupe phényle nécessite une coplanarité de ces groupes mais en ajoutant qu'il existe une certaine interaction entre les hydrogènes dans les positions ortho et cis-bêta.
- Puis après et durant une longue période, presque tous les modes de vibration internes du styrène ont été détectés et attribués à partir de spectre Raman et infrarouge mais sans succès pour le mode V_{42} qui correspond à la torsion du groupe vinyle par rapport au phényle. En 1975 ; Carriera et Towns [5], en étudiant le spectre Raman du styrène gazeux, ont observé dans les basses fréquences une large forme de bande dans la région $100 - 130 \text{ cm}^{-1}$. Ils l'ont attribuée à une superposition de plusieurs harmoniques ($\Delta V=2$) du mode de torsion V_{42} . Ils ont proposé une fonction du potentiel de torsion du type
$$V(\theta) = \frac{1}{2}[V_2(1 - \cos 2\theta) + V_4(1 - \cos 4\theta)]$$
 avec $V_1=7.5 \text{ KJ/mole}$ et $V_2=-0.3 \text{ KJ/mole}$.
- En 1976, Ralowski et al[3]. ont étudié les spectres micro-ondes du (p-fluoro et p-chloro)styrène et ont identifié plusieurs transitions de rotation entre l'état fondamental et l'état excité en admettant une configuration plane pour ces molécules.
- En 1977, Carriera et Towns [6] ont élargi leur étude de spectroscopie Raman aux (p-fluoro, p-chloro et p-méthyle)styrène à l'état vapeur à 50° C . Dans chaque cas ils observent aussi une large bande dans la région 110 cm^{-1} et ont proposé un potentiel de barrière dans l'intervalle $6.2 - 7.2 \text{ KJ/mole}$.
- D'autres travaux ont été réalisés entre 1978 et 1988, les plus remarquables sont ceux de Hollas et al. (1980 et 1982) [7, 8] et Caminati et al.(1988) [9] qui sont considérés comme une preuve certaine de la planéité de la molécule du styrène. En analysant les niveaux d'énergie de vibration obtenus par fluorescence SVL (single vibronic level) du styrène, Hollas et Ridley (1982) [8] ont observé directement les transitions des niveaux 42_2^0 , 42_4^0 et 42_6^0 par excitation de la bande 0_0^0 à 34760.7 cm^{-1} . Et ainsi, ils sont arrivés à déterminer la séquence des harmoniques de 42_n^0 à l'état fondamental avec une précision de 2 cm^{-1} . Cette séquence a permis de proposer une fonction du potentiel de torsion avec $V_2=13.7 \text{ KJ/mole}$ (1145 cm^{-1}) et $V_4=-3.3 \text{ KJ/mole}$ (-278 cm^{-1}) qui confirme la structure plane du styrène. La valeur importante de V_4 rend le minimum du potentiel très plat et explique la non-rigidité de la molécule vis-à-vis du mode V_{42} . Elle permet de comprendre

- pourquoi la bande Raman à 127 cm^{-1} est si large. Cette valeur de la fonction du potentiel de torsion est confirmée par l'étude de la fluorescence SVL de la vapeur du styrène β -D₂. Caminati et *al.* (1988) [9], en utilisant la spectroscopie micro-onde pulsée MWFT (microwave Fourier transform), ont réussi à détecter les satellites dues à la torsion du groupe vinyle et ont obtenu des mesures jusqu'au 7^{ème} état excité à la température -38°C avec un accord remarquable avec les résultats précédant de fluorescence SVL. Ils ont confirmé avec une grande certitude la planéité de la molécule du styrène et ont donné des valeurs de la fonction du potentiel de rotation interne du groupe vinyle $V_2=1151(20)\text{ cm}^{-1}$ et $V_4=-276(7)\text{ cm}^{-1}$ presque égales à celles proposées par les expériences SVL.
- Le seul travail expérimental qui a conduit à une conformation non plane du styrène a été réalisé par Cochran et *al.* (1997) [10] en utilisant la diffraction des électrons sur le styrène gazeux. Cependant, pour réduire le nombre de paramètres géométriques à affiner, ils ont considéré le cycle du benzène comme s'il est régulier avec des distances $C_{ar}-C_{ar}=1.398\text{ \AA}$ et des angles $C_{ar}-C_{ar}-C_{ar}=120^\circ$. Ces hypothèses en contradiction avec les résultats trouvés pour plusieurs molécules des benzènes mono ou para-substitués [11] diminuent la fiabilité de cette étude qui propose une torsion de 18° du plan du groupe benzène par rapport à celui du groupe vinyle.

Pour des systèmes moléculaires conjugués typiques, plusieurs calculs du potentiel de torsion des liaisons simples, appartenant à ces systèmes et considérées complètement relaxées, ont été réalisés à l'aide des méthodes : *ab initio* du champ self-consistant de Hartree-Fock (HF), la perturbation du second ordre de Moller-Plesset (MP2) et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Le styrène, comme un prototype de molécule conjuguée possédant un cycle aromatique lié à un groupe vinyle non saturé, a été toujours sélectionné avec d'autres modèles pour faire ces calculs. Bien que les études expérimentales affectent une structure plane au styrène ; tous les calculs *ab initio* basés sur la théorie HF [12-18], sauf ceux de Bock et *al.* [19] et tous les calculs basés sur la méthode semi-empirique de Moller-Plesset montrent que la molécule du styrène préfère une conformation non plane. Les valeurs de l'angle de torsion de la molécule, autour de la liaison simple C-C qui assemble le groupe benzène au groupe vinyle, sont estimées autour de 20° pour la théorie HF et varient entre 18° et 33° pour MP2. Cependant, tous les calculs qui utilisent les méthodes de la DFT [16-18] prédisent toujours une conformation plane du styrène.

Jusqu'à présent, il paraît que la situation concernant le comportement réel du styrène reste encore confuse. Il sort que, l'interaction de conjugaison des électrons π qui stabilise la coplanarité et les répulsions stériques qui favorisent la possibilité d'obtenir des structures

gauches pour le styrène, ne sont pas encore très bien estimées et spécialement dans le calcul des théories quantiques.

L'importance de ces deux types d'interaction peut être modulée en ajoutant, par procédé de substitution, des groupes chimiques sur les extrémités de la molécule du styrène. Ces groupes sont généralement choisis suivant leur fonction ou leur taille. Et pour cette raison, plusieurs autres molécules poly substituées du styrène ont été étudiées. Nous citons ici les travaux réalisés dans le Laboratoire de Cristallographie de l'université des Frères Mentouri de Constantine qui ont étudié spécialement l'effet de la substitution sur la conformation du styrène [20]. Le travail réalisé dans ce mémoire représente une suite de ce qui a été déjà fait dans notre laboratoire en étudiant un nouveau composé du styrène présentant une nouvelle substitution. Ce composé est le 4-Br- β -dicyano-styrène (fig.2) qui ressemble au α -méthyle- β -dicyano-styrène (fig. 3), un autre composé chimique déjà étudié par A. Gueffef [21]. Ces deux composés diffèrent principalement par la force de l'interaction stérique due au groupe méthyle lié au carbone C(α) dans le cas du α -méthyle- β -dicyano-styrène.

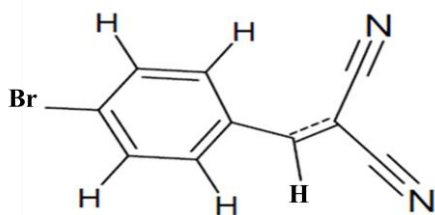


Figure 2 : 4-Br- β -dicyano-styrène

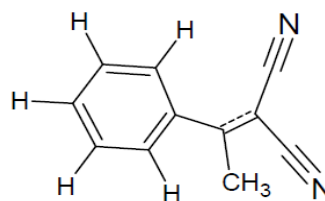


Figure 3 : α -méthyle- β -dicyano-styrène

L'étude que nous présentons dans ce mémoire est divisée en trois parties:

- La première qui sera présentée au chapitre I consiste à donner la structure de la molécule du 4-Br- β -dicyano-styrène telle qu'elle se présente dans un cristal. Elle est obtenue à partir des mesures de diffraction des rayons X réalisées sur le diffractomètre 4-cercle de notre laboratoire. Elle sera comparée aux autres structures moléculaires, appartenant à la famille du styrène, déjà trouvées dans des études précédentes. Elle sera utilisée comme une référence pour discuter les résultats des calculs théoriques (HF, MP4, DFT).

- Au chapitre II nous donnerons la conformation moléculaire du 4-Br- β -dicyano-styrène proposée par les calculs théoriques mentionnés ci-dessus. Nous comparons les résultats des différentes méthodes de calcul avec la conformation observée par les rayons X. Nous discutons aussi nos calculs par rapport aux calculs déjà faits sur d'autres dérivés du styrène.
- Le dernier chapitre sera consacré à l'étude de la dynamique moléculaire du 4-Br- β -dicyano-styrène. En ce basant sur le spectre des modes de vibration calculé par les méthodes de la DFT, nous attribuerons les fréquences observées sur des spectres infrarouge et Raman obtenus à partir du composé à l'état solide aux différents modes de vibration de la molécule.
- En fin, nous résumons dans une conclusion globale les résultats les plus intéressants qui sortent de cette étude.

CHAPITRE I

Détermination de la structure cristalline du 4-Br- β -dicyano-styrène

1- Introduction :

La conformation moléculaire est l'arrangement tridimensionnel des atomes qui constituent une molécule. Elle permet de déterminer beaucoup de propriétés physico-chimiques d'une substance. La géométrie moléculaire peut être déterminée par différentes méthodes expérimentales spectroscopiques ou de diffraction. Les spectroscopies I.R, micro-onde et Raman peuvent donner des informations sur la géométrie moléculaire à partir des détails de l'absorption vibrationnelle ou rotationnelle détectée par ces techniques. La diffraction des rayons X et des neutrons par des cristaux donnent des structures moléculaires en se basant sur la concentration de la densité électronique et la position des noyaux des atomes. La diffraction des électrons peut être utilisée pour des petites molécules dans la phase gazeuse. Les géométries moléculaires peuvent être aussi calculées par les méthodes *ab initio* de chimie quantique et avec une haute précision. Ces techniques expérimentales et numériques modernes sont capables de déterminer des longueurs et des angles de liaison avec des précisions de quelques millièmes d'angström et quelques dixièmes de degré. La diffraction des neutrons donne des géométries plus précises et surtout quand on cherche à placer les atomes d'hydrogène plus exactement dans leurs positions sur la molécule. A cause de la disponibilité très limitée des sources à neutrons et les difficultés qui accompagnent leur manipulation, la diffraction des rayons X reste de loin la méthode expérimentale la plus utilisée pour la détermination de la structure moléculaire. Et si quelques centaines de structure ont été déterminées par la diffraction des électrons et quelques autres centaines par la spectroscopie micro-onde, des millions de structure ont été déterminée par la méthode des rayons X. La méthode de diffraction présente beaucoup d'avantage mais elle est surtout critiquée du fait qu'elle donne la structure de la molécule dans un cristal et non dans sa phase gazeuse isolée. En conséquence, la molécule peut subir dans le cristal des distorsions par ses proches voisines. A cause des forces de l'interaction intermoléculaire, du type de *wander vals*, qui sont beaucoup plus faibles que les interactions intramoléculaires entre les

atomes de la molécule ; ces distorsions resteront en général peu significatives même dans le cas de molécule flexible. La cristallographie reste le meilleur moyen pour obtenir des informations structurales au niveau atomique à partir d'un matériau solide bien ordonné. Son pouvoir d'examen d'un grand nombre de matériaux, et surtout la fourniture des informations exactes et précises concernant la disposition des atomes dans une structure, n'a pas d'égal. Les modèles structuraux qui sont donc obtenus donnent des détails sur la conformation moléculaire stable et les interactions intra et intermoléculaires.

La structure cristalline de la molécule du 4-Br- β -dicyano-styrène déterminée par les rayons X que nous présentons ici constitue une suite à d'autres structures similaires déjà faites dans notre laboratoire. Par ces structures nous essayons de comprendre l'effet de la substitution sur la conformation du styrène à partir des résultats observés fiables et sûrs. Elles serviront comme référence pour discuter d'autres résultats trouvés avec les méthodes de calculs théoriques.

2- Rappels sur la diffraction R.X par les cristaux :

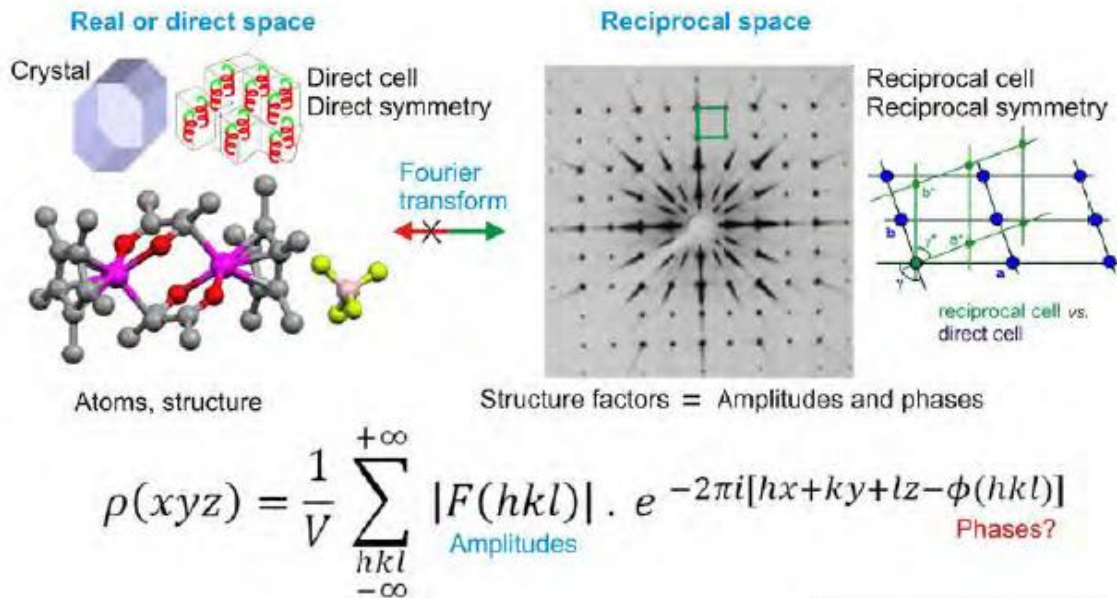
La détermination de la structure des cristaux, c'est-à-dire les coordonnées atomiques avec d'autres paramètres de la structure, consiste en deux étapes :

- a) Obtention et traitement des données de diffraction incluant la détermination de la maille et la symétrie (groupe d'espace).
- b) Trouver la structure atomique en déterminant la distribution de la densité électronique dans la maille par des techniques mathématiques.

Une expérience de diffraction des rayons X par un cristal consiste aussi en deux étapes :

- une pré-expérience qui représente une investigation préliminaire conduisant à la détermination des paramètres du réseau et de sa symétrie ; l'orientation du cristal est connue, sa structure mosaïque est établie et les courbes d'absorption sont trouvées. Il faut noter que l'orientation du cristal et la détermination précise des paramètres de la maille constitue un problème séparée. Une détermination précise de la maille et de l'orientation du cristal se fait de manière rapide par un diffractomètre 4-cercle piloté automatiquement.
- La seconde étape consiste à la mesure complète des intensités intégrées de l'ensemble des réflexions fournies par le cristal. Ces intensités seront

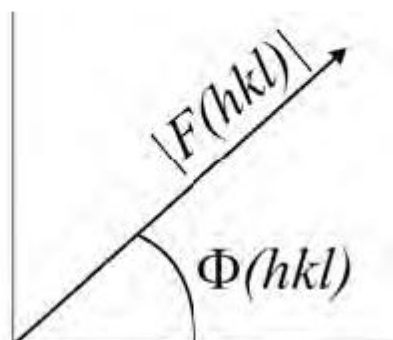
- ensuite traitées (réduction des données) pour être enfin utilisées pour la détermination de la structure. Généralement, on mesure jusqu'à une dizaine ou même plus de millier de réflexions. La détermination de la structure d'un cristal peut être résumée par le schéma ci-dessous :



2-1 Intensité des raies diffractées et facteur de structure :

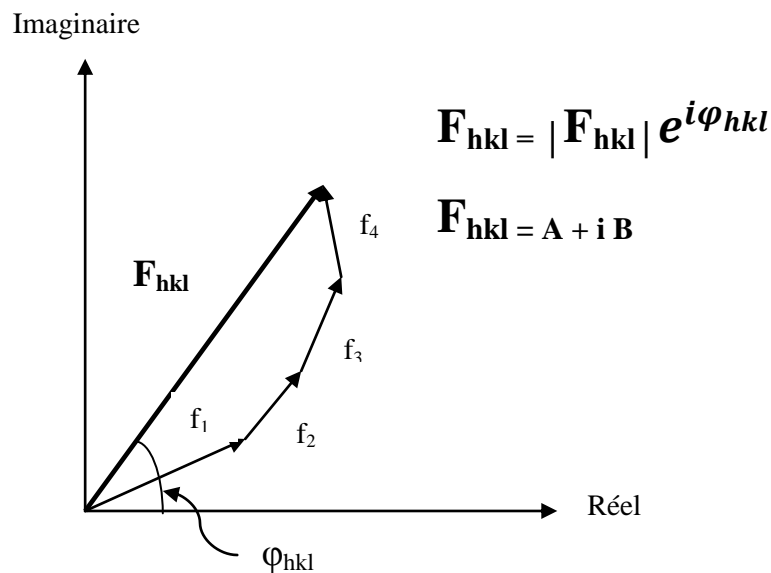
La relation qui lie les intensités $I(hkl)$ des raies diffractés par le cristal aux facteurs de structure est la suivante :

$$I(hkl) = K.A.L.p. |F(hkl)|^2$$



Le facteur de structure $F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$ où la somme est faite sur les n atomes contenus dans la maille avec (x,y,z) leurs coordonnées fractionnelles ; f_j est le facteur de diffusion atomique de l'atome j , il dépend du type d'atome et de l'angle de diffraction de la réflexion correspondante (h,k,l) . Pour $h=0, k=0$ et $l=0$, F_{000} est égal au nombre d'électrons des tous les atomes. La relation qui donne le facteur de structure montre que si on connaît les positions des atomes, c'est-à-dire la structure, on peut calculer les facteurs de structure.

Si on considère la contribution de chaque atome au facteur de structure, on peut le représenter dans le plan complexe par le schéma suivant :



Dans les expériences de diffraction des rayons X, on mesure les modules $|F_{hkl}|$ mais non la phase φ_{hkl} . De l'équation du facteur de structure, on remarque que si nous connaissons le contenu de la maille unitaire, nous pouvons calculer F_{hkl} . En pratique, c'est le problème inverse qui se passe. Nous avons les informations concernant les modules $|F_{hkl}|$ et nous avons besoin de connaître la structure de la maille qui donne le contenu et les positions des atomes dans la maille.

2-2 Densité électronique et facteur de structure :

L'équation du facteur de structure F_{hkl} est périodique, elle peut donc être représentée par des séries de Fourier de la forme :

$$f(x) = a_0 + \sum_1^\infty (a_n \cos \frac{n\pi x}{L} + b_n \sin \frac{n\pi x}{L})$$

La transformée de Fourier de l'équation du facteur de structure F_{hkl} donne l'équation de la densité électronique nécessaire

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum |F_{hkl}| \exp[-2\pi i(hx + ky + lz) + i\varphi_{hkl}]$$

qui décrit la distribution de la densité électronique dans le cristal. Selon la loi de Fridel

$$\rho(x, y, z) = \frac{2}{V} \sum \sum \sum |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \varphi_{hkl}]$$

Cette loi est brisée lorsqu'on tiend compte de la diffraction anormale.

Pour les cristaux qui possèdent une structure centrosymétrique :

La condition $\rho(x, y, z) = \rho(-x, -y, -z)$, implique que $\tan\varphi = 0$ c'est à dire $\varphi=0$ ou $\varphi=\pi$. La densité électronique s'écrit donc :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum \mp |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

2-3 Méthodes de détermination de la structure :

Le but des expériences de diffraction des rayons X est de déterminer la densité électronique $\rho(x, y, z)$ pour toutes les positions (x , y , z) de la maille unitaire. Dans ces expériences, on mesure les modules $|F_{hkl}|$ mais nous avons besoin aussi des phases φ_{hkl} pour résoudre le problème. La solution à ce problème connu généralement par le « problème de phase » appelle différentes méthodes dont les plus utilisées sont : la méthode de Patterson et les méthodes directes.

2-3-1 La fonction de Patterson :

La fonction de Patterson, ou fonction d'auto-corrélation de la densité électronique, est définie de la manière suivante :

$$P(\vec{u}) = \int \rho(\vec{r})\rho(\vec{r} + \vec{u})d\vec{r}$$

où ρ est la densité électronique en un point du matériau. Le facteur de structure étant la transformée de Fourier de la densité électronique, on peut montrer que :

$$P(\vec{u}) = \int |F(\vec{h})|^2 e^{-2i\pi\vec{h}\cdot\vec{u}} d^3\vec{h}$$

En fait, si l'on tient compte du caractère discret de la distribution des intensités dans l'espace réciproque, cela s'écrit :

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V} \sum |F(\vec{h})|^2 e^{-2i\pi\vec{h}\cdot\vec{u}}$$

Comme en outre $|F(\vec{h})| = |F(-\vec{h})|$ la fonction de Patterson peut être simplement calculée à partir des intensités $|F(\vec{h})|^2$ observées par la relation :

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V} \sum |F(\vec{h})|^2 \cos(2\pi\vec{h}\cdot\vec{u})$$

où V est le volume d'une maille élémentaire.

De même la fonction de Patterson peut être calculée de manière discrète, en assimilant les atomes à des points, et cela mène à la relation :

$$P(\vec{u}) = \sum_{\text{atomes } i} \rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_i + \vec{u})$$

Cette dernière expression de la fonction de Patterson est très intéressante car elle permet de bien comprendre son rôle : la valeur de la fonction de Patterson ne sera importante que lorsque le vecteur \vec{u} correspondra à une distance interatomique r. En un tel point, sa valeur sera alors le produit des nombres d'électrons des deux atomes. Sur une carte de Patterson, seuls les pics correspondants aux positions relatives des atomes les plus lourds seront nettement visibles, les atomes les plus légers ne générant que de faibles pics. Comme la fonction de Patterson peut être calculée directement à partir des intensités mesurées, il est possible d'obtenir une carte expérimentale, et sur la base de cette carte, il est possible de créer un modèle de la structure, puis de l'affiner par la méthode des moindres carrés.

2-3-2 Les méthodes directes :

Contrairement à la méthode de Patterson qui vise à déterminer un modèle structural sans passer par l'information de phase, les méthodes directes cherchent à retrouver la

phase, ou plus exactement des restrictions sur les valeurs possibles de la phase, à partir des intensités mesurées.

Nous ne ferons qu'aborder ici les principes généraux de ces méthodes. Elles reposent sur deux propriétés importantes de la densité électronique :

- La densité électronique est positive en tous points (**positivité**)
- La structure est composée d'atomes discrets (**atomicité**).

Pour donner un exemple simple d'information dérivée de l'atomicité, étudions les deux fonctions suivantes dans le cas d'un réseau monoatomique: F (transformée de Fourier de la densité électronique ρ), et G (transformée de Fourier de ρ^2). La distribution des atomes étant discrète, la transformée de Fourier l'est aussi :

$$F(\vec{h}) = \sum_{\text{atomes } j} e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{x}_j} \rho = f(\vec{h}) \sum_{\text{atomes } j} e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{x}_j}$$

et

$$G(\vec{h}) = \sum_{\text{atomes } j} e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{x}_j} \rho^2 = g(\vec{h}) \sum_{\text{atomes } j} e^{2i\pi\vec{h}\cdot\vec{x}_j}$$

où $f(\vec{h})$ représente le facteur de structure de l'atome constituant le matériau, et $g(\vec{h})$ le facteur de structure de l'atome "au carré". Le cristal étant *supposée* monoatomique, ces deux facteurs de diffusion peuvent être déduits de la somme. On peut obtenir la fonction suivante :

$$F(\vec{h}) = \Theta(\vec{h})G(\vec{h}) = \frac{\Theta(\vec{h})}{V} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k})F(\vec{h} - \vec{k})$$

Cette dernière expression est appelée équation de Sayre, et si nous la multiplions par $F(\vec{h})$ nous obtenons :

$$|F(\vec{h})|^2 = \frac{\Theta(\vec{h})}{V} \sum_{\vec{k}} F(-\vec{h})F(\vec{k})F(\vec{h} - \vec{k})$$

Pour des valeurs grandes de $F(\vec{h})$, le membre de gauche de l'équation est grand, réel et positif. Par conséquent, si nous supposons qu'un des termes de la somme du membre de droite est prépondérant, alors il en résulte que ce terme est lui aussi réel et positif. Cela mène à une relation entre les phases des 3 réflexions correspondant à ce terme majoritaire :

$$\varphi(-\vec{h}) + \varphi(\vec{k}) + \varphi(\vec{h} - \vec{k}) \approx 0$$

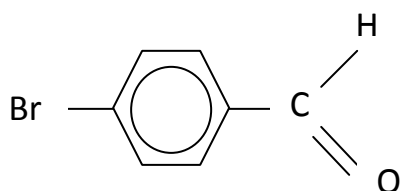
Nous pouvons donc déduire de ces équations que la somme des phases des trois termes principaux est “probablement” nulle. Ce résultat est exemplaire, car il permet de retrouver un des fondements des méthodes directes : l'utilisation du **triplet de réflexions** $(-\vec{h})$, $F(\vec{k})$ et $F(\vec{h} - \vec{k})$ et la nature *probabiliste* des informations obtenues sur la phase.

Aujourd'hui la détermination de structure pour des cristaux organiques utilise très souvent les méthodes directes qui sont dans la plupart des cas suffisantes pour obtenir la structure. Dans le cas des matériaux inorganiques, la méthode des moindres carrés est en général la méthode préférée, les symétries existant à l'échelle de la maille permettant de s'affranchir de l'information de la phase pour bâtir un modèle structural. Quant aux cristaux biologiques, ils présentent en général trop d'atomes par maille pour l'utilisation des méthodes directes.

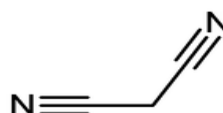
3-1- Synthèse et cristallisation :

Le 4-Br- β -dicyano-styrène a été préparé au laboratoire de physique cristalline de l'université de rennes1 en utilisant la méthode de R.L Brandon et P. D Gardner [22] (rapport interne CNET -1983, laboratoire de physique cristalline, université Rennes1).

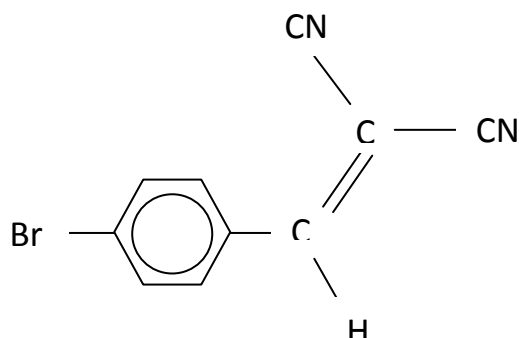
Le procédé de synthèse proposé est le suivant : un mélange de 0.1mole de malonitrile $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ et 0.1 mole du 4-Br-benzaldéhyde dans 50 cm^3 de dioxanne est refroidit dans la glace. On ajoute goutte à goutte 0.35 cm^3 pipéridine. Quand cette addition est terminée, on verse le mélange dans 200 cm^3 d'eau. Le 4-Br- β -dicyano-styrène précipite alors. Il est essoré, lavé avec une solution d'acide chlorhydrique diluée. $F=160^\circ$, $Rdt=60\%$.



4-Br-benzaldéhyde



Malonitrile



4-Br- β -dicyano-styrène

Des monocristaux du 4-Br- β -dicyano-styrène sont obtenus à partir d'une solution saturée de méthanol que nous avons évaporé très lentement à température ambiante. La recristallisation donne des monocristaux de couleur jaune-rose sous forme de plaquettes hexagonales allongées pouvant atteindre des dimensions de 3mm. Les dimensions du monocristal utilisé pour la diffraction des R.X sont 0.15 x 0.20 x 0.30 mm.

3-2- Collection des données R.X et affinement de la structure:

L'enregistrement des intensités des raies diffractées à partir des rayons X à la température ambiante par un monocristal de dimensions 0.20 x 0.25 x 0.3 mm a été effectué sur le diffractomètre à 4-cercle Xcalibur de Agilent Technologies appartenant au Laboratoire de Cristallographie de l'université des Frères Mentouri de Constantine. Pour la collecte des intensités diffractés, l'appareil utilise un détecteur bidimensionnelle CCD "charge coupled device" de type « Xcalibur, Eos » et une source de radiation des rayons X délivrée par un tube « Enhance (Mo) » et filtrée avec un monochromateur en graphite. Le tableau 1 résume les données expérimentales qui se rapportent au cristal, la collecte des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres de la maille. Tous les calculs de détermination de la structure cristalline ont été menés en utilisant CRYSTALS [23]; un logiciel qui permet l'affinement et l'analyse des structures obtenues par la diffraction des rayons X sur monocristal. Son téléchargement contient les logiciels CAMERON [24] pour la représentation graphique et les versions recompilées de SIR92 [25] et SHELXS pour la résolution de la structure. Les données hkl brutes obtenues par CrysAlisPro de Agilent Technologies [26], le logiciel utilisé par le 4-cercle pour le traitement et la préparation des données, ne sont pas écrites dans un

format standard lisible par CRYSTALS. Pour résoudre ce problème, un autre fichier des données .hkl dans le format shelx (shelx.hkl) a été d'abord préparé par Wingx, un autre logiciel informatique de détermination des structures cristallines. Le fichier shelx.hkl est directement utilisable par CRYSTALS. La structure de départ a été trouvée par les méthodes directes avec SIR92. Les affinements de la structure ont été faits par les méthodes des moindres carrés à matrice complète. Pour les derniers cycles d'affinement, tous les paramètres (positions et déplacements anisotropes) des atomes de carbone, du brome, et de l'azote de la molécule ont été affinés. Les atomes d'hydrogènes sont introduits dans leurs positions idéales avec des distances C–H égales à 1.03 Å et sont entraînés en « riding » au cours de l'affinement par les atomes de carbone auxquels sont liés. Les paramètres de déplacement isotrope Uiso de tous les hydrogènes ne sont pas affinés et ont été pris égaux à 1.2 fois le paramètre de déplacement équivalent de l'atome de carbone auquel sont liés. L'affinement final sur F en utilisant 1627 réflexions ayant des intensités $I > 3\sigma(I)$ et portant sur 119 paramètres à affiner converge avec des facteurs de mérite $R=3.46\%$ et $R_w=3.72\%$ très satisfaisants. Les valeurs des autres facteurs sont : $S=1.128$, $(\Delta/\sigma)_{\max}=0.0009$, $\Delta\rho_{\max}=0.59\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ et $\Delta\rho_{\min}=-0.36\text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Tableau 1 : Données expérimentales de détermination de la structure

Données du cristal T=293K	
Formule chimique	Br C ₁₀ H ₅ N ₂
Masse molaire	233.07 g / mol
Système cristallin	<i>Triclinique</i>
Groupe d'espace	<i>P-1</i>
$a(\text{\AA})$	6.6009(7)
$b(\text{\AA})$	7.7577(7)
$c(\text{\AA})$	9.2803(7)
$\alpha(^{\circ})$	104.054(7)
$\beta(^{\circ})$	97.590(8)

$\gamma(^{\circ})$	92.232(8)
Z	2
V (\AA^3)	455.71(7)
Taille du cristal (mm)	0.15 x 0.20 x 0.30
Densité calculée (Mg.m^{-3})	1.70
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	1104
Forme du cristal	
Couleur du cristal	plaquette hexagonale allongée
F(000)	jaune_rose
$\mu \text{ mm}^{-1}$	288.000
	44.58

Collecte des données	
Radiation utilisée	Mo K α
Longueur d'onde (\AA)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	Xcalibur
Méthode de collection de données	CCD (Xcalibur, Eos)
Correction d'absorption	Multi-scan
Nombre de réflexions mesurées	9190
Nombre de réflexions indépendantes	2823
<i>R</i> _{int} %	0.032

$\Theta_{min}(^{\circ})$	3.081
$\Theta_{max}(^{\circ})$	31.733
h	-9 \rightarrow h \rightarrow 9
k	-10 \rightarrow k \rightarrow 11
l	0 \rightarrow l \rightarrow 13
Données de l'affinement	
Méthode de résolution de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	1627
Nombre de paramètres affinés	119
Critère sur les réflexions utilisées	$I > 3\sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »
Facteur d'affinement R	0.0346
Facteur d'affinement pondéré R_w	S 0.0373
$(\Delta/\sigma)_{max}$	1.12
Schéma de pondération utilisé	0.0008
$\Delta\rho_{max}(e\text{\AA}^{-3})$	Polynôme de Chebychev modifié par
$\Delta\rho_{min}(e\text{\AA}^{-3})$	Prince avec 3 paramètres [27]
Collecte des données	0.59
Affinement de la maille	-0.36
Réduction des données	Xcalibur, (Oxford Diffraction, 2002) [26]
Programmes utilisés pour :	CrysAlis RED, (Oxford Diffraction, 2002)
	CrysAlis RED, (Oxford Diffraction, 2002)
	.

Résolution de la structure	SIR92 (Altomare et al., 1994) [26]
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge et al., 2003) [24]
Représentation graphique	CAMERON (Watkin et al., 1996) [25] CAMERON

Tableau 1 : Suite

4-Résultats et discussion:

4-1- Description et discussion de la conformation moléculaire :

Une vue en perspective de la molécule 4-Br- β -dicyano-styrène avec le schéma de numérotation de tous les atomes est donnée par la figure (3), les paramètres géométriques (longueurs de liaison, angle de valence et angles de torsion) obtenus par l'analyse des données de diffraction des rayons X à T = 293 °K sont résumés dans les tableaux (2) et(3).

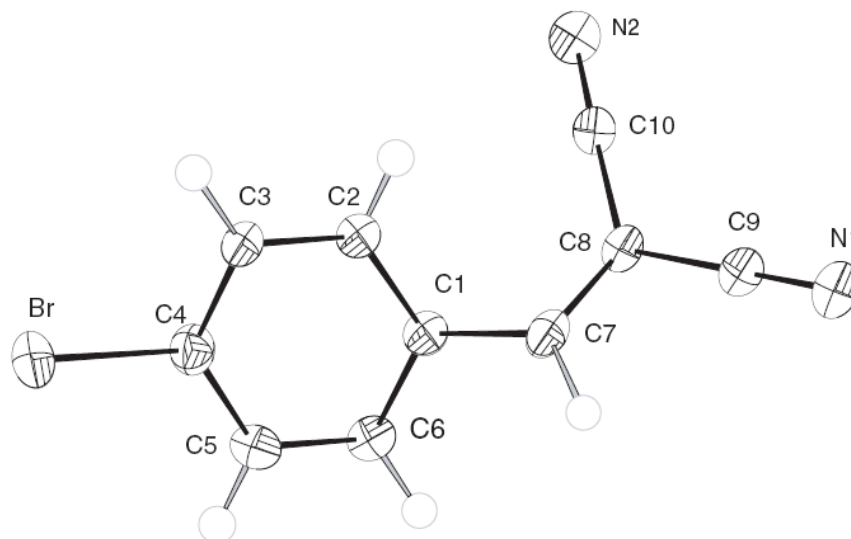


Figure I.3 : Vue en perspective de la molécule 4-Br- β -dicyano-styrène avec la numérotation des atomes non H utilisée. Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont tracées à 50% de probabilité.

Tableau 2 : Valeurs des longueurs des liaisons**DISTANCES (Å)**

N1-C9	1.145(4)
N2-C10	1.131(4)
Br1-C4	1.892(3)
C1-C2	1.407(4)
C1-C6	1.402(4)
C1-C7	1.452(3)
C2-C3	1.379(4)
C3-C4	1.386(4)
C4-C5	1.381(4)
C5-C6	1.379(4)
C7-C8	1.344(4)
C8-C9	1.437(3)
C8-C10	1.445(4)

Tableau 3 : Valeurs des angles de valence**ANGLES (°)**

C2-C1-C6	118.2(2)
C2-C1-C7	124.6(2)

C6-C1-C7	117.2(2)
C1-C2-C3	120.5(2)
C2-C3-C4	119.5(2)
Br1-C4-C3	119.2(3)
Br1-C4-C5	119.1(2)
C3-C4-C5	121.5(2)
C4-C5-C6	118.7(2)
C1-C6-C5	121.5(2)
C1-C7-C8	131.3(2)
C7-C8-C9	120.3(2)
C7-C8-C10	125.1(2)
C9-C8-C10	114.6(2)
C8-C9-N1	178.8(3)
C8-C10-N2	178.0(3)

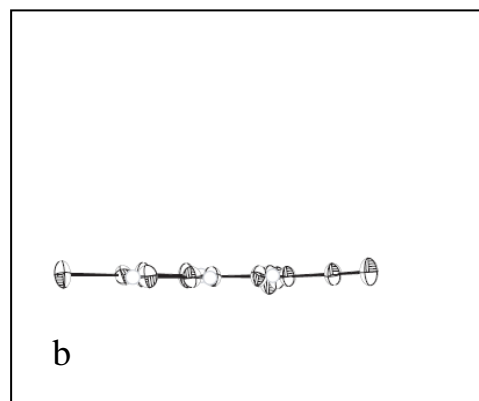
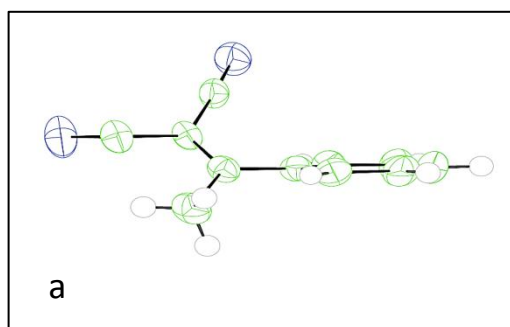


Figure 4 : α -méthyle- β -dicyano-styrène

Figure 5 : 4-Br- β -dicyano-styrène

Contrairement à la molécule du composé α -méthyle- β -dicyano-styrène qui possède une conformation non plane (figure 4), la molécule du composé 4-Br- β -dicyano-styrène (figure 5) est plane. Le tableau 4 donne les déviations de tous les atomes non hydrogène du 4-Br- β -dicyano-styrène par rapport au plan moyen de la molécule.

Tableau 4 : Déviations Z_P par rapport au plan moyen du 4-Br- β -dicyano-styrène.

Plan moyen de la molécule du 4-Br-β-dicyano-styrène			
Type	X_P	Y_P	Z_P
Br1	4.961	0.383	-0.055
N1	-4.470	-1.209	-0.098
N2	-2.226	2.479	0.063
C1	0.374	-0.483	0.033
C2	0.856	0.838	-0.031
C3	2.212	1.086	-0.066
C4	3.103	0.025	-0.022
C5	2.665	-1.283	0.052
C6	1.308	-1.528	0.074
C7	-1.031	-0.848	0.031
C8	-2.144	-0.095	0.019
C9	-3.439	-0.716	-0.033
C10	-2.170	1.350	0.033

Ces deux molécules diffèrent par la substitution d'un atome de brome sur la position para du cycle benzénique dans le 4-Br- β -dicyano-styrène et, principalement, par l'existence d'un groupe méthyle (CH_3) attaché au carbone $\text{C}(\alpha)$ [C7] du styrène dans le α -méthyle- β -dicyano-styrène. L'interaction stérique due à l'importance de la taille du

groupe CH₃ situé à proximité du cycle aromatique brise la planéité de la molécule du α -méthyle- β -dicyano-styrène au niveau de la liaison C1–C7 en provoquant une torsion égale à 43.5° [21] entre les plans du groupe benzène et du groupe vinyle appartenant au styrène. Dans le 4-Br- β -dicyano-styrène, cette torsion n'est que de 2.55°. Cette valeur faible de la torsion C2–C1–C7–C8 n'explique pas la disparition de l'interaction stérique entre l'hydrogène placé en position ortho du cycle benzénique (H21) et l'autre fragment de la molécule contenant le groupe vinyle. Ce résultat est confirmée par les valeurs des angles de valence C7–C8–C10 = 125.1(2)° et surtout C1–C7–C8 = 131.3(2)° qui sont supérieures à la valeur normale de 120°. Dans le cas de la molécule du α -méthyle- β -dicyano-styrène, à cause de sa torsion spectaculaire qui relaxe la molécule et diminue l'interaction de conjugaison des électrons π qui favorise la structure plane, ces angles de valence ne sont que de 121.65° et 123.68° respectivement. La conformation plane de la molécule du 4-Br- β -dicyano-styrène montre que l'interaction de conjugaison des électrons π est dominante. En conséquence de cette conjugaison qui traduit la délocalisation des électrons π sur les liaisons simples C–C de la molécule, les longueurs des liaisons C1–C7, C8–C9 et C8–C10 sont plus courtes qu'une liaison C–C simple. Leurs valeurs respectives de 1.452(3) Å, 1.437(3) Å et 1.445(4) Å montrent qu'elles ont un caractère double très remarquable. Les valeurs de ces longueurs de liaison dans le cas de la molécule α -méthyle- β -dicyano-styrène non conjuguée et qui ne garde qu'une conjugaison restreinte sont égales à 1.478 (2) Å pour C1–C7, 1.439 (3) Å pour C8–C9 et 1.439 (2) Å pour C8–C10. Elles confirment la rupture de la conjugaison au niveau du pont C1–C7 qui lie les deux parties de la molécule. Nous notons aussi que les deux molécules se caractérisent particulièrement par une double liaison C7=C8 égale à 1.344 (2) Å pour l'une ou 1.344(4) Å pour l'autre, c'est-à-dire identiques. Ces distances sont plus longues qu'une double liaison normale (1.33 Å). Cette situation peut être interprétée par un déplacement de charge des électrons π vers les groupes cyano CN très accepteurs. Le sens de ce transfert de charge est traduit par des liaisons simples C8–C9 Å et C8–C10 beaucoup plus courtes que leurs valeurs habituelles égales à 1.54 Å. Ce transfert de charge est rompu par la torsion de la molécule α -méthyle- β -dicyano-styrène et reste limité à la partie plane contenant les groupes CN et le groupe vinyle, mais il est étalé sur toute la molécule dans le cas de 4-Br- β -dicyano-styrène.

A cause de l'étalement de la conjugaison sur toute la molécule du 4-Br- β -dicyano-styrène, le cycle aromatique hexagonal présente un caractère à tendance quinoïdal : les

longueurs des liaisons C2—C3 [1.379(4) Å] et C5—C6 [1.379(4) Å], parallèles au dipôle moléculaire, sont plus courtes que celles des liaisons C1—C2 [1.407(4) Å], C1—C6 [1.402(4) Å], C3—C4 [1.386(4) Å] et C4—C5 [1.381(4) Å]. Ce caractère est absent dans le cas du α -méthyle- β -dicyano-styrène qui possède un cycle benzénique régulier. Dans le cas des molécules du 4-diméthylamino- β -nitrostyrène [20,28] et du 4-diméthylamino- β -méthyle- β -nitrostyrène [20] (figure 5), deux molécules planes et fortement conjuguées, le cycle aromatique présente un caractère quinoïdal beaucoup plus apparent et une longueur de la liaison C1—C7=1.442 (3) Å plus courte que dans le cas du 4-Br- β -dicyano-styrène.

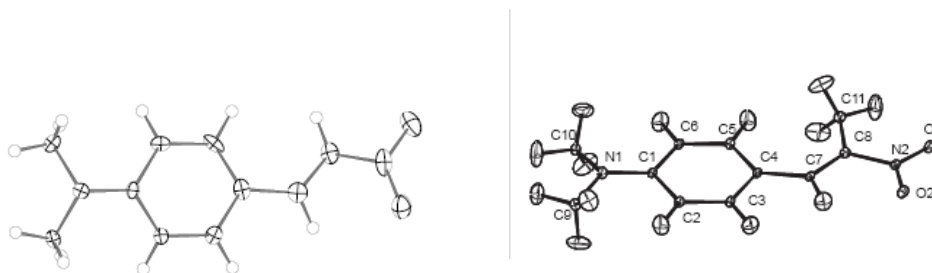


Figure I.5 : Molécules de 4-diméthylamino- β -nitrostyrène (à gauche) et 4-diméthylamino- β -méthyle- β -nitrostyrène (à droite).

Plusieurs molécules poly-substituées de la famille du styrène ont été étudiées par le laboratoire de cristallographie de l'université des Frères Mentouri de Constantine. Elles diffèrent par la substitution faite sur ces molécules. Les groupes substitués sont attachés soit sur la position para ou le carbone C(α) ou le carbone C(β) du styrène. Les groupes substitués diffèrent par leur fonction [donneur : $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, CH_3- ou accepteur : $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$] ou leur taille [H, CH_3 , C_2H_5]. La substitution par un donneur et un accepteur sur les deux extrémités du styrène [en para et sur C(β)] crée un effet push-pull le long de toute la molécule qui renforce énormément la conjugaison moléculaire et favorise donc la conformation plane. Dans le cas où cette substitution est faite par deux groupes de même fonction, on observe un effet inverse qui conduit à une diminution de la conjugaison qui favorise la structure tordue. La substitution sur le groupe vinyle [sur C(α) ou C(β)] au voisinage du cycle aromatique par des groupes ayant une taille importante provoque un effet stérique qui aide la molécule à adopter une conformation

non plane. Un résumé des molécules déjà étudiées au laboratoire (fig.5) et des résultats les plus remarquables obtenus sont données par les deux tableaux 5 et 6.

Tableau 5 : Angles de valence en fonction de la torsion des molécules à base de styrène.

Molécule	Angle de torsion	Valeur de l'angle	Valeur de l'angle
	C2 – C1– C7– C8	C2– C1– C7	C1– C7– C8
4-Br-β-dicyano-styrène	2.55°	124.6(2)°	131.3(2)°
α-méthyle-β-dicyanostyrène [21]	43.5°	120.68 (15)°	121.65 (13)°
4-diméthylamino-β-nitrostyrène [28]	1.15°	124.3 (1)°	126.7 (1)°
4-diméthylamino-β-méthyle-β-nitrostyrène [20]	2.1°	127.1 (2)°	130.3 (2)°
4-méthyle-β-méthyle-β-nitrostyrène (2 molécules non équivalentes) [20]	19.1° 26.9°	124.97 (18)° 124.68 (19)°	129.61 (19)° 127.37 (19)°
4-cyano-β-méthyle-β-nitrostyrène [20]	25.5°	124.27 (11)°	127.65 (11)°

Tableau 6 : Longueurs de liaison choisies appartenant aux molécules du tableau 5 (Å).

Molécule	C1–C7	C7=C8	C1–C2	C1–C6	C2–C3
4-Br-β-dicyano-styrène	1.452(3)	1.344(4)	1.407(4)	1.402(4)	1.379(4)
α-méthyle-β-dicyanostyrène	1.478(2)	1.344(2)	1.394(2)	1.393(2)	1.381(2)
4-diméthylamino-β-nitrostyrène	1.448 (2)	1.337 (2)	1.404 (2)	1.406 (2)	1.374 (2)
4-diméthylamino-β-méthyle-β-nitrostyrène	1.447 (4)	1.352 (4)	1.413 (4)	1.409 (2)	1.381 (4)
4-méthyle-β-méthyle-β-nitrostyrène (2 molécules non équivalentes)	1.472 (3) 1.466 (3)	1.338 (3) 1.331 (3)	1.396 (3) 1.402 (3)	1.400 (3) 1.403 (3)	1.393 (3) 1.392 (3)
4-cyano-β-méthyle-β-nitrostyrène	1.471 (2)	1.336 (2)	1.405 (2)	1.404 (2)	1.386 (2)

En remarque bien que pour toutes les molécules planes, la liaison C1–C7 qui lie les deux fragments est au plus égale à 1.45 Å, alors que pour les molécules tordues elle est au moins égale à 1.47 Å.

4-2 Schéma d'empilement des molécules dans le cristal:

L'arrangement tridimensionnel périodique des molécules du composé 4-Br-β-dicyano-styrène dans le cristal est réalisé en s'organisant par dimères centrosymétriques qui interagissent de manière anti-ferroélectrique pour assurer la neutralité électrique du composé solide. La distance entre les centres des cycles benzène des deux molécules d'un dimère est égale à 3.897 Å (figure 6). La cohésion des molécules dans le cristal est due donc principalement à l'interaction π-π entre les cycles aromatiques de chaque dimère. Les dimères sont rangés en chaîne suivant leur longueur. Le maintien des dimères dans leur position dans le cristal est assuré par des interactions de Vander-walls du type C–H...N entre les atomes d'azote des groupes cyano et les hydrogènes des atomes C3, C6 et C7. Ces interactions existent uniquement entre les chaînes proches

voisines comme le montre la figure 7. Seule l'interaction du type π - π est présente le long de chaque chaîne. Les géométries des interactions de Vander-walls entre les dimères représentés par des pointillés sur les figures 7 et 8 sont données dans la table 7. $C7-H71 \cdots N1^i$ et $C6-H61 \cdots N1^i$ sont les interactions avec un dimère proche voisin et $C3-H31 \cdots N2^{ii}$ l'interaction avec un autre dimère proche voisin différent de la même chaîne. Dans ces interactions les H appartiennent à une chaîne de dimère et les N à une autre chaîne proche voisine.

Table 7 : Géométries (\AA , $^\circ$) des contacts du type C-H...N dans le cristal de 4-Br- β -dicyanostyrène.

C-H...N	C-H (\AA)	H...N (\AA)	C...N (\AA)	C-H...N ($^\circ$)
$C7^i-H71^i \cdots N1^i$	1.03	2.527 (4)	3.533 (4)	165.22
$C6^i-H71^i \cdots N1^i$	1.03	2.783 (4)	3.711 (4)	150.00
$C3^i-H31^i \cdots N2^{ii}$	1.03	2.689 (4)	3.421 (4)	128.05

Codes de symétrie : (i) x, y, z (ii) -x, -y, -z

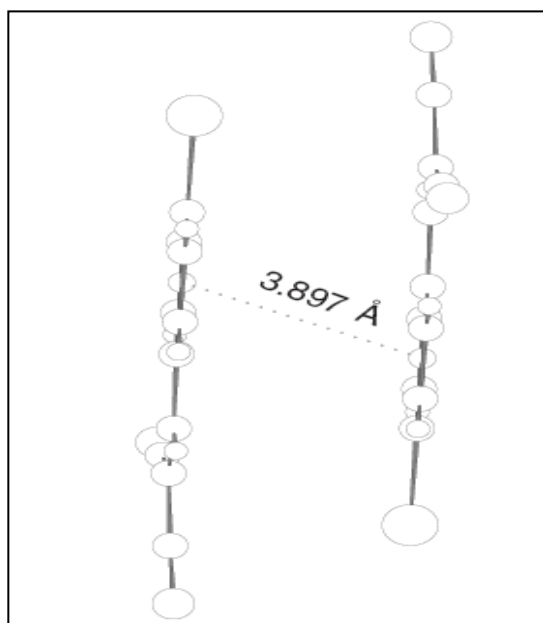


Figure 6 : Dimères formés dans le cristal de 4-Br- β -dicyano-styrène

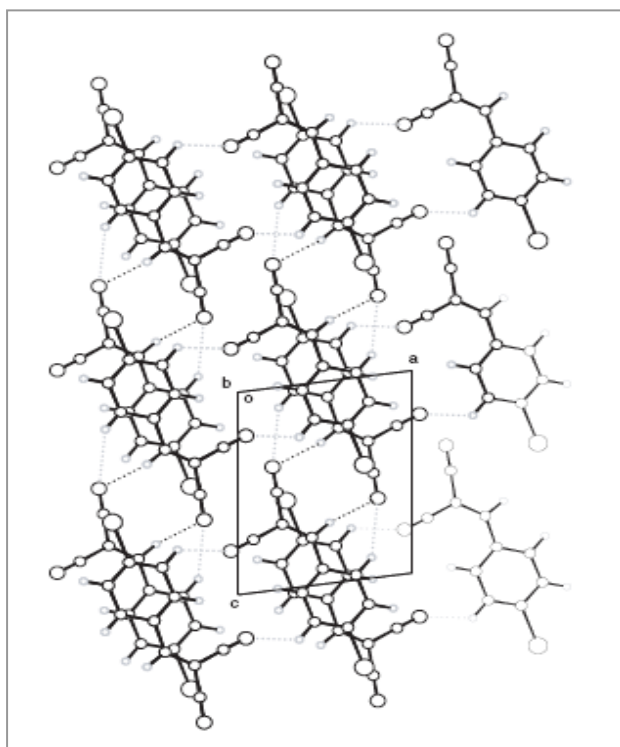


Figure 7 : Empilement des dimères de 4-Br-β-dicyano-styrène suivant l'axe b dans le cristal avec les types d'interactions C—H...N.

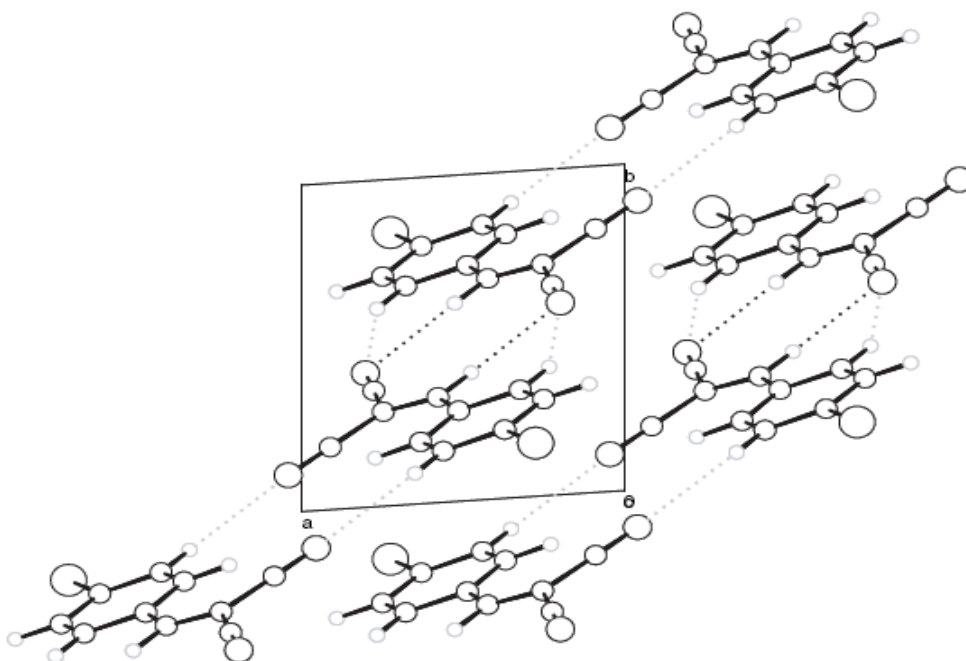


Figure 8 : Empilement des dimères de 4-Br-β-dicyano-styrène suivant l'axe c dans le cristal avec les types d'interactions C—H...N.

Conclusion :

Le 4-Br- β -dicyano-styrène cristallise dans le groupe d'espace *P-1* avec deux molécules centrosymétriques par maille ($Z=2$). Dans le cristal, la structure de la molécule est plane et montre que l'interaction de l'effet de conjugaison est plus importante que celle due à l'effet stérique. Cette affirmation est traduite par des longueurs de liaison plus courtes que leur valeur normale et spécialement la liaison simple C-C qui joint le benzène au groupe vinyle et qui est égale à 1.452(3) Å. Les molécules s'empilent dans le cristal en dimères mettant en jeu l'interaction dipolaire accompagnée par une interaction du type π - π .

CHAPITRE II

Conformation de 4-Br-beta-dicyano-styrène par les méthodes quantiques

II.1. Introduction:

Le styrène représente un prototype très simple de molécule conjuguée. Pour cette raison, beaucoup d'efforts ont été consacrés pour déterminer de manière précise, la conformation moléculaire et les propriétés physiques de celui-ci et plusieurs molécules dérivées. En effet, la planéité de ces systèmes moléculaires et l'amplitude de la barrière interne à la rotation du fragment vinyle ont été un sujet de controverse permanent. Parallèlement aux expériences faites pour répondre à problème, plusieurs approches théoriques ont été aussi développées. Tous les calculs *ab initio* HF (Hartree-Fock) et semi-empiriques (MP2, MP3, MP4) qui ont été menés dans différentes bases allant de la plus étroite 6-31G à la plus large 6-311G++G** trouvent une énergie minimale qui correspond à une conformation tordue du styrène. Les valeurs de la torsion varient entre 15° et 30°. En 1997, Choi et al. [15] ont refait une optimisation complète de la géométrie du styrène avec MP2 et les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT. Les calculs MP2 donnent toujours une conformation non plane du styrène, mais ils ont été surpris que toutes les méthodes de DFT préfèrent une conformation plane. En 2002, Sancho-Garcia et Perez-Jiménez ont performé de nouveaux calculs. Ils ont réexaminé l'influence du jeu de base en offrant différents traitements des effets de la corrélation. Finalement, ils n'ont pas trouvé des changements significatifs relativement aux résultats antérieurs. Jusqu'à présent, il paraît que la situation pour le styrène reste la même. Plusieurs autres calculs ont été faits sur des molécules poly-substituées du styrène en utilisant surtout les méthodes de la DFT, les résultats obtenus par ces calculs ne concordent pas toujours avec les structures cristallines obtenues par les RX.

Une comparaison entre la structure moléculaire donnée par l'expérience et optimisée par les calculs théoriques est devenue donc d'une grande importance dans la recherche d'une meilleure description de la structure géométrique et des propriétés conformationnelles. La molécule du 4-Bromo- β -dicyanostyrène appartient à une famille où les résultats expérimentaux et les calculs théoriques ne coïncident pas toujours, et pour cette raison nous présentons ici des calculs théoriques en utilisant des méthodes de la D.F.T. concernant cette molécule.

II.2. LA METHODE DE HARTREE-FOCK

La méthode de Hartree - Fock (HF) consiste à négliger les corrélations électroniques. Les équations de HF [29, 30, 31] 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 – électroniques et chaque fonction mono - électronique est elle même le produit d'une fonction spin-orbite. Une solution numérique des équations de HF conduisent à l'obtention des orbitales atomiques possibles pour les atomes à cause de leur symétrie sphérique (le champ de potentiel étant considéré comme sphérique); cependant sa résolution pour des systèmes poly-atomiques requiert des développements supplémentaires.

II.3. SIGNIFICATION DE QUELQUES BASES GAUSSIENNES

Il existe un grand nombre de bases de gaussiens possibles. Les plus communément Utilisées sont celles qui ont été développées par Pople & al. [30]. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ».

Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) et 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 coeur. 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 [21].

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

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a donc pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Les méthodes issues du cadre de Hartree-Fock [HF] utilisent plutôt la fonction d'onde poly-électronique $\Psi(1, 2, \dots, n)$. Ainsi, pour les méthodes de la DFT, le problème à n électrons est étudié dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ dans les méthodes HF. La DFT a véritablement débuté avec les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [22].

Au cours de ce travail et dans tous nos calculs, nous avons utilisé la méthode de la DFT en s'aidant de la chaîne de programmes de Gaussian 2003 pour confirmer la structure moléculaire et les modes de vibration avec 2 méthodes : **DFT (B3LYP ; 6-311G **)** et **DFT (MPW1PW91; 6-311G **)**.

II.4. 1. THÉORÈMES DE HOHENBERG ET KOHN :

II.4.1.1- PREMIER THÉORÈME

Dans un premier théorème, Hohenberg et Kohn [32], ont établi une relation fonctionnelle entre l'énergie totale $E[\rho(r)]$ d'un système à n électrons d'un état fondamental non dégénéré et sa densité $\rho(r)$, qui s'écrit pour un potentiel $v(r)$:

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

Tel que:

$$\rho(r) = n \int \Psi^*(1, 2, \dots, n) \Psi(1, 2, \dots, n) dr_2 dr_n$$

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

$T[\rho(r)]$: est la fonctionnelle énergie cinétique.

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

$$E_{ne}[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr$$

Le terme $V_{ee}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron. Ce terme est lui-même décomposé en deux fonctionnelles $V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] +$ un terme non classique où: $J[\rho(r)]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron avec:

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2)dr_1dr_2$$

et le terme non classique représente l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui Contient les interactions électron - électron non classiques. Ce terme s'écrit comme une somme de deux fonctionnelles : une fonctionnelle d'échange $E_x[\rho(r)]$ et une fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho(r)]$. Remarquons que comme la méthode DFT utilise l'approximation de Born Oppenheimer, le terme de répulsion nucléaire V_{nn} , n'apparaît pas dans la relation (II.17) car il est constant. Cette relation peut se mettre sous la forme suivante :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr$$

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

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$

II.4.1.2- DEUXIEME THÉORÈME

Le concept du second théorème de Hohenberg et Kohn [33] 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 poly-électronique est celle qui minimise l'énergie de l'état fondamental $E_0[\rho(r)]$. Pour toute autre densité ρ' , entraîne :

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

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

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

Il est évident que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental non dégénéré. C'est à dire, qu'ils ne s'appliquent que pour les densités qui correspondent à un potentiel externe $V(\mathbf{r})$ au travers du premier théorème Hohenberg et Kohn. Ce problème, connu sous le nom de V -représentabilité [31, 34], limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Pour contourner ce problème, Levy [35], puis Lieb [36], ont étendu la validité du second théorème aux états dégénérés et aux densités dites N -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à N particules). Le formalisme des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn a permis d'exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction de sa densité électronique mais ne fournit pas d'information sur la manière de trouver la fonctionnelle FHK $[\rho]$.

II.4- 2. LES ÉQUATIONS DE KOHN-SHAM

Kohn et Sham [31] 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 $\rho(\mathbf{r})$ avec l'orbitale comme :

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 [36]

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

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

Tableau II.2 : Jeux de bases

3-21G	+	*
6-31G	++	**
6-311G		
cc-pVQZ		
LanL2DZ		
LanL2MB		
SDD		
DGDZVP		
DGDZVP2		
DGTZVP		
GEN		
GENECP		
Custom		

II.7 MÉTHODES DE CALCUL DE L'ÉNERGIE DIPONIBLES DANS GAUSSIAN [21] :

Nous allons seulement citer les plus utilisées dans Gaussian (pour avoir la liste complète des méthodes, consulter le manuel de Gaussian disponible sur (www.gaussian.com)).

II.7.1 LES MÉTHODE SEMI-EMPIRIQUES

Pour ce type de méthodes il ne faut pas donner la base. Les mots clés pour les méthodes semi-empiriques dans Gaussian sont : CNDO, INDO, MNDO, MNDO3, AM1, PM3.

Notez que les paramètres de ces méthodes ne sont définis que pour quelques atomes. Vous ne pouvez pas donc effectuer un calcul semi-empirique pour n'importe quel système

II.7.2 LES MÉTHODES DE MÉCANIQUE MOLÉCULAIRE

Pour ce type de méthodes il ne faut pas donner la base. Les mots clés pour les méthodes de mécanique moléculaires dans Gaussian sont : **Amber**, DREIDING, UFF.

Notez que les paramètres des 2 méthodes **Amber** et **DREIDING** ne sont définis que pour quelques atomes. Cependant les paramètres de la méthode UFF sont définis pour tous les atomes de la table Périodique

II.7.3 LA MÉTHODE HARTREE-FOCK

3 mots clés sont disponibles pour choisir la méthode Hartree-Fock :

Mot clé de Gaussian	Description
RHF	closed-shell Hartree-Fock
UHF	open-shell unrestricted Hartree-Fock
ROHF	open-shell restricted Hartree-Fock
HF	RHF pour un système à couche fermée et UHF pour un système à couche ouverte.

Tableau II.3 : Les mots clés de Gaussian utilisés dans les calculs de la DFT avec

l'énergie de formation minimale de la molécule de 4-bromo-dicyano-styrène.

Fonctionnelles	MPW1PW91	B3LYP
Bases	3-311G	3-311G
Energie de formation minimale [u. a.]	-3052.65220388	3046.97408014-

II.8- OPTIMISATION:

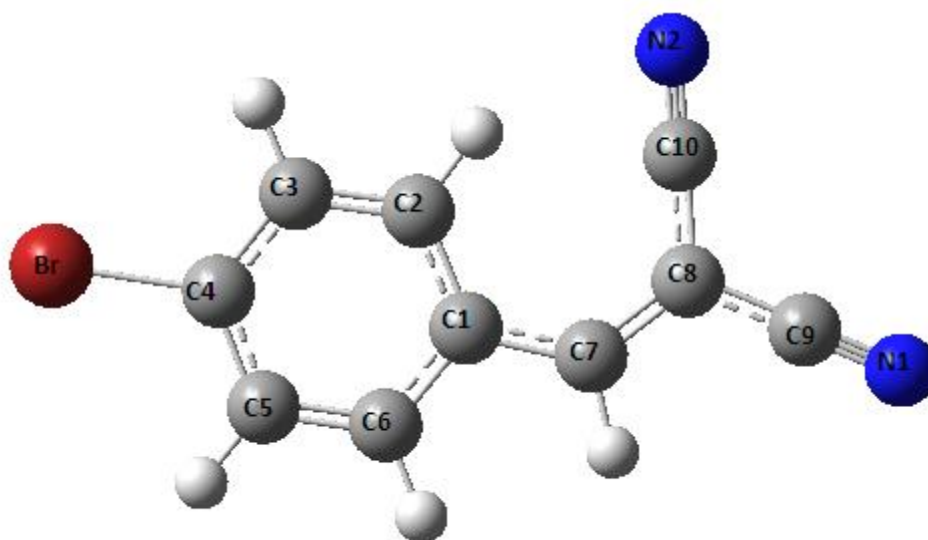


Fig. II.1 Numérotation des atomes de la molécule du 4-bromo- β -dicyano-styrène obtenue par Gauss view.

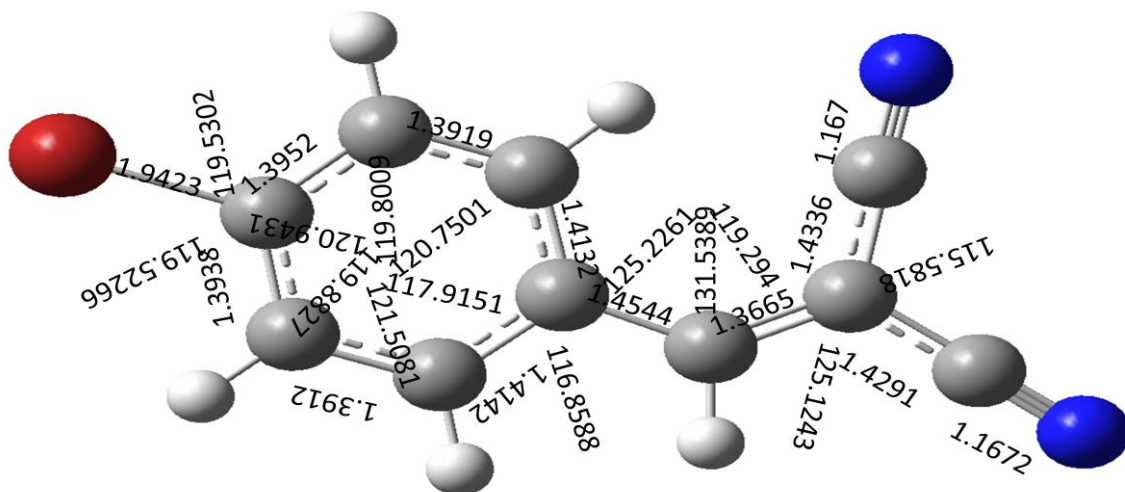
La géométrie moléculaire a été optimisée à différents niveaux de la théorie, B3LYP et MPW1PW91, avec un assortiment de jeux de base, 6-31G **, les résultats prévoient une structure plane. Tous les calculs de la DFT prédisent une géométrie plane pour les ensembles de base essayés dans ce travail.

II.8.1:B3LYP:

Ce modèle est le plus populaire DFT. Cette méthode considérée comme une méthode hybride, par ce qu'elle utilise des corrections pour les deux corrélations de gradient et d'échange. La fonctionnelle B3LYP donne la géométrie la plus stable pour la molécule de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène qui correspond à une énergie minimale

$E=3052.65120388$ u.a. Dans la figure II.2 sont représentées les longueurs et les angles de liaison de la conformation moléculaire de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène.

Dans le tableau II.3 sont données les coordonnées calculées des 18 atomes de cette molécule exprimées dans un repère orthogonale.



**Figure II.2: Conformation moléculaire de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène
Obtenu à partir de la DFT(B3LYP ; 6-311G **)**

**Tableau II.5: Coordonnées atomiques en Å de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène
(DFT-B3LYP ; 6-311G**)**

Atomes	x	y	z
C1	-0.929086	-0.518694	0.000071
C2	-0.378869	0.782984	0.000084
C3	1.000017	0.972761	0.000053
C4	1.852003	-0.132077	0.000008
C5	1.34007	-1.429578	-0.000010
C6	-0.035797	-1.615097	0.000020

C7	-2.350062	-0.828839	0.000107
C8	-3.453460	-1.890511	0.000076
C9	-4.757426	-0.618618	0.000032
C10	-3.427911	1.406056	0.000018
N1	-5.814704	-1.112542	-0.000173
N2	-3.427409	2.573276	-0.000084
Br	3.774858	0.141827	-0.000034
H2	-1.014298	1.653814	0.000120
H3	1.406868	1.972619	0.000064
H5	2.009742	-2.278520	-0.000046
H6	-0.430696	-2.623136	0.000007
H7	-2.5711353	-1.890511	0.000076

Nous remarquons bien des coordonnées cartésiennes des x et y avec $z \approx 0$ de tous les atomes de la molécule de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène trouvée à partir des calculs de la DFT. Ceci confirme la planéité obtenue à partir de la diffraction des rayons X (Chapitre I).

N1-C9	1.1672
N2-C10	1.167
Br1-C4	1.9423
C1-C2	1.4132
C1-C6	1.4142
C1-C7	1.4544
C2-C3	1.3919
C3-C4	1.3952
C4-C5	1.3938
C5-C6	1.3912

C7-C8	1.3665
C8-C9	1.4291
C8-C10	1.4336

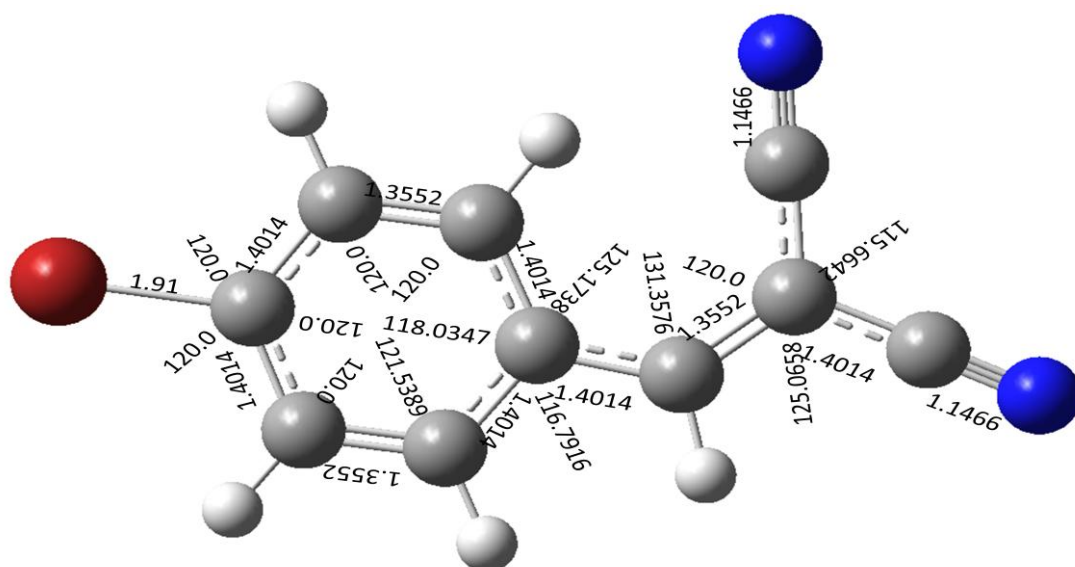
**Tableau II.6: Longueurs de liaison obtenues à partir
de la DFT (B3LYP 6-311G**)**

C2-C1-C6	117.9151
C2-C1-C7	125.2261
C6-C1-C7	116.8588
C1-C2-C3	120.7501
C2-C3-C4	119.8009
Br1-C4-C3	119.5302
Br1-C4-C5	119.5266
C3-C4-C5	120.9431
C4-C5-C6	119.0827
C1-C6-C5	121.5081
C1-C7-C8	131.5389
C7-C8-C9	125.1243
C7-C8-C10	119.294
C9-C8-C10	115.5818
C8-C9-N1	179.0002
C8-C10-N2	180.0001
C8-C10-N2-C9(-1)	180.483
C8-C9-N1-C10(-1)	179.0002
C8-C10-N2-C9(-2)	180.0001
C8-C9-N1-C10(-2)	180.0174

**Tableau II.7: Angles de liaison calculés à partir
de DFT (B3LY, 6-311G**)**

II.8.2 MPW1PW91:

Pour la fonctionnelle MPW1PW91 on obtient une conformation avec une géométrie calculée correspondant à l'énergie minimale de formation $E = -3046.97408014$ u.a. La molécule de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène avec les distances interatomique et les angles est illustrée dans la figure II.3



**Figure II.3: Conformation moléculaire de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène
Obtenu à partir de la DFT (MPW1PW91; 6-311G **)**

**Tableau II.8: Coordonnées atomiques en Å de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène
DFT (MPW1PW91, 6-311G**)**

Atomes	x	y	z
C1	-0.922084	-0.518163	0.000008
C2	-0.376230	0.779564	0.000009
C3	0.998063	0.9697225	0.000005
C4	1.848935	-0.131127	0.000001
C5	0.998063	0.969725	0.000005
C6	1.848935	-0.131127	0.000005
C7	-2.337920	-0.828444	0.000012
C8	-3.435603	-0.022664	0.000016
C9	-4.735955	-0.613861	-0.0000040

C10	-3.405392	1.401082	0.000003
N1	-5.791173	-1.106427	-0.000020
N2	-3.400787	2.565976	-0.000008
Br	3.750667	0.141247	-0.000004
H2	-1.013131	1.649351	0.000012
H3	1.405145	1.969014	0.000006
H5	2.009668	-2.272610	-0.000004
H6	-0.427846	-2.272610	-0.000004
H7	-2.560490	-1.889546	0.000008

N1-C9	1.1466
N2-C10	1.1466
Br1-C4	1.91
C1-C2	1.4014
C1-C6	1.4014
C1-C7	1.4014
C2-C3	1.3552
C3-C4	1.4014
C4-C5	1.4014
C5-C6	1.3552
C7-C8	1.3552
C8-C9	1.4014
C8-C10	1.4014

**Tableau II.9: Longueurs de liaison obtenues à partir
de la DFT (MPW1PW91 6-311G****

Tableau II.10: Angles de liaison calculés à partir de la fonctionnelle DFT (MPW1PW91 6-311G)**

C2-C1-C6	118.0347
C2-C1-C7	125.1738
C6-C1-C7	116.7916
C1-C2-C3	120.0
C2-C3-C4	120.0
Br1-C4-C3	120.0
Br1-C4-C5	120.0
C3-C4-C5	120.0
C4-C5-C6	120.0
C1-C6-C5	120.0
C1-C7-C8	131.3576
C7-C8-C9	125.0658
C7-C8-C10	120.0
C9-C8-C10	115.6642
C8-C9-N1	180.0004
C8-C10-N2	180.0
C8-C10-N2-C9(-1)	179.9997
C8-C9-N1-C10(-1)	180.0004
C8-C10-N2-C9(-2)	180.0106
C8-C9-N1-C10(-2)	180.0

DISTANCE (Å)	DFT-B3LYP	DFT-MPW1PW91
	6-311G**	6-311G**
N1-C9	1.1672	1.1466
N2-C10	1.167	1.1466
Br1-C4	1.9423	1.91
C1-C2	1.4132	1.4014
C1-C6	1.4142	1.4014
C1-C7	1.4544	1.4014
C2-C3	1.3919	1.3552
C3-C4	1.3952	1.4014
C4-C5	1.3938	1.4014

C5-C6	1.3912	1.3552
C7-C8	1.3665	1.3552
C8-C9	1.4291	1.4014
C8-C10	1.4336	1.4014
ANGLE (°)	DFT-B3LYP	DFT-MPW1PW91
	6-311G**	6-311G**
C2-C1-C6	117.9151	118.0347
C2-C1-C7	125.2261	125.1738
C6-C1-C7	116.8588	116.7916
C1-C2-C3	120.7501	120.0
C2-C3-C4	119.8009	120.0
Br1-C4-C3	119.5302	120.0
Br1-C4-C5	119.5266	120.0
C3-C4-C5	120.9431	120.0
C4-C5-C6	119.0827	120.0
C1-C6-C5	121.5081	120.0
C1-C7-C8	131.5389	131.3576
C7-C8-C9	125.1243	125.0658
C7-C8-C10	119.294	120.0
C9-C8-C10	115.5818	115.6642
C8-C9-N1	179.0002	180.0004
C8-C10-N2	180.0001	180.0
Angles de torsion	DFT-B3LYP	DFT-MPW1PW91
	6-311G**	6-311G**
C8-C10-N2-C9(-1)	180.483	179.9997
C8-C9-N1-C10(-1)	179.0002	180.0004
C8-C10-N2-C9(-2)	180.0001	180.0106
C8-C9-N1-C10(-2)	180.0174	180.0

Tableau II.11 (ci-dessus) : Comparaison des résultats calculés par les méthodes B3LYP et MPW1PW91 de la DFT au niveau 6-311G** pour la molécule du 4-bromo- β -dicyano-styrène.

II.8.3 Résultats et discussions :

Les structures optimisées dans ces deux calculs (DFT, B3LYP /6-311G**) et (DFT, MPW1PW91/6-311G**) sont très proches. Les différences sur les longueurs des liaisons sont toujours inférieures à 0.01Å et sur les angles de valence inférieure à 1.7°. La durée de calcul dépend de la base utilisée.

DISTANCE (Å)	Rayons X	DFT			
		B3LYP		MPW1PW91	
		6-311G**	% Accord	6-311G**	% Accord
N1-C9	1.135(5)	1.1672	2.75	1.1466	1.01
N2-C10	1.135(5)	1.167	2.74	1.1466	1.01
Br1-C4	1.891(3)	1.9423	2.64	1.91	0.99
C1-C2	1.402(5)	1.4132	0.79	1.4014	0.04
C1-C6	1.401(5)	1.4142	0.93	1.4014	0.02
C1-C7	1.454(4)	1.4544	0.02	1.4014	3.61
C2-C3	1.380(5)	1.3919	0.85	1.3552	1.79
C3-C4	1.372(5)	1.3952	1.66	1.4014	2.09
C4-C5	1.378(5)	1.3938	1.13	1.4014	1.66
C5-C6	1.375(5)	1.3912	1.16	1.3552	1.44
C7-C8	1.341(5)	1.3665	1.86	1.3552	1.04
C8-C9	1.441(4)	1.4291	0.82	1.4014	2.74
C8-C10	1.435(5)	1.4336	0.09	1.4014	2.34
	moyen		1.34		1.52

Tableau (a)

ANGLE (°)	Rayons X	DFT			
		B3LYP		MPW1PW91	
		6-311G**	% Accord	6-311G**	% Accord
C2-C1-C6	118.3(3)	117.9151	0.32	118.0347	0.22
C2-C1-C7	124.6(3)	125.2261	0.49	125.1738	0.45
C6-C1-C7	117.1(3)	116.8588	0.20	116.7916	0.26
C1-C2-C3	120.1(3)	120.7501	0.53	120.0	0.08
C2-C3-C4	119.8(3)	119.8009	00	120.0	0.16
Br1-C4-C3	119.2(3)	119.5302	0.27	120.0	0.66
Br1-C4-C5	119.1(3)	119.5266	0.35	120.0	0.75
C3-C4-C5	121.7(3)	120.9431	0.62	120.0	1.39
C4-C5-C6	118.6(3)	119.0827	0.40	120.0	1.16
C1-C6-C5	121.4(3)	121.5081	0.08	120.0	1.15
C1-C7-C8	131.0(3)	131.5389	0.40	131.3576	0.27
C7-C8-C9	125.6(3)	125.1243	0.37	125.0658	0.42
C7-C8-C10	119.9(3)	119.294	0.50	120.0	0.08
C9-C8-C10	114.5(3)	115.5818	0.93	115.6642	1.01
C8-C9-N1	179.2(4)	179.0002	0.11	180.0004	0.44
C8-C10-N2	178.4(4)	180.0001	0.88	180.0	0.88
moyen			0.40		0.57

Tableau (b)

Tableaux II.12 : (a, b) Paramètres géométriques (Å, °) de la molécule de
4-Bromo-Beta-dicyano-styrène
 Trouvés par la diffraction des Rayons X et calculés par DFT

II.8 : Résultats et discussion générale :

Pour comparer les résultats expérimentaux du 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène obtenus par les rayons X avec des résultats calculés par les méthodes de chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons utilisé les fonctionnelles (**B3LYP, MPW1PW91**). Nous trouvons un bon accord entre le calcul et l'expérience.

Pour les angles de liaison, l'accord entre les Rayons X et la mécanique quantique obtenu pour les fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 est respectivement de **0.40%** et **0.57%**.

Pour les longueurs de liaison et avec les mêmes fonctionnelles l'accord avec l'expérience est respectivement de **1.34%** et **1.52%**.

CHAPITRE III

Dynamique Moléculaire du 4-Br- β -dicyano-styrène

III.1. La spectroscopie Raman:

L'effet Raman indique une modification de fréquence d'une lumière lorsqu'elle traverse un matériau transparent. Ce phénomène fut découvert en 1928 par le physicien indien Sir. Chandrasekhara Venkata Raman.



Figure. III -1 Photo Sir. Chandrasekhara Venkata Raman

En 1928, en Inde, Sir. Chandrasekhara Venkata Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible, approximativement un photon sur un million (0.0001%) sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Ce processus a été ensuite appelé d'après le nom de son découvreur, et le changement de fréquence est appelé effet Raman. A la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue la principale méthode non-destructive d'analyse Chimique [36]. Lorsqu'une lumière monochromatique, celle d'un laser par exemple, traverse un gaz, un liquide ou un solide transparent, et qu'elle est observée avec un spectromètre, la raie spectrale initiale est associée à des raies de longueur d'onde supérieures ou inférieures. Ce spectre porte le nom de spectre Raman. Ces lignes proviennent des photons qui ont perdu ou gagné de l'énergie lors de collisions inélastiques avec les molécules du matériau transparent. Le spectre Raman dépend de la nature du matériau qui disperse la lumière. L'effet Raman a des applications importantes dans l'analyse chimique par spectroscopie et pour la résolution des structures des molécules.

III.1.1.principe:

Lorsqu'on éclaire un cristal par un faisceau de lumière monochromatique, cette radiation excitatrice peut être transmise, réfléchi, absorbée ou diffusée par le milieu. Il peut y avoir alors une diffusion élastique (Diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une faible fraction du faisceau incident, la diffusion est inélastique et se traduit par un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Ce processus correspond à la diffusion Raman. Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration ($v=1$ et $v=2$) soumise à une onde électromagnétique. Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes : Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a **absorption** du photon, principe de la **spectroscopie infrarouge**.

Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de **Diffusion**:

-**Rayleigh** si le photon incident et diffusé ont la même énergie.

-**Raman Stokes** si le photon diffusé a une énergie plus faible. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($v=0$) à l'état excité E_1 ($v=1$).

-**Raman Anti stokes** si le photon diffusé a une énergie plus grande. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident, une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($v=1$) à l'état fondamental E_0 ($v=0$), (Figure III-2).

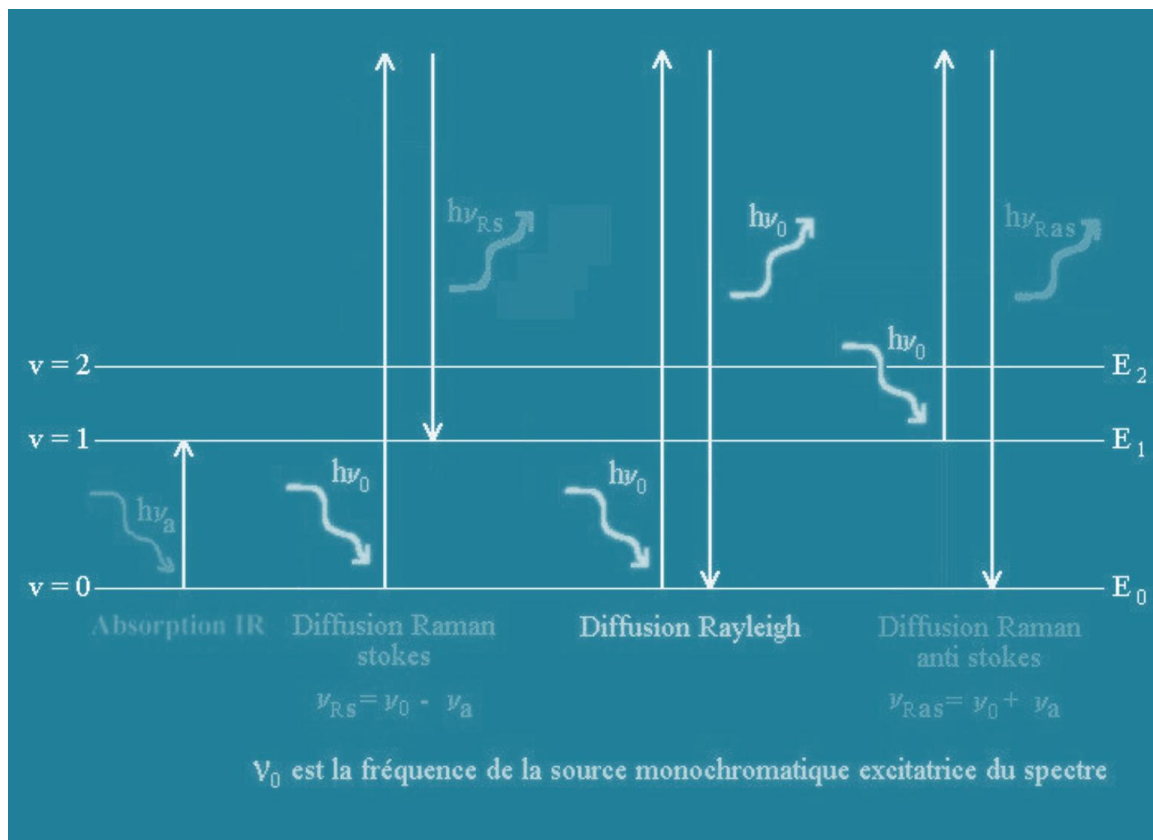


Figure. III -2: Principe de la diffusion RAMAN [32]

III.1.2. - Domaines d'applications de la spectroscopie Raman

Les principaux domaines d'application concernent l'étude des symétries et des structures d'édifices poly-atomiques (molécules, ions, réseaux cristallins), ainsi que l'analyse non destructive de matériaux minéraux, organiques ou biologiques.

Parmi les principales applications, on peut citer :

- * Détermination de la structure chimique (C=O, C=C, O-H, C-O, C-C, C-S, ... etc).
- * Détermination de la configuration (cis, trans), pour les polymères.
- * Etude de la conformation (arrangement planaire, en hélice α , β , ... etc. en feuillet) (domaine de la biologie).
- * Détermination de la cristallinité et de l'épaisseur lamellaire (modes à basses fréquences) pour les polymères.
- * Etude des forces intra et intermoléculaires (liaison hydrogène).
- * Etude de l'orientation des molécules (polarisation).
- * Analyses de traces (police scientifique : drogues, explosifs, sang, peinture dans les œuvres d'art).
- * Analyses quantitatives

III.1.3 - Avantages de la technique

*L'échantillon n'est pas dégradé. La méthode est non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels [37].

*Utilisable quel que soit l'état physique du matériau : solide amorphe ou cristallisé, liquide ou gazeux.

*Facile à mettre en œuvre : pas de mise en forme particulière de l'échantillon dans la plupart des cas et possibilité de cellules ou fenêtres en verre.

*Non destructive : garantie de l'intégrité de l'échantillon (sous réserve de puissance laser).

*Nécessite peu de matière et présente une grande résolution spatiale.

*Possibilité d'étude par Microscopie Raman.

*Observable entre 50 à 4000 cm^{-1} sans changement de l'instrumentation (analyse aisée des fréquences $< 400 \text{ cm}^{-1}$)

*Particulièrement bien adaptée aux études en milieu aqueux.

*Facilement combinable avec d'autres méthodes de caractérisation analytiques.

*Se prête bien aux mesures in situ et/ou sous contraintes (température élevée, hautes pressions, atmosphère contrôlée, radioactivité,... etc.)

*Utilisable pour l'étude des milieux orientés : mesures de polarisation.

*Exaltation possible du signal par Résonance Raman ou SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy)

Nombre d'onde (cm^{-1})	liaison
520	$\nu(\text{C-Br})$
2211	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ large ; moyen
1612	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1596	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique ; élongation : 4bandes
3030	$\nu(\text{C-H})$ aromatique ; élongation moyen

Tableau III -1 : Table de fréquence de vibrations de valence caractéristiques en Raman de la molécule 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène.

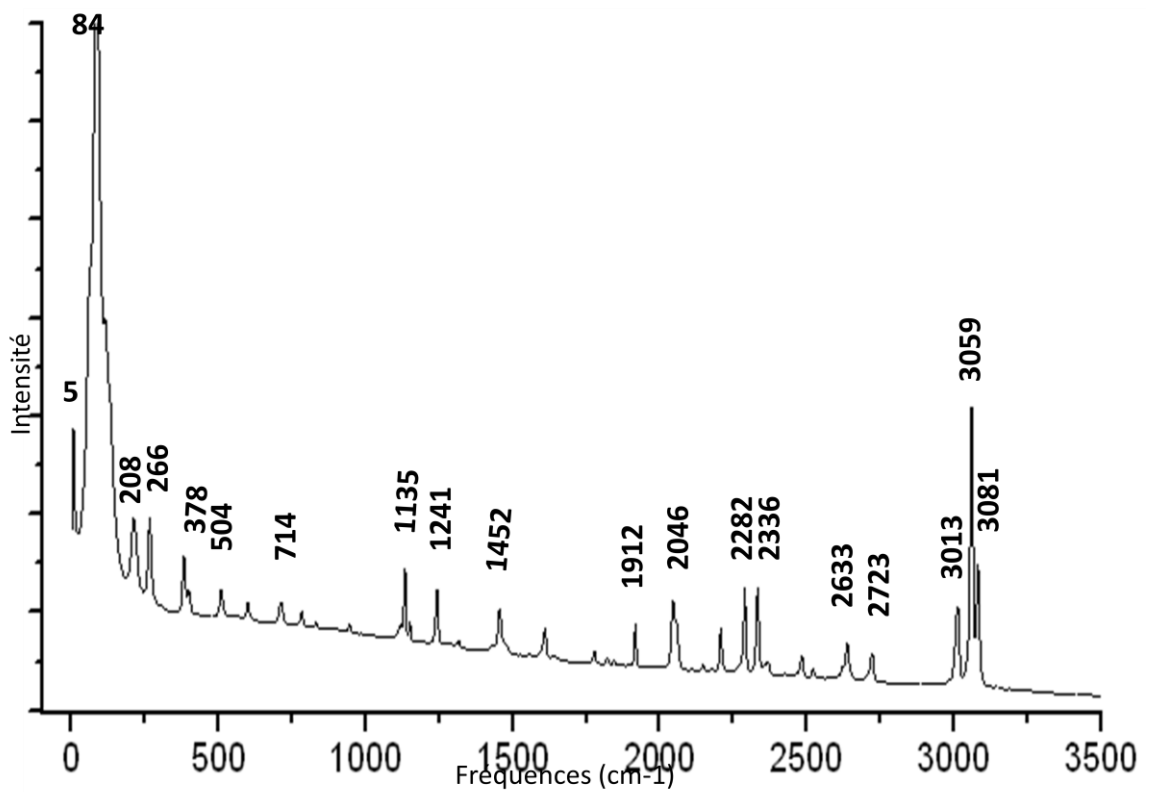


Figure. III -3: montre le Spectre Raman du composé 4-bromo- β -dicyano-styrène

III .2. La spectroscopie infra-rouge :

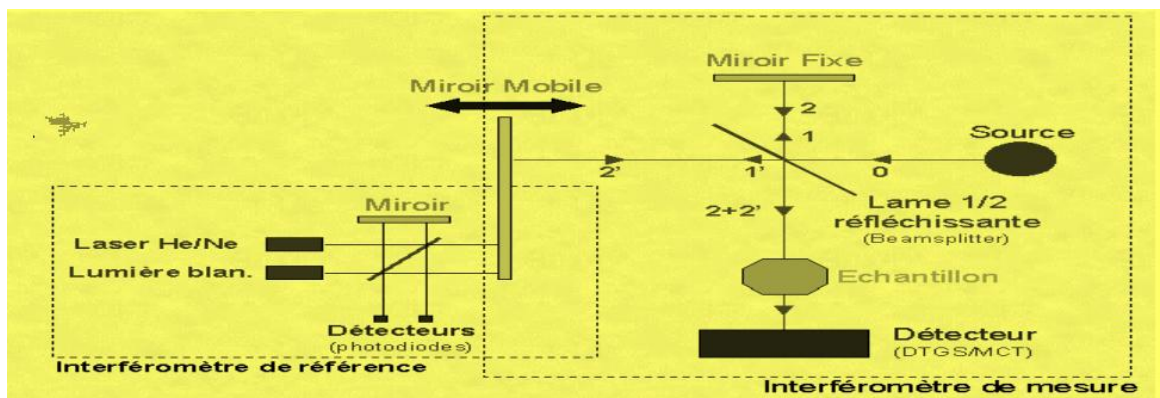


Figure III.4: Schéma de principe d'un spectromètre IR.

Nous avons utilisé un échantillon solide de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène pour l'étude expérimentale infrarouge. La figure III.4 présente le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

III.2.1. Modèle harmonique

Analogie avec le modèle du ressort en mécanique

*Fréquence: $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ [28]

*Nombre d'onde (en cm^{-1}) : $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$

III.2.2 Modes de vibration

Il s'agit des différents types de vibrations:

- Elongation
- Déformation

La région infrarouge, dont le domaine usuel s'étend de 0.7 à 100 μm environ (c'est à dire 1400 cm^{-1} à 100 cm^{-1}), présente un intérêt particulier pour le chimiste, car dans cette région les fréquences des radiations correspondent à celles des vibrations des molécules. Lorsque la fréquence de la radiation est la même qu'une fréquence de vibration de la molécule, elle est absorbée et la mesure de cette absorption nous donne des renseignements sur le système étudié.

Il existe dans une molécule, au maximum **3N-6** modes fondamentaux de vibrations (N étant le nombre d'atome du système étudié), mais seuls seront actifs les modes vibratoires qui provoquent une modification du moment dipolaire. Dans la zone 1400-4000 cm^{-1} nous y trouvons les bandes correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons couramment rencontrées dans les molécules. La zone 200 - 1400 cm^{-1} correspond aux bandes relatives aux vibrations de déformation angulaire, les harmoniques et les bandes de couplage entre oscillateurs. Cette partie du spectre est très difficile à analyser compte tenu du nombre de bandes observées caractéristiques de la molécule, est appelée « empreinte digitale » [27]. Par exemple :

- les vibrations d'élongation symétrique ou antisymétrique de la molécule d'eau, observées pour des énergies relativement fortes, correspondent respectivement aux fréquences 3651,7 cm^{-1} et 3755,8 cm^{-1} .
- les vibrations de déformation angulaire pour les niveaux d'énergie plus faibles sont représentées par le seul mode normal de vibration angulaire de cisaillement, avec fermeture ou ouverture de l'angle H-O-H et observé pour fréquence $\nu=1595 \text{ cm}^{-1}$ [35].

Un spectre infrarouge se compose de plusieurs bandes d'absorption correspondant aux différents modes de vibration de la molécule, on distingue les vibrations de valence (ou élongation), généralement intenses et les vibrations de déformation. Les modes de vibration fondamentaux se classent en :

*Vibrations de valence symétriques $\sim 2853 \text{ cm}^{-1}$. [36]

- *Vibrations de valence asymétriques $\sim 2926 \text{ cm}^{-1}$.
- *Vibrations de déformation ciseau $\sim 1465 \text{ cm}^{-1}$.
- *Vibrations de déformation en torsion $\sim 1150\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$.
- *Vibrations de déformation balancement dans le plan $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$.
- *Vibrations de déformation balancement hors du plan $\sim 1150\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$

Pour déterminer les modes de vibration de la molécule **4-Bromo-Beta-dicyano-styrène**, je commence par présenter les modes de vibration de la molécule d'eau H_2O et nous appliquerons la même méthode dans la présentation des modes de vibration de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène.

Exemple de la molécule H_2O :

Nombre d'atomes=3, nombre de modes de vibration= $3N-6=3$

Dans le plan (symétrie A') $2N-3 = 3$

Hors du plan (symétrie A'') $N-3=0$

Vibrations d'élongation $N-1=3-1=2$, vibrations déformation $2N-5=1$

modes	B3LYP Fréquences (cm^{-1})	B3LYP IR
A1	1799.19	79.99
A1	3809.46	0.0476
B2	3943.35	9.2035

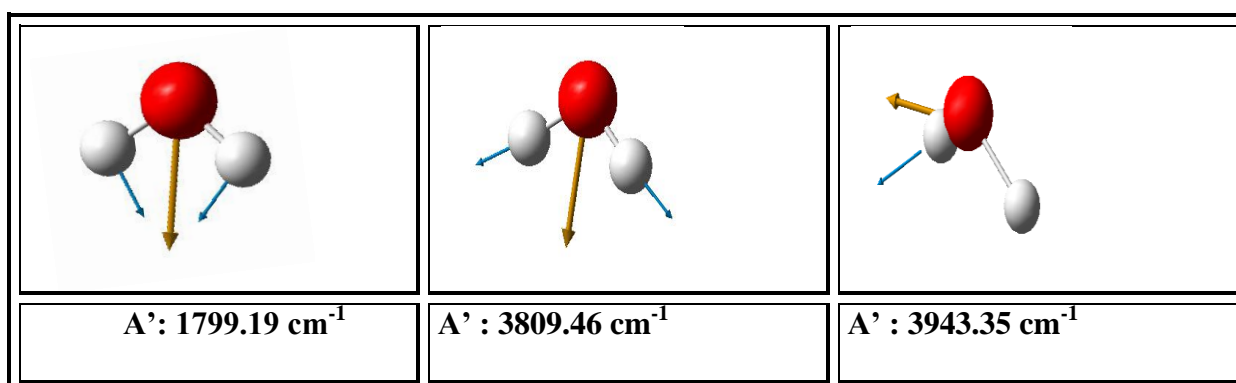


Figure. III -5. Modes de vibration de la molécule de l'eau.

III.2.3. caractérisation par spectrométrie de vibration infrarouge IR :

Nous avons utilisé la spectrométrie de vibration IR et la spectroscopie Raman pour étudier les modes de vibration de la molécule 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène. Le spectre infrarouge était enregistré sur le spectrophotomètre à transformée de Fourier JASCO FI/IR-6300 du laboratoire de cristallographie de l'université Mentouri Constantine. Les bandes d'absorption sont données en nombres d'ondes ν (en cm^{-1}). Le spectre a été réalisé sur une poudre de 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène. La gamme des fréquences mesurées se situe dans l'intervalle $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Les figures III-6 donnent les vibrations les plus caractéristiques et qui sont présentées dans le tableau III-2 suivant:

Nombre d'onde (cm^{-1})	liaison
528	$\nu(\text{C-Br})$
2245	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, élongation moyenne, pic fin
1626	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1583	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique, élongations variables
3080	$\nu(\text{C-H})$ élongation

Tableau. III .2 : Table des fréquences de vibration des valences caractéristiques en IR de la molécule 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène

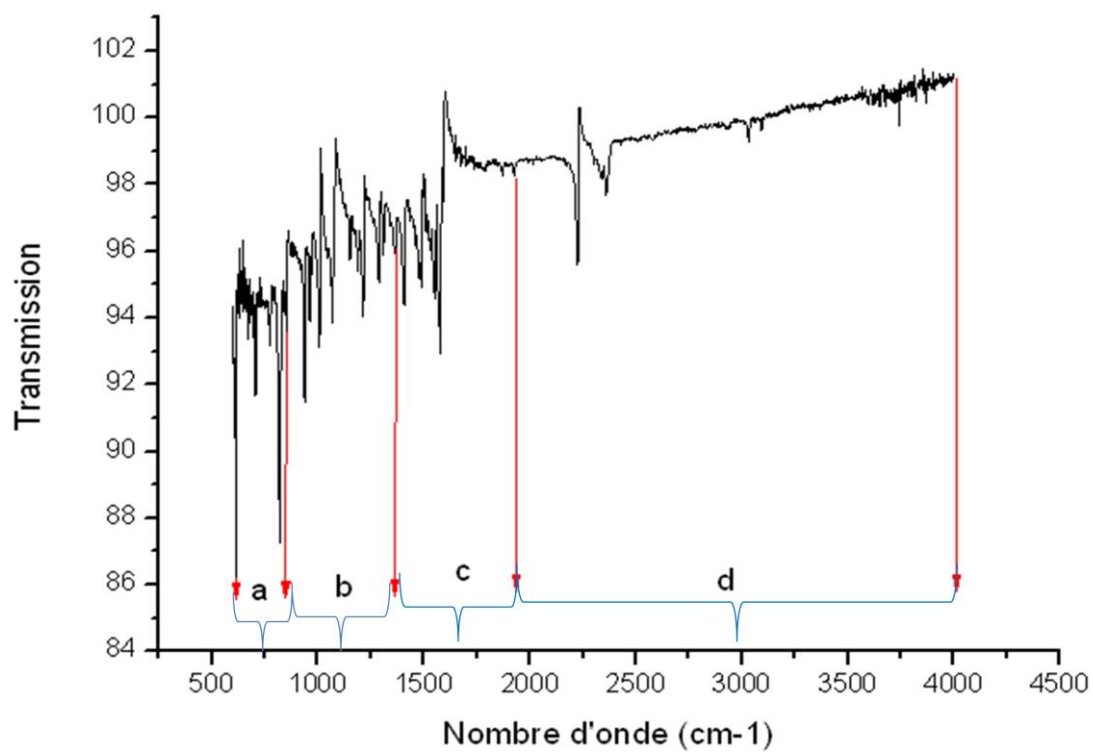
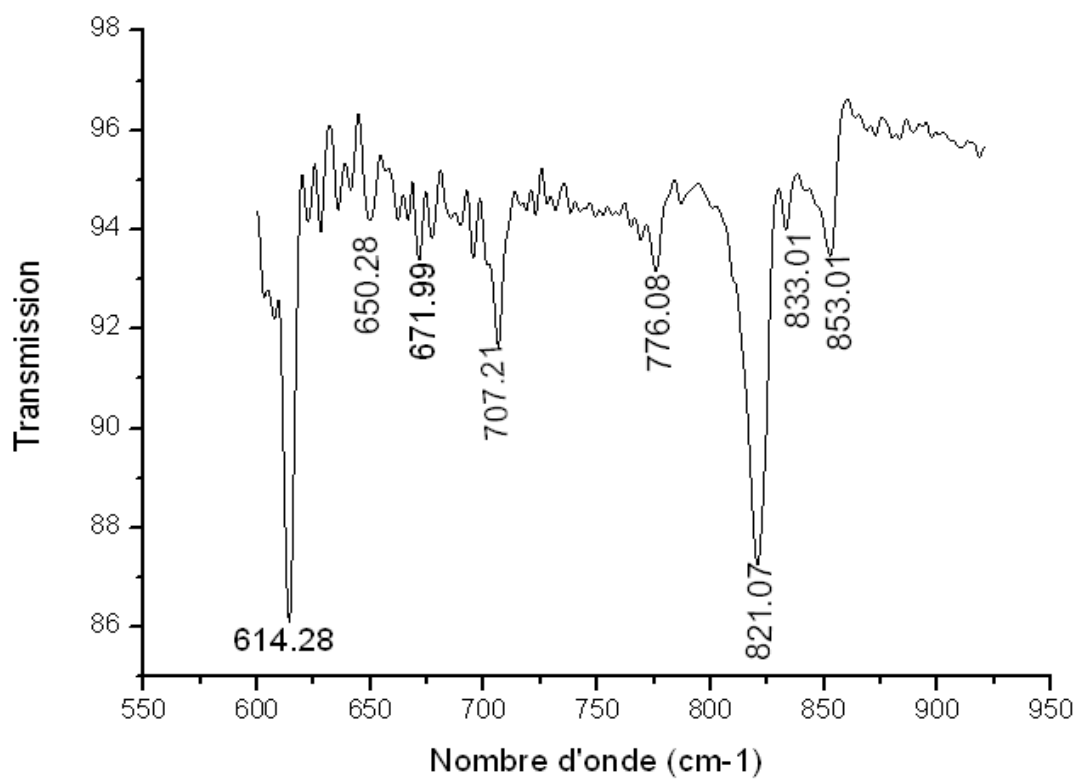
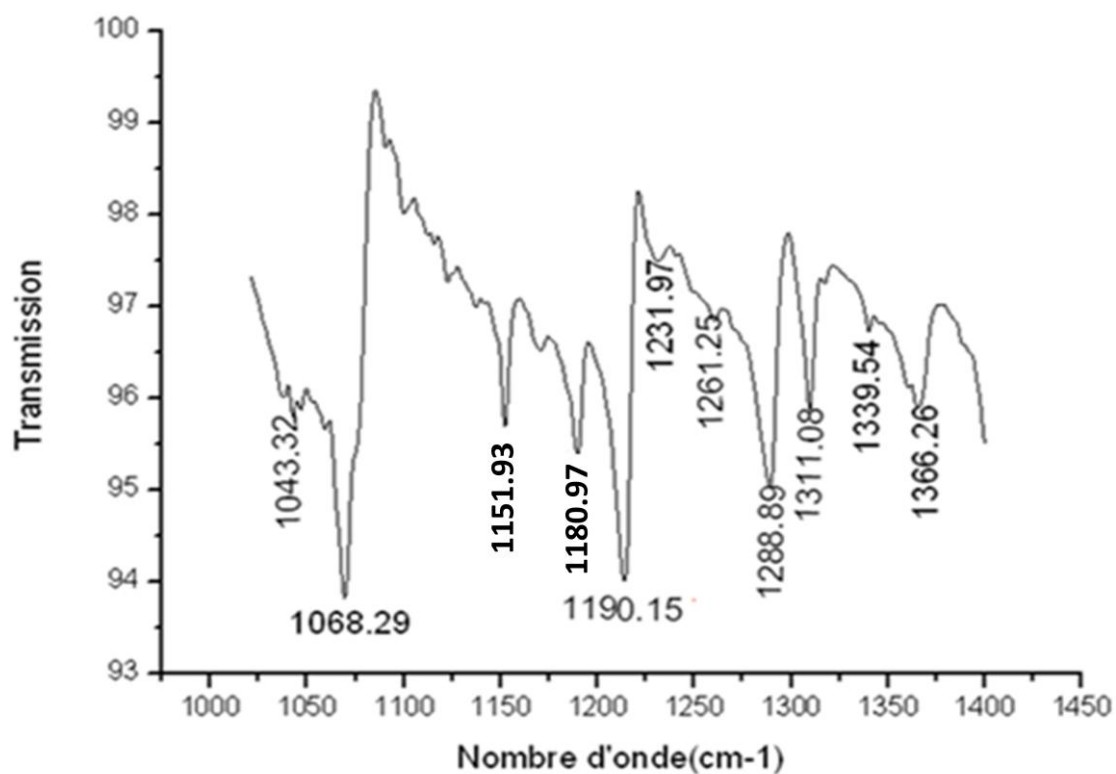


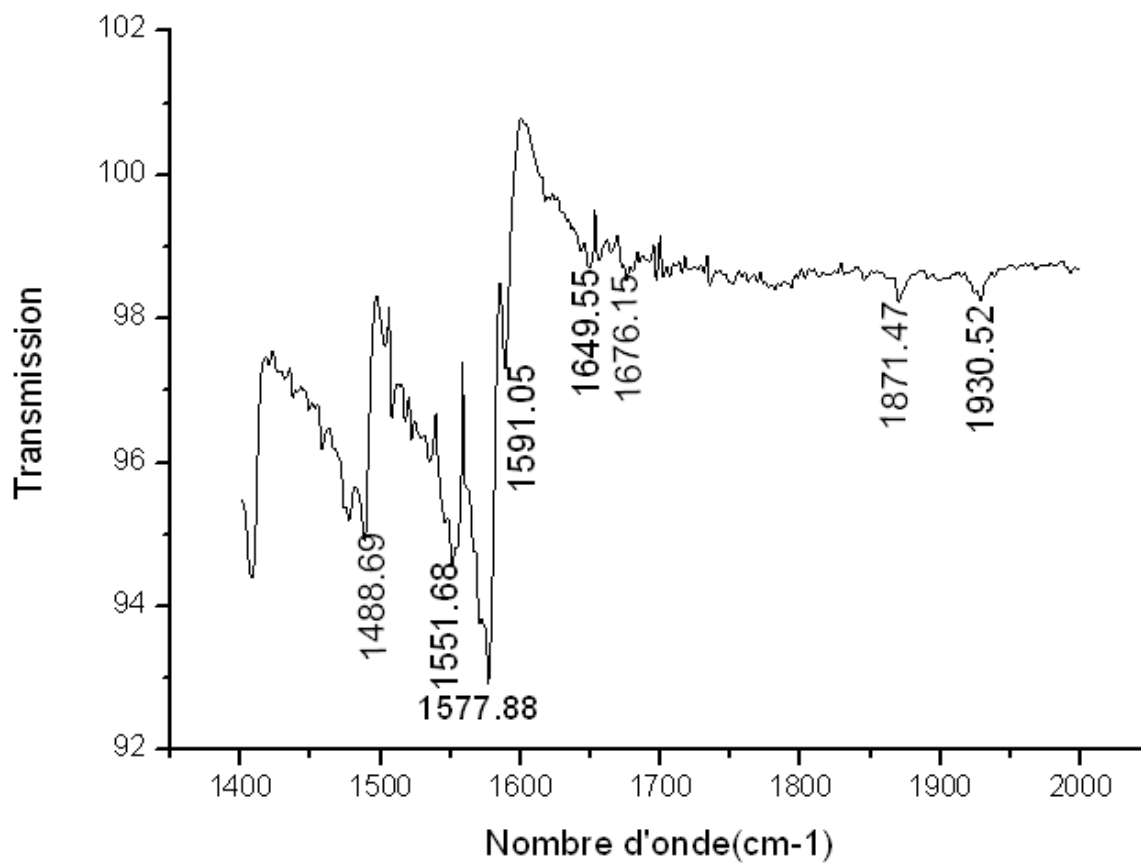
Figure. III -6 : montre le spectre IR complet du composé 4-bromo- β -dicyano-styrène



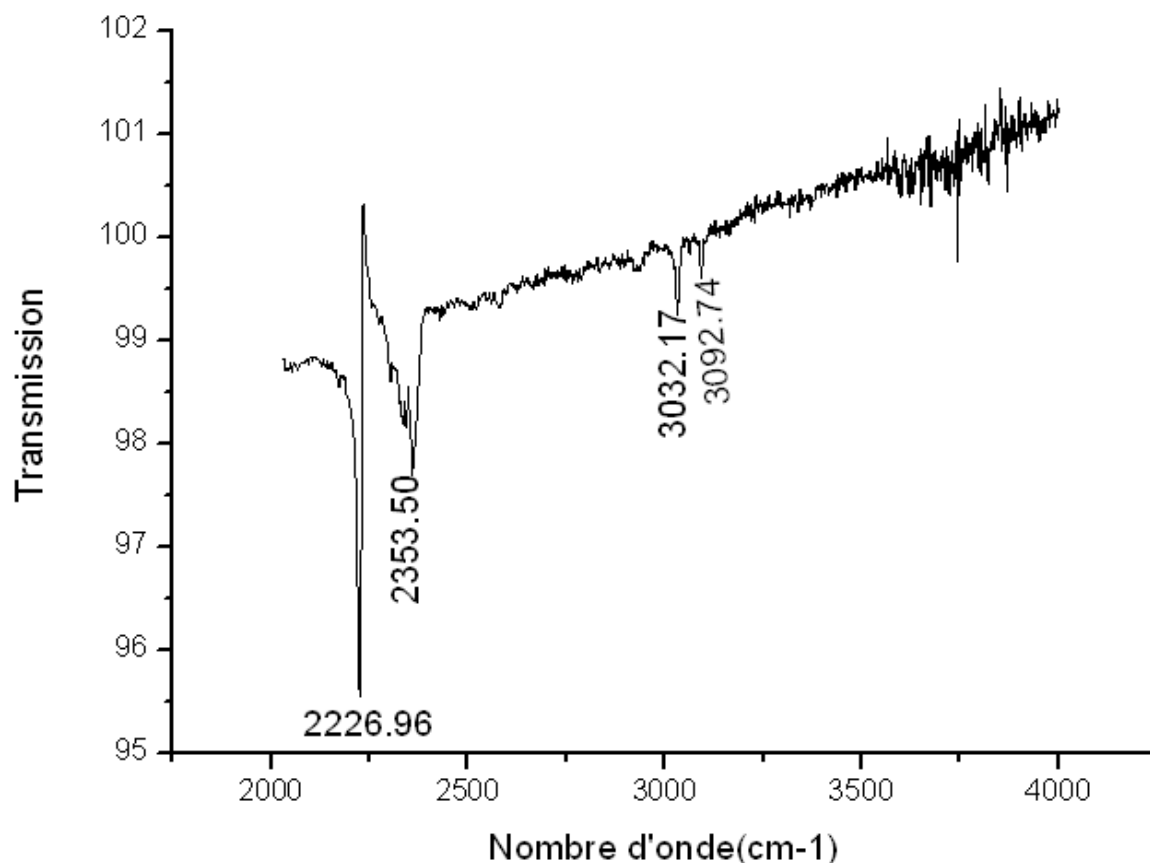
(a) (599 cm^{-1} - 920 cm^{-1})



(b) : (1020 cm⁻¹ - 1400 cm⁻¹)



(c) : (1400.54 cm⁻¹ - 2030.30 cm⁻¹)



(d) : (2031.15 cm^{-1} - 4000.12 cm^{-1})

Fig. III -7. Spectre IR divisé en quatre parties (a, b, c, d)

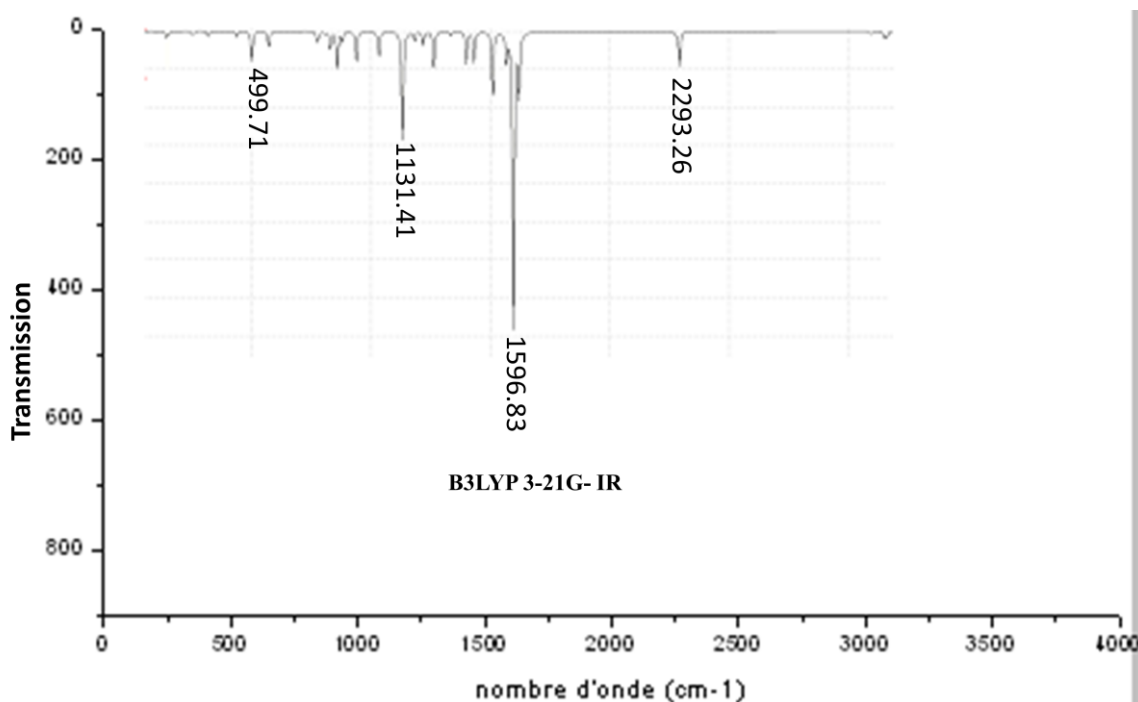
III.4 : Modes internes de vibration de molécule 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène

Les calculs de la DFT sont faits en utilisant les fonctionnelles de corrélation et d'échange B3LYP et MPW1PW91 et la base (6-311G**). Dans le tableau III.3 sont résumées les fréquences des modes normaux, des intensités IR et la nature de mouvement des 48 modes de la molécule 4-Bromo-Beta-dicyano-styrene. Parmi les 48 fréquences vibrationnelles de la molécule 4-Bromo-Beta-dicyano-styrene, **15 sont de symétrie A''** et les **33** autres modes normaux sont de **symétrie A'** et traduisent les différents mouvements tangentiels et radiaux de la molécule. Parmi toutes les valeurs de ces fréquences calculées obtenues à partir des deux fonctionnelles MPW1PW91 et B3LYP et la base 3-21G (Tableau III-3). Les modes de vibration dans le plan sont spécifiés par des symétries A', c'est-à-

dire les mouvements tangentiels et d'étirement (mouvements contenus dans le plan moyen de la molécule) et les modes de vibration hors du plan par A". Le (tableau V-14) liste les modes de vibrations du 4-Bromo-Beta-dicyano-styrene et les types de vibrations qui leur correspondent.

Parmi les **3n-6** modes de vibration de la molécule c'est-à-dire les **48** fréquences vibrationnelles de la molécule du 4-bromo-beta-dicyano-styrène, **18** modes sont actifs dans **IR** et Raman, **7** sont actifs uniquement dans **IR**, les **13** autres sont actifs uniquement dans Raman.

Les spectres obtenus sont reproduits en partie dans les figures III.7 et III.8. les vibrations internes se divisent en trois catégories: La première correspond aux vibrations des déformations planes des angles et les déformations des angles de torsion, la deuxième correspond aux vibrations d'élongation (étirement) ou de valence (Variation des longueurs de liaison) et la dernière à celles des déformations hors du plan.



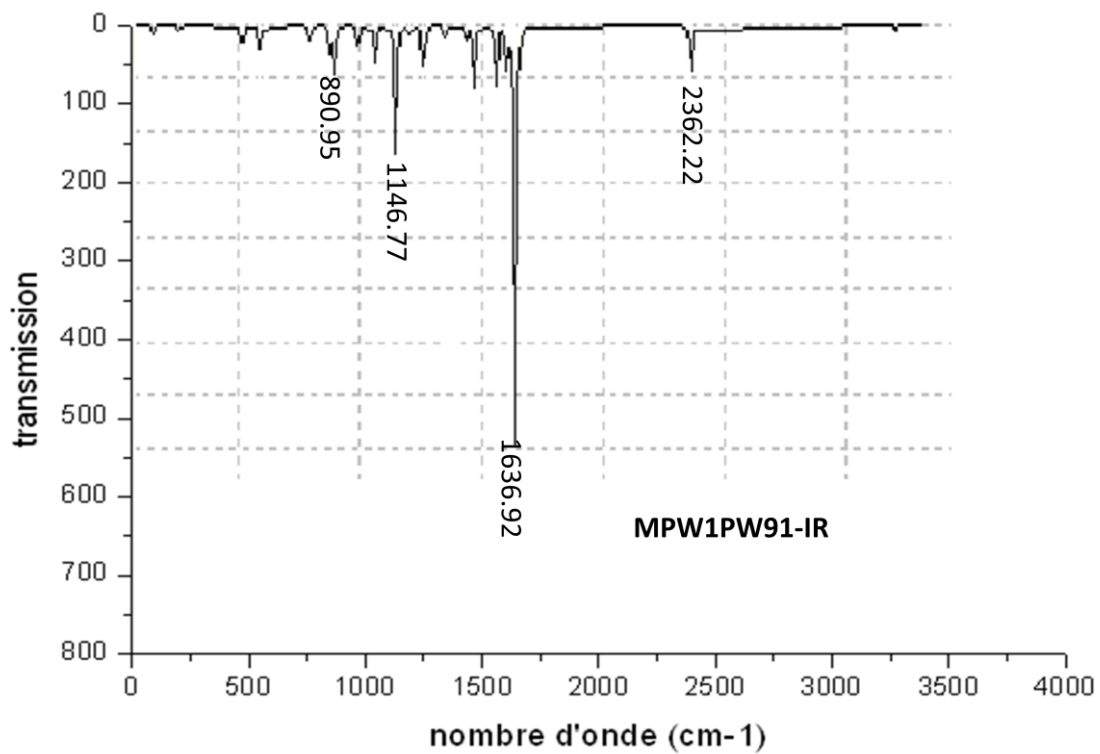
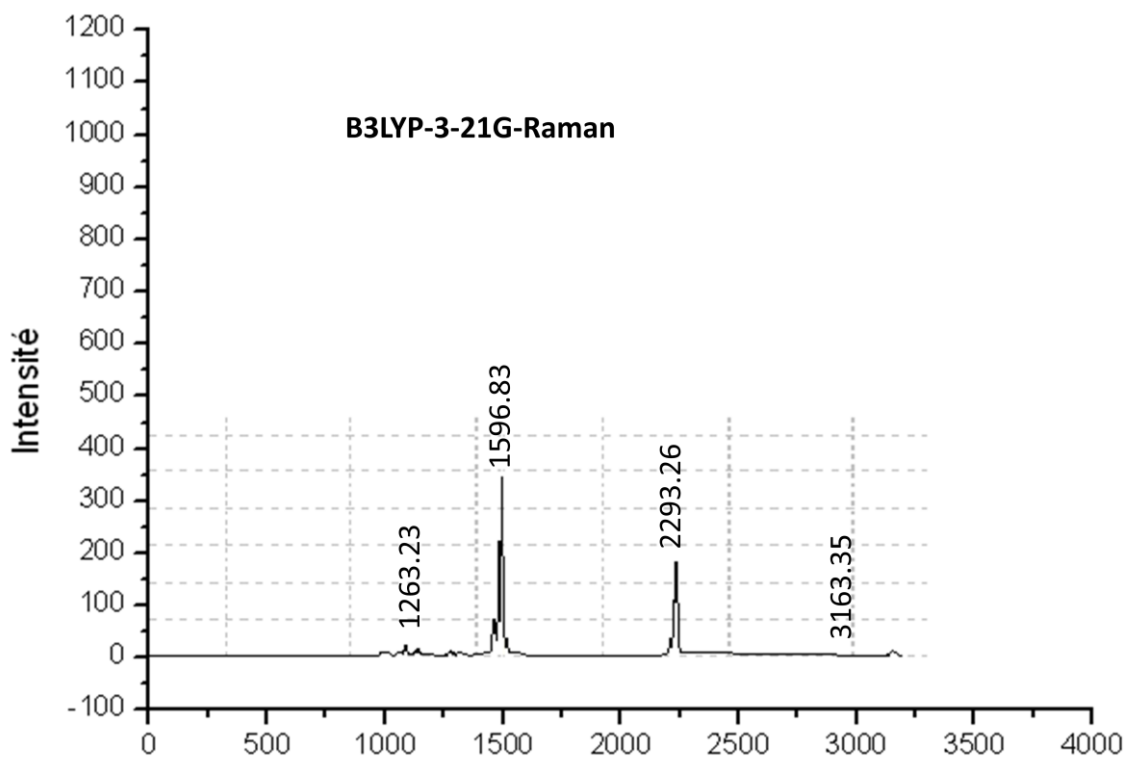


Figure III.8. Spectres IR DFT (B3LYP, MPW1PW91)



mode	symétrie	B3LYP			MPW1PW91			Fréquences expérimentales (cm ⁻¹)	Nature
		Fréquences (cm ⁻¹)	IR	Raman	Fréquences (cm ⁻¹)	IR	Raman		
1	A''	46.53	0.9348	0.9427	39.62	0.6173	2.1968		C _γ
2	A''	52.66	0.7341	1.9378	48.46	1.5929	0.5956		C9-N1
3	A'	95.62	2.0653	0.1270	93.76	2.3046	0.1315		CY/Br, C1-C7
4	A'	141.06	4.4350	8.9423	148.15	4.1605	8.2117		C9-N1,C10-N2
5	A''	149.29	2.8539	0.1518	154.88	3.2544	0.1666		C9-N1,C10-N2
6	A'	178.04	0.8943	5.1815	187.63	1.3090	3.9638		C9-N1,C10-N2
7	A'	248.70	2.4754	3.3650	250.94	3.2851	3.0932		C _γ /Br
8	A''	257.88	1.6142	0.2481	266.59	1.6926	0.2558		C9-N1,C10-N2
9	A'	316.89	4.2027	0.6282	321.38	3.5145	0.7366		C4-Br
10	A''	378.05	0.0033	1.2624	387.76	0.0015	2.2529		C9-N1,C10-N2
11	A'	426.19	0.0120	0.2630	435.86	0.0100	0.3058		C _γ /C4-Br
12	A''	436.91	4.7964	7.3060	441.15	3.8286	2.9932		C9-N1,C10-N2
13	A''	499.71	23.1822	0.9977	516.53	23.0120	1.4987		C9-N1,C10-N2
14	A'	512.44	0.5409	0.9526	523.02	0.0715	2.3956		C8-C9,C8-C10
15	A''	570.37	12.8022	2.1829	588.43	15.2901	2.7015		C6-H6,C3-H3
16	A'	636.23	0.1205	3.5607	654.98	0.0416	2.8511		C8-C9,C8-C10
17	A'	653.17	0.4682	6.1991	671.44	0.5833	7.2091	650.23	C _γ
18	A'	699.40	1.8760	5.5759	710.28	1.2846	7.4230	677.99	C _γ /C4-Br
19	A''	773.30	6.9652	3.5099	792.70	7.5503	6.4750	776.08	C9-N1,C10-N2
20	A''	779.69	4.5510	6.7330	800.08	4.1531	11.0707	776.08	C7-C8,C4-C5
21	A'	806.66	1.9048	17.0629	814.76	2.9222	11.7086		CYCL
22	A''	829.48	14.0730	4.2197	876.70	17.1347	2.6022	833.01	C3-H3,C2-H2
23	A'	858.32	29.2758	2.0493	890.95	11.8944	7.2791	953.01	C _γ /C1-C7
24	A''	879.64	7.8345	9.9287	897.13	30.2830	1.7999		C9-N1,C10-N2
25	A''	938.58	24.7217	10.5375	991.00	24.2833	16.0250		C7-H7,C7-

									C8
26	A''	996.98	0.0129	2.0761	1052.46	0.0144	2.6827		C9-N1,C10-N2
27	A'	1021.57	0.6500	1.8835	1063.87	28.7624	7.6260		C _Y
28	A''	1033.09	20.5302	2.7158	10770.64	0.5246	2.8013		Har
29	A'	1131.41	80.8068	94.1694	1146.77	85.6068	116.7842		C _Y /C4-Br
30	A'	1135.84	8.4033	2.8106	1166.07	0.2143	17.3750		C _Y /C8-C9
31	A'	1182.24	7.8355	69.9459	1199.08	5.5440	30.8689	1190.97	C _Y /C8-C9
32	A'	1218.23	10.5914	96.9459	1260.04	36.0397	383.4173		C _Y /C-C7
33	A'	1263.23	29.9926	128.1243	1275.33	3.2971	40.9409	1261.25	C _Y /Har
34	A'	1334.52	3.7121	17.9473	1354.08	11.7240	53.3911	1339.54	C _Y /C1-C7
35	A'	1367.81	0.7967	17.8357	1389.27	2.0146	22.2777	1366.26	C _Y
36	A'	1399.82	24.9315	68.4345	1439.69	10.0317	31.9897		C _Y
37	A'	1431.54	24.3788	43.3105	1469.04	39.9912	134.3086		C _Y /C7-C6,Har
38	A'	1509.79	52.3870	9.6078	1561.89	38.6555	19.9607		C _Y /Har
39	A'	1567.84	22.4060	335.0416	1603.17	26.9977	425.8217		C _Y /Har
40	A'	1596.83	235.4574	2282.7708	1636.92	256.1178	2356.0542	1591.05	C _Y /Har, H7
41	A'	1620.34	46.9044	61.1500	1656.90	6.9984	58.9321		C _Y /Har, H7
42	A'	2277.50	2.4748	289.9918	2350.50	2.3795	264.3854		C9-N1, C10-N2
43	A'	2293.26	26.4049	1041.7318	2362.22	32.4270	845.2228		C9-N1, C10-N2
44	A'	3093.68	2.6837	47.0703	3200.62	3.5553	37.3580	3092.74	C7-H7, C2-H2
45	A'	3122.88	0.5660	50.9601	3225.60	2.0998	57.1801		C2-H2, C3-H3
46	A'	3150.13	4.7999	25.0983	3258.80	0.1610	49.3809		C5-H5, C6-H6
47	A'	3160.48	2.2461	41.4550	3264.70	0.2875	100.6717		Har
48	A'	3163.35	3.2745	140.7294	3279.92	3.6874	43.6744		C5-H5, C6-H6

**Tableau III.3: Modes normaux expérimentaux et théoriques
du 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène**

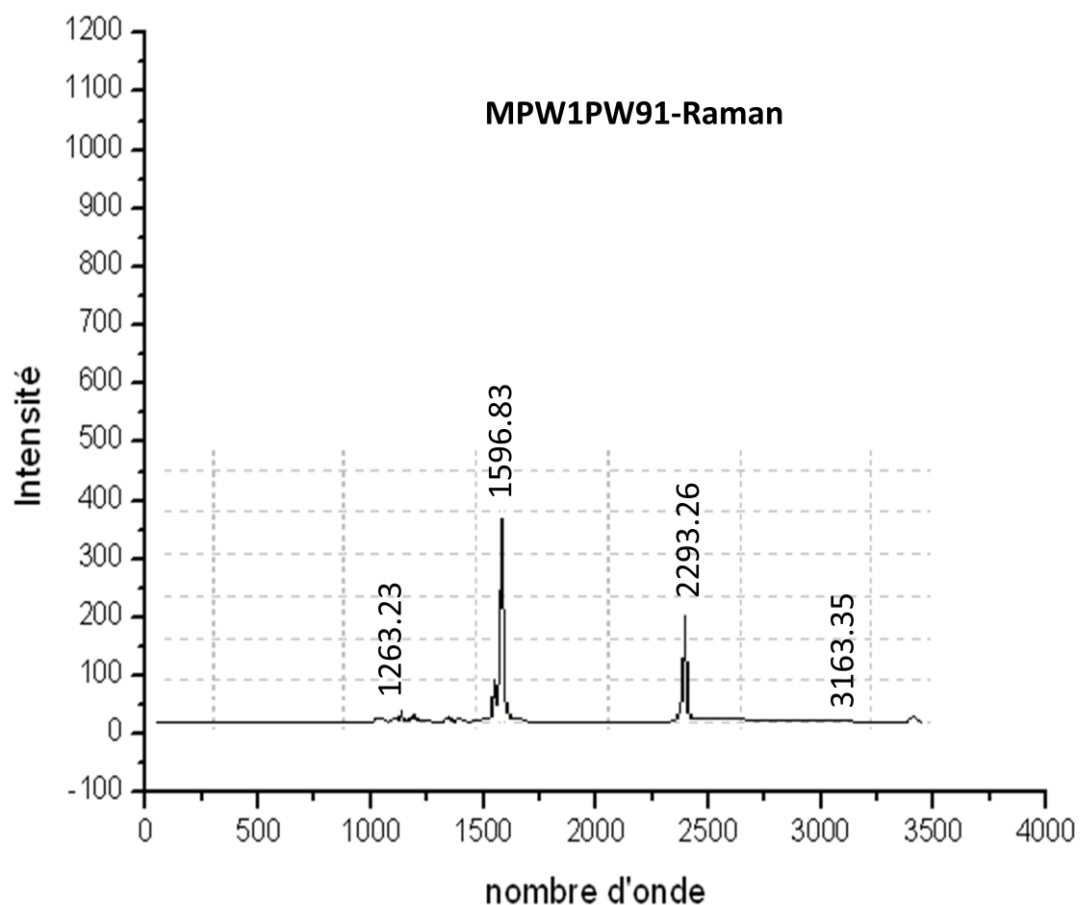


Figure. III.9 : Spectres Raman DFT (B3LYP, MPW1PW91)

III.5 : Attribution des fréquences aux modes de vibration :

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

Figure III. 10. Mouvements de la molécule du 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène avec la symétrie A' (dans le plan) ou A'' (hors du plan) : DFT-B3LYP.

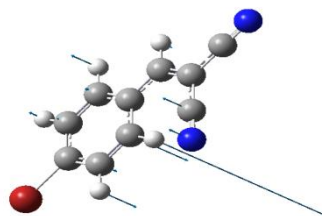


Figure III .8.1 A'' : 46.53 cm^{-1}
Mouvement de torsion autour de la liaison C1–C7

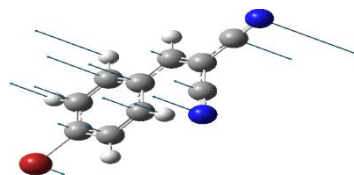


Figure III.8.2:A'' 52.66 cm⁻¹
 mouvement hors plan de la molécule : C9-N1-Br dans un sens, le reste de la molécule dans l'autre sens.

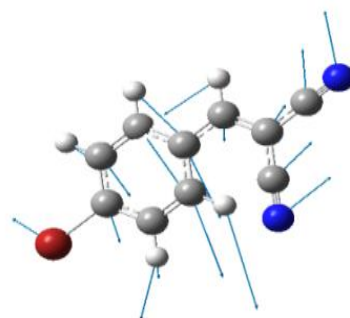


Figure III .8.3: A' 95.62 cm⁻¹
 Mode de torsion dans le plan avec les extrémités de la molécule (Br et les CN) dans un sens et le benzène dans le sens opposé.

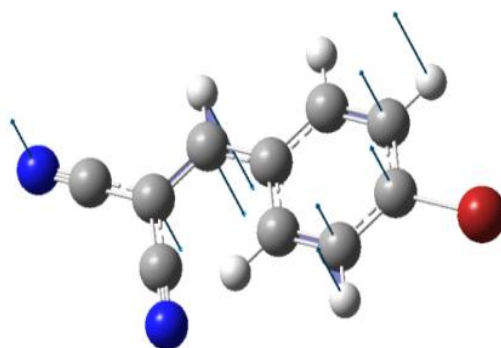


Figure III.8.4 : A'' 141.06 cm⁻¹
 Balancement hors plan autour de C1-C7

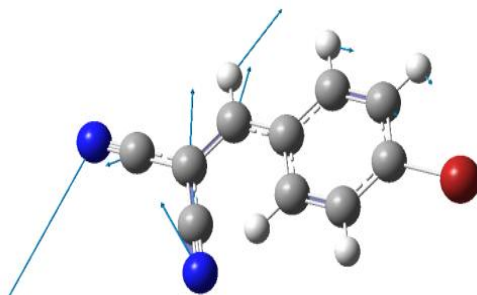


Figure III .8.5 : A' 149.29 cm⁻¹

Torsion dans le plan des liaisons C9-N1 et C10-N2 autour de la double liaison C7=C8

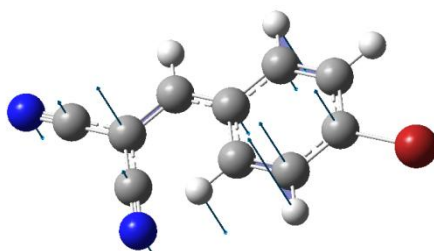


Figure III .8.6 : A'' 178.04 cm⁻¹

Mouvement de balancement autour de l'axe passant par les liaisons C1-C2 et C4- C5

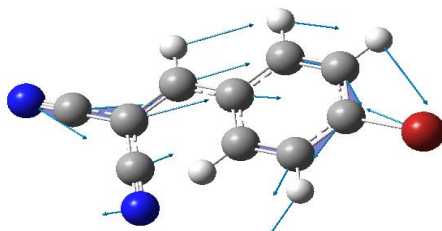


Figure III. 8.7: A' 248.70 cm⁻¹

Mouvement tangentiel de la molécule avec un cisaillement des liaisons C3-C4, C4-Br

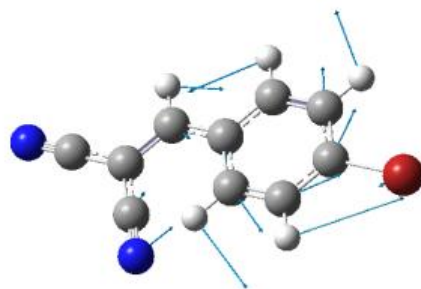


Figure III . 8.8 : A'' 257.88 cm⁻¹

Mouvement de déformation du cycle aromatique

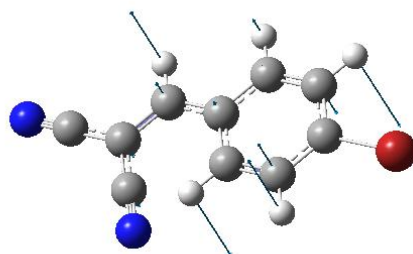


Figure III. 8.9 : A'' 316.89 cm⁻¹

Mode hors plan anti-symétrique des atomes C3 et C5

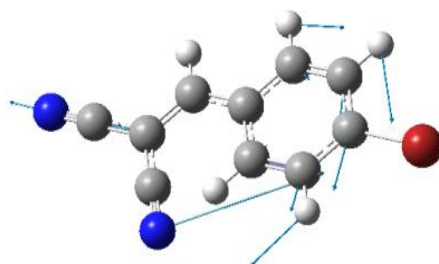


Figure III. 8.10 : A' 378.05 cm⁻¹

Mouvement dans le plan de C9-N1, C10-N2, déformation du cycle aromatique

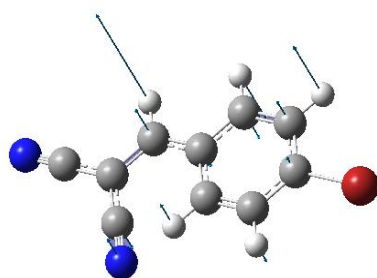


Figure III . 8.11 : A'' 426.19 cm⁻¹

Mouvement de cisaillement de C5–C6

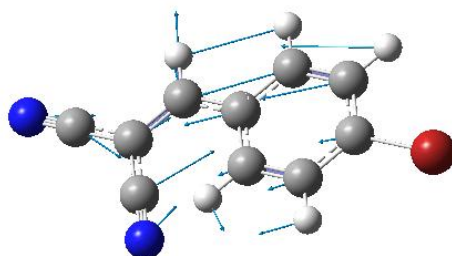


Figure III.8.12 : A' 436.91 cm⁻¹

Mouvement d'oscillation dans le plan par rapport à C1–C7

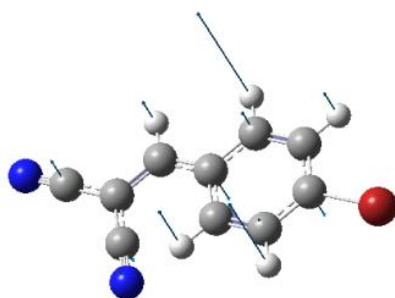


Figure III . 8.13 : A'' 499.71 cm⁻¹

Mouvement hors plan de pliement suivant l'axe C1-C4 du cycle aromatique

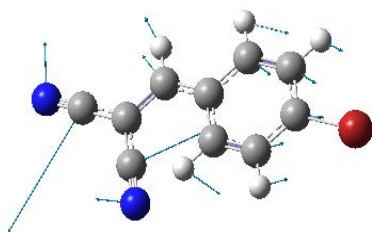


Figure III . 8.14 : A' 512.44 cm^{-1}

Mouvement de balancement anti-symétrique de C9, C10 dans le plan

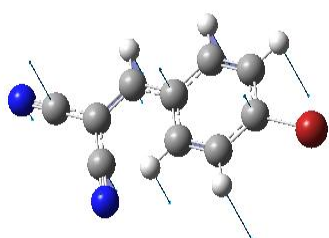


Figure III . 8.15 : A'' 570.37 cm^{-1}

Mouvement hors plan des C9-N1, C10-N2 et C_{ar}-H

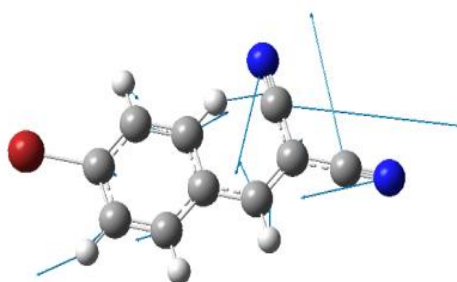


Figure III . 8.16: A' 636.23 cm^{-1}

Mouvement de scisaillement de C8-C9 et C8-C10 dans le plan.

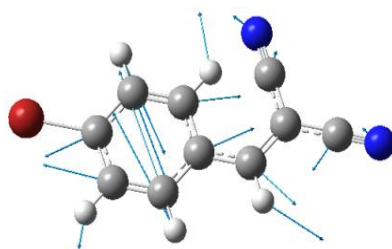


Figure III. 8.17 : A' 653.17 cm⁻¹

Mouvement de respiration du cycle aromatique suivant laxe C3-C6

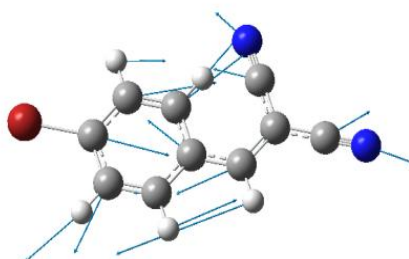


Figure III. 8.18 : A' 699.40cm⁻¹

Mouvement tangentiel de compression du cycle

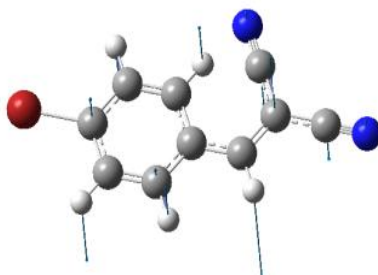


Figure III. 8.19 : A'' 773.30 cm⁻¹

Mouvement hors plan des liaisons C9-N1, C10-N2 et C_{ar}-H

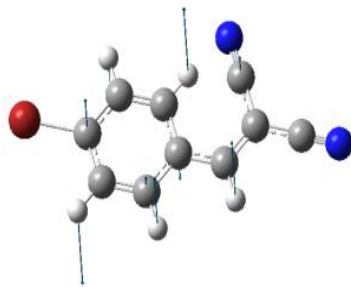


Figure III . 8.20 : A'' 779.69 cm⁻¹

Mouvement hors plan des Car-H : C2-H et C5-H

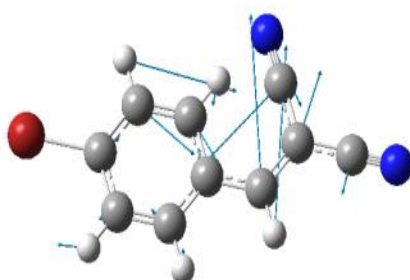


Figure III . 8.21 : A' 806.66 cm⁻¹

Mouvement de cisaillement des liaisons C8-C7, C8-C9 avec déformation du cycle aromatique

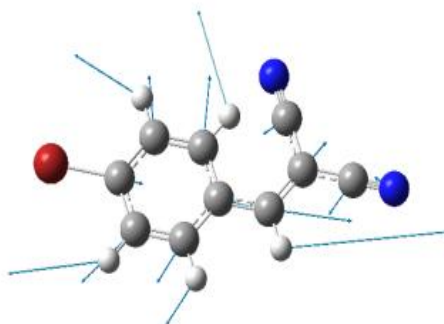


Figure III . 8.22 : A' 829.48 cm⁻¹

Mouvement de scissaillement dans le plan des liaisons C1-C7 ,C1-C6

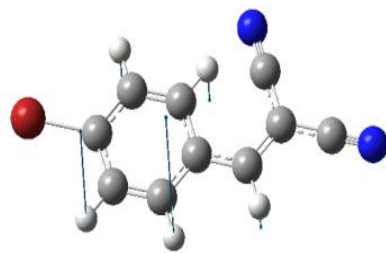


Figure III. 8.23 : A'' 858.32cm⁻¹

Mouvement déformation du cycle aromatique

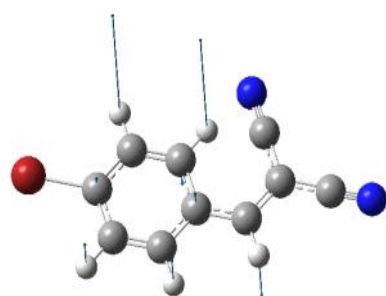


Figure III.8.24 : A'' 879.64cm⁻¹

Mouvement hors plan symétrique des atomes H2 et H3.

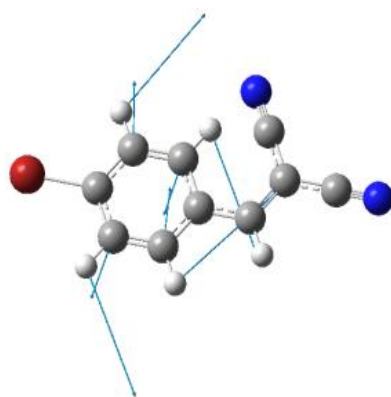


Figure III.8.25 : A' 938.58 cm⁻¹

Mouvement dan le plan des liaisons C3-H3 et C6-H6

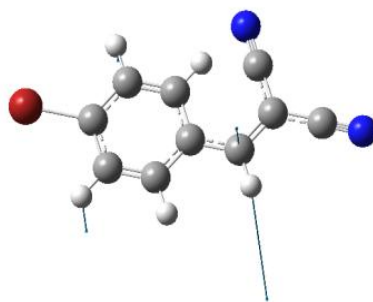


Figure III. 8.26 : A'' 996.98 cm⁻¹

Mouvement hors plan de H7

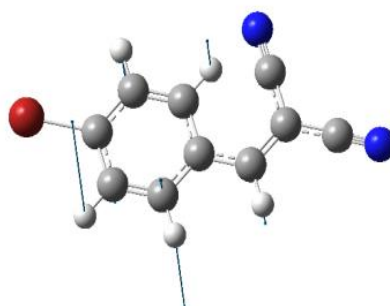


Figure III.8.27 : A'' 1021.57 cm⁻¹

Mouvement hors plan anti-symétrique de H5 et H6

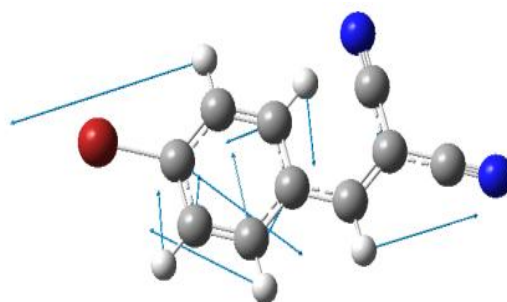


Figure III. 8.28 : A' 1033.09 cm⁻¹

Mouvement de scissaillement dans le plan du cycle des carbonnes C4 et C6 autour de C5

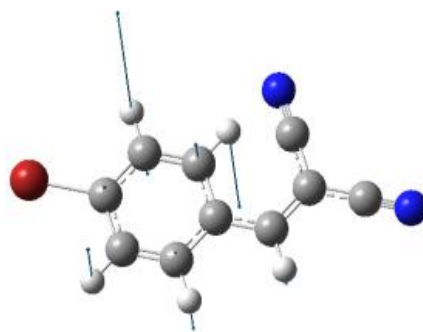
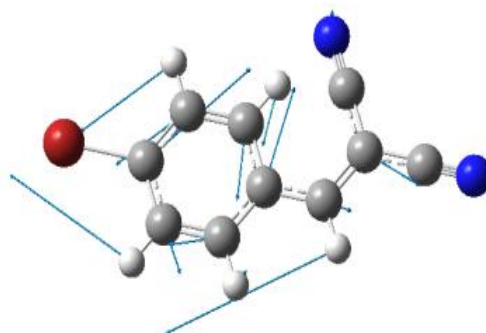


Figure III . 8.29 : A'' 1131.41 cm⁻¹
 Mouvement hors plan anti-symétrique de H2 et H3



FigureIII . 8.30: A' 1135.84 cm⁻¹
 Mouvement d'élongation des liaisons C1-C2 et C3-C4

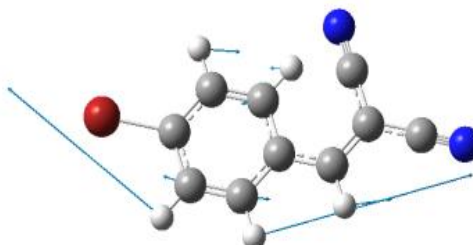
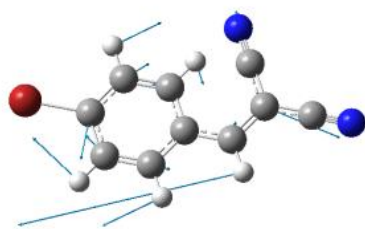
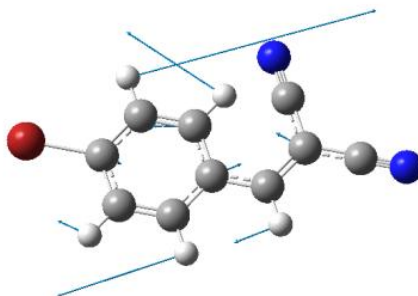


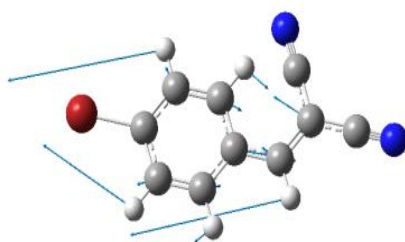
Figure III. 8.31 : A' 1182.24 cm⁻¹
 Mouvement de rotation anti-symétrique dans le plan des liaisons C5-H5 et C6-H6



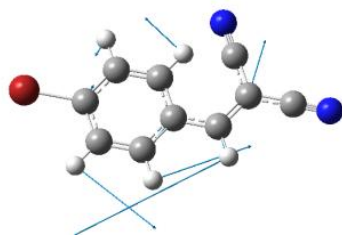
FigureIII . 8.32 : A' 1218.23 cm^{-1}
Mouvement de torsion dans le plan de la molécule



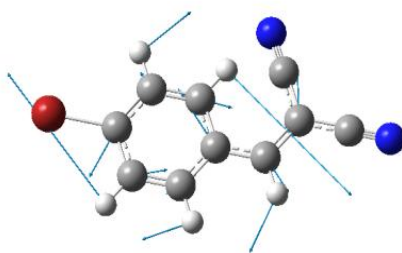
FigureIII . 8.33 : A' 1263.23 cm^{-1}
Mouvement tangentiel des liaisons Car-H



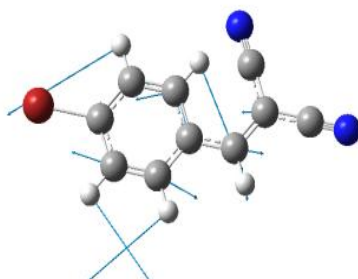
FigureIII .8.34 : A' 1334.52 cm^{-1}
Mouvement déformation de cycle aromatique



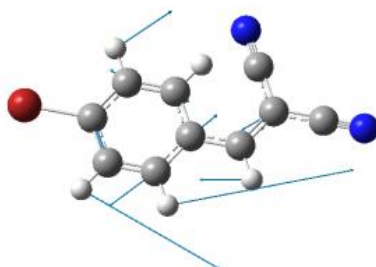
FigureIII . 8.35 :A' 1367.81 cm⁻¹
Mouvement de balancement des Car-H



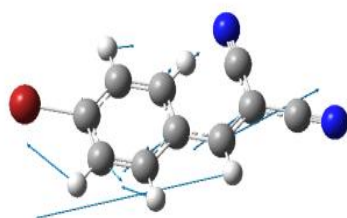
FigureIII . 8.36 :A' 1399.82 cm⁻¹
Mouvement de rotation dans le plan



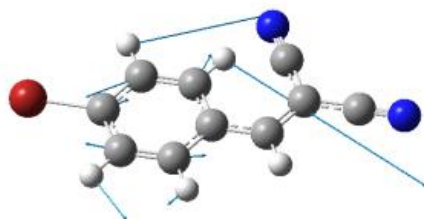
FigureIII. 8.37 : A' 1431.54 cm⁻¹
Mouvements d'élongation anti-symétrique des liaisons C2-C3 et C5-C6



FigureIII. 8.38 : A'1509.79 cm⁻¹
Mouvement tangentiel des liaisons Car-H



FigureIII. 8.39 : A' 1567.84 cm⁻¹
Mouvement de déformation de cycle aromatique



FigureIII. 8.40 : A' 1596.83 cm⁻¹
Mouvement de déformation du cycle aromatique

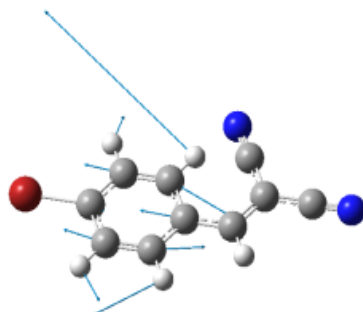
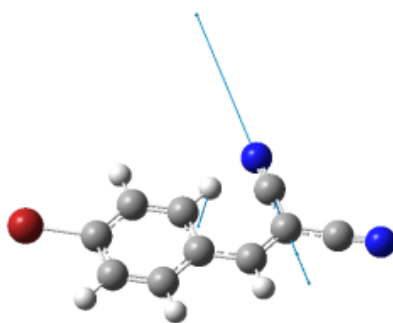


Figure III. 8.41 : A' 1620.34 cm⁻¹
Mouvement de balancement du cycle aromatique



FigureIII . 8.42: A' 2277.50 cm⁻¹
Mouvement d'élongation de la liaison C10-N2

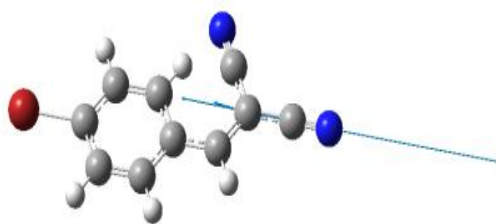
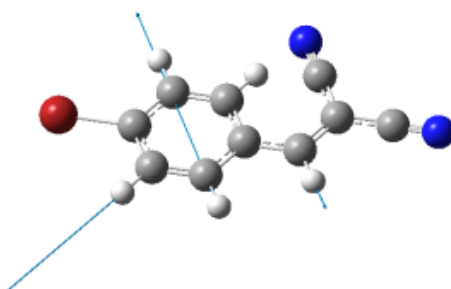
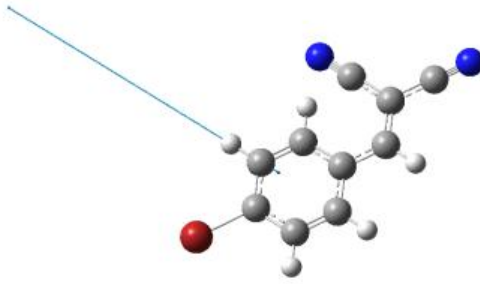


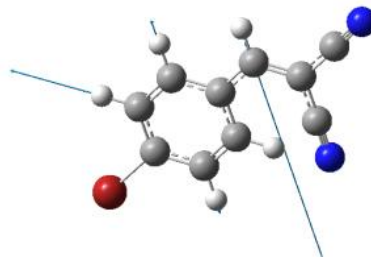
Figure III. 8.43 : A' 2293.26 cm⁻¹
Mouvement d'élongation de la liaison C9-N1



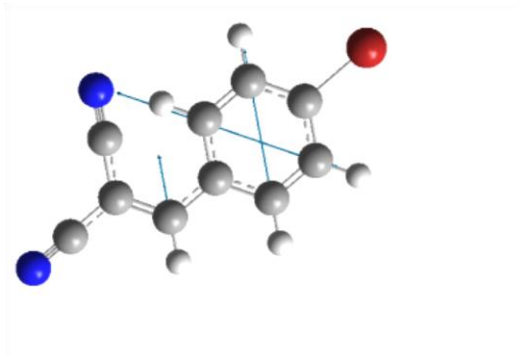
FigureIII. 8.44: A' 3093.68 cm⁻¹
Mouvement d'élongation des liaisons C-H



FigureIII . 8.45: A' 3122.88 cm⁻¹
Mouvement d'élongation de la liaison C3-H3



FigureIII. 8.46 :A' 3150.13 cm⁻¹
Mouvement d'élongation des liaisons C7-H5 et C6-H6



FigureIII. 8.47: A'3160.48 cm⁻¹
Mouvement d'élongation des liaisons C_{ar}-H

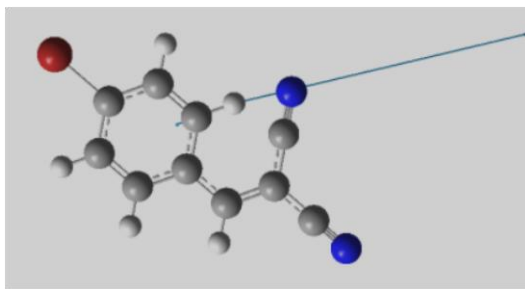


Figure III. 8.48: A' 3163.35 cm⁻¹
 Mouvement d'élongation de la liaison C2-H2

Figure III.11. Les modes de vibration les plus intenses :

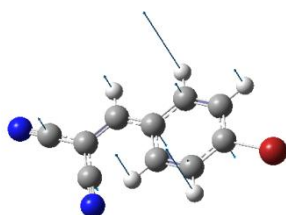


Figure III.6.13: A'' 499.71 cm⁻¹

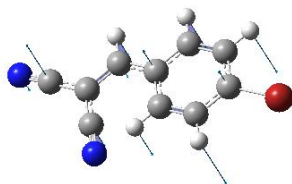


Figure III . 6.15 : A'' 570.37 cm⁻¹

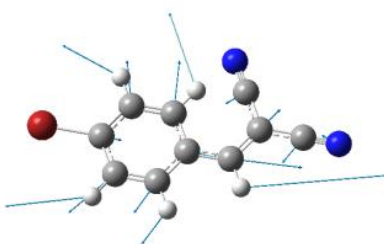


Figure III.6.22: A'' 829.48 cm⁻¹

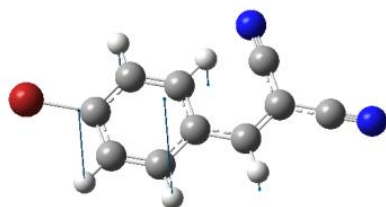


Figure III.6.23: A' 858.32 cm⁻¹

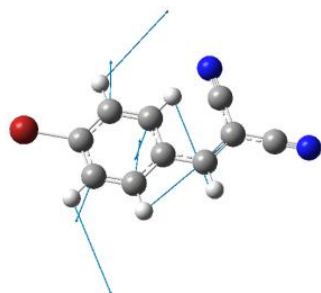


Figure III.6.25: A'' 938.58 cm⁻¹

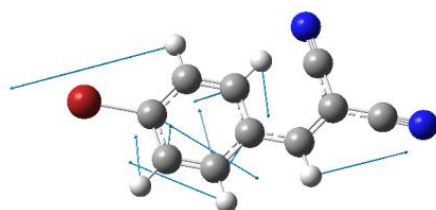


Figure III. 6.28 : A'' 1033.09cm⁻¹

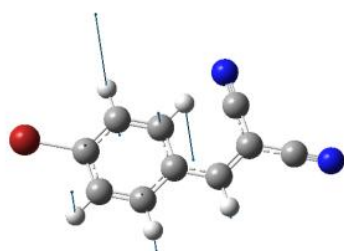


Figure III . 6.29 : A' 1131.41cm⁻¹

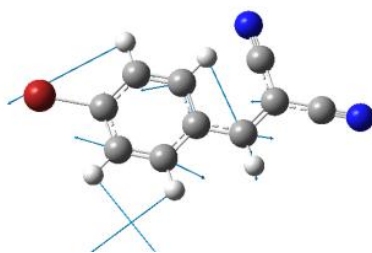


Figure III.6.37: A' 1431.54 cm^{-1}

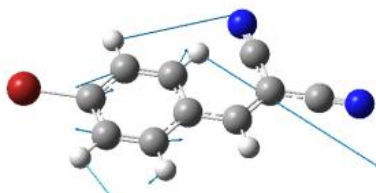


Figure III.6.40: A' 1596.83 cm^{-1}

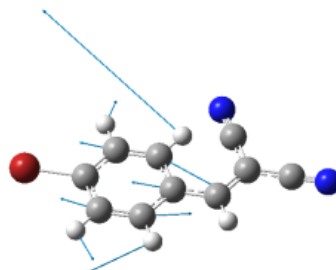


Figure III.6.41: A' 1620.34 cm^{-1}

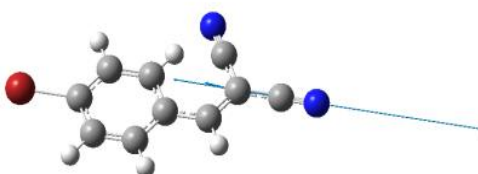


Figure III.6.43: A' 2293.26 cm^{-1}

III.6 Conclusion:

La comparaison des spectres Raman et Infrarouge observés aux spectres théoriques calculés par la DFT a permis d'attribuer la majorité des fréquences aux 48 modes de vibration de la molécule du 4-Bromo-Beta-dicyano-styrène. Les fréquences calculées sont, de manière générale, proches de celles données par l'expérience et l'écart ne dépasse pas une dizaine de cm^{-1} .

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est l'étude structurale et dynamique de la molécule du **4-Bromo- β -dicyano-styrène** appartenant à la famille du styrène. La structure du composé à l'état solide a été déterminée grâce aux méthodes de diffraction des rayons X sur monocristaux. En parallèle, nous avons fait aussi une optimisation de la conformation de la molécule en utilisant des calculs de mécanique quantique par les méthodes de la DFT. L'intérêt de ces calculs était alors de s'assurer de la précision des résultats trouvés théoriquement en les comparant aux résultats observés par la cristallographie. La détermination de la conformation moléculaire du **4-Bromo- β -dicyano-styrène** a été complétée par une étude des différents mouvements de la molécule. Les fréquences de tous les modes de vibrations possibles ont été relevés des spectres Raman ou infrarouge réalisées sur poudre. L'attribution des différents modes a été faite sur la base des spectres obtenus par les calculs théoriques de la DFT.

Détermination structurale du 4-Bromo- β - dicyano-styrène à température ambiante à partir de la diffraction des rayons X.

La détermination de la structure cristalline par diffraction des R.X du **4-Bromo- β -dicyano-styrène** a montré qu'il cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ du système triclinique avec $Z=1$.

L'interaction stérique au voisinage du cycle aromatique provoquée par le groupe cyano (CN) est moins importante que celle due à la conjugaison du système des électrons π . Ce résultat est traduit par la structure plane de la molécule avec toutes les liaisons simples C–C beaucoup plus courte que la valeur normale de 1.53 Å et un cycle légèrement quinoïdal. L'interaction stérique, entre le groupe CN et l'hydrogène le plus proche lié au cycle aromatique, est indiquée surtout par un écartement de l'angle de valence au niveau le l'atome C(α) égal à 131.3(2)°.

Bien que la molécule du composé **4-bromo- β -dicyano-styrène** est substituée sur ses extrémités par des groupements de même nature électronégative et produisent donc des effets inverses sur la conjugaison des électrons π ; il apparaît une forte interaction entre le cycle aromatique et la partie éthylénique et les groupements voisins –CN plus accepteurs que le brome. Cette interaction induit un déplacement de charge qui s'explique bien par la double liaison C(α)=C(β), égale à 1.344 (2) Å, plus longue que

d'habitude et les liaisons simples voisines C1– C(α) et C(β)–C, égales respectivement à 1.452(3) Å et 1.437(3) Å, et qui sont très courtes.

La structure cristalline du **4-bromo- β -dicyano-styrène** se caractérise aussi par un arrangement en dimère anti-ferroélectrique avec une distance entre les deux molécules inférieure à 4 Å. L'interaction dans chaque dimère est due au couplage électrostatique entre les moments dipolaires au quelle s'associe une autre interaction entre les électrons π des cycles aromatique appelée « starck » ou π - π . Chaque dimère est lié aux dimères proches voisins par des interactions de Van der waals du type C–H...N.

Calcul de la conformation moléculaire du 4-bromo- β -dicyano-styrène à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Des calculs de prédiction de la conformation théorique de la molécule **4-bromo- β -dicyano-styrène** basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311G^{**}. Tous ces calculs démarrent de la structure observée déjà par les R.X. Les résultats de ces calculs confirment la conformation plane de la molécule avec un bon accord sur les longueurs et les angles de liaisons.

Spectroscopie expérimentale IR et Raman et modes de vibrations normaux calculés à partir de la DFT.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique bien adaptée pour le calcul des modes de vibration et donne des résultats très proches de l'expérience. La combinaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) et les spectres expérimentaux (température ambiante) a permis l'attribution des différents modes de vibration de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.

Les calculs théoriques de spectroscopie IR et Raman ont permis l'identification des différents modes de vibration des mouvements de la molécule.

L'accord entre les valeurs des fréquences expérimentales IR et Raman et les résultats calculés pour les fréquences correspondantes de tous les modes normaux est de quelques cm^{-1} .

Références

1. Brian, P. W., Grove, J. F. & McGowan, J. C. (1946). *Nature* 158, 876.
2. McGowan, J. C., Brian, P. W. & Hemming, H. G. (1948). *Ann. Appl. Biol.* 35, 25.
3. Milhazes, N., Calheiros, R., Marques, M. P., Garrido, I., Cordiero, M. N., Rodrigues, C., Quinteira, S., Novais, C., Peixe, L. & Borges, F. (2006). *Bioorg. Med. Chem.* 14(12), 4078-88.
4. Pitzer, K. S. , Guttman, L. , Westrum, Jr, E. F. , (1946). *J. Am. Chem. Soc.* 68, 2209.
5. Carreira, L. A. , Towns, T. G. (1975). *J. Chem. Phys.* 63, 5283.
6. Carreira, L. A., Towns, T. G. (1977). *J. Mol. Struct.* 37(1), 85-92.
7. Hollas, J. M., Ridley, T. (1980). *Chem. Phys. Lett.* 75(1), 94-98.
8. Hollas, J. M., Musa, H., Ridley, T., Turner, P. H., Weisenberger, K. H., Fawcett, V., (1982). *J. Mol. Spectrosc.* 94, 437.
9. Caminati, W., Vogelsanger, B., Bauder, A. (1988). *J. Mol. Spectrosc.* 128, 384-398.
10. Cochran, J. C., Hagen, K., Paulen, G., Shen, Q., Tom, S., Traetteberg, M., Wells C. (1997). *J. Mol. Struct.* 413(4), 313.
11. Dominicano, A., Vaciago, A., Coulson, C., (1975). *Acta Cryst.*, B31, 221.
12. Tsuzuki, S., Tanabe, K., Ozawa, E., (1990). *J. Phys. Chem.*, 94, 6175.
13. Head-Gordon, M., Pople, J. P., (1993). *J. Phys. Chem.*, 97, 1147.
14. Hargitai, R., Szalay, P. G., Pongor, G., Fogarasi, G.,(1994). *J. Mol. Struct.* 304, 293.
15. Choi, C., Kertesz, M., (1997). *J. Phy. Chem. A*, 101, 3823-31.
16. Karpfen, A., Choi, C. H., Kertesz, M., (1997). *J. Phy. Chem. A*, 101, 7426-33.
17. Sancho-Garcia, J. C., Perez-Jimenez, A. J., (2002). *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 35, 1509-23.

18. Granadino-Roldan, J. M., Fernandez-Gomez, M., Navarro, A., Jayassouriya, U. A., Mosteo, R. G., Escribano, R. M., (2006). *J. Mol. Struct.*, 789, 118-27.
19. Bock, C. W., Trachtman, M., Gorge, P. J., (1985). *Chem. Phys.*, 93, 431.
20. Hamdellou, L., (2007). Thèse de Doctorat d'état, Université Mentouri de Constantine.
21. Gueffef, A., (2014). Mémoire de Magistère, Université de Constantine 1.
22. Brandon R. L. , Gardner P. D., (1957). *J. Org. Chem.*, 22, 1704.
23. Betteridge, P. W., Carruthers, J. R., Cooper, R. I., Prout, K. & Watkin, D. J. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 1487.
24. Watkin, D. J., Prout, C. K. & Pearce, L. J. (1996). CAMERON. Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, England.
25. Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C., Polidori, G. & Camalli, M. (1994). *J. Appl. Cryst.* 27, 435.
26. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.36.32 (release 02-08-2013 CrysAlis171.NET).
27. Prince, E. (1982). *Mathematical Techniques in Crystallography and Material Science*. New York: Springer-Verlag.
28. Hamdellou, L., Hernandez, O. & Meinel, J. (2006). *Acta Cryst.* C62, o557-o560.
29. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, B 136, 864 (1964).
30. W.J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 2657 (1969).
31. R. G. Parr, W. Yang, *The Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* Oxford University Press, (1989).
32. P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. A*, 136(3):B864-B871, 1964.
33. W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, 140(4):A1133-A1138, 1965.
34. R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer, Berlin (1990).
35. M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 76, 6062 (1979).

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

36. Gaussian 03, Revision B.04,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,
K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,
V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,
C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev,
A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala,
K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

36. A. A. Demidenko, A.A. Dunaev, S. N. Kolesnikova and I. A. Mironov : *Vysokochimist.*

*Veshchestva*1 : 103–109 (1991).

37. SPECTROSCOPIE RAMAN. Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne(2008).

Résumé

Beaucoup d'efforts ont été consacrés pour déterminer de manière précise, la conformation moléculaire et les propriétés physiques de molécules du styrène. En effet, la planéité de ces systèmes moléculaires et l'amplitude de la barrière interne à la rotation du fragment vinyle ont été un sujet de controverse permanent, il s'agit d'un problème crucial, car la forme de la fonction du potentiel de torsion reflète simultanément l'interaction des systèmes des électrons π qui favorise une conformation plane et l'encombrement stérique entre les atomes d'hydrogène du groupe vinyle et du groupe phényle qui favorise une conformation tordue des molécules. Dans le but de comprendre plus ce problème, nous avons étudié la structure et les modes de vibration moléculaires du **4-bromo- β -dicyano-styrène**.

La **structure cristalline** du **4-bromo- β -dicyano-styrène** a été par **diffraction des rayons X** sur monocristal. La molécule est **plane** et cristallise dans le groupe d'espace ***P-1***. A l'état solide, les molécules sont liées en **dimères anti-ferroélectriques** par des interactions **dipolaires** et du type **π - π** . Les **chaines de dimères** sont liées par interactions **C-H...N**. En parallèle, nous avons fait une optimisation de la conformation de la molécule en utilisant des calculs de mécanique quantique par **les méthodes de la DFT**. La conformation moléculaire du **4-Bromo- β -dicyano-styrène** a été complétée par une étude des différents mouvements de la molécule en utilisant **les spectroscopies Raman et infrarouge**. Les calculs de prédiction théoriques ont été réalisés en utilisant **la fonctionnelle B3LYP** et la **base 6-311G^{**}**. Ils confirment la conformation plane de la molécule. Les **modes de vibration fondamentaux** ont été attribués en comparant les **spectres Raman et infrarouge** expérimentaux aux spectres théoriques de **la DFT**.

ملخص

الستيران هو أصغر نظام يحتوي على مجموعة فينيل غير مشبعة مرتبطة مع حلقة بنزينية، وبالتالي فإنه يمكن اعتباره نموذجاً بسيطاً لفهم التفاعلات التي تعمل في مثل هذه الأنظمة. في العقود الأخيرة، كرست جهود كثيرة للحصول بشكل دقيق على البنية الجزيئية والخواص الفيزيائية لجزيئات تنتمي لعائلة الستيران. في الواقع، فإن استواء هذه الأنظمة الجزيئية وقوة الحاجز الداخلي لدوران مجموعة الفينيل حول الرابطة البسيطة التي تصله بالحلقة العطرية كانتا موضوع جدل دائم. سبب هذه المشكلة يرجع إلى شكل دالة الكمون لحاجز الدوران التي تعكس في نفس الوقت تأثير الأنظمة الإلكترونية π المساعدة للبنية المستوية و تأثير اعاقه الفراغ بين هيدروجينات مجموعة الفينيل وهيدروجينات حلقة البنزين. من أجل فهم أوسع لهذه المشكلة، قمنا في هذا العمل بإجراء دراسة بنيوية وحركية لجزيئة 4- برومو- β - ثنائي السيانو- ستيران (4-Bromo- β -dicyano-styrène).

في هذه الدراسة تم تحديد البنية البلورية لجزيئ 4-Bromo- β -dicyano-styrène بواسطة حيود الأشعة السينية على بلور وحيد. هذا الجزيء مستو ويتبلور في مجموعة الفضاء P-1. في الحالة الصلبة، ترتبط جزيئاته في شكل ثنائيات متوازية و متعاكسة الاتجاه المسافة بينهما أقل من 4 Å ويرجع ذلك الى التأثير الثنائي القطبي بين العزوم القطبية و التأثير π - π بين حلقتي البنزين. الثنائيات الجزيئية ترتبط بينها عبر التأثيرات C-H ... N من صنف فان دير فالز (Van der Waals). بموازاة ذلك، تمت دراسة البنية الجزيئية وطيف الذبذبات لجزيئ 4-Bromo- β -dicyano-styrène باستعمال حسابات طرق DFT جنباً إلى جنب مع مطيافية الأشعة تحت الحمراء / رامان. لقد تم حساب الهندسة الجزيئية المتوقعة في المستوى B3LYP مع استعمال القاعدة 6.311G**. الهندسة الأكثر احتمالاً هي أيضاً مستوية. ارفاق الذبذبات المشاهدة في تجارب الميطيافية بالاهتزازات الأساسية للجزيئ تم عن طريق مقارنة الأطياف التجريبية مع الأطياف المتوقعة حسابياً.

الكلمات المفتاحية: نظرية دالة الكثافة, الكيمياء الكوانتية, الأشعة تحت الحمراء

Abstract

Styrene is the smallest system containing an unsaturated vinyl group bound to an aromatic ring, thus it can be considered as a model for understanding the interactions acting in these systems. In the last decades, a lot of efforts was devoted to determinate very accurately the **molecular conformation** and physical properties of **styrene molecules**. In fact, the **planarity** of these molecular systems and the magnitude of the **internal barrier to rotation** of the vinyl moiety has been a permanent subject of **controversy**. It is a crucial problem because the shape of the torsional potential function reflects simultaneously **the interaction of the π electron systems** and the **steric hindrance** between the **hydrogens** of the **vinyl group** and those of the phenyl ring. With the intention to more understand this problem, **structural** and **dynamic** molecular of **4-bromo- β -dicyano-styrene** have been studied her.

The **crystal structure** of **4-bromo- β -dicyano-styrene** was determined by **X-rays diffraction** on a single crystal. The molecule **is planar** and crystallizes in the ***P-1*** space group. In the solid state, **anti-ferroelectric** molecules are linked into **dimers** through **dipolar** and **π - π** interactions. The translated dimers and linked *via* **C-H...N** interactions. In parallel, the molecular structure and vibrational spectrum of **4-bromo- β -dicyano-styrene** we have been also investigated by **DFT calculations** combined with **Infrared/Raman** spectroscopies. The molecular geometry have been optimized at **B3LYP** level with the **6.311G^{**}** base. The predicted conformation is **also planar**. **Vibrational assignements of the fundamental modes** have been corroborated by comparing **predicted** and **experimental spectra**.

Key Words: x-ray diffraction, functional theory of density, quantum chemistry, infrared rays.

Résumé

La **structure cristalline** du **4-bromo- β -dicyano-styrène** a été par **diffraction des rayons X** sur monocristal. La molécule est **plane** et cristallise dans le groupe d'espace ***P-1***. A l'état solide, les molécules sont liées en **dimères anti-ferroélectriques** par des interactions **dipolaires** et du type **π - π** . Les **chaines de dimères** sont liées par interactions **C-H...N**. En parallèle, nous avons fait une optimisation de la conformation de la molécule en utilisant des calculs de mécanique quantique par **les méthodes de la DFT**. La conformation moléculaire du **4-Bromo- β -dicyano-styrène** a été complétée par une étude des différents mouvements de la molécule en utilisant **les spectroscopies Raman et infrarouge**. Les calculs de prédiction théoriques ont été réalisés en utilisant **la fonctionnelle B3LYP** et la **base 6-311G^{**}**. Ils confirment la conformation plane de la molécule. **Les modes de vibration fondamentaux** ont été attribués en comparant les **spectres Raman et infrarouge** expérimentaux aux spectres théoriques de la DFT.

Mots clé : **4-bromo- β -dicyano-styrène, structure cristalline, diffraction des rayons X, les méthodes de la DFT, spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge, modes de vibration.**