

Crystal structure of 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde $C_{10}H_{12}O_4$ determined by X-ray diffraction and compared to molecular conformation calculated from quantum chemistry (DFT)

H. Bouraoui^{1,2} *, A. Boudjada¹, Y. Mechehoud³ M.Medjeni¹, J. Meinel⁴

E-Mail: lehazem@yahoo.fr

¹ *Laboratoire de Cristallographie, Université Mentouri, Constantine, Algérie.*

² *Univ. Ouargla, Fac. des Mathématiques et Sciences de la Matière, route de Ghardaia, Ouargla 30000, Algeria.*

³ *Laboratoire VAREN, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri-Constantine, 25000 Constantine, Algeria*

⁴ *Institut de chimie, université de Rennes 1, LCSIM UMR 6511, 35042 Rennes, France*

Keywords : *Diffraction RX, DFT, Crystal Structure.*

ABSTRACT

In this study, we present on the one hand the crystalline structure of 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde ($C_{10}H_{12}O_4$) from the x-rays' diffraction at ambient temperature and on the other hand the molecular conformation of this compound from the calculations of density functional theory (DFT). This compound crystallizes in the triclinic system, space group $P 1 21/n$ and $Z = 5$. The calculation's results of the quantum mechanics using the Gaussian03 program chain (DFT) with functional B3LYP and the basis set 6-311G (d) and 6-31G(d) led to try different conformations of symmetry C_1 with neighboring minimum formation energies. By taking into account the calculation's results of the functional B3LYP / 6-311G (d) compared to the experience we find a Good agreement with the differences are between $\pm 0.009^\circ$ for bond angles and $\pm 0.050 \text{ \AA}$ for bond lengths.

Keywords : *Diffraction RX, DFT, Crystal Structure.*

RESUME

Dans cette étude nous présentons d'une part la structure cristalline du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde ($C_{10}H_{12}O_4$) à partir de la diffraction des rayons X à température ambiante et d'autre part la conformation moléculaire de ce même composé à partir des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce composé cristallise dans le système triclinique avec le groupe spatial $P 1 21/n$ and $Z = 5$. L'empilement moléculaire se fait suivant le plus court axe cristallographique a . Les résultats de calcul de la mécanique quantique en utilisant la chaîne de programme Gaussian03 (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP et les bases 6-311G(d) et 6-31G(d) ont conduit à trois conformations moléculaires différentes de symétrie C_1 avec des énergies de formation minimales voisines. En prenant en compte les résultats de calcul de la fonctionnelle B3LYP /6-311 G(d) comparés à l'expérience on trouve un bon accord avec des écarts compris entre $\pm 0.009^\circ$ pour les angles de liaison et $\pm 0.050 \text{ \AA}$ pour les longueurs de liaison.

Keywords : *Diffraction RX, DFT, Crystal Structure.*

1. INTRODUCTION

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

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

substituant volumineux. Dans l'état cristallin et à partir des données sur l'assemblage des atomes entre eux, la partie cristallographique permet de fournir des informations plus importantes sur les positions atomiques dans la maille, les distances interatomiques, les angles, les angles de torsion, et les paramètres de déplacement atomiques.

Un des problèmes dans les cristaux moléculaires, est celui de la dynamique des protons, l'influence des rotateurs du groupement méthyle (CH₃) dans les transitions structurales, le problème de couplage et l'existence de l'effet tunnel. Dans notre cas le couplage n'existe pas du fait de la présence en position para des deux groupements méthyles dans le composé étudié 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde.

L'un des objectifs de notre travail est d'abord de déterminer la structure cristalline de la série des produits benzéniques qui est 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde.

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

2. Résultats et discussion

2.1. Détermination de la structure cristalline du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde à 293K par la diffraction des rayons X

2.1.1. Synthèse et la purification du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde

La synthèse et la purification du 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde, C₁₀H₁₂O₄, a été entreprise au laboratoire de l'Ecole de Chimie de l'université de Rennes 1.

La croissance de ces monocristaux en forme d'aiguilles se fait avec le méthanol (CH₃OH), Ces aiguilles font plusieurs mm de longueur et ont une section de quelques centièmes, la chromatographie, la spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et infra-rouge IR sont les techniques effectuées pour analyser le composé.

2.1.2. Collecte des intensités

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

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

Données cristallographiques

Formule chimique	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$
Masse molaire	196.20
Système cristallin	Monoclinic
Groupe d'espace	$P 1 2_1/n 1$
$a(\text{Å})$	4.0759(8)
$b(\text{Å})$	7.454(2)
$c(\text{Å})$	31.817(5)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	90.81
$\gamma(^{\circ})$	90
Z	5
$V(\text{Å}^3)$	966.5(4)
Taille du cristal (mm)	0.10x0.08x0.06
Densité calculée (mg m^{-3})	1.35
Nombre de réflexions pour la détermination de la maille	495
Forme du cristal	Aiguille
Couleur du cristal	Blanc
F(000)	416.000
$\mu \text{ mm}^{-1}$	0.104

Collecte des données

Radiation utilisée	Rayons X
Longueur d'onde MoK α (Å)	0.71073
Monochromateur	Cristal de graphite
Diffractomètre	X Calibur
Méthode de collection de données	CCD
Correction d'absorption	Multi-Scan (SADABS; Sheldrick, 1996)
Nombre de réflexions mesurées	4059
Nombre de réflexions indépendantes	2495
R_{int} %	0.0188
Θ_{min} (°)	3.4
Θ_{max} (°)	
h	31.9
k	-6 $\rightarrow h \rightarrow 4$
l	-11 $\rightarrow k \rightarrow 5$ -30 $\rightarrow l \rightarrow 46$

Données de l'affinement

Méthode de détermination de la structure	Méthodes directes
Affinement sur	F
Nombre de réflexions utilisées	1260
Nombre de paramètres affinés	127
Critère sur les réflexions utilisées	$I \geq 2 \sigma(I)$
Traitement des hydrogènes	Positions idéales en « riding »
Schéma de pondération utilisé	Polynôme de Chebychev avec 3 paramètres (32.0, -30.8, 23.5)
Facteur d'affinement R%	5.1
Facteur d'affinement pondéré Rw%	4.1
S	1.15
(Δ/σ) max	0.0077
$\Delta\rho_{max}$ (eÅ ⁻³)	0.48
$\Delta\rho_{min}$ (eÅ ⁻³)	-0.24

Résolution de la structure	SIR92(Cascarano et al. 1996)
Affinement de la structure	CRYSTALS (Betteridge&al.,2001)
Représentation graphique	CAMERON (Watkin& al. 1996)[2]

Table 1: Les données expérimentales pour la détermination de la structure cristalline du
2.4.5-trimethoxybenzaldehyde à température ambiante

Les données expérimentales se rapportant au cristal ainsi que la collecte des données des intensités relatives aux facteurs de structure observés et les paramètres utilisés dans l'affinement sont résumées dans le (Table 1).

2.1.3. Détermination et affinement de la structure

La résolution de la structure de 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde a été faite par les méthodes directes grâce à la chaîne de programmes WINGX [3], SIR92 (Cascarano et al. 1996) [4].

Les affinements de la structure ont été faits avec les méthodes de moindres carrés à matrice carrée et ont été exécutés avec le programme CRYSTALS [5] et ont porté sur 127 paramètres. Ces derniers correspondent à 14 atomes (carbones, oxygènes), chacun avec 3 coordonnées puis 6 termes de déplacement atomique et un facteur d'échelle. Après affinement du facteur d'échelle, plusieurs cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacements atomiques isotropes, des 14 atomes de l'unité asymétrique sans les atomes d'hydrogènes, ont été entrepris et suivis d'autres cycles d'affinement des positions atomiques et des paramètres de déplacements atomiques anisotropes.

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

Le dernier cycle d'affinement des 14 paramètres de l'unité asymétrique (sans tenir compte des paramètres des déplacements isotropes des atomes d'hydrogènes et de leur positions atomiques) et de l'extinction secondaire Larson (1970) [6] avec 1260 réflexions ayant des intensités $I > 2\sigma(I)$ a conduit aux facteurs de reliabilité pondérés et non pondérés suivant: $R_w = 4.1\%$, $R = 5.1\%$.

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

2.1.4. Description et discussion de la structure cristalline

La conformation moléculaire moyenne de symétrie $P1\ 2_1/n$ de 2.4.5-trimethoxybenzaldehyde obtenue à partir de la diffraction des rayons X à 293 K est représentée sur les (Figure 1 et 2) qui illustrent respectivement les longueurs de liaison et les angles de valence où chacun des groupements méthyle présente une liaison C-H éclipsée dans le plan du cycle aromatique. Chaque groupement méthyle de la molécule présente une liaison C-H presque éclipsée dans le plan moyen du cycle aromatique avec des angles de torsion $C2-O2-C8-H83 = 179^\circ$, $C4-O3-C9-H91 = 177.5^\circ$ et $C5-O4-C10-H103 = 176.2^\circ$. Les méthyles mitoyens ont chacun une liaison C-H éclipsée dans le plan moyen de la molécule tout en pointant l'une par rapport à l'autre. Quant au troisième méthyle ainsi que l'hydroxyde OH ils ont chacun une liaison contenue dans le plan moyen de la molécule et orientée l'une vers l'autre. Les angles exocycliques $Car-O-Cm$ (méthyle) sont tous équivalents et égaux à une valeur moyenne de 118° . Une différence significative de 2° est trouvée pour les angles exocycliques $Car-Car-O$ des deux méthyles mitoyens.

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

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

Les valeurs moyennes des longueurs de liaison O-Cme et C-O [$O-Cme = 1.43 \text{ \AA}$, $Car-O = 1.36 \text{ \AA}$]. ces valeurs correspondent aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature (Table 2 et Table 3).

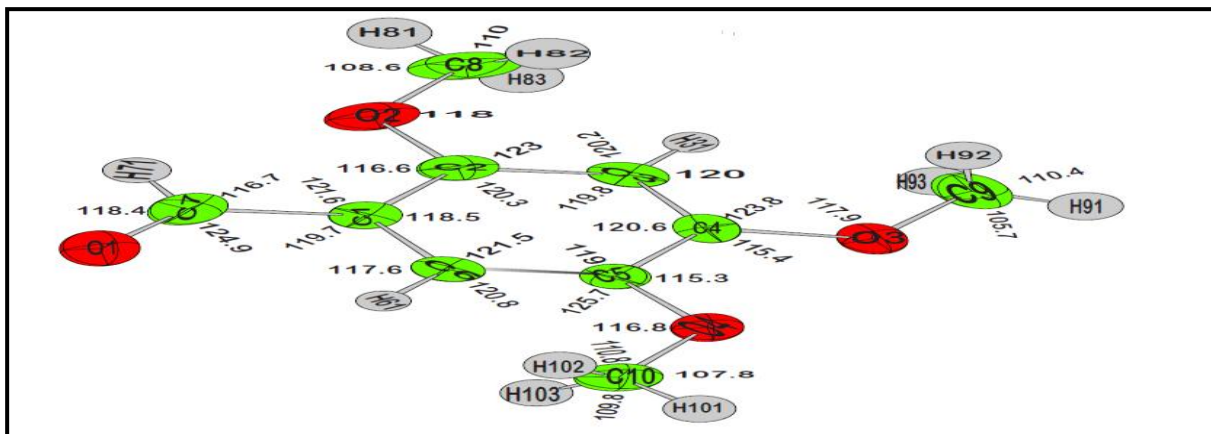


Fig.1. Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité représentant les angles de liaison (°)

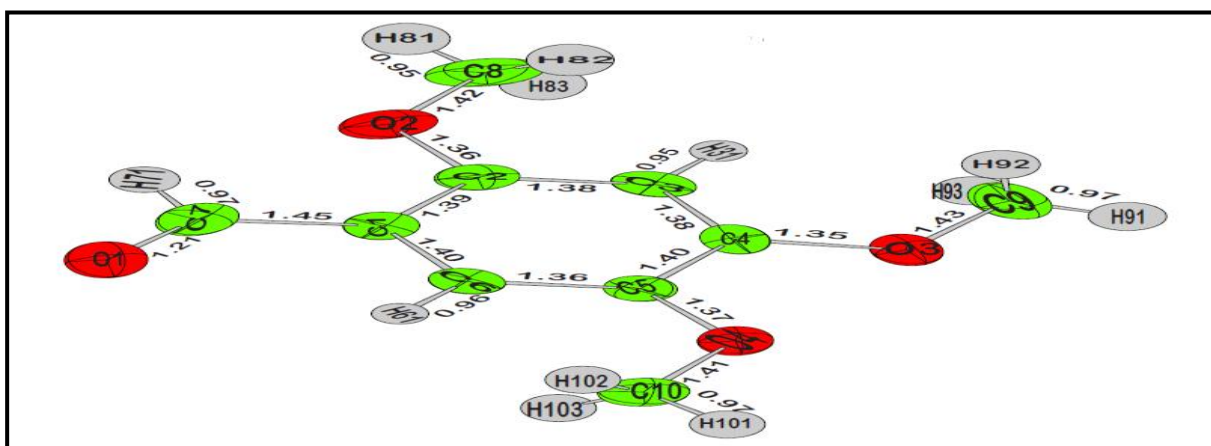


Fig.2. Conformation moléculaire à 293K avec des ellipsoïdes de déplacement à 50% de probabilité donnant les longueurs de la liaison intramoléculaire (Å)

Nous avons calculé par affinement des moindres carrés le meilleur plan moyen passant à travers tous les atomes, les atomes d'hydrogène non compris, avec le sous-programme MOLAX de CRYSTALS[5]. L'angle entre la normale à ce plan moléculaire est de **150.17°** par rapport à l'axe *a*, **64.57°** par rapport à l'axe *b* et **103.81°** par rapport à l'axe *c*.

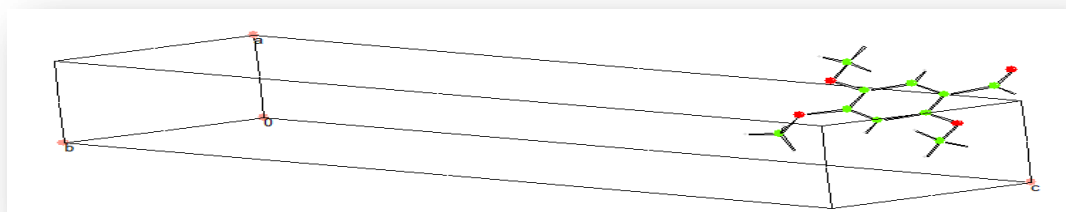


Fig.3. Vue de molécules suivant les directions : [001], [010], [100].

L'empilement des molécules se fait parallèlement entre elles suivant le plus court axe cristallographique a donc suivant la direction [100] (Figure 4).

L'empilement moléculaire de l'unité asymétrique suivant les directions cristallographique a, b et c fait apparaître l'alternance de ces couches suivant les axes b et c . L'alternance des centres de gravité des cycles aromatiques suivant la direction [100] se fait avec zig zag selon l'axe cristallographique c avec des angles $Cg-Cg-Cg = 115.34^\circ$ ce qui montre bien l'empilement antiferroélectrique des molécules du 2.4.5-triméthoxybenzaldehyde (Figure 4).

Une autre vue de l'empilement des molécules de l'unité asymétrique (figure 5) fait apparaître l'alternance de ces couches suivant les axes b et c . L'alternance des centres de gravité des cycles aromatiques suivant la direction [100] se fait avec zig zag selon l'axe cristallographique b avec des angles $Cg-Cg-Cg = 50^\circ$ formant des colonnes qui se propagent selon la direction de cet axe montre bien l'empilement antiferroélectrique des molécules.

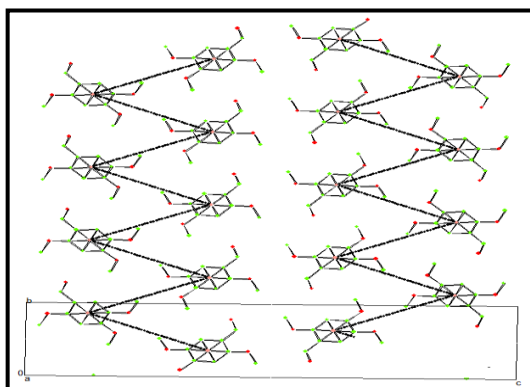


Fig.4. Empilement moléculaire, suivant l'axe a . avec $Cg-Cg-Cg = 115.34^\circ$.

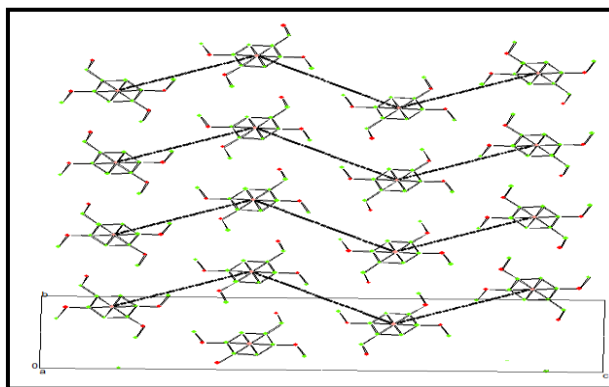


Fig5. Empilement moléculaire, suivant l'axe a . avec $Cg-Cg-Cg = 50^\circ$.

Dans la Figure 6 est montré que l'arrangement des molécules sont à l'aplomb les uns par rapport aux autres avec un empilement moléculaire de type $\pi-\pi$ (centroïde-centroïde) suivant la direction [010]. Les centres de gravité Cg de chacun des cycles benzéniques le long de l'axe b sont distants de 4.04 \AA signifie que les interactions de type $\pi-\pi$ ont une contribution significative dans la cohésion du cristal.

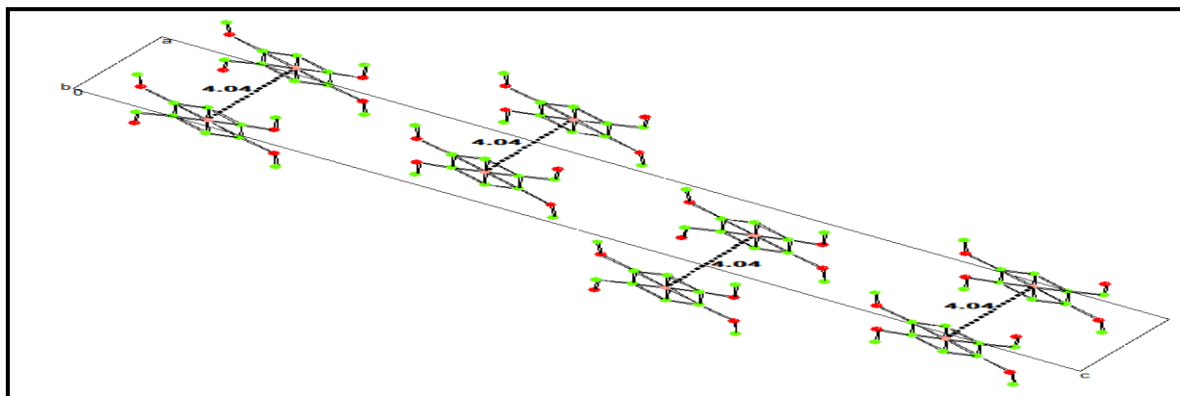


Fig.6.Diagramme de l'empilement moléculaire suivant la direction [010] montrant les interactions de type π - π (centroïde-centroïde) = 4.04 Å

Le plus petit contact entre l'atome d'oxygène du groupement methoxy et les atomes de carbone du cycle aromatiques, noté [O...Car=3.646 Å], correspond à [O2...C1=3.646 Å], (Figure 7), est supérieur à 3.20 Å, somme des rayons de van der waal's. Donc le groupement methoxy par l'intermédiaire de son atome d'oxygène O2 est proche voisin de carbone aromatique C1.

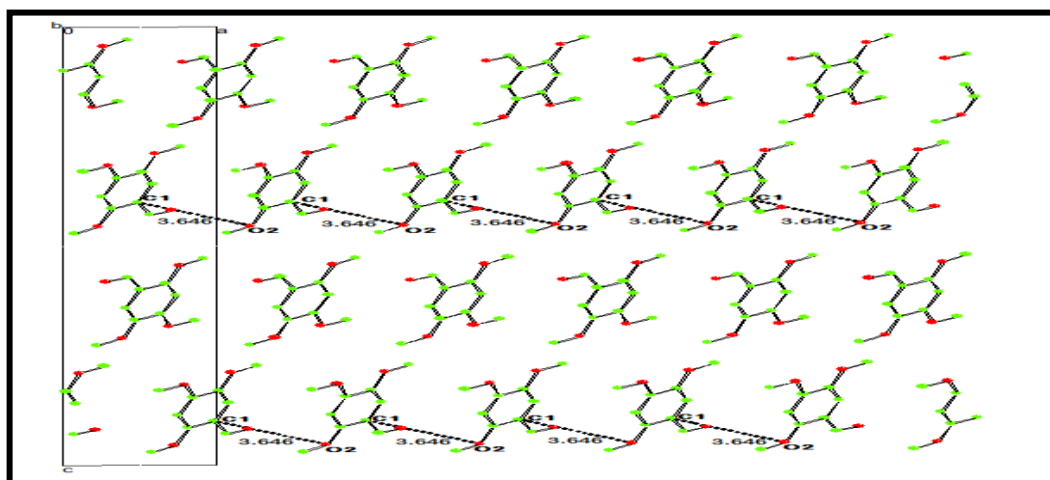


Fig.7.: Empilement moléculaire suivant la direction [010] avec les plus courtes distances de contact O...Car=3.646 Å comparée à la distance de van der Waals (vdW) [3.20 Å vdW]

L'interaction de type $C_m...C_m$ joue un rôle important dans l'empilement cristallin avec la plus courte distance de contacte ($C_m...C_m=3.391$ Å) comparée à la distance de van der Waal's (vdW)[3,55Å vdW] (Figure 8).

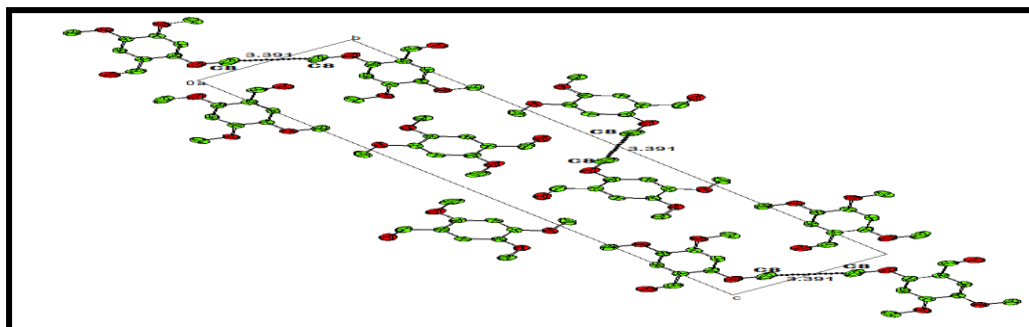


Fig.8. Empilement moléculaire suivant la direction [100] avec les plus courtes distances de contact $C_m \dots C_m = 3.391 \text{ \AA}$ comparée à la distance de van der Waal's (vdW) [3,55 \AA vdW]

Dans la figure 9, sont imagées les plus courtes distances de contact le long de l'axe a entre les atomes d'hydrogène du groupement méthyle et les atomes d'oxygène O3, notées [$C_m - H101 \dots O3 = 2.57 \text{ \AA}$] comparée à la distance de van der Waals (vdW) [2.60 \AA (vdW)], ce qui signifie que les liaisons d'hydrogène ont aussi une contribution significative dans la cohésion du cristal.

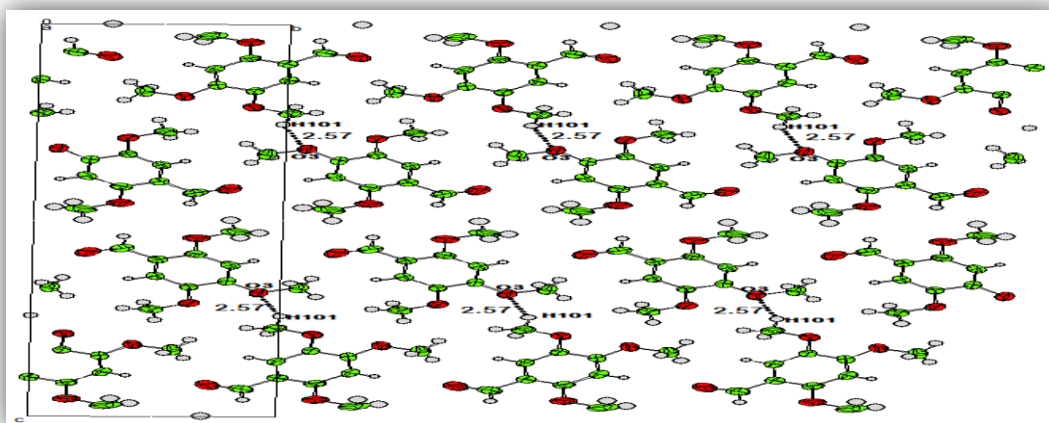


Fig.9. Diagramme de l'empilement moléculaire suivant la direction [100] montrant la plus courte distance de contact $H101 \dots O3 = 2.57 \text{ \AA}$ [2.60 \AA (vdW)]

L'empilement moléculaire 2,4,5-triméthoxybenzaldehyde dans le cristal suivant la direction [100] montre les plus courtes distances de contact $C_m \dots O$ des carbones méthyles avec l'oxygène comprises entre **3.31 et 3.93 \AA** où la somme des rayons de van der Waals de ces rayons est (**3.20 \AA**). Ces distances supérieures à 3.20 \AA sont probablement dues aux répulsions entre électrons libres. La taille d'un atome dépend de la façon dont il est "comprimé" par des forces extérieures. L'explication de ce phénomène est la "réduction" de la taille de l'atome due au déplacement de la densité électronique vers les atomes d'oxygène les plus électro-négatifs.

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

L'analyse des paramètres de déplacement anisotropes (Table 3) montre une agitation thermique plus importante selon les axes de l'ellipsoïde U_{11} et U_{23} pour l'atome d'oxygène qui sont respectivement de **0.1356(19) \AA^2** et **0.0120(9) \AA^2** . Les facteurs de déplacement les plus importants pour les atomes d'oxygène sont selon l'axe de l'ellipsoïde U_{11} avec des paramètres **0.0995(15) \AA^2** , **0.0649(11) \AA^2** et **0.0724(11) \AA^2** pour O2, O3, O4 respectivement. Il est intéressant de noter que les atomes de carbone méthyle C8 et O2, présentent les agitations les plus importantes dans la même direction de l'ellipsoïde U_{22} avec des valeurs respectives de **0.127(5) \AA^2** et **0.094(2) \AA^2** .

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

Table 2: Coordonnées atomiques et fractionnaires et paramètres de déplacements atomiques du 2,4,5-triméthoxybenzaldehyde à 293K

Atome	x	y	z	$U_{iso/equiv}$	Occupation
O1	1.2166(6)	-0.2800(3)	0.91893(6)	0.0831	1.0000
O2	0.7307(5)	0.1558(2)	0.95540(5)	0.0692	1.0000
O3	0.8025(4)	0.41288(19)	0.81665(5)	0.0502	1.0000

O4	1.1079(4)	0.1352(2)	0.78951(4)	0.0509	1.0000
C1	0.9909(6)	0.0024(3)	0.90057(6)	0.0430	1.0000
C2	0.8231(6)	0.1543(3)	0.91429(6)	0.0440	1.0000
C3	0.7568(5)	0.2940(3)	0.88679(6)	0.0416	1.0000
C4	0.8555(5)	0.2828(3)	0.84554(6)	0.0370	1.0000
C5	1.0227(5)	0.1309(3)	0.83111(6)	0.0362	1.0000
C6	1.0887(5)	-0.0053(3)	0.85852(6)	0.0395	1.0000
C7	1.0728(7)	-0.1440(4)	0.92891(7)	0.0628	1.0000
C8	0.5799(8)	0.3142(4)	0.97114(8)	0.0759	1.0000
C9	0.6367(6)	0.5720(3)	0.82971(9)	0.0585	1.0000
C10	1.2739(7)	-0.0172(3)	0.77371(7)	0.0552	1.0000
H31	0.6433	0.3975	0.8962	0.0499	1.0000
H61	1.2089	-0.1092	0.8497	0.0486	1.0000
H71	1.0069	-0.1305	0.9579	0.0747	1.0000
H81	0.5327	0.2964	1.0001	0.1140	1.0000
H82	0.7311	0.4156	0.9680	0.1141	1.0000
H83	0.3749	0.3370	0.9555	0.1139	1.0000
H91	0.6308	0.6497	0.8054	0.0911	1.0000
H92	0.7592	0.6272	0.8523	0.0912	1.0000

H93	0.4179	0.5446	0.8389	0.0908	1.0000
H101	1.3311	0.0077	0.7448	0.0853	1.0000
H102	1.4730	-0.0413	0.7901	0.0851	1.0000
H103	1.1297	-0.1230	0.7748	0.0857	1.0000

Table 3: déplacement anisotropes en (\AA^2) du 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde à 293K).

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

C10	0.0708(17)	0.0541(14)	0.0412(12)	0.0037(11)	0.0154(12)	0.0163(13)
-----	------------	------------	------------	------------	------------	------------

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

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

avec des angles de torsion $C2-O2-C8-H83 = 179.15^\circ$ et $C5-O4-C10-H103 = 179.87^\circ$.

Table 4: Energies minimales de formations obtenues à partir de la DFT

			6-31G	6-311G	LANL2DZ
Energie de formation (u.a.)	-689.133	-689.299	-688.929	-689.104	-689.038
Moment dipolaire (Debye)	3.79	3.83	4.17	4.14	4.36

La conformation du 2.4.5-methoxybenzaldehyde, proche de la symétrie C_1 obtenue à partir de la fonctionnelle B3LYP et le jeu de base 6-311G(d) correspond à l'énergie de formation la plus faible pour la conformation la plus stable (Table 4).

Nous observons que les longueurs de liaison calculés avec la méthode (B3LYP/6-1G(d)) sont similaires à celle trouvé par la B3LYP/ 6-311G(d), mais elles sont légèrement plus longues à celles trouvées expérimentalement. Même constatation observée dans les angles de valence.

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

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

Les plus courtes longueurs de liaison $C_{ar}-C_{ar}$ du cycle aromatique sont adjacentes à la liaison $C_{ar}-O$ et correspondent à $C_4-C_5 = 1.415\text{Å}$ pour la base 6-311G(d) et 1.417Å pour la base 6-31G(d) mais elles sont légèrement plus longues à celle trouvée expérimentalement ($1.402(3)\text{Å}$) (DRX) (Table 5)

Il y a un bon accord de **98.5%** dans le calcul des angles de liaison, à partir de la DFT avec les deux bases 6-31G(D) et 6-311G(D), par rapport à l'expérience (DRX) (Table 6).

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

Table 5: Longueurs de liaisons calculées à partir de la DFT comparées avec les résultats expérimentaux (DRX).

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

DISTANCE (Å)	expérience (DRX)	B3LYP 6-311G(D)	ACC %	B3LYP 6-31G(D)	ACC %
C1-C2	1.396(3)	1.407	0,7	1.409	0,9

C2-C3	1.385(3)	1.395	0,7	1.397	0,9
C3-C4	1.381(3)	1.394	1,0	1.397	1,1
C4-C5	1.402(3)	1.415	0,9	1.417	1,1
C5-C6	1.363(3)	1.384	1,6	1.387	1,8
C6-C1	1.403(3)	1.402	0	1.404	0,1
C1-C7	1.451(3)	1.473	1,5	1.473	1,5
C7-O1	1.216(3)	1.215	0	1.222	0,5
C7-H71	0.97	1.104	13,8	1.105	13,9
C2-O2	1.366(2)	1.361	0,3	1.363	0,1
O2-C8	1.426(3)	1.420	0,4	1.420	0,4
C8-H81	0.95	1.088	14,5	1.091	14,8
C8-H82	0.98	1.094	11,7	1.097	11,9
C8-H83	0.98	1.094	11,7	1.097	11,9
C3- H31	0.95	1.081	13,8	1.082	13,9
C4-O3	1.351(2)	1.359	0,6	1.361	0,8
O3-C9	1.430(3)	1.434	0,2	1.432	0,2
C9-H91	0.97	1.089	12,3	1.096	13,0
C9-H92	0.96	1.087	13,3	1.091	13,6
C9-H93	0.96	1.093	13,9	1.092	13,0
C5-O4	1.374(2)	1.368	0,3	1.370	0,2
O4-C10	1.418(3)	1.420	0,1	1.420	0,1

C10-H101	0.97	1.094	12,8	1.097	13,1
C10-H102	0.98	1.094	11,7	1.097	12,0
C10-H103	0.98	1.088	11,0	1.091	11,3
C6-H61	0.96	1.082	12,7	1.083	12,8
moyen			6,2		6,3

Table6: Angles de Valence (°) obtenue à partir de la DFT comparés avec les résultats expérimentaux DRX

ANGLE(°)	Expérience (DRX)	B3LYP 6-311G(d)	ACC%	B3LYP 6-31G(d)	ACC %
C1-C2-C3	120.32(18)	119.13	0,9	119.28	0,8
C2-C3-C4	119.88(19)	121.30	1,1	121.09	1,0
C3-C4-C5	120.64(19)	119.87	0,6	119.99	0,5
C4-C5-C6	118.99(17)	118.33	0,5	118.40	0,4
C5-C6-C1	121.59(18)	122.22	0,5	122.08	0,4
C6-C1-C2	118.58(19)	119.09	0,4	119.10	0,4
C6-C1-C7	119.7(2)	118.66	0,8	118.64	0,8
C2-C1-C7	121.66(19)	122.23	0,4	122.25	0,4
C1-C7-O1	124.9(2)	123.97	0,7	123.74	0,9

C1-C7-H71	116.7	115.63	0,9	115.64	0,9
O1-C7-H71	118.4	120.39	1,6	120.60	1,8
C1-C2-O2	116.68(19)	117.17	0,4	117.02	0,2
C3-C2-O2	123.00(19)	123.68	0,5	123.68	0,5
C2-O2-C8	118.0(2)	118.85	0,7	118.62	0,5
O2-C8-H81	108.6	105.70	2,6	105.77	2,6
O2-C8-H82	109.1	111.42	2,1	111.46	2,1
O2-C8-H83	109.5	111.42	1,7	111.46	1,7
C2-C3- H31	120.2	122.24	1,69	122.16	1,6
C4-C3- H31	120.0	116.44	2,96	116.73	2,7
C3-C4-O3	123.87(18)	115.68	6,6	115.65	6,6
C5-C4-O3	115.49(17)	124.35	7,6	124.26	7,5
C4-O3-C9	117.97(17)	120.00	1,7	119.78	1,5
O3-C9-H91	105.7	110.80	4,8	110.93	4,9
O3-C9-H92	109.2	111.50	2,1	111.66	2,2
O3-C9-H93	110.8	105.20	5,0	105.27	4,9
C4-C5-O4	115.30(18)	117.01	1,4	116.91	1,3
C6-C5-O4	125.71(18)	124.63	0,8	124.66	0,8
C5-O4-C10	116.83(17)	117.85	0,8	117.61	0,6
O4-C10-H101	107.8	111.37	3,3	111.55	3,4
O4-C10-H102	110.8	111.49	0,6	111.41	0,5

O4-C10-H103	109.9	105.80	3,7	105.84	3,6
C5-C6-H61	120.8	121.62	0,6	121.67	0,7
C1-C6-H61	117.6	116.14	1,2	116.22	1,1
H81-C8-H82	110.0	109.32	0,6	109.40	0,5
H81-C8-H83	109.5	109.37	0,1	109.30	0,1
H83-C8-H82	110.3	109.49	0,7	109.34	0,8
H91-C9-H92	110.4	109.60	0,7	109.32	0,9
H91-C9-H93	111.0	109.36	1,4	109.41	1,4
H93-C9-H92	109.6	110.26	0,6	110.14	0,4
H101-C10-H102	109.5	109.28	0,2	109.10	0,3
H101-C10-H103	109.8	109.41	0,3	109.41	0,3
H103-C10-H102	109.0	109.37	0,3	109.44	0,4
MOYEN			1,5		1,5

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

Table 7: Angles de torsion à partir de la DFT (B3LYP, 6-311G(d))

Angles de torsion	Expérience	B3LYP
		6-311(d)

C1 C2 C3 C4	0.32	-0.87
C2 C3 C4 C5	0.06	-0.42
C3 C4 C5 C6	0.51	1.52
C2 C1 C7O1	179.6	179.91
C2 C1 C7H71	0.61	-0.09
C6 C1 C7O1	2.03	-0.62
C6 C1 C7H71	177.7	179.36
C6 C1 C2O2	179.6	-179.69
C1 C2O2C8	175.6	179.50
C1 C2 C3 H31	179.7	179.11
C2 C3 C4 O3	179.7	-177.29
C3 C4 C5O4	179.9	-177.26
C2O2C8H81	61.5	62.19
C2O2C8H82	59.2	-60.43
C2O2C8H83	179	-179.15
C4O3C9H91	177.5	161.95
C4O3C9H92	62.1	-78.52
C4O3C9H93	58.7	43.85
C5O4C10H101	64	-61.11
C5O4C10H102	56.5	61.25
C5O4C10H103	176.2	-179.87

C3 C4 O3 C9	0.53	45.42
C4 C5O4C10	179.2	179.22
C2 C1 C6 H61	178.4	178.90

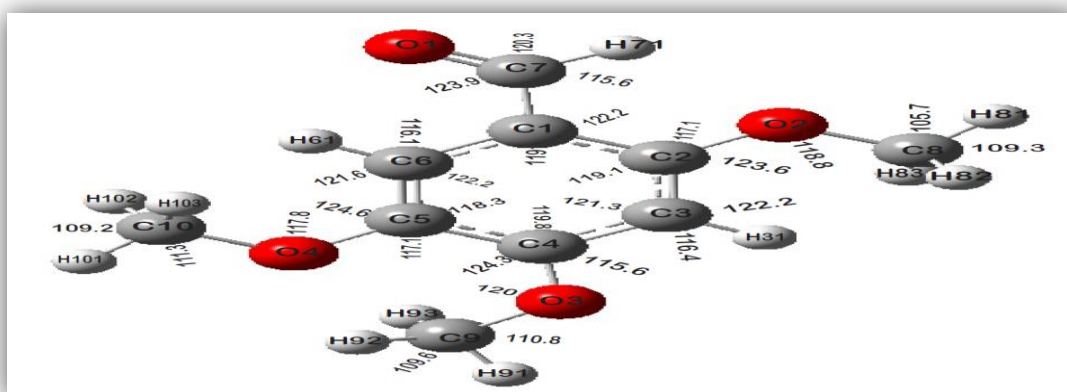


Fig.10.: Représentation de la conformation du 2,4,5-triméthoxybenzaldehyde de symétrie C_1 calculé par la DFT présentant les angles de valence (B3LYP/6-311G(d))

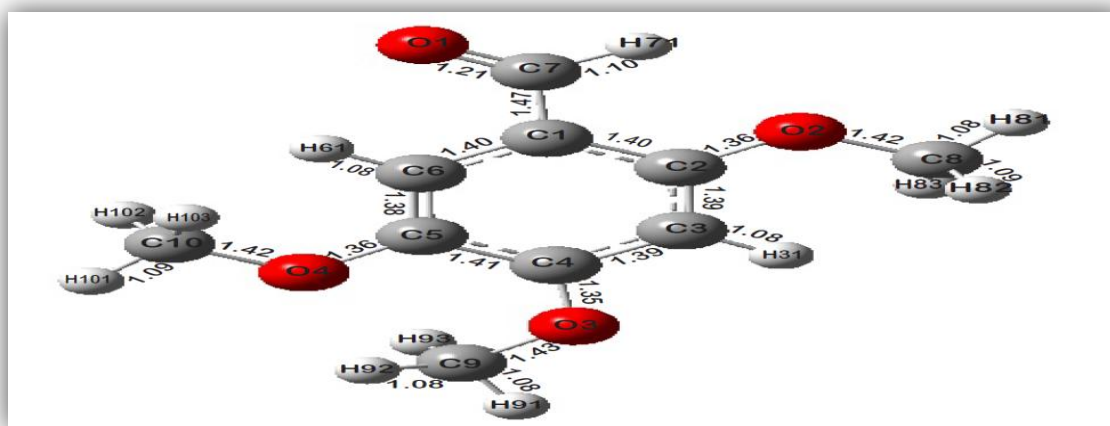


Fig.11. Représentation de la conformation du 2,4,5-triméthoxybenzaldehyde de symétrie C_1 calculé par la DFT donnant les longueurs de liaison (B3LYP/6-311G(d))

3. CONCLUSIONS

- le composé 2,4,5-triméthoxybenzaldehyde cristallise dans le groupe d'espace $P1\ 2_1/n$ avec cinq molécules par maille, L'affinement des positions atomiques conduit à $R = 5.1\%$ et $R_w = 4.1\%$.
- L'angle entre la normale au plan moléculaire est de 50.14° par rapport à l'axe a , 44.82° par rapport à l'axe b et 74.47° par rapport à l'axe c .
- L'empilement des molécules de ce composé, se fait suivant l'axe cristallographique le plus court a .
- L'alternance des centres de gravité des cycles aromatiques suivant la direction $[100]$ se fait avec zig zag selon l'axe cristallographique c avec des angles $Cg - Cg - Cg = 115.34^\circ$ ce qui montre bien l'empilement antiferroélectrique des molécules du 2,4,5-triméthoxybenzaldehyde.
- La cohésion du cristal est assurée par les forces d'interaction $C_m \dots C_m$ correspond à $C8 \dots C8 = 3.391 \text{ \AA}$ [3.55 \AA (vdW)] qui présentent les plus courtes distances de contact dans des couches différentes et dans l'empilement moléculaire.
- Il y a un bon accord de 98.5 % dans le calcul des angles de liaison, à partir de la DFT avec les deux bases 6-31G(D) et 6-311G(D), par rapport à l'expérience (DRX).
- Les légers écarts qui existent entre les valeurs expérimentales moyennes (DRX) et celles obtenues à partir de la mécanique quantique DFT peuvent être attribués aux interactions intermoléculaires qui déterminent la cohésion dans le cristal.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by the Laboratoire de Cristallographie Département de Physique, Université Mentouri-Constantine, Algeria. We would also like to thank Mr F. Saidi, Engineer at the Université Mentouri-Constantine, for assistance in collecting the intensity data on the Xcalibur X-ray diffractometer.

REFERENCES

- [1] Blessing R. H., ActaCryst. A51, 33 (1995).
- [2] Watkin D. J., Pearce L. J. & Prout C. K., CAMERON. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, (1996)
- [3] Furrugia L.J., J. App. Cryst. 32, 837 (1999)
- [4] Cascarano G., Altomare A., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A. G., Siliqi D., Burla M.C., Polidori G. et Camalli M., Acta Cryst. A52, C-79 (1996)
- [5] Watkin D. J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P. W., CRYSTALS Issue11. Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK (2003)
- [6] Larson A.C., 'Crystallographic Computing', Ahmed Ed., Munksgaard F. R., Copenhagen, 291 (1970)