

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre
Série

THESE

Présentée pour obtenir le titre de DOCTEUR EN SCIENCES
EN PHYSIQUE

Option
Cristallographie

Intitulée

*Conformation moléculaire, structure cristalline, spectroscopie
vibrationnelle du dibromomésitylène.
Conséquences des interactions intermoléculaires dans les
halogénomésitylènes cristallisés*

PAR
Soria ZEROUAL

Soutenue le : 15 / 12 / 2013

Devant le jury :

Président:	Miloud SEBAIS	Prof.	Université Constantine 1
Rapporteur:	Ali BOUDJADA	Prof.	Université Constantine 1
Co-Rapporteur:	Jean MEINNEL	Prof.	Université Rennes 1 France
Examineurs:	Touhami LANEZ	Prof.	Université d'El-Oued
	Omar KHALFALLAH	Prof.	Université Constantine 1
	Azzeddine CHELLOUCHE	M.C.A.	Université A. Mira-Bejaia

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique : Structure cristalline des benzènes polysubstitués et effet de la substitution sur la symétrie moléculaire.	7
Introduction	8
I.1 Benzène monosubstitué.....	9
I.2 Benzène disubstitué.....	10
I.3 Benzènes trisubstitués	12
I.4 Benzènes tétrasubstitués.....	12
I.5 Benzènes pentasubstitués	13
I.6 Benzènes hexasubstitués	13
I .6.1 Benzènes hexasubstitués avec un même substituant.....	13
I .6.2 Benzènes hexasubstitués avec différents substituants.....	15
Chapitre II : Aperçu sur les concepts théoriques et les techniques expérimentales utilisées	20
II.1 La diffusion neutronique.....	21
II.1.1 Les propriétés du neutron.....	21
II.1.2 Concepts théoriques	21
II.1.2.1 Définition des sections efficaces de diffusion	21
II.1.2.2 Diffusion inélastique des neutrons.....	22
II.1.2.3 Diffusion quasi élastique.....	25
II.1.3 Modèle de la particule isolée	26
II.2 Théorie des fonctionnelles de la densité (DFT).....	27
II.2.1 Principe des calculs DFT	27
II.2.2 Méthode de Kohn-Sham	28
II.2.3 Les principales méthodes de la DFT.....	29
II.3 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	31
II.3.1 Principe de la RMN.	31
II.3.1.1 Introduction.....	31

II.3.1.2 Principe	31
II.3.1.3 Interaction dipolaire	33
II.3.1.4 Phénomène de relaxation	33
II.3.1.5 Blindage et déblindage des protons	35
II.3.1.6 Déplacements chimiques	35
II.3.1.7 L'interaction dipolaire	37
II.3.1.8 L'interaction quadrupolaire	38
II.3.2 Techniques expérimentales	38
II.3.2.1 Séquence simple	39
II.3.2.2 Séquence CP-MAS	39
II.3.2.3 Séquence de saturation – récupération	41
II.4 Spectroscopie Raman et infrarouge (IR)	42
II. 4.1 La spectroscopie Raman	42
II.4.1.1 Principe	42
II.4.1.2 La polarisabilité	44
II.4.1.3 Dispositif expérimental	45
II.4.2 La spectroscopie Infrarouge	47
II.4.2.1 Principe	47
II.4.2.2 Dispositif expérimental	47

Chapitre III : Synthèse, spectroscopie de masse et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du DBM(10H) et DBM(10D)

III.1 Synthèse du dibromo-mésitylène (DBM) deutéré	50
III.2 Spectroscopie de masse du DBM deutéré et hydrogéné	50
III.3 Spectroscopie RMN liquide et solide du DBM (10H) et DBM(10D) : résultats expérimentaux	53
III.3.1 Spectres RMN liquide ^1H et ^{13}C du DBM (10H)	53
III.3.2 Spectres RMN ^2H et ^{13}C du liquide du DBM (10D)	55
III.3.3 Spectres RMN CP/MAS ^1H et ^{13}C du DBM	57
III.3.4 Attribution spectrale	59
III.3.5 Interprétation et discussion des résultats	61
III.4 Conclusion	62

Chapitre IV : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), structure cristalline, calcul DFT et calcul des interactions intermoléculaires du DBM.	63
IV. 1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du DBM	63
IV.2 Structure cristalline du dibromo-mésitylène (DBM) hydrogéné (étude antérieure)	67
IV.3 Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) du DBM hydrogéné et deutéré	71
IV.4 Calcul du potentiel intermoléculaire dans la phase monoclinique du DBM	74
IV.4.1 Introduction	74
IV.4.2 Description de la position relative des proches voisins autour d'une molécule témoin	77
IV.4. 3 Choix des coefficients d'interaction interatomiques en ($\exp^{-6}$) pour le calcul du potentiel de VdW du DBM	82
IV.4.4 L'énergie de VdW due à l'interaction de la molécule témoin 0M0 avec chacun de ses voisins	84
IV.4.5 L'énergie d'empilement dipolaire de la paire (0M0 + bm0) ou (0M0+ am0), énergie d'interaction entre des paires voisines	87
IV.4.6 Calcul de la part du potentiel gênant la rotation du Me ₂ , créé par son environnement moléculaire	88
IV.5 Conclusion	91
Chapitre V : Spectroscopie vibrationnelle et tunneling du dibromomésitylène hydrogéné et deutéré.	92
V.1 Spectroscopie vibrationnelle du DBM hydrogéné et deutéré	93
Introduction	93
V.1.1 Spectroscopie vibrationnelle du DBM hydrogéné	96
V.1.1.1 Spectres IR, Raman et INS du DBM hydrogéné	96
V.1.1.2 Modes internes du DBM (10H) calculés à partir de la DFT et attribution expérimentale	101
V.1.2 Effet isotopique dans le DBM (10H) et DBM (10D) : Spectres Raman et IR du DBM deutéré, calcul de DFT	119
V.2 Eclatement tunnel des groupes méthyle	125

V.2.1 Eclatement tunnel des groupements méthyle dans les dihalogéno-mésitylènes hydrogénés.....	127
V.2.2 Tunneling dans le dibromo-mésitylène hydrogéné	128
V.2.3 Etude de l'éclatement tunnel du CD ₃ dans le dibromomésitylène deutéré.....	133
V.2.4 Effet de la température sur le tunneling.....	136
V.2.5 Tunneling dans le dichloro-mésitylène hydrogéné.....	138
V.3 Conclusion	142

Chapitre VI : Interactions intermoléculaires dans les tri-halogénomésitylènes : tribromomésitylène (TBM), trichloromésitylène (TCM) et triiodomésitylène (TIM).....

144

Introduction	145
VI .1 Calcul de la conformation moléculaire moyenne.....	145
VI .2 Calcul du potentiel d'interaction	156
VI .2.1 Définition de l'espace d'interaction	156
VI .2.2 Paramètres utilisés dans le calcul du potentiel de Van der Waals	157
VI .2.3 Résultats et discussions	159
VI .2.4 Potentiel rotationnel moléculaire	165
VI .3 Conclusion	166

<i>Conclusion générale.....</i>	167
<i>Références.....</i>	172