

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



FACULTE DES SCIENCES
LABORATOIRE DE RECHERCHE
SUR LES MACROMOLECULES

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Polymères

Par

M^r Ottman BELAIDI

Sur le Thème

Etude conformationnelle des chaines de polymères acryliques linéaires et réticulées.

Soutenue publiquement en décembre 2013, devant le jury composé de :

Président	Pr. Said GHALEM	(Univ. Tlemcen)
Directeur de Thèse	Pr. Tewfik BOUCHAOUR	(Univ. Tlemcen)
Examineurs :	Pr. Abdelouahab ZANOUN	(ENSET Oran)
	Pr. Mohamed KOTBI	(Univ. Tlemcen)
	Dr. Ulrich MASCHKE	(UMET Lille 1)

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



FACULTE DES SCIENCES
LABORATOIRE DE RECHERCHE
SUR LES MACROMOLECULES

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Polymères

Par

M^r Ottman BELAIDI

Sur le Thème

Etude conformationnelle des chaines de polymères acryliques linéaires et réticulées.

Soutenue publiquement en décembre 2013, devant le jury composé de :

Président	Pr. Said GHALEM	(Univ. Tlemcen)
Directeur de Thèse	Pr. Tewfik BOUCHAOUR	(Univ. Tlemcen)
Examineurs :	Pr. Abdelouahab ZANOUN	(ENSET Oran)
	Pr. Mohamed KOTBI	(Univ. Tlemcen)
	Dr. Ulrich MASCHKE	(UMET Lille 1)

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents

A mes frères et à mes sœurs

A mes oncles et à mes tantes

A mes collègues de laboratoire

A mes amies

A tous ceux qui me sont chers

◦◦◦ REMERCIEMENTS ◦◦◦

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen) dirigé par Monsieur Benmouna mustapha Professeur à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadreur Professeur T. Bouchaoure de l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen pour m'avoir guidé durant mon travail avec une disponibilité permanente et m'avoir fait bénéficier de ses connaissances en physique.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur S. Ghalem Professeur à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à Monsieur M. Kotbi, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter de juger notre travail.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Monsieur A. Zanoun et à Monsieur U. Maschke, respectivement, Professeurs à l'ENSET d'Oran et Directeur de Recherche à l'UMET Lille 1, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner notre travail et de faire le déplacement à Tlemcen pour participer au jury.

Un remerciement très particulier à Mademoiselle S. Hammimed pour son aide très précieuse.

Introduction générale

Introduction générale :

L'étude des chaînes de polymères est très complexe et nécessite la présence d'un matériel expérimental et des machines de calculs modernes et très sophistiquées. Ces éléments ont fait que l'étude de ce type de matériaux est plus au moins lente et dans la majorité du temps incomplète. En moyenne, l'étude d'une protéine consomme une année du temps d'une équipe de chercheurs et reste à savoir si à la fin les résultats sont satisfaisants ou non.

Dans la présente étude, qui est consacrée à l'exploration du comportement des chaînes de polymères acryliques, nous avons combiné des méthodes théoriques et expérimentales tout en restant cernait par nos ressources. Nous trouvons le fait d'introduire ce travail par quelques notions de base indispensable pour bien mettre en évidence le développement effectué dans l'étude des conformations des molécules. Pour ce faire nous avons réparti l'évolution des idées en quatre chapitres.

Le premier chapitre expose clairement, sans excès, les définitions de base d'un polymère, les structures qu'il peut adopter selon les caractéristiques internes du matériau. Les forces qui assurent la cohésion au sein d'un matériau polymérique y sont aussi présentées. Un petit aperçu sur les notions de thermoplastiques et thermodurcissables est présenté pour clarifier le domaine d'application et les conditions d'utilisation de chaque type de polymère. L'avant dernière partie de ce chapitre est consacré aux notions de conformations et de configurations des molécules et macromolécules. A la fin de ce chapitre, une bonne partie est réservée aux domaines d'applications des matériaux à base d'acrylate et méthacrylates.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les techniques utilisées pour l'analyse des molécules géantes. Les techniques les plus utilisées et qui donnent le plus d'informations sont présentées. Toutefois, il est bien connu que ces méthodes l'une complète l'autre, donc elles sont toutes indispensables pour une analyse, plus ou moins, complète et méticuleuse.

Au cours de cette étude, on a utilisé la spectroscopie infrarouge et les méthodes de simulation de mécanique moléculaire, dynamique moléculaire et mécanique quantique pour explorer le comportement conformationnel des molécules acryliques. Ceci nous a amené à introduire les méthodes quantiques dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre constitue le cœur battant de ce travail de recherche, car on y présente tous les résultats théoriques et expérimentaux effectués pour comprendre le comportement des matériaux à base d'acrylate. On l'a divisé en six parties. La première partie est consacrée à

Introduction générale

l'étude de la validité de certaines fonctionnelles développées récemment pour la reproduction des spectres infrarouges du butyle acrylate et le butyle méthacrylate. Les quatre parties suivantes représentent l'étude vibrationnelle de trois composés acryliques et un photo-amorceur. Dans la dernière partie, on trouve la dynamique moléculaire des chaînes composées de plusieurs monomères acryliques.

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

1 Généralités sur les polymères :

1.1 Introduction :

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure. La connaissance de l'origine des propriétés mécaniques dont font preuve les polymères est indispensable, voire même nécessaire, pour prévoir le comportement mécanique et thermomécanique des produits finaux.

Il est clairement démontré et même évident que la structure de la macromolécule dépend étroitement de la molécule organique de base qui rentre dans sa construction ainsi que la méthode et les conditions de synthèse [1]. On est amené donc au cours de ce chapitre à donner une description à la fois brève et consistante de tout ce qui peut toucher l'aspect général de la description de cette classe de matériaux

Les macromolécules sont composées d'un ensemble moléculaire rassemblés en un grand nombre de motifs constitutifs et répétitifs, appelés unités monomères. Alors que les molécules organiques simples sont généralement constituées de quelques dizaines d'atomes comme les unités monomères. La cohésion de tels assemblages est due à l'existence de liaisons covalentes qui assurent un lien énergétiquement fort entre les atomes constitutifs de la macromolécule, ainsi qu'aux interactions de plus faible énergie qui s'établissent entre les différentes chaînes polymères formant un échantillon donné [2].

1.2 Type de polymères :

Tous les polymères synthétiques résultent de l'enchaînement de motifs répétitifs issus de la polymérisation de molécules monomères [3]. Dans le cas des polymères naturels et artificiels, on connaît mal le processus de génération des motifs monomères, mais le polymère qui en résulte présente un type unique d'arrangement [3-4].

En fonction de leur structure, les polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories. Des macromolécules dont la structure est dite linéaire ou monodimensionnelle. Dans ce type de structure les unités monomères sont liées, en moyenne, par deux liaisons covalentes. Dans la deuxième catégorie qui comporte des structures tridimensionnelles (figure 1), les unités monomères sont capables d'établir des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace. La densité de ces réseaux est d'autant plus grande que le nombre de

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

nœuds et leurs fonctionnalités moyennes sont élevées ; leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie [4-5].

1.3 Distribution des masses molaires et polymolécularité :

Dans tous les échantillons de polymère, la diversité de la taille moléculaire est dédiée exclusivement à l'aspect aléatoire du processus de polymérisation. Ainsi, tous les polymères qu'ils soient synthétique ou naturels ne sont pas définis par une masse molaire exacte mais seulement par une valeur moyenne. Qu'il s'agisse des polymérisations en chaîne ou par polycondensation, il s'offre, en effet, à l'espèce réactive, une multitude de possibilités de réactions d'où résulte la polymolécularité (souvent appelée improprement polydispersité) [6].

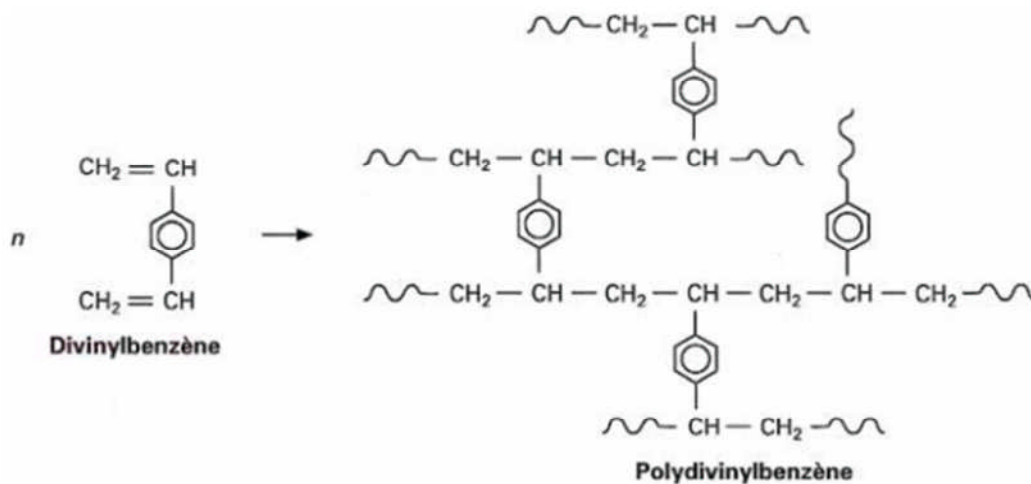


Figure 1.1 : Exemple d'une polymérisation conduisant à un réseau tridimensionnel à partir d'un monomère de fonctionnalité $f = 4$.

La distribution des masses molaires au sein d'un échantillon peut être décrite à l'aide d'une variété de valeurs moyennes, dont les principales sont la masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n et la masse molaire moyenne en masse \bar{M}_w [7-9].

Le degré de polymérisation (DP) représente le nombre d'unités monomères constitutives d'une chaîne polymère. Il se déduit donc aisément de la masse molaire par la relation $\text{DP} = M/m$ dans laquelle m est la masse molaire de l'unité monomère et M celle du polymère.

Il se déduit aussi des masses molaires moyennes : $\overline{\text{DP}}_n = \frac{\bar{M}_n}{m}$ est le degré de polymérisation moyen en nombre et $\overline{\text{DP}}_w = \frac{\bar{M}_w}{m}$ est le degré de polymérisation moyen en masse [7-9].

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

1.4 Interactions moléculaires et cohésion des systèmes macromoléculaires :

Les interactions moléculaires sont des forces qui interviennent entre les groupements moléculaires constitutifs de toute molécule indépendamment de sa masse molaire. Ces forces sont de faibles intensités. Dans le cas des composés macromoléculaires, ces forces se répètent autant de fois qu'il existe des motifs constitutifs de la macromolécule. Ainsi, l'énergie correspondant à la rupture de la totalité des forces qui lient deux chaînes macromoléculaires peut atteindre des valeurs très supérieures à celles de l'énergie d'une liaison covalente [10-11].

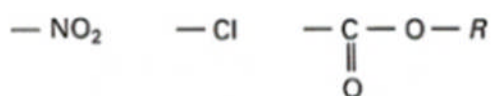
1.4.1 Différentes interactions :

1.4.1.1 Interactions de Van der Waals :

Elles résultent d'attractions inter-dipolaires et sont de trois types : force de Keesom, force de Debye et force de London. L'énergie de ces interactions intermoléculaires est toujours proportionnelle à r^{-6} , où r représentant la distance inter-dipolaire. Il en ressort que l'influence des distances inter-macromoléculaires, qui dépendent, entre autres, de l'arrangement des chaînes les unes par rapport aux autres, est prépondérante dans l'expression de l'énergie de rupture [10-13].

Forces de Keesom

Elles correspondent à l'interaction des molécules possédant chacune un moment dipolaire permanent. On rencontre les interactions de ce type dans les composés macromoléculaires possédants des groupements polaires tels que, par exemple :



L'intensité de ces forces dépend du moment dipolaire de chacun des groupements considérés et de la distance inter-dipolaire à la puissance (-6). L'énergie correspondant à la rupture de ces interactions varie de 8 à 15 kJ/mol [10-13].

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

Forces de Debye

Ce type de forces est dans son origine dû à l'interaction d'un dipôle permanent, porté par un groupement moléculaire, avec le dipôle qu'il induit sur un groupement voisin. Ces interactions, qui nécessitent la présence des groupements polaires, sont aussi appelées forces d'induction. L'énergie correspondant à ces interactions varie de 4 à 8 kJ/mol [10-13].

Forces de London

Ce type de forces, quant à lui, est dû à un dipôle résultant de la configuration électronique instantanée des différents groupements qui composent la molécule. Les interactions électrostatiques dipolaires correspondantes sont de faible intensité si on les compare aux interactions de Keesom et de Debye : 2 à 4 kJ/mol. Elles existent dans tous les systèmes macromoléculaires, mais n'interviennent d'une manière relativement importante que pour les macromolécules qui ne possèdent pas de groupements polaires, le polyéthylène et le polypropylène par exemple [10-13].

1.4.1.2 Liaisons hydrogène :

Ce sont, comme les précédentes, des interactions électrostatiques dipolaires. Elles se développent entre un dipôle formé par la liaison d'un atome d'hydrogène avec un atome fortement électronégatif (O N) et un groupement polaire comportant un atome fortement électronégatif (F, N, O). Ces liaisons sont plus énergétiques que les interactions de Van der Waals car elles font intervenir des moments dipolaires importants et surtout des distances inter-dipolaires faibles en raison de la petite taille des atomes mis en jeu, l'hydrogène en particulier. L'énergie de liaison peut dépasser 40 kJ / mol. On rencontre ces liaisons hydrogène dans la plupart des macromolécules d'origine biologique et l'on a copié la nature avec les polyamides pour lesquels on a cherché à créer une structure analogue à celle de la soie [10-13].

1.4.1.3 Interactions de type ionique :

De telles interactions peuvent se développer entre macromolécules chargées électriquement. La tendance que manifestent ces charges à s'agréger a été mise à profit pour synthétiser des matériaux qui présentent une cohésion élevée [10-13].

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

1.4.2 Relation entre interactions et cohésion :

On définit l'énergie cohésive molaire E d'un liquide comme l'énergie nécessaire à la rupture des interactions moléculaires entre toutes les molécules constitutives d'une mole. Donc on peut simplement et comme première approximation définir l'énergie cohésive comme étant la somme des interactions élémentaires qui se développent entre les groupements moléculaires réels [10-13].

Dans le cas des liquides de faible masse molaire, on peut facilement mesurer cette valeur par l'intermédiaire de l'enthalpie de vaporisation :

où ΔH_{vap} est l'enthalpie molaire de vaporisation,

$R = 8.32 \text{ j. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ est la constante molaire des gaz,

$T(\text{K})$ est la température absolue.

On utilise plus couramment, pour mesurer la cohésion, la densité de l'énergie cohésive

$D_c = \frac{E}{V_{25}}$, avec V_{25} est le volume molaire à 25°C.

Dans le cas des polymères, la mesure de l'enthalpie de vaporisation n'est pas possible car les interactions moléculaires correspondent, pour chaque macromolécule, à des énergies supérieures à celles des liaisons. La dégradation par rupture de ces liaisons se produit donc avant la vaporisation. Seules les méthodes dérivées de la thermodynamique des solutions macromoléculaires permettent une mesure précise de l'énergie cohésive [14-15]. On peut, toutefois, évaluer cette grandeur par l'intermédiaire du paramètre de solubilité δ , à partir des mesures de solubilité [13-14].

$$\delta = \left(\frac{E}{V_{25}}\right)^{1/2} = D_c^{1/2}$$

1.5 Les polymères thermoplastiques et thermodurcissables :

Supposons qu'un échantillon d'un polymère linéaire ou ramifié existe en tant que matériau solide à la température ambiante. En raison de l'augmentation de l'énergie thermique, la distance moyenne entre les chaînes moléculaires augmente au fur et à mesure que la température est augmentée. Il en résulte une augmentation de la mobilité moléculaire et une diminution des forces de liaisons secondaires ainsi que la rigidité macroscopique. Comme les

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

molécules s'écartent les unes des autres, les forces d'attraction intermoléculaires et le degré d'enchevêtrement diminue, entraînant une diminution de la raideur du matériau au niveau macroscopique. En fin, une température atteinte au cours de laquelle les molécules polymériques peuvent glisser librement les unes sur les autres, et le polymère en masse devient un polymère fondu. Typiquement, la fusion ne se produit pas à une valeur précise de température, mais plutôt sur une plage de température d'environ 15-20 ° C. Un polymère qui peut être fondu (c'est à dire un polymère linéaire ou ramifié) est appelé un polymère thermoplastique [16,17].

En revanche, un polymère réticulé ne peut être fondu. Bien que la distance moyenne entre les segments individuels du réseau moléculaire est en effet augmentée une fois la température est augmentée, les réticulations rendent le mouvement des molécules relativement liés entre les segments de la chaîne, et finalement limitent le mouvement du réseau moléculaire. Par conséquent, un polymère réticulé ne peut être fondu et peut supporter des forces de cisaillement même à des températures élevées [18].

Bien sûr, si on atteint des températures assez élevées, les liaisons covalentes qui forment les liaisons transversales ainsi que la chaîne principale du polymère sont brisées, la dégradation chimique se produit, et le polymère est détruit. Un polymère qui ne peut pas être fondu (à savoir, un polymère réticulé) est appelé un polymère thermodurcissable [19].

Trois conditions, plus ou moins, distinctes sont reconnues lors du processus de polymérisation d'un Polymère thermodurcissable. La résine de départ ou l'oligomère est généralement de faible viscosité, de faible poids moléculaire sous forme d'un fluide, contenant des molécules avec peut-être 2-10 unités de répétition. Sous cette forme, la résine thermodurcissable est dite à l'étape A. Comme le processus de polymérisation est amorcé (par l'introduction d'un catalyseur, par une augmentation de la température, ou les deux), la masse moléculaire et la viscosité augmentent rapidement. Si le processus de polymérisation est alors stoppé d'une certaine manière (en réduisant brusquement la température, par exemple), le procédé de polymérisation s'arrête (ou il est considérablement ralenti) et le polymère existera dans une étape intermédiaire. A ce stade, la résine peut être décrite comme un fluide très visqueux ou solide très visqueux et contient environ entre 100 - 1000 unités répétitives. Sous cette forme le polymère thermodurcissable est dit à l'étape B.

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

Enfin, si le procédé de polymérisation est autorisé à continuer jusqu'à ce que le poids moléculaire maximum soit atteint, le thermodurcissable est dit à l'étape C. C'est-à-dire, le polymère est entièrement polymérisé [20,21].

Beaucoup de colles thermodurcissables sont vendues à l'utilisateur sous forme d'une résine de type B qui est le plus souvent sous forme d'un film mince. L'adhésif de type B est livré à l'utilisateur et stocké (jusqu'à son utilisation) à de basses températures (disons, à des températures inférieures à -18°C ou 0°F). La réfrigération est nécessaire pour que la résine thermodurcissable ne polymérise pas au-delà du type B. L'utilisateur peut toujours permettre la polymérisation complète en permettant la formation de liaisons adhésives par l'augmentation de la température [18].

Les deux polymères thermoplastiques et thermodurcissables offrent des avantages et des inconvénients spécifiques. D'une manière générale, les thermoplastiques sont plus faciles à utiliser dans un environnement de production, car ils peuvent être fondu et refondu à plusieurs reprises. Les thermodurcissables sont moins faciles à utiliser, car ils doivent être stockés sous réfrigération et la mise en type C du polymère au cours du processus d'assemblage ou de fabrication. Cela implique souvent des procédés de polymérisation relativement complexes, longs et coûteux. D'autre part, de nombreux thermoplastiques sont facilement plastifiés par l'exposition à des solvants de faible poids moléculaire. La plastification se produit lorsque les molécules individuelles du solvant de faible poids moléculaire (par exemple, l'eau, le kérosène, l'essence, ou d'autres hydrocarbures) sont diffusées dans la structure moléculaire polymère [19-22].

Il est à noter Notez que la plastification est définie au niveau moléculaire. Les molécules d'eau diffusent entre les grandes molécules du polymère. La migration des petites molécules de solvant dans la structure du polymère provoque une augmentation de la distance moléculaire moyen, d'où le gonflement du polymère. Ce qui se traduit par une perte de la rigidité et la résistance du matériau [23].

En fait, les thermoplastiques entièrement polymérisés peuvent être complètement dissous dans un des solvants appropriés. Évidemment, considéré un thermoplastique pour une application comme porteur de structure demande des exigences vis-à-vis de l'environnement d'utilisation. Il faut noter que la température relativement basse de la transition vitreuse de nombreux thermoplastiques s'oppose à leur utilisation dans des applications structurelles impliquant des températures élevées [23-27]

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

Les thermodurcissables sont également sensibles à la plastification, en fait une légère réticulation peut permettre au caoutchouc réticulé de gonfler s'il est exposé à un bon solvant. Toutefois, un thermodurcissable polymérisé ne peut pas être complètement dissous, et les effets de plastification sont généralement moins prononcés dans le cas des thermoplastiques [27,28].

De toute évidence, les facteurs qui viennent d'être énumérés ont tendance à privilégier l'utilisation des résines thermodurcissables de ceux des thermoplastiques pour des applications dans des structures porteuses [25-27].

1.6 Les polymères semicristallins :

La structure moléculaire d'un polymère peut être amorphe ou semi-cristallin. La structure moléculaire d'un polymère amorphe est totalement aléatoire, c'est-à-dire les chaînes moléculaires sont orientées de façon aléatoire et enchevêtrée. En revanche, dans un polymère semi-cristallin, il y existe des régions du réseau moléculaire hautement ordonnées. Une représentation idéale d'une région du cristallin est illustrée dans la figure 2. Comme il est indiqué dans la région cristalline, le squelette principal de la chaîne moléculaire ondule en avant et en arrière de telle sorte qu'il y est une épaisseur. Cette épaisseur est généralement d'environ 100 Å. La région cristalline peut s'étendre sur une longueur allant de 1.000 jusqu'à 10.000 Å. Par conséquent, les zones cristallines sont généralement sous forme de plaque. Le haut degré d'ordre moléculaire dans le réseau cristallin engendre des forces de liaison secondaires plus élevées. A l'échelle macroscopique, pour un polymère typique, les matériaux semi-cristallins ont une plus grande résistance, rigidité et densité comparés aux matériaux amorphes [29-31].

Aucun polymère n'est complètement cristallin. Les zones cristallines sont entourées par des zones amorphes comme il est schématisé dans la figure 1.3.

1.7 Configuration et conformation moléculaires :

Les segments d'un polymère peuvent tourner autour des liaisons covalentes. Cette rotation est plus ou moins en continu, lorsque le polymère est dans un état liquide. Étant donné que ces molécules sont extrêmement longues (à l'échelle atomique), même une légère rotation provoque un changement dans la forme brute "globale" de la molécule. Deux termes sont utilisés pour décrire la géométrie d'une molécule : la conformation et la configuration.

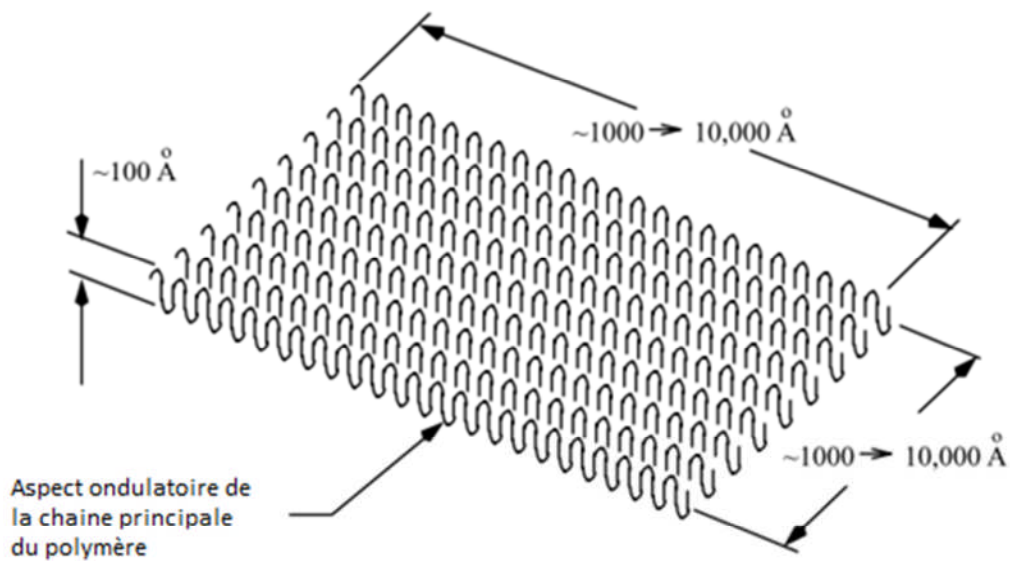


Figure 1.2 : Une représentation idéale d'une région d'un polymère cristallin

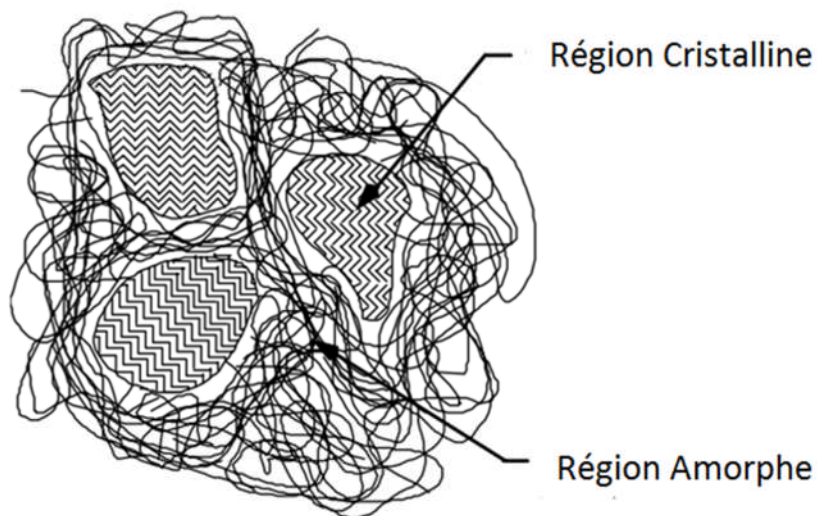


Figure 1.3 : Représentation schématique de la structure d'un polymère semi-cristallin, montrant les zones cristallines et amorphes.

Les Conformations moléculaires se réfèrent à des arrangements atomiques / moléculaires qui peuvent être développées strictement par la rotation autour des liaisons covalentes [32-35], telles qu'elles sont représentées dans les figures 1.4 et 1.5.

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

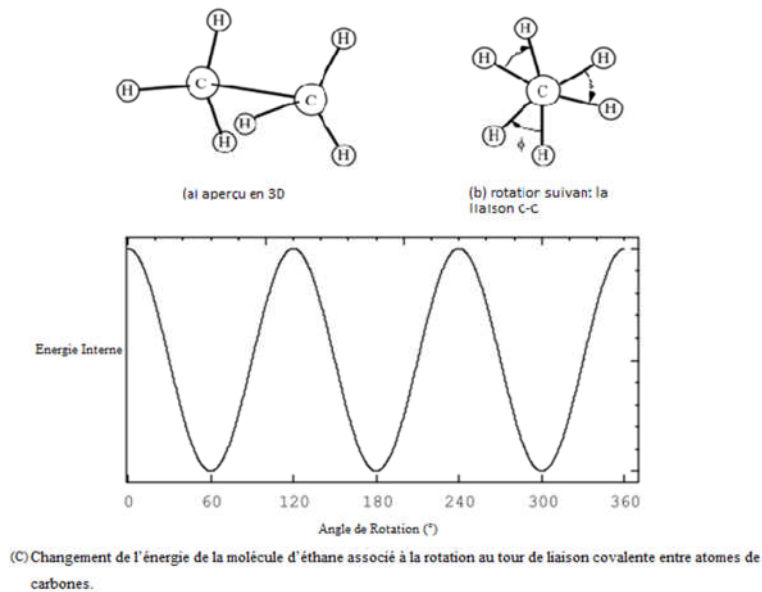


Figure 1.4 : Changement de l'énergie de la molécule d'éthane associée à la rotation au tour de liaison covalente entre atomes de carbones.

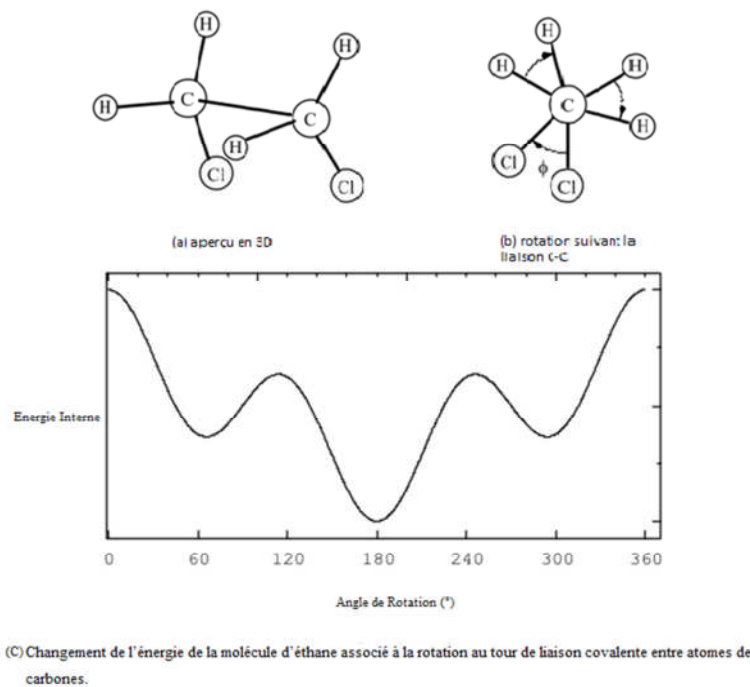


Figure 1.5 : Changement de l'énergie de la molécule de chlorure d'éthylène associée à la rotation au tour de la liaison covalente entre les atomes de carbones.

Les conformations moléculaires sont associées à la forme "globale" de la molécule. Elles peuvent être considérées comme une description de la macrostructure de la molécule. Deux conformations extrêmes sont souvent représentées dans la littérature : la conformation zig-zag

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

planaire et la conformation de la pelote aléatoire [36-38]. Les figures 1.6 et 1.7 représentent, respectivement, ces deux conformations pour le polyéthylène.

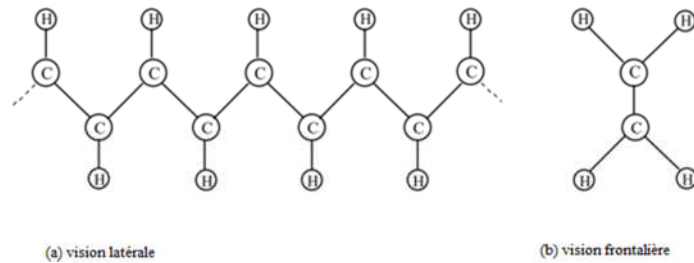


Figure 1.6 : Conformation plane en Zig-Zag du polyéthylène.

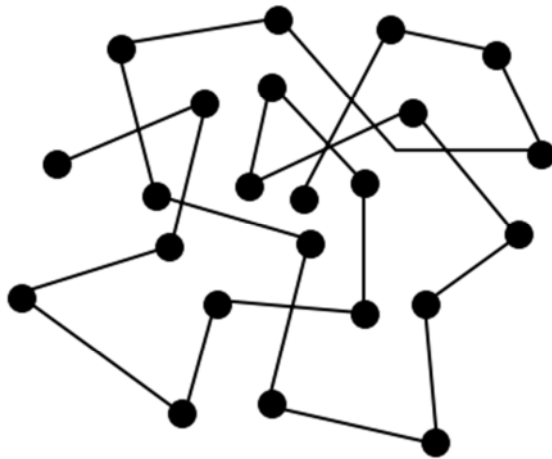


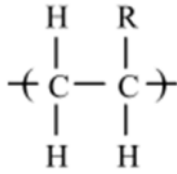
Figure 1.7 : Conformation de la pelote aléatoire du polyéthylène.

Il est à noter que la conformation zig-zag est une représentation idéale et ne se produit que rarement dans la nature. D'autre part, la conformation de la pelote aléatoire est également rare car il y a un certain niveau de régularité sur de courtes distances [39]

En revanche, la configuration moléculaire est associée aux détails locaux, c'est-à-dire aux arrangements atomique/moléculaire qui ne peuvent se développer que par la rupture, puis la reformation, des liaisons covalentes [40].

Les configurations sont associées à la microstructure de la molécule. Il est plus facile de démontrer diverses configurations sous la forme d'une conformation en zig-zag d'une famille de polymères vinyliques. L'unité de répétition de tous les vinyliques peut être représentée comme suivant:

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères



où "R" peut être l'un de plusieurs entités chimiques. Trois configurations possibles d'un polymère vinylique sont présentées dans les figures 1.8 (a-c), où, dans chaque cas, la molécule est dessinée en utilisant la conformation en zig-zag. Il est à noter que la configuration représentée sur la figure 1.8 (a) ne peut aboutir à celle de la figure 1.8 (b) que par rotation autour des liaisons covalentes [40-42].

Polymères semi-cristallins sont soit syndiotactiques ou isotactiques, puisque ceux-ci permettent la périodicité enlevée dans la structure moléculaire. Ce qui est nécessaire dans un polymère cristallin [43-50]. D'autre part, Les polymères amorphes sont généralement atactiques. Dans de nombreux cas, le processus de polymérisation utilisé pour synthétiser un échantillon de polymère détermine en fin de compte la configuration de la molécule de polymère et donc le polymère est amorphe ou semi-cristallin [51].

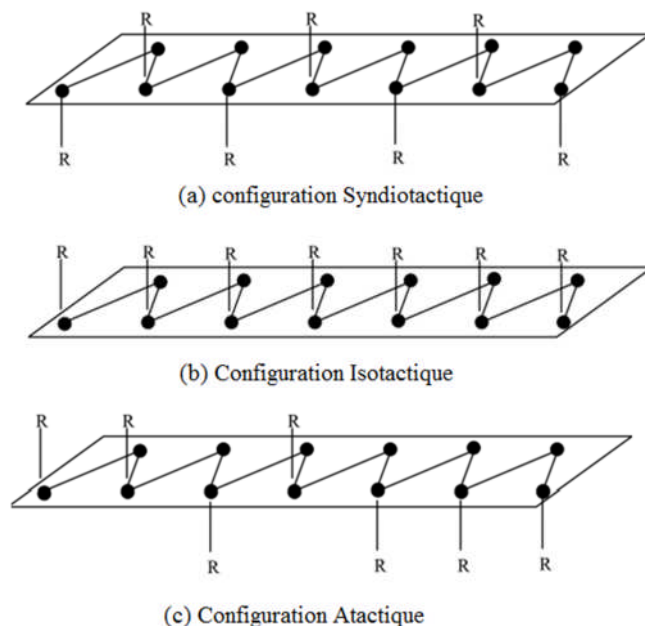


Figure 1.8 : Les configurations possibles d'un polymère de vinyle (les points noirs représentent des atomes de carbones ; les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés)

1.8 Méthodes de caractérisations des polymères :

Il existe un nombre très important de méthodes de caractérisations des matériaux polymères. Qu'ils soient physiques, chimiques ou physico-chimiques. Chacune d'elles abouties à un résultat qui est, dans la majorité des cas, nécessaire ou complémentaire à une autre méthode. Les méthodes physico-chimiques, tels que l'osmométrie [52-54], la viscosimétrie [55-58] , la diffusion de lumière [59-61] et bien d'autres, sont utilisées pour les solutions macromoléculaires diluées et aboutissent à des propriétés à savoir la masse molaire, la longueur des chaînes et les paramètres d'interactions entre polymères et solvants. Il est à noter que chacune de ces méthodes reposent sur des hypothèses et des modèles mathématiques. D'autres méthodes sont décrites dans le deuxième chapitre avec plus de détail en vue de leur application très large et variée.

1.9 Propriétés des polymères acryliques et méthacryliques et leurs applications :

Une large gamme de produits acryliques et méthacryliques est disponible commercialement. On y trouve des groupes du méthyle jusqu'au 2-éthylhexyle dans la série des acrylates et du méthyle au stéaryle dans les méthacrylates.

Il existe également une grande variation dans les propriétés des polymères préparés à partir de ces monomères. Tandis que le poly (acrylate de méthyle) est un polymère caoutchouteux qui forme un film dur et pliable à forte capacité d'allongement [62,63]. Le poly (méthacrylate de méthyle) est relativement un matériau dur qui, dans sa forme de tôle ou dans la forme moulée, peut être scié, taillé ou travaillé avec une grande facilité [64,65].

Dans les deux séries d'acrylate ou méthacrylate, en progressant du méthyl, éthyle jusqu'au n-butyle, ces polymères deviennent plus doux, plus extensibles et plus adhésifs. Ces propriétés sont à un degré plus élevé dans les cas de l'acrylate que dans le méthacrylate.

Le point de fragilité minimum est atteint pour le n-octyl ester dans les acrylates et le n-dodecyl méthacrylate qui représente le point de fragilité minimum dans la série des méthacrylates.

Les chaînes longues comme le n- octadécyle ester dans l'acrylate et le méthacrylate confèrent au polymère un aspect cireux à cause de la cristallisation des chaînes latérales. Cependant, ces matériaux deviennent mous et adhésifs juste au-dessus de leurs température de fusion. Cette dernière est relativement basse comparé aux chaînes latérales moins longues. En augmentant la longueur des chaînes latérales, en diminuent automatiquement la portion d'alcool de

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

l'acrylate ou du méthacrylate ce qui engendre une affinité plus grande vers les solvants organiques [66-67].

Ces groupements acryliques et méthacryliques apportent des propriétés remarquables de transparence et de résistance au vieillissement. Ce qui a fait d'eux des matériaux de choix pour divers domaines d'applications. En outre, une large gamme de propriétés physiques peut être obtenue par la copolymérisation des acrylates et des méthacrylates les uns avec les autres.

Les acrylates et méthacrylates sont aussi largement utilisés dans les copolymères synthétisés avec d'autres monomères tels que l'acrylonitrile, le styrène, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène [68-73].

Les principales applications pour les polymères et copolymères à base d'acrylates et méthacrylates sont discutées ci-dessous.

1.9.1 Feuille de moulage :

Ce produit élaboré est l'un des premières applications dans le domaine des matières plastiques dans lequel l'acrylique a été utilisé comme une couche intermédiaire pour la sécurité du verre. Dans la fabrication du verre feuilleté avec des esters acryliques, l'une des étapes était de faire couler la polymérisation des monomères entre les plaques de verre. Quand le méthyle méthacrylate a été polymérisé par lui-même de cette façon, le polymère pouvait se séparer du verre pour donner une feuille rigide et transparente [74-76].

Après de nombreux travaux expérimentaux, le premier matériau en feuille du poly (méthyle méthacrylate) a été introduit commercialement en 1936. Cette feuille était limpide, résistante aux intempéries et dure. Une fois l'armée de l'air découvrit l'efficacité et l'intérêt de ce nouveau matériau d'un point de vue légèreté, force, résistance à l'impact et facilité de mise en œuvre, il en a été décidé que cette feuille satisfait aux exigences des matériaux de vitrage pour les avions militaires. Le besoin de matériel pour cette application s'est élargi pendant la deuxième guerre mondiale. Après la guerre, cette application était utilisée dans les avions commerciaux. Sur le plan militaire, les avions à grande vitesse volant à altitudes extrêmes sont soumis à des pressions et des conditions extrêmes, ont créés un besoin de feuille acrylique avec une plus grande résistance à la fissuration [77].

En 1951, de nouvelles feuilles acryliques ont été introduites où des améliorations sur la résistance à l'engouement y ont été apportées. Cette feuille rentre rapidement dans l'utilisation générale de la fabrication des avions militaires et civils [78].

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

Bien que l'utilisation de la feuille acrylique dans le vitrage des avions continue de croître, elle a récemment occupée la première place dans un volume important d'applications parmi de nombreuses applications telles que la fabrication des panneaux signalétiques [79].

De nouvelles techniques de fabrication et le développement des modèles et des motifs ondulés à un spectre complet de couleurs ont considérablement élargi le marché de ces feuilles. Ce marché-là couvre actuellement la commercialisation de diffuseur d'éclairages et couvercle, glaçage des vitres dans les écoles et les installations industrielles, des lucarnes, tables traçantes, craies pour les écoles, pare-brise de bateau... etc. [80,81].

1.9.2 Poudres de moulage :

En 1938, des poudres de moulage à base de méthyle méthacrylate ont été introduites à la suite de la demande de l'industrie de plastiques pour le moulage de la résine acrylique. Tout en respectant les performances de clarté et de résistance des feuilles acryliques [80].

Ces poudres trouvent un large domaine d'application dans l'industrie de l'automobile et qui rentrent dans la fabrication des tableaux de bord, des ornements de radiateur et des écussons et des lentilles pour les feux lumineux, les feux arrières, les feux de reculs et les feux de freinage [80,81].

A partir de 1953, un très grand nombre de matière à mouler a été introduit sur le marché. Ce qui a augmenté l'impact d'utilisation de l'acrylate. Depuis, l'utilisation de ce produit est en augmentation continue. Les nouvelles applications apparues à cette époque sont : les talons pour les chaussures des femmes, les touches de machines de bureau, les boîtiers pour les équipements électroniques, les distributeurs de pièces et les boutons de commande pour les récepteurs radios [82,83].

1.9.3 Polymères en émulsion :

Cette catégorie est la plus diversifiée de toutes les matières acryliques. Historiquement, les marchés ont été ouverts dans les principales industries dans cet ordre : cuir, textile, papier et peinture. Cependant, en se basant sur le taux de la consommation en volume, le marketing d'aujourd'hui a inversé cet ordre et met l'industrie de peinture en première position. La consommation par l'industrie de la peinture a monté en flèche au cours des dernières années.

En ce moment, il y a une forte augmentation de la production de la peinture à base d'acrylate (principalement des copolymères de méthacrylates et acrylates) et des peintures à base de copolymères d'acrylate d'ester avec de l'acétate de vinyle ou du styrène [77].

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

Un intérêt particulier est dédié au développement récent des émulsions acryliques thermodurcissables qui trouve de nombreuses applications dans les revêtements industriels.

Dans l'industrie du papier, des dispersions de polymères acryliques sont utilisées comme liants pour les revêtements pigmentés, comme un détergent, les revêtements résistants aux graisses et comme composants dans des adhésifs de thermo-soudage [77].

Dans les adhésifs de thermo-soudage, les polymères acryliques permettent la formulation considérablement libre suivant les exigences particulières quant à la souplesse, la température du thermo-soudage et les propriétés souhaitées [77].

Dans le domaine du textile, les polymères acryliques en émulsion sont utilisés à la place du caoutchouc latex comme des liants pour les vêtements relativement non tissés, comme des supports pour les tissus des automobiles et des meubles et comme des agents de liaison pour les pigments de teinture et d'impression [81].

Dans ces applications, les acrylates ont montré une excellente efficacité de liaison, une stabilité supérieure à la lumière et au vieillissement, ainsi que la facilité de manipulation. Ces avantages rendent l'utilisation des acrylates plus importante que le caoutchouc naturel ou synthétique [80-81].

1.9.4 Polymères en solution :

Il s'agit notamment de polymères préparés dans les huiles minérales et qui sont utilisés comme des additifs dans les huiles lubrifiantes. Les polymères qui sont préparés dans des solvants organiques sont utilisés dans les revêtements de protection.

Les polymères et copolymères de méthacrylate sont facilement préparés dans une grande variété des solvants polaires. Les hydrocarbonés aromatiques, les esters et les cétones sont les solvants les plus utilisés. Ces solutions sont utilisées comme des véhicules pour la résistance au chauffage, dans les canalisations, ils sont appliqués aussi avec les émaux pour la résistance aux produits chimiques tenaces et la fumée, revêtements luminescents, les encres d'impression flexographique. Elles sont aussi utilisées pour l'habillement des véhicules (sur du plastique de vinyle) [80].

Une étude faite récemment sur le marché des acrylates montre que cette industrie est en croissance continue avec une demande accrue sur les produits à base d'acrylate. La demande de la consommation se focalise dans le cadre des polymères d'acide acrylique sur les polymères super-absorbants et les polymères détergents pour le traitement des eaux. Pour les esters acryliques, les principales demandes comprennent les polymères acryliques produits par

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

irradiation et qui sont utilisés dans les revêtements et les adhésifs acryliques sensibles à la pression[80-83].

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

Bibliographie :

- [1] Michel FONTANILLE, Jean-Pierre VAIRON « Polymérisation », TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, am3040, 2009.
- [2] M. FONTANILLE, « Structures macromoléculaires » TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, a3040, 1975.
- [3] Odian G., « La polymérisation, Principes et applications », Polytechnica, pp.219-366, 1994.
- [4] Paul C. Hiemenz, "Polymer Chemistry: The Basic Concepts" pp 736, 1984
- [5] Nicholas P. Cheremisinoff, "Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis" pp 262, 1997.
- [6] J. LESEC, « Masses molaires moyennes », TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, a3060, 1996.
- [7] Z. GRUBISIC, P. REMPP, H.BENOIT," A Universal Calibration for Gel Permeation Chromatography " J.Polym. Sci., part B, 5, pp. 753, (1967).
- [8] D. LECACHEUX, J. LESEC, C. QUIVORON, « PROBLEMS CAUSED BY POLYDISPERSITY IN THE APPLICATION OF THE BENOITS UNIVERSAL PARAMETER " J. Appl. Polym. Sci., 27, pp. 4 867, (1982).
- [9] J. C. Moore, "Gel Permeation Chromatography.: A New Method for Molecular Weight Distribution of High Polymers", J. Polym. Sci., Part A , pp. 835-843, (1964).
- [10] P. J. Flory," Thermodynamics of High Polymer Solutions " , J. Chem. Phys., pp. 51-61, 1942.
- [11] P. J. Flory, "Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers "J. ACS, pp. 1877-1885, 1936,.
- [12] M. FONTANILLE, Y. GNANOU « Structure moléculaire et morphologie des Polymères » ,a3042 ,1994
- [13] Von D. W. van Krevelen, "Properties of Polymers.",Elsev. Sci. Pub. Amsterdam- Oxford - New York 1990.

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

- [14] P. J. Flory, "Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers", J. ACS, pp. 1877-1885, 1936.
- [15] P. J. Flory, "Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers .I. Gelation "J. ACS., pp.3083-3090, 1941.
- [16] J. L. HEDRICK, I. YILGÖR, G.L. WILKES, J. E. Mc GRATH, " Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics." Polym. Bull., pp. 201-208, 1985.
- [17] H. C. SILVIS, J. E. WHITE., " Synthesis and properties of thermoplastic poly(amino ether) barrier resins." Polymer News, pp 6-10, 1998,
- [18] K. C. TENG K, F. C. CHANG, " Single-phase and multi-phase thermoplastic/thermoset polyblends: 1. Kinetics and mechanisms of phenoxy/epoxy blends." Polymer, pp 4291-4299, 1993.
- [19] J. P. PASCAULT, R.J.J. WILLIAMS, "Formulation and characterization of thermoset-thermoplastic blends", Polymer Blends Volume 1: Formulation, New York, John Wiley & Sons, pp 379-415, 2000,
- [20] J. B. ENNIS, J. K. GILLHAM, " Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram : Modeling the cure behavior of thermosets." J. Appl. Polym. Science, pp. 2567-2591, 1983.
- [21] K. C. TENG, F. C. CHANG, "Single-phase and multi-phase thermoplastic/thermoset polyblends: 2. Morphologies and mechanical properties of phenoxy/epoxy blends." Polymer, pp 2385-2394, 1996.
- [22] J. E. WHITE, D. J. BRENNAN, H. C. SILVIS, M. N. MANG, " Epoxy-based thermoplastic: New polymers with unusual property profiles." Specialty Monomers and Polymers; Synthesis, properties and applications, ACS Symposium Series, pp 132-146 , 2000.
- [23] E. M. WOO, H. K. HSEIH, " Morphology development in epoxy/polymer systems: Thermosetting epoxy micro particles with a thermoplastic shell." Polymer, pp 7-13, 1998.

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

- [24] C. J. WU, C. Y. CHEN, E. WOO, J. F. KUO, "A kinetic study on grafting of maleic anhydride onto a thermoplastic elastomer." *J. Polym. Science, Part A : Polymer Chemistry*, pp 3405-3415, 1993.
- [25] K. C. COLE, "A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy amine thermosetting resins.: 1. Mathematical development." *Macromol.*, pp 3093-3097, 1991.
- [26] M. R. KAMAL, S. SOUROUR, « Kinetics and thermal characterization of thermoset cure." *Polym. Eng. Sci.*, pp. 59-64, 1973.
- [27] J. M. KENNY, "Determination of autocatalytic kinetic model parameters describing thermoset cure." *J. Appl. Polym. Science*, pp. 761-764, 1994.
- [28] J. P. PASCAULT, H. SAUTEREAU, J. VERDU, R.J.J. WILLIAMS, "Thermosetting polymers", New York & Basel, 2002.
- [29] K. VARADARAJAN, R. F. BOYER, "Effects of thermal history, cristallinity, and solvent on the transitions and relaxations in poly(bisphenol-A carbonate).", *J. Polym. Science, Polymer Physics Ed.*, pp. 141-154, 1982.
- [30] H. Y. CHEN, E. V. STEPANOV, S. P. CHUM, A. HILTNER, E. BAER, "Creep behaviour of amorphous Ethylene-Styrene interpolymers in the glass transition region." *J. Polym. Science, Part B : Polymer Physics*, pp. 2373-2382, 1999.
- [31] W. H. CHRISTIANSEN, D. R. PAUL, J. W. BARLOW, "The phase behavior of ternary blends containing polycarbonate, phenoxy and polycaprolactone." *J. Appl. Polym. Science*, pp. 537-548, 1987.
- [32] D. H. R. Barton, "The Principles of Conformational Analysis" Nobel Lectures: Chemistry, Elsevier, Amsterdam, pp. 298, 1972.
- [33] J. March, "Advanced Organic Chemistry", Wiley-Interscience, New York, pp.146, 1992.
- [34] J. McMurry, "Organic Chemistry", Brooks-Cole, Belmont, California, pp. 106, 1996.
- [34] E. L. Eliel, S. H. Wilen, "Stereochemistry of Organic Compounds, Wiley, New York, pp. 597, 1994.
- [35] R. R. Sauers, *J. Chem. Educ.*, pp.332, 2000,

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

- [36] P. J. Flory “The Configuration of Real Polymer Chains “, Journal of Chemical Physics, pp. 303-310, 1949.
- [37] P. G. de Gennes,” Reptation of a Polymer Chain in Presence of Fixed Obstacles “Journal of Chemical Physics, pp.572-579, 1971.
- [38] J. Nicholas West, J. Lorna Smith, “Side-chains in Native and Random Coil Protein Conformations. Analysis of NMR Coupling Constants and X1 Torsion Angle Preferences”, J. Mol. Biol., pp. 867–877, 1998.
- [39] R. Malathi, N. Yathindra,” Random coil conformations of polynucleotides: a study incorporating long-range correlations due to dynamics of the sugar residue”, Int. J. Biol. Macromol., pp1-24, 1982.
- [40] G. Natta, M. Peraldo, G. Allegra,” Crystalline modification of syndiotactic polypropylene having a zig-zag chain conformation.” Makromol. Chem., pp 215, 1964.
- [41]H. D. Noether, “Crystal structures of some isotactic hydrocarbon polymers.” J. Polymer Sci. Part C, pp.725, 1967.
- [42] K. Okuda,” Structure of vinylidene chloride-vinyl chloride copolymers.” J. Polymer Sci. Part A, 2, 1749, 1964.
- [43] A. Saitoh, D. Amutharani, Y. Yamamoto, Y. Tsujita, H. Yoshimizu “Evaluation of thermal stability of syndiotactic polystyrene-koluene complex by spectroscopic analysis” Desalination, Vol. I48, pp. 353-357, 2002.
- [44] D. W.R. GRUEN “STATISTICAL THERMODYNAMICS OF ALKYL CHAIN CONFORMATIONS IN LIPID BILAYERS “Chemistry and Physics of lipids, 30 , pp. 05-120,1982.
- [45] Y. Gao, H. Li. , X. Wang” Synthesis and characterization of syndiotactic polystyrene-graft-poly(glycidyl methacrylate) copolymer by atom transfer radical polymerization”, European Polymer Journal, 43, pp. 1258–1266, 2007.
- [46] J. Fang, E. Kiran, “Gelation, crystallization and morphological transformations of syndiotactic polystyrene in acetophenone and acetophenone carbon dioxide mixtures at high pressures”, J. of Supercritical Fluids, 49, pp 93–102, 2009.

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

- [47] J. Schellenberg” Recent transition metal catalysts for syndiotactic polystyrene”, *Progress in Polymer Science* 34 , pp 688–718, 2009.
- [48] Y. Yamamoto, D. Amutharani, M. Sivakumar, Y. Tsujita, H. Yoshimizu” Study on complexing behavior of the syndiotactic polystyrene-aromatic hydrocarbon system” *Desalination*, 148, pp. 289-291, 2002.
- [49] H. D. Noether, C. G. Overberger, G. Halek “Unit cell dimensions of isotactic polyvinylcyclopropane” *Polymer Sci. Part A1*, 7, pp 201, (1969).
- [50] G. Perego, I. W. Bassi “The crystal structure of isotactic trans-1,4-poly-1-ethyl-butadiene” *Makromol. Chem.* 61, pp 198, 1963.
- [51] A. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett “Crystalline forms of isotactic polypropylene”. *Makromol. Chem.* 75, pp. 134, 1964.
- [52] G. D. Fullerton, R. J. Zimmerman, K. M. Kanal, L. J. Floyd, I. L. Cameron, “Method to improve the accuracy of membrane osmometry measures of protein molecular weight”, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, pp. 299-307, 1993.
- [53] D. Sloopmaekers, J.A.P.Pvan Dijk, F.A. Varkevisser, C.J. Bloys van Treslong, H. Reynaers,” Molecular characterisation of K- and A-carrageenan by gel permeation chromatography, light scattering, sedimentation analysis and osmometry”, *Biophysical Chemistry*, pp. 51-59,1991.
- [54] M. H. Rayner, K. Noack, “Biosensors based on cryoscopic osmometry: a preliminary investigation”, *Biosensors & Bioelectronics*, pp. 301-304, 1994.
- [55] S.F. Sabato, M. Lacroix, “Radiation effects on viscosimetry of protein based solutions”, *Radiation Physics and Chemistry*, pp.357–359, 2002.
- [56] N. L. Volkova, E. V. Parfenyuk, “ Selective interactions of 18-crown-6 with d-glucose and d-galactose in aqueous solutions: Titration calorimetry, densimetry, viscosimetry”, *Thermochimica Acta* , pp. 108–112, 2005.
- [57] R. A. de Freitas, A. P. Busato, D. A. Mitchell, J. L.M. Silveira, “Degalatosylation of xyloglucan: Effect on aggregation and conformation, as determined by time dependent static

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

light scattering, HPSEC–MALLS and viscosimetry”, *Carbohydrate Polymers* , pp. 1636–1642, 2011.

[58] S. A. Dembovaky, S. A. Kozy~hin, E. A. Chechetklna, “THE EXPERIMENTAL OBSERVATION AND INVESTIGATION OF DEFECTS IN GLASS FORMING SUBSTANCES WITH SELENIUM AS AN EXAMPLE BY VISCOSIMTRY IN MAGNETIC AND ELECTRIC FIELDS”, *Mat. Res. Bull.*, pp. 801-807, 1982.

[59] F. W. Peaker, “Light Scattering Techniques”, *Techniques of Polymer Characterisation*, Butterworths, London, pp. 131, 1959.

[60] K. A Stacey, “Light Scattering in Physical Chemistry”, *Butterworth Scientific Publications*, London, pp 67, 1960.

[61] J. F. Foster, “Methods in Carbohydrate Chemistry”, *Academic Press*, New York and London, pp. 191, 1964.

[62] A. Brunacci, E. Pedemonte, A. Turturro, “Determination of the equation-of-state parameters of poly(methyl acrylate) », *POLYMER*, pp. 4428-4431, 1992.

[63] J.-S. Kim, Y.H. Nah, S.S. Jarng, W. Kim, Y. Lee, Y.-W. Kim, “Clustering in poly (methyl acrylate) ionomers”, *Polymer*, pp 3099–3102, 2000.

[64] J. M. G. Cowie and R. Ferguson, “Possible origins of the B-relaxation in poly(methyl methacrylate) and related structures from molecular mechanics calculations”, *POLYMER*, pp. 503-508, 1987.

[65] X. X. Zhu, G. R. Zhu, “ Analysis of thermally activated plastic deformation for glassy polymer poly(methyl methacrylate)”, *POLYMER*, pp. 4968-4976, 1992.

[66] Sh. Mohamadpour, B. Pourabbas, P. Fabbri, « Anti-scratch and adhesion properties of photo-curable polymer/clay nanocomposite coatings based on methacrylate monomers », *Scientia Iranica*, pp.765-771, 2011.

[67] G. Danesh, T. Hellak, K. Reinhardt, A. Végh, E. Schäfer, C. Lippold, “Elution characteristics of residual monomers in different light- and auto-curing resins », *Experimental and Toxicologic Pathology*, pp. 867-872, 2012.

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

- [68] A. Barnes, P. H. Corkhill, B. J. Tighe, "Synthetic hydrogels: 3. Hydroxyalkyl acrylate and methacrylate copolymers: surface and mechanical properties" *Polymer*, pp. 2191-2202, 1988.
- [69] P.E.M. Allen, C.-H. Lai, D.R.G. Williams, "Physical ageing of reaction-cast acrylate and methacrylate polymers and other dimensional instabilities manifest in thermomechanical analysis" *European Polymer Journal*, pp. 1293-1303, 1993.
- [70] K. O'Leary, D.R. Paul, "Copolymers of poly(n-alkyl acrylates): synthesis, characterization, and monomer reactivity ratios", *Polymer*, pp. 6575-6585, 2004.
- [71] J. Li, Q. Wang, C. Su, Q. Chen « Preparation and characterization of fluorine-containing acrylate copolymers by ^{60}Co γ -ray radiation co-polymerization » *European Polymer Journal*, pp. 2928-2934, 2004.
- [72] M. Duan, T. Qiu, C. Huang, G. Xu, L. Guo, X. Li, "Synthesis of poly(acrylate-styrene)/poly(acrylate-styrene) core/shell latex and TOPEM-DSC characterization" *Progress in Organic Coatings*, pp. 216-223, 2013.
- [73] G. Manecke, D. Polakowski, "Some carriers for the immobilization of enzymes based on derivatized poly(vinyl alcohol) and on copolymers of methacrylates with different spacer lengths", *Journal of Chromatography A*, pp. 13-24, 1981.
- [74] Y. Guo, S. Li, G. S. Wang, W. Ma, Z. Huang, "Waterborne polyurethane/poly(n-butyl acrylate-styrene) hybrid emulsions: Particle formation, film properties, and application" *Progress in Organic Coatings*, pp. 248-256, 2012.
- [75] Ph. Heim, C. Wrotecki, M. Avenel, P. Gaillard, "High impact cast sheets of poly(methyl methacrylate) with low levels of polyurethane" *Polymer*, pp. 1653-1660, 1993.
- [76] K. Charmondusit, L. Seeluangsawat, "Recycling of poly(methyl methacrylate) scrap in the styrene-methyl methacrylate copolymer cast sheet process", *Resources, Conservation and Recycling*, pp. 97-103, 1993.
- [77] J. M. Sands, P. J. Patel, P. G. Dehmer, A. J. Hsieh, "Protecting the future force: transparent materials safeguard the army's vision", *AMPTIAC Quarterly*, pp. 27-36, 2004.
- [78] E. O. ROBBINS, "AIR FORCE SIGN STANDARD", *AMPTIAC Quarterly*, UFC 3-120-01, 2003.

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères

- [79] M. Biron, "Detailed Accounts of Thermoplastic Resins », Thermoplastics and Thermoplastic Composites (Second Edition), pp. 189-714, 2013.
- [80] E. A. Campo, "Polymeric Materials », Complete Part Design Handbook, pp. 1-114, 2006.
- [81] D. A. Wicks, Z. W Wicks, "Blocked isocyanates III: Part B: Uses and applications of blocked isocyanates », Progress in Organic Coatings, pp. 1-83, 2001.
- [82] M.L. Foong, K.C. Tam, "Application of Polymer Technology to Metal Injection Molding (MIM) Processing », Advanced Polymer Processing Operations, pp. 213-280, 1998.
- [83] E. H. Riddle, "Monomeric Acrylic Esters," Reinhold, New York , pp. 4, 1954.

2. Méthodes d'exploration des conformations macromoléculaires :

Les matériaux polymériques sont constitués essentiellement de macromolécules formées de longues chaînes d'atomes qui adoptent, en se repliant, une structure spatiale bien définie. Les propriétés de la matière polymère sont reliées étroitement à la structure de la macromolécule. Donc, prédire les propriétés revient automatiquement à la détermination de la structure de la macromolécule. Ce qui a suscité les chercheurs de développer de nouvelles méthodes de détermination des structures moléculaires.

Dans ce qui suit, nous allons donner un aperçu sur les techniques de l'analyse conformationnelle citées couramment dans la littérature.

2.1 La cristallographie par rayons X (RX) :

L'étude des monocristaux par la diffraction des rayons X est l'une des techniques principales de détermination de la structure des macromolécules. Elle nous renseigne sur la structure atomique avec une très grande précision.

Les RX sont utilisés parce que leur longueur d'onde est de l'ordre de la distance entre les atomes, c'est-à-dire environ 0,1nm. Cependant, nombreuses sont les difficultés qui surgissent lors de la réalisation d'un microscope à RX. On cite par exemple la très faible intensité du rayant X émise par la molécule d'où la nécessité d'un temps d'exposition plus élevé. Et c'est ce qui engendre automatiquement une destruction de l'échantillon. Des dispositifs sont en voie de développement permettant à la fois la conservation de la molécule et la production d'une image de bonne qualité de l'objet [1]. L'étude d'un échantillon composé de quelques 10¹⁵ molécules identiques dans une structure cristalline donne de bons résultats quant à l'intensité émise. Les effets de dégradation se partagent donc sur toutes les molécules du cristal [2].

Le principe de base de diffraction des RX est très simple. Il consiste à enregistrer les intensités des rayonnements diffractés par les électrons des molécules (Figure 2.1). Ces mesures permettront au cristallographe de déterminer la structure cristalline de la macromolécule [3].

La première étape de la diffraction par RX est donc la cristallogenèse, c'est-à-dire la production de cristaux de bonne qualité et de taille suffisante. Les trois étapes essentielles de

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

la cristallisation d'une molécule sont : la solubilisation, la nucléation et la croissance cristalline. Chacune de ces étapes est primordiale et doit être réalisée avec soin.

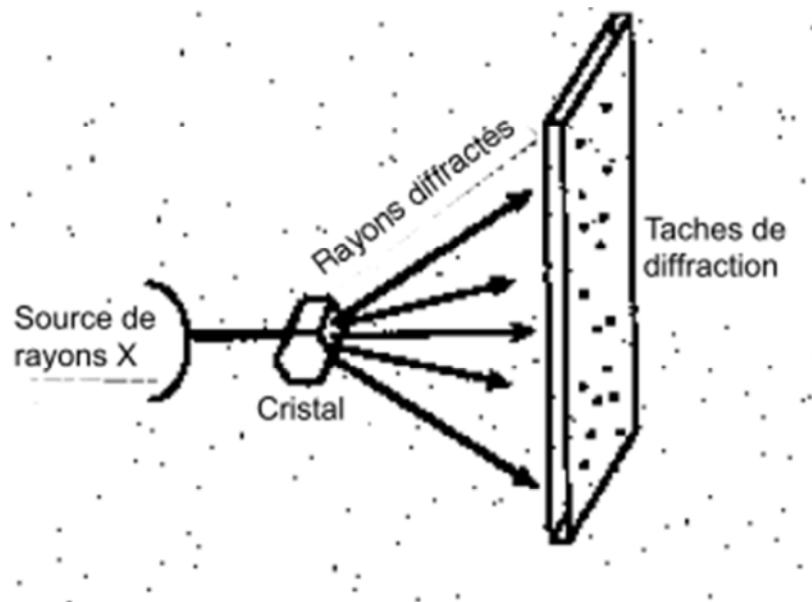


Figure 2.1 : Schéma du principe de la cristallographie par les rayons X

Le Cristal une fois obtenu est placé entre la source du RX et le détecteur qui peut être un film radiographique. Lors de la diffraction des ondes, il y a la création des interférences constructives ou destructives. L'impact du faisceau diffracté sur le détecteur produit une tache de diffraction. L'ensemble de ces tâches constitue un diagramme de diffraction. C'est à partir de ces tâches que la structure du cristal et celle de ses molécules est déduite.

La relation qui existe entre l'amplitude, la phase de l'onde diffusée et la répartition des électrons dont l'objet est appelé "transformation de Fourier". La relation inverse, "la synthèse de Fourier", permet de calculer la densité électronique du cristal à partir des caractéristiques de la lumière diffusée. Les coefficients de cette relation sont appelés "facteurs de structure". Ils se calculent à partir de l'amplitude des rayons diffractés, déduites des mesures d'intensité, mais également de leurs phases. Toutefois, il est à noter que les phases ne peuvent pas être déterminées expérimentalement [1,4].

Les chercheurs ont développé plusieurs méthodes pour résoudre le problème des phases. La méthode qui est le plus souvent utilisée est celle de Max Perutz. Cette méthode consiste à marquer les molécules de la macromolécule par des atomes lourds. Enfin, les intensités des

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

rayonnements diffractés seront comparées avec la molécule étudiée et une estimation des phases est posée. Il faut que la mesure se fasse pour les trois longueurs d'ondes dont la longueur d'onde est parfaitement ajustable [2,4].

Cependant, il existe des méthodes dites directes de la détermination des phases qui sont d'application courante en cristallographie des petites molécules [1,4].

La première méthode est basée sur le calcul de la distribution de la densité électronique de la molécule. Cette technique contient des erreurs et nécessite l'affinement des données [5]. L'affinement se fait par plusieurs étapes de l'optimisation des fonctions contenant plusieurs milliers de variables. Cette méthode est très exigeante d'un point de vue du temps de calcul et de l'interprétation des données.

Le développement scientifique et technique a réduit considérablement le temps de l'étude des molécules géante de quelques années à une année. En réalité, la puissance des ordinateurs accrus, l'avènement des sources de rayonnement synchrotron permettant de réduire le temps d'exposition et la création des nouveaux détecteurs, ont réduit l'étude d'une protéine à une année seulement [2,4].

La cristallographie par RX a réalisé plusieurs progrès tels que l'étude de la structure des polysaccharides de l'ARN, l'étude des films amphiphiles directement à l'interface air/eau ainsi que l'étude des solutions macromoléculaires [6-12].

2.2 La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) :

La RMN est l'une des méthodes qui permet de déterminer les structures 3D de protéines à une résolution atomique.

La RMN étudie les propriétés des noyaux d'atomes qui possèdent un moment magnétique nucléaire caractérisé par une grandeur quantique et qui est le spin. Les propriétés de ces noyaux sont directement influencées par leur environnement. Elle procure essentiellement des informations sur les distances interatomiques dans une molécule. Ces informations peuvent être utilisées pour en déduire un modèle de structure 3D.

En pratique, quand les molécules sont placées dans un champ magnétique puissant (B_0), les spins s'alignent parallèlement ou antiparallèlement à la direction du champ (Figure 2.2). L'excès de spins orientés parallèlement au champ magnétique entraîne l'apparition d'une aimantation macroscopique alignée sur B_0 . Cet alignement peut être perturbé en appliquant

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

une impulsion de radiofréquence (RF). À la fin de l'impulsion, les noyaux reviennent à leur état d'équilibre sous l'effet d'un mécanisme de relaxation, en effectuant un mouvement de précession autour de l'axe du champ magnétique à la fréquence de résonance.

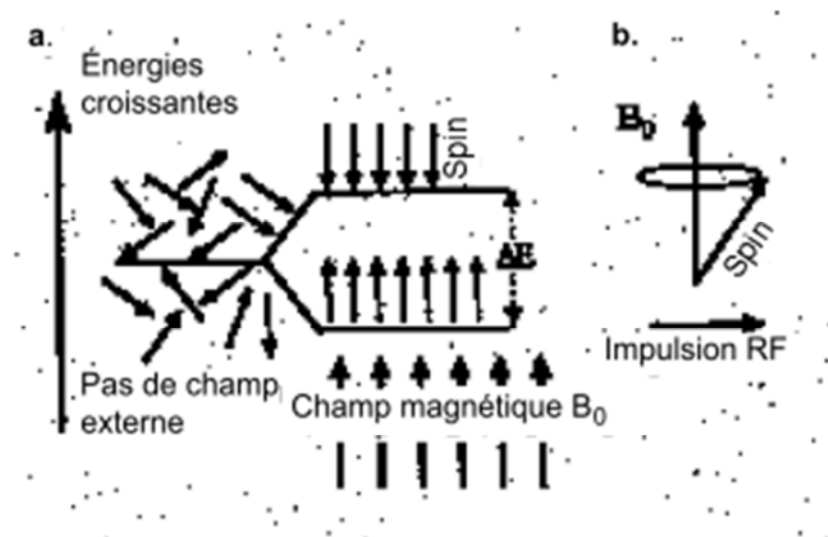


Figure 2.2 : Principe de la résonance magnétique nucléaire. a. Orientation des spins dans la direction du champ magnétique (B_0). b. Perturbation due à une impulsion de radiofréquence (RF).

Dans une molécule, les nuages électroniques situés au voisinage de chaque noyau contribuent à modifier son environnement magnétique et donc la fréquence de résonance de son aimantation. Un signal de précession libre (FID pour Free Induction Decay), détecté immédiatement après impulsion durant le temps d'acquisition t_2 , est constitué d'une superposition de sinusoides amorties dont la transformée de Fourier fournit le spectre de la molécule. Les fréquences de résonance observées dépendent donc de l'environnement des noyaux et sont différentes pour chacun des atomes (à moins que les atomes ne soient chimiquement équivalents et aient le même environnement). Elles sont exprimées par rapport à un signal de référence et appelées déplacements chimiques (en parties par million, ppm) [13,14].

Le traitement des systèmes macromoléculaires par RMN a vu le jour avec l'apparition de la RMN à deux dimensions car cette dernière est caractérisée par une résolution et une précision accrues. La RMN à 2D se base sur deux temps, un temps d'évolution et un temps de détection. En général, un temps de mélange est ajouté entre les deux premiers temps afin de permettre les transferts d'information entre les spins couplés. Le spectre bidimensionnel est alors obtenu via une double transformée de Fourier. Les pics diagonaux de tels spectres

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

représentent les déplacements chimiques du spectre à une dimension. Les pics en dehors de cette diagonale (pics croisés) résultent d'interactions entre les atomes [15].

En variant la nature des pulsations RF, ces pics révèlent différents types d'interactions. Ainsi, l'expérience de type COSY (COrrélation SpectroscopY) permet de mettre en évidence l'existence de couplages scalaires (à travers la structure covalente) et donc d'établir le voisinage chimique (la plupart du temps, jusqu'à trois liaisons chimiques et à l'intérieur d'un même acide aminé). L'expérience de type NOESY (Nuclear Overhauser Enhancement SpectroscopY) permet de révéler les interactions dipolaires entre deux spins isolés et ainsi d'établir le voisinage dans l'espace (jusqu'à 0,5 nm). Ce type d'interaction peut s'effectuer entre des atomes distants dans la structure primaire. L'interprétation des données fournies par le spectre NOESY conduit à l'identification de la structure secondaire [16]. Pour déterminer la structure tertiaire complète de la protéine, les contraintes de distance NOE et de torsion doivent être converties en coordonnées atomiques au moyen, classiquement, de la méthode de la géométrie des distances (distance geometry) [16]. Ensuite, une étape d'affinement est appliquée en procédant à une minimisation énergétique puis à une optimisation basée sur une simulation de la dynamique interne de la molécule compatible avec les contraintes expérimentales [17].

D'autres méthodes sont également appliquées [18,19]. La structure tertiaire obtenue à cette étape est encore raffinée par une procédure de va-et-vient permanent entre les expériences et les calculs [17]. À l'issue de la modélisation, on obtient non pas une seule structure mais une famille de structures, toutes compatibles avec les données expérimentales.

La RMN 2D est applicable à des molécules dont la taille ne dépasse pas 15–20 kDa.

La RMN vient utilement compléter les données structurales jusqu'à présent fournies par les techniques de diffraction de RX mais ouvre également la voie à de nouvelles études. En effet, elle permet de rendre compte, dans certains cas, des mouvements intra moléculaires dans une molécule, des interactions de ces biomolécules avec leur environnement biologique (milieux aqueux, ions, micelles, etc.) ou avec d'autres molécules [20,21]. La RMN est également une technique utilisée pour tenter de suivre le repliement des protéines [22].

Dans la RMN, la mobilité des molécules est un élément déterminant de la qualité des spectres RMN puisque la précision sur les NOE (largeur des pics) est d'autant meilleure que la molécule tourne vite. Ce facteur de mobilité est une des causes de la limitation de la RMN

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

quant à la taille des molécules étudiées [23]. Ce qui a conduit à l'apparition de la RMN à trois et quatre dimensions [17,24].

Une nouvelle technique de RMN qui est la "high-speed magic angle spinning multidimensional ^1H NMR" est utilisée pour étudier les protéines incluses dans des membranes, chose qui reste impossible avec la RMN classique [25-28]. La RMN est plus utilisée pour l'étude des propriétés structurales et dynamiques des oligosaccharides que la cristallographie à cause de la difficulté de cristallisation de ces derniers. Cependant, même la RMN doit être épaulée et conduite en parallèle avec des méthodes computationnelles telles que la MC et la MD [29,30].

L'étude de la structure et la dynamique des protéines trop grosses et instables se fait par la RMN ^{19}F . Cette technique, apparue en 1996, aboutie généralement à une détermination complète de la structure de la macromolécule [31].

2.3 La spectrométrie neutronique:

La spectrométrie neutronique est basée sur le même principe que la diffraction des RX. Les neutrons sont diffusés par les noyaux des atomes tandis que les RX sont diffusés par les électrons. Les faisceaux de neutrons forment un rayonnement tout à fait adapté à l'étude de la matière vivante alors que les RX détruisent rapidement les molécules biologiques. Cette méthode a permis de résoudre plusieurs problèmes biologiques, à savoir la détermination de la structure du ribosome ainsi que l'interprétation des mouvements de la myoglobine [32-34].

La spectroscopie neutronique permet l'étude de la dynamique moléculaire. Désormais, elle donne des informations importantes de l'ordre du picoseconde, période des mouvements thermiques des molécules.

La spectrométrie neutronique est également utilisée pour étudier la structure de l'eau autour des molécules. Elle a permis notamment de localiser les molécules d'eau qui stabilisent les différentes formes d'hélices de l'ADN. Elle est aussi adaptée aux études en solution. Mais elle est souvent mise en cause car la résolution est plus faible que celle obtenue avec des cristaux. Les études aux neutrons sont également très performantes pour caractériser les interactions ADN-protéine ou ARNt-protéine en solution [35-37].

La spectroscopie neutronique est très importante car elle permet la confrontation directe entre les données expérimentales et théoriques de la dynamique moléculaire. Quoiqu'elle reste la

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

moins répondue et la moins utilisée faute de la nécessité d'une centrale nucléaire pour la production des faisceaux de neutron.

2.4 La spectroscopie de fluorescence à résolution temporelle :

Cette technique permet de suivre les changements dynamiques se produisant dans l'environnement d'un fluorophore par mesure de ses propriétés d'émission. Elle peut également être exploitée pour caractériser les mouvements de segments moléculaires ou d'ensemble de la molécule.

Cette technique est utile et avantageuse lorsque la molécule comporte un fluorophore intrinsèque (un résidu tryptophane ou tyrosyl dans la plupart des cas) et que les concentrations à étudier sont trop faibles pour donner des spectres RMN ou de dichroïsme circulaire valables.

Il existe deux types de mesures qui peuvent être effectuées par des techniques spectroscopiques de fluorescence à résolution temporelle.

Le premier consiste en la mesure de la réduction de l'intensité de la fluorescence totale suite à une excitation pulsée (ou modulée). Il est utilisé pour déterminer le temps de vie de la fluorescence d'un fluorophore [38].

Le second type d'expérience consiste en la mesure de la réduction de l'anisotropie de polarisation (c'est-à-dire une diminution de la différence de fluorescence suivant la direction de polarisation considérée.) et il est utilisé pour caractériser les mouvements moléculaires. La réduction de l'anisotropie peut donc fournir des données hydrodynamiques qui décrivent la diffusion rotationnelle d'une protéine ou d'un acide nucléique. Une application plus exaltante de la technique est son utilisation dans le contrôle en temps réel de la dynamique interne de macromolécules biologiques [38,39].

La spectroscopie de fluorescence à résolution temporelle a déjà été appliquée à l'étude structurale et dynamique de plusieurs protéines [40,43] et à celle de l'ADN et de l'ARN [39,45].

2.5 La spectroscopie infra-rouge en réflexion totale atténuée (IR-ATR) :

Cette méthode consiste en une réflexion totale du rayonnement infrarouge dans un matériau dont l'indice de réfraction est trop élevé. Les absorptions effectuées par l'échantillon engendrent automatiquement des pertes ou des atténuations du faisceau réfléchi à des

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

longueurs d'ondes spécifiques (figure 2.3). L'atténuation du faisceau réfléchi, dépend d'un ensemble de facteurs : le coefficient d'absorption et la concentration de l'échantillon et celui du cristal, l'angle d'incidence, le nombre de réflexions et l'état de polarisation du faisceau [47].

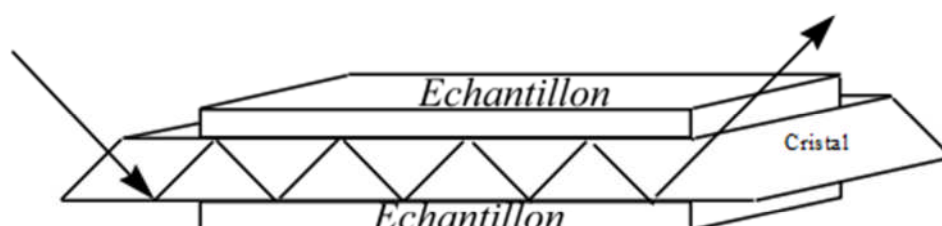


Figure 2.3 : Schéma du principe de la technique de spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée.

La bande d'absorption amide I ($1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) est sensible à la force des liaisons hydrogène et, par conséquent, représente un bon moyen pour caractériser la structure secondaire des protéines [48]. Des méthodes de déconvolution sont aussi utilisées à des bandes spécifiques puis comparées avec la bande originale permet de déduire l'existence de certaines structures et même de les quantifier [49-54].

La IR-ATR présente de nombreux avantages pour l'étude des surfaces : elle permet d'obtenir des spectres de haute qualité pour des molécules insolubles, d'échantillonner la surface d'un composé épais (peau, polymère, etc.) avec différentes profondeurs de pénétration du rayon IR, et présente un avantage majeur si l'échantillon peut être orienté sur un support comme c'est le cas des membranes biologiques, de l'ADN et de nombreux polymères synthétiques. Des matériaux fortement agrégés ou des fragments de membranes de grandes tailles peuvent être étudiés, ce qui n'est pas le cas en RMN. La méthode IR-ATR est moins affectée par la présence des groupes aromatiques que le dichroïsme circulaire [57].

D'autres avantages de la méthode sont la possibilité de travailler avec de faibles quantités de matériel (fraction de mg, couche monomoléculaire) et une grande souplesse d'utilisation

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

permettant de modifier l'environnement de l'échantillon (pH, température, pression) au gré de l'utilisateur [49,51].

2.6 Le dichroïsme circulaire (DC) :

Une molécule est optiquement active si elle interagit différemment avec la lumière polarisée circulairement à gauche et à droite (cela signifie que le vecteur champ électrique du rayon lumineux tourne autour de la direction de propagation suivant une hélice gauche ou droite.). Les chromophores fondamentalement asymétriques comme les acides aminés présentent donc une activité optique. Les chromophores symétriques, par contre, ne développent aucune activité optique intrinsèque mais peuvent en acquérir par leur interaction avec des groupes voisins. Le signe et l'amplitude de l'activité optique d'un chromophore dépendent de l'environnement local [58].

L'activité optique peut être détectée soit par la variation différentielle de la vitesse de deux faisceaux (l'un polarisé circulairement à gauche, l'autre circulairement à droite) traversant l'échantillon, correspondant à la dispersion rotatoire optique (ORD pour Optical Rotatory Dispersion), soit par l'absorption différentielle de ces deux faisceaux, correspondant au dichroïsme circulaire (DC). Ces deux techniques sont utilisées depuis de nombreuses années dans le domaine de l'analyse structurale. Le DC est plus fréquemment utilisé que l'ORD pour deux raisons : les courbes DC présentent une résolution supérieure et l'appareillage actuellement disponible pour les expériences de DC est plus performant.

Le DC permet d'obtenir une caractérisation optique de la molécule qui reflète les traits asymétriques de la structure moléculaire. Dans le cas des structures macromoléculaires, il renseigne sur l'agencement local des unités monomériques ; les modifications de la conformation globale se reflèteront très peu dans les spectres de dichroïsme circulaire. C'est une technique intéressante pour caractériser rapidement la structure moléculaire avec une faible quantité de matériel (1 – 2 ml d'une solution à 0,05–0,5 mg/ml). Les spectres DC permettent de distinguer les structures secondaires des protéines [45,59] et les différentes formes structurales des acides nucléiques [65].

2.7 Les méthodes microscopiques

2.7.1 La cryo-microscopie électronique :

Les microscopes électroniques modernes permettent d'imager les composés minéraux à une résolution proche de 0,2 nm [67]. On ne peut obtenir cette résolution dans les composés organiques que par le refroidissement car ces derniers sont très susceptibles aux radiations électroniques et les changements environnementaux. Pour remédier à ces deux limitations dans le cas des objets biologiques, la cryo-microscopie a été développée [68,69]. L'expérience menée à faible température diminue les interactions avec les faisceaux électroniques d'où la diminution de la dégradation de la matière [68,69].

2.7.2 La microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique :

La microscopie STM (pour Scanning Tunelling Microscopy c'est-à-dire la microscopie à effet tunnel) et la microscopie AFM (pour Atomic Force Microscopy c'est-à-dire la microscopie à force atomique) livrent des images topologiques de surface avec une résolution à l'échelle atomique [47].

En STM, on mesure le courant généré lorsqu'un échantillon, maintenu à un potentiel donné, est balayé par une pointe métallique extrêmement fine, qui trace la distance d'équilibre entre la pointe et l'échantillon (Figure 2.4). Le courant tunnel résultant peut être relié à la topographie atomique de la surface. La STM est utilisée généralement dans l'étude des matériaux conducteurs et l'exploration de la surface d'un semi-conducteur et métaux [70,71]. Elle est aussi utile dans certains cas dans l'étude des structures protéiniques sur une surface solide [72,73].

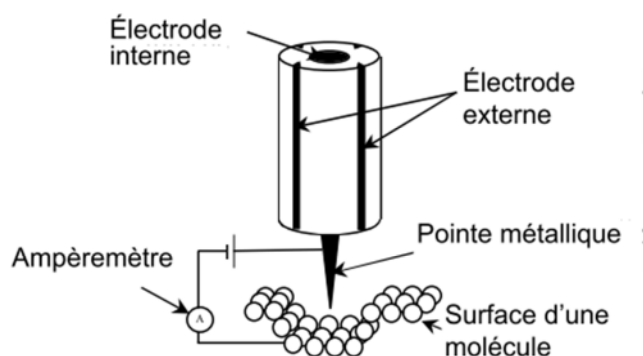


Figure 2.4 : Schéma de la technique "Scanning Tunelling Microscopy"

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

La technique AFM, quant à elle, ouvre l'imagerie de la surface à tous les matériaux, qu'ils soient conducteurs ou non. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour l'étude des matériaux mous, comme certains polymères, et des échantillons biologiques [47].

2.8 La modélisation moléculaire :

Les méthodes de modélisation moléculaire sont très utiles dans la détermination des structures moléculaires, l'interprétation des résultats expérimentaux ainsi que la prédiction de l'existence de nouveaux matériaux et leurs mécanismes de formations. Les techniques de modélisations moléculaires reposent énormément sur la puissance des calculateurs ainsi qu'aux champs de force utilisés [74,75].

Une fois le potentiel défini, chaque simulation nécessite une conformation moléculaire servant de point de départ. En général, celle-ci provient soit d'informations expérimentales, soit par homologie avec une autre molécule de structure connue. Pour trouver les conformations les plus stables, la complexité de l'espace conformationnel des macromolécules rend l'emploi de la minimisation de l'énergie délicate. En effet, dans la plupart des cas, c'est un minimum local et non un minimum global qui est déterminé. Pour tenter de s'affranchir de ces problèmes, il existe différentes méthodes dont la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo.

La modélisation moléculaire est un outil complémentaire à l'expérimentation. De plus, elle permet d'obtenir des grandeurs qui sont au-delà des possibilités expérimentales et ceci dans des conditions parfaitement contrôlées de pureté, de pression, de température, etc.

Dans plusieurs domaines biologiques, la modélisation a déjà contribué à comprendre les facteurs énergétiques qui contrôlent les structures et les interactions des molécules. Elle a permis de mettre en évidence le rôle de la dynamique dans les systèmes biologiques. Ainsi, il est possible de suivre en détail l'accès des substrats à des sites enzymatiques, de voir des transitions conformationnelles s'accomplir, d'étudier l'influence de l'eau sur le comportement des structures macromoléculaires et de comprendre les couplages entre les différents mouvements [75].

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

Bibliographie:

- [1] A. C. Bloomer, J. Kendrew , E. Lawrence, « X-ray crystallography. » ,The Encyclopedia of Molecular Biology B. Oxford, UK: Blackwell Science , pp. 1138–1147, 1994.
- [2] R. Fourme, R. Janin. « La cristallographie biologique », La Recherche 226 (21), pp. 1358–1367,1990.
- [3] A. Ducruix, F. Reiss-Husson , A. Tardieu, « Cristallogénèse des macromolécules biologiques », En Images de la recherche de la matière au vivant : les systèmes moléculaires organisés. Paris : CNRS-Images de la Recherche, pp. 139–142. 1994.
- [4] E. Duée, O. Dideberg .« La cristallographie macromoléculaire en mouvement ». Biofutur 173, pp.3–11, 1997.
- [5] I. Callebaut, «La cristallographie et la résonancemagnétique nucléaire sont des techniques complémentaires pour l'étude de la structure des macromolécules biologiques »,Thèse annexe, Fac. univ. Sci. agron., Gembloux, Belgique, 1993.
- [6] RM. Garavito ,JP. Rosenbusch, «Three-dimensional crystals of an integral membrane protein: an initial X-ray analysis.» J. Cell Biol. 86, pp. 327–329, 1980.
- [7] R. Chandrasekaran, EJ. Lee, VG. Thailambal, L. Zevenhuizen, «Molecular architecture of a galactoglucan from Rhizobium», meliloti. Carbohydr. Res. 261, pp. 279–295, 1994.
- [8] T. Yui, K. Ogawa,M. Kakuta, A. Misaki, « Chain conformation of glucurono-xylo-annan isolated from fruit body of Tremella fuciformis Berk. » J. Carbohydr. Chem. 14, pp. 255–263, 1995.
- [9] S.E. Lietzke, C.L. Barnes, C.E. Kundrot, « Cristallisation and structure determination of RNA.» Curr. Opin. Struct. Biol. 5, pp. 645–649, 1995.
- [10] J. Wouters. « Cristallographie à résolution temporelle time-resolved crystallography » Chim. Nouv. 13 50, pp. 1461–1468, 1995.
- [11] J. Zaccai,« Les molécules passées au crible des neutrons. » Biofutur 102, pp. 37–42, 1991.

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

- [12] K. KjaerK., J. Als-Nielsen, C.A. Helm, L.A. Laxhuber, H. Mohwald, « Ordering in lipid mono-layers studied by synchrotron X-ray diffraction and fluorescence microscopy. », *Phys. Rev. Lett.* 58, pp. 2224–2227, 1987.
- [13] J.P. Girault, « Résonance magnétique nucléaire : évolution instrumentale et analyse de structure. » *Biofutur* 38, pp. 7–11, 1990.
- [14] F.J. Walther, R. David-Cu, C. Leung, R. Bruni., J. Hernandez- Juviel, L.M. Gordon, A.J. Waring, « A synthetic segment of surfactant protein A: structure, in vitro surface activity, and in vivo efficacy. », *Pediatr. Res.* 39 6, pp. 938–946, 1996.
- [15] D. Marion, « Résonance magnétique nucléaire et modélisation : les macromolécules biologiques ». *Biofutur* 38, pp. 12–16, 1990.
- [16] J.M. Bonmatin, M. Genest, H. Labbé, M. Ptak , « Solution three-dimensional structure of surfactin: acyclic lipopeptide studied by ^1H -NMR, distance geometry and molecular dynamics. » *Biopolymers* 34, pp. 975–986, 1994.
- [17] M. Ptak, F. Vovelle, « RMN multidimensionnelle et modélisation de la structure tridimensionnelle de protéines amphiphiles. », *De la matière au vivant : les systèmes moléculaires organisés*. Paris : CNRS-Images de la Recherche, pp. 183–186, 1994.
- [18] G.M. Clore, A.M. Gronenborn. « Review: determination of three-dimensional structures of proteins in solution by nuclear magnetic resonance spectroscopy. » *Protein Eng.* 1 4, pp. 275–288, 1987.
- [19] M. Nilges, « Structure calculation from NMR data ». *Curr. Opin. Struct. Biol.* 6, pp. 617–623, 1996.
- [20] L. E. Kay, D. A. Torcha, A. « Bax Backbone dynamics of roteins as studied by ^{15}N inverse detected heteronuclear NMR spectroscopy: application to Staphylococcal nuclease. » *Biochemistry* 28, pp. 8972–8979, 1989.
- [21] C. A. Lepre, J. W. Cheng, J. M. Moore « Dynamics of a receptor- bound ligand by eteronuclear NMR : FK506 bound to FKBP-12. » *J. Am. Chem. Soc.* 115, pp. 4929–4930, 1993.
- [22] J. Y. Khan, « Évolution des concepts sur le repliement des protéines. École IMABIO. Structure Fonction des Protéines. Règles et Prédications », pp. 35–47, 1993.

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

- [23] J. Martin, J. Waltho, « NMR spectroscopy », *The Encyclopedia of Molecular Biology B.* Oxford, UK: Blackwell Science, pp. 734–741, 1994.
- [24] G. M. Clore, A. M. Gronenborn, « Structure of larger proteins in solutions; the three and four dimensional heteronuclear NMR spectroscopy. » *Science* 252, pp. 1390–1399, 1991.
- [25] J. H. Davis, M. Auger, R. S. Hodges, « High-resolution ^1H nuclear magnetic resonance of a transmembrane peptide. » *Biophys. J.* 69, pp. 1917–1932, 1995.
- [26] C. Le Guernevé, M. Seigneuret, « High-resolution mono. and multidimensional magic angle spinning ^1H nuclear magnetic resonance of membrane peptides in nondeuterated lipid membranes and H_2O . », *Biophys. J.* 71, pp. 2633–2644, 1996.
- [27] L. Pappalardo, D. J. Kerwood, I. Pelczer, P. N. Borer, « Three-dimensional folding of an RNA hairpin required for packaging HIV-1. » *J. Mol. Biol.* 282, pp. 801–818, 1998.
- [28] D. Marion, « Résonance magnétique nucléaire et modélisation : les macromolécules biologiques. » *Biofutur* 38, pp. 12–16, 1990.
- [29] T. Peters, B. M. Pinto, « Structure and dynamics of oligosaccharides : NMR and modeling studies. » *Curr. Opin. Struct. Biol.* 6, p. 710–720, 1996.
- [30] R. J. Woods, « Three-dimensional structures of oligosaccharides. » *Curr. Opin. Struct. Biol.* 5, pp. 591–598, 1995.
- [31] M. A. Danielson, J. J. Falke, « Use of ^{19}F NMR to probe protein structure and conformational changes. » *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 25, pp. 163–195, 1996.
- [32] J. L. Popot, D. M. Engelman, O. Gurel, G. Zaccari, « Tertiary structure of bacteriorhodopsin positions and orientation of helices A and B in the structural map determined by neutron diffraction. » *J. Mol. Biol.* 210, pp. 829–847, 1989.
- [33] S. Cusack, W. Doster, « Temperature dependence of the low-frequency dynamics of myoglobin : measurement of the vibrational-frequency distribution by inelastic neutron scattering. » *Biophys. J.* 58, pp. 243–251, 1990.
- [34] J. P. Baldwin, C. D. Reynolds, S. J. Lambert, « Neutron scattering and diffraction » In Kendrew J., Lawrence E., eds. *The Encyclopedia of Molecular Biology B.* Oxford, UK: Blackwell Science, pp. 717–724, 1994.

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

- [35] V. T. Forsyth, « Neutron fibre diffraction study of DNA hydration. » *Int. J. Biol. Macromol.* 11, pp. 236–240, 1989.
- [36] P. A. Timmins, G. Zaccai, « Low resolution structure of biological complexes studied by neutron scattering. » *Eur. Biophys. J.* 15, pp. 257–268, 1988.
- [37] M. Roth, A. Lewit-Bentley, H. Michel, J. Deisenhofer, R. Huber, D. Oesterhelt, « Detergent structure in crystals of a bacterial photosynthetic reaction centre. » *Nature* 340, pp. 659–662, 1989.
- [38] D. P. Millar, « Time-resolved fluorescence spectroscopy. » *Curr. Opin. Struct. Biol.* 6, pp. 637–642, 1996.
- [39] D. P. Millar, « Fluorescence studies of DNA and RNA structure and dynamics. » *Curr. Opin. Struct. Biol.* 6, pp. 322–326, 1996.
- [40] D. R. Buckler, E. Haas, H. A. Scheraga, « Analysis of the structure of ribonuclease A in native and partially denatured states by time-resolved nonradiative dynamic excitation energy transfer between site-specific extrinsic probes. » *Biochemistry* 34, pp. 15965–15978, 1995.
- [41] B. E. Jones, J. M. Beechem, C. R. Matthews, « Local and global dynamics during the folding of *Escherichia coli* dihydrofolate reductase by time-resolved fluorescence spectroscopy. » *Biochemistry*, 34, pp. 1868–1877, 1995.
- [42] C. Rischel, P. Thyberg, R. Rigler, F. M. Poulsen, « Time-resolved fluorescence studies of the molten globule state of apomyoglobin. » *J. Mol. Biol.* 257, pp. 877–885, 1996.
- [43] W. C. Lam, J. M. Seifert, F. Amberger, C. Graf, M. Auer, D. P. Millar, « Structural dynamics of HIV-1 Rev and its complexes with RRE and 5S RNA. » *Biochemistry* 37, pp. 1800–1809, 1998.
- [44] S. Georghiou, T. D. Bradrick, A. Philippidis, J. M. Beechem, « Large-amplitude picosecond anisotropy decay of the intrinsic fluorescence of double-stranded DNA. » *Biophys. J.* 70, pp. 1909–1922, 1996.
- [45] P. K. Hammen, D. G. Gorenstein, H. Weiner, « Structure of the signal sequences for the two mitochondrial matrix proteins that are not proteolytically processed upon import. » *Biochemistry* 33, pp. 8610–8617, 1994.

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

- [46] D. M. Byler, H. Susi, « Examination of the secondary structure of proteins by deconvolved FTIR spectra. » *Biopolymers* 25, pp. 469–487, 1986.
- [47] J. Marchand-Brynaert, « L'analyse des surfaces des polymères. » *Chim. Nouv.* 14 55, pp. 1613–1620, 1996.
- [48] R. W. Sarver, W. C. Krueger, « Protein secondary structure from Fourier transform infrared spectroscopy: a data base analysis. » *Anal. Biochem.* 194, pp. 89–100, 1991.
- [49] E. Goormaghtigh, « La spectroscopie infra-rouge en réflexion totale atténuée : Application aux membranes biologiques et à la chimie des surfaces. » *Chim. Nouv.* 14 53, pp. 1553–1559, 1996.
- [50] E. Goormaghtigh, R. Brasseur, P. Huart, J. M. Ruyschaert, « Study of the adriamycin-cardiolipin complex structure using attenuated total reflection infrared spectroscopy. » *Biochemistry* 26, pp. 1789–1794, 1987.
- [51] E. Goormaghtigh, V. Cabiaux, J. M. Ruyschaert, « Determination of soluble and membrane protein structure by Fourier transform infrared spectroscopy. I. Assignments and model compounds. » In H.J. Hilderson, G.B. Ralston, eds. *Subcellular Biochemistry. Volume 23 Physicochemical methods in the study of biomembranes.* New York: Plenum Press, pp. 329–362, 1994.
- [52] E. Goormaghtigh, V. Cabiaux, J. M. Ruyschaert, « Determination of soluble and membrane protein structure by Fourier transform infrared spectroscopy. II. Experimental aspects, side chain structure, and H/D exchange. » In H.J. Hilderson, G.B. Ralston, eds. *Subcellular Biochemistry. Volume 23: Physicochemical methods in the study of biomembranes.* New York: Plenum Press, pp. 363–403, 1994.
- [53] E. Goormaghtigh, V. Cabiaux, J. M. Ruyschaert, « Determination of soluble and membrane protein structure by Fourier transform infrared spectroscopy. III. Secondary structure. » In H.J. Hilderson, G.B. Ralston, eds. *Subcellular Biochemistry. Volume 23 Physicochemical methods in the study of biomembranes.* New York: Plenum Press, pp. 406–450, 1994.
- [54] L. Lins, R. Brasseur, M. Rosseneu, B. Vanloo, J. M. Ruyschaert, « Structure of the apolipoprotein A-IV/lipid discoidal complexes: an attenuated total reflection polarized Fourier transform infrared spectroscopy study. » *Biochim. Biophys. Acta* 1149, pp. 267–277, 1993.

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

- [55] R. W. Sarver, W. C. Krueger, « Protein secondary structure from Fourier transform infrared spectroscopy: a data base analysis. » *Anal. Biochem.* 194, pp. 89–100, 1991.
- [56] U. P. Fringeli, P. Leutert, H. Thurnhofer, M. Fringeli, M. N. Burger, « Structure-activity relationship in vinculin: an IR/attenuated total reflection spectroscopic and film balance study. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 83, pp. 1315–1319, 1996.
- [57] R. A. Dluhy, M. L. Mitchell, T. Pettenski, J. Beers, « Design and interfacing of an automated Langmuir-type film balance to an FT-IR spectrometer. » *Appl. Spectrosc.* 42 7, pp. 1289–1293, 1988.
- [58] M. Suzuki, « Circular dichroism. » In J. Kendrew, E. Lawrence, eds. *The Encyclopedia of Molecular Biology B.* Oxford, UK: Blackwell Science, pp. 206–209, 1994.
- [59] N. Greenfield, G. D. Fasman, « Computed circular dichroism spectra for the evaluation of protein conformation. » *Biochemistry* 8 10, pp. 4108–4116, 1969.
- [60] D. S. Jois, K. R. Easwaran, M. Bednarek, E. R. Blout, « Conformational and ion binding properties of a cyclic octapeptide, cyclo Ala-Leu-Pro-Gly₂ ». *Biopolymers* 32 8, pp. 993–1001, 1991.
- [61] H. Lamthanh, M. Leonetti, E. Nabadryk, A. Menez, « CD and FTIR studies of an immunogenic disulphide cyclized octadecapeptide, a fragment of a snake curaremimetic toxin. » *Biochim. Biophys. Acta* 1203 2, pp. 191–198, 1993.
- [62] S. Arttamangkul, T. F. Murray, G. E. DeLander, J. V. Aldrich, « Synthesis and opioid activity of conformationally constrained dynorphin A analogues. 1 Conformational constraint in the “message” sequence. » *J. Med. Chem.* 38 13, pp. 2410–2417, 1995.
- [63] K. Burgess, D. Lim, S. A. Mousa, « Synthesis and solution conformation of cyclo RGDGRGD : a cyclic peptide with selectivity for the alpha V beta 3 receptor. » *J. Med. Chem.* 39 22, pp. 4520–4526, 1996.
- [64] M. Dong, L. Ladavière, F. Penin., G. Deleage, L.G. Baggetto, « Secondary structure of P-glycoprotein investigated by circular dichroism and amino acid sequence analysis. » *Biochim. Biophys. Acta* 1371, pp. 317–334, 1998.

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

- [65] D. S. Moore, T. E. Wagner, « Double-helical DNA and RNA circular dichroism Calculations on base-sugar-phosphate helix interactions. » *Biopolymers* 13, pp. 977–986, 1974.
- [66] J. Y. K h a n, « Évolution des concepts sur le repliement des protéines. » *École IMABIO. Structure Fonction des Protéines. Règles et Prédications* 8, pp. 35–47, 1993.
- [67] T. E. Weirich, R. Ramlau, A. Simon, S. Hovmöller, « A crystal structure determined with 0.02 Å accuracy by electron microscopy. » *Nature* 382, pp. 144–146, 1996.
- [68] J. Dubochet, J. Lepault, R. Freeman, J. A. Berriman, J. C. Homo, « Electron microscopy of frozen water and aqueous solutions. » *J. Microsc.* 128, pp. 219–237, 1982.
- [69] J. Lepault, I. Erk, J. L. Ranck, « Étude statique et dynamique de la structure des phases aqueuses par cryo-microscopie électronique. » In *De la matière au vivant : les systèmes moléculaires organisés*. Paris : CNRS- Images de la Recherche, pp. 75–78, 1994.
- [70] P. K. Hansma, « Squeezable tunneling functions. » *IBM J. Res. Dev.* 30, pp. 370–373, 1984.
- [71] R. Sonnenfeld, P. K. Hansma, « Atomic resolution microscopy in water. » *Science* 232, pp. 211–213, 1986.
- [72] A. M. Baro, R. Miranda, J. Alaman, N. Garcia, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, J. L. Carrascosa, « Determination of surface topography of biological specimens at high resolution by scanning tunnelling microscopy. » *Nature*, 315, pp. 253–254, 1985.
- [73] N. Dubreuil, S. Alexandre, D. Lair, F. Sommer, T. M. Duc, J. M. Valleton, « Scanning force microscopy of mixed fatty acid/protein Langmuir-Blodgett films transferred on muscovite, a model of their organization. » *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* 11, pp. 95–102, 1998.
- [74] W. D. Cornell, P. Cieplak., C. I. Bayly, I. R. Gould., K. M. Merz, D. M. Fergusson, D. C. Spellmeyer, J. W. Caldwell, P. Kollman, « A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids and organic molecules. » *J. Am. Chem. Soc.* 117, pp. 5179–5197, 1995.

Chapitre 2 : Méthodes d'analyse conformationnelle

[75] R. Lavery, « La modélisation moléculaire : un outil pour étudier les macromolécules biologiques et leurs interactions. » In *De la matière au vivant : les systèmes moléculaires organisés*. Paris : CNRS-Images de la Recherche, pp. 199–204, 1994.

3 Méthodes de simulation ab initio et DFT :

3.1 Introduction :

Dans le début du 20^{ème} siècle, il est devenu évident que les lois de la mécanique classique qui sont applicables aux systèmes macroscopiques, ne décrivent pas le comportement des systèmes microscopiques. Afin de décrire avec précision et de prédire les propriétés des atomes et des molécules, un nouvel ensemble de lois ont été nécessaires. Ce qui a donné naissance à la mécanique quantique. Ces nouvelles lois représentaient bien la dualité onde-corpuscule pour les électrons et les systèmes microscopiques, ce que la mécanique classique a échoué de décrire.

Les lois de la mécanique quantique sont extrêmement élégantes. Cela se reflète dans le fait que tout système microscopique peut être décrit par une fonction unique, connue sous le nom de la fonction d'onde (Ψ). Cette fonction ne dépend que des coordonnées des particules dans le système et du temps. En outre, elle contient toutes les informations sur le système désiré. Ainsi, l'objectif de la mécanique quantique a été réduit à la détermination de la fonction d'onde correcte. Malheureusement, en raison de la nature complexe de cette fonction, une solution exacte est impossible pour tous les systèmes excepté les plus simples d'entre eux.

Afin d'obtenir des informations significatives sur les atomes et les molécules à l'aide de ces lois, plusieurs approximations et hypothèses doivent être faites. En fin de compte, chaque méthode abordée dans ce chapitre utilise un ensemble spécifique d'hypothèses et, par conséquent, chacune d'elles a ses propres avantages et inconvénients. Il y a deux principaux types de techniques de calcul utilisées dans cette thèse: les méthodes ab initio et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les deux techniques sont utilisées pour obtenir des informations importantes sur les systèmes atomiques et moléculaires, mais elles le font de manières très différentes. Les méthodes ab initio n'utilise pas des données empiriques pour le calcul de la fonction d'onde, à partir de laquelle les données souhaitées sont extraites. D'autre part, les méthodes DFT supposent que l'information sur le système peut être obtenue à partir de la densité d'électrons. Le but de ce chapitre est de fournir au lecteur une compréhension fondamentale des méthodes employées tout au long de cette thèse. Cependant le lecteur peut se référer à des livres de chimie théorique [1-6] pour des discussions plus approfondies.

3.2 L'équation de Schrödinger :

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

En 1926, Erwin Schrödinger a proposé son équation éponyme [7] qui est le plus souvent appliquée à des systèmes chimiques sous sa forme indépendante du temps qui s'écrit :

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.1)$$

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien et E est l'énergie du système. Les solutions de l'équation (2.1) sont les états stationnaires du système étudié. La solution avec l'énergie la plus basse, E_0 représente l'état fondamental. On remarque que l'opérateur Hamiltonien se compose de deux termes ; l'énergie cinétique (\hat{T}) et l'énergie potentielle (\hat{V}).

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.2)$$

L'équation (2.1) apparaît très simple. Cependant, il est important de réaliser que l'Hamiltonien d'une molécule composée de M noyaux et de N électrons s'écrit comme suivant [1].

$$\hat{H}_{total} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha}^M \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i^N \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} + \sum_{\alpha}^M \sum_i^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

Ici α et β se réfèrent à des noyaux et i et j à des électrons. En dépit de la formidable apparence de l'équation (2.3), la nature de chaque terme peut être facilement déchiffrée. Les premiers et seconds termes correspondent à l'énergie cinétique des noyaux (\hat{T}_n) et des électrons (\hat{T}_e), respectivement. Les trois derniers termes correspondent à l'énergie potentielle des interactions entre les particules. Plus précisément, le troisième terme est la répulsion internucléaire entre les noyaux α et β (\hat{V}_{nn}). Le quatrième terme est l'attraction entre le noyau α et l'électron i (\hat{V}_{ne}). Tandis que le dernier terme est la répulsion coulombienne entre les électrons i et j (\hat{V}_{ee}). Ainsi, l'Hamiltonien total peut être plus simplement exprimé de la façon suivante,

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.4)$$

Comme il est mentionné précédemment, une solution exacte de l'équation de Schrödinger, qui consiste à obtenir la fonction d'onde correcte, est impossible pour tous les systèmes, mis à part les systèmes les plus simples. Il s'agit notamment du problème des particules dans une boîte,

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

l'oscillateur harmonique et systèmes à hydrogène et les hydrogénoïdes (c'est-à-dire les systèmes à un électron).

La raison pour laquelle l'équation 2.1 est insoluble pour les systèmes à multi-électrons provient du fait que le dernier terme, le terme de la répulsion coulombienne, est inséparable. Ainsi, dans le meilleur des cas, seules les solutions approximatives sont obtenues à partir de ces équations en posant quelques hypothèses.

3.3 L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'une des hypothèses fondamentales formulées dans la chimie quantique est celle de Born et Oppenheimer [8]. Il suppose que, puisque les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons, ces derniers peuvent être considérés comme stationnaires tandis que les électrons se déplacent rapidement dans le champ du noyau qui reste fixe. Ainsi, les mouvements nucléaires et électroniques sont séparables. Cette hypothèse a pour effet de simplifier l'équation (2.3), car l'énergie cinétique des noyaux doit nécessairement être nulle et le terme de répulsion internucléaire devient une constante, V_{NN} . L'Hamiltonien total moléculaire peut alors être séparé en une composante électronique et une composante nucléaire,

$$(\hat{H}_{elec} + V_{NN}) \Psi_{elec} = U \Psi_{elec} \quad (2.5)$$

où \hat{H}_{elec} est l'Hamiltonien électronique, Ψ_{elec} est la fonction d'onde électronique, qui dépend uniquement des coordonnées des électrons pour une configuration nucléaire donnée, et de l'énergie totale U , qui n'est autre que la somme de l'énergie électronique et l'énergie de répulsion nucléaire,

$$U = E_{elec} + V_{NN} \quad (2.6)$$

Cette séparation permet d'obtenir l'équation de Schrödinger purement électronique,

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (2.7)$$

où E_{elec} est l'énergie électronique et l'Hamiltonien purement électronique, \hat{H}_{elec} est,

$$\hat{H}_{total} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

C'est cette forme de l'équation de Schrödinger qui est le plus souvent employée dans la chimie computationnelle.

3.4 Approximation orbitalaire :

Même avec l'Hamiltonien simplifié (2,8), des approximations supplémentaires sont nécessaires afin d'obtenir des informations utiles à partir de l'équation de Schrödinger. Ceci vient sous la forme de l'approximation orbitalaire, qui suppose que la fonction d'onde d'un système de N électrons, $\Psi(1,2, \dots, N)$, peut être écrite comme un produit de fonctions à un seul électron, connu sous le nom d'orbitales (ψ), [1].

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_N(N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(i) \quad (2.9)$$

Cette expression de la fonction d'onde est également connue comme le produit de Hartree.

Comme la densité de probabilité de n'importe quel système à N-électron est donnée par le produit de la fonction d'onde et son conjugué, Ψ^* , cela fait que la densité de probabilité d'un système à N-électrons est réduite en un produit de N densités de probabilité à un seul électron,

$$\Psi^*(1,2, \dots, N)\Psi(1,2, \dots, N) = \prod_{i=1}^N \psi_i^*(i)\psi_i(i) \quad (2.10)$$

Selon la théorie des probabilités, si la probabilité peut être écrite comme le produit des probabilités individuelles, les événements associés à ces probabilités doivent se produire indépendamment les uns des autres. Ainsi, l'approximation orbitaire est basée sur un modèle d'électrons indépendants. Ce qui implique que le mouvement de chaque électron est indépendant de tous les autres électrons.

Le produit de Hartree donné ci-dessus décrit la distribution spatiale des N électrons dans le système. Toutefois, pour la description complète de tous les électrons, l'état de spin de chaque électron doit également être inclus. Ceci est le plus souvent accompli en multipliant chaque

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

fonction spatiale (ψ_i) par une fonction de spin (α ou β), produisant un spin orbital (χ_i) unique. Ainsi, la fonction d'onde est en fait écrite comme un produit de spin orbital à un seul électron.

Avec la fonction d'onde commodément exprimé en un produit de fonctions à un seul électron, il est important de considérer la symétrie globale de cette expression. Les électrons sont des particules indiscernables. En tant que telle, aucune propriété ne peut être affectée par un simple échange de deux quelconques électrons [1]. Considérons la densité de probabilité d'électrons comme le montre l'équation (2.10). Pour que ce résultat reste constant à la suite de l'échange des deux électrons, il n'y a que deux solutions possibles,

$$\Psi(1,2, \dots, i, j, \dots, N) = \pm \Psi(1,2, \dots, j, i, \dots, N) \quad (2.11)$$

Cependant, il est connu de l'expérience que les électrons, et en fait tous les fermions, doivent avoir des fonctions d'onde antisymétriques par rapport à la permutation entre deux électrons [1]. Ainsi, si la permutation de deux électrons est affectée par un opérateur de permutation (P_{ij}), la fonction d'onde résultante doit avoir un signe opposé,

$$\begin{aligned} P_{ij}\Psi(1,2, \dots, i, j, \dots, N) &= \Psi(1,2, \dots, j, i, \dots, N) \\ &= -\Psi(1,2, \dots, i, j, \dots, N) \end{aligned} \quad (2.12)$$

En 1929, Slater a proposé que la fonction d'onde antisymétrique puisse être obtenue à partir d'un déterminant dans lequel les lignes se réfèrent aux électrons et chaque colonne à un spin orbital particulier [9,10]. Le résultat d'un système de N électrons est,

$$\Psi(1,2, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

où $(N!)^{-1/2}$ est une constante de normalisation trouvée en imposant la condition suivante,

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (2.14)$$

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

L'expansion du déterminant de Slater dans (2.13) génère toutes les permutations possibles des N électrons à travers les N spin orbitales. Il faut remarquer que cette représentation répond au fait que la fonction d'onde est antisymétrique d'où l'échange de deux électrons (c'est-à-dire l'échange de deux rangés) change simplement le signe de la fonction. Il satisfait également au principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons de même spin ne peuvent avoir d'orbitales identiques. Cette situation correspondrait à deux colonnes identiques dans la matrice, pour lesquelles le déterminant disparaîtrait.

3.5 Fonctions de base :

Bien que l'approximation orbitalaire aboutie à une écriture commode de la fonction d'onde à plusieurs électrons en tant qu'un produit de fonctions à un électron, des questions se posent quant à la forme de ces fonctions. En règle générale, les spin orbitales, χ_i , qui sont souvent désignés comme des orbitales moléculaires (OM), sont construits comme une combinaison linéaire d'un ensemble de fonctions à un électron connu, ϕ_μ , appelés fonctions de base,

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.15)$$

où $c_{\mu i}$ est le coefficient d'expansion de la μ^{iem} fonction de base dans la i^{iem} OM. Un ensemble particulier de K fonctions forme un ensemble d'une base.

Il existe plusieurs types de fonctions de base, ainsi que la manière dont elles peuvent être combinées. Ainsi le choix de l'ensemble de base peut affecter la qualité des orbitales moléculaires d'où la précision du calcul qui est mise en jeu, donc un examen attentif du choix de ces facteurs est essentiel.

Dans certains cas, les orbitales moléculaires sont développés à partir d'un ensemble d'orbitales atomiques (AO) des atomes constitutifs. Cette approche est connue sous le nom de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA), qui devient rapidement impraticable pour les grands systèmes. Par conséquent, des fonctions simples sont souvent utilisées à la place des orbitales atomiques.

Les deux types d'ensemble de fonctions de base les plus utilisées sont les orbitales de type Slater (STO) [11] et les orbitales de type gaussienne de type (GTO) [12]. Les deux classes de fonctions présentent une décroissance exponentielle, ce qui est nécessaire à des fins de

normalisation. La principale différence entre les orbitales de types Slater et Gaussienne provient du fait que la décroissance dans le premier type est en $(e^{-\zeta r})$ et possèdent un point de rebroussement au niveau du noyau tandis que la décroissance dans le deuxième type est en $(e^{-\zeta r^2})$, décroît trop rapidement que r augmente, et présentant une valeur finie au niveau du noyau **Figure (3.1)**.

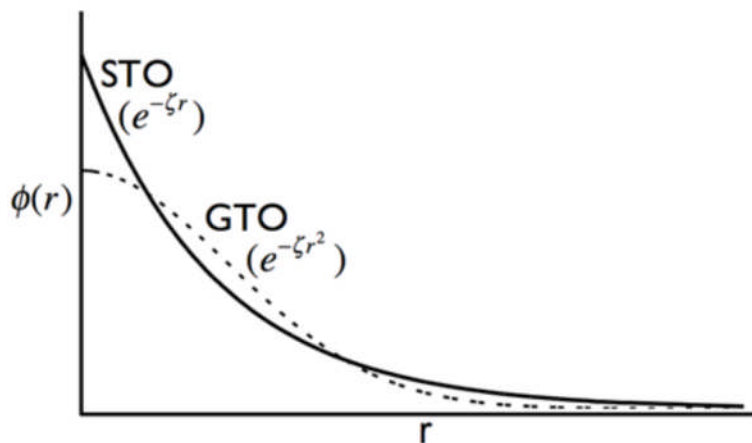


Figure (3.1) : représentation graphique des orbitales de types Slater et Gaussienne.

Les exposants (ζ) peuvent être ajustés pour contrôler la taille des orbitales. De la figure 3.1, il devrait être clair que les orbitales de type Slater fournissent une meilleure description des orbitales moléculaires. Malheureusement, cette meilleure description est contre balancée par une augmentation des coûts de calculs et ainsi les GTOs ont tendance à être plus fréquemment utilisés. Cependant, pour combler les lacunes inhérentes des orbitales de type gaussienne, des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes individuelles, appelées primitives (g_k) sont le plus souvent utilisées,

$$\phi_\mu = \sum_k d_{\mu k} g_k \quad (2.16)$$

où les coefficients $d_{\mu k}$ sont fixés. Ces fonctions de base sont connues comme des fonctions de base gaussiennes contractées. Une seule GTO est construite à partir d'un ensemble de fonctions gaussiennes donnera de meilleurs résultats que n'importe quelle fonction gaussienne unique non contractée, tout en réduisant l'effort de calcul associé à l'utilisation des STOs.

Comme il est mentionné précédemment, le choix de l'ensemble de base peut influencer énormément sur les résultats obtenus. De manière générale, plus l'ensemble de base est

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

complet plus les résultats fournis sont meilleurs, mais à un coût de calcul non négligeable. Ainsi, le but est de sélectionner un ensemble de base qui est assez robuste pour décrire avec précision le système étudié tout en gardant le temps de calcul au minimum.

3.5.1 Bases minimales :

Les ensembles de bases minimales, ou l'ensemble de base simples-Zeta (single-zeta), sont construits à partir d'une seule fonction de base pour chaque cœur et chaque orbital de valence du système. Ce type de base représente le plus petit ensemble de base qui peut être utilisé dans les calculs de mécanique la quantique. L'ensemble de base STO-NG est un exemple d'une base minimale dans laquelle N gaussiennes primitives sont ajustées par la méthode des moindres carrés à une STO pour former une seule fonction de base. L'utilisation des primitives avec différents exposants orbitaux, (ζ), et les contractés en une seule fonction de base donnent une meilleure représentation qu'une primitive toute seule. Cependant, même pour un nombre N grand, il reste toujours un ensemble minimal et des ensembles plus étendus sont requis pour des résultats plus précis.

3.5.2 bases étendues :

Une méthode simple pour étendre une base est d'augmenter le nombre de fonctions utilisées par orbitale. La base étendue emploie pour chaque orbitale de valence plus d'une fonction avec des exposants orbitales variables et une seule fonction pour chaque orbitale de cœur. Par exemple, l'ensemble de base double-zeta (VDZ) utilise deux fonctions par orbitale de valence alors que le triple zêta (VTZ) en utilise trois, et ainsi de suite. Un autre exemple de ceux-ci est la base k-lmnG développée par Pople et ses collègues [13, 14]. Ici, k représente le nombre de gaussiennes primitives utilisées pour chaque orbitale de cœur et l, m et n représentent les primitives utilisées pour les orbitales de valence. Par exemple, l'ensemble de base 6-31G utilise un ensemble de 6 primitives contractées en une fonction pour chaque orbitale de cœur et une base de valence étendue de 3 et 1 primitives pour les orbitales de valence.

3.5.3 Les fonctions de polarisations et de diffusion :

Pour obtenir de meilleurs résultats, des fonctions de polarisation doivent être ajoutées à l'ensemble de base. Ce sont des fonctions ayant un moment angulaire plus élevé tel que les fonctions de type d et f pour les atomes lourds et les fonctions de type p et d pour des atomes d'hydrogène et d'hélium. Ce qui augmente la flexibilité de l'ensemble de base, en permettant le changement de la forme de l'orbitale (c'est-à-dire, devient polarisées dans une direction). L'inclusion des fonctions de polarisation peut être importante pour les systèmes mettant en jeu

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

l'hydrogène telles que la liaison hydrogène et les transferts de protons puisque ceux-ci permettront à l'orbitale s de se déformer de sa forme sphérique régulière.

En outre, l'ajout des fonctions diffuses de type s et p est utile pour des systèmes dans lesquels la densité électronique est répartie sur une grande surface. Ceci devient particulièrement important pour les systèmes et les processus impliquant des radicaux, des anions ou des systèmes délocalisés π .

Dans la nomenclature, l'ajout des fonctions de polarisation est indiqué entre parenthèses après la contraction tandis que les fonctions diffuses sont dénotées par '+'. Par exemple, l'ensemble 6-31 ++ G (d, p) comprend un ensemble de fonctions de type d sur tous les atomes lourds et les fonctions de type p sur l'hydrogène et l'hélium. Le premier signe '+' indique que les fonctions diffuses de type s et p sont incluses sur les atomes lourds, tandis que le second '+' indique que les fonctions de type s sont incluses sur l'hydrogène.

Un autre groupe d'ensembles de base qui est souvent utilisé est celui de Dunning et ses collègues [15,16]. C'est l'ensemble de fonctions de base de corrélation cohérente de la valence polarisée [correlation-consistent polarized valence] (double / triple / etc) zêta, cc-pVXZ, où X indique le degré de fractionnement (splitting). Ils ont été développés spécifiquement pour une utilisation dans des calculs incluant les corrélations électroniques.

3.6 Le théorème variationnel :

La chimie quantique a pour objectif de déterminer la forme correcte de la fonction d'onde afin d'avoir une idée sur le système étudié. Le déterminant de Slater (2.13) fournit un moyen commode pour déterminer la fonction d'onde antisymétrique à partir de l'orbitale. En outre, les orbitales eux-mêmes peuvent être construits comme une combinaison linéaire des fonctions de base comme le montre l'équation (2.15). Le défi à ce stade est de savoir comment déterminer les coefficients, $c_{\mu i}$, dans l'expansion des fonctions de base. Cela se fait souvent par des méthodes variationnelles d'où, il est important d'introduire le théorème variationnel.

La chimie computationnelle se préoccupe le plus souvent par l'état fondamental d'un système donné. La donnée de la fonction d'onde exacte de l'état fondamental, Ψ_0 , à qui correspond l'état fondamental de l'énergie, E_0 , peut être obtenue à partir de la valeur prévue de l'opérateur hamiltonien. Selon le théorème variationnel, étant donné une fonction d'essai, Φ qui remplit

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

les conditions aux limites du système, la valeur propre de l'énergie la plus basse de la fonction d'essai, E_ϕ , sera toujours supérieure ou égale à l'énergie exacte à l'état fondamental. Cela peut être exprimé comme,

$$E_\phi = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_0 \quad (2.17)$$

Avec l'utilisation de ce théorème, la fonction d'onde exacte de l'état fondamental est approchée à partir de la fonction d'essai qui donne l'énergie la plus basse.

3.7 Théorie de Hartree-Fock :

La méthode de Hartree-Fock (HF) est la méthode ab initio la plus simple disponible et fournit la base pour de nombreuses méthodes d'ordre supérieur. Comme mentionné précédemment, pour obtenir des informations significatives sur le système d'intérêt, les spin-orbitales, χ_i , doivent être déterminés. Les meilleurs χ_i sont obtenus en utilisant la méthode variationnelle et les équations de Hartree-Fock. Il faut noter que les spin-orbitales sont contraintes à former un ensemble orthonormé, donc, l'intégrale de recouvrement entre deux orbitales doit être égal au delta de Kronecker,

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (2.18)$$

3.7.1 Les équations de Hartree-Fock :

L'équation de Hartree-Fock [18-21] peut être écrite comme suivant,

$$\hat{F}\chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (2.19)$$

où est \hat{F} est l'opérateur de Fock, ou bien l'Hamiltonien HF effectif et ϵ_i est l'énergie d'orbitale du spin-orbitale χ_i . L'opérateur de Fock peut être décomposé en une contribution de plusieurs opérateurs,

$$\hat{F} = \hat{H}^{core} + \sum_{j=1}^N (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.20)$$

où \hat{H}^{core} est l'Hamiltonien à un électron correspondant au mouvement d'un électron unique dans le domaine d'un noyau nu (entreprend le mouvement de l'électron et les interactions électrons-noyaux). Le second terme, composé de l'opérateur de Coulomb (\hat{J}_j) et l'opérateur d'échange (\hat{K}_j), représente le potentiel ressenti par un électron i en raison de la présence d'autres électrons. L'opérateur de Coulomb est analogue à la répulsion classique entre deux électrons. L'opérateur d'échange n'a pas d'interprétation physique, mais se pose en raison du principe d'antisymétrie. Ces deux opérateurs sont définis comme,

$$\hat{J}_j(1) = \int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) d\tau_2 \quad (2.21)$$

$$\hat{K}_j(1)\chi_i(1) = \left[\int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) d\tau_2 \right] \chi_j(1) \quad (2.22)$$

Les équations HF sont résolues itérativement jusqu'à ce que les χ_i ne changent plus et sont auto-cohérent avec le champ de potentiel qu'ils génèrent. Pour cette raison, ces méthodes sont appelées méthodes du champ auto-cohérent (SCF, self-consistent field). Ces équations non-linéaires étaient très importantes pour le développement de la chimie quantique. Toutefois, elles s'avèrent difficiles à résoudre autrement que par des méthodes numériques et ne sont donc pas pratiques pour les systèmes polyatomiques.

3.7.2 Les équations de Roothaan-Hall :

Afin de transformer le problème en un système qui est soluble en utilisant l'algèbre linéaire, la méthode Roothaan-Hall est utilisée. Cette méthode exprime les spin-orbitales, ou les orbitales moléculaires, comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, ou fonctions de base (ϕ_μ) comme il est indiqué dans l'équation (2.15). En théorie, l'ensemble des fonctions de base utilisé doit former un ensemble complet afin de bien décrire les orbitales moléculaires. Toutefois, cela nécessitera un nombre infini de fonctions de base et donc cette approche n'est pas pratique. Par hasard, une sélection rigoureuse des fonctions de base peut fournir une représentation convenable des orbitales moléculaires, même si une base finie est employée

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

[1]. En général, plus le nombre de fonctions de base est grand, plus la description des orbitales moléculaires est précise.

L'application de la méthode variationnelle pour les équations de Hartree-Fock et la substitution de l'équation (2.15) donne les équations Roothaan-Hall [22,23]

$$\sum_{v=1}^M (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, M \quad (2.23)$$

Cette formulation donne l'énergie minimale du système lorsque les coefficients satisfont à l'équation ci-dessus. La matrice de Fock, $F_{\mu\nu}$ est constituée d'éléments définis par,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda=1}^M \sum_{\sigma=1}^M P_{\lambda\sigma} \left[\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (2.24)$$

où $H_{\mu\nu}$ sont les éléments de la matrice de l'opérateur Hamiltonien du cœur, et $P_{\lambda\sigma}$ sont les éléments de la matrice de densité telle que,

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{occ\ MOs} c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2.25)$$

et $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ est l'intégrale de répulsion à deux électrons qui représente la répulsion coulombienne entre le produit de deux densités locales $\phi_\mu \phi_\nu$ et $\phi_\lambda \phi_\sigma$.

Les énergies d'orbitales ε_i et l'intégrale de recouvrement entre les fonctions de base ϕ_μ , ϕ_ν et $S_{\mu\nu}$ apparaissent également dans les équations Roothaan Hall. Encore une fois, ces équations doivent être résolues de manière itérative en posant une estimation initiale des coefficients. La méthode la plus simple est d'utiliser $H_{\mu\nu}$ comme une estimation initiale de $F_{\mu\nu}$ et itérer jusqu'à ce que l'énergie et la matrice de densité convergent.

3.7.3 Les méthodes RHF et UHF :

Dans les systèmes à couches fermées, ceux dans lesquels tous les électrons sont appariés, deux électrons sont affectés à chaque orbitale avec des spins différents. Un calcul Hartree-Fock effectué sur ce type de système est connu sous le nom du formalisme (RHF, Restricted Hartree-Fock).

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

D'autre part, dans les systèmes à couches ouvertes où des électrons non appariés sont présents, par exemple les radicaux et les états excités. Deux approches générales sont largement utilisées, dans le cas du calcul par la méthode Hartree-Fock il y a le formalisme (ROHF, Restricted Open Hartree-Fock) et (UHF, Unrestricted Hartree-Fock). Le premier utilise un seul ensemble d'orbitales spatiales, dont beaucoup d'entre eux sont doublement occupés par des électrons et un ou plusieurs sont occupés par un seul électron. Inversement, celui-ci emploie des orbitales spatiales différentes pour les états de spin α et β en utilisant les mêmes fonctions de base, tandis que les coefficients pour les deux états de spin sont modifiés indépendamment. Les trois différents scénarios sont illustrés dans la Figure 3.2. Il est à noter que les électrons sont appariés dans le système ROHF et ils sont tous impairs dans le système UHF. Par conséquent, ce dernier prévoit des énergies légèrement inférieures à ceux prévues par le dernier et peut fournir une meilleure description de certains systèmes chimiques. Cependant, les calculs avec le formalisme (UHF) peuvent être lents à converger en raison de la présence d'équations couplées. En outre, la fonction d'onde en (UHF) n'est pas une fonction propre de l'opérateur de spin \hat{S}^2 et peut présenter une contamination de spin [1].

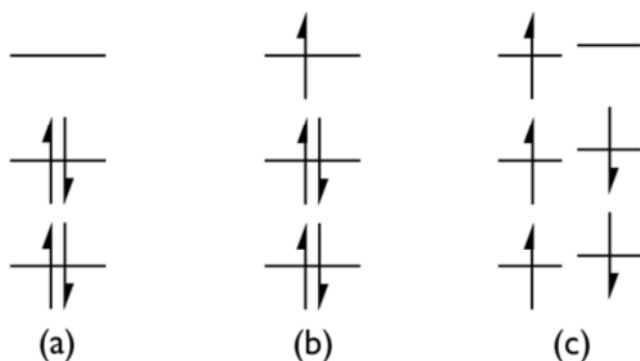


Figure 3.2 : schéma illustratif des formalismes (a) RHF, (b) ROHF, (c) UHF.

3.8 Corrélations électroniques :

Une des principales lacunes de la théorie de Hartree-Fock est la négligence des interactions électron-électron. Ce phénomène est connu sous le nom de corrélation d'électrons et il se réfère au fait que, le mouvement des électrons est corrélé. Par exemple, les électrons se repoussent les uns les autres. Donc, il est impossible de trouver deux électrons de spin

parallèlement dans le même endroit et au même moment. Cependant, les calculs HF ne prennent en compte que la moyenne des interactions entre les électrons. Même avec le meilleur calcul Hartree-Fock avec une série infinie de la base, connue comme la limite HF, prédit une énergie supérieure à l'énergie réelle du système [24]. Afin d'aller au-delà de ce problème, les interactions instantanées entre les électrons doivent être examinées et réintroduites dans le calcul. La différence entre l'énergie exacte E_{exact} du système et celle obtenue par les calculs Hartree-Fock E_{HF} est l'énergie de corrélation E_{corr} [1],

$$E_{exact} = E_{HF} - E_{corr} \quad (2.26)$$

Bien que l'énergie de corrélation est faible par rapport à l'énergie HF, elle est du même ordre de grandeur des liaisons chimiques et doit donc être prise en compte lors de l'étude des systèmes chimiques et leurs réactions. De nombreuses méthodes ont été développées pour récupérer cette énergie de corrélation, y compris les diverses méthodes de perturbation et les traitements variationnels, Ces méthodes sont connues sous le nom de méthodes post-HF, dont certaines sont discutées ci-dessous.

La plus part des méthodes post-HF nécessitent une troncature pour que le calcul soit faisable. Il est à noter que les erreurs de troncature sur la base sont plus sévères que les troncatures associées à la méthode elle-même [1]. Ainsi, il est plus important d'utiliser une base élargie définie avec une méthode sévèrement tronquée que d'utiliser une petite base avec une méthode fortement corrélée.

3.8.1 Interaction de configuration :

Une méthode qui est souvent utilisée pour inclure les corrélations électroniques est l'interaction de configuration (CI, configuration interaction). CI est une méthode variationnelle basée sur le fait que la fonction d'onde peut être développée comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater correspondant à l'état fondamental et d'autres états excités. C'est l'addition des états excités qui représente cette corrélation électronique.

Considérant un système à N électrons construit à partir d'un ensemble fini de base de M fonctions. Ce système a $2M$ spin orbitales, dont N sont occupés et $(2M - N)$ orbitales inoccupés ou virtuels. L'état fondamental ou la fonction d'onde de Hartree-Fock $|\Psi_0\rangle$ est formé à partir des N spin orbitales les plus bas. Différents états excités proviennent du saut d'un ou de plusieurs électrons des orbitales N occupés vers l'un des orbitales virtuelles. Pour

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

un tel système, il y a N^{2M} déterminant, y compris l'état fondamental. Il est évident que, même pour de petites valeurs de N et M , il existe un grand nombre de configurations excités.

Comme il est indiqué précédemment, la fonction d'onde peut s'écrire comme une combinaison linéaire de l'état fondamental et tous les autres états excités possibles [1].

$$|\Psi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \quad (2.27)$$

où les coefficients c_i de cette expansion sont traités par une méthode variationnelle pour trouver l'état d'énergie la plus basse. Le premier terme de l'équation (2.27) est le déterminant de l'état fondamental HF tandis que les termes suivants correspondent aux états excités simples, doubles, triples, etc. Les sommations indiquent que toutes les excitations possibles d'un même type sont incluses. Par exemple, toutes les excitations à un électron $|\Psi_a^r\rangle$ sont incluses, de manière à ce que chaque électron soit promu d'une orbitale occupée χ_a vers une orbitale virtuelle inoccupée χ_r . Il est de même, pour les excitations doubles $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$, un électron est excité à partir χ_a vers χ_r tandis qu'un autre électron est excité à partir χ_b vers χ_s et ainsi de suite pour les excitations élevées.

Il convient de noter que l'utilisation d'un ensemble de base complet et une interaction de configuration complète de la fonction d'onde (FCI), on obtient la solution exacte du système à N -électrons. Toutefois, il est impossible d'effectuer des calculs d'interaction de configuration complets avec un ensemble de base complet et donc les troncatures deviennent nécessaires.

3.8.2 Théorie de Møller-Plesset des perturbations :

Les techniques basées sur les perturbations ont également été largement appliquées aux systèmes régis par des interactions entre particules. Le principe de base de ce type de calcul est que le système réel n'est que légèrement différent du système non perturbé pour lequel la solution exacte est connue. Par exemple, la théorie des perturbations de Møller-Plesset (MPPT, Møller-Plesset perturbation theory), développée par Møller et Plesset en 1934 [25], s'est révélée particulièrement utile pour l'étude des atomes et des molécules. Cette méthode suppose que l'Hamiltonien du système \hat{H} est composé de la somme de l'Hamiltonien non perturbé \hat{H}_0 et l'Hamiltonien perturbé \hat{H}' .

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (2.28)$$

où le facteur λ permet de déclenché progressivement la perturbation, tout en reliant la perturbation et la partie non perturbée de manière continue [1]. Cette approche est naturellement prête à inclure les corrélations électroniques, en supposant qu'elle peut être ajoutée dans le système comme une perturbation dans la fonction d'onde de Hartree-Fock. La substitution de l'équation (2.28) dans l'équation de Schrödinger on obtient :

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}')\Psi = E\Psi \quad (2.29)$$

En outre, la théorie des perturbations suppose que la fonction d'onde et l'énergie peuvent être développées en série de Taylor en puissances de λ ,

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots + \lambda^k \Psi^{(k)} + \dots \quad (2.30)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots + \lambda^k E^{(k)} + \dots \quad (2.31)$$

où $\Psi^{(k)}$ et $E^{(k)}$ sont respectivement la $k^{\text{ème}}$ correction sur la fonction d'onde et l'énergie [1]. La substitution des équations (2.30) et (2.31) dans l'équation (2.29) donne un formidable résultat. Cependant, en supposant que la perturbation est petite, alors seuls les premiers termes de l'expansion apporteront une contribution significative à la fonction d'onde ou à l'énergie. Ainsi, ces calculs sont souvent limités à inclure un niveau de perturbation. Par exemple, MP2 comprend les corrections du second ordre et MP3 comprend ceux du troisième ordre, et ainsi de suite. L'expérience a montré que MP2 récupère la plupart de l'énergie de corrélation tandis que la méthode MP3 offre peu d'amélioration à un coût de calcul plus élevé, donc elle est rarement utilisée [1]. Après la MP2, il y a la MP4 qui est préférée, mais une fois de plus le calcul est plus exigeant. Les méthodes au-delà de la MP4 sont rarement utilisées en raison de leur coût en temps de calcul et des améliorations négligeables qu'elles apportent.

3.9 Théorie de la fonctionnelle de la densité :

Bien que les méthodes post-Hartree-Fock puissent fournir une grande quantité d'informations sur les systèmes chimiques, le coût élevé du calcul associé à ces méthodes est souvent prohibitif. Les méthodes ab initio cherchent à déterminer la forme correcte de la fonction d'onde, puis extraient l'information désirée. Cependant, ces fonctions d'onde sont lourdes, et contiennent beaucoup d'informations redondantes, et sont généralement sans signification physique. Tous ces facteurs ont encouragé la recherche d'autres fonctions alternatives qui peuvent fournir des informations sur les systèmes moléculaires. Un tel résultat est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est basée sur le simple fait que l'énergie d'un système et d'autres propriétés, peuvent être déterminées à partir de la densité d'électrons ($\rho(\vec{r})$) plutôt que de la fonction d'onde. L'intérêt de cette approche réside dans le fait que la densité d'électron est une observable physique et est une fonction des trois variables (x, y, z) quel que soit le nombre de particules dans le système. En outre, les méthodes DFT tiennent compte de la corrélation électronique et sont en égalité avec les méthodes ab initio corrélées avec quelques exceptions sur le coût de calcul. Les premières tentatives ont été faites par Thomas [26] et Fermi [27] et plus tard Slater [28] pour obtenir des informations utiles à partir de la densité d'électrons. Cependant, c'est l'œuvre de Hohenberg et Kohn [29] en 1964, qui a véritablement posé les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité telle qu'elle est aujourd'hui.

3.9.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn a prouvé succinctement que la densité électronique à l'état fondamental ($\rho_0(\vec{r})$) détermine le potentiel externe $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ qui à son tour détermine l'opérateur Hamiltonien \hat{H} . Ainsi, la densité d'électrons peut prédire l'énergie de l'état fondamental E_0 , ainsi qu'une multitude d'autres propriétés à la fois à l'état fondamental et aux états excités [35]. Le nom de cette classe des méthodes, théorie de la fonctionnelle de la densité, découle du fait que l'énergie et de nombreuses autres propriétés, sont fonction de la densité électronique à l'état fondamental.

$$E_0 = E_0[\rho_0(\vec{r})] \quad (2.33)$$

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

Il faut noter que ce n'est que la densité électronique de l'état fondamental qui peut fournir ces informations, les densités des états excités ne suffisent pas.

La fonctionnelle de l'énergie totale peut être décomposée en différentes contributions des fonctionnelles d'énergie,

$$E[\rho_0(\vec{r})] = T[\rho_0(\vec{r})] + E_{ee}[\rho_0(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho_0(\vec{r}) \quad (2.34)$$

où $T[\rho_0(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons, $E_{ee}[\rho_0(\vec{r})]$ est l'énergie d'interactions électron-électron et $\int V_{ext}\rho_0(\vec{r})$ est l'énergie d'interactions électron-noyau dues au champ de potentiel externe du noyau V_{ext} .

Le second théorème publié en 1964 concerne le principe variationnel appliqué à la densité d'électrons. Le théorème annonce que pour une certaine densité d'essai, $\tilde{\rho}(\vec{r})$ qui satisfait les conditions aux limites et associé à un certain potentiel externe \tilde{V}_{ext} alors l'énergie $E[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ sera une limite supérieure pour le vrai état fondamental,

$$E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E_0[\rho_0(\vec{r})] \quad (2.35)$$

Il convient de mentionner que ce théorème variationnel n'est vrai que lorsque la fonctionnelle d'énergie exacte est utilisée. Par conséquent, si la fonction est approchée, il est possible d'obtenir des énergies inférieures à l'énergie réelle [3]. C'est la raison pour laquelle les méthodes DFT sont variationnelles en principe, mais pas en pratique.

Le théorème de Hohenberg et Kohn [29] a prouvé que les différentes propriétés des systèmes atomiques et moléculaires peuvent être obtenues à partir de la densité électronique plutôt que par la fonction d'onde. Cependant, leur étude n'a pas réussi à élucider la nature des fonctionnelles pour aboutir à l'information désirée. Il n'y avait également aucune indication sur la façon de déterminer la densité sans trouver d'abord la fonction d'onde. Ainsi, bien que le document fût théoriquement élégant, il manquait de pratique.

3.9.2 Le théorème de Kohn-Sham :

La véritable percée pour les méthodes DFT apparait un an plus tard en 1965 par Kohn et Sham [30]. Ils ont réalisé que les premières méthodes basées sur la densité ne fonctionnaient pas correctement à cause d'une mauvaise représentation de l'énergie cinétique. Afin d'améliorer leur modèle, ils conjecturent l'existence d'un système de référence à N électrons

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

sans interactions avec un potentiel local valide $V_s(\vec{r})$, de telle sorte que l'énergie cinétique de ce système, T_s soit connue de façon précise. Arrivé à ce stade, il faut relier le système réel au système de référence. Cela est accompli en choisissant $V_s(\vec{r})$ de telle sorte que la densité du système de référence $\rho_s(\vec{r})$, est exactement égale à la densité du système en interaction, $\rho_0(\vec{r})$. Pour tout système sans interaction, la fonction d'onde de l'état fondamental peut être définie par un déterminant de Slater. Dans ce cas, le déterminant est composé des orbitales Kohn-Sham (KS) χ_i^{KS} et la densité résultante est donnée par,

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\chi_i^{KS}|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (2.36)$$

Ces orbitales KS peuvent être déterminées à l'aide des équations analogues à ceux utilisées dans la théorie de HF,

$$\hat{F}^{KS} \chi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \chi_i^{KS} \quad (2.37)$$

où \hat{F}^{KS} est l'opérateur de Kohn-Sham et ε_i^{KS} est l'énergie d'orbitales KS.

En outre, Kohn et Sham ont affiné l'expression de l'énergie (2,34) en supposant que l'énergie cinétique vraie peut être définie comme la somme de l'énergie cinétique du Système sans interaction T_s et un terme correctif T_c . Le résultat final est donné par l'équation (2.38),

$$E[\rho_0] = T_s[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0] + \int V_{ext} \rho_0 \quad (2.38)$$

où l'énergie d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho_0(\vec{r})]$ est remplacée par le terme classique de la répulsion Coulombienne $J[\rho_0]$. Les autres effets non classiques, tels que l'auto correction de l'interaction, les effets d'échanges et de corrélation ainsi que la correction de l'énergie cinétique, sont pliés dans un terme d'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho_0]$. La forme exacte de tous les termes de l'équation (2.38) sont connus sauf le terme E_{xc} . La substitution de ces expressions et l'application du principe variationnel donnent la forme exacte de l'opérateur KS,

$$\hat{F}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.39)$$

où V_{XC} est le potentiel dû à E_{XC} , et est définie comme la dérivée de la fonction E_{XC} par rapport à la densité,

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.40)$$

Ces équations sont ensuite résolues de manière itérative dans le cadre du champ auto-cohérents SCF pour obtenir les orbitales KS, qui à leur tour déterminent la densité et finalement l'énergie. Cependant, c'est à ce point que les approximations doivent être faites pour former le potentiel V_{XC} . Pratiquement la totalité des inconnus ont été confinés dans le terme E_{XC} , et le but de la recherche moderne de DFT est de déterminer la forme correcte de cette fonction jusque-là restée inconnue.

3.9.3 Fonctionnel d'échange et de Corrélation :

En fin de compte, la précision d'une méthode DFT dépend de la précision de l'approximation faite sur la fonctionnelle E_{XC} . Les premières tentatives ont été basées sur des modèles de gaz d'électrons uniforme, où on considère que E_{XC} ne dépend que de la densité [30,31]. Les fonctionnelles de ce type sont souvent désignées par les fonctionnelles de l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) [3],

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})_\alpha, \rho(\vec{r})_\beta) d\vec{r} \quad (2.41)$$

où ε_{XC} est l'énergie d'échange et de corrélation par particule.

L'approximation LSDA fournit de meilleurs résultats que la méthode HF pour certaines propriétés tels que l'équilibre de la structure, les fréquences de vibrations et les moments dipolaires, mais elle ne peut déterminer les données d'énergie de haute précision comme souhaité par beaucoup de calcul en chimie computationnelle [3]. En général, la LSDA fournit des informations fiables pour les systèmes qui sont très proches d'un gaz d'électrons uniforme, à savoir celles dans lesquelles la densité varie lentement avec la position. Cependant, dans la réalité, les systèmes atomiques et moléculaires ne possèdent pas une densité électronique uniforme ainsi des modèles plus sophistiqués sont nécessaires.

Le développement sur les fonctionnelles d'échange et de corrélation a été stimulé par l'approximation du gradient généralisé (GGA), qui suppose que la fonctionnelle dépend à la fois de la densité et de son gradient [1].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (2.42)$$

Ces fonctionnelles offrent généralement une amélioration par rapport à la LSDA car ils représentent la variation de la densité par rapport à la position. Pour simplifier le problème E_{XC} est souvent écrit comme la somme d'un terme d'échange E_X et un terme de corrélation E_C [1].

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (2.43)$$

La fonctionnelle d'échange de l'énergie peut alors être obtenue à partir du terme d'échange de HF avec les orbitales de Kohn-Sham au lieu des orbitales HF [1] et des solutions approximatives de E_C sont recherchées. Diverses fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été développées indépendamment et peuvent être combinées de différentes manières dans le calcul. Par exemple, l'une des plus populaire fonctionnelle de la GGA est la fonctionnelle BLYP, qui est la combinaison de la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 [32] et de la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr [33].

Une autre série de fonctionnelles qui sont largement utilisées sont les fonctionnelles hybrides d'échange et de corrélation. Ceux-ci combinent des fonctionnelles d'échange et de corrélation de la GGA et la fonctionnelle d'échange exact, engendrant une méthode qui se situe entre la HF et la GGA [1]. La fonctionnelle hybride la plus populaire est, B3LYP, [34,35] utilise la fonctionnelle d'échange E_X^{B88} de Becke apparue en 1988 et la fonctionnelle de corrélation E_C^{LYP} de Lee, Yang et Parr utilisées toutes les deux comme corrections du gradient de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de la LSDA,

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSDA} \quad (2.44)$$

où les trois paramètres a , b et c contrôlent les contributions des différentes fonctionnelles.

La GGA et les fonctionnelles hybrides prédisent bien les géométries à l'équilibre, les fréquences de vibration et les moments dipolaires et sont également capables de fournir des informations précises sur l'énergie comparées à celle prédite par les fonctionnelles simples de la LSDA [1]. Bien que de nombreuses fonctionnelles sont actuellement disponibles et peuvent fournir des résultats très précis, le développement de nouvelles fonctionnelles continue d'être un domaine de recherche très actif.

3.10 Les méthodes semi-empiriques :

Idéalement, tous les calculs de mécanique quantique seraient réalisés à l'aide des méthodes de haut niveau, telles que post-HF ou DFT. Cependant, certains systèmes sont tout simplement trop grands pour que cela soit réalisable. L'élément le plus exigeant dans les calculs de mécanique quantique est l'évaluation des intégrales à deux électrons. Les méthodes semi-empiriques sont en mesure de réduire cette demande en négligeant ou en se rapprochant de ces intégrales en utilisant des paramètres empirique pour corriger les erreurs introduites. En outre, ces méthodes généralement ne considèrent que les électrons de valence (ceux impliqués dans les liaisons et les réactions) et ont tendance à utiliser des bases minimales. Bien que ces calculs aient la même structure générale que les calculs HF, utilisant un Hamiltonien et une fonction d'onde, les approximations permettront d'étudier des systèmes beaucoup plus larges que ceux étudiés par les méthodes ab initio ou DFT.

Les résultats des calculs semi-empiriques sont généralement fiables dans la mesure où la méthode a été paramétrée pour les atomes du système étudié [24]. Par exemple, le modèle Austin (AM1) [36] et la méthode paramétrique 3 (PM3) [37-40] ont été paramétrés pour les molécules organiques et donc ont tendance à être des choix populaires pour modéliser ces systèmes.

3.11 Les données thermochimiques :

Bien que les études de simulation fassent souvent état de résultats en termes d'énergie électronique, ces mêmes techniques sont en mesure de fournir des données thermochimiques qui peuvent être confrontées directement avec les résultats expérimentaux. Cela peut inclure les enthalpies (ΔH), les entropies (ΔS) et les énergies de Gibbs (ΔG). On rapporte dans ce qui va suivre un aperçu de la façon dont ces quantités sont obtenues dans gaussian 03 [41], mais pour une discussion plus complète voir le document d'Ochterski [42].

Afin d'obtenir les données thermochimiques souhaitées, un calcul de fréquence doit être effectué sur une structure d'énergie minimale. Le fichier de sortie de ce calcul fournit des corrections qui doivent être appliquées à l'énergie électronique ϵ_0 pour déterminer les quantités thermochimiques. La première de ces corrections est l'énergie de vibration du point zéro ϵ_{ZPVE} , qui représente l'énergie de vibration d'une molécule à 0 K. Pour obtenir une

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

estimation précise de l'énergie E d'une molécule, cette correction doit être ajoutée à l'énergie électronique,

$$E = \varepsilon_0 + \varepsilon_{ZPVE} \quad (2.45)$$

Cette énergie corrigée peut alors être utilisée pour calculer les autres énergies électroniques relatives. D'une manière analogue, l'enthalpie (ΔH) et l'énergie de Gibbs (ΔG) sont obtenues par ajout des corrections appropriées à l'énergie électronique (équation 2.46 et 2.47).

$$\Delta H = \text{énergie électronique} + \text{enthalpie} = \varepsilon_0 + H_{corr} \quad (2.46)$$

$$\Delta H = \text{énergie électronique} + \text{énergie libre} = \varepsilon_0 + G_{corr} \quad (2.47)$$

H_{corr} comprend déjà ε_{ZPVE} et il est donc important de ne pas tenir compte de cette correction deux fois. H_{corr} est calculée en utilisant la constante de Boltzmann (k_B), la température (T) et la correction de l'énergie thermique interne (E_{tot}) (équation 2,48). (E_{tot}) comprend des contributions de la translation interne (E_t), rotation (E_r), les vibrations (E_v) et les mouvements électroniques (E_e).

$$H_{corr} = E_{tot} + k_B T \quad (2.48)$$

$$E_{tot} = E_t + E_r + E_v + E_e \quad (2.49)$$

G_{corr} comprend également ε_{ZPVE} et est calculée en utilisant H_{corr} , T et l'entropie totale S_{tot} (équation 2.50). Semblable à E_{tot} , S_{tot} comprend les contributions des mouvements mentionnés ci-dessus (équation 2,51).

$$G_{corr} = H_{corr} - TS_{tot} \quad (2.50)$$

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_v + S_e \quad (2.51)$$

Enfin, les changements d'entropie sont déterminés en utilisant l'enthalpie calculée et les changements de l'énergie de Gibbs et l'équation de l'énergie de Gibbs,

$$\Delta G_t = \Delta H - T\Delta S \quad (2.52)$$

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

en supposant une température de 298,15 K tel qu'il est précisé dans le calcul de la fréquence.

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

Bibliographie:

- [1] I. N. Levine, Quantum Chemistry. Fifth ed. ; Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2000.
- [2] A. Szabo, N.S. Ostlund “Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory” McGraw-Hill, New York, 1989.
- [3] W. Koch, M.C. Holthausen “ A Chemist's Guide to Density Functional Theory” Second ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- [4] R.F. Bader ” Atoms in Molecules: A Quantum Theory” Oxford University Press: Oxford, 1990.
- [5] P. Popelier “Atoms in Molecules: An Introduction” Pearson Education Limited: Harlow, England, 2000.
- [6] C. F. Matta, R. J. Boyd “The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug” Design;Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- [7] E. Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem” Ann. Physik , 384, pp. 361-3, 1926.
- [8] M. Born, J.R. Oppenheimer " Zur Quantentheorie der Molekeln » Ann. Physik , 84, pp. 457-484, 1927.
- [9] J. C. Slater “The Theory of Complex Spectra”Phys. Rev. 34, pp.1292, 1929.
- [10] J. C. Slater “Cohesion in Monovalent Metals » Phys. Rev. 35, pp.509, 1930.
- [11] J. C. Slater “Atomic Shielding Constants » Phys. Rev. 36, pp. 57, 1930.
- [12] Boys, S. F., Proc. R. Soc. (London) A 1950, 200, 542.
- [13] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J., J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 939.
- [14] Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A., J. Chem. Phys. 1971, 54, 724.
- [15] Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr.; Harrison, R. J., J. Chem. Phys. 1992, 96, 6796.

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

- [16] Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr., *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1358.
- [17] Boys, S. F.; Bernardi, F., *Mol. Phys.* 1970, 19, 553.
- [18] Hartree, D. R., *Proc. Cam. Phil. Soc.* 1928, 24, 89.
- [19] Hartree, D. R., *Proc. Cam. Phil. Soc.* 1928, 24, 111.
- [20] Hartree, D. R., *Proc. Cam. Phil. Soc.* 1928, 24, 246.
- [21] Fock, V., *Z. Physik* 1930, 61, 126.
- [22] Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69.
- [23] Hall, G. G., *Proc. Roy. Soc. (London)* 1951, A205, 541.
- [24] D. C. Young, “Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems” John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001.
- [25] C. Møller, M. S. Plesset “Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems » *Phys. Rev.* 46, pp. 618, 1934.
- [26] Thomas, L. H., *Proc. Cam. Phil. Soc.* 1927, 23, 542.
- [27] Fermi, E., *Rend. Accad. Lincei* 1927, 6, 602.
- [28] J. C. Slater “A Simplification of the Hartree-Fock Method » *Phys. Rev.* 81, pp. 385, 1951.
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn “Inhomogeneous Electron Gas » *Phys. Rev.* 136, B864, 1964.
- [30] W. Kohn, L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects “*Phys. Rev.* 140, A1133, 1965.
- [31] R. G. Parr, W. Yang “Density-Functional Theory of Atoms and Molecules” Oxford University Press: New York, 1989.
- [32] A. D. Becke “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior » *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098.
- [33] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr ” Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density » *Phys. Rev. B.* 37, pp. 785, 1988.

Chapitre 3 : Méthodes de simulation ab initio et DFT

- [34] Becke, A. D., J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648.
- [35] Stephens, P. J.; Devlin, J. F.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J., J. Phys. Chem. 1994, 98, 11623.
- [36] Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P., J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3902.
- [37] J. J. P. Stewart " J. Comput. Chem. 1989, 10, 209.
- [38] J. J. P. Stewart J. Comput. Chem. 1989, 10, 221.
- [39] J. J. P. Stewart J. Comput. Chem. 1990, 11, 543.
- [40] J. J. P. Stewart "Optimization of parameters for semiempirical methods. III Extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi » J. Comput. Chem. 12, pp. 320-341, 1991.
- [41] M.J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
- [42] J. W. Ochterski, Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc.: 2000.

4. Résultats théoriques et expérimentaux :

4.1. Effet des fonctionnelles sur la reproduction des spectres infra-rouges :

4.1.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est l'une des méthodes la plus efficace et la plus prometteuse de la physique et chimie quantique. Il s'agit d'une théorie qui formule la structure électronique en termes de densité électronique à base d'une fonction inconnue au lieu de la fonction d'onde électronique. Selon le théorème fondamental de Hohenberg et Kohn, la densité d'électrons comporte toutes les informations nécessaires pour déterminer les propriétés d'un système électronique. Cette méthode est la plus utilisée par les scientifiques pour prédire les structures moléculaires et reproduire les données expérimentales. Il est bien établi à partir du nombre important d'article publié sur les propriétés moléculaires calculées que la DFT est plus précise et moins coûteuse en termes de temps vis à vis des méthodes ab initio. Malheureusement, les fonctionnelles d'échange et de corrélation ne sont connues que sous une forme approximative et il n'y a aucun moyen systématique pour améliorer sa précision comme dans les méthodes ab initio traditionnelles.

Dans la dernière décennie, de nombreuses fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été introduites à la communauté scientifique [3, 4]. Pour améliorer la précision de ces fonctionnelles, il faut les appliquer à des systèmes de moyenne et de grande taille. Une quantité considérable de rapports sur les calculs des vibrations moléculaires sont disponibles dans la littérature en utilisant les fonctions de corrélation et d'échange antérieures, à savoir BLYP, BP86, B3LYP et B3PW91 [5-10].

Néanmoins, elles ne parviennent pas à prédire avec exactitude les spectres expérimentaux des vibrations moléculaires. Cela est dû à l'incapacité des fonctionnelles à bien décrire les interactions électron-électron et la négligence des effets anharmoniques dans le calcul des fréquences de vibrations, ce qui nous amène à utiliser les facteurs d'ajustements pour faire correspondre les fréquences calculées avec les bandes d'absorptions des spectres expérimentaux [11-13].

Notre objectif dans cette première partie des résultats et discussion est de tester la précision des fonctionnelles d'échange et de corrélation récemment développées à reproduire les spectres infrarouges des molécules de taille moyenne à savoir l'acrylate de butyle et le méthacrylate de butyle. Les fonctionnelles utilisées dans ce travail (B972 [14-15], B98 [16],

Chapitre 4 : Résultats et discussion

G96LYP [17], HCTH [18], OLYP [3], O3LYP [4] et VSXC [19]) sont appliquées telles qu'elles sont implémentées dans le programme GAUSSIAN 03 rev. B.01 [20].

A nos connaissances, personne n'a testé la précision de cet ensemble de fonctionnelles sur des molécules de taille moyenne. Cependant, il y a eu quelques travaux qui ont fait une évaluation de la prédiction des spectres infrarouges. J. Jaramillo et al. signalent que les performances de la fonctionnelle VSXC est comparable aux données expérimentales de la fonctionnelle B3LYP [21]. Dans l'analyse vibrationnelle des molécules de thiosaccharin et du thiosaccharinate anionique, G. Jovanovski et al. [22] ont constaté que les fonctionnelles HCTH et OLYP ont abouti à des résultats comparables à celles de la B3LYP. Ces deux fonctionnelles ont été utilisées ensemble dans l'attribution des bandes. H. Raissi et al. [23] rapportent l'assignement des modes normaux de vibration de la molécule d'acétone trifluoracétyl en utilisant les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, BLYP, BPW91 et G96LYP. Ils ne voyaient pas la nécessité d'utiliser des facteurs d'ajustement. La fonctionnelle G96LYP a donné les plus basses valeurs des nombres d'onde au sein de cet ensemble.

4.1.2 Expérimental :

L'acrylate de butyle (ABU) et le méthacrylate de butyle (BuMA) (pureté supérieure à 99%) utilisés proviennent de la société des produits chimiques « Sigma-Aldrich ». Ces produits sont utilisés sans purification. Les spectres infrarouges de l'acrylate de butyle et du méthacrylate de butyle liquide ont été enregistrés dans la région de 1800-700 cm^{-1} avec un spectromètre de modèle Perkin Elmer FTIR System-2000.

4.1.3 Partie calculs :

Les géométries moléculaires ont été déterminées par des optimisations de gradient de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité [24]. Sept fonctionnelles avec différents niveaux de complexité ont été étudiés ; B972, B98, G96LYP, HCTH, OLYP, O3LYP et VSXC. Les fonctionnelles OLYP, HCTH et G96LYP sont des fonctionnelles de l'approximation du gradient généralisé (GGA). La B972 et O3LYP sont des fonctionnelles hybrides. La VSXC une fonctionnelle de type méta-GGA qui dépend du terme de l'énergie cinétique de la densité. La B98 est une fonctionnelle hybride méta-GGA intégrant 21,98% de

Chapitre 4 : Résultats et discussion

l'énergie d'échange HF. La fonctionnelle O3LYP provient de la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr et la fonctionnelle d'échange OPTX [3].

Pour chacune de ces fonctionnelles, on a utilisé un ensemble composé de quatre bases. Deux bases de Pople à savoir 6-31G (d, p) et 6-311 + (df, p) [25-27] et deux bases de Dunning [28] qui sont (cc-p VDZ, AUG-cc-p VDZ). Cette sélection représente une bonne partie des ensembles de base couramment utilisés. Les molécules d'acrylate de butyle et méthacrylate de butyle ont été optimisées, d'abord, à un niveau de théorie donné, puis suivi d'un calcul de fréquences des vibrations. Les fréquences obtenues sont par la suite ajustées en utilisant les facteurs d'ajustement proposés par Y. Tantirungrotechai et al. [13]. Les fréquences ainsi obtenues sont comparées aux spectres infrarouges expérimentaux dans la région 1800-700 cm⁻¹. Les facteurs d'ajustement λ utilisés pour les fréquences de vibrations ont été évalués en minimisant l'erreur quadratique entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales :

$$\Delta_{vib} = \sum_i^{all} (\lambda\omega_i - \tilde{\nu}_i)^2 \quad (1)$$

où ω_i et $\tilde{\nu}_i$ sont respectivement la $i^{\text{ième}}$ fréquence harmonique et la $i^{\text{ième}}$ fréquence expérimentale en cm⁻¹. Les facteurs d'ajustement utilisés sont représentés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Les facteurs d'échelle de fréquence vibratoire évalués pour les différentes fonctionnelles de corrélation, d'échange et des ensembles de base.

	B972	B98	G96LYP	HCTH	OLYP	O3YP	VSXC
6-31G(d,p)	0.9532	0.9625	0.9936	0.9713	0.9788	0.9615	0.9686
6-31+G(df,p)	0.9593	0.9679	0.9978	0.9772	0.9849	0.9678	0.9740
cc-pVDZ	0.9618	0.9710	1.0013	0.9791	0.9875	0.9696	0.9770
Aug-cc-pVDZ	0.9606	0.9707	1.0029	0.9790	0.9873	0.9701	0.9758

Tous les calculs ont été effectués en utilisant le GAUSSIAN 03 rev. B01, un programme qui s'exécute sur des PC qui fonctionnent avec le système d'exploitation Windows [20].

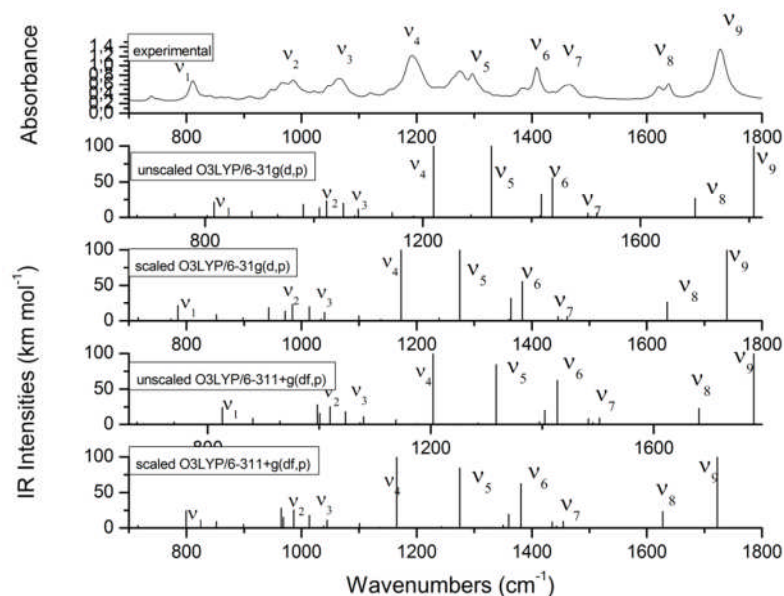


Figure 4.1 : La différence entre les fréquences harmoniques et les fréquences anharmoniques calculées avec les niveaux de théories O3LYP/6-31g (d, p) et O3LYP/6-311 + g (df, p) de la molécule d'acrylate de butyle. Les facteurs d'échelle utilisés sont 0,9615 et 0,9678.

La figure 4.1 montre clairement que les facteurs d'ajustement donnent des spectres plus précis que ceux qui ne sont pas ajustés. La différence entre les fréquences harmoniques et anharmoniques s'élève jusqu'à 35 cm^{-1} pour les hautes fréquences.

4.1.4 Résultats et discussion :

Toutes les optimisations conduisent à la symétrie C_s de l'acrylate de butyle et de molécules de méthacrylate de butyle (pour les structures moléculaires et les numérotations atomiques voir la figure 4.2). Il est encore trop épineux et fastidieux de comparer toutes les fréquences observées et calculées pour chaque spectre. Donc, nous avons fondé cette confrontation sur les neuf bandes bien connues dans le spectre expérimental de l'acrylate de butyle et les huit bandes pour le méthacrylate de butyle. Les valeurs et les attributions des bandes observées sont présentées dans le Tableau 4.2.

Le premier point qui doit être discuté est l'influence de la base utilisée lors de la simulation pour chaque niveau de théorie. Nous remarquons de petits changements dans chaque spectre mais cela n'affecte pas la qualité générale des fonctionnelles utilisées. Les différences dans la fréquence pour une bande donnée ne dépassent pas 30 cm^{-1} .

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Tableau 4.2 : Les bandes observées pour l'acrylate de butyle et le méthacrylate de butyle avec leurs assignements.

	Butyl acrylate		Butyl methacrylate	
	Observed band (cm ⁻¹)	assignment	Observed band (cm ⁻¹)	Assignment
ν_1	812	C ₁ H ₂ out of plane bending	812	C ₁ H ₂ out of plane bending
ν_2	984	C ₁ H ₅ out of plane bending	937	C ₁ H ₂ in plane bending
ν_3	1066	CCC deformation	1019	CCC deformation
ν_4	1188	OC stretching	1161	OC stretching
ν_5	1279	C ₁ H ₂ twisting	1319	C ₁ H ₂ twisting
ν_6	1408	OCC deformation	1457	CH ₂ twisting
ν_7	1464	CH ₂ twisting	1638	C=C stretching
ν_8	1623	C=C stretching	1717	C=O stretching
ν_9	1727	C=O stretching		

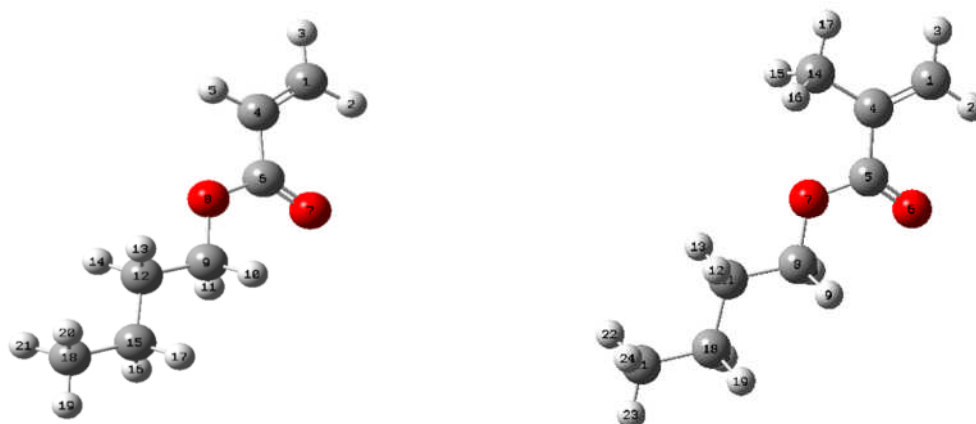


Figure 4.2 : La structure chimique de l'acrylate de butyle et la molécule du méthacrylate de butyle.

En explorant les différentes figures de 4.3 à 4.16, on constate que l'exactitude des spectres simulés pour les fonctionnelles mentionnées peut être classée en trois catégories. Et cela en calculant le pourcentage de la somme des carrés des erreurs de chaque niveau de théorie. Le

cent pour cent est la valeur la plus élevée de la somme des carrés des erreurs trouvées à l'intérieur des 28 spectres calculés pour chaque molécule. Ceci est clairement illustré dans l'équation (2).

$$\% \Delta_{vib_i} = \frac{\Delta_{vib_i} * 100}{\Delta_{vib_{max}}} \quad (2)$$

où $\% \Delta_{vib_i}$ est le pourcentage de décalage de chaque niveau de théorie par rapport au décalage maximal des 28 systèmes étudiés.

Δ_{vib_i} est la somme des écarts quadratiques de chaque système fonctionnelle/ base et $\Delta_{vib_{max}}$ est la valeur maximale de décalage enregistré pour les 28 systèmes étudiés.

Ensuite, le classement se fait sur la base des valeurs de $\% \Delta_{vib_i}$. Quand $\% \Delta_{vib_i} < 1\%$ nous avons une bonne corrélation entre les spectres, quand $1\% \leq \% \Delta_{vib_i} \leq 5\%$ nous avons une corrélation acceptable et enfin pour $\% \Delta_{vib_i} > 4\%$ nous avons une mauvaise corrélation entre les spectres calculés et le spectre expérimental.

4.1.4.1 Mauvaise reproductibilité des spectres :

Les figures 4.3 à 4.6 représentent une comparaison entre les spectres infrarouges expérimentaux et simulés pour les spectres d'acrylate de butyle et le méthacrylate de butyle, respectivement. Dans ces figures, les fonctionnelles B972 et B98 sont utilisées. Les spectres de ces niveaux de de théorie donnent une très mauvaise reproductibilité du spectre infrarouge expérimental des molécules étudiées. Les fréquences calculées puis ajustées pour les deux fonctionnelles sous-estiment les valeurs des bandes observées. Cette déficience dépasse la barrière de 200 cm^{-1} .

La valeur $\% \Delta_{vib_i}$ calculée est supérieure à 80% pour l'acrylate de butyle et 75% pour le méthacrylate de butyle. La fonctionnelle B98 donne le maximum d'erreurs dans tous les systèmes et pour les deux molécules.

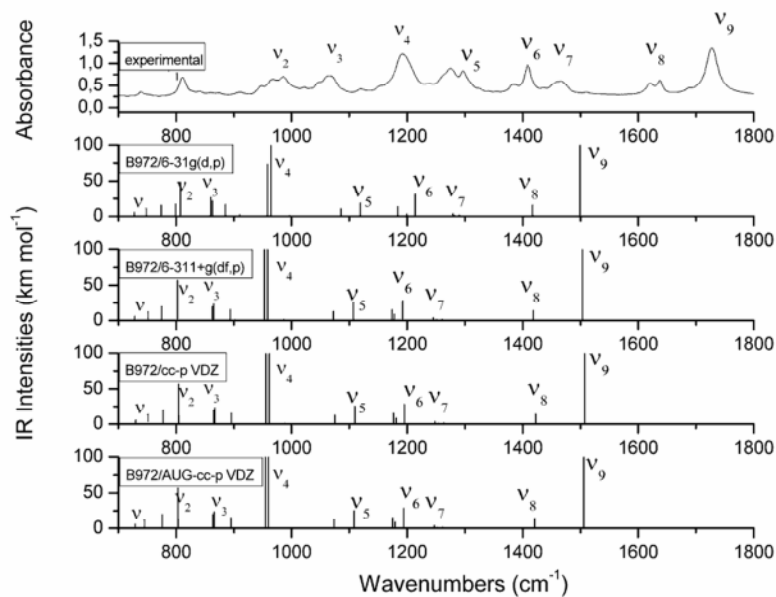


Figure 4.3 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental d'acrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établies avec la fonctionnelle B972.

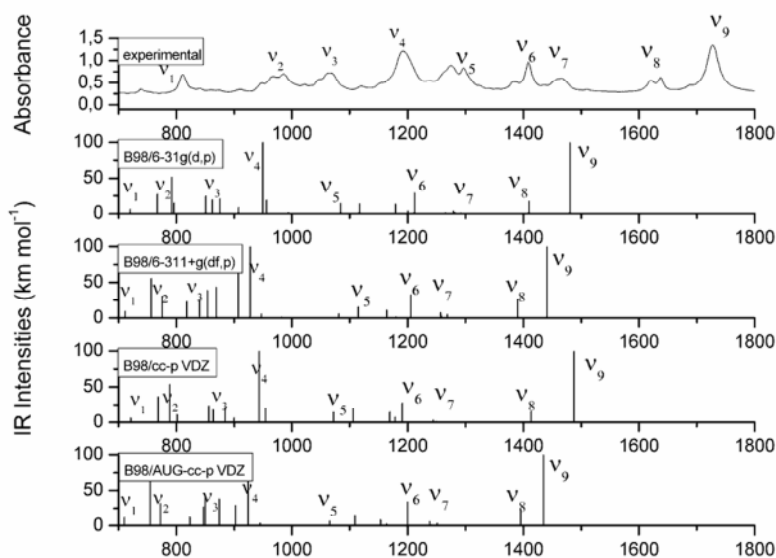


Figure 4.4 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental d'acrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établies avec la fonctionnelle B98.

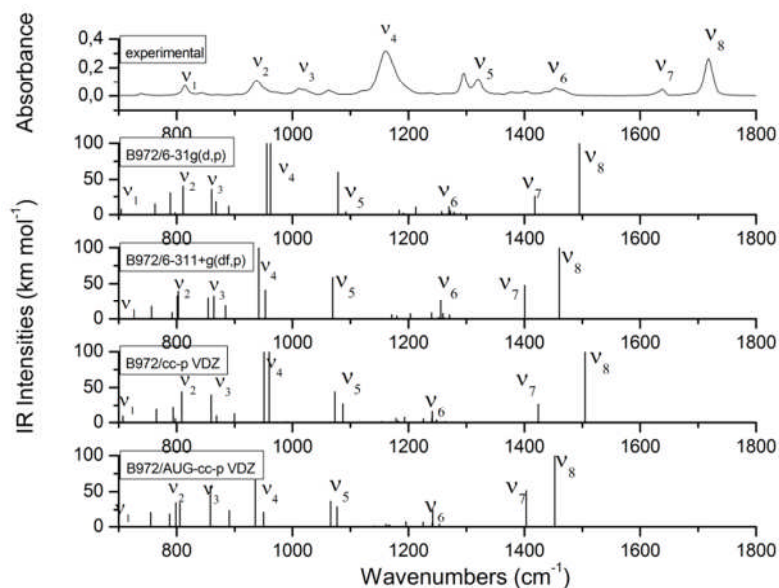


Figure 4.5 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental de méthacrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établies avec la fonctionnelle B972.

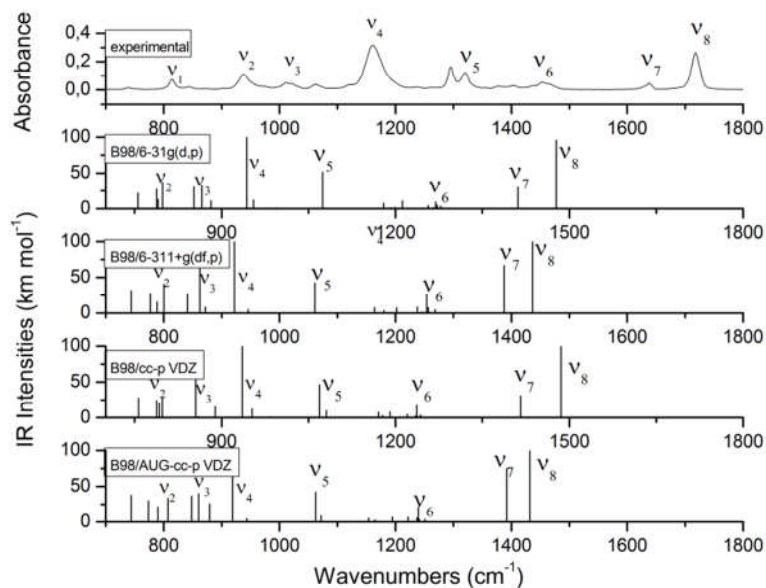


Figure 4.6 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental de méthacrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établies avec la fonctionnelle B98.

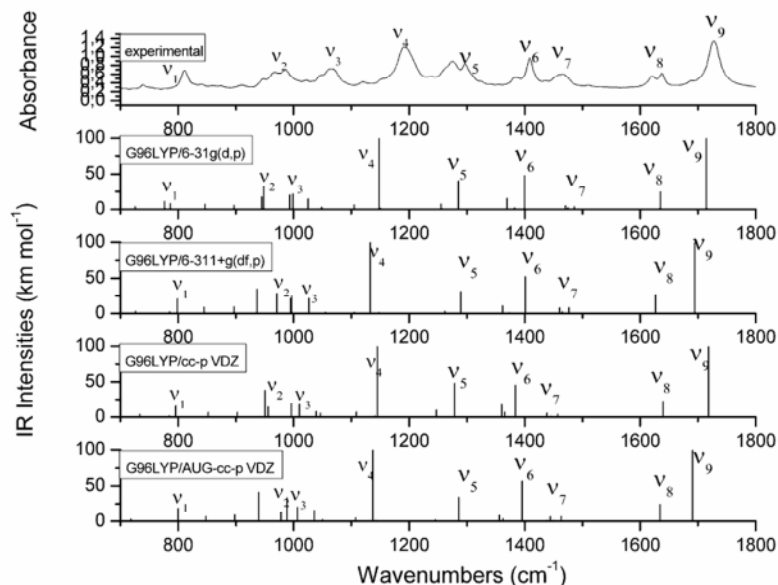


Figure 4.7 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental d'acrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établit avec la fonctionnelle G96LYP.

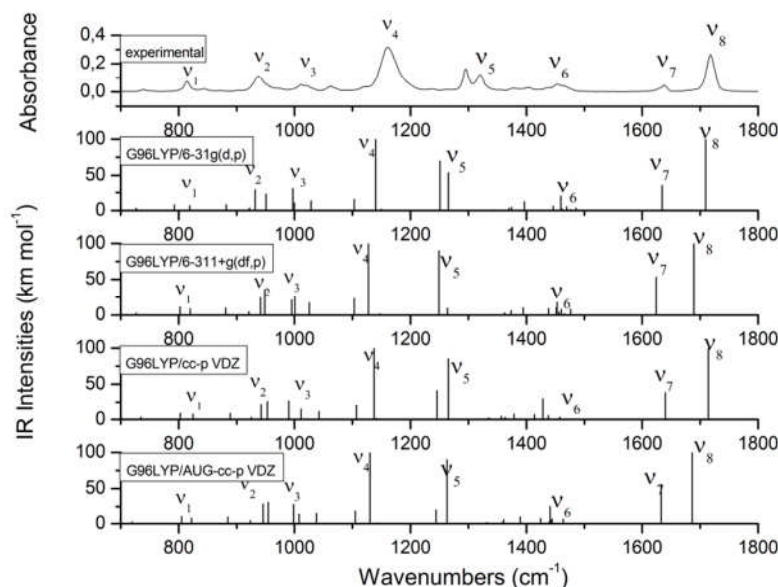


Figure 4.8 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental du méthacrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établis avec la fonctionnelle G96LYP.

4.1.4.2 Reproduction acceptable des spectres :

Toutes les fréquences calculées au niveau de la théorie G96LYP donnent une estimation des moins expérimentaux (voir les figures 4.7 et 4.8). L'ensemble de la base 6-31G (d, p) est le meilleur choix de cette fonction pour les deux molécules. La différence entre les fréquences

Chapitre 4 : Résultats et discussion

observées et les fréquences calculées ne dépassent pas 30 cm^{-1} . Cependant, tous les systèmes étudiés donnent une mauvaise estimation pour la bande ν_3 dans le spectre d'acrylate de butyle. Les valeurs calculées de $\% \Delta_{\text{vib}_i}$ sont supérieures à 1,81% pour le BuA, et inférieures à 2,18% pour le BuMA.

Les figures 4.9- 4.11 représentent la comparaison entre les spectres infrarouges et les spectres simulés pour le BUA en utilisant les fonctionnelles HCTH, OLYP et VSXC. Les bases 6-31G (d, p) et cc-pVDZ donnent les meilleurs résultats parmi les quatre bases utilisées pour les fonctionnelles HCTH et VSXC. La fonctionnelle OLYP donne les plus mauvaises valeurs avec les bases de Dunning. Les fréquences calculées pour ces trois fonctionnelles montrent une bonne reproduction du spectre expérimental dans la région de 1200 à 1800 cm^{-1} . Dans la région de 700 à 1200 cm^{-1} , les fréquences calculées sous-estiment les bandes expérimentales. Néanmoins, cet écart est dans un intervalle acceptable de 20 cm^{-1} . La diminution de la précision de ces fonctionnelles est donnée dans l'ordre croissant de $\% \Delta_{\text{vib}_i}$ comme suivant :

HCTC6-31g(d,p) (1.12%) < HCTC cc-pVDZ (1.24%) < HCTC 6-311+g(df,p) (1.34%) < OLYP6-31g(d,p) (1.46%) < HCTC aug-cc-pVDZ(1.6%) < OLYP 6-311+g(df,p) (1.67%) < VSXC cc-pVDZ (1.76%) < VSXC6-31g(d,p) (1.78%) < OLYP cc-pVDZ (2.35%) < VSXC 6-311+g(df,p) (2.75%) < OLYP aug-cc-pVDZ (3.01%) < VSXC aug-cc-pVDZ (3.96%).

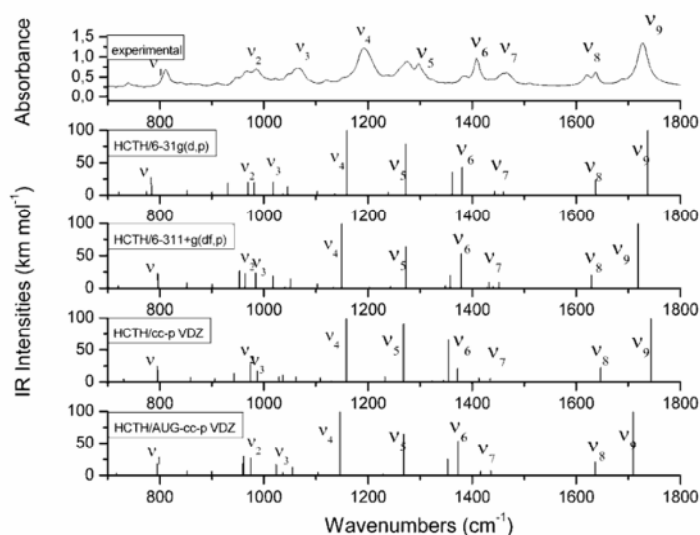


Figure 4.9 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental d'acrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établies avec la fonctionnelle HCTH.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

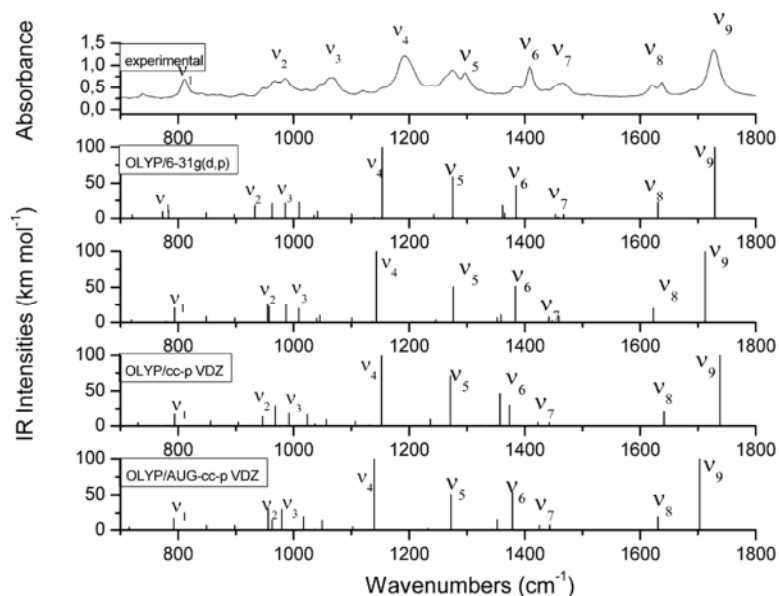


Figure 4.10 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental d'acrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établies avec la fonctionnelle OLYP.

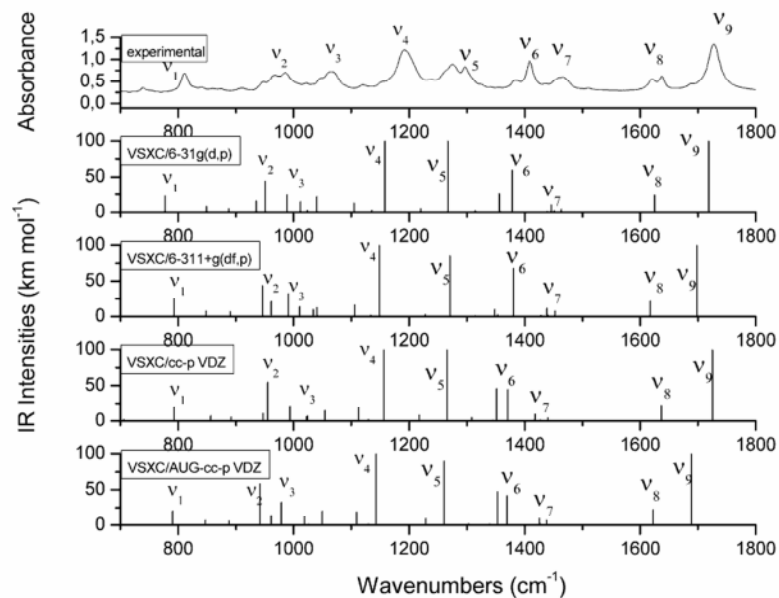


Figure 4.11 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental d'acrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établies avec la fonctionnelle VSXC.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Pour la molécule de BuMA, les bases de la Pople donnent les meilleurs résultats à travers les fonctionnelles HCTH, OLYP et O3LYP (figures 4.12 à 4.16). La diminution de la précision de ces fonctionnelles est donnée dans l'ordre croissant de $\% \Delta_{\text{vib}_i}$ comme suivant :

O3LYP 6-31g(d,p) (1.07%) < O3LYP 6-311+g(df,p) (1.22%) < O3LYP aug-cc-pVDZ (1.35%) < OLYP6-31g(d,p) (1.44%) < HCTC6-31g(d,p) (1.47%) < O3LYP cc-pVDZ (1.54%) < HCTC 6-311+g(df,p) (1.8%) < OLYP 6-311+g(df,p) (1.93%) < OLYP cc-pVDZ (1.95%) < HCTC aug-cc-pVDZ(2.06%) < HCTC cc-pVDZ (2.12%) < OLYP aug-cc-pVDZ (2.14%)

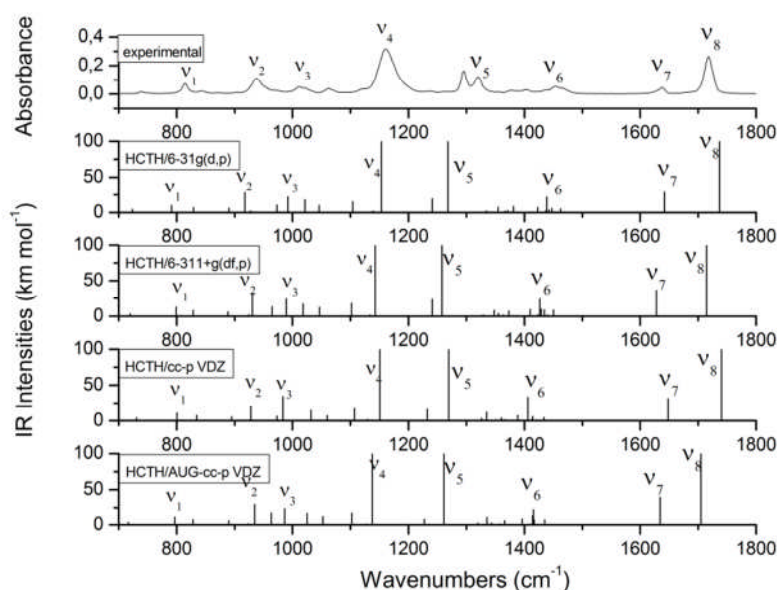


Figure 4.12 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental de méthacrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établies avec la fonctionnelle HCTH.

4.1.4.3 Bonnes reproductions des spectres :

Les fréquences calculées avec la fonctionnelle O3LYP donnent de bonnes corrélations avec le spectre infrarouge de la molécule de ABu avec les ensembles de la base de Pople (voir figure 4.15). En plus, la majorité des fréquences calculées avec la fonctionnelle O3LYP donnent une surestimation des fréquences observées expérimentalement. Les fréquences s'abaissent d'environ 15 cm^{-1} lorsque les bases 6-311 + G (fd, p) et Aug-cc-pDVZ sont utilisées. Cependant, ils reproduisent bien les bandes v_2 et v_3 .

Peu importe l'inexactitude liée à l'environnement de simulation qui est en phase gazeuse, les niveaux de théorie O3LYP/6-31G (f, p) et O3LYP/6-311 G (df, p) représentent les meilleurs

Chapitre 4 : Résultats et discussion

résultats pour reproduire le spectre infrarouge. La valeur de $\% \Delta_{\text{vib}_i}$ calculée est d'environ 0,5%.

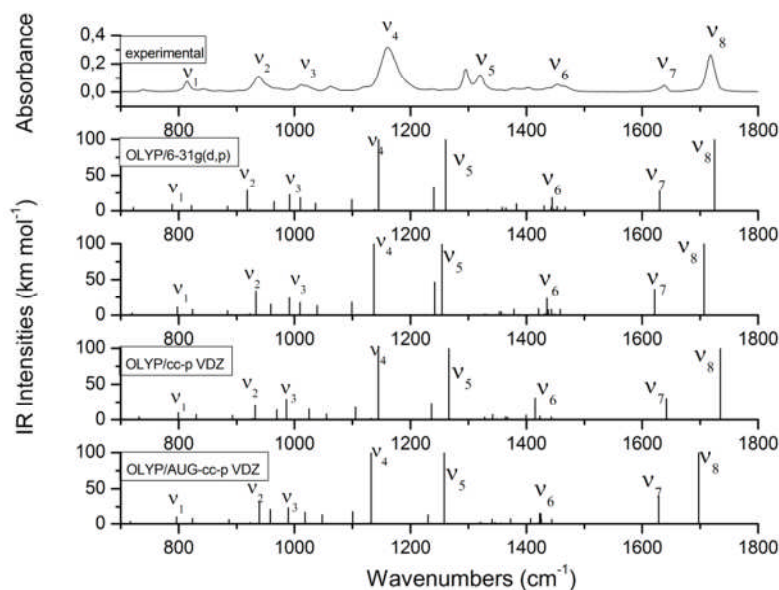


Figure 4.13 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental de méthacrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établies avec la fonctionnelle OLYP .

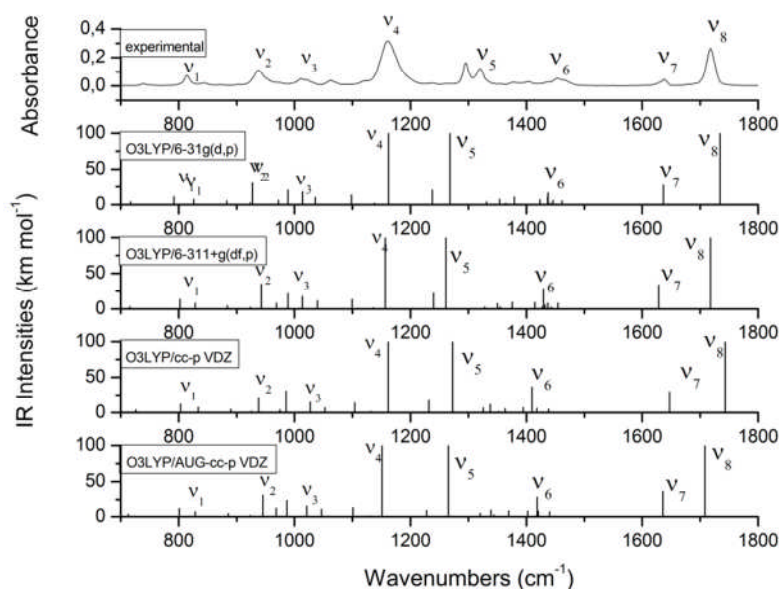


Figure 4.14 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental de méthacrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établies avec la fonctionnelle O3LYP .

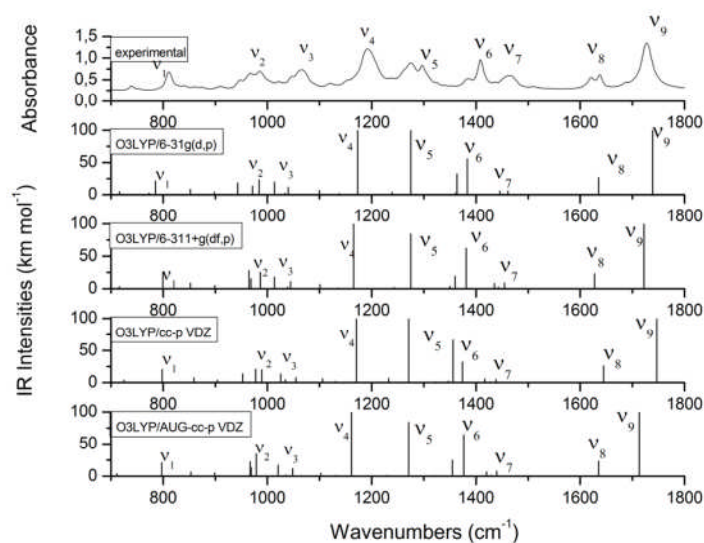


Figure 4.15 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental d'acrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établies avec la fonctionnelle O3LYP.

Le pourcentage de l'écart quadratique calculé pour les fréquences ajustées du BuMA a révélé que l'utilisation de la fonctionnelle VSXC avec les ensembles de base de Pople donne les meilleures corrélations avec le spectre expérimental (figure 4.16) parmi toutes les fonctionnelles utilisées. Les valeurs de $\% \Delta_{\text{vib}_i}$ calculées sont : VSXC 6-31G (d, p) (0,71%) < VSXC 6-311 + g (df, p) (0,97%).

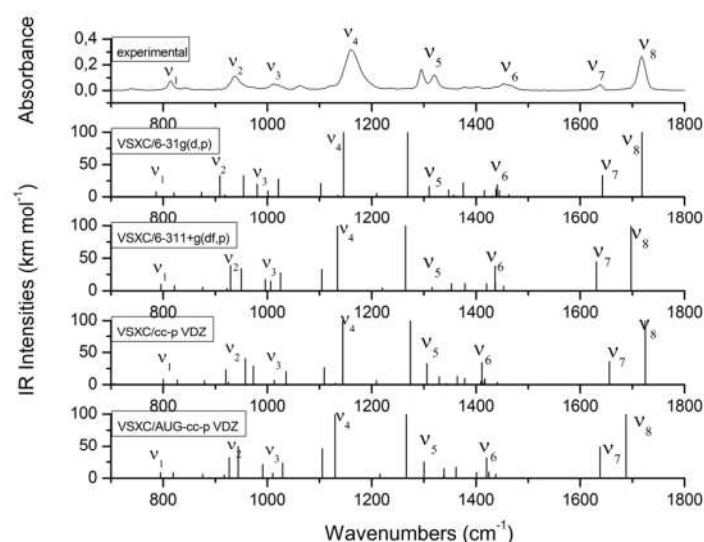


Figure 4.16 : Comparaison entre le spectre infrarouge expérimental de méthacrylate de butyle et les spectres simulés à l'aide des différentes bases établies avec la fonctionnelle VSXC.

4.1.5 Conclusion de la première partie :

Dans la première partie de ce chapitre, on vient de tester l'applicabilité et la capacité des facteurs d'ajustement présentés dans la littérature afin de reproduire les spectres infrarouges de molécules de taille moyenne à base d'acrylate et de méthacrylate.

Les fonctionnelles B972 et B98 donnent de très mauvais résultats quant à la reproduction des bandes d'absorption infrarouge. Les fonctionnelles HCTH et OLYP reproduisent d'une manière acceptable les spectres infrarouges et spécialement lorsqu'on tient en compte les écarts des effets d'environnement entre la simulation dans l'état vapeur et l'expérience dans l'état liquide. Les fonctionnelles O3LYP et VSXC donnent de très bons résultats pour les deux molécules. Cependant, la fonctionnelle hybride O3LYP donne de plus bon résultats sur la majorité des bases. La fonctionnelle G96LYP basée sur la fonctionnelle de Gill96 qui a une forme simple avec un seul paramètre et un facteur d'ajustement très proche de 1 la rendent avantageuse en qualité de temps dans le calcul des spectres infrarouges des molécules larges.

4.2.1 Etude vibrationnelle de l'acrylate de butyle :

Les alkyles d'acrylates et de méthacrylates sont des monomères importants utilisés dans la fabrication des produits à base de polymères et de copolymères. Acrylates et méthacrylates confèrent aux polymères une excellente transparence et des propriétés de résistance au vieillissement qui ont fait d'eux des produits d'un grand intérêt industriel [29-32]. Les données structurales et les conformations préférées de ces molécules acryliques sont les bases pour la compréhension de ces polymères [33].

Le butyle d'acrylate est utilisé dans la production de la peinture, la colle, le cuir, et du papier de revêtement. Ces monomères confèrent la souplesse, la résistance à l'eau et la transparence aux produits polymériques [29,34]. Il est utilisé dans la fabrication des matériaux polymères par irradiation [35-43].

À notre connaissance, les données structurales, conformationnelles et l'interprétation détaillée des spectres de vibration de l'acrylate de butyle ne sont pas présentées dans la littérature. Cela nous a incité à chercher dans la spectroscopie de vibration d'acrylate de butyle avec plus de soin.

Des recherches approfondies, à la fois expérimentales [44-47] et théoriques [5-7,48-50], ont montré que les acrylates et les composés apparentés présentent une isomérisation de rotation avec une structure planaire (ou presque plane). Les conformations s-trans et s-cis des atomes lourds étant énergétiquement les plus stables. Toutefois, l'incertitude persiste quant à la stabilité relative des deux conformations. Des études par diffraction de gaz d'électrons pour le méthacrylate de méthyle [6] montrent des rapports cis / trans soit égal à 2:1. D'autre part, le spectre IR du méthacrylate de méthyle dans une matrice d'argon à faible température a suggéré un rapport inverse [7]. De nombreuses études expérimentales et théoriques sur l'acrylate de méthyle ont indiqué que le s-cis conformère est plus stable que le conformère s-trans [25-28]. Cependant, Bowels et al. [54] suppose que le conformère s-trans est plus stable.

4.2.2 Partie expérimentale :

Acrylate de butyle (pureté supérieure à 99%) a été acheté chez Sigma-Aldrich et il a été utilisé comme tel sans purification supplémentaire. Les spectres infrarouges des films liquides placés entre les pastilles KBr ont été enregistrés dans la région du spectre entre 4000-700 cm^{-1} avec un spectromètre de type Perkin Elmer FTIR System-2000.

4.2.3 Partie computationnelle :

Les courbes d'énergie potentielle pour les conformations s-cis et s-trans de l'acrylate de butyle, voir figure 4.17, ont été obtenues par le calcul de la variation de l'énergie totale par rapport aux angles dièdres suivantes (C4C6O8C9), (C6O8C9C12), (O8C9C12C15), (C9C12C15C18). Pour cet effet, les calculs ont été effectués en utilisant le niveau de théorie DFT//B3LYP/6-311G **. On a fait varier les angles dièdres de 0 ° à 360 ° avec un intervalle de 10 °.

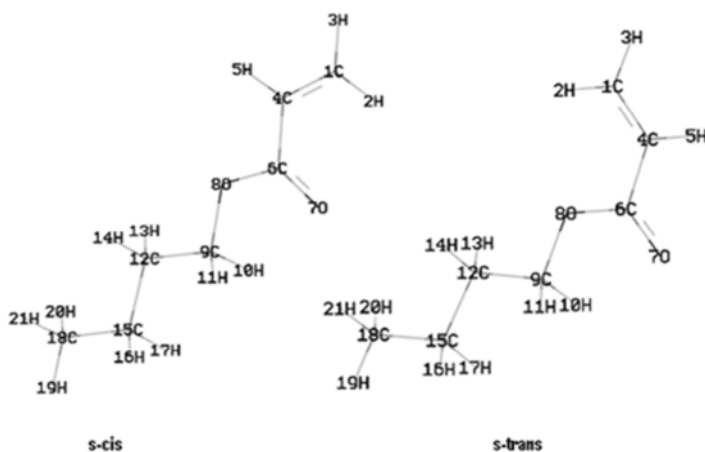


Figure 4.17 : La structure chimique de l'acrylate de butyle dans les conformations s-cis et s-trans.

Les optimisations des conformations les plus stables ont été menées avec le formalisme de Hartree-Fock restrictif (RHF) en utilisant les bases 6-31G ** et 6-311 + G ** et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les ensembles 6-31G **, 6-311G ** et 6-311 + G **.

Tous les calculs DFT ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle d'échange hybride de Becke à trois paramètres (local, non-local, Hartree-Fock) avec la fonctionnelle de corrélation Lee-Yang-Parr (B3LYP) [55,56].

Les fréquences de vibrations harmoniques des conformations stables ont été calculées au même niveau de théorie utilisé pour l'optimisation des géométries. Deux niveaux de théorie ont été utilisés pour l'analyse vibratoire DFT/6-311 + G ** et ** RHF/6-31G, les fréquences calculées ont été ajustées par la procédure d'ajustement linéaire des nombres d'ondes (WLS) de Yoshida et al. [57,58] à l'aide de l'équation suivante, pour DFT

$$v_{\text{obs}}/v_{\text{calc}}=1.0087-0.0000163v_{\text{calc}}$$

et les facteurs d'ajustement proposés par Backer et al. [12] pour RHF. Les procédures d'ajustement sont utilisées en raison du fait que les effets anharmoniques sont négligés dans le calcul des nombres d'ondes par les formalismes RHF et DFT, qui rendent les valeurs calculées supérieures aux valeurs expérimentales. Tous les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian 03 [20]. Les attributions des modes normaux ont été fournies sur la base de la valeur de la distribution de l'énergie potentielle (PED) en utilisant le programme GAR2PED [59].

4.2.4 Analyse conformationnelle :

Grâce à la flexibilité des molécules d'acrylate de butyle et la possibilité d'existence des isomères de rotation, nous avons examiné la variation d'énergie par rapport aux angles dièdres pour les conformations s-cis et s-trans.

Il est bien clair à partir des courbes de l'énergie potentielle présentées dans la figure 4.18 que la conformation s-cis est plus stable que la conformation s-trans pour l'angle (C4C6O8C9) égale à 180 ° avec une différence d'énergie d'environ 0,69 kcal / mol entre les deux conformations. L'énergie augmente légèrement pour C4C6O8C9 égale à 0 ° cette variation est d'environ 19,44 kcal / mol pour s-cis alors qu'elle est de 99,5 kcal / mol pour la conformation s-trans.

Les courbes de l'énergie potentielle pour les conformations s-cis et s-trans sont représentées respectivement dans les figures 4.19 et 4.20 Ces courbes nous permettrons de sonder la flexibilité de la partie hydrocarbonée dans la molécule d'acrylate de butyle.

Les courbes de l'énergie potentielle ont le même comportement dans la figure 4.19 pour les trois angles dièdres. Ces courbes représentent deux minima à 0 ° et 180 °. Le second angle représente la forme la plus stable, avec une valeur d'énergie de -424,53396 Hartree. Le même comportement est observé sur la figure 4.20 pour les trois angles dièdres, l'énergie de la conformation la plus stable est -424,53282 Hartree pour des angles dièdres égaux à 180 °. Les conformations les plus stables en s-cis et s-trans de l'acrylate de butyle prennent une valeur de 180 ° pour tous les angles dièdres dans la partie butyle de la molécule. Ces deux conformations se situent dans une forme plane et appartiennent à la symétrie Cs.

4.2.5 Optimisations des géométries :

Les géométries ont été optimisées avec une symétrie Cs aux différents niveaux de la théorie décrits ci-dessus dans la section computationnelle. Toutes les géométries optimisées sont

Chapitre 4 : Résultats et discussion

reconnues comme de vrais minima en raison de l'absence des fréquences harmoniques imaginaires. Les résultats sont présentés dans les tableaux 4.3 et 4.4 pour les conformères s-cis s-trans, respectivement.

Dans le tableau 4.3, il faut noter qu'il y a de petits écarts dans les coordonnées calculées à partir des deux formalismes RHF et DFT. Les longueurs de liaisons calculées par RHF sont plus faibles que celles calculées avec la DFT. Toutefois, cette différence ne dépasse pas 0,01 Å excepté pour la liaison O₈C₉ dont la différence est d'environ 0,02 Å. La différence entre les angles de valences et les angles dièdres ne dépassent pas 2 ° et 1 °, respectivement. Des constatations similaires peuvent être faites pour les coordonnées internes de la molécule de l'acrylate de butyle dans la conformation s-trans représentée dans le tableau 4.4.

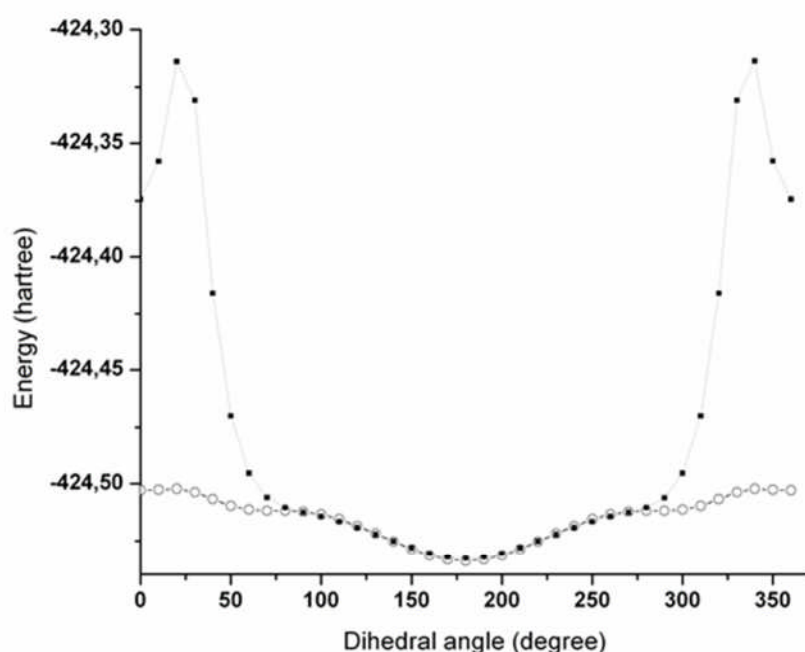


Figure 4.18 : Courbes de l'énergie potentielle d'acrylate de butyle pour une rotation autour de la liaison C6O8 pour les conformations s-cis (○) et s-trans (■).

Les longueurs de liaisons calculées, les angles de valences et les angles dièdres ont environ les mêmes valeurs pour les deux conformations étudiées. Cependant, certains changements se produisent en allant de la conformation s-cis à la conformation s-trans. Les angles C₁C₄C₆ et C₄C₆O₈ augmentent de 3,8 ° (DFT/6-311 + G **) et 2,7 ° (DFT/6-311 + G **), respectivement, tandis que C₄C₆O₇ baisse de 2,59 ° (DFT/6-311 + G **).

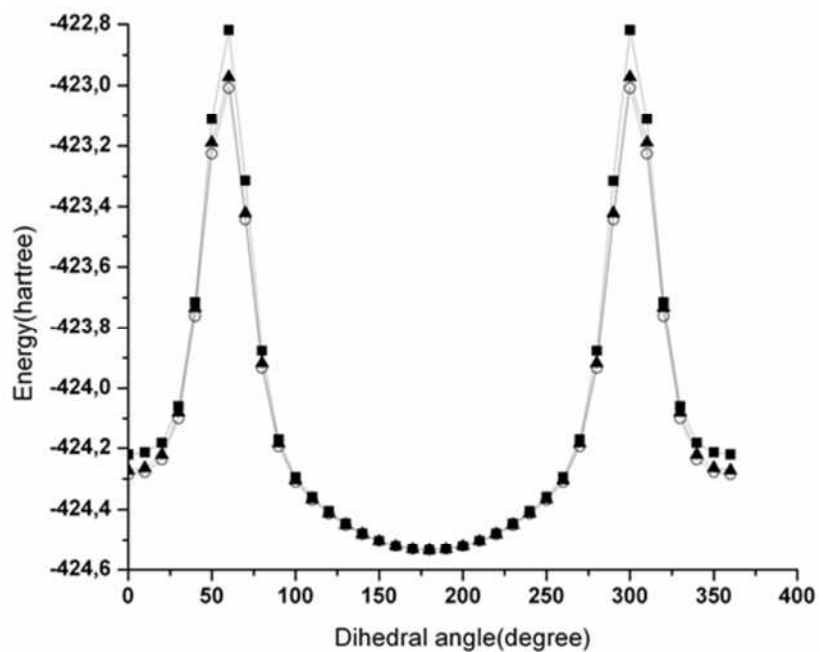


Figure 4.19 :

Courbes de l'énergie potentielle de s-cis acrylate de butyle pour une rotation autour de la liaison O8C9 (■), C9C12 (○) et C12C15 (△).

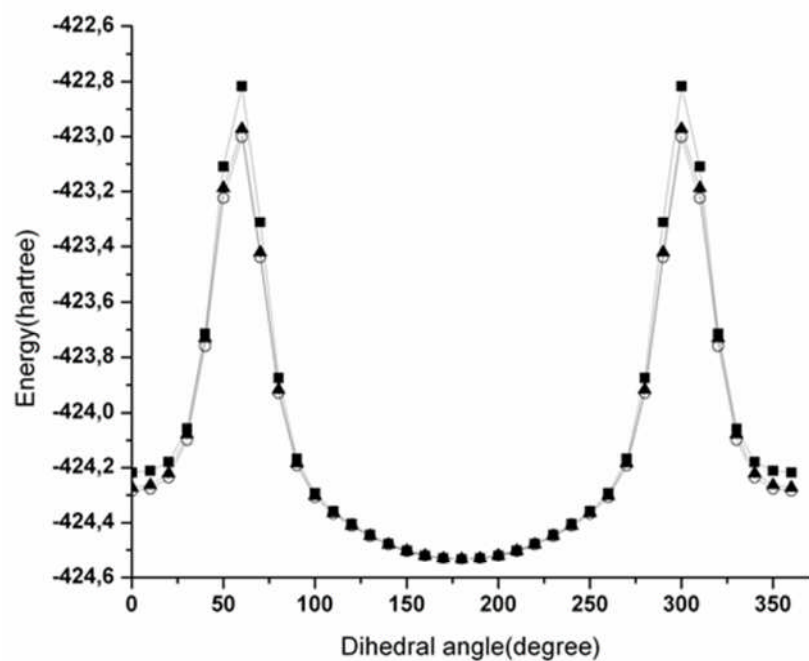


Figure 4.20 : Courbes de l'énergie de potentielle de s-trans acrylate de butyle pour une rotation autour de la liaison O8C9 (■), C9C12 (○) et C12C15 (△).

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Tableau 4.3 : Géométrie optimisée de s-cis acrylate de butyle pour les différents niveaux de théorie.

Coordonnées internes	Niveau de théorie					s-cis acrylate de methyle ^a
	RHF/6-31G**	RHF/6-311+G**	DFT/6-31G**	DFT/6-311G**	DFT/6-311+G**	
longueurs des liaisons (Å°)						
C ₁ H ₂	1.079	1.075	1.086	1.084	1.084	
C ₁ H ₃	1.075	1.075	1.085	1.084	1.083	
C ₁ C ₄	1.318	1.319	1.334	1.330	1.331	1.341(7)
C ₄ H ₅	1.074	1.074	1.085	1.083	1.084	
C ₄ C ₆	1.486	1.488	1.486	1.486	1.486	1.484(6)
C ₆ O ₇	1.191	1.186	1.215	1.208	1.210	1.211(2)
C ₆ O ₈	1.323	1.320	1.353	1.351	1.351	1.349(3)
O ₈ C ₉	1.423	1.423	1.445	1.446	1.448	1.439(3)
C ₉ H ₁₀	1.083	1.083	1.095	1.093	1.093	
C ₉ H ₁₁	1.083	1.083	1.095	1.093	1.093	
C ₉ C ₁₂	1.516	1.516	1.520	1.518	1.519	
C ₁₂ H ₁₃	1.087	1.087	1.097	1.095	1.095	
C ₁₂ H ₁₄	1.087	1.087	1.097	1.095	1.095	
C ₁₂ C ₁₅	1.529	1.529	1.534	1.533	1.533	
C ₁₅ H ₁₆	1.088	1.088	1.098	1.096	1.096	
C ₁₅ H ₁₇	1.088	1.088	1.098	1.096	1.096	
C ₁₅ C ₁₈	1.528	1.527	1.531	1.531	1.531	
C ₁₈ H ₁₉	1.085	1.086	1.094	1.093	1.093	
C ₁₈ H ₂₀	1.086	1.087	1.096	1.094	1.094	
C ₁₈ H ₂₁	1.086	1.087	1.096	1.094	1.094	

Chapitre 4 : Résultats et discussion

angles(°)						
H ₂ C ₁ H ₃	117.879	117.917	118.075	118.094	118.036	
H ₂ C ₁ C ₄	120.677	120.844	121.765	121.706	121.458	
C ₁ C ₄ H ₅	122.523	122.401	122.446	122.488	122.246	
C ₁ C ₄ C ₆	120.628	120.865	120.661	120.803	121.081	120.3(8)
C ₄ C ₆ O ₇	124.995	125.015	125.639	125.744	125.760	126.1(5)
C ₄ C ₆ O ₈	111.323	111.218	110.616	110.480	110.556	110.3(3)
C ₆ O ₈ C ₉	117.477	117.984	115.756	116.169	116.497	116.4(5)
O ₈ C ₉ H ₁₀	109.013	108.908	108.877	108.794	108.644	
O ₈ C ₉ H ₁₁	109.013	108.908	108.877	108.794	108.644	
O ₈ C ₉ C ₁₂	107.632	107.787	107.842	107.748	107.940	
C ₉ C ₁₂ H ₁₃	108.884	108.911	109.029	108.917	109.054	
C ₉ C ₁₂ H ₁₄	108.884	108.911	109.029	108.917	109.054	
C ₉ C ₁₂ C ₁₅	112.162	112.119	112.244	112.326	112.136	
C ₁₂ C ₁₅ H ₁₆	109.498	109.475	109.394	109.391	109.410	
C ₁₂ C ₁₅ H ₁₇	109.498	109.475	109.394	109.391	109.410	
C ₁₂ C ₁₅ C ₁₈	112.686	112.742	112.840	112.835	112.825	
C ₁₅ C ₁₈ H ₁₉	111.118	111.090	111.334	111.308	111.281	
C ₁₅ C ₁₈ H ₂₀	111.137	111.128	111.184	111.158	111.188	
C ₁₅ C ₁₈ H ₂₁	111.137	111.128	111.184	111.158	111.188	
Angles dièdres (°)						
H ₃ H ₂ C ₁ C ₄	180	180	180	180	180	
H ₂ C ₁ C ₄ H ₅	0	0	0	0	0	
H ₂ C ₁ C ₄ C ₆	180	180	180	180	180	
C ₁ C ₄ C ₆ O ₇	0	0	0	0	0	
C ₁ C ₄ C ₆ O ₈	180	180	180	180	180	
C ₄ C ₆ O ₈ C ₉	180	180	180	180	180	

Chapitre 4 : Résultats et discussion

C ₆ O ₈ C ₉ H ₁₀	58.703	58.722	58.367	58.434	58.430
C ₆ O ₈ C ₉ H ₁₁	-58.700	-58.722	-58.367	-58.434	-58.430
C ₆ O ₈ C ₉ C ₁₂	180	180	180	180	180
O ₈ C ₉ C ₁₂ H ₁₃	-58.037	-58.096	-57.957	-57.999	-58.105
O ₈ C ₉ C ₁₂ H ₁₄	58.039	58.094	57.957	57.999	58.105
O ₈ C ₉ C ₁₂ C ₁₅	180	180	180	180	180
C ₉ C ₁₂ C ₁₅ H ₁₆	-58.101	-58.112	-57.866	-57.933	-57.958
C ₉ C ₁₂ C ₁₅ H ₁₇	58.101	58.112	57.8636	57.933	57.958
C ₉ C ₁₂ C ₁₅ C ₁₈	180	180	180	180	180
C ₁₂ C ₁₅ C ₁₈ H ₁₉	180	180	180	180	180
C ₁₂ C ₁₅ C ₁₈ H ₂₀	-59.977	-59.991	-59.862	-59.915	-59.938
C ₁₂ C ₁₅ C ₁₈ H ₂₁	59.977	59.991	59.862	59.915	59.938

a déterminé par une analyse conjointe des données de diffraction des électrons et des constantes de rotation [37].

Tableau 4.4 : Géométrie optimisée de s-trans acrylate de butyle pour les différents niveaux de théorie.

Coordonnées internes	Niveau de théorie					s-trans acrylate de methyle ^a
	RHF/6-31G**	RHF/6-311+G**	DFT/6- 31G**	DFT/6-311G**	DFT/6-311+G**	
longueurs des liaisons (Å°)						
C ₁ H ₂	1.074	1.074	1.085	1.083	1.083	1.074
C ₁ H ₃	1.075	1.076	1.086	1.084	1.084	1.075
C ₁ C ₄	1.319	1.319	1.335	1.331	1.332	1.319
C ₄ H ₅	1.075	1.075	1.086	1.084	1.084	1.075
C ₄ C ₆	1.485	1.487	1.484	1.484	1.484	1.484
C ₆ O ₇	1.191	1.187	1.216	1.209	1.211	1.191
C ₆ O ₈	1.324	1.320	1.352	1.350	1.349	1.325

Chapitre 4 : Résultats et discussion

O ₈ C ₉	1.424	1.424	1.444	1.446	1.448	1.417
C ₉ H ₁₀	1.083	1.083	1.095	1.093	1.093	
C ₉ H ₁₁	1.083	1.083	1.095	1.093	1.093	
C ₉ C ₁₂	1.516	1.516	1.520	1.518	1.517	
C ₁₂ H ₁₃	1.087	1.087	1.097	1.095	1.096	
C ₁₂ H ₁₄	1.087	1.087	1.097	1.095	1.096	
C ₁₂ C ₁₅	1.530	1.529	1.534	1.533	1.534	
C ₁₅ H ₁₆	1.088	1.088	1.098	1.096	1.096	
C ₁₅ H ₁₇	1.088	1.088	1.098	1.096	1.096	
C ₁₅ C ₁₈	1.528	1.527	1.531	1.531	1.531	
C ₁₈ H ₁₉	1.085	1.086	1.094	1.093	1.093	
C ₁₈ H ₂₀	1.086	1.087	1.096	1.094	1.094	
C ₁₈ H ₂₁	1.086	1.087	1.096	1.094	1.094	
angles(°)						
H ₂ C ₁ H ₃	117.431	117.572	117.493	117.614	117.620	
H ₂ C ₁ C ₄	121.660	121.656	121.316	121.238	121.406	121.7
C ₁ C ₄ H ₅	122.062	122.000	121.910	121.930	121.780	122.1
C ₁ C ₄ C ₆	124.251	124.340	124.737	124.838	124.885	124.2
C ₄ C ₆ O ₇	122.711	122.542	123.313	123.260	123.169	122.9
C ₄ C ₆ O ₈	113.710	113.790	113.068	113.105	113.258	113.7
C ₆ O ₈ C ₉	117.357	117.863	115.795	116.120	116.516	116.8
O ₈ C ₉ H ₁₀	109.026	108.931	108.971	108.833	108.714	
O ₈ C ₉ H ₁₁	109.027	108.931	108.971	108.833	108.714	
O ₈ C ₉ C ₁₂	107.614	107.763	107.729	107.739	107.808	
C ₉ C ₁₂ H ₁₃	108.896	108.922	108.992	108.923	109.031	
C ₉ C ₁₂ H ₁₄	108.896	108.922	108.992	108.923	109.031	
C ₉ C ₁₂ C ₁₅	112.159	112.120	112.307	112.332	112.218	
C ₁₂ C ₁₅ H ₁₆	109.490	109.466	109.420	109.396	109.439	

Chapitre 4 : Résultats et discussion

C ₁₂ C ₁₅ H ₁₇	109.490	109.466	109.420	109.396	109.439
C ₁₂ C ₁₅ C ₁₈	112.686	112.743	112.801	112.818	112.783
C ₁₅ C ₁₈ H ₁₉	111.112	111.085	111.327	111.307	111.291
C ₁₅ C ₁₈ H ₂₀	111.142	111.131	111.163	111.149	111.160
C ₁₅ C ₁₈ H ₂₁	111.142	111.131	111.163	111.149	111.160
Angles dièdres					
(°)					
H ₃ H ₂ C ₁ C ₄	180	180	180	180	180
H ₂ C ₁ C ₄ H ₅	180	180	180	180	180
H ₂ C ₁ C ₄ C ₆	0	0	0	0	0
C ₁ C ₄ C ₆ O ₇	180	180	180	180	180
C ₁ C ₄ C ₆ O ₈	0	0	0	0	0
C ₄ C ₆ O ₈ C ₉	180	180	180	180	180
C ₆ O ₈ C ₉ H ₁₀	58.728	58.751	58.405	58.468	58.507
C ₆ O ₈ C ₉ H ₁₁	-58.728	-58.750	-58.405	-58.468	-58.507
C ₆ O ₈ C ₉ C ₁₂	180	180.	180.	180.	180.
O ₈ C ₉ C ₁₂ H ₁₃	-58.065	-58.124	-57.992	-58.036	-58.115
O ₈ C ₉ C ₁₂ H ₁₄	58.065	58.126	57.992	58.036	58.115
O ₈ C ₉ C ₁₂ C ₁₅	180	180.	180.	180.	180.
C ₉ C ₁₂ C ₁₅ H ₁₆	-58.101	-58.111	-57.868	-57.952	-57.946
C ₉ C ₁₂ C ₁₅ H ₁₇	-58.099	58.112	57.868	57.952	57.946
C ₉ C ₁₂ C ₁₅ C ₁₈	180	180.	180.	180.	180.
C ₁₂ C ₁₅ C ₁₈ H ₁₉	180	180.	180.	180.	180.
C ₁₂ C ₁₅ C ₁₈ H ₂₀	-59.983	-59.999	-59.886	-59.924	-59.931
C ₁₂ C ₁₅ C ₁₈ H ₂₁	59.983	59.999	59.886	59.924	59.931

a coordonnées déterminées par un calcul ab initio à HF/6-31G** [21].

Les données structurales obtenues pour les conformations s-cis et s-trans sont très proches de ceux rapportés par Egawa et al. [10] pour la conformation s-cis d'acrylate de méthyle

Chapitre 4 : Résultats et discussion

déterminée par une analyse conjointe de la diffraction des électrons et des constantes de rotation. Et ceux rapportés par Takemasa et al. [6] basées sur des calculs ab initio HF/6-31G** de la conformation s-trans de l'acrylate de méthyle.

Les énergies calculées par DFT sont inférieures montrant plus de stabilité que celles calculées par RHF. Et il est bien claire à partir de tous les calculs que la conformation s-cis est plus stable que la conformation s-trans. Les énergies et les énergies relatives des deux structures sont présentées dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Énergies calculées de s-cis et s-trans d'acrylate de butyle avec les différents niveaux de théorie.

Niveau de théorie	Energies ^a		
	E _(s-cis)	E _(s-trans)	$\Delta E^b_{(s-trans) - (s-cis)}$
RHF/6-31G**	-421.422303	-421.421338	0,60554715
RHF/6-311+G**	-421.518263	-421.517488	0,48632025
DFT/6-31G**	-424.069281	-424.068205	0,67520076
DFT/6-311G**	-424.174187	-424.17309	0,68837847
DFT/6-311+G**	-424.18189	-424.180926	0,60491964

a énergie totale corrigée de l'énergie du point zéro et est donnée en Hartrees.

b ΔE est donnée en kcal / mol.

4.2.6 Analyse vibrationnelle :

Les conformations les plus stables, s-cis et s-trans d'acrylate de butyle appartiennent au groupe Cs. Chaque conformère représente 57 modes de vibrations normales. Nous avons juxtaposé les spectres infrarouges expérimentaux avec les spectres calculés pour les deux conformations et nous avons vérifié si nous pouvions reconnaître les différentes conformations dans les spectres ou non. Les tableaux 4.6 et 4.7 représentent les nombres d'onde calculées et ajustées, les intensités des pics de vibration et les PED décrits suivant les coordonnées interne et qui sont obtenus en utilisant le niveau de théorie DFT/6-311 + G **. Les fréquences observées et leurs assignements correspondants sont aussi présentés dans les deux tableaux. Les attributions ont été faites sur la base du calcul des PED et Elles sont données selon le système de coordonnées internes recommandé par Pulay et al. pour la DFT [11].

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Tableau 4.6 : Fréquences de vibration et distribution des énergies potentielles suivant les coordonnées internes pour la conformation s-cis de l'acrylate de butyle.

b	c	Observed (cm ⁻¹)	DFT/6-311+G**		Intensités (km.mol ⁻¹)	RHF/6-31G**	attributions(%PED) ^a
			Calculées (cm ⁻¹)	Ajustées (cm ⁻¹)		Ajustées (cm ⁻¹)	
1	A''	-	33.57	33.55	0.211	41.07	τ(O8C9) (63), ρ(C15H ₂) (6)
2	A''	-	62.70	62.66	1.916	65.81	τ(C4C6) (56), τ(C12C15)(30), τ(O8C9) (13)
3	A'	-	86.91	86.81	1.057	83.97	ρ(C18C15C12) (51), ω(C12H ₂) (36), ρ(O8C6C7) (10)
4	A''	-	100.85	100.71	0.655	105.34	τ(C1C4) (89), τ(C12C15)(10)
5	A''	-	116.61	116.44	0.274	127.18	τ(C12C15) (74), τ(C15C18)(20)
6	A''	-	201.39	200.84	3.345	199.18	τ(C6O8) (70), τ(C15C18)(15), τ(O8C9) (9)
7	A'	-	212.77	212.16	2.539	208.05	ρ(C9C12C15) (47), ρ(O7C6O8) (26), ρ(C12C15C18) (13), ρ(O8C9C12) (13)
8	A''	-	245.98	245.17	0.363	254.18	τ(C12C15)(98)
9	A'	-	271.85	270.85	5.533	266.36	ρ(C4C6O7) (57), ρ(C9C12C18) (27), ρ(C12C15C18) (12)
10	A'	-	329.60	328.13	2.134	322.96	ρ(C12C15C18) (72), ρ(C4C6O7) (15), ρ(O8C9C12) (11)
11	A'	-	428.20	425.71	9.802	417.87	ρ(C9C12C15) (82), ρ(O7C6O8) (12)
12	A'	-	522.14	518.44	0.276	505.96	δ(C4C6O8) (47), δ(C9C12C15) (26), δ(C12C15C18) (26)
13	A''	-	527.45	523.68	0.101	519.79	α(C1C4) (94)
14	A'	-	678.22	671.98	3.540	666.81	ρ(C1H ₂) (79), ρ(O7C6O8) (20)
15	A''	740	745.94	738.4	2.964	716.31	ρ(C12H ₂) (77), ρ(C15H ₂) (12)
16	A''	748	807.76	798.4	0.531	784.43	ρ(C9H ₂) (43), ρ(C12H ₂) (33), ρ(C15H ₂) (13), ρ(C15 H ₂₀ H ₂₁) (6)
17	A''	811	831.68	822.3	26.282	829.08	γ(C1H ₂) (95)
18	A'	840	882.95	872.38	8.501	863.29	ρ(C1H ₂) (74), ρ(O8C9C12) (12), δ(C12C15C18) (5)
19	A'	878	932.13	920.36	5.924	912.68	δ(O8C9C12) (88), δ(O8C6O7) (10)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

20	A''	909	951.75	939.47	0.004	925.99	$\omega(\text{C9H}_2)$ (47), $\omega(\text{C18H}_{20}\text{H}_{21})$ (12), $\omega(\text{C12H}_2)$ (12), $\omega(\text{C15H}_2)$ (6)
21	A'	967	990.48	977.19	23.936	1006.97	$\nu(\text{O8C9})$ (97)
22	A''	986	1007.99	994.22	28.905	1010.73	$\omega(\text{C1H}_2)$ (47), $\alpha(\text{C4H5})$ (46)
23	A''	986	1023.21	1009.02	26.074	1019.95	$\alpha(\text{C4H5})$ (100)
24	A'	1022	1040.05	1025.38	16.342	1031.87	$\delta(\text{C9C12C15})$ (94)
25	A'	1052	1069.62	1054.11	13.788	1038.88	$\delta(\text{C9C12C15})$ (97)
26	A'	1066	1084.29	1068.35	3.186	1062.1	$\delta(\text{C9C12C15})$ (79), $\rho(\text{C1H}_2)$ (12)
27	A'	1120	1144.06	1126.32	7.236	1118.92	$\delta(\text{C12C15C18})$ (86), $\delta(\text{C9C12C15})$ (6)
28	A''	1157	1185.17	1166.13	1.406	1171.03	$\gamma(\text{C9H}_2)$ (73), $\gamma(\text{C18 H}_{20}\text{H}_{21})$ (7), $\alpha(\text{O8C9})$ (6)
29	A'	1192	1205.91	1186.19	598.548	1230.65	$\nu(\text{O8C6})$ (99)
30	A''	-	1253.62	1232.31	0.731	1238.29	$\gamma(\text{C12H}_2)$ (26), $\gamma(\text{C9H}_2)$ (24), $\gamma(\text{C18 H}_{20}\text{H}_{21})$ (13), $\gamma(\text{C15H}_2)$ (11)
31	A'	1238	1297.58	1274.75	2.138	1272.95	$\omega(\text{C12H}_2)$ (100)
32	A''	-	1313.53	1290.14	0.0001	1290.83	$\gamma(\text{C15H}_2)$ (53), $\gamma(\text{C12H}_2)$ (16), $\gamma(\text{C9H}_2)$ (8)
33	A'	1297	1325.39	1301.57	77.886	1298.9	$\delta(\text{C9O8C6})$ (95)
34	A''	1324	1329.89	1305.91	0.083	1314.69	$\gamma(\text{C15H}_2)$ (54), $\gamma(\text{C12H}_2)$ (21), $\gamma(\text{C18 H}_{20}\text{H}_{21})$ (13)
35	A'	1339	1385.29	1359.28	0.291	1369.96	$\delta(\text{C9C12C15})$ (98)
36	A'	1386	1411.90	1384.87	8.305	1399.82	$\delta(\text{C18H}_3)$ (99)
37	A'	1386	1418.22	1390.95	17.416	1408.13	$\delta(\text{C12C15C18})$ (99)
38	A'	1408	1438.96	1410.89	64.441	1429.26	$\delta(\text{O8C9C15})$ (97)
39	A'	1436	1492.16	1461.97	0.525	1460.69	$\delta(\text{C15H}_2)$ (41), $\delta(\text{C12H}_2)$ (22), $\delta(\text{C18H}_3)$ (22), $\delta(\text{C9H}_2)$ (14)
40	A'	1436	1496.81	1466.43	0.624	1467.04	$\delta(\text{C18H}_3)$ (55), $\delta(\text{C15H}_2)$ (36)
41	A''	1459	1499.88	1469.38	8.608	1467.24	$\gamma(\text{C18 H}_{20}\text{H}_{21})$ (91), $\gamma(\text{C15H}_2)$ (7)
42	A'	-	1507.77	1476.95	2.619	1477.06	$\delta(\text{C18 H}_{20}\text{H}_{21})$ (52), $\delta(\text{C18 H}_{19}\text{H}_{21})$ (34), $\delta(\text{C15H}_2)$ (11)
43	A'	1467	1519.72	1488.41	9.425	1493.08	$\delta(\text{C12H}_2)$ (63), $\delta(\text{C15H}_2)$ (14), $\delta(\text{C18 H}_{20}\text{H}_{21})$ (10), $\delta(\text{C18 H}_{19}\text{H}_{20})$ (7)
44	A'	1621	1687.83	1649.2	28.099	1713.8	$\nu(\text{C1C4})$ (95)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

45	A'	1727	1771.23	1728.69	229.453	1833.18	$\nu(\text{C6O7})$ (81), $\omega(\text{C9H}_2)$ (19)
46	A'	2876	3008.62	2885.89	14.105	2919.59	$\nu(\text{C15H17})$ (86), $\nu(\text{C15H16})$ (11)
47	A'	2876	3019.51	2895.88	15.862	2926.99	$\nu(\text{C15H17})$ (30), $\nu(\text{C12H13})$ (28), $\nu(\text{C18H21})$ (7), $\nu(\text{C18H20})$ (7), $\nu(\text{C18H19})$ (7)
48	A'	2876	3024.65	2900.6	42.447	2936.85	$\nu(\text{C15H17})$ (41), $\nu(\text{C12H13})$ (32), $\nu(\text{C12H14})$ (11), $\nu(\text{C15H16})$ (6)
49	A''	-	3031.21	2906.62	3.943	2943.85	$\nu(\text{C15H17})$ (93)
50	A'	2908	3044.39	2918.72	30.446	2970.7	$\delta(\text{C9C12C15})$ (45), $\nu(\text{C9H11})$ (44), $\nu(\text{C15H17})$ (6)
51	A''	-	3057.24	2930.5	6.620	2971.08	$\nu(\text{C9H10})$ (44), $\nu(\text{C15H17})$ (31), $\nu(\text{C12H13})$ (11)
52	A''	2937	3081.76	2952.85	28.511	2989.59	$\nu(\text{C16H17})$ (31), $\nu(\text{C118H20})$ (29), $\nu(\text{C9H10})$ (18), $\nu(\text{C18H21})$ (7)
53	A'	2937	3088.16	2958.85	40.685	2992.21	$\nu(\text{C18H20})$ (31), $\nu(\text{C18H21})$ (21), $\nu(\text{C18H19})$ (16), $\nu(\text{C15H17})$ (12), $\nu(\text{C12H13})$ (5), $\nu(\text{C15H16})$ (5)
54	A''	2962	3092.05	2962.41	70.520	3019.12	$\nu(\text{C9H10})$ (52), $\nu(\text{C9H11})$ (18), $\nu(\text{C15H17})$ (12), $\nu(\text{C12H13})$ (6), $\nu(\text{C12H14})$ (5)
55	A'	3040	3143.02	3009.07	5.007	3063.86	$\nu(\text{C1H3})$ (98)
56	A'	3075	3185.39	3047.81	3.205	3109.84	$\nu(\text{C1H3})$ (42), $\nu(\text{C4H5})$ (40), $\nu(\text{C1H2})$ (10)
57	A'	3106	3236.03	3094.03	2.510	3151.26	$\nu(\text{C1H3})$ (99)

Tableau 4.7 : Fréquences de vibration et distribution des énergies potentielles suivant les coordonnées internes pour la conformation s-trans de l'acrylate de butyle.

b	c	Observées (cm^{-1})	DFT/6-311+G**		RHF/6-31G**		attributions (%PED) ^a
			Calculées (cm^{-1})	Ajustées (cm^{-1})	Intensité (km.mol^{-1})	Ajustées (cm^{-1})	
1	A''	-	34.5203	34.5	1.1130	47.17	$\tau(\text{O8C9})$ (50), $\tau(\text{C15C18})$ (32), $\tau(\text{C12C15})$ (18)
2	A''	-	57.23	57.19	0.075	64.14	$\tau(\text{C15C18})$ (92)
3	A'	-	84.74	84.64	1.284	83.47	$\rho(\text{C6O8C9})$ (100)
4	A''	-	106.40	106.29	0.013	115.53	$\tau(\text{C15C18})$ (72), $\tau(\text{C12C15})$ (26)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

5	A"	-	116.51	116.33	0.054	129.47	$\tau(\text{C12C15})(65)$, $\tau(\text{O8C9})(32)$
6	A"	-	183.08	182.63	4.925	183.52	$\tau(\text{C15C18})(99)$
7	A'	-	203.48	202.92	1.216	198.7	$\rho(\text{C1H}_2)(87)$, $\rho(\text{C9C12C15})(10)$
8	A"	-	244.69	243.88	0.274	253.84	$\rho(\text{C12H}_2)(98)$
9	A'	-	257.26	256.36	6.844	251.75	$\delta(\text{C1C4C6})(99)$
10	A'	-	378.79	376.85	0.076	368.96	$\rho(\text{C4C6O8})(88)$, $\delta(\text{C9C12C15})(9)$
11	A'	-	430.36	427.86	9.277	419.41	$\rho(\text{C6O7O8})(85)$, $\delta(\text{C9C12C15})(13)$
12	A"	-	510.67	507.13	0.075	505.17	$\gamma(\text{C1H}_2)(71)$, $\alpha(\text{C4H5C6})(14)$, $\alpha(\text{C9O8})(11)$
13	A'	-	546.12	542.08	3.185	533.44	$\omega(\text{C12H}_2)(83)$, $\rho(\text{C6O7O8})(8)$, $\nu(\text{C1C4})(6)$
14	A'	-	632.90	627.47	2.015	618.56	$\rho(\text{C4C6O7})(98)$
15	A"	740	744.93	737.41	2.942	716.69	$\rho(\text{C15H}_2)(96)$
16	A"	-	805.65	796.85	0.245	784.63	$\nu(\text{C12H}_2)(75)$, $\delta(\text{C9H}_2)(17)$
17	A"	811	834.61	825.17	23.127	826.41	$\gamma(\text{C1H}_2)(53)$, $\gamma(\text{C9H}_2)(20)$, $\alpha(\text{C6O7})(11)$
18	A'	840	880.55	870.04	8.555	861.88	$\alpha(\text{O7C6O8})(87)$
19	A'	861	932.77	920.97	6.201	912.98	$\omega(\text{C12H}_2)(58)$, $\delta(\text{C6O7O8})(38)$
20	A"	909	950.76	938.5	0.025	926.28	$\omega(\text{C18H}_{21}\text{H}_{20})(83)$, $\omega(\text{C12H}_2)(9)$
21	A'	967	976.73	963.8	5.113	994.96	$\nu(\text{O8C9})(73)$, $\rho(\text{C1H}_2)(23)$
22	A"	986	1001.95	988.35	36.408	999.35	$\omega(\text{C1H}_2)(66)$, $\alpha(\text{C1C4})(26)$
23	A"	986	1029.61	1015.24	18.757	1016.79	$\alpha(\text{C4H5})(100)$
24	A'	1022	1032.89	1018.42	1.412	1025.31	$\delta(\text{C9C12C15})(72)$, $\rho(\text{C1H}_2)(24)$
25	A'	1052	1068.26	1052.79	2.742	1030.6	$\nu(\text{C12C15})(90)$
26	A'	1066	1077.90	1062.15	218.476	1085.71	$\delta(\text{C4C6O8})(92)$,
27	A'	1120	1143.34	1125.62	2.829	1117.91	$\delta(\text{C9C12C15})(81)$, $\omega(\text{C12H}_2)(8)$
28	A"	1157	1184.86	1165.83	1.568	1170.78	$\omega(\text{C9H}_2)(70)$, $\alpha(\text{O8C9C12})(24)$
29	A"	-	1252.97	1231.68	0.796	1230.36	$\rho(\text{C18H}_3)(26)$, $\omega(\text{C9H}_2)(18)$, $\omega(\text{C12H}_2)(15)$, $\omega(\text{C15H}_2)(12)$, $\alpha(\text{C9C12C15})(11)$
30	A'	1192	1281.78	1259.51	374.122	1271.61	$\omega(\text{C12H}_2)(89)$, $\delta(\text{C4H5C6})(9)$
31	A'	1238	1299.99	1277.08	51.957	1278.95	$\omega(\text{C12H}_2)(100)$
32	A'	1276	1311.91	1288.58	12.918	1290.75	$\delta(\text{C1C4H5})(63)$, $\omega(\text{C15H}_2)(37)$

Chapitre 4 : Résultats et discussion

33	A"	1276	1312.34	1288.99	0.0001	1299.05	γ (C9H ₂) (31), γ (C12H ₂) (27), γ (C15H ₂) (13), γ (C18H ₂₀ H ₂₁) (9) α (O8C9C12) (7)
34	A"	1297	1327.94	1304.03	0.083	1313.77	γ (C15H ₂) (92)
35	A'	1356	1384.59	1358.6	1.605	1370.72	δ (C9C12C15)(98)
36	A'	1385	1410.71	1383.73	4.071	1400.01	δ (C18H ₃)(78), ρ (C12C15C18) (21)
37	A'	1386	1417.76	1390.51	2.688	1407.25	δ (C9C12C15) (99)
38	A'	1408	1442.20	1414	26.716	1430.03	δ (C9C12C15) (81), δ (C1H ₂)(18)
39	A'	-	1491.65	1461.49	0.448	1460.66	ρ (C15H ₃) (44), ρ (C18H ₃) (21), δ (C12C15C18) (18), δ (C9C12C15) (15)
40	A'	-	1496.63	1466.26	0.735	1467.08	δ (C18H ₃)(50), δ (C15H ₂)(43)
41	A"	1459	1499.43	1468.95	8.676	1467.39	γ (C8H ₂₀ H ₂₁) (89)
42	A'	-	1507.90	1477.08	2.732	1477.12	δ (C18H ₃)(46), δ (C15H ₂)(40), δ (C12C15C18)(12),
43	A'	1467	1520.09	1488.76	10.493	1493.75	δ (C12H ₂)(57), δ (C15H ₂)(15), δ (C18H ₃)(10), δ (C9H ₂)(9)
44	A'	1621	1678.52	1640.32	26.604	1704.49	ν (C1C4)(98)
45	A'	1727	1767.41	1725.06	302.105	1844.67	ν (C6O7)(98)
46	A'	2876	3008.70	2885.96	13.256	2920.02	ν (C15H17)(90), ν (C15H16)(6)
47	A'	2876	3019.35	2895.73	13.117	2926.91	ν (C15H17)(30), ν (C18H20)(26), ν (C12H13)(20), ν (C18H21)(7), ν (C18H19)(6)
48	A'	2876	3023.93	2899.94	44.209	2935.79	ν (C15H17)(44), ν (C12H13)(24), ν (C12H14)(9), ν (C18H20)(8)
49	A"	-	3031.06	2906.48	3.637	2944.19	ν (C15H17)(91)
50	A'	2908	3045.38	2919.63	30.456	2969.88	ν (C9H11)(53), δ (C9C12C15)(33), ν (C15H17)(7)
51	A"	-	3056.69	2930	7.865	2972.08	ν (C15H16)(48), ν (C12H14)(21), ν (C15H17)(18), ν (C12H13)(5)
52	A"	2937	3082.37	2953.54	31.139	2989.46	ν (C16H17) (26), ν (C18H21)(23), ν (C18H20)(13), ν (C9H11)(12), ν (C9H10)(9)
53	A'	2937	3088.53	2959.19	40.230	2992.46	ν (C15H16) (25), ν (C12H13)(22), ν (C18H19)(20), ν (C18H20)(11), ν (C15H17)(10)
54	A"	2962	3093.11	2963.38	67.060	3020.35	ν (C18H20)(48), ν (C18H21)(18), ν (C9H11)(16), ν (C15H17)(9)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

55	A'	3040	3145.99	3011.79	5.352	3066.01	v(C1H3) (98)
56	A'	3075	3186.25	3048.59	3.240	3109.53	v(C4H5) (100)
57	A'	3106	3237.50	3095.38	4.246	3152.48	v(C1H3) (91), v(C4H5)(7)

^a Assignments and potential energy distribution(PED)(contributing $\geq 5\%$) for vibrational normal mode. Types of vibration: v, stretching; δ , deformation; o, out of plane bending; ω , wagging; y, twisting; ρ , rocking; τ , torsion.

^b Numéro de mode Normal.

^c Espèces de symétrie.

4.2.6.1 Les vibrations d'élongations du CH (3200-2800 cm^{-1} , Figure 4.21) :

Dans cette région, nous avons trouvé 12 modes normaux fondamentaux avec, à peu près, les mêmes fréquences et intensités calculées pour les deux conformations s-cis et s-trans. Dans le spectre IR dans cette région (figure 4.21a), il y a trois groupes de bandes : deux groupes de bandes de fortes intensités et un groupe de bandes de très faibles intensités. Dans ce dernier, il y a trois bandes d'intensité très faible localisées à 3106, 3076 et 3040 cm^{-1} et qui sont bien reproduites par les bandes théoriques à 3095, 3049 et 3012 cm^{-1} , respectivement. Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'élongations du C_1H situées sur la partie vinyle de la molécule. Le second groupe est composé du pic le plus intense dans cette région à 2962 cm^{-1} et d'une bande asymétrique dans le voisinage de 2937 cm^{-1} . Ces deux bandes sont ainsi reproduites par les bandes théoriques situées, respectivement, à 2963 et 2959 cm^{-1} . Le troisième groupe est composé d'un pic légèrement asymétrique à 2876 cm^{-1} dans le spectre infrarouge. Cette bande est reproduite à 2900 cm^{-1} dans les calculs théoriques. Les pics théoriques à 2954 et 2953 cm^{-1} avec une intensité de 31 et 29 km.mol^{-1} pour les conformations s-trans et s-cis, respectivement, peuvent être affectés pour reproduire la bande située à 2937 cm^{-1} . La fréquence intense restante à 2920 cm^{-1} dans cette série des modes de vibrations d'élongation du CH peut être affectée pour reproduire l'épaule large située à 2850 cm^{-1} . Tous les pics théoriques situés entre 3000 et 2880 cm^{-1} devraient être attribués aux vibrations d'élongation des CH situés sur les groupes méthylène dans la partie butyle de la molécule étudiée.

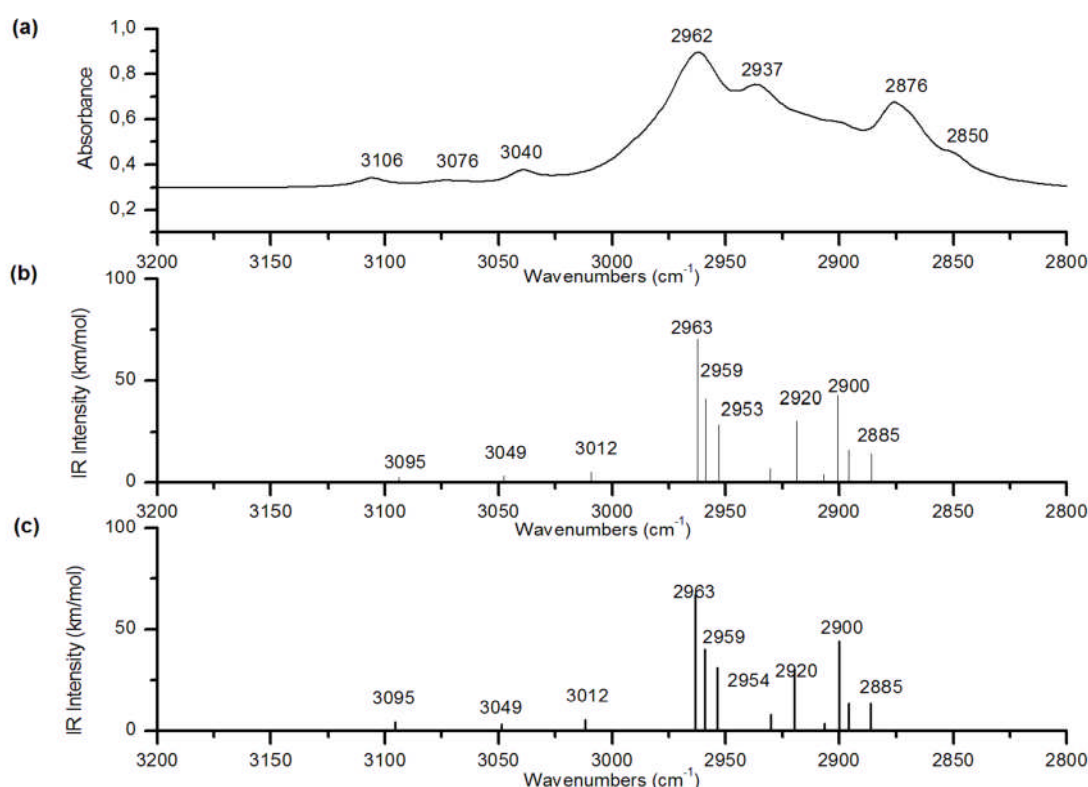


Figure 4.21 : Comparaison du spectre infrarouge expérimental (a) Région d'élongation du CH ($3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), avec les spectres théoriques calculés avec B3LYP/6-311 + G ** ; (b et c) pour s-cis et s-trans d'acrylate de butyle, respectivement.

4.2.6.2 Les vibrations d'élongation du C=O et du C=C ($1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, Figure 4.22) :

Dans le spectre infrarouge (figure 4.22a), un pic de très forte intensité, légèrement asymétrique à 1727 cm^{-1} représente la vibration d'élongation du groupe C=O. Les deux conformations peuvent contribuer dans la reproduction de ce pic parce que leurs fréquences d'élongations ont un écart de moins de 4 cm^{-1} . Car à l'état liquide (une température ambiante), ces deux vibrations doivent se chevaucher les uns les autres.

Il y a deux bandes d'intensité moyenne représentant la vibration d'élongation C = C qui sont situées à 1637 et 1620 cm^{-1} dans le spectre infrarouge. Ces deux bandes sont bien reproduites par les bandes théoriques (figure 4.22b) à 1649 cm^{-1} pour la conformation s-cis et à 1640 cm^{-1} pour la conformation s-trans (figure 4.22c).

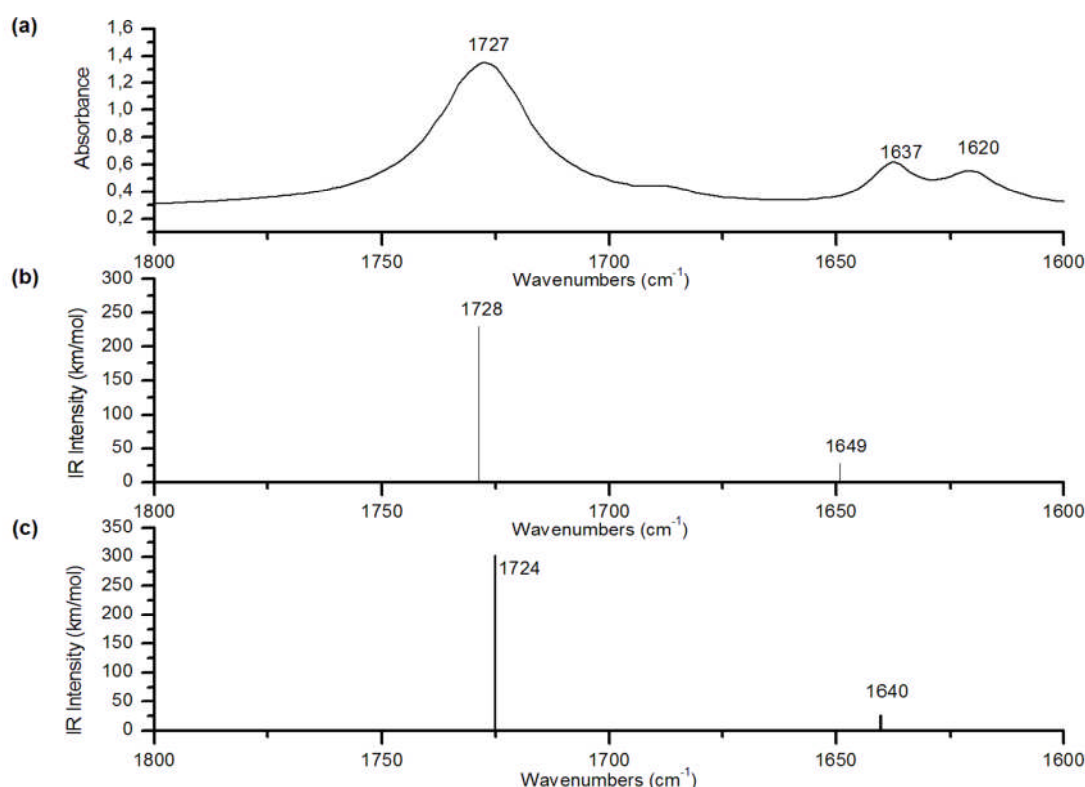


Figure 4.22 : Comparaison du spectre infrarouge expérimental (a) Région d'élongation du C=O et du C=C (1800-1600 cm^{-1}), avec les spectres théoriques calculés avec B3LYP/6-311 + G ** ; (b et c) pour s-cis et s-trans d'acrylate de butyle, respectivement.

4.2.6.3 Les vibrations de déformations des CH(1500-1200 cm^{-1} , Figure 4.23) :

Dans cette région, dans le spectre IR expérimental (figure 4.23), il y a au moins 11 bandes. Trois d'entre eux sont fort / moyen à 1408, 1297 et 1276 cm^{-1} et deux bandes moyennes à 1467 et 1459 cm^{-1} . Les bandes restantes ont des intensités faibles et sont situées à 1436, 1385, 1386, 1324, 1339, et 1238 cm^{-1} . Nous mentionnons également l'existence d'une faible bande épaule à 1356 cm^{-1} . Dans les spectres calculés, les modes normaux de 31 à 43, on constate que la différence entre chaque nombre d'onde ne dépasse pas 2 cm^{-1} . Cependant, cette différence est d'environ 3 cm^{-1} pour les modes normaux 33 et 38. Comme il est rapporté par Dulce et al. [52], les bandes comprises entre 1440 et 1500 cm^{-1} présentent dans les spectres IR de l'acrylate de méthyle non deutéré, correspondent aux vibrations de déformations symétriques (A'') et antisymétriques (A') du CH₃. Sur la base de ces informations et les calculs des PED, on a attribué les bandes théoriques 1488 et 1469 cm^{-1} pour les bandes situées

dans le spectre IR, respectivement, à 1467 et 1459 cm^{-1} . Les deux groupes prédissent à 1469 et 1461 cm^{-1} avec de très faibles intensités peuvent être corrélés avec la bande expérimentale à 1436 cm^{-1} . Ces deux bandes correspondent à la vibration de déformation du C_{18}H_2 et C_{15}H_2 . La bande expérimentale à 1408 cm^{-1} est bien reproduite par les calculs théoriques et peut être corrélée aux bandes à 1411 et 1414 cm^{-1} pour le s-cis et le s-trans. Ils sont attribuées à la vibration de déformation du C_1H_2 du groupe vinylique. Les deux bandes d'intensités forte et moyenne localisées à 1297 et 1276 cm^{-1} dans le spectre IR expérimental sont bien reproduites par les bandes à 1302 cm^{-1} pour le s-cis et à 1277 cm^{-1} pour le s-trans. Ces deux bandes sont attribuées aux vibrations de balancement du CH. Nous avons basé notre attribution ici sur les intensités calculées et le calcul de la distribution de l'énergie potentielle. La plus forte bande dans cette région et dans l'ensemble du spectre infrarouge est située à 1192 cm^{-1} . Elle peut être corrélée avec les pics les plus intenses calculés dans cette région. Ces deux pics sont affectés aux vibrations d'étirement du C-O et ils sont situés à 1186 cm^{-1} et 1259 cm^{-1} pour la conformation la plus stable et la moins stable, respectivement. On a basé l'assignement des bandes restantes de faibles intensités dans le spectre expérimental au résultat des calculs d'intensité et la distribution de l'énergie potentiel. Mishra et al. [60] ont rapporté les spectres infrarouges expérimentaux et théoriques de l'acide oléique dans sa forme γ , de nombreux pics situés dans la région 1370-1220 cm^{-1} représentant les vibrations du CH_2 pour la chaîne carboxylique correspondent approximativement à ceux que nous avons trouvé dans nos spectres à 1386-1238 cm^{-1} . Toutes ces bandes sont affectées aux vibrations de déformation du CH_2 .

4.2.6.4 The CO stretching and CH bending vibrations (1200-700 cm^{-1} , Figure 4.24):

Dans cette région, dans le spectre IR, il y a une bande de très forte intensité à 1192 cm^{-1} avec un faible épaulement à 1157 cm^{-1} et quatre bandes d'intensité moyenne à 1066 cm^{-1} (avec une faible épaulement à 1052 cm^{-1}), 986, 967 (épaulement à 948 cm^{-1}) et 811 cm^{-1} . Les bandes à 1120, 1022, 908, 878, 861, 840, et 739 cm^{-1} (épaulement à 748 cm^{-1}) sont de faible intensité (figure 4.24). Sur la base du calcul des PED et des intensités des fréquences, on a trouvé qu'il existe une bonne corrélation entre les deux bandes intenses à 1186 et 1259 cm^{-1} pour la conformation la plus stable et la moins stable et la bande à 1192 cm^{-1} dans le spectre IR expérimental. Les bandes d'intensité moyenne dans le spectre infrarouge sont bien reproduites par les fréquences calculées à 1068, 994, 977, et 822 cm^{-1} pour la conformation s-cis et 1062, 988, 964, 825 cm^{-1} et pour la conformation s-trans. Elles peuvent être attribuées à la rotation plane du CH_2 et du $\text{C}_9\text{C}_{12}\text{C}_{15}$, balancement du C_1H_2 , à l'élongation de O_8C_9 et à la torsion du C_1H_2 .

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Les pics prédits par DFT à 737 et 797 cm^{-1} pour la forme s-cis, et les pics à 738 et 799 cm^{-1} pour la forme s-trans appartenant à la symétrie A" peuvent être corrélés à la bande à 737 cm^{-1} et à l'épaule à 797 cm^{-1} . Elles sont assignées aux déformations du CH_2 dans la partie alkyle de la molécule d'acrylate de butyle.

Dans les spectres IR d'acrylate de butyle, rapportés dans ce travail, il y a quelques bandes avec de faible à très faible intensité qui ne figurent pas dans les spectres IR d'acrylate de méthyle signalés par Dulce et al. [52] et W.O. George et al. [61]. Ces bandes apparaissent à 1157, 1120, 1052, 1022 cm^{-1} et elles sont bien corrélées aux pics calculés par la DFT pour les deux conformations, voir les tableaux 4.6 et 4.7.

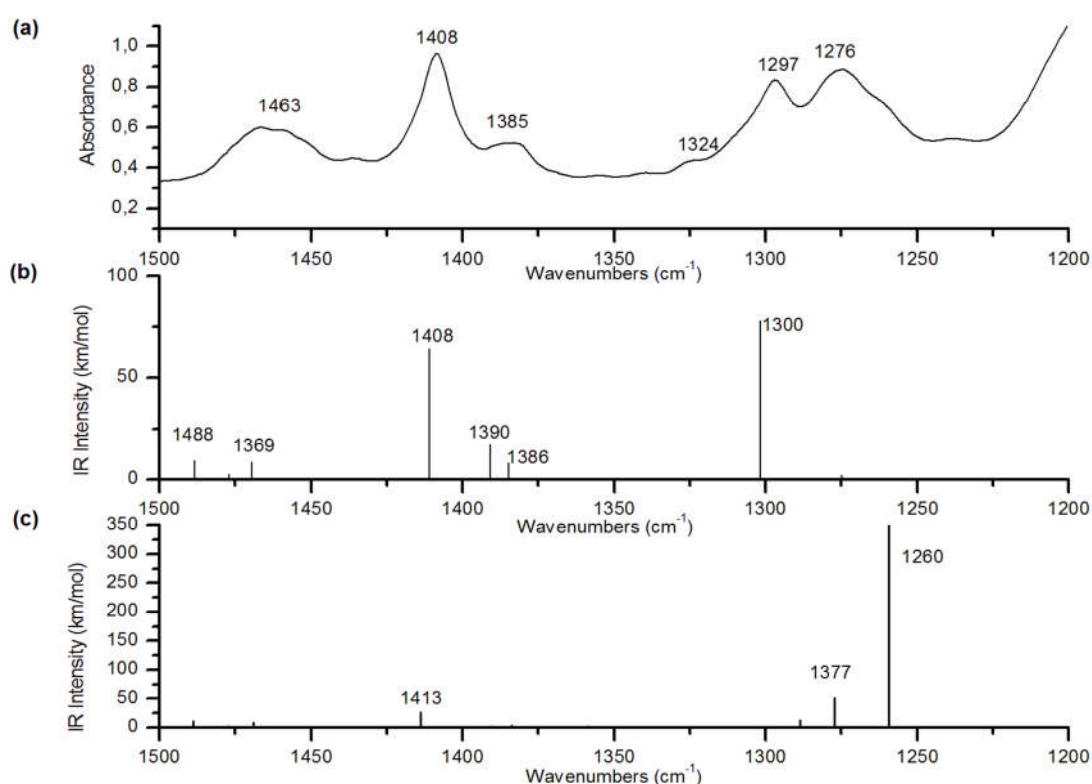


Figure 4.23 : Comparaison du spectre infrarouge expérimental (a) Région de déformation des CH (1500-1200 cm^{-1}), avec les spectres théoriques calculés avec B3LYP/6-311 + G ** ; (b et c) pour s-cis et s-trans d'acrylate de butyle, respectivement.

La bande expérimentale à 986 cm^{-1} est d'intensité moyenne avec la bande voisine légèrement asymétrique vers les fréquences les plus élevées peuvent être corrélées aux bandes 1009, 944 cm^{-1} pour la conformation s-cis et 1015, 988 cm^{-1} pour la conformation s-trans. Ces bandes

Chapitre 4 : Résultats et discussion

sont attribuées aux modes de déformation hors du plan des groupes CH situés sur le groupe vinyle.

Les bandes de faible intensité restantes dans le spectre expérimental dans cette région sont 908, 878, 861 et 840 cm^{-1} . Ces bandes sont proches de celles à 901, 878, 864 et 838 cm^{-1} de faible intensité dans les spectres IR de la méthyl-n-butyrate représenté par WO George [62]. Toutefois, aucune affectation détaillée n'est fournie. M. Morssli et al. [63] et Rose Marie Moravier et al. [64] ont rapporté, respectivement, l'existence de deux bandes dans la région de 900 à 800 cm^{-1} du γ -hydroxybutyrate et isobutyrate de méthyle. Ces deux bandes sont attribuées aux vibrations d'élongation du C-C.

Dans le spectre IR du Mctrans-crotonate, rapporté par M. Dulce [65], a trouvé deux bandes situées à 841 et 847 cm^{-1} . Ces deux bandes ont été corrélées aux fréquences calculées à 823 et 845 cm^{-1} , respectivement, pour les conformations MC s-trans et MC s-cis. Ces deux bandes ont été attribuées à la vibration d'élongation du C-C. Basé sur la dernière constatation, nous attribuons les bandes à 878 et 861 cm^{-1} ayant environ les mêmes intensités aux conformations s-trans et s-cis, respectivement.

4.2.6.5 Région de la torsion du squelette hydrocarboné:

Cette région spectrale comprend des bandes associées aux vibrations de déformation et de torsion des groupes C=C-C, C-O-C, O=C-O, O-C-C, C-C-C et C-C-C autour des liaisons simples O-C, C-C. Les fréquences et les distributions de la potentielle sont présentées dans les tableaux 4.6 et 4.7. En comparant les 14 premiers modes normaux pour les deux conformations, on remarque qu'ils ont le même type de modes de vibrations. Cependant, le mode normal 8 représente une vibration de torsion suivant $C_{12}C_{15}$ pour la forme s-cis, et de déformation du $C_{12}H_2$, pour la forme s-trans. En raison du manque des données expérimentales sur cette région, nous comparons nos fréquences calculées à certains nombres de bandes expérimentales de molécules apparentées présentées dans la littérature. Les bandes à 328 (A'), 245 (A''), 116 (A'') et 100 cm^{-1} (A'') sont énergétiquement très proches des bandes à 349 (A'), 244 (A''), 114 (A'') et 114 cm^{-1} (A'') comme reporté par Dulce et al. [52]. Dans le même travail les bandes à 206, 349 cm^{-1} appartenant à la symétrie A' , et les bandes à 530, 244, 114, 114 cm^{-1} appartenant à la symétrie A'' , pour l'acrylate de méthyle s-trans à l'état liquide sont proches de nos bandes calculées par la DFT, à 203 et 377 cm^{-1} appartenant à la symétrie A' , et ceux avec la symétrie A'' à 542, 244, 116 et 106 cm^{-1} .

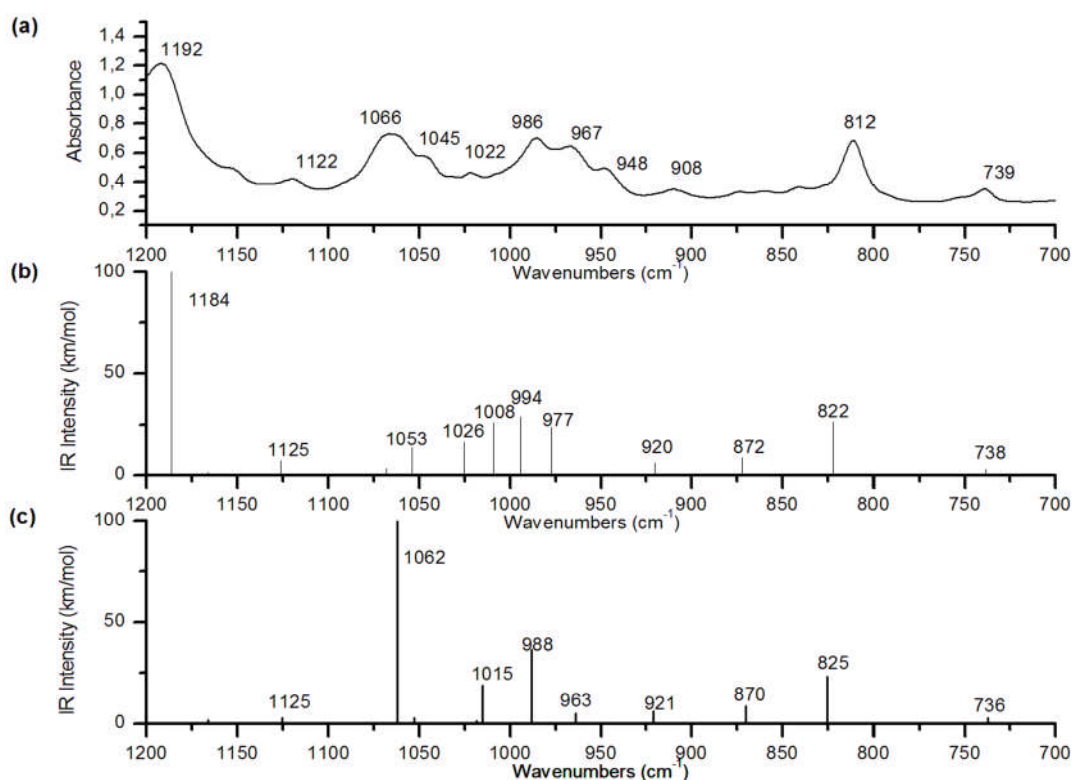


Figure 4.24 : Comparaison du spectre infrarouge expérimental (a) Région d'élongation du CO et la déformation des CH ($1200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$), avec les spectres théoriques calculés avec B3LYP/6-311 + G ** ; (b et c) pour s-cis et s-trans d'acrylate de butyle, respectivement.

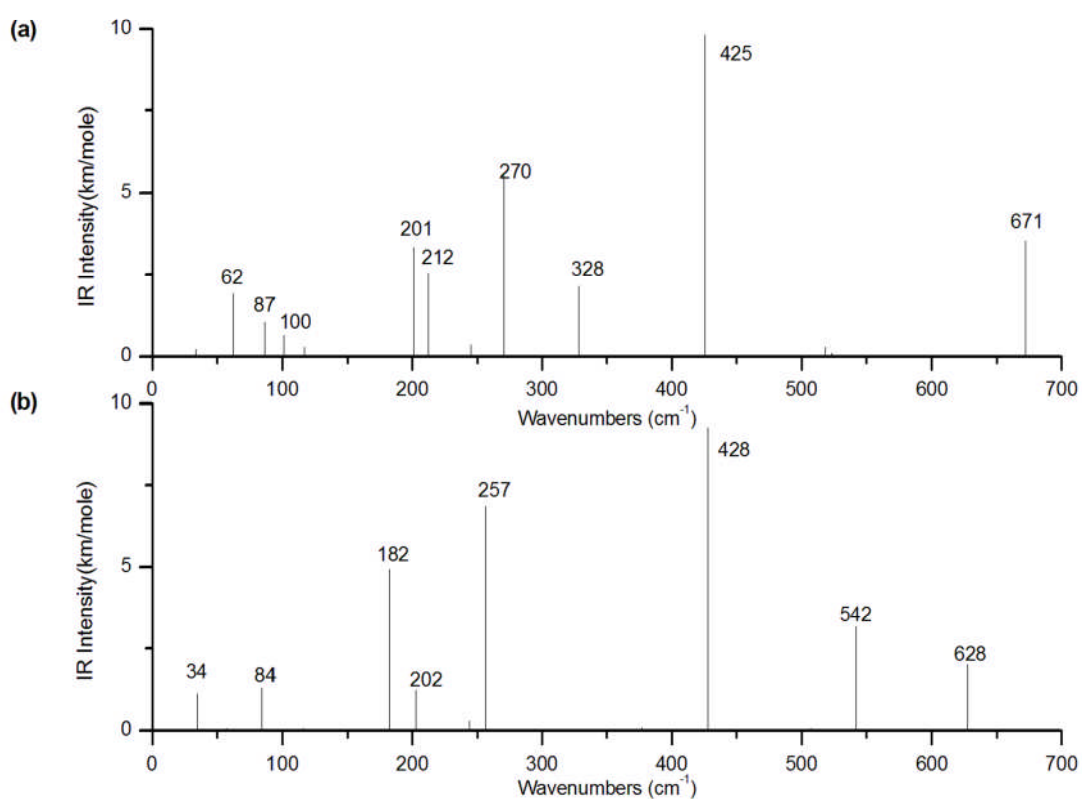


Figure 4.25 : La comparaison des spectres théoriques pour la conformation s-cis (a) et la conformation s-trans (b) de l'acrylate de butyle, calculée avec B3LYP/6-311 + G **, dans la région de torsions du squelette moléculaire (inférieur à 700 cm⁻¹).

4.3.1 Etude vibrationnelle du méthacrylate de butyle :

Le méthacrylate de butyle est utilisé en combinaison avec d'autres molécules acryliques et méthacryliques pour la production du papier, des peintures au latex, des encres d'imprimerie, matériaux d'entretien des sols, des restaurations dentaires et des implants chirurgicaux. Il trouve également une application dans les revêtements automobiles [66-76].

Comme cette molécule est d'un usage généralement relié aux acrylates ajouté à cela le simple fait qu'elle est de structure similaire à l'acrylate de butyle (étudié dans la deuxième partie de ce chapitre), on a trouvé un grand intérêt d'étudier les conformations et les types de vibrations attribués à chaque modes.

4.3.2 Partie expérimentale :

Acrylate de butyle (pureté supérieure à 99%) a été acheté chez Sigma-Aldrich et il a été utilisé comme tel sans purification supplémentaire. Les spectres infrarouges des films liquides placés entre les pastilles KBr ont été enregistrés dans la région du spectre entre $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ avec un spectromètre de type Perkin Elmer FTIR System-2000.

4.3.3 Partie computationnelle :

Tout au long de ce travail deux niveaux de théorie sont utilisés, la méthode de mécanique moléculaire semi-empiriques AM1 et la théorie de la fonctionnelle de la densité. La première méthode est utilisée pour l'optimisation rapide de quelques centaines de conformations construites pour la molécule étudiée dans cette partie du quatrième chapitre. La seconde méthode donne des résultats concis pour la reproduction des données expérimentales, à savoir les rayons X et les spectres infrarouges [10,61]. Les conformations sélectionnées dans les calculs AM1 sont alors optimisées avec la théorie de la fonctionnelle de la densité. La base 6-311 + G ** augmentée par la fonction de polarisation d sur les atomes lourds et des fonctions de polarisation p sur les atomes d'hydrogène ainsi que des fonctions diffuses pour tous les atomes de la molécule.

Tous les calculs DFT ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle de l'échange hybride de Becke à trois paramètres (local, non-local, Hartree-Fock) avec la fonctionnelle de corrélation Lee-Yang-Parr (B3LYP) [14,56].

Les fréquences de vibrations harmoniques des conformations stables ont été calculées au même niveau de théories utilisées pour l'optimisation des géométries calculées. Les fréquences calculées ont été ajustées par la procédure linéaire d'ajustement des nombres d'onde (WLS) de Yoshida et al. [57-58] à l'aide de l'équation suivante :

$$v_{\text{obs}}/v_{\text{calc}}=1.0087-0.0000163v_{\text{calc}}$$

Tous les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian 03 [20]. Les attributions des modes normaux de vibration ont été fournies sur la base des PED calculées en utilisant le programme GAR2PED [59].

4.3.4 Recherche conformationnelle :

La partie paraffine dans la molécule de méthacrylate de butyle lui confère plus de degré de liberté et de flexibilité. Ceci nous conduit à suivre une étude sérieuse et rigoureuse des conformations que peut adopter cette molécule.

Pour la recherche des conformations, cinq liaisons simples entre les atomes lourds dans la molécule de méthacrylate de butyle sont supposées effectuer des rotations de 120° autour de l'axe de la liaison [77]. Selon cette hypothèse, 243 conformations ont été formées, puis optimisés en utilisant la méthode semi-empirique AM1. Les conformations ayant la même structure et énergie ne comptent désormais qu'une seule structure. Une fois obtenues, les nouvelles conformations ont été ré-optimisées avec le niveau de théorie DFT//B3LYP/6-311+G**. Cette méthode conduit à cinq conformations, trois sont dans la conformation s-trans et deux autres dans la conformation s-cis (figure 4.26).

4.3.5 Optimisations des géométries :

L'optimisation des géométries a été effectuée au niveau de théorie B3LYP/6-311 + G ** conduisant ainsi à cinq conformères. Toutes les géométries optimisées sont reconnues comme de vrai minima en raison de l'absence des fréquences harmoniques imaginaires.

Les paramètres des géométries et les énergies pour les cinq structures sont représentés dans le tableau 4.8. Pour la numérotation des atomes voir figure 4.26.

Dans le tableau 4.8, les conformères 1, 2 et 4 sont dans la forme s-trans et les conformations 3 et 5 sont dans la forme s-cis. Le conformère 1 appartient à la symétrie C_s et le conformère 2 est proche de la forme planaire. La différence d'énergie entre ces deux conformations est faible et elle est d'environ 6,275 cal / mol. La conformation 1 est la plus stable. Le conformère 3 appartient à la symétrie C_s . Énergiquement, cette conformation se trouve dans la troisième position après les conformations 1 et 2.

Les conformères 4 et 5 ont la même structure dans la partie butyle de la molécule où le groupe méthyle fait un angle de 66° avec la partie plane du propyle. La conformation 5 est la structure la moins stable trouvée. Son énergie par rapport à la forme la plus stable est d'environ 1093,7 cal / mol.

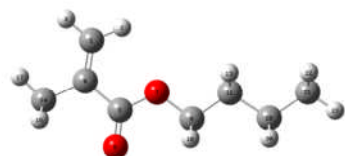
Chapitre 4 : Résultats et discussion

Les longueurs de liaisons calculées pour toutes les conformations ont les mêmes valeurs. Toutefois, certains écarts apparaissent dans les angles de liaison pour les différentes conformations. Ainsi, lors du passage de la conformation s-trans à la conformation s-cis, les angles de valences $C_1C_4C_5$ et $C_4C_5O_6$ décroissent de 4.1° et 2.2° , respectivement, tandis que $C_4C_6O_7$ augmente de $2,2^\circ$.

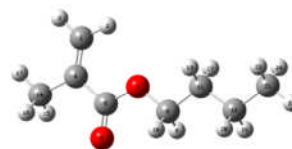
Les paramètres structuraux obtenus par la diffraction de gaz d'électrons pour le méthacrylate de méthyle rapporté par Takemasa et al. [6] sont très proches de ceux que nous avons calculé par DFT pour la molécule de méthacrylate de butyle.

L'énergie corrigée du point zéro pour tous les conformères est présentée dans le tableau 4.8. Les énergies relatives de tous les conformères sont également signalées.

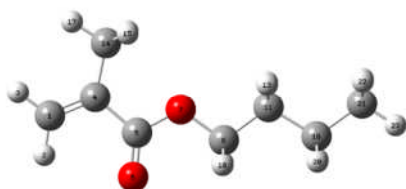
Conformer1



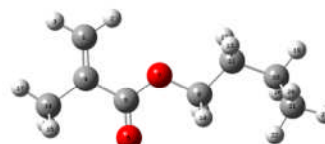
Conformer2



Conformer3



Conformer 4



Conformer5

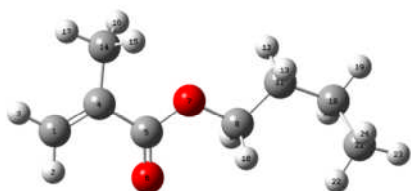


Figure 4.26 : cinq conformères de la molécule de méthacrylate de butyle calculés avec DFT / / B3LYP/6-311 + G **. Les conformères 1, 2 et 4 ont un arrangement s-trans du groupement méthacrylique, alors que les conformères 3 et 5 ont un arrangement s-cis de ce groupement.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Tableau 4.8 : Les géométries optimisées pour tous les conformations trouvés par DFT // B3LYP/6-311 + G ** pour le méthacrylate de butyle.

Coordonnées internes	Niveau de théorie						
	conformère 1	conformère 2	conformère 4	s-trans methylene méthacrylate a	conformère 3	conformère 5	s-cis methylene méthacrylate a
longueurs des liaisons (Å)							
C ₁ H ₂	1.082	1.081	1.081	1.098(4)	1.083	1.083	
C ₁ H ₃	1.085	1.084	1.084	1.101(4)	1.084	1.084	
C ₁ C ₄	1.336	1.336	1.336	1.341(6)	1.335	1.335	1.340(6)
C ₄ C ₅	1.496	1.496	1.496	1.494(2)	1.500	1.500	1.497(2)
C ₅ O ₆	1.211	1.211	1.211	1.209(3)	1.209	1.209	1.209(3)
C ₅ O ₇	1.348	1.349	1.348	1.348(5)	1.351	1.351	1.348(5)
O ₇ C ₈	1.447	1.447	1.447	1.433(3)	1.447	1.448	1.434(3)
C ₈ H ₉	1.093	1.093	1.093	1.105(4)	1.093	1.093	
C ₈ H ₁₀	1.093	1.093	1.091	1.107(4)	1.093	1.091	
C ₈ C ₁₁	1.518	1.518	1.519		1.518	1.519	
C ₁₁ H ₁₂	1.095	1.095	1.094		1.095	1.094	
C ₁₁ H ₁₃	1.095	1.095	1.095		1.095	1.095	
C ₄ C ₁₄	1.504	1.504	1.504	1.505(2)	1.505	1.505	1.506(2)
C ₁₄ H ₁₅	1.093	1.093	1.093	1.110(4)	1.093	1.093	
C ₁₄ H ₁₆	1.093	1.093	1.093	1.110(4)	1.093	1.093	
C ₁₄ H ₁₇	1.091	1.091	1.091	1.109(4)	1.091	1.091	
C ₁₁ C ₁₈	1.533	1.533	1.537		1.533	1.537	
C ₁₈ H ₁₉	1.096	1.096	1.094		1.096	1.094	
C ₁₈ H ₂₀	1.096	1.096	1.096		1.096	1.096	
C ₁₈ C ₂₁	1.531	1.531	1.533		1.531	1.533	

Chapitre 4 : Résultats et discussion

C ₂₁ H ₂₂	1.094	1.094	1.093		1.094	1.093	
C ₂₁ H ₂₃	1.093	1.093	1.093		1.093	1.093	
C ₂₁ H ₂₄	1.094	1.094	1.094		1.094	1.094	
Angles de valences(°)							
H ₂ C ₁ H ₃	117.6	117.6	117.6		118.1	118.1	
H ₃ C ₁ C ₄	120.8	121.5	120.8	121.8	121.2	121.2	
C ₁ C ₄ C ₅	121.2	121.2	121.2	121.2(7)	117.1	117.1	117.4(7)
C ₄ C ₅ O ₆	123.2	123.2	123.2	123.4(7)	125.4	125.4	125.5(7)
C ₄ C ₅ O ₇	113.6	113.6	113.6	113.3(8)	111.4	111.4	111.3(8)
C ₅ O ₇ C ₈	116.4	116.4	116.3	116.8(9)	116.4	116.4	116.9(9)
O ₇ C ₈ H ₉	108.7	108.7	108.7	109.5(13)	108.6	108.6	
O ₇ C ₈ H ₁₀	108.7	108.7	108.4	109.5(13)	108.6	108.3	
O ₇ C ₈ C ₁₁	107.7	107.8	107.5		107.9	107.6	
C ₈ C ₁₁ H ₁₂	109.0	109.0	108.3		109.0	108.3	
C ₈ C ₁₁ H ₁₃	109.0	109.0	109.0		109.0	109.0	
C ₁ C ₄ C ₁₄	123.7	123.7	123.7	123.3(9)	123.6	123.6	123.2(9)
C ₄ C ₁₄ H ₁₅	110.9	110.9	110.8	109.7(13)	111.2	111.1	
C ₄ C ₁₄ H ₁₆	110.9	110.9	110.9	109.7(13)	111.2	111.2	
C ₄ C ₁₄ H ₁₇	110.6	110.6	110.6	109.4(13)	110.4	110.4	
C ₈ C ₁₁ C ₁₈	112.2	112.1	113.2		112.1	113.2	
C ₁₁ C ₁₈ H ₁₉	109.4	109.4	108.0		109.4	108.0	
C ₁₁ C ₁₈ H ₂₀	109.4	109.4	109.3		109.4	109.3	
C ₁₁ C ₁₈ C ₂₁	112.8	112.8	114.6		112.8	114.6	
C ₁₈ C ₂₁ H ₂₂	111.1	111.1	112.1		111.1	112.2	
C ₁₈ C ₂₁ H ₂₃	111.2	111.2	110.8		111.2	110.8	
C ₁₈ C ₂₁ H ₂₄	111.1	111.1	111.0		111.1	111.0	

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Angles dièdres (°)					
H ₃ H ₂ C ₁ C ₄	180	-179	-179	180	-179
H ₃ C ₁ C ₄ C ₅	180	0	179	180	179
C ₁ C ₄ C ₅ O ₆	180	179	-179	0	0
C ₁ C ₄ C ₅ O ₇	0	0	0	180	-179
C ₄ C ₅ O ₇ C ₈	180	179	179	180	179
C ₅ O ₇ C ₈ H ₉	58	58	60	58	60
C ₅ O ₇ C ₈ H ₁₀	-58	-58	-56	-58	-56
C ₅ O ₇ C ₈ C ₁₁	180	-179	-178	18	-178
O ₇ C ₈ C ₁₁ H ₁₂	-58	-58	-55	-58	-55
O ₇ C ₈ C ₁₁ H ₁₃	58	58	60	58	60
C ₅ C ₁ C ₄ C ₁₄	180	179	-179	180	-179
C ₁ C ₄ C ₁₄ H ₁₅	120	120	120	120	120
C ₁ C ₄ C ₁₄ H ₁₆	-120	-120	-121	-120	-120
C ₁ C ₄ C ₁₄ H ₁₇	0	0	0	0	0
O ₇ C ₈ C ₁₁ C ₁₈	180	-179	-177	180	-176
C ₈ C ₁₁ C ₁₈ H ₁₉	57	57	172	57	172
C ₈ C ₁₁ C ₁₈ H ₂₀	-57	-57	57	-57	57
C ₈ C ₁₁ C ₁₈ C ₂₁	180	-179	-66	180	-66
C ₁₁ C ₁₈ C ₂₁ H ₂₂	59	59	64	59	64
C ₁₁ C ₁₈ C ₂₁ H ₂₃	180	179	-175	180	-175
C ₁₁ C ₁₈ C ₂₁ H ₂₄	-59	-59	-56	-59	-56
Energies					
Energies corrigées du point Zero (hartree)					
		-463,869589	-463,869483	-	-463,867856
	-463,869599			463,868265	

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Energies relatives
(kcal/mol)

00 0,006275 0,837089 0,07279 1,093738

a déterminé par une analyse conjointe des données de diffraction des électrons et calculé ab initio HF/6-31G** [6].

4.3.6 Analyse vibrationnelle :

Nous avons rapporté dans le tableau 4.9, les fréquences des vibrations de tous les conformères calculées par DFT // B3LYP/6-311 + G **. Ces fréquences ne sont pas ajustées.

Tableau 4.9 : Les géométries optimisées de toutes les conformations trouvées par DFT // B3LYP/6-311 + G ** pour le méthacrylate de butyle.

Numéro du mode normal	Conformère1	Symmetry Conformère1	Conformère2	Conformère4	Conformère3	Symmetry Conformère3	Conformère5
1	24	A''	32	36	34	A''	33
2	56	A''	56	41	60	A''	41
3	61	A''	66	64	64	A''	64
4	81	A'	79	91	76	A'	90
5	116	A''	123	128	119	A''	123
6	158	A''	156	152	170	A''	165
7	171	A''	166	172	190	A''	184
8	204	A'	203	200	197	A'	193
9	248	A''	245	268	246	A''	263
10	258	A'	258	287	256	A'	301
11	317	A'	318	344	341	A'	341
12	389	A''	388	374	394	A'	386
13	408	A'	406	390	399	A''	399
14	436	A'	435	444	433	A'	429
15	534	A'	534	546	534	A'	546

Chapitre 4 : Résultats et discussion

16	608	A'	609	606	600	A'	597
17	654	A"	651	655	667	A"	667
18	744	A"	746	758	745	A"	757
19	807	A"	808	800	809	A"	798
20	837	A"	836	837	834	A"	834
21	862	A'	861	852	858	A'	849
22	910	A'	910	894	913	A'	896
23	953	A"	953	951	952	A"	954
24	955	A'	954	961	956	A'	961
25	976	A"	973	975	984	A"	983
26	989	A'	989	983	992	A'	984
27	1027	A'	1027	1012	1030	A'	1020
28	1044	A'	1043	1036	1040	A'	1028
29	1070	A"	1069	1071	1068	A'	1071
30	1073	A'	1070	1077	1070	A"	1077
31	1142	A'	1142	1141	1142	A'	1140
32	1184	A'	1184	1172	1185	A"	1172
33	1185	A"	1185	1184	1195	A'	1194
34	1254	A"	1253	1249	1253	A"	1249
35	1298	A'	1297	1293	1294	A'	1292
36	1313	A"	1313	1316	1310	A'	1307
37	1327	A"	1329	1331	1312	A"	1316
38	1334	A'	1334	1356	1328	A"	1353
39	1385	A'	1386	1378	1385	A'	1377
40	1411	A'	1412	1412	1411	A'	1410
41	1415	A'	1416	1416	1415	A'	1415
42	1424	A'	1425	1425	1422	A'	1421
43	1439	A'	1438	1439	1435	A'	1434
44	1472	A"	1472	1473	1477	A"	1476

Chapitre 4 : Résultats et discussion

45	1490	A'	1490	1491	1492	A'	1491
46	1491	A'	1492	1492	1493	A'	1492
47	1496	A'	1497	1493	1497	A'	1493
48	1501	A''	1500	1504	1500	A''	1504
49	1508	A'	1508	1508	1508	A'	1508
50	1520	A'	1520	1518	1519	A'	1518
51	1690	A'	1690	1690	1689	A'	1689
52	1758	A'	1757	1757	1766	A'	1766
53	3008	A'	3008	3012	3008	A'	3012
54	3020	A'	3019	3020	3019	A'	3020
55	3023	A'	3023	3023	3023	A'	3023
56	3030	A''	3030	3035	3030	A''	3033
57	3035	A'	3035	3045	3034	A'	3046
58	3045	A'	3044	3047	3045	A'	3048
59	3056	A''	3056	3058	3056	A''	3058
60	3082	A''	3082	3083	3081	A''	3083
61	3087	A''	3087	3087	3086	A''	3086
62	3088	A'	3088	3089	3088	A'	3089
63	3092	A''	3091	3100	3092	A''	3100
64	3115	A'	3115	3115	3110	A'	3109
65	3145	A'	3144	3144	3144	A'	3143
66	3240	A'	3239	3239	3236	A'	3236

Les nombres d'ondes calculées pour les conformères 1 et 2 ont approximativement les mêmes valeurs pour chaque mode normal. Certains écarts peuvent se produire. Cependant, ils ne surmontent pas la barrière de 3 cm^{-1} .

Le conformère 4 montre une différence significative en face des autres conformations s-trans. La différence est portée sur tous les modes normaux, alors qu'elle est plus importante pour les trente-neuf premiers modes normaux. Cette différence varie entre 1 et 30 cm^{-1} . Les nombres

d'ondes calculés pour les deux formes s-cis et s-trans se comportent presque de la même façon. Cependant, le mode normal # 10 montre une grande différence d'environ 45 cm^{-1} .

Les deux formes stables pour le s-trans et le s-cis appartiennent à la symétrie C_s . Elles sont mentionnées dans le tableau 4.9 par conformère 1 et conformère 3, respectivement. Une analyse minutieuse des nombres d'ondes de ces deux conformations montre que les modes normaux # 1, 6, 7, 11, 17, 33, 37 présentent une différence supérieure ou égale à 10 cm^{-1} . Les modes normaux, avec les mêmes fréquences prédites, sont du nombre de treize et neuf modes indiquent des écarts entre 5 et 10 cm^{-1} . Les modes restants présentent une différence inférieure à 5 cm^{-1} .

Logiquement, un travail concis et minutieux nous conduira à juxtaposer tous les spectres calculés pour les cinq conformères trouvés et essayer de voir si nous pouvons reconnaître toutes les bandes infrarouges ou non. Cependant, nous avons constaté qu'une telle comparaison est trop neuve. Par conséquent, nous nous sommes concentrés sur la discrimination des deux formes les plus stables s-trans et s-cis, à savoir les conformères 1 et 3. Chaque conformère représente 66 modes de vibrations normales. Les tableaux 4.10 et 4.11 représentent les nombres d'onde calculés et ajustés, l'intensité des fréquences de vibration et la distribution de l'énergie potentielle en coordonnées internes. Le tout est obtenu par le niveau de théorie DFT // B3LYP/6-311 G **. Les bandes expérimentales correspondantes ainsi que les affectations sont également présentes dans ces tableaux.

4.3.6.1 Les vibrations d'élongations du CH ($3200\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$, Figure 4.27) :

Les modes normaux de vibration calculés pour toutes les conformations trouvées dans la région de 3200 à 2800 cm^{-1} sont du nombre de quatorze. Pour les conformères 1 et 3, neuf d'entre eux appartiennent à la symétrie A' et les autres ont en une symétrie A'' . Les fréquences et les intensités prédites pour ces deux conformères sont approximativement les mêmes, avec de faibles écarts ne dépassant pas 2 cm^{-1} . Le spectre infrarouge (figure.4.27a) montre l'existence de trois bandes très faibles avec une forme large. Ces bandes sont situées à 3105 , 3052 et 3019 cm^{-1} et elles sont reproduites par les bandes théoriques à 3096 , 3010 et 2983 cm^{-1} , respectivement. Il est bien vu que la fréquence calculée 3010 cm^{-1} ne prédit pas bien la bande observée à 3052 cm^{-1} . Les deux autres donnent une bonne prédiction. Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'étirement des groupes C_1H and $C_{14}H$.

Les bandes fortes et larges dans cette région sont situées au 2960 , et 2933 cm^{-1} . Ces deux bandes sont ainsi reproduites par les fréquences théoriques calculées à 2963 et 2919 cm^{-1} ,

Chapitre 4 : Résultats et discussion

respectivement. Les bandes restantes dans cette région sont d'intensités moyennes et situées à 2899 et 2875 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées à ceux simulées à 2900 et 2886 cm^{-1} , respectivement.

Tous les pics théoriques situés entre 3000 et 2860 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation de valence du CH des groupes méthylène dans la molécule de méthacrylate de butyle.

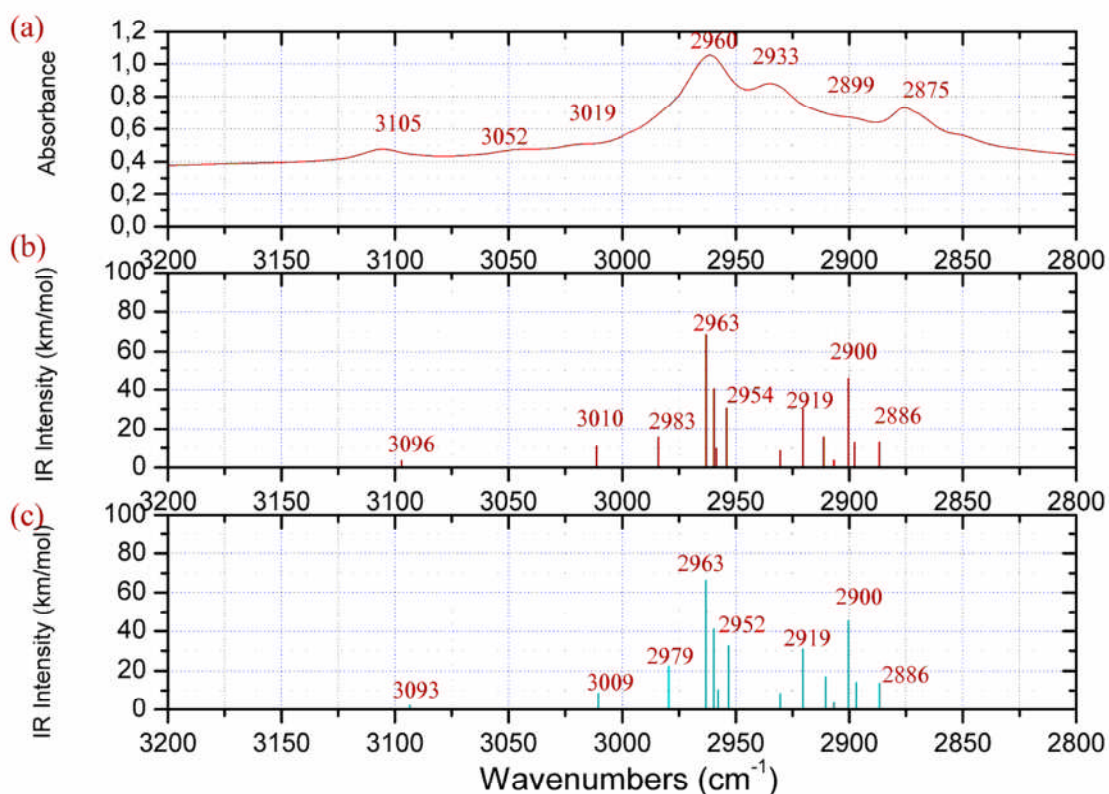


Figure 4.27 : Comparaison entre le spectre IR expérimental (a) Région d'étirement CH (3200-2800 cm^{-1}), avec les spectres théoriques obtenus par DFT // B3LYP/6-311 + G ** (b) pour le conformère 1 et (c) pour le conformère 3.

4.3.6.2 Les vibrations d'élongation du C=O et du C=C et de déformation du CH (1800-1200 cm^{-1} , Figure 4.28) :

Dans cette région, dans le spectre infrarouge (figure 4.28a), la très grande bande, légèrement asymétrique vers les petites énergies positionnées à 1727 cm^{-1} représente la vibration d'élongation du groupe C=O. Les fréquences simulées à 1723 et 1730 cm^{-1} pour les conformations s-trans et s-cis planaire, reproduisent très bien la bande d'étirement du C=O.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

La distribution de l'énergie potentielle (PED) calculée pour ce mode normal de vibration est de 75% pour les deux conformations.

La bande expérimentale d'élongation du C=C est d'intensité moyenne et elle est située à 1639 cm^{-1} . Cette bande est bien reproduite par la bande théorique à 1658 cm^{-1} pour le conformère 1 (figure 4.28b) et à 1657 cm^{-1} pour le conformère 3 (figure 4.28c). Ces modes normaux n'ont pas des PED pures et sont mixés avec les vibrations de déformation des groupes CCC dans la partie acrylate de la molécule.

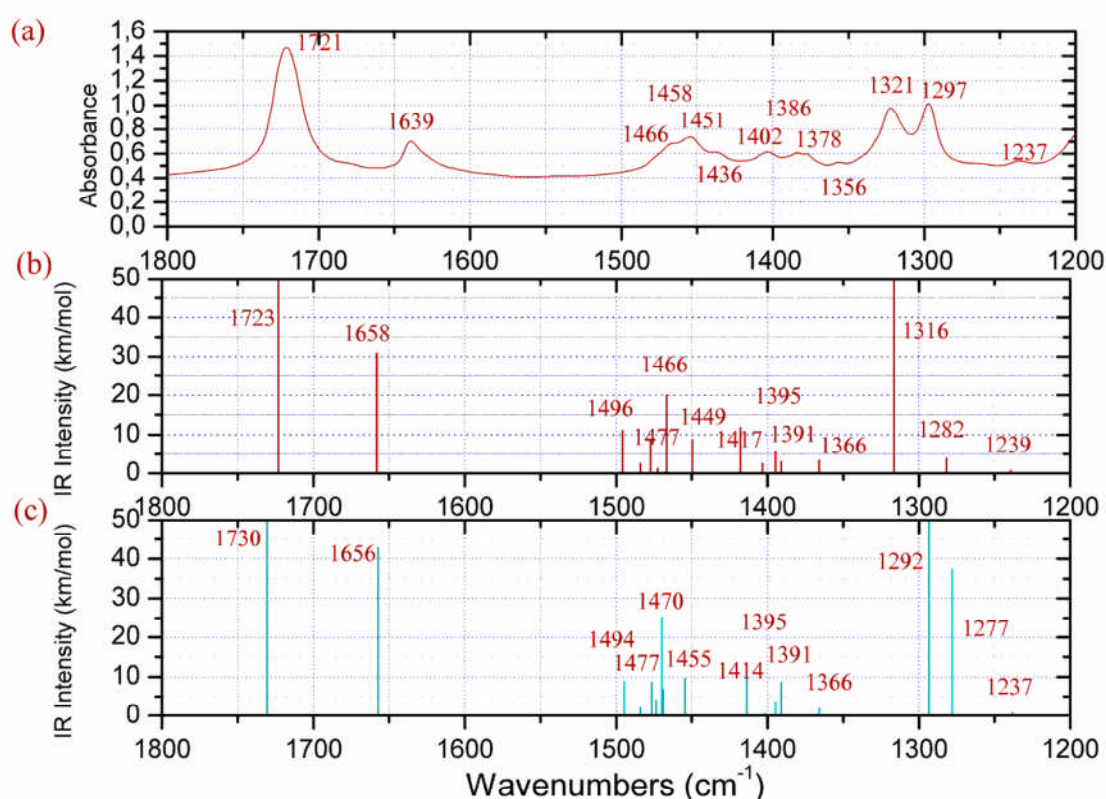


Figure 4.28 : Comparaison entre le spectre IR expérimental (a) Région d'étirement du C=O et du C=C et la déformation CH (1800-1200 cm^{-1}), avec les spectres théoriques obtenus par DFT // B3LYP/6-311 + G ** (b) pour le conformère 1 et (c) pour le conformère 3.

Dans le spectre infra-rouge (figure 4.28), dans la région 1500-1350 cm^{-1} , il y a huit bandes d'intensité moyenne. Leurs intensités varient entre 0,5 et 0,7 a.u. et ils ont des maxima à 1466, 1458, 1451, 1436, 1402, 1386, 1378 et 1356 cm^{-1} . Les écarts entre les fréquences

Chapitre 4 : Résultats et discussion

calculées pour les conformères 1 et 3 dans cette région ne dépassent pas 6 cm^{-1} . La différence entre les valeurs des bandes infrarouges et de leurs fréquences assignées est de l'ordre de 15 cm^{-1} . Cependant, le mode normal n° 51 donne une surestimation d'environ 30 cm^{-1} pour le groupe expérimental à 1639 cm^{-1} . Cette grande différence nous amène à vérifier si les autres conformations (les conformères 2, 4 et 5) donnent de meilleurs résultats. Ce n'était pas vraiment le cas et toutes les fréquences calculées ont à peu près les mêmes valeurs pour ce mode normal (n° 51).

Les trois bandes restantes dans la région $1350\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ sont situées à 1321, 1297, et 1237 cm^{-1} . Le premier et le second sont d'intensité moyenne d'environ 1 u.a., et le troisième est faible avec une absorbance de 0,5 a.u.

La bande à 1237 cm^{-1} peut être facilement attribuée à celles calculées à 1239 et 1237 cm^{-1} pour le conformère 1 et 3, respectivement. Ces deux fréquences prévues ne sont pas intenses comme celles observées expérimentalement.

Les bandes à 1321 et 1297 cm^{-1} sont bien reproduites par les fréquences à 1316 et 1282 cm^{-1} pour le conformère 1 et par les fréquences à 1292 et 1277 cm^{-1} pour le conformère 3. Toutefois, les fréquences prédites pour les deux conformères ne parviennent pas à décrire la forme de la bande expérimentale. Pour le conformère 1, la première fréquence est très intense et la seconde a une très faible intensité. Pour le conformère 3, les deux bandes prédites sont intenses, mais l'écart entre elles est trop important pour bien reproduire cette bande. Malheureusement, elles ne reproduisent pas la forme de la bande infrarouge. Aucun meilleur résultat n'est obtenu pour les autres conformations.

Mishra et al [60] ont rapporté les spectres IR expérimental et théoriques de l'acide oléique sous sa forme γ , de nombreux pics signalés dans la région de 1370 à 1220 cm^{-1} pour le CH_2 dans la chaîne carboxylique correspondent approximativement à ceux que nous avons trouvés dans notre précédent travail et dans cette étude dans la région $1400\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$. Tous ces pics peuvent être attribués aux vibrations de déformations du CH_2 et CH_3 . L'affectation est basée sur l'intensité des bandes, nous avons trouvé une bonne corrélation entre les spectres expérimentaux et théoriques. Toutes les contributions des modes normaux sont mixées dans cette région.

4.3.6.3 Les vibrations d'élongation du CO et de déformation du CH ($1200\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, figure 4.29) :

Dans cette région, dans le spectre IR, il y a une très grande bande à 1192 cm^{-1} avec un épaulement faible à 1160 cm^{-1} . Ces deux bandes sont prédites à 1171 et 1130 cm^{-1} pour le

Chapitre 4 : Résultats et discussion

conformère 1 et à 1182 et 1130 cm^{-1} pour conformère 3. Sur la base des calculs PED, on assigne ces deux bandes à l'élongation de l'étirement du CO et les modes de vibrations de rotation plane du méthylène.

Les bandes moyennes dans le spectre expérimental sont situées à 1063, 1023, 1013, 940 et 815 cm^{-1} . Ces bandes sont bien reproduites par les calculs DFT pour les conformères les plus stables dans les formes s-trans et s-cis. Les fréquences calculées pour les bandes observées sont 1063, 1035, 1018, 968 et 832 cm^{-1} pour le conformère 1. Selon les calculs PED, les deux premières fréquences sont assignées aux vibrations d'élongation du CC. Les autres sont affectées aux modes de rotation plane et déformation des groupes méthyle et méthylène. Ces modes ne sont pas purs encore combinés avec les vibrations d'élongations du CC et CO. Les mêmes résultats sont observés pour le conformère 3.

Les petites bandes dans le spectre infrarouge sont 971, 902 (sh) et 847 cm^{-1} . Elles sont bien reproduites par celles calculées à 981, 904 et 857 cm^{-1} pour le conformère 1 et à 984, 907 et 853 cm^{-1} pour le conformère 3. Ces bandes sont assignées aux vibrations d'élongation des liaisons O_7C_8 et $\text{C}_{11}\text{C}_{18}$ et les vibrations de déformation de l'angle de valence $\text{O}_6\text{C}_5\text{O}_7$.

La plus petite bande à 737 cm^{-1} dans le spectre infrarouge est prévue à 741 cm^{-1} pour les deux conformères et elle est affectée au type de rotation plane des groupes CH_2 .

Il y a quelques bandes avec une intensité moyenne dans le spectre infrarouge expérimental de la molécule de méthacrylate de butyle qui ne figure pas dans le spectre infrarouge du méthacrylate de méthyle reporté par Tsuji et al. [6] et Baker et al. [7]. Ces bandes sont situées à 1023 et 1013 cm^{-1} et elles sont bien corrélées aux fréquences calculées par DFT pour les deux conformations. Tous les modes normaux de vibration dans la région de 1000 à 700 cm^{-1} ne sont pas purs et la majorité d'entre eux sont mélangés avec les vibrations de déformation des groupes CH (pour plus de détails, voir tableaux 4.10 et 4.11).

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Tableau 4.10 : Fréquences de vibration et distribution des énergies potentielles suivant les coordonnées internes pour le conformère 1.

b	c	Observées (cm ⁻¹)	DFT/6-311+G**		assignment(%PED) ^a	
			Calculées (cm ⁻¹)	Ajustées (cm ⁻¹)		Intensité (km.mol ⁻¹)
1	A''	-	24	24	0,02	τ (C ₄ C ₅) (53) ; τ (C ₄ C ₁₄) (45)
2	A''	-	56	56	2E-4	τ (C ₄ C ₅) (68) ; ρ (C ₁₄ H ₃) (23) ;
3	A''	-	61	61	1,8229	τ (C ₄ C ₁₄) (46) ; τ (C ₄ C ₅) (43) ; τ (C ₁₈ C ₂₁) (6) ;
4	A'	-	81	81	0,7851	ρ (C ₁₄ C ₄ C ₁) (46) ; ρ (C ₄ C ₅ O ₆) (43) ; ρ (O ₇ C ₈ C ₁₁) (5)
5	A''	-	116	116	0,0317	τ (C ₈ C ₁₁) (42) ; τ (C ₄ C ₅) (28) ; O(C ₄ C ₅ O ₆) (15) ; τ (O ₇ C ₈) (7)
6	A''	-	158	158	2,356	τ (C ₅ O ₇) (37) ; τ (C ₈ C ₁₁) (22) ; τ (C ₄ C ₅) (18) ; τ (C ₄ C ₁₄) (11)
7	A''	-	171	172	1,657	τ (C ₄ C ₁₄) (70) ; τ (C ₄ C ₅) (12) ; τ (C ₅ O ₇) (7)
8	A'	-	204	205	1,3763	δ (C ₁₄ C ₄ C ₁) (49) ; δ (C ₈ C ₁₁ C ₈) (16) ; ρ (C ₂₁ H ₃) (15) ; δ (C ₁₁ C ₁₈ C ₂₁) (11) ;
9	A''	-	248	249	0,1518	τ (C ₁₈ C ₂₁) (91) ;
10	A'	-	258	259	4,1964	δ (C ₄ C ₅ O ₆) (24) ; ρ (C ₁₁ C ₁₈ C ₂₁) (13) ; ν(C ₈ C ₁₁)(13) ; ν(O ₇ C ₈)(8) ; δ (O ₇ C ₈ C ₁₁) (9) ; ν(C ₁₁ C ₁₈)(6) ; ρ (C ₈ C ₁₁ C ₁₈) (5)
11	A'	-	317	318	5,9999	δ (C ₁₄ C ₄ C ₅) (47) ; δ (C ₄ C ₅ O ₆) (23) ; δ (C ₁₄ C ₄ C ₁) (13)
12	A''	-	389	389	0,2314	ρ (C ₁₄ H ₃) (32) ; O(O ₆ C ₅ O ₇) (30) ; O(C ₄ C ₅ O ₆) (30) ;
13	A'	384	408	408	0,9697	δ (O ₇ C ₈ C ₁₁) (30) ; ρ (C ₁ H ₂) (12) ; δ (C ₁₁ C ₁₈ C ₂₁) (11) ; δ (O ₆ C ₅ O ₇) (10) ; δ (C ₁₄ C ₄ C ₁) (10) ;
14	A'	438	436	436	10,1679	δ (C ₈ C ₁₁ C ₁₈) (32) ; δ (O ₇ C ₈ C ₁₁) (17) ; δ (C ₄ O ₆ C ₅) (14) ; δ (O ₆ C ₅ O ₇) (12) ;
15	A'	521	534	533	1,7475	δ (C ₁₄ C ₁ C ₅) (28) ; δ (O ₇ C ₈ C ₁₁) (20) ; δ (C ₈ C ₁₁ C ₁₈) (10) ; ν(C ₄ C ₁₄)(6) ; δ (C ₇ C ₁₁ C ₁₈) (8) ;

Chapitre 4 : Résultats et discussion

16	A'	604	608	607	1,3524	δ (C ₁₄ C ₁ C ₅) (30); δ (C ₅ O ₇ C ₈) (29); ν (C ₄ C ₁₄)(23)
17	A''	651	654	652	8,2417	γ (C ₁ H ₂) (53); O (C ₁₄ C ₄ C ₅) (21); ρ (C ₁₄ H ₂) (21);
18	A''	737	744	741	2,6988	ρ (C ₁₈ H ₂) (41); ρ (C ₁₁ H ₂) (31); ρ (C ₈ H ₂) (7)
19	A''	-	807	803	0,0151	ρ (C ₈ H ₂) (35); ρ (C ₁₁ H ₂) (17); ρ (C ₁₈ H ₂) (17); ρ (C ₁₁ H ₂) (13)
20	A''	815	837	832	12,865	γ (C ₁ H ₂)(54); O (C ₁₄ C ₄ C ₅) (26)
21	A'	845	862	857	4,235	δ (O ₆ C ₅ O ₇)(31); ν (C ₄ C ₁₄)(12); ν (C ₅ O ₇)(11); ν (C ₄ C ₅)(8); δ (C ₄ C ₅ O ₆)(7); ν (C ₁₁ C ₁₈)(7)
22	A'	902(sh)	910	904	7,4553	ν (C ₁₁ C ₁₈)(26); δ (C ₂₁ H ₃) (17) ; ν (C ₁₈ C ₂₁)(15); ν (C ₄ C ₅)(14); ν (O ₇ C ₈)(8)
23	A''	-	953	946	0,0225	ρ (C ₁ H ₂) (21); γ (C ₁₈ H ₂)(20); γ (C ₁₁ H ₂)(20); ρ (C ₂₁ H ₃) (19);
24	A'	-	955	948	9,5819	ν (C ₄ C ₁₄)(23); ρ (C ₁ H ₂) (21); ν (C ₅ O ₇)(9); ν (O ₇ C ₈)(8); ν (C ₄ C ₅)(6); δ (O ₇ C ₈ C ₁₁)(6)
25	A''	940	976	968	35,9345	O (C ₁ H ₂) (96)
26	A'	971	989	981	12,7503	ν (O ₇ C ₈)(44); ρ (C ₁ H ₂) (22); δ (O ₇ C ₈ C ₁₁)(6)
27	A'	1013	1027	1018	8,5506	ρ (C ₁₄ H ₃) (40); O (C ₁₈ C ₂₁) (17); ρ (C ₁ H ₂) (8); ν (C ₈ C ₁₁)(5)
28	A'	1023	1044	1035	27,8973	ν (C ₁₈ C ₂₁)(34); ν (O ₇ C ₈)(23); ν (C ₈ C ₁₁)(13); δ (C ₁₄ H ₃) (10)
29	A''	-	1070	1060	0,0608	ρ (C ₁₄ H ₃) (82); O (C ₁₄ C ₄ C ₅) (7)
30	A'	1063	1073	1063	14,6928	ν (C ₈ C ₁₁)(39); ν (C ₁₁ C ₁₈)(38); ν (C ₁₈ C ₂₁)(7); ω (C ₁₈ H ₂) (5)
31	A'	1119(sh)	1142	1130	15,0145	ρ (C ₂₁ H ₃) (17); ν (C ₈ C ₁₁)(17); δ (O ₇ C ₈ O ₁₁) (11); ν (C ₁₁ C ₁₈)(11); δ (C ₈ C ₁₁ C ₁₈) (11); δ (C ₁₁ C ₁₈ C ₂₁) (10)
32	A'	1167	1184	1171	453,825	ν (C ₅ O ₇)(39); δ (C ₄ C ₅ O ₇)(19); ρ (C ₁ H ₂)(9); ν (O ₇ C ₈)(8)
33	A''		1185	1172	1,5368	ρ (C ₈ H ₂)(31); ρ (C ₁₁ H ₂)(23); ρ (C ₁₈ H ₂)(18); ρ (C ₂₁ H ₃)(11)
34	A''	1237	1254	1239	0,7695	γ (C ₈ H ₂)(31); γ (C ₁₁ H ₂)(23); γ (C ₁₈ H ₂)(11); ρ (C ₂₁ H ₃) (10); ρ (C ₁₈ H ₂)(9); ρ (C ₈ H ₂)(6)
35	A'	1297	1298	1281	3,9257	ω (C ₁₁ H ₂) (53); ω (C ₁₈ H ₂) (22); ω (C ₈ H ₂)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

						(13)
36	A"	-	1313	1296	0,0068	$\nu(\text{C}_8\text{H}_2)(57)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_2)(24)$; $\nu(\text{C}_{18}\text{H}_2)(9)$
37	A"	-	1327	1309	0,0874	$\nu(\text{C}_{18}\text{H}_2)(63)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_2)(31)$
38	A'	1321	1334	1316	160,903	$\nu(\text{C}_4\text{C}_5)(28)$; $\rho(\text{C}_1\text{H}_2)(15)$; $\nu(\text{C}_5\text{O}_7)(14)$; $\nu(\text{C}_4\text{C}_{14})(12)$; $\delta(\text{O}_6\text{C}_5\text{O}_7)(11)$
39	A'	1356	1385	1365	3,2957	$\omega(\text{C}_{18}\text{H}_2)(52)$; $\omega(\text{C}_8\text{H}_2)(14)$; $\omega(\text{C}_{11}\text{H}_2)(12)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{C}_{18})(8)$
40	A'	1378	1411	1390	2,9921	$\delta(\text{C}_{14}\text{H}_3)(53)$; $\delta(\text{C}_1\text{H}_2)(15)$; $\omega(\text{C}_8\text{H}_2)(8)$
41	A'	1386	1415	1394	5,5187	$\delta(\text{C}_{21}\text{H}_3)(80)$; $\delta(\text{C}_{14}\text{H}_3)(7)$; $\nu(\text{C}_{18}\text{C}_{21})(7)$
42	A'		1424	1403	2,5505	$\omega(\text{C}_8\text{H}_2)(35)$; $\delta(\text{C}_{14}\text{H}_3)(16)$; $\omega(\text{C}_{11}\text{H}_2)(12)$; $\nu(\text{C}_1\text{H}_3)(8)$; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_3)(6)$
43	A'	1402	1439	1417	11,8375	$\delta(\text{C}_1\text{H}_2)(47)$; $\delta(\text{C}_{14}\text{H}_3)(21)$; $\omega(\text{C}_8\text{H}_2)(10)$
44	A"	1436	1472	1449	8,6718	$\delta(\text{C}_{14}\text{H}_3)(92)$
45	A'	1450	1490	1466	19,9299	$\delta(\text{C}_{14}\text{H}_3)(74)$; $\delta(\text{C}_1\text{H}_2)(10)$
46	A'	-	1491	1467	0,2824	$\delta(\text{C}_{18}\text{H}_2)(57)$; $\delta(\text{C}_{11}\text{H}_2)(25)$; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{H}_{24})(7)$
47	A'	-	1496	1472	1,2609	$\delta(\text{C}_{11}\text{H}_2)(45)$; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{H}_{24})(25)$; $\delta(\text{C}_8\text{H}_2)(11)$; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_3)(8)$
48	A"	1458	1501	1477	8,5962	$\delta(\text{C}_{21}\text{H}_3)(68)$; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{H}_{24})(23)$; $\delta(\text{C}_{18}\text{H}_2)(6)$
49	A'	-	1508	1484	2,5522	$\delta(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{H}_{24})(28)$; $\delta(\text{C}_8\text{H}_2)(26)$; $\delta(\text{C}_{18}\text{H}_2)(23)$; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_3)(9)$
50	A'	1466	1520	1495	11,0587	$\delta(\text{C}_8\text{H}_2)(56)$; $\delta(\text{C}_{11}\text{H}_2)(20)$; $\delta(\text{C}_{18}\text{H}_2)(11)$
51	A'	1639	1690	1658	30,9076	$\nu(\text{C}_1\text{H}_4)(63)$; $\delta(\text{C}_{14}\text{C}_4\text{C}_5)(13)$; $\delta(\text{C}_{14}\text{C}_4\text{C}_5)(8)$
52	A'	1721	1758	1722	273,5102	$\nu(\text{C}_5\text{O}_6)(75)$; $\delta(\text{C}_{14}\text{C}_4\text{C}_5)(6)$
53	A'	2875	3008	2886	13,3619	$\nu(\text{C}_{18}\text{H}_{19})(45)$; $\nu(\text{C}_{18}\text{H}_{20})(45)$
54	A'	-	3020	2897	13,062	$\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{22})(24)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{24})(24)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{12})(17)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{13})(17)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{23})(14)$
55	A'	2899	3023	2900	45,6446	$\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{12})(27)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{13})(27)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{24})(13)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{22})(13)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{23})(11)$
56	A"	-	3030	2906	3,614	$\nu(\text{C}_{18}\text{H}_{20})(38)$; $\nu(\text{C}_{18}\text{H}_{19})(38)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{13})(9)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{12})(9)$

Chapitre 4 : Résultats et discussion

57	A'	-	3035	2911	15,7983	$\nu(\text{C}_1\text{H}_{17})(37)$; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{16})(37)$; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{17})(25)$
58	A'	-	3045	2920	30,367	$\nu(\text{C}_8\text{H}_{10})(48)$; $\nu(\text{C}_8\text{H}_9)(48)$
59	A''	-	3056	2930	8,5586	$\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{12})(33)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{13})(33)$; $\nu(\text{C}_8\text{H}_9)(7)$; $\nu(\text{C}_8\text{H}_{10})(7)$; $\nu(\text{C}_{18}\text{H}_{19})(6)$; $\nu(\text{C}_{18}\text{H}_{20})(6)$;
60	A''	2933	3082	2953	30,613	$\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{22})(42)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{24})(42)$
61	A''	-	3087	2958	9,4915	$\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{16})(50)$; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{15})(50)$
62	A'	-	3088	2959	40,4271	$\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{23})(74)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{24})(13)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{22})(13)$;
63	A''	2960	3092	2963	68,2953	$\nu(\text{C}_8\text{H}_9)(38)$; $\nu(\text{C}_8\text{H}_{10})(38)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{12})(8)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{13})(8)$;
64	A'	3019	3115	2983	15,8447	$\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{17})(74)$; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{16})(13)$; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{17})(13)$
65	A'	3052	3145	3011	10,6854	$\nu(\text{C}_{14}\text{H}_3)(69)$; $\nu(\text{C}_1\text{H}_2)(30)$
66	A'	3105	3240	3097	3,5605	$\nu(\text{C}_1\text{H}_2)(69)$; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_3)(30)$

a Assignement et distribution de l'énergie potentielle (PED)(contribution $\geq 5\%$) pour la vibration de chaque mode normal. Types de vibration: ν , élongation; δ , déformation; ρ , déformation hors du plan; ω , balancement; γ , torsion; ρ , rotation plane; τ , torsion.

b Numéro de mode Normal.

c Espèces de symétrie.

Tableau 4.11 : Fréquences de vibration et distribution des énergies potentielles suivant les coordonnées internes pour le conformère 3.

b	c	Observées (cm^{-1})	DFT/6-311+G**			assignment(%PED) ^a
			Calculées (cm^{-1})	Ajustées (cm^{-1})	Intensité (km.mol^{-1})	
1	A''	-	34	34	0,005	$\tau(\text{C}_4\text{C}_5)$ (62) ; $\tau(\text{C}_4\text{C}_{14})$ (27)
2	A''	-	60	60	1,7398	$\tau(\text{C}_4\text{C}_5)$ (65) ; $\rho(\text{C}_{14}\text{H}_3)$ (33)
3	A''	-	64	64	0,565	$\tau(\text{C}_4\text{C}_{14})$ (32) ; $\tau(\text{C}_8\text{C}_{11})$ (30) ; $\tau(\text{C}_5\text{O}_7)$ (12) ; $\tau(\text{C}_4\text{C}_{14})$ (7)
4	A'	-	76	76	0,886	$\delta(\text{C}_{14}\text{C}_4\text{C}_1)$ (80) ; $\rho(\text{C}_8\text{C}_{11}\text{C}_{18})$ (15)
5	A''	-	119	119	0,0267	$\tau(\text{C}_{11}\text{C}_{18})$ (43) ; $\tau(\text{C}_4\text{C}_5)$ (20) ; $\tau(\text{C}_4\text{C}_{14})$ (18) ; $\tau(\text{O}_7\text{C}_8)$ (13)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

6	A''	-	170	171	2,57	τ (C ₄ C ₁₄) (43) ; τ (C ₄ C ₅) (23) ; τ (C ₅ O ₇) (18) ; τ (C ₈ C ₁₁) (9)
7	A''	-	190	191	1,0423	τ (C ₄ C ₁₄) (88)
8	A'	-	197	198	1,0138	δ (C ₁₄ C ₄ C ₁) (44) ; δ (C ₈ C ₁₁ C ₈) (17) ; ρ (C ₂₁ H ₃) (13) ; δ (C ₁₁ C ₁₈ C ₂₁) (10) ;
9	A''	-	246	247	0,1768	τ (C ₁₈ C ₂₁) (88)
10	A'	-	256	257	4,9372	ρ (C ₄ C ₅ O ₆) (23) ; ρ (C ₁₁ C ₁₈ C ₂₁) (21) ; ρ (C ₁₄ C ₄ C ₁) (20) ; ν (C ₈ C ₁₁)(14) ;
11	A'	-	341	342	1,0967	ρ (C ₁₄ H ₃) (30) ; δ (C ₁₄ C ₄ C ₁) (29) ; δ (C ₈ C ₁₁ C ₁₈) (25)
12	A''	384	394	394	2,9717	ρ (C ₁₄ H ₃) (45) ; O(O ₆ C ₅ O ₇) (18) ; ;O(C ₄ C ₅ O ₆) (9) ;
13	A'	-	399	399	0,4016	O (C ₁₄ C ₄ C ₁) (69) ; O (O ₆ C ₅ O ₇) (15) ; τ (C ₅ O ₇) (7)
14	A'	438	433	433	8,9771	δ (C ₁₈ H ₂) (32) ; δ (C ₁₈ H ₂) (23) ; δ (O ₆ C ₅ O ₇) (15) ; δ (C ₁₈ H ₂) (8) ;
15	A'	521	534	533	2,4851	δ (C ₁₄ C ₄ C ₅) (39) ; δ (C ₄ C ₅ O ₆) (28) ; δ (C ₁₈ H ₂) (12)
16	A'	590	600	599	2,509	δ (C ₄ C ₅ O ₆) (32) ; δ (C ₅ O ₇ C ₈) (22) ; ν (C ₄ C ₁₄)(22)
17	A''	651	667	665	8,7193	γ (C ₁ H ₂)(58) ; ρ (C ₁₈ H ₂) (22) ; O (O ₆ C ₅ O ₇) (12)
18	A''	737	745	742	2,6134	ρ (C ₁₈ H ₂) (40) ; ρ (C ₁₁ H ₂) (31) ; ρ (C ₈ H ₂) (6)
19	A''	-	809	805	0,0117	ρ (C ₈ H ₂) (34) ; ρ (C ₁₁ H ₂) (17) ; ρ (C ₁₈ H ₂) (17) ; ρ (C ₁₁ H ₂) (13)
20	A''	815	834	829	14,4669	γ (C ₁ H ₂)(65) ; O (O ₆ C ₅ O ₇) (16) ; O (C ₁₄ C ₄ C ₅) (12)
21	A'	845	858	853	7,7837	δ (O ₆ C ₅ O ₇)(35) ; ν (C ₅ O ₇)(12) ; ν (C ₄ C ₁₄)(12) ; ν (C ₁₁ C ₁₈)(9) ; ν (C ₄ C ₅)(7) ; δ (C ₄ C ₅ O ₆)(6)
22	A'	902(sh)	913	907	5,9209	ν (C ₁₁ C ₁₈)(19) ; δ (C ₂₁ H ₃) (18) ; ν (C ₁₈ C ₂₁)(14) ; ν (C ₄ C ₅)(9) ; ν (O ₇ C ₈)(7)
23	A''		952	945	0,0036	ρ (C ₁ H ₂) (21) ; γ (C ₁₈ H ₂)(20) ; γ (C ₁₁ H ₂)(20) ; ρ (C ₂₁ H ₃) (6) ;
24	A'		956	949	2,657	ρ (C ₁ H ₂) (38) ; ν (C ₄ C ₁₄)(20) ; ν (C ₅ O ₇)(8) ; ν (C ₄ C ₅)(6)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

25	A''	940	984	976	36,0733	O (C ₁ H ₂) (96)
26	A'	971	992	984	16,9198	ν (O ₇ C ₈)(54) ; ρ (C ₁₄ H ₃) (8) ; δ (O ₇ C ₈ C ₁₁)(7)
27	A'	1013	1030	1021	20,9087	ρ (C ₁₄ H ₃) (69) ; ν (C ₈ C ₁₁)(8)
28	A'	1023	1040	1031	16,0706	ν (C ₁₈ C ₂₁)(49) ; ν (O ₇ C ₈)(16) ; ν (C ₈ C ₁₁)(15) ; ν (C ₁₁ C ₁₈)(6)
29	A''	1063	1068	1058	14,0316	ν (C ₈ C ₁₁)(40) ; ν (C ₁₁ C ₁₈)(35) ; ν (C ₁₈ C ₂₁)(6) ; ω (C ₁₈ H ₂) (5)
30	A'	-	1070	1060	0,0496	ρ (C ₁₄ H ₃) (88) ; O (C ₁₄ C ₄ C ₅) (6)
31	A'	1119(sh)	1142	1130	15,4777	ρ (C ₂₁ H ₃) (17) ; ν (C ₈ C ₁₁)(16) ; δ (O ₇ C ₈ O ₁₁) (12) ; δ (C ₈ C ₁₁ C ₁₈) (11) ; ν (C ₁₁ C ₁₈)(11) ; δ (C ₁₁ C ₁₈ C ₂₁) (9)
32	A'	-	1185	1172	1,5374	ρ (C ₈ H ₂)(32) ; ρ (C ₁₁ H ₂)(23) ; ρ (C ₁₈ H ₂)(18) ; ρ (C ₂₁ H ₃)(11)
33	A''	1167	1195	1182	503,0752	ν (C ₅ O ₇)(34) ; δ (C ₄ C ₅ O ₆)(23) ; δ (C ₄ C ₅ O ₇)(20) ; ρ (C ₁ H ₂)(7) ;
34	A''	1237	1253	1238	0,7158	γ (C ₈ H ₂)(33) ; γ (C ₁₁ H ₂)(22) ; γ (C ₁₈ H ₂)(11) ; ρ (C ₂₁ H ₃) (10) ; ρ (C ₁₈ H ₂)(8) ; ρ (C ₈ H ₂)(6)
35	A'	1297	1294	1277	37,2607	ω (C ₁₁ H ₂) (43) ; ω (C ₁₈ H ₂) (17) ; ω (C ₈ H ₂) (16)
36	A''	1321	1310	1293	162,2912	ν (C ₄ C ₅)(23) ; ρ (C ₁ H ₂) (13) ; ν (C ₄ C ₁₄)(13) ; ω (C ₁₁ H ₂) (11) ; δ (O ₆ C ₅ O ₇) (9) ; ν (C ₅ O ₇)(9)
37	A''	-	1312	1295	0,0066	γ (C ₈ H ₂)(54) ; γ (C ₁₁ H ₂)(27) ; γ (C ₁₈ H ₂)(8)
38	A'	-	1328	1310	0,1105	γ (C ₁₈ H ₂)(65) ; γ (C ₁₁ H ₂)(29)
39	A'	1356	1385	1365	1,7798	ω (C ₁₈ H ₂) (53) ; ω (C ₈ H ₂) (16) ; ω (C ₁₁ H ₂) (11) ; ν (C ₁₁ C ₁₈)(7)
40	A'	1378	1411	1390	8,6399	δ (C ₁₄ H ₃) (61) ; δ (C ₁ H ₂) (29)
41	A'	1386	1415	1394	3,6063	δ (C ₂₁ H ₃)(72) ; ν (C ₁₈ C ₂₁)(8) ; δ (C ₁₄ H ₃)(7) ;
42	A'		1422	1401	0,4679	ω (C ₈ H ₂) (43) ; ω (C ₁₁ H ₂)(16) ; δ (C ₂₁ H ₃)(14) ; ν (C ₁ H ₃)(9) ;
43	A'	1402	1435	1413	11,2177	δ (C ₁ H ₂)(39) ; δ (C ₁₄ H ₃) (39) ; ; ω (C ₈ H ₂) (7) ; ν (C ₁ C ₄)(5)
44	A''	1436	1477	1454	9,554	δ (C ₁₄ H ₃) (92)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

45	A'	-	1492	1468	6,7452	$\delta(\text{C}_{18}\text{H}_3)(50)$; $\delta(\text{C}_1\text{H}_2)(26)$; $\delta(\text{C}_{14}\text{H}_2)(8)$
46	A'	1450	1493	1469	25,1835	$\delta(\text{C}_{18}\text{H}_3)(66)$; $\delta(\text{C}_{11}\text{H}_2)(11)$; $\delta(\text{C}_1\text{H}_2)(7)$
47	A'	-	1497	1473	3,9991	$\delta(\text{C}_{11}\text{H}_2)(43)$; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{H}_{24})(24)$; $\delta(\text{C}_8\text{H}_2)(11)$; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_3)(8)$
48	A''	1458	1500	1476	8,6305	$\delta(\text{C}_{21}\text{H}_3)(68)$; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{H}_{24})(23)$; $\delta(\text{C}_{18}\text{H}_2)(6)$
49	A'	-	1508	1484	2,0376	$\delta(\text{C}_8\text{H}_2)(34)$; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{H}_{24})(25)$; $\delta(\text{C}_{18}\text{H}_2)(20)$; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_3)(8)$
50	A'	1466	1519	1494	8,7715	$\delta(\text{C}_8\text{H}_2)(49)$; $\delta(\text{C}_{11}\text{H}_2)(23)$; $\delta(\text{C}_{18}\text{H}_2)(15)$
51	A'	1639	1689	1657	42,8525	$\nu(\text{C}_1\text{H}_4)(61)$; $\delta(\text{C}_{14}\text{C}_4\text{C}_5)(11)$; $\delta(\text{C}_{14}\text{C}_4\text{C}_5)(7)$; $\nu(\text{C}_5\text{O}_6)(5)$
52	A'	1721	1766	1730	197,8881	$\nu(\text{C}_5\text{O}_6)(75)$
53	A'	2875	3008	2886	13,3862	$\nu(\text{C}_{18}\text{H}_{19})(45)$; $\nu(\text{C}_{18}\text{H}_{20})(45)$
54	A'	-	3019	2896	13,9683	$\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{22})(26)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{24})(26)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{12})(15)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{13})(15)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{23})(15)$
55	A'	2899	3023	2900	45,3621	$\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{13})(29)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{12})(29)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{22})(11)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{24})(11)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{23})(10)$
56	A''	-	3030	2906	3,5132	$\nu(\text{C}_{18}\text{H}_{20})(38)$; $\nu(\text{C}_{18}\text{H}_{19})(38)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{13})(9)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{12})(9)$
57	A'	-	3034	2910	16,7733	$\nu(\text{C}_1\text{H}_{17})(37)$; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{16})(37)$; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{17})(25)$
58	A'	-	3045	2920	30,7783	$\nu(\text{C}_8\text{H}_{10})(48)$; $\nu(\text{C}_8\text{H}_9)(48)$
59	A''	-	3056	2930	8,2522	$\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{12})(33)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{13})(33)$; $\nu(\text{C}_8\text{H}_9)(7)$; $\nu(\text{C}_8\text{H}_{10})(7)$; $\nu(\text{C}_{18}\text{H}_{19})(6)$; $\nu(\text{C}_{18}\text{H}_{20})(6)$;
60	A''	2933	3081	2953	32,6011	$\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{22})(42)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{24})(42)$
61	A''	-	3086	2957	10,1962	$\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{16})(50)$; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{15})(50)$
62	A'	-	3088	2959	41,0173	$\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{23})(74)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{24})(12)$; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{22})(12)$;
63	A''	2960	3092	2963	66,1959	$\nu(\text{C}_8\text{H}_9)(39)$; $\nu(\text{C}_8\text{H}_{10})(39)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{12})(7)$; $\nu(\text{C}_{11}\text{H}_{13})(7)$;
64	A'	3019	3110	2979	22,3157	$\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{17})(73)$; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_{16})(13)$; $\nu(\text{C}_1\text{H}_2)(13)$

Chapitre 4 : Résultats et discussion

65	A'	3052	3144	3010	8,6023	$\nu(\text{C}_{14}\text{H}_3)(58)$; $\nu(\text{C}_1\text{H}_2)(41)$
66	A'	3105	3236	3093	2,1236	$\nu(\text{C}_1\text{H}_2)(58)$; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_3)(42)$

a Assignement et distribution de l'énergie potentielle (PED)(contribution $\geq 5\%$) pour la vibration de chaque mode normal. Types de vibration: ν , élongation; δ , déformation; ω , déformation hors du plan; ω , balancement; γ , torsion; ρ , rotation plane; τ , torsion.

b Numéro de mode Normal.

c Espèces de symétrie.

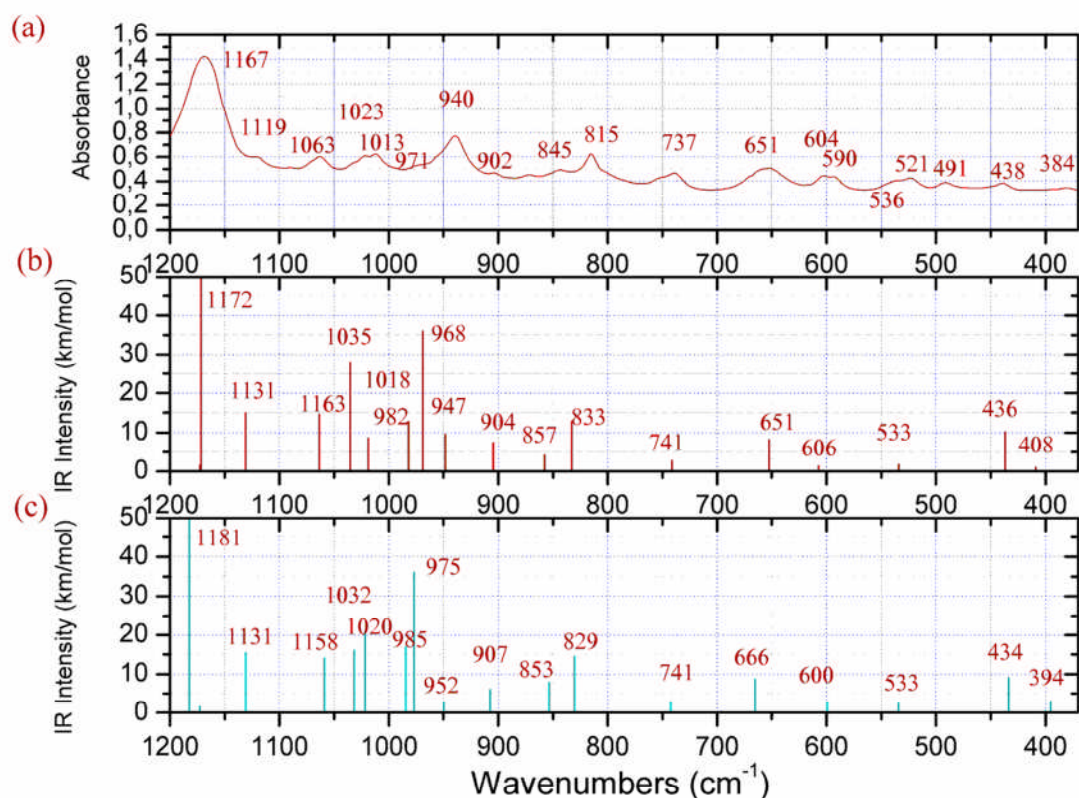


Figure 4.29 : Comparaison entre le spectre IR expérimental (a) d'élongation du CO et de déformation du CH ($1200\text{-}370\text{ cm}^{-1}$), avec les spectres théoriques obtenus par DFT / / B3LYP/6-311 + G ** (b) pour le conformère 1 et (c) pour le conformère 3.

4.3.6.4 Région de $700\text{-}370\text{ cm}^{-1}$:

Cette région spectrale comprend des bandes associées aux vibrations de la rotation plane et de torsion des groupes C = CC, COC, O = CO, OCC, CCC et CCC autour des liaisons simples OC et CC.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Les bandes expérimentales dans le spectre infra-rouge dans la région de 700 à 370 cm^{-1} sont 651, 604, 590, 536, 521, 491, 438 et 384 cm^{-1} .

Nous avons trouvé une bonne corrélation avec les fréquences calculées à 652, 607, 533, 436 et 408 cm^{-1} pour le conformère 1 et à 665, 599, 533, 433 et 394 cm^{-1} pour le conformère 3. La bande expérimentale à 536 cm^{-1} reste sans affectation à ce stade. Ceci en prenant en considération les écarts qui doivent rester entre la théorie et l'expérience. Donc, il est très probable que cette bande est due à l'existence d'autres conformations comme ceux prévues dans la section analyse conformationnelle. Les conformères 4 et 5 prévoient ce mode normal à 546 cm^{-1} . Avec une différence de 10 cm^{-1} , ces deux conformations sont les meilleurs candidats pour reproduire cette bande. Toutefois, la bande à 491 cm^{-1} n'a pas pu être attribuée à aucune des fréquences prévues pour toutes les conformations.

4.4.1 Etude vibrationnelle de l'acrylate 2-ethylhexyle :

Dans cette étude de 2-Ethylhexyl acrylate la section expérimentale et computationnelle est la même que celle suivie dans l'étude de la molécule de butyle acrylate dans la deuxième partie de ce chapitre. Dans ce qui suit, on va passer directement à la discussion des résultats théoriques et expérimentaux.

4.4.2 Optimisations des géométries :

L'optimisation des géométries a été effectuée avec B3LYP/6-311 + G ** en supposant seulement l'existence des conformations s-cis et s-trans. Toutes les géométries optimisées sont reconnues comme de vrai minima en raison de l'absence de fréquences harmoniques imaginaires. Les résultats sont présentés au tableau 4.12 pour le conformère s-cis et le conformère s-trans, respectivement. Pour la numérotation des atomes, voir figure 4.30.

Dans le tableau 4.12, les longueurs de liaison, les angles de liaison et les angles dièdres ont environ les mêmes valeurs pour les deux conformations s-cis et s-trans. Cependant, certains changements se produisent en allant de la conformation s-cis à la conformation s-trans. Les angles de liaison $\text{C}_1\text{C}_4\text{C}_6$ et $\text{C}_4\text{C}_6\text{O}_8$ augmentent de 3,8 ° et 2,7 °, respectivement, tandis que celle de $\text{C}_4\text{C}_6\text{O}_7$ diminue de 2,5 °.

Les données structurales obtenues par rayant X de l'acrylate de méthyle sous forme s-cis rapportées par Egawa et al. [10] et la structure ab initio de l'acrylate de méthyle s-trans

Chapitre 4 : Résultats et discussion

rapportée par Takemasa et al. [6] sont très proches de ceux que nous avons trouvé pour la molécule 2-éthylhexyle acrylate.

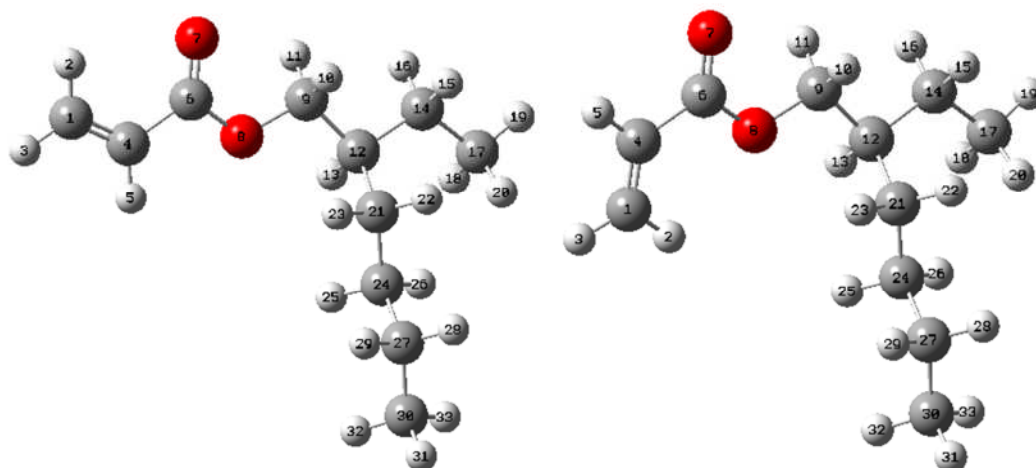


Figure 4.30 : La molécule de 2-éthylhexyle acrylate dans les conformations s-cis et s-trans.

Tableau 4.12 : Géométries optimisées de 2-éthylhexyle acrylate pour les deux conformations s-cis et s-trans.

Coordonnées internes	Niveau de theorie			
	DFT/6- 311+G**	s-cis méthyle acrylate ^a	DFT/6- 311+G**	s-trans méthyle acrylate ^b
	s-cis EHA		s-trans EHA	
longueurs des liaisons (Å°)				
C ₁ H ₂	1.084		1.083	1.074
C ₁ H ₃	1.083		1.084	1.075
C ₁ C ₄	1.331	1.341(7)	1.332	1.319
C ₄ H ₅	1.084		1.084	1.075
C ₄ C ₆	1.486	1.484(6)	1.484	1.484
C ₆ O ₇	1.210	1.211(2)	1.211	1.191

Chapitre 4 : Résultats et discussion

C ₆ O ₈	1.351	1.349(3)	1.348	1.325
O ₈ C ₉	1.448	1.439(3)	1.448	1.417
C ₉ H ₁₀	1.093		1.093	
C ₉ H ₁₁	1.093		1.092	
C ₉ C ₁₂	1.526		1.526	
C ₁₂ H ₁₃	1.098		1.098	
C ₁₂ C ₁₄	1.543		1.543	
C ₁₄ H ₁₅	1.097		1.097	
C ₁₄ H ₁₆	1.096		1.096	
C ₁₄ C ₁₇	1.531		1.531	
C ₁₇ C ₁₈	1.094		1.094	
C ₁₇ H ₁₉	1.093		1.093	
C ₁₇ H ₂₀	1.092		1.092	
C ₁₂ C ₂₁	1.549		1.549	
C ₂₁ H ₂₂	1.097		1.097	
C ₂₁ H ₂₃	1.094		1.094	
C ₂₁ C ₂₄	1.534		1.534	
C ₂₄ H ₂₅	1.097		1.097	
C ₂₄ H ₂₆	1.095		1.095	
C ₂₄ C ₂₇	1.533		1.533	
C ₂₇ H ₂₈	1.097		1.097	
C ₂₇ H ₂₉	1.097		1.096	
C ₂₇ C ₃₀	1.531		1.531	
C ₃₀ H ₃₁	1.094		1.093	
C ₃₀ H ₃₂	1.094		1.094	
C ₃₀ H ₃₃	1.094		1.094	
angles(°)				

Chapitre 4 : Résultats et discussion

H ₂ C ₁ H ₃	118.049		117.591	
H ₂ C ₁ C ₄	120.479		121.432	121.7
C ₁ C ₄ H ₅	122.220		121.739	122.1
C ₁ C ₄ C ₆	121.072	120.3(8)	124.970	124.2
C ₄ C ₆ O ₇	125.710	126.1(5)	123.066	122.9
C ₄ C ₆ O ₈	110.564	110.3(3)	113.320	113.7
C ₆ O ₈ C ₉	116.570	116.4(5)	116.493	116.8
O ₈ C ₉ H ₁₀	108.658		108.697	
O ₈ C ₉ H ₁₁	108.313		108.339	
O ₈ C ₉ C ₁₂	108.522		108.488	
C ₉ C ₁₂ C ₁₄	108.099		108.115	
C ₁₂ C ₁₄ H ₁₅	108.729		108.720	
C ₁₂ C ₁₄ H ₁₆	108.539		108.544	
C ₁₂ C ₁₄ C ₁₇	115.410		115.400	
C ₁₄ C ₁₇ H ₁₈	111.304		111.345	
C ₁₄ C ₁₇ H ₁₉	110.477		110.478	
C ₁₄ C ₁₇ H ₂₀	112.028		112.001	
C ₉ C ₁₂ C ₂₁	111.382		111.384	
C ₁₂ C ₂₁ H ₂₂	109.228		109.231	
C ₁₂ C ₂₁ H ₂₃	109.005		109.019	
C ₁₂ C ₂₁ C ₂₄	114.775		114.824	
C ₂₁ C ₂₄ H ₂₅	108.695		108.731	
C ₂₁ C ₂₄ H ₂₆	110.286		110.291	
C ₂₁ C ₂₄ C ₂₇	113.287		113.308	
C ₂₄ C ₂₇ H ₂₈	109.207		109.229	
C ₂₄ C ₂₇ H ₂₉	109.217		109.208	
C ₂₄ C ₂₇ C ₃₀	113.280		109.208	
C ₂₇ C ₃₀ H ₃₁	111.428		111.428	
C ₂₇ C ₃₀ H ₃₂	111.218		111.209	

Chapitre 4 : Résultats et discussion

C ₂₇ C ₃₀ H ₃₃	111.189	111.202
Angles dièdres (°)		
H ₃ H ₂ C ₁ C ₄	180	-179.908
H ₂ C ₁ C ₄ H ₅	-179.977	179.808
H ₂ C ₁ C ₄ C ₆	0.037	0.106
C ₁ C ₄ C ₆ O ₇	-0.166	178.652
C ₁ C ₄ C ₆ O ₈	179.844	-1.298
C ₄ C ₆ O ₈ C ₉	179.896	179.515
C ₆ O ₈ C ₉ H ₁₀	55.606	55.506
C ₆ O ₈ C ₉ H ₁₁	-61.282	-61.454
C ₆ O ₈ C ₉ C ₁₂	177.303	177.169
O ₈ C ₉ C ₁₂ H ₁₃	55.024	54.463
O ₈ C ₉ C ₁₂ C ₁₄	171.114	170.547
C ₉ C ₁₂ C ₁₄ H ₁₅	61.844	61.568
C ₉ C ₁₂ C ₁₄ H ₁₆	-53.102	-53.378
C ₉ C ₁₂ C ₁₄ C ₁₇	-175.215	-175.516
C ₁₂ C ₁₄ C ₁₇ H ₁₈	56.957	57.249
C ₁₂ C ₁₄ C ₁₇ H ₁₉	176.491	176.782
C ₁₂ C ₁₄ C ₁₇ H ₂₀	-63.865	-63.596
O ₈ C ₉ C ₁₂ C ₂₁	-63.322	-63.915
C ₉ C ₁₂ C ₂₁ H ₂₂	-96.883	-97.147
C ₉ C ₁₂ C ₂₁ H ₂₃	18.587	18.279
C ₉ C ₁₂ C ₂₁ C ₂₄	139.536	139.298
C ₁₂ C ₂₁ C ₂₄ H ₂₅	-59.615	-59.061
C ₁₂ C ₂₁ C ₂₄ H ₂₆	56.214	56.717
C ₁₂ C ₂₁ C ₂₄ C ₂₇	178.823	179.360
C ₂₁ C ₂₄ C ₂₇ H ₂₈	-58.771	-58.768

Chapitre 4 : Résultats et discussion

C ₂₁ C ₂₄ C ₂₇ H ₂₉	56.758	56.753
C ₂₁ C ₂₄ C ₂₇ C ₃₀	179.033	179.029
C ₂₄ C ₂₇ C ₃₀ H ₃₁	179.693	-179.983
C ₂₄ C ₂₇ C ₃₀ H ₃₂	-60.205	-59.888
C ₂₄ C ₂₇ C ₃₀ H ₃₃	59.599	59.917

^a déterminé par une analyse conjointe des données de diffraction des électrons et des constantes de rotation [10].

^b déterminé par calcul ab initio HF/6-31G**[6].

L'énergie corrigée du point zéro de la conformation s-cis est $365,102 \times 106$ cal / mol montre plus de stabilité que celle calculée pour la conformation s-trans. L'énergie de cette dernière est de $365,101 \times 106$ cal / mol.

4.4.3 Analyse vibrationnelle :

Les conformations les plus stables, s-cis et s-trans de la molécule 2-ethylhexyle acrylate appartiennent au groupe de symétrie C₁. Chaque conformère représente 93 modes de vibrations normales. Nous avons juxtaposé les spectres infrarouges expérimentaux avec les spectres calculés pour les deux conformations et nous avons vérifié si nous pourrions reconnaître les différentes conformations dans les spectres ou non. Les tableaux 4.13 et 4.14 représentent les nombres d'ondes calculés et ajustés, les intensités des pics de vibration et les PED décrits suivant les coordonnées internes obtenues en utilisant le niveau de théorie DFT/6-311 + G **. Les fréquences observées et leurs assignements correspondants sont aussi présentés dans (les) deux tableaux.

5.4.3.1 Les vibrations d'élongations du CH (3200-2800 cm⁻¹, Figure 4.31) :

Dans le spectre IR dans cette région (figure 4.31a), il existe trois groupes de bandes, deux groupes de bandes grandes et un groupe à bandes très faibles. Dans ce dernier, il existe trois bandes de très faible intensité à 3104, 3069 et 3038 cm⁻¹, qui sont ainsi reproduites par les bandes théoriques à 3093, 3047 et 3012 cm⁻¹, respectivement. Ces bandes sont attribuées aux modes d'élongations du C₁H et C₄H dans la partie vinyle de la molécule. Le deuxième groupe est constitué des pics très forts à 2961 et 2931 cm⁻¹. Ces deux bandes sont ainsi reproduites par les bandes théoriques 2963 et 2953 cm⁻¹, respectivement. Le troisième groupe est composé d'une bande légèrement asymétrique à 2875 cm⁻¹ dans le spectre infra-rouge. Cette bande est reproduite dans le calcul théorique par la fréquence 2903 cm⁻¹. Les bandes restantes en-dessous de 2900 cm⁻¹, avec des intensités plus élevées dans ces séries de vibrations d'élongation des CH, peuvent être assignées pour reproduire l'épaule large située à 2861 cm⁻¹.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Tous les pics théoriques situés entre 3000 et 2860 cm^{-1} sont attribués à l'élongation des CH localisés sur les groupes méthylène dans la partie butyle et éthyle de la molécule 2-éthylhexyle acrylate.

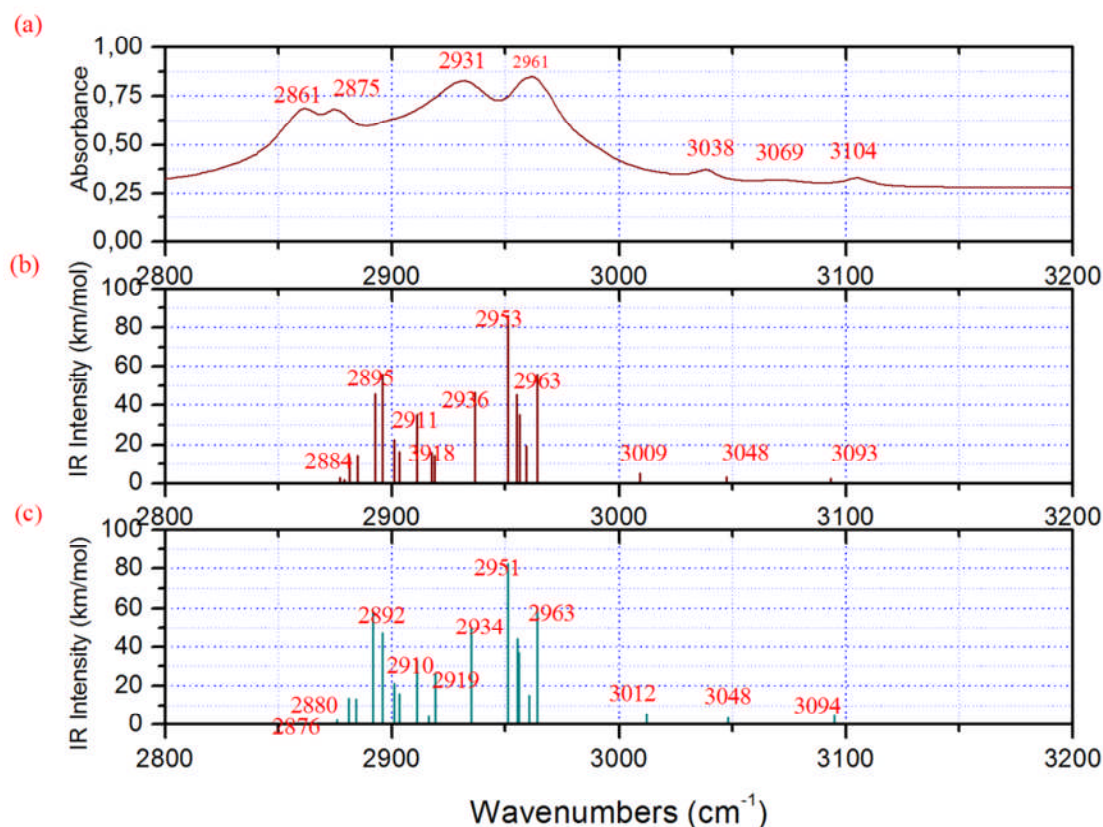


Figure 4.31 : Comparaison du spectre infrarouge expérimental (a) Région d'élongation du CH ($3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), avec les spectres théoriques calculés avec B3LYP/6-311 + G ** ; (b et c) pour s-cis et s-trans 2-éthylhexyle acrylate, respectivement.

4.4.3.2 Les vibrations d'élongation du C=O et du C=C et de déformation du CH ($1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, Figure 4.32) :

Les fréquences 1735 et 1731 cm^{-1} , calculées pour les conformations s-cis et s-trans, sont attribuées à la bande d'élongation du C = O observée à 1727 cm^{-1} dans le spectre infra-rouge. Les deux bandes d'intensité moyenne observées sur le spectre expérimental, situé à 1637 et 1619 cm^{-1} représentent les vibrations d'élongation de la liaison CC de type sp. Ces deux bandes sont bien reproduites par les fréquences théoriques (figure 4.32b) à 1655 cm^{-1} pour la conformation s-cis et à 1647 cm^{-1} pour la conformation s-trans (figure 4.32c). La bande à

1637 cm^{-1} peut être utilisée pour indiquer que certainement conformère avec arrangement s-trans du groupement acrylique sont présent ou non dans la solution de 2-éthylhexyle acrylate.

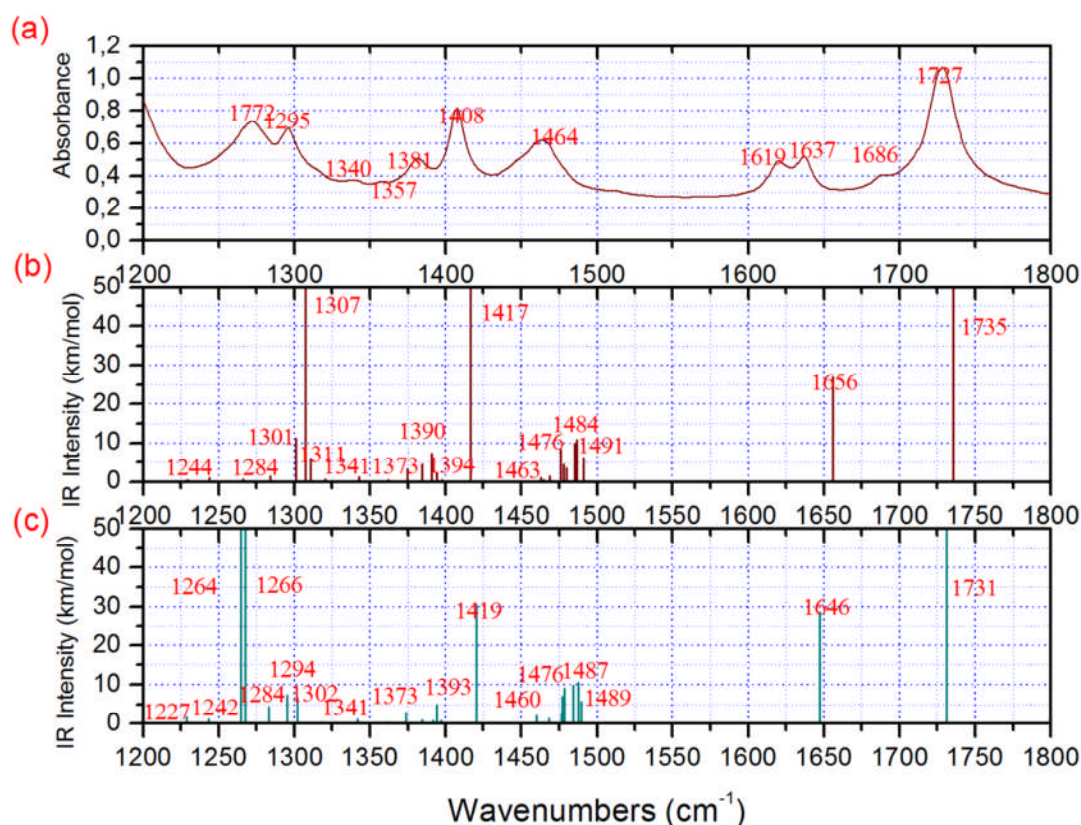


Figure 4.32 : Comparaison du spectre infrarouge expérimental (a) Région de vibrations d'élongation du C=O et du C=C et de déformation du CH ($1800-1200 \text{ cm}^{-1}$), avec les spectres théoriques calculés avec B3LYP/6-311 + G ** ; (b et c) pour s-cis et s-trans 2-éthylhexyle acrylate, respectivement.

Dans la région de $1500-1200 \text{ cm}^{-1}$, dans le spectre expérimental (Figure 4.32), il y a quatre bandes d'intensité moyenne situées à 1464, 1408, 1295 et 1272 cm^{-1} . Les bandes de faible intensité sont au nombre de trois et sont situées à 1381, 1357 et 1340 cm^{-1} . Les fréquences calculées dans cette région pour le s-cis et le s-trans ont des énergies très proches pour chaque mode normal dont la différence ne dépasse pas 5 cm^{-1} . Sur la base des travaux rapportés par Dulce et al. [27] et nos calculs de PED, nous avons attribué les fréquences théoriques 1485 cm^{-1} (s-cis) et 1484 cm^{-1} (s-trans) à la bande expérimentale à 1464 cm^{-1} et qui représente une déformation symétrique du C_{17}H_3 . Les fréquences calculées à 1479, 1478 et 1476 cm^{-1}

Chapitre 4 : Résultats et discussion

peuvent contribuer à la bande expérimentale à 1464 cm^{-1} en raison de sa largeur relativement grande d'environ 75 cm^{-1} . Toutes les bandes entre 1400 et 1200 cm^{-1} sont attribuées à la déformation des CH_2 (pour les type de déformation voir tableaux 4.13 et 4.14). Il faut souligner que les bandes très intenses prédites à 1267 et 1264 cm^{-1} pour la forme s-trans; reproduisent très bien la forme asymétrique de la bande expérimentale à 1272 cm^{-1} .

4.4.3.3 Les vibrations d'élongation du CO et déformations des CH(1500-1200 cm^{-1} , Figure 4.33) :

Dans cette région, dans le spectre expérimental, il y a un groupe de grandes bandes à 1192 cm^{-1} avec un faible épaulement à 1160 cm^{-1} et quatre bandes d'intensité moyenne à 1057 , 984 , 962 , (épaulement à 933) et 811 cm^{-1} . Les bandes à 1116 , 1025 , 909 , 896 , 852 , 770 , et 727 cm^{-1} (épaulement à 748 cm^{-1}) sont de faible intensité (Figure 4.33). Sur la base des PED et les intensités des fréquences calculées, on a corrélé les deux bandes intenses à 1192 et 1156 cm^{-1} pour la conformation la plus stable et la moins stable à la bande observée à 1191 cm^{-1} .

Les bandes moyennes dans le spectre IR sont reproduites par des pics calculés à 1079 , 999 , 976 , 941 et 811 cm^{-1} pour la conformation s-cis et à 1067 , 993 , 940 , 911 et 828 cm^{-1} pour la conformation s-trans. Ces fréquences sont assignées respectivement à la rotation plane du CH_2 , balancement du C_1H_2 , rotation plane du CCH et du O_8C_9 et en fin la torsion du C_1H_2 .

Les pics prédits par la DFT à 728 et 783 cm^{-1} pour la forme s-cis, et les pics à 726 et 782 cm^{-1} pour la forme s-trans peuvent être corrélés aux bandes observées à 727 et 770 cm^{-1} et ils sont attribués aux déformations du CH_2 de la partie alkyle de la molécule étudiée.

Dans le spectre IR de 2-éthylhexyle acrylate, rapporté dans ce travail, il y a quelques bandes avec de faibles à très faibles intensités qui ne figurent pas dans les spectres IR de l'acrylate de méthyle reportés par Dulce et al. [52] et W. George O. et al. [61]. Ces bandes apparaissent à 1157 , 1120 , 1052 et 1022 cm^{-1} , et elles sont bien corrélées aux pics calculés par DFT pour les deux conformations, voir les tableaux 4.13 et 4.14.

Les épaulements dans le spectre infrarouge à 1025 et 1015 cm^{-1} de faible à moyenne intensités peuvent être corrélés aux pics 1037 et 1015 cm^{-1} pour le s-cis et 1015 et 988 cm^{-1} pour le s-trans. Ces bandes sont attribuées aux modes de vibrations hors du plan des CH sur le groupe vinyle.

Les bandes restantes de faible intensité dans le spectre expérimental à 909 , 896 et 852 cm^{-1} , sont proches de celles calculées à 911 , 996 et 847 cm^{-1} pour la conformation s-cis.

Tous les modes de vibrations normaux dans cette région ne sont pas purs, et la majorité d'entre eux sont attribués selon les calculs de PED aux vibrations de déformation des CH.

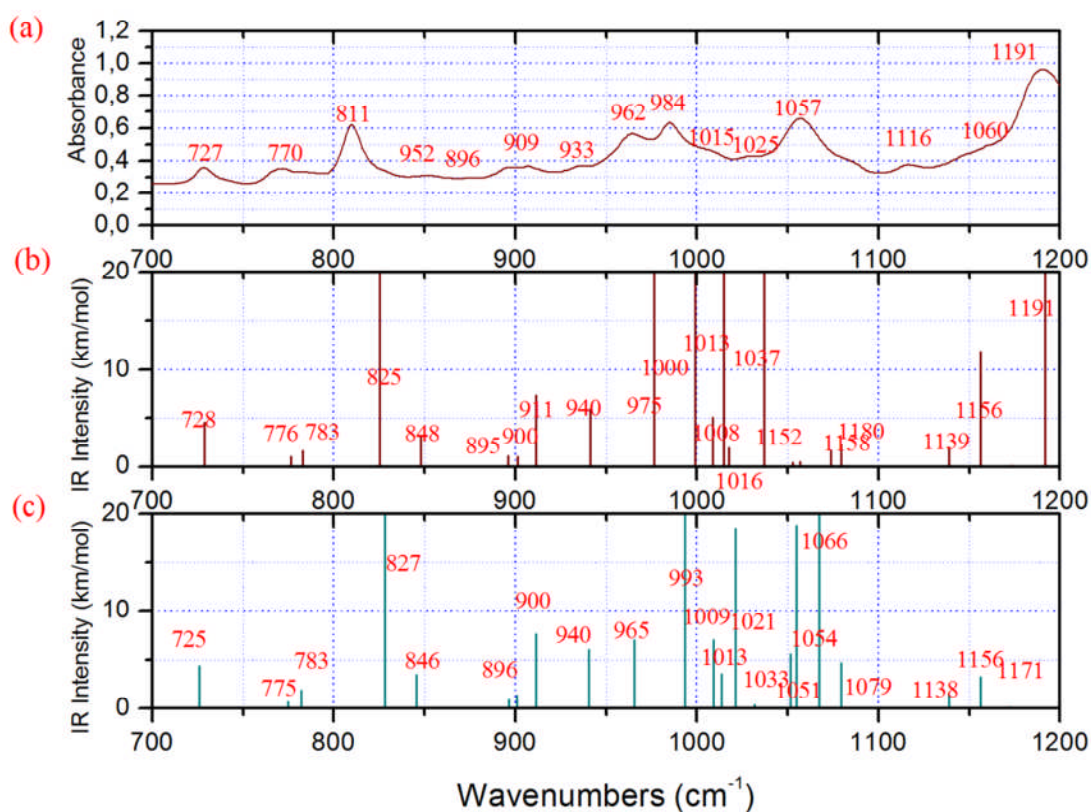


Figure 4.33 : Comparaison du spectre infrarouge expérimental (a) Région d'élongation du CO et de déformation du CH ($1200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$), avec les spectres théoriques calculés avec B3LYP/6-311 + G ** ; (b et c) pour s-cis et s-trans 2-éthylhexyle acrylate, respectivement.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Tableau 4.13 : Fréquences de vibration et distribution des énergies potentielles suivant les coordonnées internes pour la conformation s-cis de 2-éthylhexyle acrylate.

b	Observée (cm ⁻¹)	DFT/6- 311+G**	attributions (%PED) ^a		
			Calculées (cm ⁻¹)	Ajustées (cm ⁻¹)	Intensités (km.mol ⁻¹)
1	-	30.5017	30,7519	0.1860	τ (O ₈ C ₉) (63) ; τ (C ₉ C ₁₂) (35);
2	-	36.7273	37,02484	1.9384	τ (C ₉ C ₁₂) (83) ; τ (O ₈ C ₉) (17)
3	-	48.2766	48,65862	1.2435	τ (C ₉ C ₁₂) (98)
4	-	74.7391	75,29828	0.0096	ρ (C ₃₀ H ₃) (62) ; τ (C ₉ C ₁₂) (17) ; τ (O ₈ C ₉) (7) ; ρ (C ₁₄ H ₂) (7)
5	-	93.1493	93,81827	0.7602	τ (C ₉ C ₁₂) (84) ; ρ (C ₁₄ H ₂) (15)
6	-	99.6177	100,32262	0.6102	τ (C ₉ C ₁₂) (76) ; τ (C ₉ C ₁₂) (21)
7	-	115.9962	116,78605	0.2949	τ (C ₉ C ₁₂) (94)
8	-	133.8201	134,69244	0.7707	τ (C ₉ C ₁₂) (43) ; ρ (C ₂₇ H ₃) (31) ; ρ (C ₉ H ₂) (15)
9	-	146.1924	147,11591	0.0469	τ (C ₉ C ₁₂) (58) ; ρ (C ₉ H ₂) (17) ; ρ (C ₁₄ H ₂) (16)
10	-	201.0708	202,16112	1.8808	τ (C ₉ C ₁₂) (89) ; δ (C ₆ O ₈ C ₉) (5)
11	-	213.9423	215,05753	2.7336	τ (C ₉ C ₁₂) (98)
12	-	234.1345	235,27792	0.6986	ρ (C ₃₀ H ₃) (94)
13	-	253.7618	254,91989	1.2866	ρ (C ₃₀ H ₃) (99)
14	-	265.4468	266,60766	0.7334	τ (C ₉ C ₁₂) (83) ; ρ (C ₃₀ H ₃) (14)
15	-	285.1163	286,27176	3.5548	ρ (C ₃₀ H ₃) (78); τ (C ₉ C ₁₂) (18)
16	-	315.7568	316,87874	0.5814	ρ (C ₉ H ₂) (89); ρ (C ₁₇ H ₃) (6)
17	-	355.1126	356,14657	0.2263	ρ (C ₁₇ H ₃) (36); ρ (C ₉ C ₁₂ C ₁₄) (31); ρ (C ₉ H ₂) (19)
18	-	375.9666	376,93349	4.3994	ρ (C ₂₄ C ₂₇ C ₃₀) (27); ρ (C ₉ C ₁₂ C ₁₄) (23); ρ (C ₁₇ H ₃) (17) ; δ (C ₂₁ C ₂₄ C ₂₇) (10) ; ρ (C ₉ C ₁₂ H ₁₃) (10); δ (C ₂₁ H ₂) (8)
19	-	470.318	470,80422	0.6863	ρ (C ₉ C ₁₂ C ₂₁) (72); ρ (C ₁₇ H ₃) (11); ρ

Chapitre 4 : Résultats et discussion

					(C ₉ H ₂) (5);
20	-	512.0856	512,26637	6.2054	ρ (C ₉ C ₁₂ C ₁₄) (80); ρ (C ₉ H ₂) (7) ; δ (C ₂₁ C ₁₂ C ₁₄) (6)
21	-	527.3488	527,40376	0.1504	ρ (C ₉ H ₂) (87); O (C ₆ O ₇) (9)
22	-	533.9978	533,99558	1.1100	ρ (C ₉ C ₁₂ C ₁₄) (77); ρ (C ₆ O ₈ C ₉) (8)
23	-	681.189	679,55184	3.1928	ρ (C ₉ C ₁₂ C ₁₄) (42) ; δ (O ₇ C ₆ C ₄) (42) ; ρ (C ₆ O ₈ C ₉) (5)
24	731 (m)	731.2122	728,8586	4.5137	ρ (C ₂₁ C ₂₄ C ₂₇) (99)
25	748 (sh)	779.5982	776,474	1.0039	ρ (C ₂₇ H ₂) (65); ρ (C ₉ C ₁₂ C ₁₄) (18); ρ (C ₁₄ H ₂) (12)
26	770 (m)	786.3101	783,07298	1.6507	ρ (C ₂₇ H ₂) (36); ρ (C ₂₁ H ₂) (32); ρ (C ₁₄ H ₂) (23); ρ (C ₁₇ H ₃) (8)
27	811 (m)	829.5925	825,59191	24.9487	ρ (C ₉ H ₂) (73) ; O (C ₆ O ₇) (21) ; y (C ₁ H ₂) (8)
28	852 (w)	852.3514	847,92486	3.0736	ρ (C ₉ C ₁₂ C ₂₁) (82) ; ρ (C ₉ H ₂) (16)
29	896 (w)	901.6472	896,24016	1.0870	ρ (C ₉ C ₁₂ H ₂₁) (62) ; ω(C ₂₄ H ₂) (16) ; y (C ₂₁ H ₂)(9) ; δ (C ₃₀ H ₃) (8)
30	-	906.8585	901,34317	1.0553	ρ (C ₉ C ₁₂ H ₂₁) (86) ; ρ (C ₉ H ₂) (10)
31	909 (w)	917.2167	911,48352	7.2928	ρ (C ₉ H ₂) (58) ; ω(C ₂₇ H ₂) (27) ; ρ (O ₇ C ₆ O ₈) (12)
32	933 (sh)	947.8927	941,49381	5.9570	δ (C ₁₄ C ₁₂ H ₃) (50); ω(C ₂₇ H ₂) (46)
33	962 (m)	983.6705	976,45643	25.1442	ρ (C ₉ C ₁₂ H ₁₃) (83) ; δ (C ₆ O ₈ C ₉) (21); y (C ₂₁ H ₂)(14) ; y (C ₂₇ H ₂)(11) ; y (C ₁₄ H ₂)(11)
34	984 (m)	1006.9955	999,22751	25.5334	ω(C ₁ H ₂) (84) ; y (C ₁₄ H ₂)(10)
35	-	1016.9241	1008,91495	5.1103	ρ (C ₁₄ H ₂) (41); ρ (C ₉ C ₁₂ C ₂₁) (24); δ (C ₁₂ C ₂₁ C ₂₄) (23); ρ (C ₁₇ H ₃) (7)
36	1015 (sh)	1023.2765	1015,11136	26.0306	o (C ₄ H ₅) (99)
37	-	1025.8451	1017,61651	1.9504	δ (C ₉ C ₁₂ C ₁₄) (98); v (C ₉ O ₈)(5)
38	1025 (sh)	1045.9956	1037,26182	27.8636	y (C ₂₄ H ₂)(42) ; v (C ₉ C ₁₂)(42) ; v (O ₈ C ₉)(6)
39	-	1062.1068	1052,95957	0.4109	ρ (C ₁₄ C ₁₂ H ₁₃) (83) ; v (C ₂₇ C ₃₀)(12)
40	-	1065.9864	1056,73835	0.4863	v (C ₁₄ C ₁₇)(83) ; v (C ₂₄ C ₂₇)(11)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

41	-	1083.5238	1073,81387	1.6531	$\omega(\text{C}_9\text{H}_2)$ (83) ; $\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (15)
42	1057 (m)	1089.4787	1079,60965	2.2238	$\rho(\text{C}_9\text{H}_2)$ (84) ; $\omega(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (14)
43	-	1150.5508	1138,98319	1.9252	$\rho(\text{C}_9\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (96)
44	1116 (w)	1168.5589	1156,46723	11.8316	$\delta(\text{C}_{12}\text{C}_{21}\text{C}_{24})$ (67); $\rho(\text{C}_{14}\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (9); $\rho(\text{O}_8\text{C}_9\text{C}_{12})$ (7); $\delta(\text{C}_{14}\text{C}_{12}\text{C}_{21})$ (67)
45	1060 (sh)	1185.6606	1173,06145	0.0857	$\delta(\text{C}_9\text{C}_{12}\text{C}_{14})$ (63) ; $\rho(\text{C}_{30}\text{H}_3)$ (26); $\delta(\text{C}_{12}\text{C}_{14}\text{C}_{17})$ (6)
46	1191	1205.1044	1191,9167	626.1232	$\rho(\text{C}_6\text{C}_4\text{H}_3)$ (87)
47	-	1243.7853	1229,3901	0.3621	$y(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (94) ; $y(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (5)
48	-	1258.6429	1243,77093	1.0505	$\rho(\text{C}_9\text{H}_2)$ (76) ; $\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (23)
49	-	1281.7118	1266,0853	0.7178	$y(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (55) ; $\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (44)
50	-	1300.3301	1284,08198	1.3337	$\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (93)
51	-	1317.9028	1301,05761	11.1581	$\omega(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (24) ; $\rho(\text{C}_9\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (17) ; $y(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (13) ; $\omega(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (7) ; $\rho(\text{C}_6\text{O}_8\text{C}_9)$ (5)
52	1272	1324.5992	1307,52384	68.3227	$y(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (37) ; $\rho(\text{C}_9\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (29) ; $y(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (22) ; $y(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (6)
53	1295	1328.2386	1311,03753	6.0034	$y(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (93)
54	-	1338.1682	1320,62195	0.5711	$y(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (70) ; $y(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (28)
55	1340	1361.0156	1342,66291	1.3124	$\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (78) ; $\omega(\text{C}_9\text{H}_2)$ (21)
56	-	1381.2224	1362,1423	0.4732	$\rho(\text{C}_9\text{C}_{12}\text{C}_{21})$ (78) ; $\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (21)
57	1357	1394.2309	1374,67547	3.3349	$\omega(\text{C}_9\text{H}_2)$ (95)
58	-	1404.5719	1384,63467	4.5032	$\omega(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (95) ; $\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (5)
59	1381	1410.9338	1390,75996	7.3272	$\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (97)
60	-	1414.1585	1393,86422	2.3703	$\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (99)
61	-	1418.0649	1397,62426	0.4645	$\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (93) ; $\omega(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (6)
62	1408	1437.761	1416,57487	83.1633	$\omega(\text{C}_9\text{H}_2)$ (49) ; $\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (26) ; $\delta(\text{CH}_2)$ (20)
63	-	1486.1635	1463,09161	1.0310	$\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (40) ; $\delta(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (20); $\delta(\text{C}_{12}\text{C}_{21}\text{C}_{24})$ (12) ; $\delta(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (7)
64	-	1488.3957	1465,235	1.0310	$\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (29) ; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (28) ; $\delta(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (18) ; $\delta(\text{C}_{12}\text{C}_{21}\text{C}_{24})$ (14) ; $\delta(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (10) ; $\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (10)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

65	-	1492.293	1468,97685	1.3617	$\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (67) ; $\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (11) ; $\delta(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (7)
66	-	1499.9113	1476,28987	8.3925	$\delta(\text{C}_{30}\text{H}_3)$ (88) ; $\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (10)
67	-	1501.7672	1478,07111	4.3738	$\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (29) ; $\delta(\text{C}_{30}\text{H}_3)$ (28) ; $\delta(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (15) ; $\delta(\text{C}_{21}\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (11) ; $\delta(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (6)
68	-	1503.707	1479,93276	3.5078	$\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (31) ; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (29) ; $\delta(\text{C}_9\text{H}_2)$ (18)
69	1464	1509.3473	1485,34511	9.9123	$\delta(\text{C}_{17}\text{H}_3)$ (27) ; $\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (26) ; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (10) ; $\delta(\text{C}_{12}\text{C}_{21}\text{C}_{24})$ (8) ; $\delta(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (7) ; $\delta(\text{C}_{12}\text{C}_{14}\text{C}_{21})$ (6)
70	-	1510.6836	1486,62726	10.8575	$\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (83) ; $\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (10)
71	-	1515.4657	1491,21508	6.0184	$\delta(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (42) ; $\delta(\text{C}_{21}\text{C}_{24}\text{C}_{27})$ (25) ; $\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (13) ; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (10)
72	1637	1687.5503	1655,81242	26.9151	$\nu(\text{C}_1\text{C}_4)$ (87) ; $\delta(\text{C}_1\text{H}_2)$ (7)
73	1727	1770.955	1735,24092	243.4946	$\nu(\text{C}_6\text{O}_7)$ (80) ; $\delta(\text{O}_8\text{C}_9\text{H}_{12})$ (7) ; $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (5) ; $\nu(\text{C}_4\text{C}_6)$ (5)
74	-	2997.3914	2877,02371	2.7860	$\nu(\text{C}_{21}\text{H}_{22})$ (45) ; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (33) ; $\nu(\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (14)
75	-	2999.8142	2879,23075	1.7988	$\nu(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (76) ; $\nu(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (14)
76	-	3002.0159	2881,23622	13.8469	$\nu(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (33) ; $\nu(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (32) ; $\nu(\text{C}_{30}\text{H}_{31})$ (22) ; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (6)
77	-	3005.8916	2884,76609	14.6381	$\nu(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (74) ; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (14) ; $\nu(\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (5)
78	2861	3014.5745	2892,67245	45.7319	$\nu(\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (63) ; $\nu(\text{C}_{30}\text{H}_{31})$ (31)
79	2875	3018.0275	2895,81595	55.9324	$\nu(\text{C}_{30}\text{H}_{31})$ (98)
80	-	3023.8407	2901,10723	22.2942	$\nu(\text{C}_{17}\text{H}_{19})$ (58) ; $\nu(\text{C}_{17}\text{H}_{18})$ (29)
81	-	3026.1436	2903,20306	16.4278	$\nu(\text{C}_{17}\text{H}_{19})$ (32) ; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (29) ; $\nu(\text{C}_{17}\text{H}_{18})$ (15) ; $\nu(\text{C}_{30}\text{C}_{31})$ (8) ; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (6)
82	-	3034.8324	2911,10906	35.1134	$\nu(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (96)
83	-	3041.9158	2917,55246	16.0910	$\nu(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (38) ; $\nu(\text{C}_9\text{H}_2)$ (20) ; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (19) ; $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (6) ; $\nu(\text{C}_{24}\text{H})$ (6)
84	-	3043.1697	2918,6929	14.5616	$\nu(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (47) ; $\nu(\text{C}_9\text{H}_2)$ (26) ; $\nu(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (10) ; $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (7)
85	-	3062.906	2936,63657	46.5673	$\nu(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (55) ; $\nu(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (25) ; ν

Chapitre 4 : Résultats et discussion

					(C ₂₄ H ₂)(9) ; v (C ₁₂ H ₁₃)(5)
86	2931	3078.8255	2951,10087	85.8987	v (C ₂₇ H ₂)(62) ; v (C ₂₇ H ₃₀)(10) ; v 2955,03236 (C ₃₀ H ₃)(9) ; v (C ₉ H ₂)(6) ; v (C ₁₇ H ₁₉)(6)
87	-	3083.1541	2955,03236	45.5349	v (C ₃₀ H ₃₁)(99)
88	-	3084.5244	2956,27682	35.1235	v (C ₁₇ H ₁₉)(67) ; v (C ₁₇ C ₁₉)(67) ; v (C ₁₇ C ₁₈)(17) ; v (C ₃₀ H ₃₁)(15)
89	-	3087.9105	2959,3517	19.5239	v (C ₉ H ₂)(63) ; v (O ₈ C ₉)(16) ; v - (C ₁₂ H ₁₃)(11) ; v (C ₁₇ C ₁₉)(6)
90	2961	3093.1423	2964,10191	56.1433	v (C ₁₇ H ₁₉)(38) ; v (C ₉ H ₂)(26) ; v (C ₁₇ H ₂₀)(12) ; v (C ₁₄ H ₂)(10) ; v (C ₁₇ H ₁₈)(9)
91	3038	3142.8663	3009,20422	5.1952	v (C ₁ C ₄)(45) ; v (C ₁ H ₂)(38) ; v (C ₁ H ₃)(9)
92	-	3185.092	3047,44188	3.2650	v (C ₁ H ₂)(95)
93	3104	3235.9105	3093,38372	2.3617	v (C ₄ H ₃)(67) ; v (C ₁ H ₂)(22) ; v (C ₁ H ₃)(6)

Tableau 4.14 : Fréquences de vibration et distribution des énergies potentielles suivant les coordonnées internes pour la conformation s-trans de 2-éthylhexyle acrylate.

b	Observées (cm ⁻¹)	DFT/6- 311+G**	attributions (%PED) ^a		
			Calculées (cm ⁻¹)	Ajustées (cm ⁻¹)	Intensité (km.mol ⁻¹)
1	-	29.5569	29,79981	1.3888	τ (C ₂₁ C ₂₄)(95)
2	-	31.2922	31,54848	1.2915	τ (C ₂₁ C ₂₄) (100)
3	-	45.3002	45,66086	0.0227	τ (C ₂₁ C ₂₄) (91) ; τ(O8C9) (6)
4	-	69.075	69,59818	0.0113	τ (C ₂₁ C ₂₄) (98)
5	-	91.6561	92,31657	0.7304	ρ (C ₁₄ H ₂)(64) ; τ (C ₉ C ₁₂) (19) ; τ (C ₂₄ C ₂₁)(15)
6	-	106.795	107,53821	0.0788	τ (C ₁₂ C ₁₄) (92)
7	-	116.406	117,19786	0.4606	τ (O ₈ C ₉)(90) ; τ (C ₂₁ C ₂₄)(7)
8	-	128.002	128,84855	0.7652	τ (C ₂₁ C ₂₄) (99)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

9	-	137.7311	138,62015	0.0737	τ (C ₂₄ C ₂₁) (94)
10	-	188.6176	189,67867	2.4795	τ (C ₂₄ C ₂₁) (53) ; O(O ₈ C ₉) (44)
11	-	196.4898	197,56995	2.2280	ρ (C ₉ H ₂)(82) ; τ (C ₉ C ₁₂) (13)
12	-	234.6	235,74391	1.7535	ρ (C ₃₀ H ₃)(90) ; τ (C ₂₁ C ₂₄) (7)
13	-	249.5865	250,74252	3.2507	ρ (C ₃₀ H ₃)(78) ; τ (C ₁₂ C ₂₁) (19)
14	-	262.3636	263,52416	1.2259	ρ (C ₉ H ₂)(72) ; ρ (C ₁₇ H ₃) (22)
15	-	274.1636	275,32362	0.5126	τ (C ₁₂ C ₂₁) (96)
16	-	335.2283	336,31302	0.4554	δ (C ₂₁ C ₁₂ C ₁₄) (93)
17	-	354.6136	355,649	0.1655	δ (C ₂₁ C ₁₂ C ₂₄) (95)
18	-	406.411	407,25451	2.5402	δ (C ₉ C ₁₂ C ₁₄) (92)
19	-	471.3032	471,78287	1.0320	ρ (C ₉ C ₁₂ C ₁₄) (70) ; δ (C ₉ C ₁₂ C ₂₁) (12) ; ρ (C ₁₄ H ₂) (11)
20	-	509.8943	510,09251	0.4733	y (C ₁ H ₂)(86) ; O (C ₆ O ₈) (12)
21	-	514.0157	514,18098	7.3067	ρ (C ₁₂ C ₁₄ C ₁₇) (38) ; ρ (C ₉ C ₁₂ C ₂₁) (15) ; ρ (C ₁₂ C ₂₁) (14) ; ρ (C ₁₄ C ₁₂ H ₁₃) (13) ; ρ (C ₁ H ₂) (8) ; δ (C ₁₂ C ₂₁ C ₂₄) (7) ;
22	-	550.859	550,70531	2.2808	ρ (C ₉ C ₁₂ C ₁₄) (78) ; ρ (C ₆ O ₈ C ₉) (9) ; ρ (C ₁ H ₂) (6) ;
23	-	636.0175	634,9572	1.9146	ρ (O ₈ C ₉ C ₁₂) (97) ;
24	727 (m)	728.4338	726,12214	4.3677	ρ (C ₉ C ₁₂ C ₂₁) (92) ;
25	-	778.027	774,92902	0.6843	ρ (C ₉ C ₁₂ C ₂₁) (98) ;
26	770 (m)	785.397	782,17532	1.8732	ρ (C ₂₁ H ₂) (59) ; ρ (C ₁₄ H ₂) (36) ;
27	811 (m)	832.1364	828,08904	21.5147	y (C ₁ H ₂) (94) ; ρ (C ₉ H ₂) (5) ;
28	852 (w)	850.1904	845,80503	3.4731	ρ (C ₉ C ₁₂ C ₂₁) (47) ; ρ (C ₉ H ₂) (27) ; ρ (C ₁ H ₂) (15) ; ν (C ₁₄ C ₁₇) (5) ;
29	896 (w)	901.7561	896,3468	0.9206	ρ (C ₉ C ₁₂ C ₂₁) (73) ; ρ (C ₂₁ C ₂₄ C ₂₇) (14) ;
30	909 (w)	906.5632	901,05403	1.3451	ρ (C ₉ C ₁₂ C ₂₁) (46) ; ρ (C ₉ H ₂) (35) ; ρ (C ₁₂ C ₁₄ C ₁₇) (9) ;
31	933 (sh)	917.0283	911,29911	7.6343	ρ (O ₇ C ₆ O ₈) (86) ; ρ (C ₉ H ₂) (10) ;
32	962 (m)	947.0255	940,64585	6.0649	ρ (C ₆ O ₈ C ₉) (99) ;

Chapitre 4 : Résultats et discussion

33	-	972.6775	965,71834	7.0484	ρ ($C_6O_8C_9$) (99) ;
34	984 (m)	1001.2212	993,59199	34.4957	ω (C_1H_2) (52) ; ν (C_1C_4) (15) ; δ ($C_4C_6O_8$) (15) ; ν ($C_{12}C_{21}$)(15)
35	1015 (sh)	1017.1676	1009,15249	7.0006	ν ($C_{12}C_{21}$)(92)
36	-	1021.9635	1013,83071	3.5045	ν ($C_{21}C_{24}$)(85) ; δ ($C_9C_{12}O_{14}$) (9)
37	1025 (sh)	1029.9052	1021,57589	18.5130	γ (C_1H_2)(97)
38	-	1040.755	1032,15388	0.3554	ν ($C_{21}C_{24}$)(70) ; ν (C_9C_{12})(14) ; γ ($C_{21}H_2$)(5)
39	-	1060.8287	1051,71458	5.5936	γ ($C_{21}H_2$)(58) ; ρ ($C_{14}C_{12}H_{13}$) (29) ; ρ ($C_{14}H_2$) (7)
40	-	1064.0573	1054,85945	18.8097	ν ($C_{21}C_{24}$)(88) ; ν ($C_{14}C_{17}$)(8)
41	1057 (m)	1076.7989	1067,26727	192.6571	ν (C_9O_8)(82) ; ν ($C_{14}C_{17}$)(13)
42	1060 (sh)	1089.5069	1079,6371	4.6500	ρ (C_9H_2) (40) ; δ ($C_9C_{12}C_{21}$) (30) ; ω ($C_{27}H_2$) (25)
43	1116 (w)	1150.6075	1139,03825	1.4631	ρ ($C_9C_{12}H_{13}$) (51) ; δ ($C_9C_{12}C_{21}$) (42)
44	1191	1168.2621	1156,17915	3.2253	ρ ($C_{14}C_{12}H_{13}$) (72) ; ω ($C_{21}H_2$) (16) ; ρ ($O_8C_9C_{12}$) (9)
45	-	1185.0265	1172,44634	0.1695	δ ($C_9C_{12}C_{14}$) (94)
46	-	1242.923	1228,55525	1.7298	γ ($C_{21}H_2$)(89)
47	-	1258.238	1243,37912	1.1546	ρ ($C_9C_{12}C_{21}$) (35) ; ω ($C_{21}H_2$) (35) ; ω (C_9H_2) (27)
48	-	1280.1017	1264,52842	77.9146	ω ($C_{21}H_2$) (47) ; ρ ($C_9C_{12}C_{21}$) (37) ; ρ (C_9H_2) (27) ;
49	1272	1283.202	1267,52616	351.6365	ω ($C_{21}H_2$) (60) ; γ ($C_{14}H_2$)(27) ; γ (C_9H_2)(10)
50	-	1299.1286	1282,92094	4.4292	γ (C_9H_2)(72) ; γ ($C_{21}H_2$)(26) ;
51	1295	1311.7811	1295,14505	7.2842	γ ($C_{14}H_2$)(99)
52	-	1318.75	1301,87577	6.8204	γ ($C_{14}H_2$)(100)
53	-	1326.4691	1309,3292	0.1479	γ ($C_{21}H_2$)(97)
54	-	1336.2199	1318,74163	0.4090	γ ($C_{24}H_2$)(94) ; γ ($C_{21}H_2$)(5)
55	1340	1359.997	1341,68063	1.0793	ω ($C_{21}H_2$) (86) ; ρ ($C_{21}C_{12}C_{14}$)(7) ; ω (C_9H_2) (5)
56	-	1380.0145	1360,97825	0.4801	ρ ($C_9C_{12}C_{21}$)(43) ; δ (C_9H_{12}) (28) ;

Chapitre 4 : Résultats et discussion

					$\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (25)
57	1357	1393.1134	1373,59902	2.8872	$\omega(\text{C}_9\text{H}_2)$ (50); $\omega(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (23); $\delta(\text{C}_{21}\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (12); $\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (86)
58	-	1404.3849	1384,45461	0.9476	$\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (86); $\omega(\text{C}_9\text{H}_2)$ (12)
59	-	1411.9509	1391,73911	0.8054	$\omega(\text{C}_9\text{H}_2)$ (85); $\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (14)
60	1381	1414.5333	1394,225	5.0233	$\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (54); $\omega(\text{C}_9\text{H}_2)$ (45)
61	-	1417.3104	1396,89807	0.8100	$\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (89); $\omega(\text{C}_9\text{H}_2)$ (8)
62	1408	1441.4398	1420,11302	30.5726	$\omega(\text{C}_9\text{H}_2)$ (93); $\omega(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (5)
63	-	1483.1028	1460,15241	2.0326	$\delta(\text{C}_9\text{H}_2)$ (38); $\delta(\text{C}_{21}\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (18); $\delta(\text{C}_{24}\text{C}_{21}\text{C}_{12})$ (15); $\delta(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (13); $\delta(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (7); $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (6)
64	-	1487.6468	1464,51591	0.4300	$\delta(\text{C}_{21}\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (33); $\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (28); $\delta(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (20); $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (10)
65	-	1491.6884	1468,3964	1.2432	$\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (54); $\delta(\text{C}_9\text{H}_2)$ (21); $\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (11)
66	-	1500.0764	1476,44833	2.4692	$\delta(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (32); $\delta(\text{C}_{21}\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (24); $\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (8); $\delta(\text{C}_{30}\text{H}_3)$ (8); $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (6)
67	-	1500.718	1477,06413	7.0795	$\delta(\text{C}_{30}\text{H}_3)$ (75); $\delta(\text{C}_9\text{H}_2)$ (11); $\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (6)
68	-	1502.5266	1478,79993	8.9950	$\delta(\text{C}_9\text{H}_2)$ (74); $\delta(\text{C}_{17}\text{H}_3)$ (21)
69	1464	1508.1671	1484,21269	9.8400	$\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (26); $\delta(\text{C}_{30}\text{H}_3)$ (22); $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (14); $\delta(\text{C}_{17}\text{H}_3)$ (14); $\delta(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (11)
70	-	1511.6225	1487,52807	10.5533	$\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (73); $\delta(\text{C}_{21}\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (6); $\delta(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (5); $\delta(\text{C}_{17}\text{H}_3)$ (5)
71	-	1514.069	1489,8752	5.6625	$\delta(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (30); $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (29); $\delta(\text{C}_{21}\text{C}_{24}\text{C}_{27})$ (20); $\delta(\text{C}_{27}\text{H}_2)$ (9)
72	1619	1678.7098	1647,38009	28.7096	$\nu(\text{C}_1\text{C}_4)$ (52); $\nu(\text{C}_4\text{C}_6)$ (22); $\delta(\text{C}_9\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (11); $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (8)
73	1727	1766.8533	1731,34006	315.5882	$\delta(\text{C}_9\text{C}_{12}\text{C}_{21})$ (63); $\nu(\text{C}_4\text{C}_6)$ (16); $\delta(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (6); $\nu(\text{C}_6\text{O}_7)$ (6)
74	-	2995.932	2875,69419	2.0873	$\nu(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (35); $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (34); $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (25)
75	-	2998.467	2878,00355	0.6759	$\nu(\text{C}_{24}\text{H}_2)$ (40); $\nu(\text{C}_{12}\text{H}_{13})$ (29); $\nu(\text{C}_{21}\text{H}_2)$ (12); $\nu(\text{C}_{14}\text{H}_2)$ (10)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

76	-	3001.649	2880,90203	13.5187	v (C ₂₁ H ₂)(92)
77	-	3005.3152	2884,24116	13.2101	v (C ₂₄ H ₂)(87) ; v (C ₂₄ H ₂)(8)
78	2861	3013.385	2891,58948	58.5964	v (C ₂₁ H ₂)(45) ; v (C ₃₀ C ₃₂)(36) ; v (C ₁₂ H ₁₃)(12)
79	2875	3017.8939	2895,69433	47.2871	v (C ₃₀ C ₃₂)(96)
80	-	3023.6248	2900,91073	21.1397	v (C ₁₄ H ₁₂)(46) ; v (C ₁₇ H ₁₉)(32) ; v (C ₁₇ H ₁₈)(17)
81	-	3026.0401	2903,10887	15.9088	v (C ₁₂ H ₁₃)(30) ; v (C ₁₇ H ₁₉)(27) ; v (C ₁₇ H ₁₈)(13) ; v (C ₃₀ C ₃₂)(12)
82	-	3034.55	2910,85214	32.9164	v (C ₂₁ H ₂)(66) ; v (C ₁₄ H ₂)(28)
83	-	3040.4085	2916,18149	4.0314	v (C ₂₁ H ₂)(55) ; v (C ₃₀ H ₃₂)(27) ; v (C ₁₂ H ₁₃)(7)
84	-	3043.7899	2919,25696	26.3738	v (C ₂₁ H ₂)(98)
85	-	3060.9167	2934,82854	50.3404	v (C ₂₁ H ₂)(85) ; v (C ₃₀ C ₃₂)(12)
86	2931	3078.6333	2950,92629	82.4131	v (C ₃₀ C ₃₂)(95)
87	-	3083.3975	2955,25341	44.1245	v (C ₃₀ C ₃₂)(93)
88	-	3084.2781	2956,05315	36.9537	v (C ₁₇ H ₁₉)(67) ; v (C ₁₇ H ₁₈)(18) ; v (C ₂₁ H ₂)(9)
89	-	3088.9498	2960,29541	15.1201	v (C ₂₁ H ₂)(52) ; v (C ₉ H ₂)(14) ; v (C ₁₂ H ₁₃)(14) ; v (C ₁₄ H ₂)(8) ; v (C ₁₇ H ₁₉)(7)
90	2961	3093.0704	2964,03663	59.5099	v (C ₁₇ H ₁₉)(36) ; v (C ₁₄ H ₂)(28) ; v (C ₁₇ H ₂₀)(10) ; v (C ₂₁ H ₂)(10) ; v (C ₁₇ H ₁₈)(8) ; v (C ₉ H ₂)(6)
91	3038	3146.2567	3012,27655	5.2018	v (C ₁ C ₄)(50) ; v (C ₁ H ₂)(31) ; v (C ₁ H ₃)(10)
92	3069	3185.7999	3048,08243	3.4136	v (C ₄ H ₃)(57) ; v (C ₄ C ₆)(23) ; v (C ₁ C ₄)(14)
93	3104	3237.707	3095,00628	4.4771	v (C ₁ H ₂)(70) ; v (C ₁ H ₃)(11) ; v (C ₄ H ₅)(7)

a Assignement et distribution de l'énergie potentielle (PED)(contribution $\geq 5\%$) pour la vibration de chaque mode normal. Types de vibration: v, élongation; δ , déformation; o, déformation hors du plan; ω , balancement; y, torsion; ρ , rotation plane; τ , torsion.

b Numéro de mode Normal.

c Espèces de symétrie.

5.4.3.4 Région de la torsion du squelette hydrocarboné:

En comparant les 23 premiers modes normaux pour les deux conformations, on remarque qu'ils ont le même type de modes de vibration. Cependant, les modes normaux 16,17 et 18 représentent les déformations des CCC dans la conformation s-trans, et les modes de rotation plane des CH et des CCC, dans la conformation s-cis.

En raison du manque de données expérimentales sur cette région, nous comparons nos fréquences calculées à certaines bandes expérimentales de molécules apparentées présentées dans la littérature. Les bandes à 356, 254, 116 et 100 cm^{-1} sont proches des bandes à 349 (A'), 244 (A''), 114 (A'') et 114 cm^{-1} (A'') comme rapporté par Dulce et al. [52]. Toujours Dans le même travail, les bandes à 530, 244, 114 et 114 cm^{-1} , appartenant à la symétrie A'' , pour l'acrylate de méthyle dans la conformation s-trans à l'état liquide, sont proches de nos bandes calculées en DFT à 542, 244, 116 et 106 cm^{-1} .

4.5.1 Etude vibrationnelle du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one :

Nous nous sommes retrouvé en quelques sorte dans l'obligation d'étudier la molécule de darocure car elle est assez souvent utilisée comme un photoinitiateur dans les réactions de polymérisation radicalaire par UV [79-84]. Il est à noter que les méthodes expérimentales et théoriques utilisées précédemment restent les mêmes. S'il y a lieu de changement au cours de l'étude, cela sera mentionné au moment opportun.

4.5.2 Analyse conformationnelle :

Pour une analyse conformationnelle complète, on a utilisé la méthode décrite dans les sections 4.3.3 et 4.3.4. Cependant le résultat nous a amené à une seule conformation stable après l'optimisation par B3LYP. Ce qui nous a conduit à utiliser la méthode conventionnelle du tracé des surfaces du potentiel.

Grâce à la flexibilité de la molécule de 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one et les possibilités d'isomérisation de rotation, on a examiné la variation de l'énergie en fonction de la variation des angles dièdres suivants : $C_6C_1C_{12}C_{14}$, $C_1C_{12}C_{14}C_{23}$ and $C_{12}C_{14}C_{23}O_{24}$. (Pour le numéro des atomes voir figure 4.34).

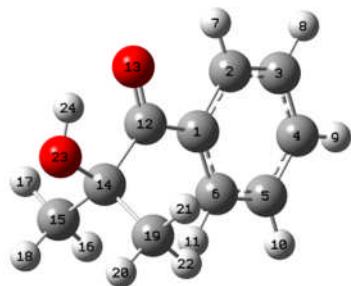


Figure 4.34 : La structure optimisée de 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one avec la numérotation des atomes.

A travers la figure 4.35, nous voyons que l'énergie augmente lorsque l'on augmente l'angle dièdre qui atteint un maximum d'énergie de $-3.25 \cdot 10^5$ kcal / mol à 180° . Il n'y a qu'un minimum à 0° avec une énergie de $105 \cdot 10^3$ kcal / mole.

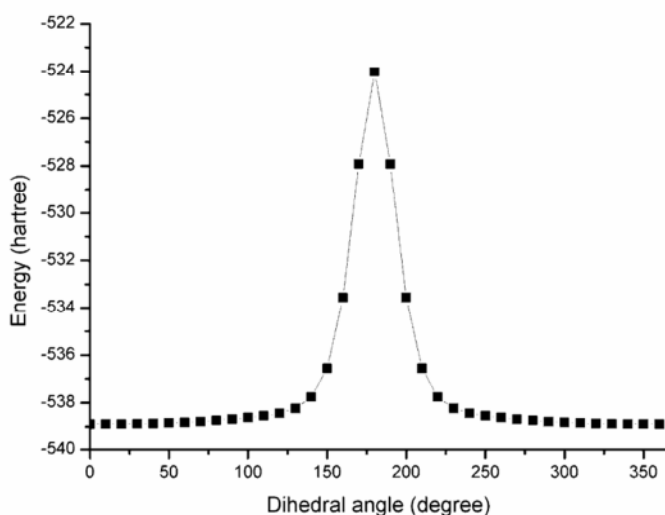


Figure 4.35 : Courbe de l'énergie potentielle de la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one pour une rotation autour C_1C_{12} (—■—).

Il est bien vu dans les figures 4.36 et 4.37 que la molécule prend deux minima à 0° et 180° . Dans la figure 4.36, la différence de l'énergie entre les deux minima est de $419,7$ kcal / mol et elle est de $8,785$ kcal / mole dans la figure 4.37.

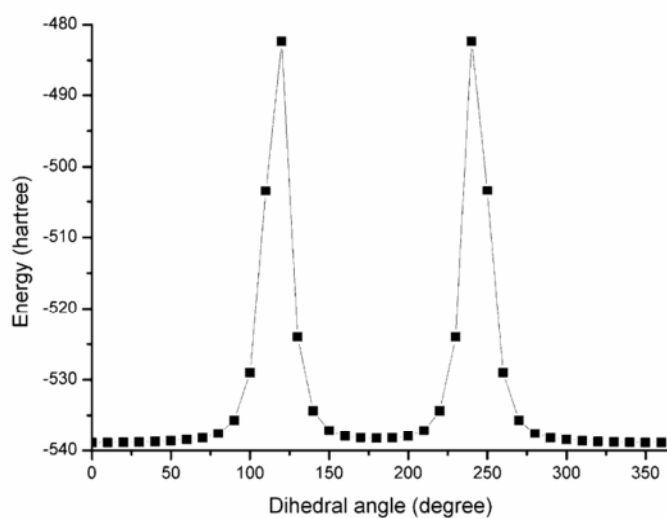


Figure 4.36: Courbe de l'énergie potentielle de la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one pour une rotation autour C₁₂C₁₄ (→).

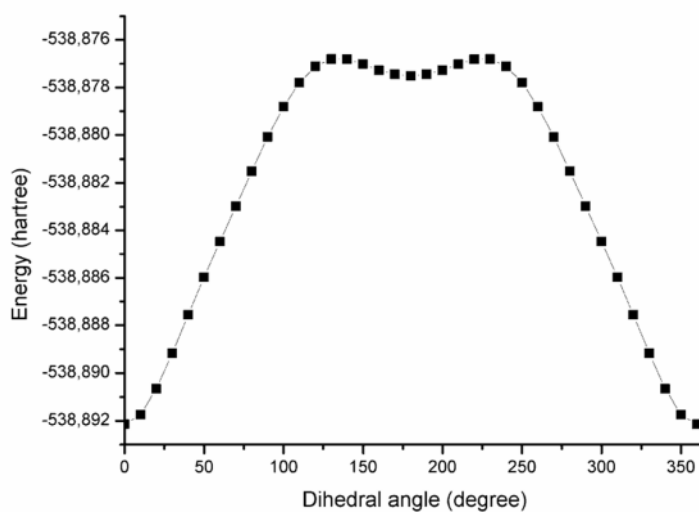


Figure 4.37 : Courbe de l'énergie potentielle de la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one pour une rotation autour C₁₄O₂₃ (→).

Les surfaces de l'énergie potentielle ont révélé l'existence de trois conformères. L'énergie de la conformation la plus stable est -3.38 105 kcal / mol.

4.5.3 Structure optimisée :

Les paramètres géométriques sont représentés dans le tableau 4.15. Au meilleur de nos connaissances, les données expérimentales exactes des paramètres géométriques de la molécule de 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one ne sont pas disponibles dans la littérature. Par conséquent les paramètres structuraux optimisés sont comparés avec les données de diffraction des rayons X des molécules étroitement liées telle que l'acide benzoïque et l'acide butyrique [85, 86]. Les résultats théoriques sont presque comparables avec les valeurs expérimentales de DRX. Les longueurs de liaisons $C_{14}O_{23}=1.421$, $C_{12}C_{14}=1.554$, $C_{14}C_{15}=1.540$ et $C_{14}C_{19}=1.540$ sont en bon accord avec les valeurs de DRX 1.38, 1.55, 1.54 et 1.54, respectivement [87]. Dans le cycle phényle, les longueurs des liaisons et les angles sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [87]. Ainsi le cycle est légèrement déformé et plus petit que 120° au niveau du point de substitution.

Dans le tableau 4.15, pour les coordonnées calculées, il faut noter qu'il y a de petites différences entre les deux niveaux de la théorie HF et DFT. Les longueurs de liaison sont estimées par défaut par la HF avec une différence maximale de $0,01 \text{ \AA}$. Toutefois, cette différence est d'environ 0.02° pour la liaison $C_{14}O_{23}$. Les calculs de B3LYP conduisent à une structure plane du cycle phényle, des groupes cétone et hydroxyle. Ce qu'il n'est pas le cas pour la méthode HF qui prévoit ces groupes dans une forme proche du plan donc légèrement distordue. Cela pourrait être perçu directement à partir des angles dièdres ($C6C1C12O13$, $C6C1C12C14$, $C1C12C14C15$, $C1C12C14C19$, $C1C12C14O23$ et $C12C14O23H24$) qui virent d'environ 10° par rapport à ceux obtenus par la fonctionnelle hybride B3LYP.

L'énergie corrigée du point zéro pour la structure la plus stable de la molécule étudiée est $-337,911\ 103 \text{ kcal / mol}$ prévue par B3LYP/6-311 + G ** et $-335,786\ 103 \text{ kcal / mol}$ par HF/6-311 + G **. L'énergie calculée par DFT est inférieure montrant plus de stabilité par rapport à celle calculée par la méthode HF.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Tableau 4.15 : Géométrie optimisée de 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one calculée à l'aide de HF et B3LYP avec la base 6-311 + G **.

Coordonnés Internes	Niveau de théorie		
	RHF/6-311+G**	DFT/6-311+G**	X ray ^a
Longueur de Liaison (Å°)			
C ₁ C ₂	1.395	1.405	1.39
C ₂ C ₃	1.381	1.388	1.41
C ₃ C ₄	1.386	1.395	1.37
C ₄ C ₅	1.383	1.392	1.36
C ₅ C ₆	1.385	1.392	1.42
C ₆ C ₁	1.390	1.402	1.39
CH _{(ring) average}	1.073	1.082	
C ₁ C ₁₂	1.506	1.499	1.48
C ₁₂ O ₁₃	1.194	1.221	1.24
C ₁₂ C ₁₄	1.547	1.554	1.55 ^b
C ₁₄ C ₁₅	1.535	1.540	1.54 ^b
C ₁₅ H ₁₆	1.082	1.090	
C ₁₅ H ₁₇	1.085	1.092	
C ₁₅ H ₁₈	1.084	1.092	
C ₁₄ C ₁₉	1.531	1.540	1.54 ^b
C ₁₉ H ₂₀	1.084	1.092	
C ₁₉ H ₂₁	1.085	1.092	
C ₁₉ H ₂₂	1.081	1.090	
C ₁₄ O ₂₃	1.399	1.421	1.38 ^b
O ₂₃ H ₂₄	0.944	0.971	0.95

Chapitre 4 : Résultats et discussion

angles(°)			
C ₁ C ₂ C ₃	120.8	120.9	120
C ₂ C ₃ C ₄	119.9	120.0	122
C ₃ C ₄ C ₅	119.7	119.7	118
C ₄ C ₅ C ₆	120.1	120.2	123
C ₅ C ₆ C ₁	120.6	120.6	118
C ₆ C ₁ C ₂	118.5	118.4	119
CCH _{ring average}	119,4	119,3	
C ₆ C ₁ C ₁₂	125.1	124.8	
C ₁ C ₁₂ O ₁₃	118.7	119.2	118
C ₁ C ₁₂ C ₁₄	124.0	123.9	
C ₁₂ C ₁₄ C ₁₅	110.5	111.3	
C ₁₄ C ₁₅ H ₁₆	113.6	113.4	
C ₁₄ C ₁₅ H ₁₇	110.0	110.1	
C ₁₄ C ₁₅ H ₁₈	108.0	107.9	
C ₁₂ C ₁₄ C ₁₉	112.3	111.3	
C ₁₄ C ₁₉ H ₂₀	107.9	107.9	
C ₁₄ C ₁₉ H ₂₁	110.2	110.1	
C ₁₄ C ₁₉ H ₂₂	113.4	113.4	
C ₁₂ C ₁₄ O ₂₃	107.4	107.2	
C ₁₄ O ₂₃ H ₂₄	109.0	106.2	111
Angles			
Dièdres (°)			
C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	0.4	0.0	
C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	-0.1	0.0	
C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	-0.2	0.0	
C ₆ C ₄ C ₂ H ₇	179.7	180.0	

Chapitre 4 : Résultats et discussion

C ₁ C ₂ C ₃ H ₈	-179.6	180.0
C ₂ C ₃ C ₄ H ₉	179.8	180.0
C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₀	179.7	180.0
C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₁	179.9	180.0
C ₅ C ₆ C ₁ C ₁₂	179.2	-179.9
C ₆ C ₁ C ₁₂ O ₁₃	-169.4	179.9
C ₆ C ₁ C ₁₂ C ₁₄	10.7	0.0
C ₁ C ₁₂ C ₁₄ C ₁₅	-71.3	-63.2
C ₁₂ C ₁₄ C ₁₅ H ₁₆	67.1	68.2
C ₁₂ C ₁₄ C ₁₅ H ₁₇	-54.6	-53.7
C ₁₂ C ₁₄ C ₁₅ H ₁₈	-172.2	-171.3
C ₁ C ₁₂ C ₁₄ C ₁₉	55.4	63.2
C ₁₂ C ₁₄ C ₁₉ H ₂₀	169.6	171.3
C ₁₂ C ₁₄ C ₁₉ H ₂₁	52.1	53.7
C ₁₂ C ₁₄ C ₁₉ H ₂₂	-69.9	-68.2
C ₁ C ₁₂ C ₁₄ O ₂₃	171.8	-179.9
C ₁₂ C ₁₄ O ₂₃ H ₂₄	11.2	0.0

^a XRD data of closely related molecules benzoic acid, butyric acid [85,86].

^b XRD data of 4-butyl-1-(4-hydroxyphenyl)-2-phenyl-3,5-pyrazolidinedione[87].

5.5.4 Analyse vibrationnelle :

La molécule de 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one contient 24 atomes menant ainsi à 66 modes de vibrations normales. Le tableau 4.16 présente le nombre d'ondes calculées et ajustés, les intensités des pics de vibration, les calculs de PED ainsi que les coordonnées internes obtenus par le niveau de théorie DFT//B3LYP/6-311 + G **. Les nombres d'ondes expérimentales correspondantes ainsi que les attributions et la distribution de l'énergie potentielle sont également présentées dans ce tableau. Les spectres expérimentaux et théoriques sont présentés dans la figure 4.38.

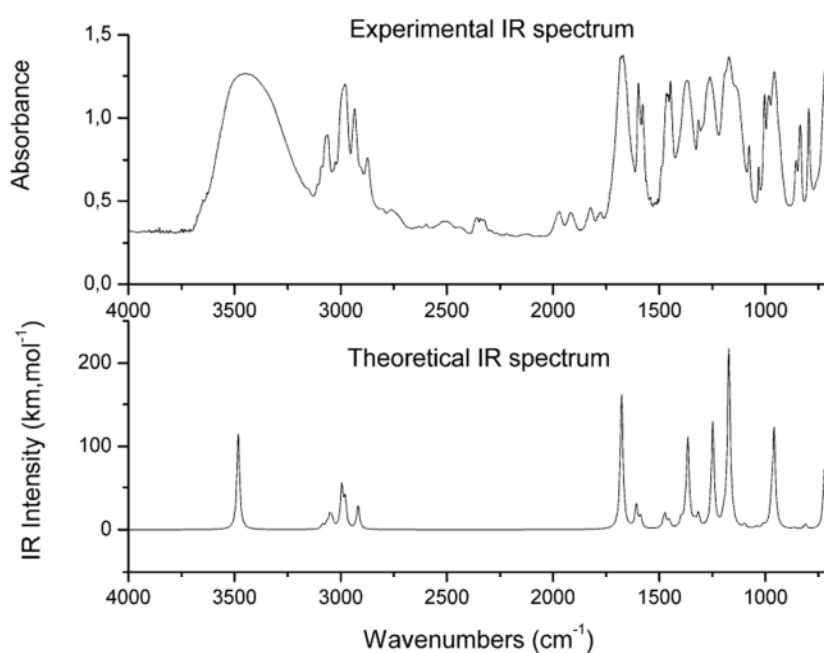


Figure 4.38 : spectres infrarouges expérimental et théorique de la molécule 2-hydroxy-2-méthyl-1-phenylpropan-1-one.

Tableau 4.16 : Fréquences de la vibration et la distribution des énergies potentielles suivant les coordonnées internes pour la molécule de 2-hydroxy-2-méthyl-1-phenylpropan-1-one.

b	Observée (cm ⁻¹)	DFT/6-311+G**		Intensités (km.mol ⁻¹)	HF/6-311+G** Ajustées (cm ⁻¹)	attributions(%PED) ^a
		Calculées (cm ⁻¹)	Ajustées (cm ⁻¹)			
1	-	22.74	22,92	0.0053	17,23	τ (C12C14) (68), o (C12C13) (22)
2	-	78.66	79,24	1.2078	72,16	τ (C12C14) (48), o (C14O23) (26), τ (C14C23) (15)
3	-	137.69	174,71	0.1931	133,22	τ (CH3) (63), o(C12O13) (25)
4	-	162.19	163,17	0.1275	161,76	τ(C12C14) (89)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

5	-	184.98	186,03	0.0007	190,12	$\tau(\text{CH}_3)$ (76)
6	-	215.31	216,42	0.0829	218,35	$\tau(\text{CH}_3)$ (62), $\tau(\text{C12C14})$ (27)
7	-	257.12	258,28	0.2225	258,41	$\tau(\text{CH}_3)$ (63), $\rho(\text{C14O23})$ (14)
8	-	264.22	265,38	1.0193	261,87	$\tau(\text{C12C14})$ (54), $\delta(\text{C12C14C19})$ (25), $\delta(\text{C12C14C15})$ (14)
9	-	324.53	325,64	2.6572	318,84	$\tau(\text{C12C14})$ (54), $\delta(\text{C12C14C19})$ (25)
10	-	371.29	372,27	4.4029	363,0228	$\delta(\text{C12C14C15})$ (53), $\delta(\text{C12C14C19})$ (26), $\delta(\text{C1C12C14})$ (14),
11	-	415.70	416,5	12.5757	368,45	o (O23H) (51), $\tau(\text{C14O23})$ (25)
12	-	417.85	418,64	13.1148	418,74	o (O23H) (37), $\tau(\text{C14O23})$ (34), o (O13C12) (16)
13	-	442.58	443,24	23.2077	425,91	$\delta(\text{C13C12C14})$ (79), $\delta(\text{C12C14C15})$ (17)
14	-	444.60	445,25	39.0992	436,6872	o (O23H) (37), o (C1C12O13) (28), $\rho(\text{C12C14O23})$ (23)
15	-	506.39	506,62	13.7159	477,5168	o (O23H) (69), $\rho(\text{C12C14O23})$ (20)
16	-	529.30	529,34	0.8797	524,676	$\delta(\text{O13C12C14})$ (48), $\delta(\text{C1C12C14})$ (45)
17	-	619.59	618,72	2.1280	611,3124	$\delta(\text{C12C14C19})$ (44), $\delta(\text{C12C14C15})$ (24), $\delta(\text{O12C13C14})$ (15)
18	-	635.52	634,45	1.5297	623,346	Ring deformation (79), $\delta(\text{C1C12C13})$ (17)
19	-	699.33	697,44	13.7753	689,55	o (CH) _{ring} (62), $\delta(\text{C12C14O23})$ (21)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

20	-	703.85	701,89	11.8256	693,76	$\delta(\text{C1C12C14})$ (68), $\delta(\text{C12C14C15})$ (18)
21	716	723.68	721,43	72.3248	730,69	$\rho(\text{C19H}_3)$ (53), $\rho(\text{CH})_{\text{ring}}$ (23) $\tau(\text{C12C14})$ (17)
22	796	811.44	807,76	6.0346	815,01	$\rho(\text{C15H}_3)$ (44), $\delta(\text{O13C12C14})$ (24), $\delta(\text{C6C1C12})$ (15), $\rho(\text{O13C12})$ (12)
23	836	862.56	857,93	0.2930	863,31	$\rho(\text{CH})_{\text{ring}}$ (98)
24	856	865.50	860,82	1.4073	877,23	$\delta(\text{C12C14C19})$ (67), $\delta(\text{O13C12C14})$ (12)
25	-	929.00	923,01	0.0318	928,86	$\delta(\text{C12C14O23})$ (41), $\delta(\text{C12C14C15})$ (29), $\delta(\text{C12C14C19})$ (13)
26	934	957.15	950,54	1.1541	958,57	$\delta(\text{C12C14C15})$ (22), $\rho(\text{C15H}_3)$ (19), $\rho(\text{C15H}_3)$ (17), $\rho(\text{CH})_{\text{ring}}$ (14)
27	959	966.31	959,49	119.3931	978,08	$\nu(\text{C14O23})$ (83)
28	984	980.27	973,13	19.8320	997,34	$\rho(\text{C19H}_3)$ (24), $\delta(\text{C1C12C14})$ (24), $\nu(\text{C14O23})$ (22), $\rho(\text{C14O23H})$ (12)
29	-	1002.21	994,55	0.2486	1000,37	$\rho(\text{CH})_{\text{ring}}$ (53), $\rho(\text{C15H}_3)$ (23), $\rho(\text{C19H}_3)$ (21)
30	984	1016.36	1008,36	0.1061	1020,30	$\rho(\text{C19H}_3)$ (68), $\rho(\text{C15H}_3)$ (16)
31	-	1017.60	1009,57	3.5213	1026,49	Ring breathing (61), $\delta(\text{C15H}_3)$ (21)
32	1004	1022.17	1014,03	0.4101	1031,95	$\rho(\text{C19H}_3)$ (59), $\delta(\text{C15H}_3)$ (28)
33	1034	1051.38	1042,50	2.1205	1034,20	$\rho(\text{C15H}_3)$ (61), $\rho(\text{C19H}_3)$ (18), $\beta(\text{CH})_{\text{ring}}$ (15)
34	1077	1108.61	1098,22	4.6450	1082,28	$\beta(\text{CH})_{\text{ring}}$ (72), $\beta(\text{C15H}_3)$ (12)
35	1134	1163.52	1151,57	4.8064	1116,30	$\beta(\text{C14O23H})$ (64), $\beta(\text{C19H}_3)$ (26)
36	-	1182.42	1169,91	11.4215	1157,55	$\rho(\text{C12C14O23})$ (48), $\rho(\text{C15H}_3)$ (36),

Chapitre 4 : Résultats et discussion

						$\rho(\text{C19H}_3)$ (14)
37	1170	1184.74	1172,16	164.1487	1186,76	β (CH) _{ring} (40), δ (O23H) (28), ν (C1C12) (11)
38	-	1185.47	1172,87	43.3932	1193,31	ρ (C15H ₃) (40), δ (O23H) (21), ν (C1C12) (13)
39	1192	1210.11	1196,76	10.7158	1210,98	β (C15H ₃) (31), β (CH) _{ring} (15), ν (C14C19) (13)
40	1260	1263.08	1248,06	126.7838	1226,8	ν (C1C12) (37), β (C14O23H) (25), ν (C12C14) (14),
41	1280 sh	1332.76	1315,40	15.7006	1273,70	ρ (C19H ₃) (49), ρ (C15H ₃) (27)
42	1315	1350.99	1332,99	6.7816	1339,85	β (CH) _{ring} (52), δ (C14O23H) (32),
43	1363	1385.14	1365,91	106.1420	1376,17	β (C14O23H) (83)
44	1374	1397.17	1377,50	10.1008	1407,32	δ_{sym} (C19H ₃) (52), δ_{sym} (C15H ₃) (45)
45	1387	1418.22	1397,77	9.5326	1427,11	δ_{sym} (C19H ₃) (53), δ_{sym} (C15H ₃) (45)
46	-	1475.12	1452,48	0.6846	1463,36	$\rho(\text{C19H}_3)$ (88), $\rho(\text{C15H}_3)$ (8),
47	1447	1475.36	1452,71	7.9436	1466,61	ν (CC) _{ring} (65), δ (C15H ₃) (21)
48	-	1485.16	1462,12	1.4500	1477,58	δ_{asym} (C15H ₃) (47), δ_{asym} (C19H ₃) (41),
49	1457	1497.19	1473,67	14.4008	1487,97	δ_{asym} (C19H ₃) (70)
50	1465	1504.27	1480,47	5.7803	1494,03	δ_{asym} (C19H ₃) (75), δ_{asym} (C15H ₃)(17)

Chapitre 4 : Résultats et discussion

51	1489	1521.61	1497,10	0.3870	1517,46	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (51), $\delta(\text{C15H}_3)$ (21)
52	1578	1615.70	1587,20	13.0932	1619,02	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (39), $\delta(\text{C19H}_3)$ (37), $\delta(\text{C15H}_3)$ (20)
53	1598	1636.91	1607,47	28.0759	1642,55	$\nu(\text{CC})_{\text{ring}}$ (65), $\delta(\text{CH})_{\text{ring}}$ (23)
54	1683	1710.11	1677,31	162.2382	1768,21	$\nu(\text{C12O13})$ (82)
55	2935	3042.17	2917,78	19.8324	2926,52	$\nu_{\text{sym}} \text{CH}$ of (C19H ₃) (46), $\nu_{\text{sym}} \text{CH}$ of (C15H ₃) (35)
56	-	3044.82	2920,19	8.9574	2931,07	$\nu_{\text{sym}} \text{CH}$ of (C19H ₃) (50), $\nu_{\text{sym}} \text{CH}$ of (C15H ₃) (29)
57	-	3107.42	2977,06	8.1447	2985,04	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}$ of (C19H ₂₀ H ₂₁) (83)
58	2979	3109.66	2979,09	24.6775	2988,77	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}$ of (C19H ₂₀ H ₂₁) (86)
59	2991	3124.55	2992,59	1.0567	3003,92	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}$ of (C19H ₃) (81)
60		3128.17	2995,88	48.0606	3012,34	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}$ of (C19H ₃) (83)
61	3025	3167.46	3031,48	0.2119	3058,37	$\nu(\text{CH})_{\text{ring}}$ (93)
62	3060	3179.02	3041,94	10.4115	3071,30	$\nu(\text{CH})_{\text{ring}}$ (94)
63	3070	3189.50	3051,43	14.3460	3082,53	$\nu(\text{CH})_{\text{ring}}$ (95)
64	3090	3206.04	3066,38	5.7655	3109,14	$\nu(\text{CH})_{\text{ring}}$ (89)
65	3108	3227.43	3085,72	5.2158	3131,98	$\nu(\text{CH})_{\text{ring}}$ (85)

66	3458	3670.40	3482.74	117.92	3781.02	$\nu(\text{OH})$ (85)
----	------	---------	---------	--------	---------	-----------------------

4.5.4.1 Vibrations du cycle Phényle :

Les cycles phényle substitués donnent lieu à des vibrations d'élongation du CH, vibrations de déformation du CH dans le plan et en dehors du plan. Les structures hétéro-aromatique montrent la présence de vibration d'élongation du CH dans la région 3100-3000 cm^{-1} qui est une région de caractérisation rapide des vibrations d'élongation du CH [88, 89]. Dans cette région, les bandes ne sont pas affectées profondément par la nature du substituant. Les fréquences d'élongation des CH aromatiques apparaissent dans les modes observés à 3062, 3047, 3060 et 3080 cm^{-1} pour le benzène et ses dérivés [90].

Dans ce travail, les vibrations d'élongation des CH sont observées à 3025, 3060, 3070, 3090 et 3108 cm^{-1} dans le FTIR. Les valeurs calculées de ces bandes pour la molécule de 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropan-1-one sont à 3031, 3041, 3051, 3066 et 3085 cm^{-1} calculées par le niveau de théorie B3LYP/6-311 + G **. Les PED calculés pour ces modes normaux sont supérieurs à 85% (voir tableau 4.16).

Les vibrations de déformation du CH dans le plan se produisent habituellement dans la région 1430-990 cm^{-1} . Les bandes dues à la vibration de déformation en plan des CH situés sur le cycle phényle interagissent peu avec les vibrations d'élongation CC sont observées comme des bandes de faibles à moyennes intensités et pointues sur la crête apparaissent dans la région de 1300-1000 cm^{-1} [91, 92].

Pour la présente molécule, les bandes FTIR à 1077, 1170, 1192 et 1315 cm^{-1} sont affectées aux modes de vibrations de déformation en plan des CH tel que rapporté dans le tableau 4.16. Le pic intense au-dessous de 900 cm^{-1} indique clairement l'aspect aromatique de la molécule.

Les vibrations de déformation hors du plan des CH fortement couplées dans la région de 900 à 667 cm^{-1} [93,94]. Les fréquences calculées à 994, 950, 857, 721 et 697 cm^{-1} sont affectés aux groupes expérimentaux à 934, 836, 716 cm^{-1} . Les PED calculées montrent que ces bandes ne représentent pas des vibrations de déformation hors du plan du CH pures.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Les vibrations d'élongation carbone-carbone dans le phényle se produisent dans la région 1625-1430 cm^{-1} . Les fréquences observées dans le spectre FTIR à 1598, 1578, 1489 et 1447 cm^{-1} sont bien reproduites par les fréquences théoriques à 1607, 1587, 1497 et 1452 cm^{-1} . Les PED calculées montrent que ces modes ne sont pas de pures vibrations d'élongation de liaison CC. Le mode normal n° 31 est attribué à la vibration de la respiration de l'anneau ; le potentiel prédit pour ce mode de vibration est de 61%.

4.5.4.2 Vibrations du CC :

Les vibrations d'élongation du CC se produisent dans la région 1000-1600 cm^{-1} . La majorité de ces modes de vibrations sont combinés avec les vibrations de déformation du CH et OH.

Les PED calculées pour les vibrations d'élongation sont de l'ordre de 13% pour les modes normaux # 37, # 38 et # 39. Toutefois, le mode normal # 40 est attribué à la l'élongation de la liaison CC avec un potentiel de 37%, et moins de 10% pour les modes normaux # 51 et # 53. Les fréquences de déformation dans le plan du CCC sont 372, 443, 529, 618, 701, 860 et 923 cm^{-1} .

Les torsions CC sont susceptibles de se produire dans la région au-dessous de 500 cm^{-1} . Pour la présente molécule, nous avons trouvé cinq modes normaux représentant la torsion au tour de la liaison $\text{C}_{12}\text{C}_{14}$. Les nombres d'ondes calculées sont 22, 79, 163, 265 et 325 cm^{-1} . Les PED sont calculées sur 50%. Ces modes ne sont pas purs ainsi ils sont généralement mixés avec d'autres vibrations de torsions.

4.5.4.3 Vibrations du C=O :

L'élongation du C = O des acides carboxyliques est identique à l'élongation du C = O dans les cétones, qui est prévue dans la région 1740-1660 cm^{-1} [95,96]. Krishnakumar et al. [97] ont observé une très forte bande à 1661 cm^{-1} dans le spectre IR de l'acide acétique 1 - naphthyle et elle est affectée à l'élongation du C = O. Une forte bande observée dans notre spectre FTIR à 1683 cm^{-1} et elle est attribuée aux vibrations d'étirement du C = O. Le pic est calculé à 1677 cm^{-1} avec une valeur de PED de 82% comme indiqué dans le tableau 4.16.

4.5.4.4 Vibrations du COH :

La vibration d'élongation du CO est affectée à la bande à 959 cm^{-1} dans le spectre FTIR. La fréquence prédite montre une bonne corrélation. La valeur de PED est de 83% pour le mode #27 et 22% pour le mode #28. La plupart des vibrations de CO sont des vibrations mixtes.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Les vibrations du groupe OH sont de trois types à savoir, l'élongation, la déformation dans le plan et en hors du plan. Les vibrations des groupes OH sont susceptibles d'être les plus sensibles à l'environnement, car elles (ils) montrent des changements marqués dans les spectres des espèces possédant des liaisons hydrogène. Dans le cas du phénol non substitué, il a été montré que la fréquence de vibration d'élongation OH dans la phase gazeuse est de 3657 cm^{-1} [96]. N. Subramanian et al. [98] rapportent le spectre infrarouge de 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone et attribuent la grande bande à 3402 cm^{-1} à la vibration d'élongation OH. P. Koczon et al. [90] ont étudié les spectres expérimentaux et théoriques IR et Raman des acides picoliniques, nicotinique et isonicotinique et attribuent les bandes à 3437 , 3447 et 3436 cm^{-1} pour ces molécules à la vibration d'élongation du OH. Dans notre spectre FTIR, nous avons attribué la bande observée à 3458 cm^{-1} à l'élongation de la liaison OH. Le nombre des ondes calculées est à 3482 cm^{-1} avec un potentiel de 85%. Les acides carboxyliques montrent des vibrations de déformation dans le plan d'OH à 1134 cm^{-1} (FTIR). Cette bande est bien reproduite par la théorie à 1151 cm^{-1} . Le calcul de PED prédit l'existence d'une autre déformation en plan du OH à 1365 cm^{-1} . Cette bande est bien corrélée avec celle de 1363 cm^{-1} dans le spectre infrarouge expérimental. Les fréquences calculées à 416 , 418 , 445 , 506 et 807 cm^{-1} sont affectées aux déformations hors du plan du OH. Le dernier groupe est bien corrélé avec la bande expérimentale à 796 cm^{-1} .

4.5.4.5 Vibrations du méthylène :

Pour l'attribution des fréquences des groupes CH₃, neuf modes fondamentaux peuvent être associés à chaque groupe CH₃ [99-101]. L'élongation du CH dans le CH₃ se produit à des fréquences inférieures à celles situées sur le cycle aromatique qui apparaissent dans l'intervalle 3100 à 3000 cm^{-1} . En outre, l'étirement asymétrique est à des fréquences généralement supérieures à l'étirement symétrique. Dans le présent travail, dans le spectre expérimental les fréquences d'élongation asymétrique du CH₃ sont attribuées aux bandes à 2991 et 2979 cm^{-1} , alors que la fréquence d'élongation symétrique est affectée à la bande à 2935 cm^{-1} . Ces bandes sont bien reproduites par celles calculées à 2995 , 2992 , 2979 et 2977 cm^{-1} pour l'élongation asymétrique et à 2920 , 2917 cm^{-1} pour les vibrations d'élongation symétriques. Les valeurs de PED pour ces modes normaux sont supérieures à 70%.

Pour les dérivés de benzène substitués de méthyle, les vibrations de déformation antisymétriques et symétriques de groupe méthyle apparaissent normalement dans la région 1465 - 1440 cm^{-1} et 1390 - 1370 cm^{-1} , respectivement [89, 99, 102]. Nous avons attribué le doublet observé dans le spectre FTIR à 1465 , 1457 cm^{-1} à la vibration de déformation

asymétrique du CH₃. Ces bandes sont bien corrélées à celles calculées à 1480, 1473 et 1462 cm⁻¹ avec des valeurs PED supérieures à 80%. Les bandes à 1374 et 1387 cm⁻¹ (FTIR) sont affectées à la déformation symétrique du CH₃. Les fréquences simulées à 1397 et 1377cm⁻¹ représentent de bonnes corrélations avec les bandes expérimentales. Les modes normaux #28, #30, #33, #38 et #41 sont affectés aux vibrations de rotation plane du CH₃. Ces vibrations trouvent un emplacement avec les vibrations des CH sur le cycle aromatique situées entre 984 à 1280 cm⁻¹. Ceci est en concordance avec les assignements de bandes effectués par N. Subramanian et al. [98] pour 2, 5-di-tert-butyl-hydroquinone. Ils ont indiqué que les vibrations de rotation plane du groupe méthyle pour cette molécule ont lieu dans la gamme entre 837 et 1247 cm⁻¹ et elles sont mélangées avec les vibrations des CH sur le cycle aromatique.

4.6.1 Dynamique moléculaire des chaînes de polymères :

On consacrera cette partie de la thèse à l'étude de la dynamique des chaînes de polymères à base d'acrylate de butyle. L'étude est très complexe vue le nombre de degré de liberté dans la macromolécule. On se basera donc sur l'étude de la variation de certains angles dièdres et des distances caractéristiques telle que la distance boue à boue pour des chaînes qui comportent dix monomères et trente monomères de butyle d'acrylate. La même étude est faite pour des chaînes réticulées par le TPGDA et le HDDA.

4.6.2 Dynamique moléculaire des chaînes de butyle acrylate linéaires et réticulées :

4.6.2.1 Chaînes de dix monomères :

Les chaînes des monomères sont obtenues par le « model builder » (voir figure 4.39). Cette structure est par la suite optimisée par la mécanique moléculaire. Pour se faire, on a utilisé le champ de force Amber 3 à l'aide de l'algorithme Steepest Descent avec un RMS de 0.1 kcal/A° mol. Cette étape permet d'éliminer les contraintes au sein de la molécule pour la préparer à une étude de dynamique moléculaire. Le résultat est présenté dans la figure 4.40. La même structure est obtenue avec une légère distorsion au niveau de la chaîne principale. L'énergie potentielle de cette molécule varie entre 150 et 220 kcal/mol. Cependant, la majorité des valeurs sont entre 180 et 190 kcal/mol. La figure 4.42 montre la variation de la distance entre les atomes 1 et 47 en fonction du temps et suivant une période de 2 ns. Cette distance prend des valeurs entre 10 et 11 Å. Parfois, la distance prend des valeurs plus faibles

Chapitre 4 : Résultats et discussion

atteignant 7 \AA . Dans l'intervalle entre 1500 et 1600 ps, la distance prend les valeurs les plus faibles entre 4 et 7 \AA . Cette proportion de la courbe représente un repliement de la chaîne.

Dans la figure 4.43, la distance entre les atomes 47 et 82 prend des valeurs entre 9.5 et 11 \AA dans les 2 ns de simulation. Pendant la période de chauffage, ces valeurs sont entre 8 et $3,5 \text{ \AA}$. Donc, sur tout l'intervalle de l'expérience, cette distance n'a pas de grande influence.

Dans la figure 4.44, on voit clairement que la courbe est composée de trois régions suivant les valeurs que prend la distance entre les deux atomes 2 et 83. Première région, comprend l'intervalle entre 200, 300 ps et l'intervalle entre 950, 1400 ps. La distance est de 18 à 19 \AA . Ces valeurs plus au moins élevées de la distance révèlent l'aspect ouvert de l'oligomère. La deuxième partie est située entre 300 et 1400 ps, la distance entre les atomes 2 et 83 prend des valeurs moyennes entre 15 et 14 \AA . Ce qui confère à l'oligomère une conformation intermédiaire entre la première et la troisième région. La dernière région prend des valeurs entre 9 et 10 \AA .

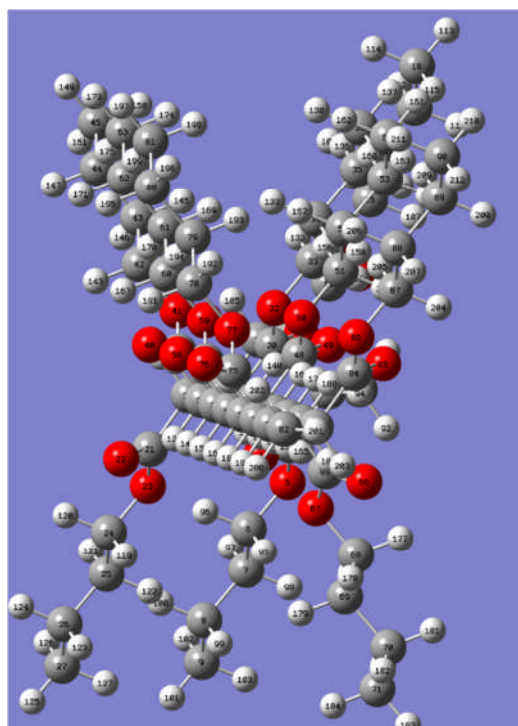


Figure 4.39 : Chaîne de dix monomères de butyle acrylate avant l'optimisation par la mécanique moléculaire.

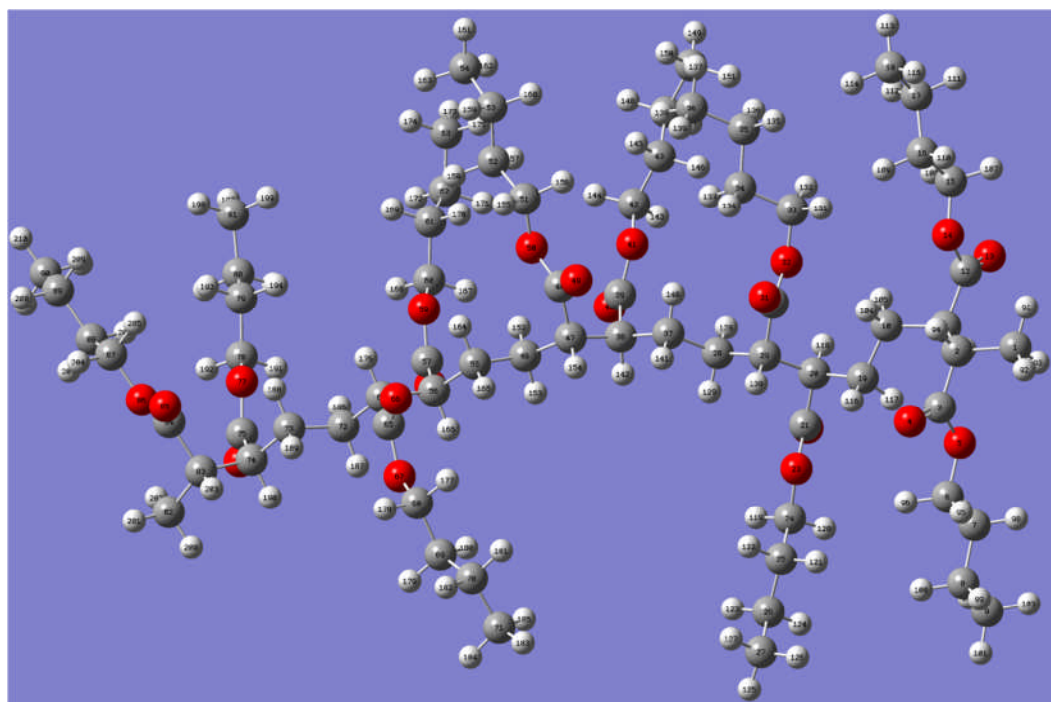


Figure 4.40 : Chaîne de dix monomères de butyle acrylate après l'optimisation par la mécanique moléculaire.

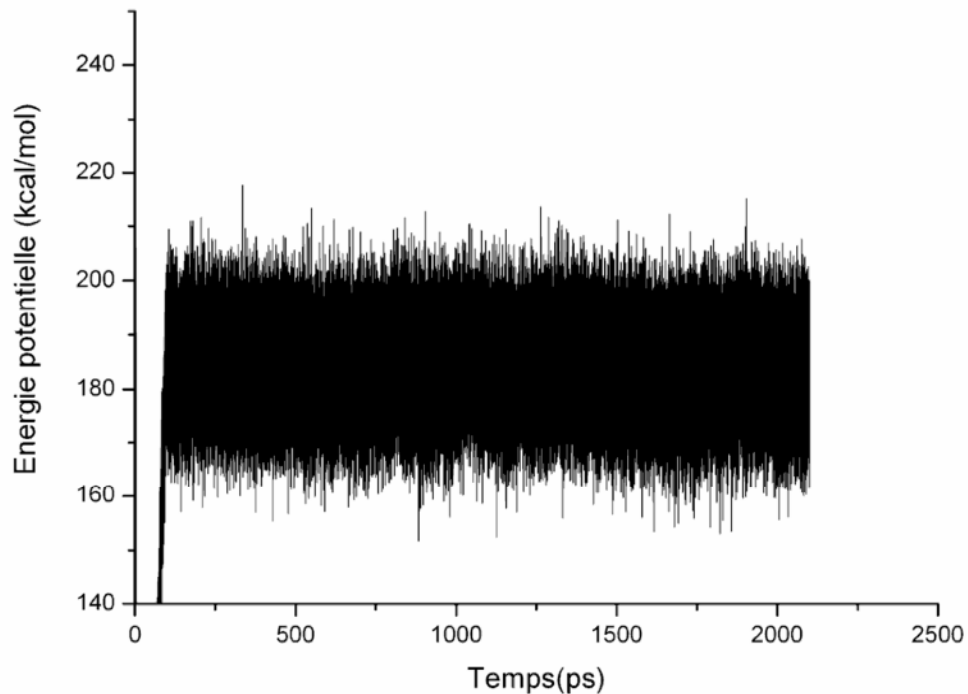


Figure 4.41 : Variation de l'énergie potentielle d'une chaîne de butyle acrylate composée de dix monomères, en fonction du temps.

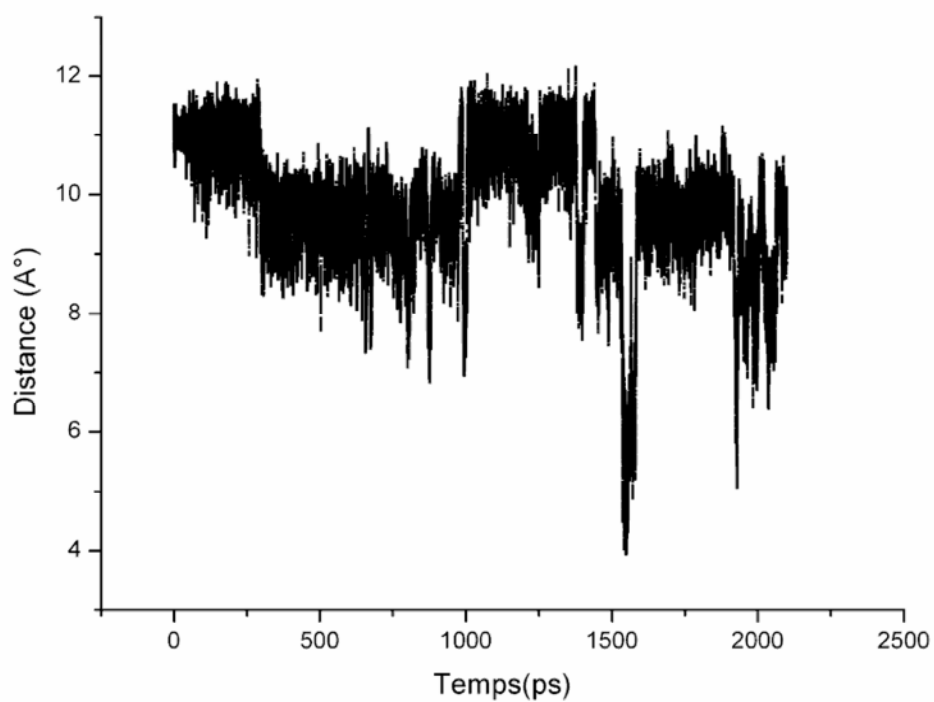


Figure 4.42 : Variation de la distance entre les deux atomes 1 et 47 en fonction du temps.

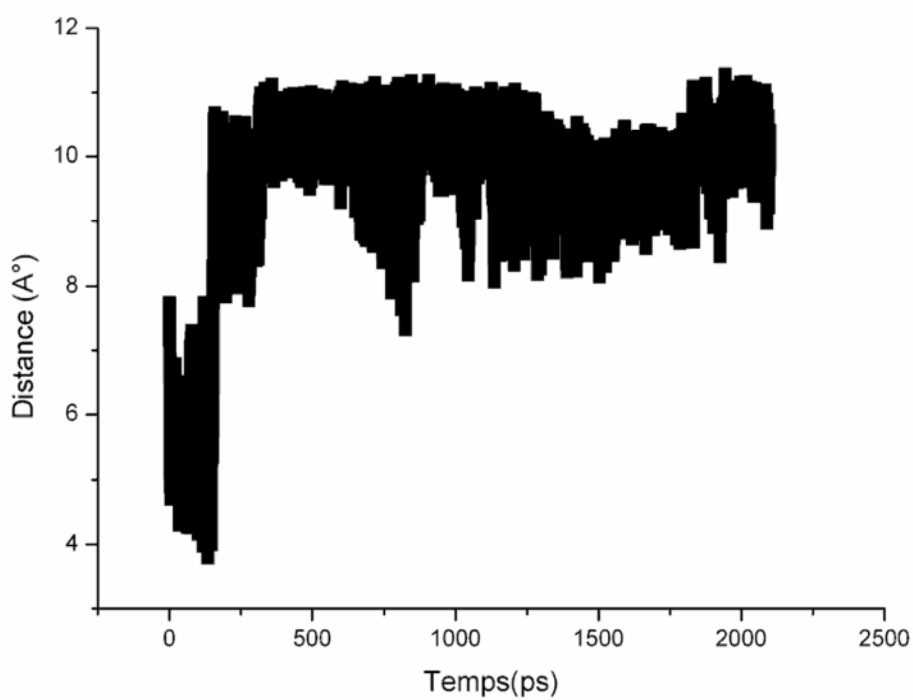


Figure 4.43 : Variation de la distance entre les deux atomes 47 et 82 en fonction du temps.

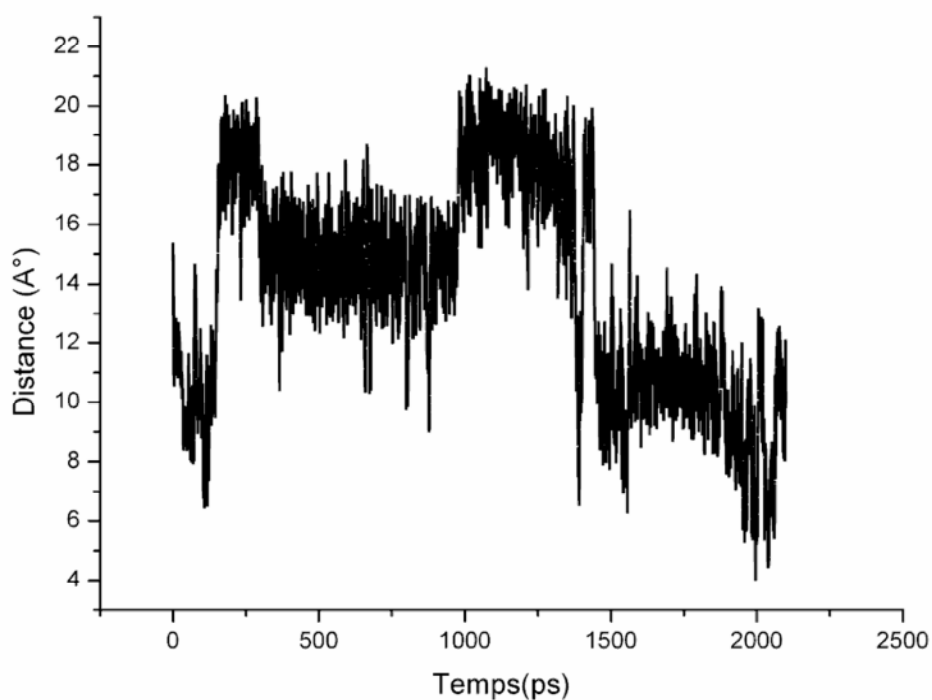


Figure 4.44 : Variation de la distance entre les deux atomes 2 et 83 en fonction du temps.

Pour l'angle dièdre C1-C2-C11-C12 la moyenne des valeurs est entre 60° et 70° . Cet angle trouve des optimums pour des valeurs proches de 110° et 10° . L'angle dièdre C10-C19-C20-C29 prend des valeurs proches de -180° et 180° sur tout le temps de l'expérience de dynamique. Cependant, au niveau de 1600 ps, cet angle dièdre a des valeurs d'environ -60° . Cette dernière constatation justifie clairement la faible valeur que prends la distance entre les atomes 1 et 47 d'où le repliement de la chaîne dans la première moitié de l'oligomère.

Dans la figure 4.47, la chute de l'angle C20-C29-C28-C37 de 180° vers des valeurs entre 80° et 100° à 1350 et 1450 ps n'engendre pas de variations notables pour les deux distances entre les atomes 1, 47 et 47, 82. Cependant, cette variation engendre une chute brutale de la distance bout à bout de 16 à 6Å .

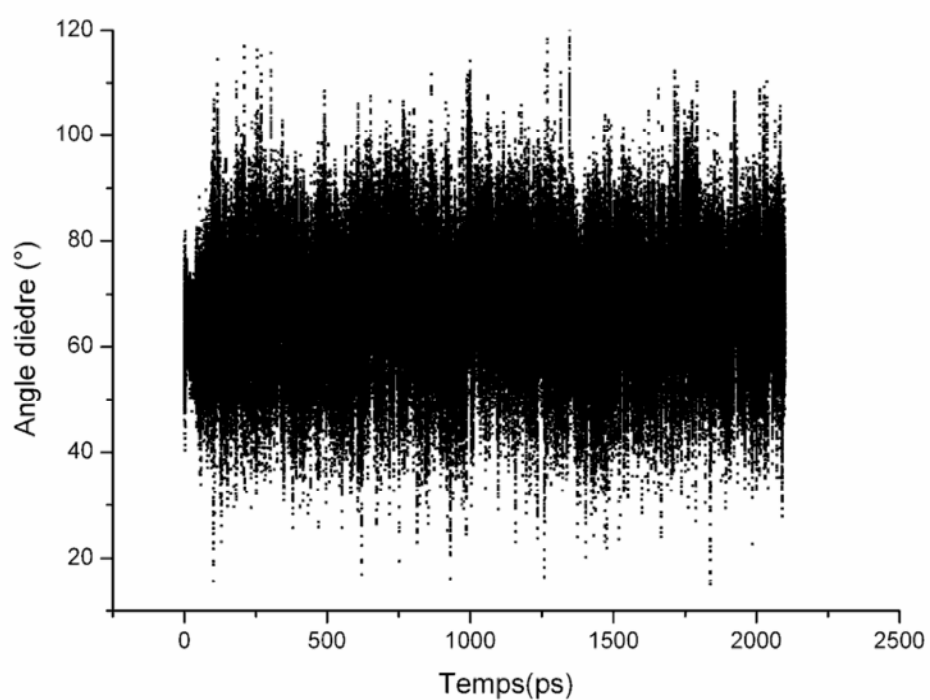


Figure 4.45 : Variation de l'angle dièdre C1-C2-C11-C12 en fonction du temps.

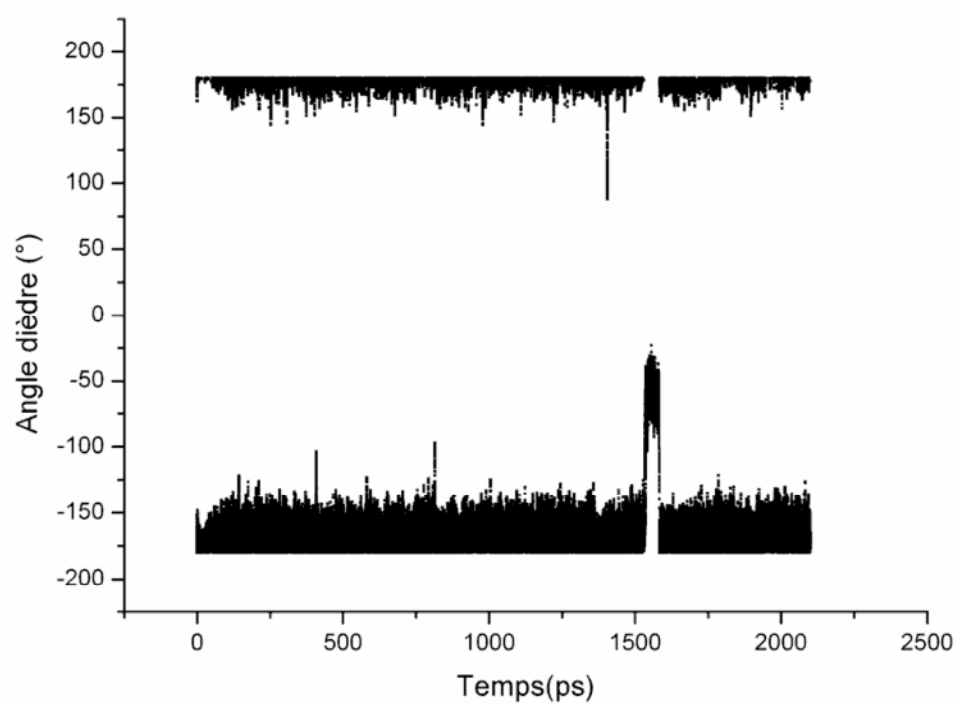


Figure 4.46 : Variation de l'angle dièdre C10-C19-C20-C29 en fonction du temps.

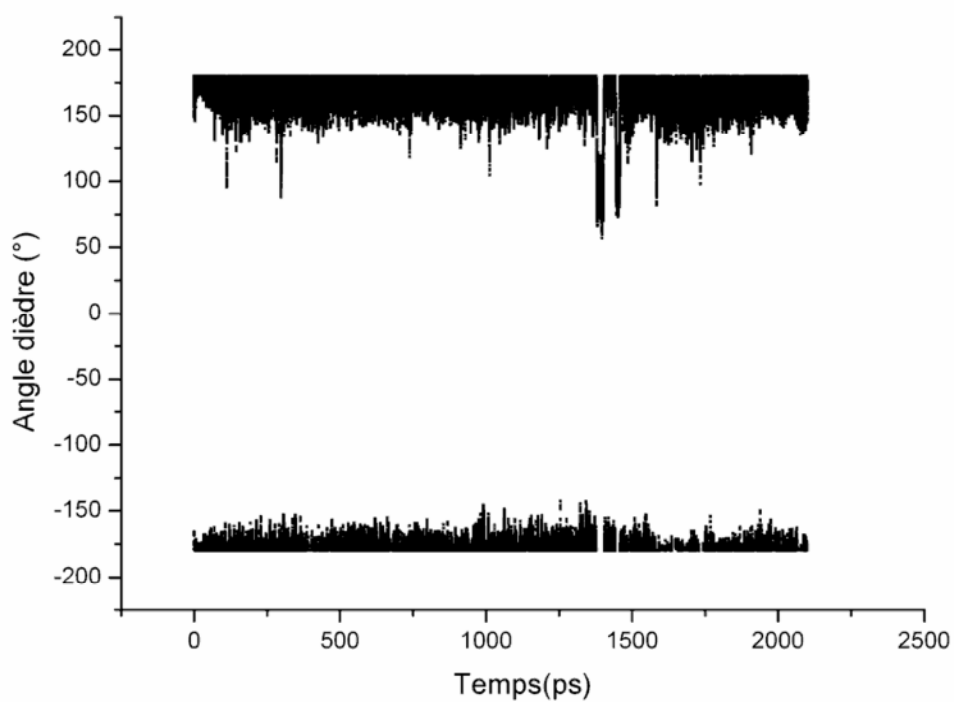


Figure 4.47 : Variation de l'angle dièdre C20-C29-C28-C37 en fonction du temps.

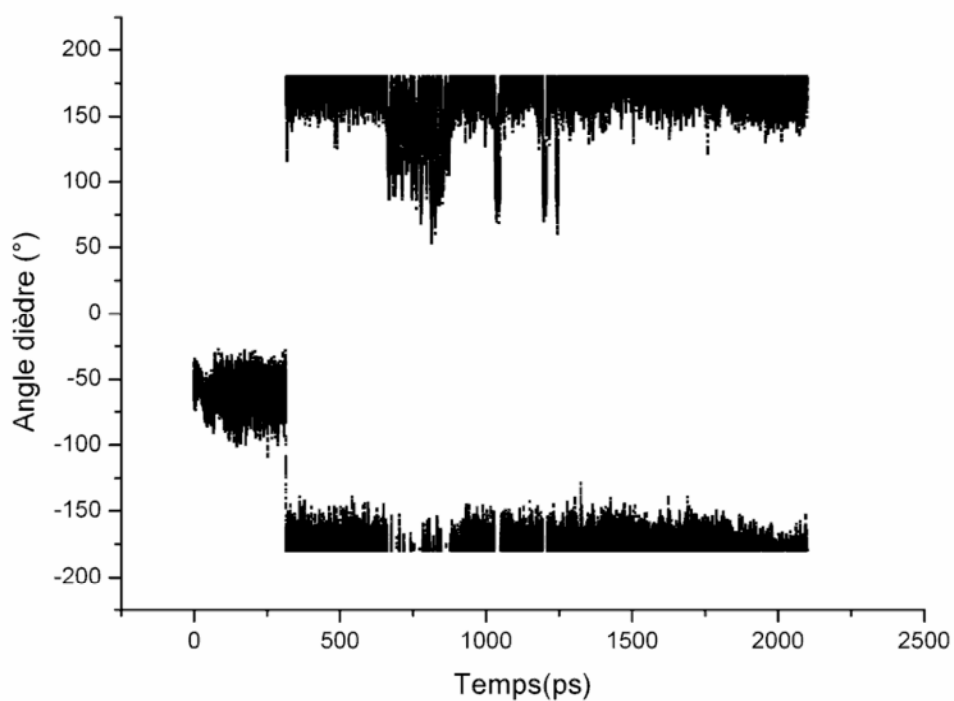


Figure 4.48 : Variation de l'angle dièdre C83-C74-C73-C72 en fonction du temps.

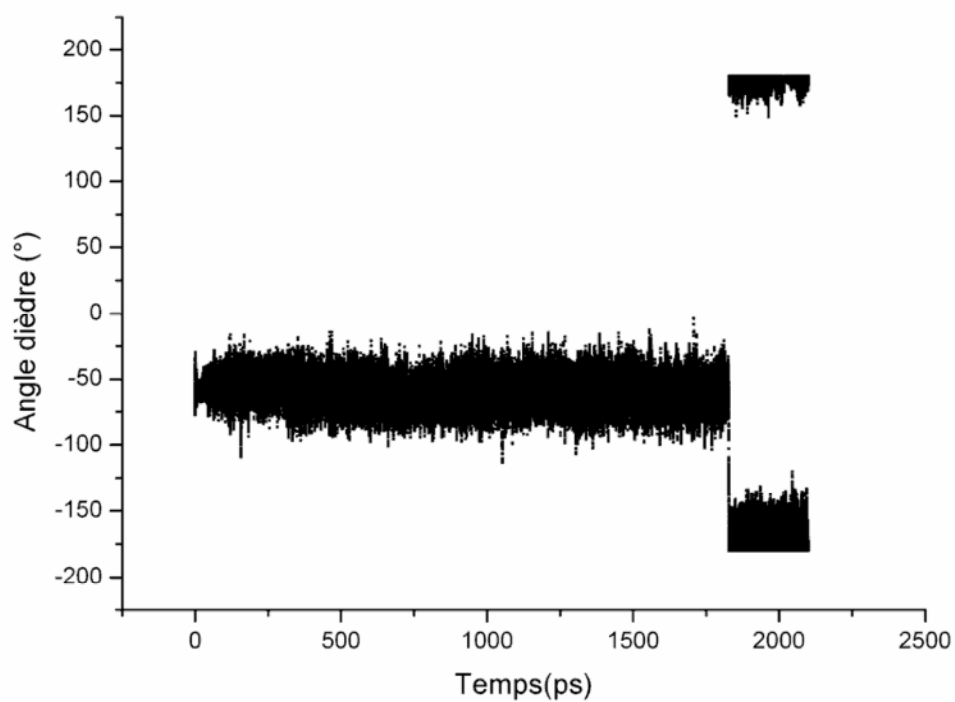


Figure 4.49 : Variation de l'angle dièdre C82-C83-C74-C73 en fonction du temps.

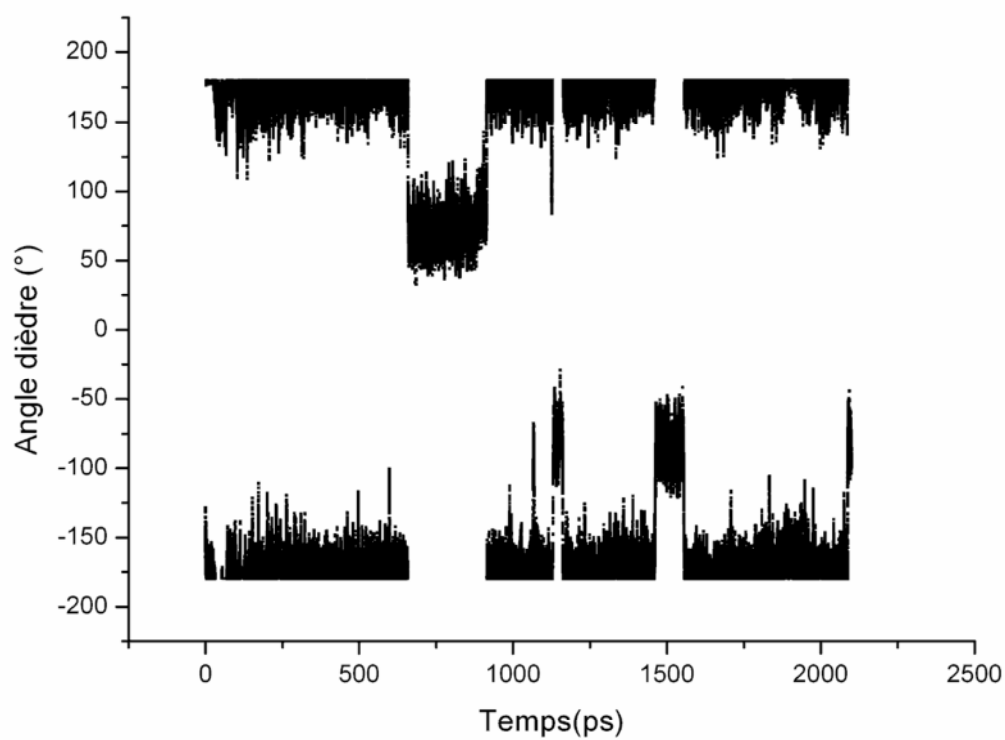


Figure 4.50 : Variation de l'angle dièdre C64-C72-C73-C74 en fonction du temps.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

Les figures de 4.48 jusqu'à 4.50 représentent le deuxième bout de la chaîne de la molécule. Il se voit clairement que la variation de ces angles dièdres ne ressemble pas à ceux du premier bout de la chaîne.

Dans la figure 4.48, l'angle dièdre C83-C74-C73-C72 prend pendant les premières 250 ps de l'expérience une valeur d'environ -60° . Pour le reste, il prend ou bien 180° ou -180° . Il faut noter qu'il y a trois intervalles pour lesquels cet angle chute vers des valeurs entre 100° et 75° . Le même comportement est observé pour l'angle dièdre C64-C72-C73-C74 (figure 4.50). Sur trois intervalles, il y a une chute de la valeur absolue de l'angle. Ces intervalles se situent donc entre 680, 800 ps, 130 ps et 1450 et 1550 ps.

4.6.2.2 Chaînes de dix monomères réticulées par TPGDA :

Le TPGDA joue le rôle d'un agent réticulant pour ces chaînes de polymères. On essayera de voir le comportement de la chaîne en présence de cette molécule. L'examen des distances bout à bout, les diagonales et les angles dièdres nous permettront de faire le point sur la différence entre les chaînes libres et réticulées.

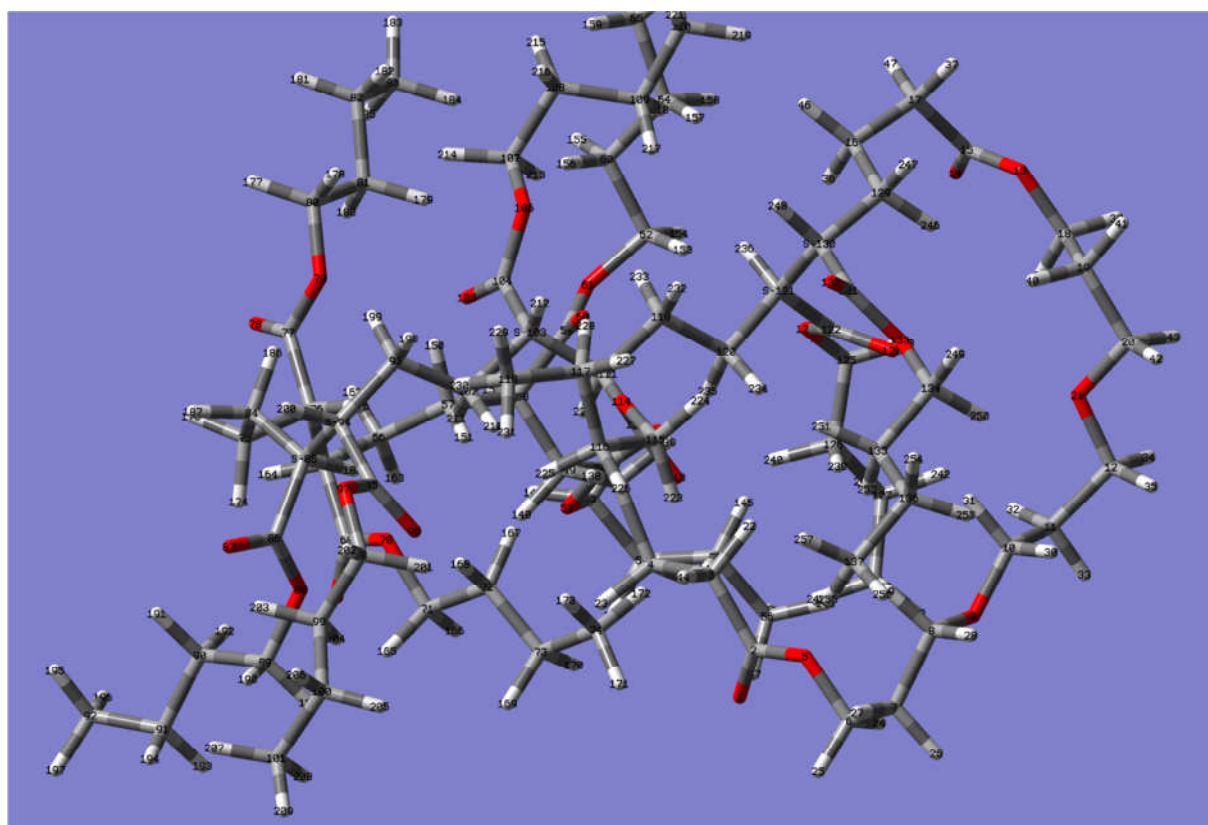


Figure 4.51 : Chaîne de dix monomères de butyle acrylate réticulée par le TPGDA, figure après l'optimisation par la mécanique moléculaire.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

La molécule de TPGDA est dans la partie droite de la figure 4.51. Elle trouve des points de réticulation sur les atomes 3 et 16. Cette molécule apportera une gêne au mouvement de la chaîne à cause de la réticulation mais aussi aux différents atomes d'oxygènes qui risquent de former des liaisons de type hydrogène avec les monomères de BuA et vice versa. Les figures 4.52 et 4.53 représentent les distances en diagonale au sein de la chaîne à 10 monomères. La figure 4.54 représente la distance bout à bout dans une chaîne libre, ce qu'il n'est pas le cas ici. A cause des réticulations, ces points représentent des points de réticulations.

La distance entre les atomes 11 et 94 prend des valeurs moyennes entre 13.5 et 15 Å°. Cette distance touchée est de 16 Å° entre 1250 et 1300 ps. Cette augmentation est cernée par une augmentation de la distance entre les atomes 49 et 119 pour les intervalles de temps situés entre 1150, 1200 ps et 1300 et 1350 ps. L'augmentation touche la valeur de 8 Å°. Pour ces deux intervalles, la distance entre les points de réticulation est entre 10 et 9 Å°, respectivement. Ceci confère à la macromolécule une conformation large et ouverte.

Dans la figure 4.52, on remarque dans l'intervalle entre 1600 et 1900 ps une augmentation notable de 3 Å° de la valeur moyenne de la distance entre les atomes 49 et 119 et une diminution allant jusqu'à 2 Å° pour la distance entre les deux points de réticulations. Ce qui confère à la macromolécule un enflement plus au moins local d'une portion de la macromolécule. Dans la figure 4.56, l'angle dièdre 16-129-130-121 prend une valeur entre 60 et 75 °. Cependant, pour les intervalles cités dans le paragraphe précédent, cet angle dièdre prend des valeurs de 180 ou de -180 °. Ce qui met en évidence l'enflement local. Les figures 4.55, 4.57 et 4.58 ne représentent aucune variation subjective.

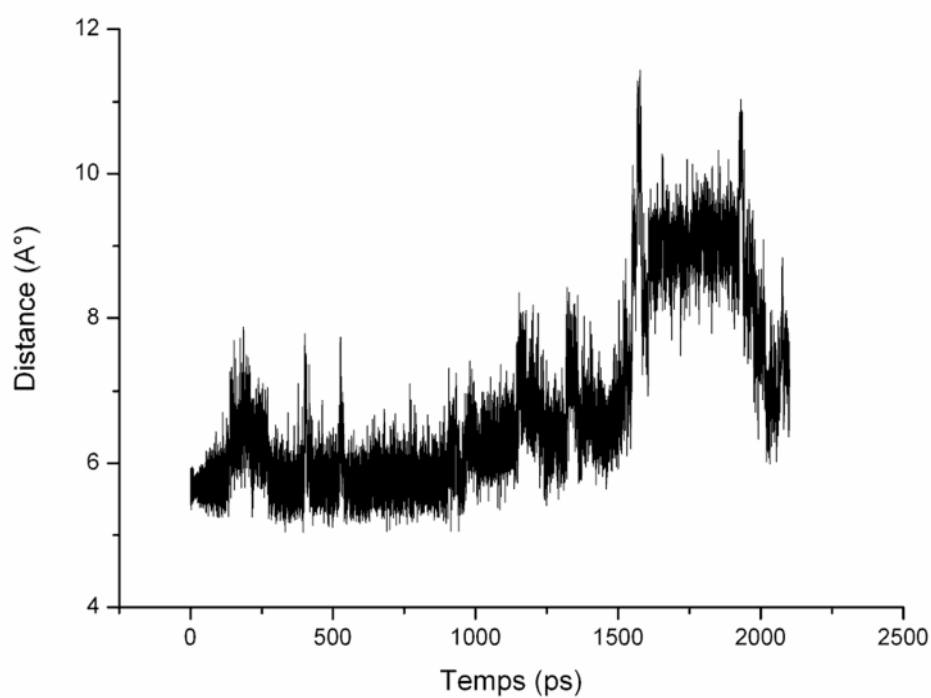


Figure 4.52 : Variation de la distance entre les deux atomes 49 et 119 en fonction du temps.

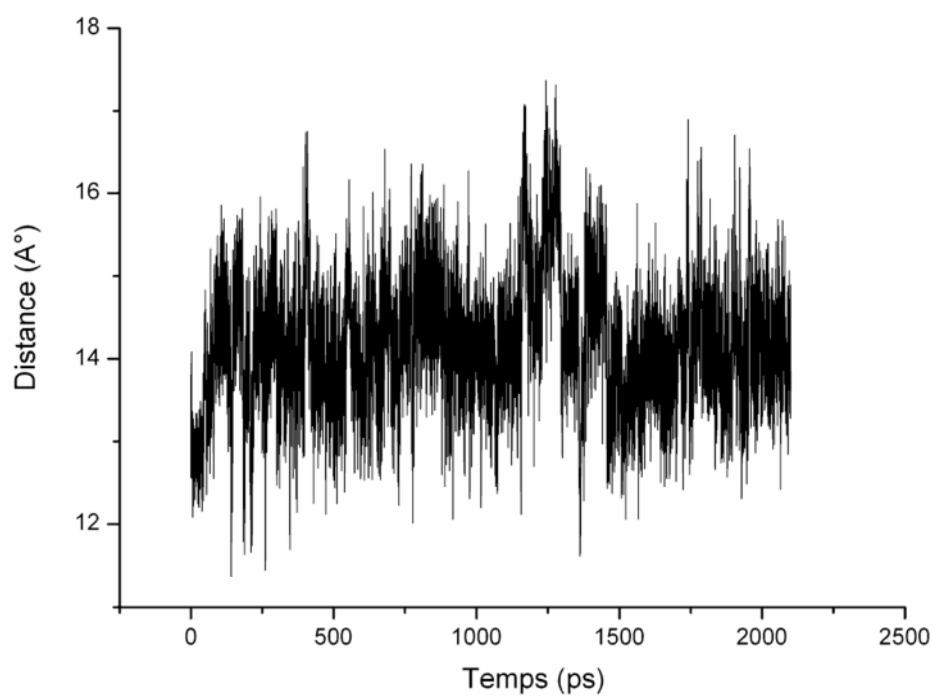


Figure 4.53 : Variation de la distance entre les deux atomes 11 et 94 en fonction du temps.

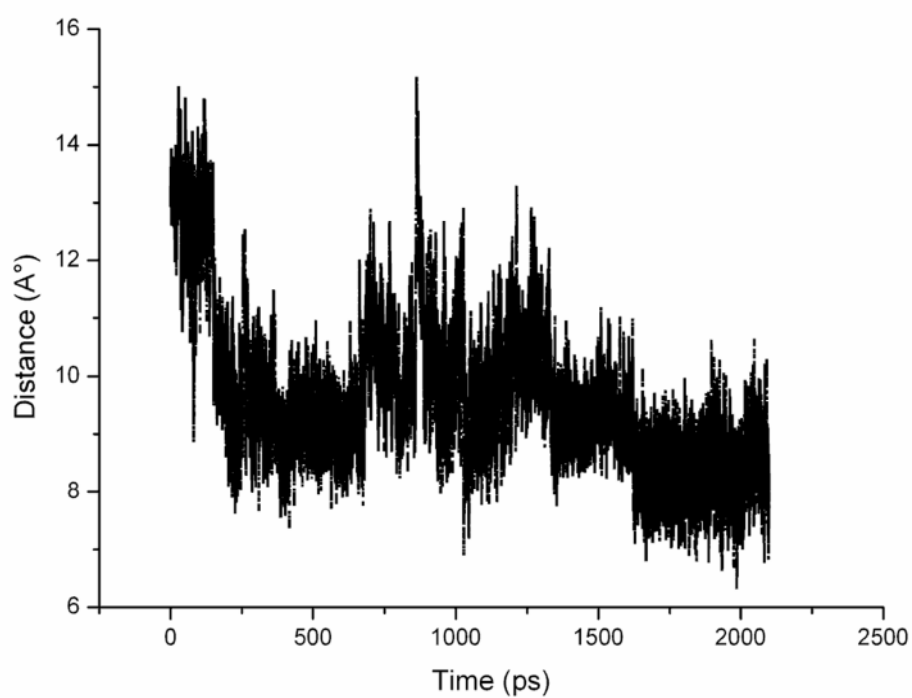


Figure 4.54 : Variation de la distance entre les deux atomes 4 et 16 en fonction du temps.

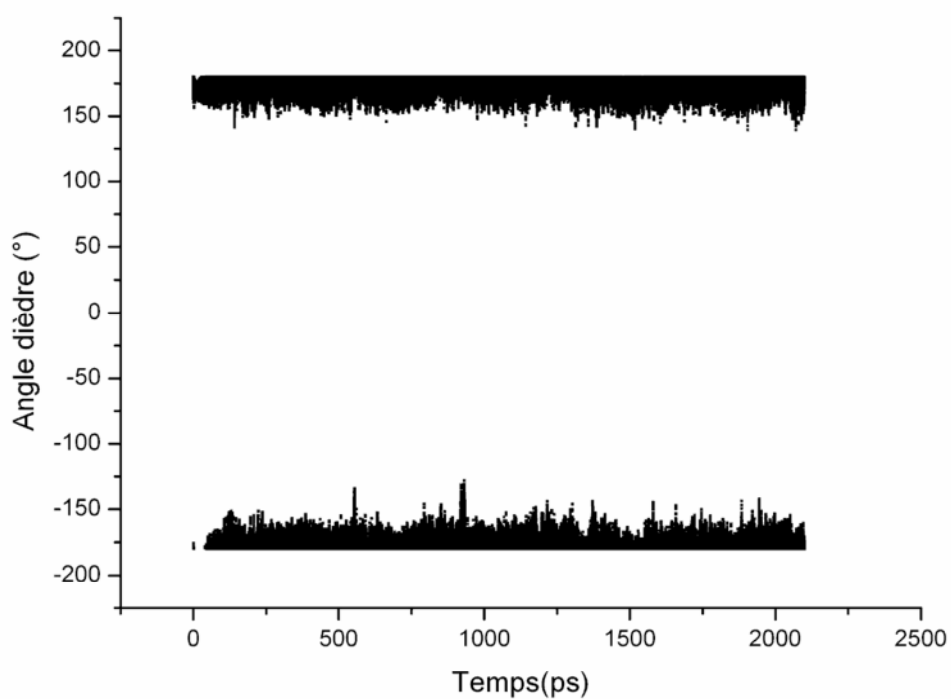


Figure 4.55 : Variation de l'angle dièdre C129-C130-C121-C120 en fonction du temps.

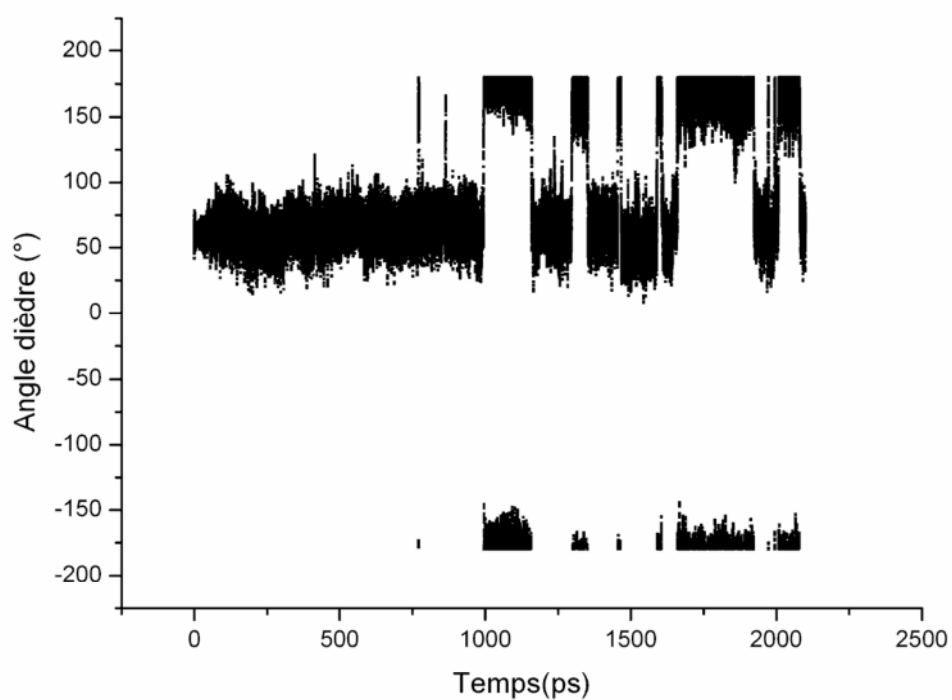


Figure 4.56 : Variation de l'angle dièdre C16-C129-C130-C121 en fonction du temps.

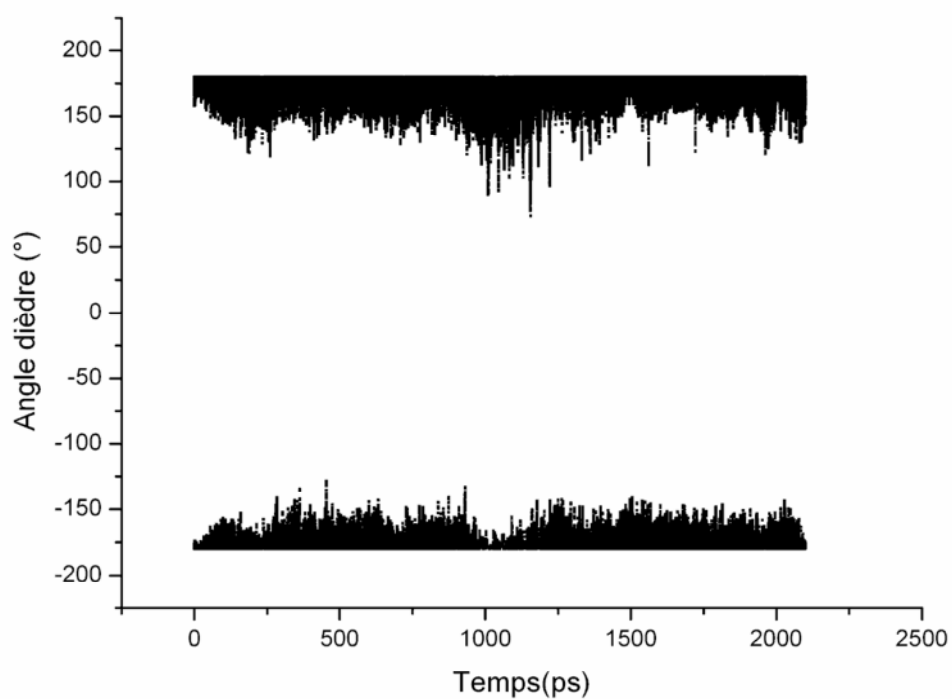


Figure 4.57 : Variation de l'angle dièdre C4-C48-C49-C58 en fonction du temps.

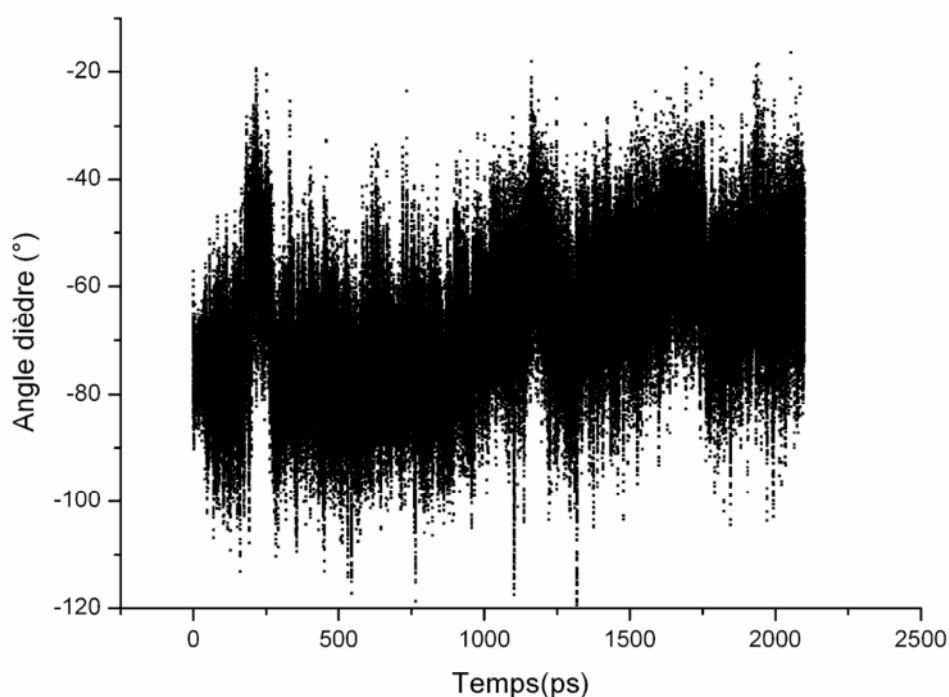


Figure 4.58 : Variation de l'angle dièdre C48-C49-C58-C57 en fonction du temps.

4.6.2.3 Chaînes de dix monomères réticulées par HDDA :

Le but reste le même dans cette section que celui de la section précédente, sauf que nous avons cette fois-ci utilisé le HDDA comme agent réticulant.

La molécule de HDDA est dans la partie droite de la figure 21. Elle trouve des points de réticulation sur les atomes 4 et 30. Cette molécule apportera une gêne au mouvement de la chaîne à cause de la réticulation. Cependant, sa taille est plus petite que la molécule de TPGDA, environ cinq atomes lourds entre les deux groupes acrylique qui composent les deux molécules.

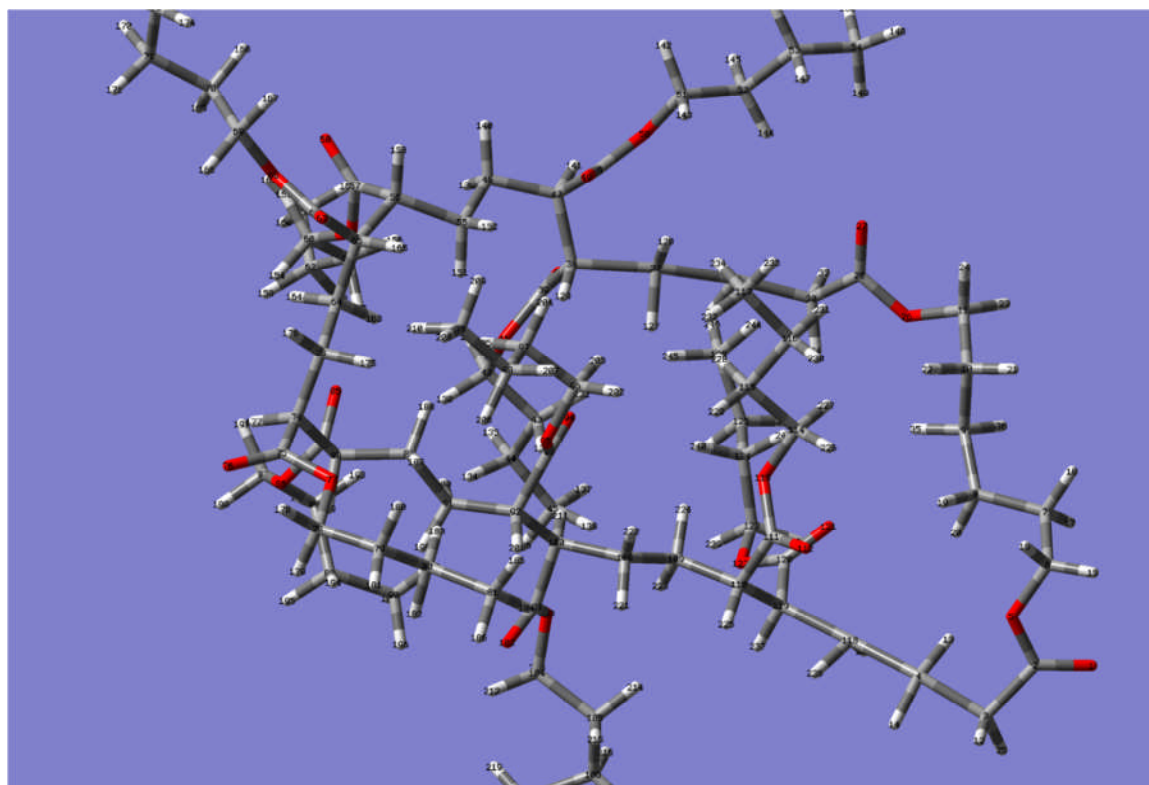


Figure 4.59 : Chaîne de dix monomères de butyle acrylate réticulée par le HDDA, figure après l'optimisation par la mécanique moléculaire.

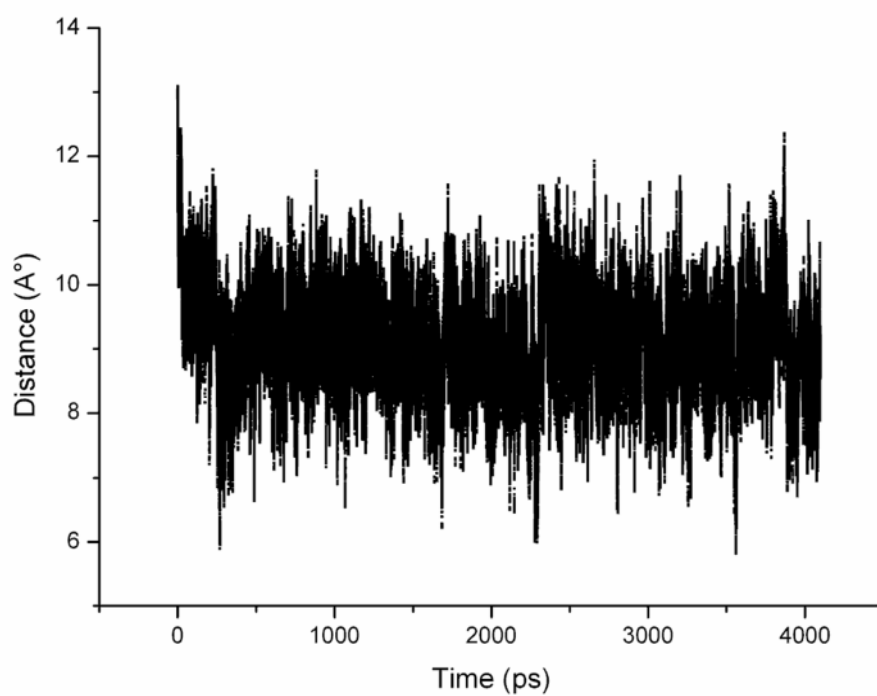


Figure 4.60 : Variation de la distance entre les deux atomes 39 et 120 en fonction du temps.

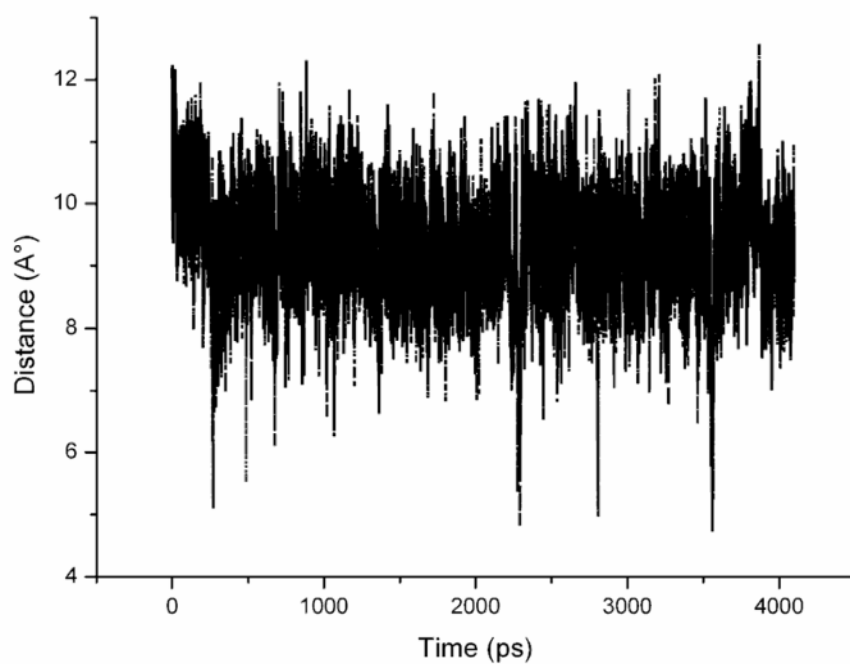


Figure 4.61 : Variation de la distance entre les deux atomes 4 et 30 en fonction du temps.

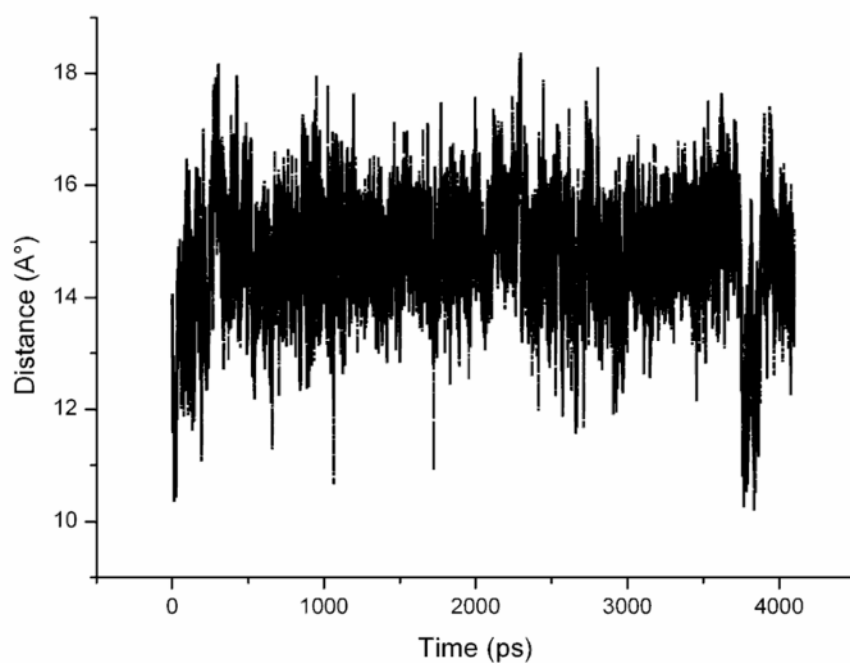


Figure 4.62 : Variation de la distance entre les deux atomes 9 et 76 en fonction du temps.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

D'après les figures 4.61 et 4.62, on remarque que le comportement des distances qui représentent les diagonales de la chaîne est presque le même. Il se voit clairement qu'une augmentation ou une diminution dans l'une engendre le même comportement dans l'autre. La valeur moyenne que prennent ces distances est de 9 à 9.5 Å°.

La distance bout à bout, représentée dans la figure 4.62, prend une valeur moyenne de 15 Å°. Cependant, on peut facilement remarquer une chute de 2 Å° au environ de 3750 ps. Cette chute est accompagnée par une sensible augmentation de la valeur des deux diagonales, environ 1 Å°.

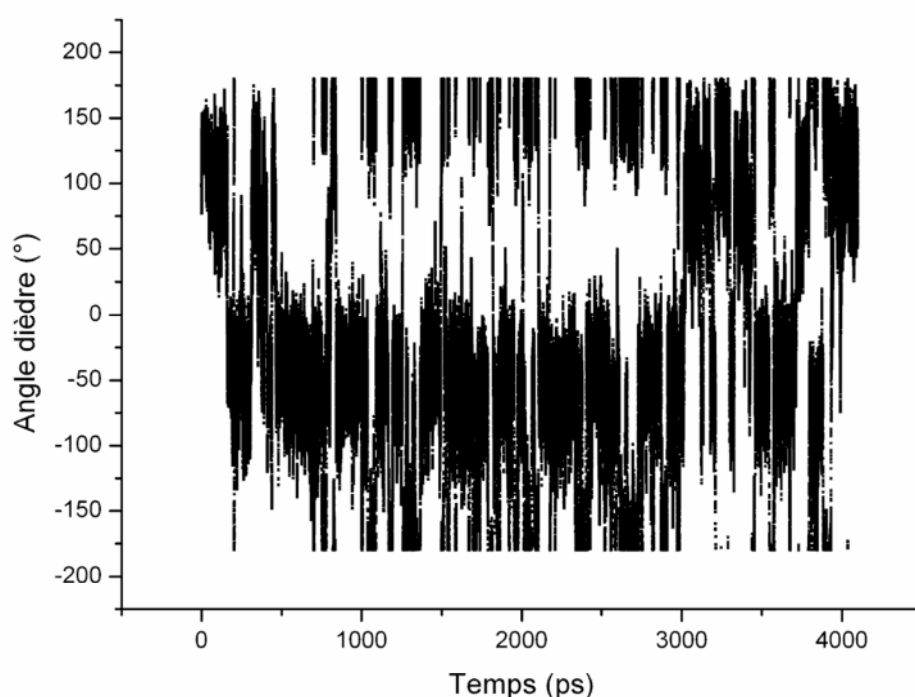


Figure 4.63 : Variation de l'angle dièdre C120-C121-C122-C124 en fonction du temps.

L'angle dièdre C39-C40-C49-C48 prend une valeur entre 180, 150 et -180 et -150 °. Une forme plane ou presque plane. Cependant les autres angles dièdres prennent des valeurs qui varient entre 180 et -180 °. Un comportement non observé dans le cas du TPGDA.

4.6.2.4 Chaînes composées de trente monomères :

Dans ce paragraphe, on essaiera d'analyser le comportement des chaînes composées de trente monomères de butyle acrylate. On se contentera seulement à l'étude des distances caractéristiques telles que les diagonales et la distance bout à bout.

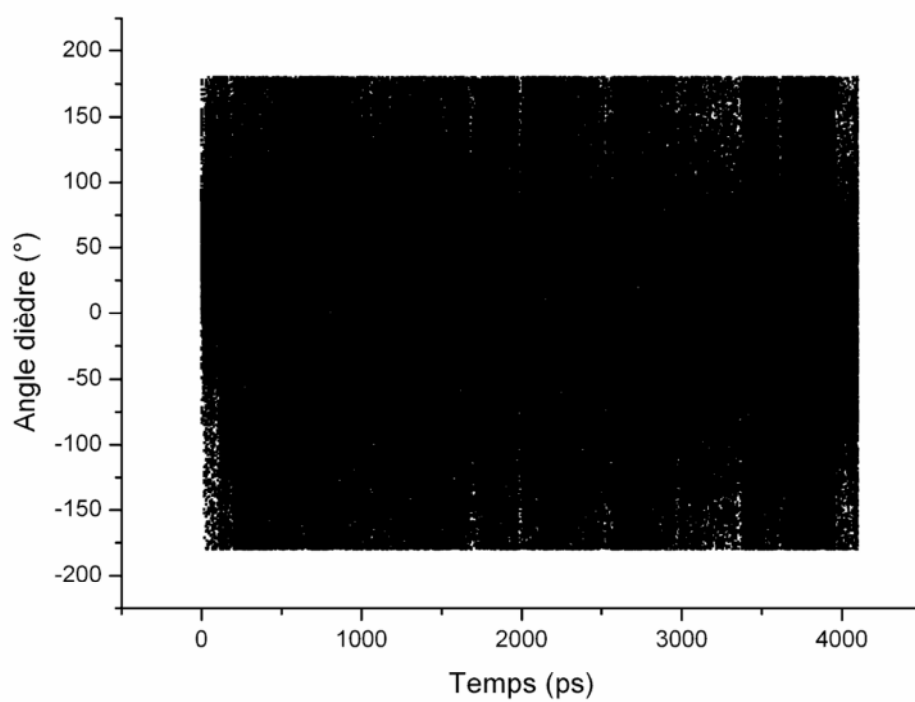


Figure 4.64 : Variation de l'angle dièdre C120-C3-C4-C2 en fonction du temps.

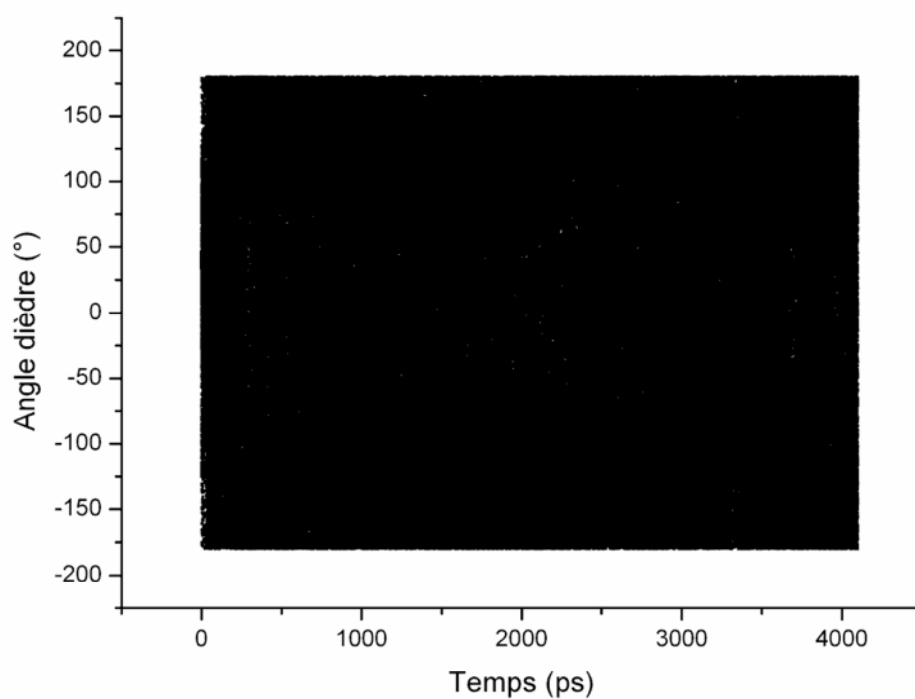


Figure 4.65 : Variation de l'angle dièdre C39-C30-C31-C29 en fonction du temps.

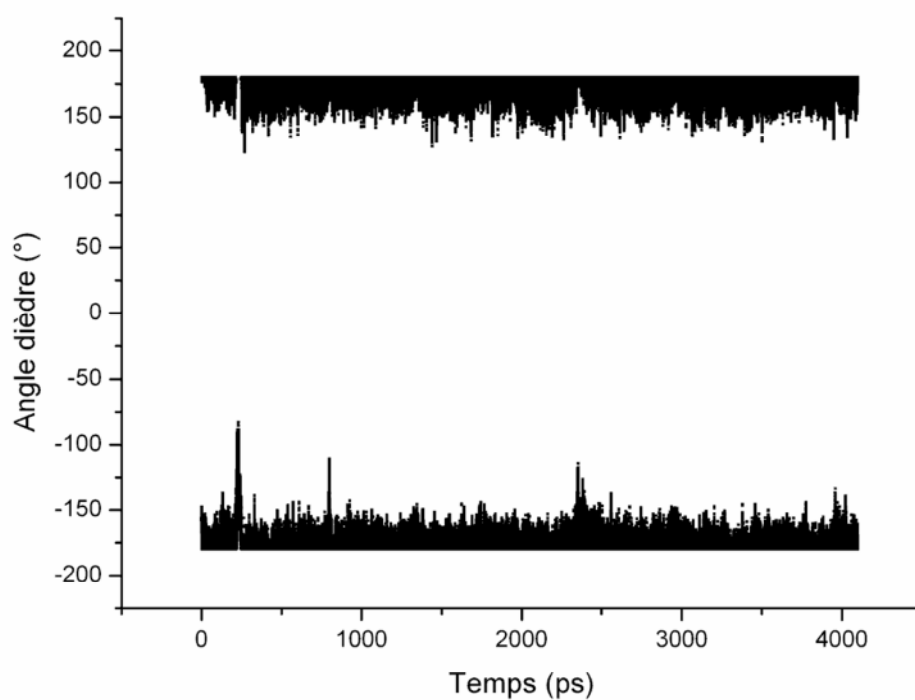


Figure 4.66 : Variation de l'angle dièdre C39-C40-C49-C48 en fonction du temps.

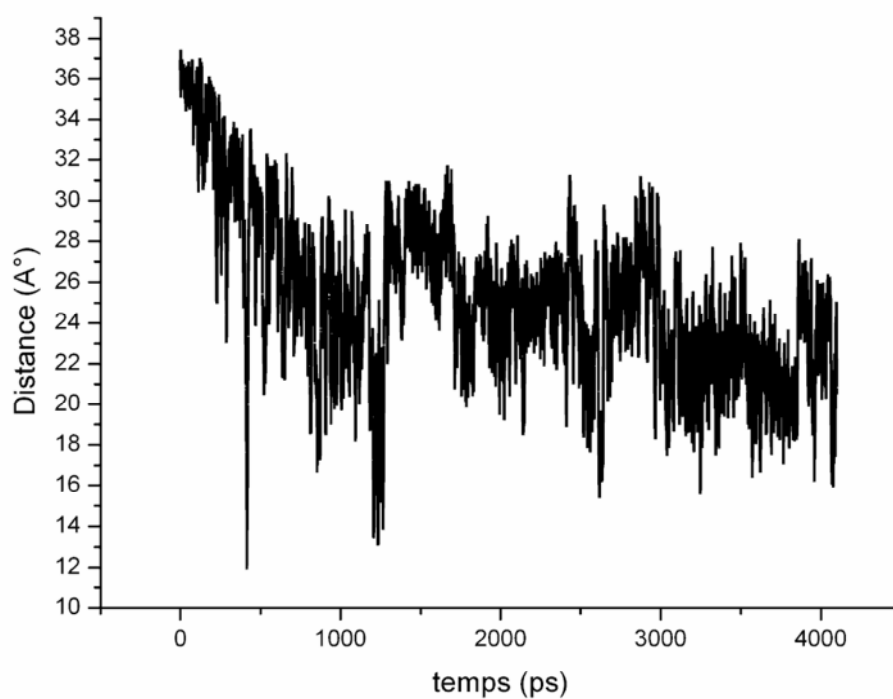


Figure 4.67 : Variation de la distance entre les deux atomes 249 et 422 en fonction du temps.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

D'après la figure 4.67, la distance entre les atomes 249 et 422 prend des valeurs entre 30 et 22 Å. Elle peut toutefois atteindre des valeurs plus faibles jusqu'à 12 Å. Les distances sans trois fois plus grandes dans le cas des chaînes de trente monomères que celle obtenues pour les chaînes composées de dix monomères (voir figure 4.42 et 4.43). La même remarque peut être établie pour la distance entre les atomes 82 et 258. Cependant, la valeur maximale qu'elle peut prendre est 27.5 Å. La distance bout à bout représentée dans la figure 4.69 prend des valeurs entre 7 et 25 Å dans l'intervalle 250 et 1750 ps. Pour le reste du temps de simulation elle prend des valeurs moyennes de l'ordre de 10 Å.

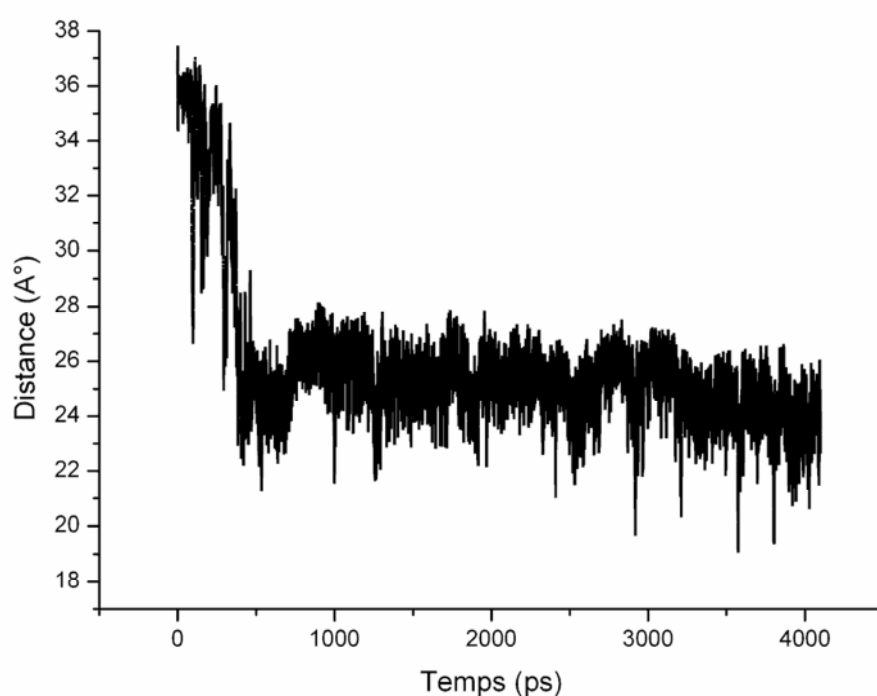


Figure 4.68 : Variation de la distance entre les deux atomes 82 et 258 en fonction du temps.

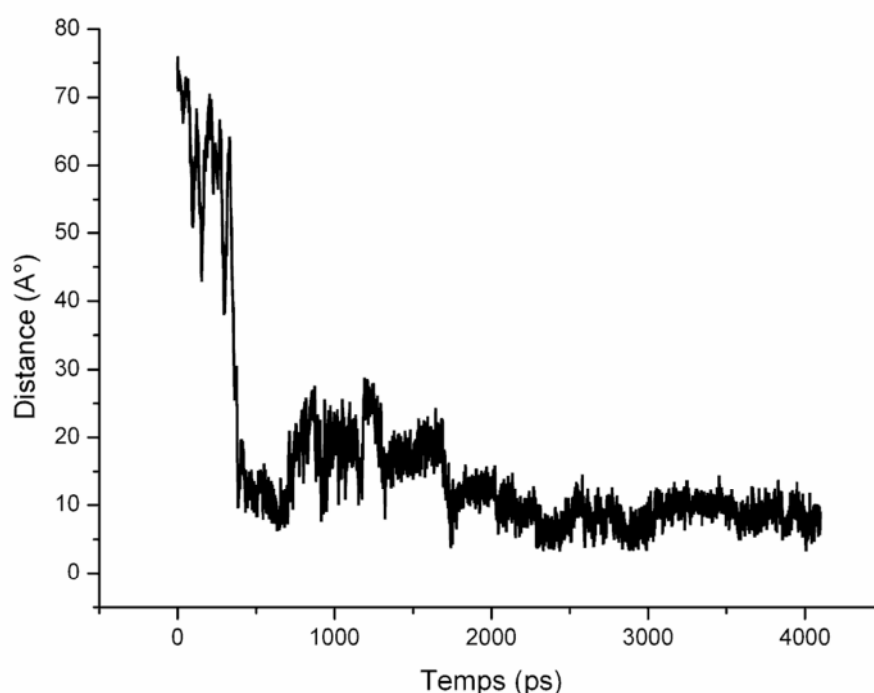


Figure 4.69 : Variation de la distance entre les deux atomes 82 et 422 en fonction du temps.

Il se voit clairement dans les figures 4.44 et 4.69 que la distance bout à bout prend presque les mêmes valeurs pour les deux types de chaînes libres étudiées.

4.6.2.5 Chaînes de trente monomères réticulées par TPGDA :

On remarque sur les figures 4.70 et 4.71 que les courbes se comportent de trois intervalles. Le premier intervalle est entre 500 et 1750 ps. La distance prend une valeur moyenne de 11 Å (figure 4.70) puis augmente légèrement dans le deuxième intervalle situé entre 1750 et 3100 ps en prenant ainsi des valeurs entre 12 et 13 Å. Enfin, elle chute vers 8 Å dans le reste du temps de l'expérience. Le même comportement est observé pour la deuxième diagonale sauf que celle-ci prend des valeurs plus élevées d'environ 2 Å que la première.

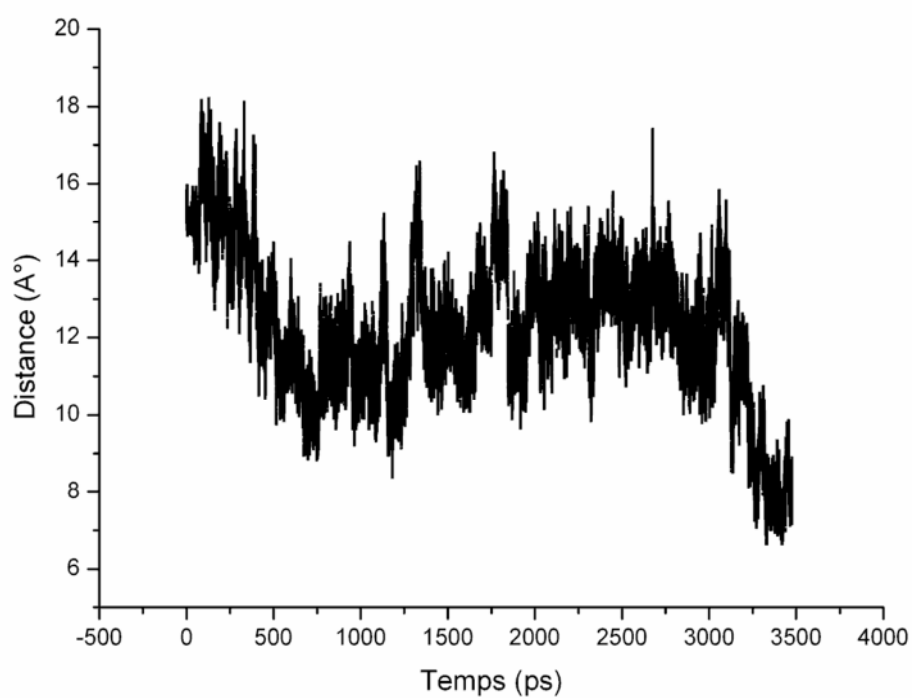


Figure 4.70 : Variation de la distance entre les deux atomes 4 et 258 en fonction du temps.

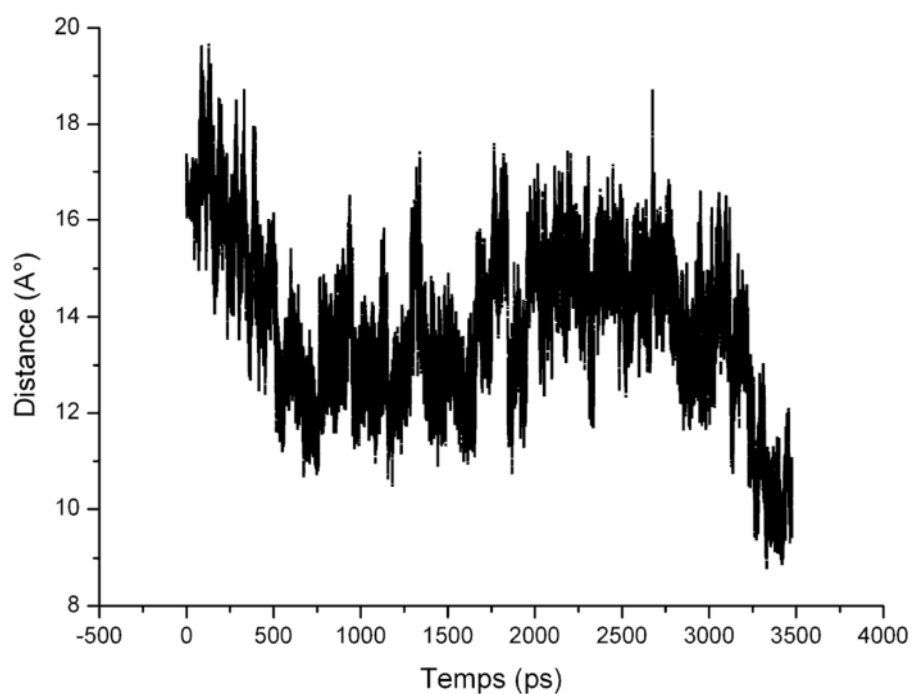


Figure 4.71 : Variation de la distance entre les deux atomes 16 et 268 en fonction du temps.

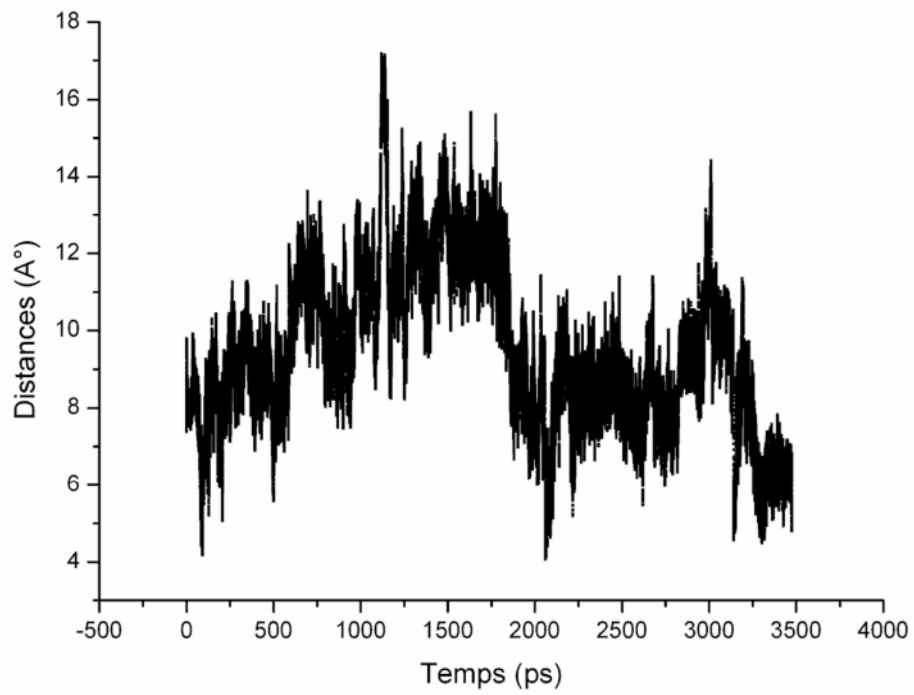


Figure 4.72 : Variation de la distance entre les deux atomes 4 et 16 en fonction du temps.

Bibliographie:

- [1] C.J. Cramer, "Essentials of Computational Chemistry", Wiley, England, 2004
- [2] W.vKoch, M.C. Holthausen, "Achemist's guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [3] N.C. Handy, A.J. Cohen, "Left-right correlation energy", Mol. Phys., Vol. 99, No. 5, 2001, pp. 403-412.
- [4] W.M. Hoe, A.J. Cohen, N.C. Handy," Assessment of a new local exchange functional OPTX", Chem. Phys. Lett., Vol. 341, No. 3, 2001, pp. 319-328.
- [5] A. Viridi, V.P. Gupta, A. Sharma," Ab initio studies on conformation, vibrational and electronic spectra of methyl methacrylate", J. Mol. Struct. (Theochem), Vol. 634, No. 5, 2003, pp. 53-65.
- [6] T. Tsuji, H. Ito, H. Takeuchi, S. Konaka," Molecular structure and conformation of methyl methacrylate determined by gas electron diffraction", J. Mol. Struct., Vol. 475, No. 1, 1999, pp. 55-63.
- [7] B.L. Baker, M.K. Orgill, N.L. Owen, E.H. Stephenson, G.A. Williams, J.N. Macdonald, J.E. Boggs," The molecular conformation of methyl methacrylate - an infrared and ab initio study", J. Mol. Struct., Vol. 356, No. 2, 1995, pp. 95-104.
- [8] J. Lapić, A. Višnjevac, M. Cetina, S. Djaković, V. Vrček, V. Rapić, "Experimental and DFT study of cyclodehydration and acetylation of ferrocenyl diols", J. Mol. Struct., Vol. 1019, No. 2, 2012, pp. 7-15,
- [9] E. Gornicka, J. E. Rode, E. D. Raczynska, B. Dasiewicz, J. Dz. Dobrowolski," Experimental (FT-IR and Raman) and theoretical (DFT) studies on the vibrational dynamics in cytosine" Vib. Spectrosc. Vol. 36, No. 1, 2004, pp. 105-115.
- [10] T. Egawa, S. Maekawa, H. Fujiwara, H. Takeuchi, S. Konaka," Molecular structure and conformation of methyl acrylate. A gas electron diffraction study augmented by ab initio calculation and rotational constants », J. Mol. Struct., Vol. 352, No. 1, 1995, pp. 193-201.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

- [11] P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J.E. Boggs, " Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants, and dipole moment derivatives "J. Am. Chem. Soc., Vol. 101, No. 10, 1979, pp. 2550-2560.
- [12] J. Baker, A.A. Jarzecki, P. Pulay, "Direct scaling of primitive valence force constants: An alternative approach to scaled quantum mechanical force fields" J. Phys. Chem. A , Vol. 102, No. 8, 1998, pp.1412-1424.
- [13] Y. Tantirungrotechai, K. Phanasant, S. Roddecha, P. Surawatanawong, V. Sutthikhum, J. Limtrakul, "Scaling factors for vibrational frequencies and zero-point vibrational energies of some recently developed exchange-correlation functionals" J. Mol. Struct. : THEO., Vol. 760, No. 1-3, 2006, pp. 189-192.
- [14] A.D. Becke," Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals" J. Chem. Phys., Vol.107, No. 20, 1997, pp. 8554-8560.
- [15] P.J. Wilson, T. J. Bradley, D.J. Tozer," Hybrid exchange-correlation functional determined from thermochemical data and ab initio potentials", J. Chem. Phys., Vol. 115, No. 20, 2001, pp. 9233-9242.
- [16] H.L. Schmider, A.D. Becke," Optimized density functionals from the extended G2 test set "J. Chem. Phys., Vol. 108, No. 23, 1998, pp. 9624-9631.
- [17] P.M.W. Gill," A new gradient-corrected exchange functional", Mo. Phys., Vol. 89, No.2, 1996, pp. 433-445.
- [18] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, N.C. Handy," Development and assessment of new exchange-correlation functionals", J. Chem. Phys. Vol. 109, No.15, 1998, pp. 6264-6271.
- [19] T.V. Voorhis, G.E. Scuseria," A novel form for the exchange-correlation energy functional" , J. Chem. Phys., Vol. 109, No.2, 1998, pp. 400-410.
- [20] 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.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

- 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 03, Revision B.01. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [21] J. Jaramillo, G. E. Scuseria, "Performance of a kinetic energy density-dependent functional (VSXC) for predicting vibrational frequencies" *Chem. Phys. Letters* Vol. 3, No.12, 1999, pp. 269–276. DOI : 10.1016/S0009-2614(99)01017-9
- [22] G. Jovanovski, A. Cahil, O. Grupce, L. Pejov, "Vibrational analysis of thiosaccharin and thiosaccharinate anion A gradient-corrected density functional and experimental study." *J. Mol. struc.* Vol.784, 2006, pp.7-17. DOI :10.1016/j.molstruc.2005.04.019
- [23] H. Raissi, A. Nowroozi, M. Roozbeh, F. Farzad, "Molecular structure and vibrational assignment of (trifluoroacetyl) acetone: A density functional study" *J. Mol. Struc.* Vol.787, 2005, pp. 148-162.
- [24] W. Kohn, L.J. sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects" *Phys. Rev.*, Vol. 140, No. 4A, 1965, pp. A1133-A1138.
- [25] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules" *J. Chem. Phys.*, Vol.56, No.5, 1972, pp. 2257-2261.
- [26] P.C. Hariharan, J.A. Pople, "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies" *Theor. Chim. Acta.*, Vol.28, No.3, 1973, pp.213-222.
- [27] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions", *J. Chem. Phys.*, Vol. 72, No.1, 1980, pp. 650-654.
- [28] T.H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen", *J. Chem. Phys.*, Vol. 90, No. 2, 1989, pp. 1007-1023.
- [29] M. Salkind, E.H. Riddle, R. W. Keefer, *Ind. and Ing. Chem.* 51(1959) 1328-1334.
- [30] K.S. Anseth, S.M. Newman, C.N. Bowman, "Polymeric dental composites: properties and reaction behavior of multimethacrylate dental restorations", *Adv. Polym. Sci.* Vol. 122, 1995, pp. 177-217 [31] J.G. Kloosterboer, *Adv. Polym. Sci.* 84 (1988) 1-61.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

- [31] T. Š. Ljubič, D. Pahovnik, M. Žigon, E. Žagar, "Separation of Poly(styrene-block-t-butyl methacrylate) Copolymers by Various Liquid Chromatography Techniques" *The Scientific World Journal*, Volume 2012 (2012), Article ID 932609, 9 pages.
- [32] K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler, "Macromolecular Engineering", Wiley-VCH, Weinheim, Vol.1, 2007, pp.1-6.
- [33] M. Ogill, B. L. Baker, N. L. Owen, *Spectrochim. Acta Part A* 55 (1999) 1021-1024.
- [34] *Chemical Technology, Reaches into the market*, *Ind. and Ing. Chem.* 56 (1964) 62-110.
- [35] E. Takács, K. Dajka, L. Wojnárovits, *Rad. Phy. and Chem.* 63 (2002) 41-44.
- [36] H. Yu, J. Peng, M. Zhai, J. Li, G. Wei, J. Qiao, *Rad. Phy. and Chem.* 76 (2007) 1736-1740.
- [37] P.F. Cañamero, J. Luis de la Fuente, M. Fernández-García, *Europ. Polym. J.* 45 (2009) 2665-2673.
- [38] D. Mathew, C.P. Reghunadhan Nair, K.N. Ninan, *Europ. Polym. J.* 36 (2000) 1195-1208.
- [39] S. Mitra, S. Chattopadhyay, S. Sabharwal, A.K. Bhowmick, *Rad. Phy. and Chem.* 79 (2010) 289-296.
- [40] P. Cañamero-Martínez, M. Fernández-García, J. Luis de la Fuente, *Reac. & Funct. Polym.* 70 (2010) 761-766.
- [41] F. Chu, T. McKenna, S. Lu, *Europ. Polym. J.* 33 (1997) 837-840.
- [42] M.C. Douskey, M.S. Gebhard, A.V. McCormick, B.C. Lange, D.W. Whitman, M.R. Schure, K. Beshah, *Prog. In Org. Coat.* 45 (2002) 145-157.
- [43] R.J. Day, P.A. Lovell, A.A. Wazzan, *Compo. Sci. and Tech.* 61 (2001) 41-56.
- [44] K. Bolton, D.G. Lister, J. Sheridan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 70 (1974) 113-125.
- [45] S. W. Charles, F.C. Cullen, N.L. Owen, G.A. Williams, *J. Mol. Struct.* 157 (1987) 17-25.
- [46] K. Bolton, N. L. Owen, J. Sheridan, *Nature* 218 (1968) 266-267.
- [47] G. Williams, N.L. Owen, J. Sheridan, *J. Chem. Soc. Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 922-949.
- [48] V. Santhanan, S. Sing, J. Sobhanadri, *Tetrahedron* 39 (1983) 4183-4187.
- [49] K. Fan, J.E. Boggs, *J. Mol. Struct.* 157 (1987) 31-41.
- [50] P. Carmona, J. Moreno, *J. Mol. Struct.* 82 (1982) 177-185.
- [51] R.J. Loncharich, T.R. Schwartz, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 14-21.
- [52] M. Dulce G. Faria, J.J.C. Teixeira-Dias, R. Fausto, *Vib. Spectrosc.* 2 (1991) 43-60.
- [53] J.J.C. Teixeira-Dias, R. Fausto, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 282 (1993) 123-129.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

- [54] A.J. Bowles, W.O. George, D.B. Cunliffe-jones,” Conformations of some $\alpha\beta$ -unsaturated carbonyl compounds. Part II. Infrared and Raman spectra of methyl and ethyl acrylates and transcrotonates », *J. Chem. Soc. B*, 1970, pp. 1070-1075.
- [55] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
- [56] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr,” Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density », *Phy. Rev. B*, Vol. 37, No. 2, 1988, pp. 785-789.
- [57] H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, H. Matsura,” A new approach to vibrational analysis of large molecules by density functional theory: Wavenumber-linear scaling method », *J. Phys. Chem. A*, Vol. 106, No. 14, 2002, pp. 3580-3586,
- [58] H. Yoshida, A. Ehara, H. Matsuura,” Density functional vibrational analysis using wavenumber-linear scale factors », *Chem.Phys. Lett.*, Vol. 325, No. 4, 2000, pp. 477-483,
- [59] J.M.L. Martin, C. Van Alsenoy, GAR2PED, a program to obtain a Potential Energy Distribution from a Gaussian archive record, University of Antwerp, 2009.
- [60] S. Mishra, D. Chaturvedi, N. Kumar, P. Tandon, H.W. Siesler, *Chem. and Phys. of Lip.* 163 (2010) 207-217.
- [61] W.O. George, D.V. Hassid, W.F. Maddams,” Conformations of some $\alpha\beta$ -unsaturated carbonyl compounds. Part III. Infrared solution spectra of methyl, [2H3]methyl, ethyl, and [2H5]ethyl acrylates and trans-crotonates », *J. Chem. Soc. Perkin 2.*, 1972, pp. 400-404.
- [62] W.O. George, D.V. Hassid, W.F. Maddams, *J. Chem. Soc. Perkin 2.* (1972) 1029-1032.
- [63] M. Morssli, G. Cassanas, L. Bardet, *Spectrochim. Acta. A* 47 (1991) 529-541.
- [64] R.M. Moravie, J. Corset, *J. Mol. Struct.* 24 (1975) 91-108.
- [65] M. Dulce G. Faria, J.J.C. Teixeira-Dias, R. Fausto, *Vib. Spectrosc.* 2 (1991) 107-123.
- [66] J.G. Kloosterboer,” Network formation by chain crosslinking photopolymerization and its application in electronics”, *Adv. Polym. Sci.* Vol. 84, 1988, pp. 1-61.
- [67] M. Salkind ,“Reaches into the market”, *Ind. and Eng. Chem.*, Vol. 56, 1964, pp. 62-110.
- [68] M. Larkowska, M. Wuebbenhorst, S. Kucharski, “Spirooxazine Photoisomerization and Relaxation in Polymer Matrices”, *International Journal of Polymer Science*, Volume 2011 (2011), Article ID 627195, 6 pages.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

- [69] T. L. Ling, M. Ahmad, L. Y. Heng “An Amperometric Biosensor Based on Alanine Dehydrogenase for the Determination of Low Level of Ammonium Ion in Water”, *Journal of Sensors*, Volume 2011 (2011), Article ID 980709, 10 pages.
- [70] G. Liu, G. Yan, W. Zou, Z. Li “Investigation of Complexation of Linear Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) with Poly(methacrylic acid-co-methyl methacrylate) Gel, *E-Journal of Chemistry* Volume 8 (2011), S1, Pages S481-S487
- [71] O. Belaidi, T. Bouchaour, U. Maschke, “ Structural preferences and vibrational analysis of 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one: A computational and infrared spectroscopic research.”, *Journal of Structures*, Vol.2013, pp.1-9, 2013.
- [72] R. Vadamar, P. Mani, R. Balakrishnan, V. Arumugam ”Evaluation of Excess Free Volume and Internal Pressure in Binary Mixtures of Methyl Methacrylate(MMA) with Alcohols”, *E-Journal of Chemistry*, Volume 6 (2009), Issue 1, Pages 261-269.
- [73] F. Samsuri, J. S. Mitchell, M. M. Alkaisi, J. J. Evans, “Formation of Nanoscale Bioimprints of Muscle Cells Using UV-Cured Spin-Coated Polymers”, *Journal of Nanotechnology*, Volume 2009 (2009), Article ID 593410, 6 pages.
- [74] V. Santhanam, S. Singh, J. Sobhanadri, » Conformational analysis of some acrylates using dipole moment calculations by CNDO/force method », *Tetrahedron*, Vol. 39, N° 24, pp. 4183–4187, 1983.
- [75] M.L.M. Rocco, M.C.A. Lopes, C.A. Lucas, E. Hollauer, E.E. Monteiro, G.G.B. de Souza, »Excitation of the methyl methacrylate molecule in the VUV range by angle-resolved EELS » *Chem. Phys.* Vol. 223, Issue 1, pp. 15–21, 1997.
- [76] E. Hollauer, M.L.M. Rocco, M.C.A. Lopes, G.G.B. de souza, "An ab initio study of the valence excitation of methyl methacrylate as observed by EELS", *J ELEC SPEC*, Vol.104(1-3), pp. 31-39, 1999.
- [77] M. H. Jamroz, M. E. Jamroz, J. E. Rode, E. Bednarek, J.Cz. Dobrowolski “Interpretation of vibrational and NMR spectra of allyl acrylate: An evidence for several conformers” Vol.50, pp.231-244, 2009.
- [78] O. Belaidi, T. Bouchaour, U. Maschke, “ Molecular structure and vibrational spectra of 2-Ethylhexyl acrylate by density functional theory calculations”, *Organic Chemistry International*, Vol.2013, pp.1-14, 2013.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

- [79] Norman S. Allen, *J. Photochem. Photobiol.*, A 100 (1996) 101-107.
- [80] J.P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring*, Hanser Publishers, Munich, 1995.
- [81] Bernhard Seidl, Robert Liska, Gottfried Grabner, *J. Photochem. Photobiol.*, A 180 (2006) 109–117.
- [82] H. Kaczmarek, I. Vukovic-Kwiatkowska, *eXPRESS Polym. Lett.* Vol.6, No.1 (2012) 78–94.
- [83] L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, P. Lebaudy, *Polym.* 40 (1999) 1403–1409.
- [84] F. Burel, L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, J-M. Saiter, *Thermochim. Acta* 326 (1999) 133-141.
- [85] G.A. Sim, J.M. Robertson, T.H. Goodwin, *Acta Cryst.* 8 (1955) 157-164.
- [86] F.J. Strieter, D.H. Templeton, *Acta Cryst.* 15 (1962) 1240-1244.
- [87] P.S. Binil, Y. Sheena mary, Hema Tresa Varghese, C. Yohannan Panicker, M.R. Anoop, T.K. Manujkumar, *Spectrochim. Acta, Part A* 94 (2012) 101-109.
- [88] V.K. Rastogi, M.A. Palafox, R.P Tanwar, L. Mittal, *Spectrochim. Acta, Part A* 58 (2002) 1987-2004.
- [89] M. Silverstein, G.C. Basseler, C. Morill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1981.
- [90] P. Koczon, J.Cz. Dobrowolski, W. Lewandowski, A.P. Mazurek, *J. Mol. Struct.* 655 (2003) 89-95.
- [91] M. Karabacak, Z. Cinar, M. Kurt, S. Sudha, N. Sundaraganesan, *Spectrochim. Acta, Part A* 85 (2012) 179-189.
- [92] P.B. Nagabalasubramanian, Mehmet Karabacak, S. Periandy, *Spectrochim. Acta, Part A* 82 (2011) 169-180.
- [93] N.B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York and London, 1964.

Chapitre 4 : Résultats et discussion

- [94] L. J. Bellamy, the Infrared spectra of Complex Molecules, Chapman and Hall, 1980.
- [95] G. Varsanyi, Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives, vols. 1-2 , Adam Hilger, 1974.
- [96] D.L. Vein, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, the Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Academic Press, San Diego, 1991.
- [97] V. Krishnakumar, R. Mathammal, S. Muthunatesan, Spectrochim. Acta, Part A 70 (2008) 210-216.
- [98] N. Subramanian, N. Sundaraganesan, O. Dereli, E. Turkkan, Spectrochim. Acta, Part A 83 (2011) 165-174.
- [99] D.L. Vein, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, the Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Academic Press, San Diego, 1991.
- [100] O. Dereli, Y. Erdogdu, M.T. Gulluogu, E. Turkkan, A. Ozmen, N. Sundaraganesan, J. Mol. Struct. 1012 (2012) 168-176.
- [101] P. Chinna Babu, N. Sundaraganesan, O. Dereli, E. Turkkan, Spectrochim. Acta, Part A 79 (2011) 562-569.
- [102] S. Kalaichelvan, N. Sundaraganesan, O. Dereli, U. saying, Spectrochim. Acta, Part A 85 (2012) 198-209.

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'étude conformationnelle de ce type de molécule, à base à la fois d'ester et de vinyle, est très complexe. La prédiction de la structure la plus stable est très difficile. Ce qui nous conduit toujours à des conclusions plus au moins superficielles qui resteront sujet de discussions. L'obtention de plusieurs conformations pour une même molécule engendrera une étude plus complexe sur le plan macromoléculaire d'où la nécessité de méthodes plus sophistiquées.

Les conformations s-cis sont les plus stables pour les composés acryliques et les conformations s-trans représentent la forme la plus stable pour les méthacrylates. Cependant, ces deux structures sont très influencées par la chaîne hydrocarbonée reliée au groupement acrylique ou méthacrylique. Il faut noter qu'on a décelé des pics caractéristiques pour chaque conformation.

L'extension de l'étude vers les zones de l'infrarouge lointain qui représentent des changements reliés sensiblement au squelette de la molécule est nécessaire. Cette partie donnera sans doute des résultats plus concluants quant à la conformation des macromolécules.

Les polymères étudiés doivent être polymérisés par EB car les bandes d'absorption du darocure 1173 sont très larges ce qui brouille les petits déplacements des bandes d'absorption en infrarouge.

Les dynamiques des chaînes changent suivant leurs tailles et dépendent étroitement de leurs environnements. Il faut projeter d'effectuer des spectres RMN liquide, solide et de diffusion de neutron pour aboutir aux conformations les plus commodes dans la description de ce type de macromolécule.

Table des matières :

Introduction générale :	1
1 Généralités sur les polymères :	3
1.1 Introduction :	3
1.2 Type de polymères :	3
1.3 Distribution des masses molaires et polymolécularité :	4
1.4 Interactions moléculaires et cohésion des systèmes macromoléculaires :	5
1.4.1 Différentes interactions :	5
1.4.1.1 Interactions de Van der Waals :	5
1.4.1.2 Liaisons hydrogène :	6
1.4.1.3 Interactions de type ionique :	6
1.4.2 Relation entre interactions et cohésion :	7
1.5 Les polymères thermoplastiques et thermodurcissables :	7
1.6 Les polymères semicristallins :	10
1.7 Configuration et conformation moléculaires :	10
1.8 Méthodes de caractérisations des polymères :	15
1.9 Propriétés des polymères acryliques et méthacryliques et leurs applications :	15
1.9.1 Feuille de moulage :	16
1.9.2 Poudres de moulage :	17
1.9.3 Polymères en émulsion :	17
1.9.4 Polymères en solution :	18
Bibliographie :	20
2. Méthodes d'exploration des conformations macromoléculaires :	28
2.1 La cristallographie par rayons X (RX) :	28
2.2 La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) :	30
2.4 La spectroscopie de fluorescence à résolution temporelle :	34
2.5 La spectroscopie infra-rouge en réflexion totale atténuée (IR-ATR) :	34
2.6 Le dichroïsme circulaire (DC) :	36
2.7 Les méthodes microscopiques :	37
2.7.1 La cryo-microscopie électroniques :	37
2.7.2 La microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique :	37
2.8 La modélisation moléculaire :	38
Bibliographie:	39

3 Méthodes de simulation ab initio et DFT :.....	47
3.1 Introduction :.....	47
3.2 L'équation de Schrödinger :.....	47
3.3 L'approximation de Born-Oppenheimer :.....	49
3.4 Approximation orbitalaire :.....	50
3.5 Fonctions de base :.....	52
3.5.1 Bases minimales :.....	54
3.5.2 bases étendues :.....	54
3.5.3 Les fonctions de polarisations et de diffusion :.....	54
3.6 Le théorème variationnel :.....	55
3.7 Théorie de Hartree-Fock :.....	56
3.7.1 Les équations de Hartree-Fock :.....	56
3.7.2 Les équations de Roothaan-Hall :.....	57
3.7.3 Les méthodes RHF et UHF :.....	58
3.8 Corrélations électroniques :.....	59
3.8.1 Interaction de configuration :.....	60
3.8.2 Théorie de Møller-Plesset des perturbations :.....	61
3.9 Théorie de la fonctionnelle de la densité :.....	63
3.9.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn :.....	63
3.9.2 Le théorème de Kohn-Sham :.....	64
3.9.3 Fonctionnel d'échange et de Corrélation :.....	66
3.10 Les méthodes semi-empiriques :.....	68
3.11 Les données thermochimiques :.....	68
Bibliographie:.....	71
4. Résultats théoriques et expérimentaux :.....	74
4.1. Effet des fonctionnelles sur la reproduction des spectres infra-rouges :.....	74
4.1.1. Introduction :.....	74
4.1.2 Expérimental :.....	75
4.1.3 Partie calculs :.....	75
4.1.4 Résultats et discussion :.....	77
4.1.4.1 Mauvaise reproductibilité des spectres :.....	79
4.1.4.2 Reproduction acceptable des spectres :.....	82
4.1.4.3 Bonnes reproductions des spectres :.....	85

4.1.5 Conclusion de la première partie :	88
4.2.1 Etude vibrationnelle de l'acrylate de butyle :	89
4.2.2 Partie expérimentale :	89
4.2.3 Partie computationnelle :	90
4.2.4 Analyse conformationnelle :	91
4.2.5 Optimisations des géométries :	91
4.2.6 Analyse vibrationnelle :	99
4.2.6.1 Les vibrations d'élongations du CH (3200-2800 cm^{-1} , Figure 4.21) :	105
4.2.6.2 Les vibrations d'élongation du C=O et du C=C (1800-1600 cm^{-1} , Figure 4.22) :	106
4.2.6.3 Les vibrations de déformations des CH(1500-1200 cm^{-1} , Figure 4.23) :	107
4.2.6.4 The CO stretching and CH bending vibrations (1200-700 cm^{-1} , Figure 4.24): ..	108
4.2.6.5 Région de la torsion du squelette hydrocarboné:	110
4.3.1 Etude vibrationnelle du méthacrylate de butyle :	113
4.3.2 Partie expérimentale :	113
4.3.3 Partie computationnelle :	113
4.3.4 Recherche conformationnelle :	114
4.3.5 Optimisations des géométries :	114
4.3.6 Analyse vibrationnelle :	120
4.3.6.1 Les vibrations d'élongations du CH (3200-2800 cm^{-1} , Figure 4.27) :	123
4.3.6.2 Les vibrations d'élongation du C=O et du C=C et de déformation du CH (1800-1200 cm^{-1} , Figure 4.28) :	124
4.3.6.3 Les vibrations d'élongation du CO et de déformation du CH (1200-700 cm^{-1} , figure 4.29) :	126
4.3.6.4 Région de 700-370 cm^{-1} :	135
4.4.1 Etude vibrationnelle de l'acrylate 2-ethylehexyle :	136
4.4.2 Optimisations des géométries :	136
4.4.3 Analyse vibrationnelle :	141
5.4.3.1 Les vibrations d'élongations du CH (3200-2800 cm^{-1} , Figure 4.31) :	141
4.4.3.2 Les vibrations d'élongation du C=O et du C=C et de déformation du CH (1800-1200 cm^{-1} , Figure 4.32) :	142
4.4.3.3 Les vibrations d'élongation du COet déformations des CH(1500-1200 cm^{-1} ,Figure 4.33) :	144
5.4.3.4 Région de la torsion du squelette hydrocarboné:	155
4.5.1 Etude vibrationnelle du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one :	155

4.5.2 Analyse conformationnelle :.....	155
4.5.3 Structure optimisée :.....	158
5.5.4 Analyse vibrationnelle :.....	161
4.5.4.1 Vibrations du cycle Phényle :	167
4.5.4.2 Vibrations du CC :	168
4.5.4.3 Vibrations du C=O :.....	168
4.5.4.4 Vibrations du COH :	168
4.5.4.5 Vibrations du méthylène :	169
4.6.1 Dynamique moléculaire des chaînes de polymères :.....	170
4.6.2 Dynamique moléculaire des chaînes de butyle acrylate linéaires et réticulées :.....	170
4.6.2.1 Chaînes de dix monomères :	170
4.6.2.2 Chaînes de dix monomères réticulées par TPGDA :	178
4.6.2.3 Chaînes de dix monomères réticulées par HDDA :	183
4.6.2.4 Chaînes composées de trente monomères :	186
4.6.2.5 Chaînes de trente monomères réticulées par TPGDA :	190
Bibliographie:.....	193
Conclusion générale :	201

Résumé :

Dans ce travail on a étudié le comportement conformationnelle de molécule et macromolécules à base d'acrylate. L'étude conformationnelle supporté et interprété par les spectres infrarouges du butyle acrylate, butyle méthacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate et le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one, respectivement. Un assignement des bandes est effectué à l'aide de calcul de distribution du potentiel de vibration. On a constaté un très bon accord entre la théorie et l'expérience. Des bandes caractéristiques sont misent en évidence. Le comportement des chaines de polymères acryliques change énormément avec le changement de l'environnement et la tailles de la molécule étudiée.

Abstract :

In this work studied the conformational behavior of molecules and macromolecules based on acrylate. The conformational study supported and interpreted by the infrared spectra of butyl acrylate, butyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropane-1-one, respectively. An assignment of the bands is carried out by means of calculating the distribution of potential vibration. There was a very good agreement between theory and experiment. Characteristic bands are highlighted. The behavior of the acrylic chains changed dramatically with changing environment and the size of the molecules under studied.

المستخلص:

في هذا العمل دراسة سلوك متعلق جزئيات تتكون من أكريليت.

الدراسة متعلق بتكوين دعم وتفسيرها بواسطة أطيف الأشعة تحت الحمراء من بوتيل أكريليت ،

بوتيل ميتاكريليت، بيشليدروكسي 2-أكريلات على التوالي.

ويتم نسب شريط عن طريق حساب المحتملة هتزاز توزيع .

كان هناك تفاق اجيد جدا بين النظرية والتجربة.

ويسلط الضوء على نطاقات مميزة.

تغيير السلوك من سلاسل الاكريليك بشكل كبير مع تغير البيئة وحجم الجزئيات قيد الدراسة .