



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA -

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par

Douar Oum el kheir

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER en Chimie

Spécialité : chimie computationnelle

Thème

Etude théorique du pyranne et ses dérivés 2,4-pentadiénals : stabilité et structure moléculaire.

Soutenu le 02/07/2017 devant le jury composé de :

Président	M ^f <i>Guedouzi Abdelkrim</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Université de SAÏDA</i>
Encadreur	M ^{lle} <i>Mostefai Asmaa</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Université de SAÏDA</i>
Examineur	M ^f <i>Brahim Houari</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Université de SAÏDA</i>
Examineur	M ^{me} <i>Yahia cherif Fatima</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Université de SAÏDA</i>

Remerciements

Je tiens tout d'abord remercier le Dieu, de m'avoir donné la forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

J'adresse le grand remerciement à mon encadreur « M^{elle} Mostefai Asmaa » qui a proposé le thème de ce mémoire, pour son aide et ses conseils, je la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant ma préparation de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement Monsieur le Professeur « Rahmouni », pour ses remarques et ses conseils.

Je remercie M Guendouzi Abdelkrim maitre de conférences B, d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie M Brahim Houari maitre de conférences A, d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail et faire partie du jury de ma soutenance.

Remerciements

*Je remercie fortement M^{me} Yahia chrif Fatima maitre
assistance A, d'avoir accepté d'être examinatrice de mon travail
et je la remercie pour son aide.*

*Je remercie M Doumi, responsable de formation chimie
computationnelle.*

*Finalement, Je tiens à exprimer mon profonde gratitude à ma
famille qui m'a toujours soutenue et à tout ce qui participe de
réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont
contribué à ma formation.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes parents . Aucun hommage ne pourrait être à la
hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que
dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*Mes chères sœurs avec ses maries: Que Dieu vous l'accorde
une meilleure santé.*

Mes chers frères : Qui Dieu les gardes pour moi.

*Sans oublier les enfants houda, soudjoud, nerrine, tamtam et
la petite wasila*

A toute ma famille

A tous Mes chers amis et mes collègues

Et à tous ce qui ont enseigné moi au long de ma vie scolaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Recherche bibliographique	
I.1. Introduction	4
I.2. Généralités sur le spiropyranne	4
I.3. Définition du Spiropyranne	5
I.4. Synthèse du spiropyranne	6
I.5. Structure du spiropyranne	7
I.6. Les propriétés des spiropyranes et leurs applications	7
I.6.1. Le thermochromisme	7
I.6.2. Le solvatochromisme	8
I.6.3. L'acidochromisme	9
I.6.4. L'ionochromisme et l'électrochromisme	9
I.6.5. Le Mechanochromisme	10
I.7. Définition du Merocyanine	11
I.7.1. Nom chimique du Merocyanine	12
I.7.2. Propriétés du Merocyanine	12
I.8. Définition du Pyranne	12
I.8.1. Nom UICPA	13
I.8.2. Propriétés chimiques de la pyranne	13
I.9. Définition de 2, 4-pentadienal	13
Chapitre II : méthodologie	
II.1. Introduction	19
II.2. Equation de Schrödinger	20
II.3. Les méthodes de chimie quantique	22
II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	22
II.3.2. L'approximation orbitale	25
II.3.3. La méthode Hartree Fock	27
II.3.4. L'approximation LCAO	30
II.3.5. Les méthodes post Hartree- Fock	31
II.4. Méthode des perturbations Møller-Plesset (MP)	31
II.5. Méthodes basée sur la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)..	33
II.5.1. Approximation de la densité locale LDA	34
II.5.2. Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA)	35
II.5.3. Fonctionnelle hybride B3LYP	35
II.6. Fonction de base	35
Chapitre III : résultats et discussions	
III.1. Introduction	39
III.2. Détail de calcul	39
III.3. Résultats et discussions	40
III.3.1. Structure de pyranne et 2 ,4-pentadienals	40
III.3.2. Stabilité de 2H-pyranne (I) et ses dérivés 2,4-pentadiénals	42

Sommaire

III.3.4. Les paramètres géométriques	43
III.3.4.1. Structures géométriques du 2H-pyranne (I) et ses isomères 2,4-pentadiénals	44
III.3.4.1.1. 2H-pyranne (I)	46
III.3.4.1.2. Isomère II _a de 2,4-pentadiénal	48
III.3.4.1.3. Isomère II _b de 2,4-pentadiénal	50
III.3.4.1.4. Isomère II _c de 2,4-pentadiénal	52
III.3.4.1.5. Isomère II _d de 2,4-pentadiénal	54
III.3.4.1.6. Isomère III _a de 2,4-pentadiénal	55
III.3.4.1.7. Isomère III _b de 2,4-pentadiénal	55
III.3.4.1.8. Isomère III _c de 2,4-pentadiénal	57
III.3.4.1.9. Isomère III _d de 2,4-pentadiénal	59
III.3.5. Fréquences de vibration IR du 2H-pyranne (I) et ses isomères 2,4-pentadiénals	61
III.3.5.1. 2H-pyranne (I)	61
III.3.5.2. Isomère II _a de 2,4-pentadiénal	64
III.3.5.3. Isomère II _b de 2,4-pentadiénal	66
III.3.5.4. Isomère II _c de 2,4-pentadiénal	68
III.3.5.5. Isomère II _d de 2,4-pentadiénal	69
III.3.5.6. Isomère III _a de 2,4-pentadiénal	71
III.3.5.7. Isomère III _b de 2,4-pentadiénal	73
III.3.5.8. Isomère III _c de 2,4-pentadiénal	74
III.3.5.9. Isomère III _d de 2,4-pentadiénal	76
III.4. Conclusion	77
Conclusion générale et perspective	80

Liste des tableaux

Tableau III. 1 : Energies en Hartree et énergies relatives en Kcal/mol de 2H-pyranne (I) et ses dérivés 2,4-pentadiénales.	42
Tableau III.2 : moments dipolaires de 2H-pyranne (I) et ses dérivés 2,4-pentadiénales.....	43
Tableau III.3 : Paramètres géométriques de 2H-pyranne (I) (distances en Å, angles en degré et angles dièdre en degré) optimisés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP.....	44
Tableau III.4 : Paramètres géométriques de II _a (distances en Å, angles en degré et angles dièdre en degré) optimisés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP.....	47
Tableau III.5 : Paramètres géométriques de II _b (distances en Å, angles en degré et angles dièdre en degré) optimisés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP.....	49
Tableau III.6 : Paramètres géométriques de II _c (distances en Å, angles en degré et angles dièdre en degré) optimisés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP	51
Tableau III.7 : Paramètres géométriques de II _d (distances en Å, angles en degré et angles dièdre en degré) optimisés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP.....	52
Tableau III.8 : Paramètres géométriques de III _a (distances en Å, angles en degré et angles dièdre en degré) optimisés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP.....	54
Tableau III.9 : Tableau des distances (Å), des angles (degrés) et des angles dièdres (degrés) de géométrie optimisé de III _b	56
Tableau III.10 : Tableau des distances (Å), des angles (degrés) et des angles dièdres (degrés) de géométrie optimisé de III _c	58
Tableau III.11 : Tableau des distances (Å), des angles (degrés) et des angles dièdres (degrés) de géométrie optimisé de III _d	60
Tableau III.12 : Tableau des fréquences de vibration IR calculés en cm ⁻¹ de géométrie optimisé de 2H-pyranne (I)	61
Tableau III.13: fréquences de vibration (cm ⁻¹) de l'isomère II _a calculés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP	64
Tableau III.14 : fréquences de vibration, en cm ⁻¹ , de l'isomère II _b	66
Tableau III.15 : fréquences de vibration (cm ⁻¹) de l'isomère II _c	68
Tableau III.16 : fréquences de vibration d'II _d (cm ⁻¹) calculés avec les trois approches HF, MP2 et B3LYP.....	69

Liste des tableaux

Tableau III.17 : fréquences de vibration de l'isomère III _a	71
Tableau III.18 : Tableau des fréquences de vibration de géométrie optimisé d'III _b	73
Tableau III.19: fréquences de vibration de III _c calculé a l'aide des déférentes approches HF, MP2 et B3LYP	75
Tableau III.20 : Tableau des fréquences de vibration de géométrie optimisé de III _d	76

Liste des figures

Figure I.1. Le réarrangement de la molécule spiropyranne (Het est un hétérocycle).....	5
Figure I.2 : La formule générale de la synthèse de Les spiropyranne.....	6
Figure I.3 : Les changements de couleur de 1',3'-dihydro-1',3',3'-triméthyl-6-nitrospiro (2H-1-benzopyran-2,2'-2H-indole) (6-NO ₂ -BIPS) sur les cycles d'irradiation UV - chaleur dans différents solvants (du toluène à l'éthanol)..	8
Figure I.4 : L'isomérisation par la force mécanique.....	11
Figure I.5 : La Merocyanine 540 diffère de la Merocyanine I par le remplacement D'un atome d'oxygène avec un atome de soufre.....	11
Figure I.6 : Merocyanine I	12
Figure I.7 : les structures des 2H-pyranne et 4H-pyranne.....	13
Figure I.8: la géométrie de 2H-pyranne (I) et 2,4-pentadiénals, isomères II et III. II _a -II _d sont des conformères de cis isomère. III _a -III _d sont des conformères de trans isomère.....	15
Figure III.1: géométries de 2H-pyranne (I) et ses dérivés 2,4-pentadiénals, optimisées au niveau HF/6-31G (d, p).....	41
Figure III.2 : Numérotation des différents atomes du 2H-pyranne.....	44
Figure III.3 : Numérotation des différents atomes de l'isomère II _a de 2,4-pentadiénal.....	46
Figure III.4 : Numérotation des différents atomes de l'isomère II _b de 2,4-pentadiénal.....	48
Figure III.5 : Numérotation des différents atomes de l'isomère II _c de 2,4-pentadiénal.....	50
Figure III.6: Numérotation des différents atomes de l'isomère II _d de 2,4-pentadiénal.....	52
Figure 7 : Numérotation des différents atomes de l'isomère III _a de 2,4-pentadiénal.....	54
Figure III.8 : Numérotation des différents atomes de l'isomère III _b de 2,4-pentadiénal.....	56
Figure III.9 : Numérotation des différents atomes de l'isomère III _c de 2,4-	

Liste des figures

pentadiénal.....	58
Figure III.10 : Numérotation des différents atomes de l'isomère III _d de 2,4-pentadiénal.....	59
Figure III.11 : Spectre IR de 2H-pyranne calculé par B3LYP/6-31G(d,p)..	63
Figure III.12 : Spectre IR de II _a calculé par B3LYP/6-31G(d,p).....	65
Figure III.13 : Spectre IR de II _b calculé par B3LYP/6-31G(d,p).....	67
Figure III.14: Spectre IR de II _c calculé par B3LYP/6-31G(d,p).....	69
Figure III.15: Spectre IR de II _d calculé par B3LYP/6-31G(d,p).....	71
Figure III.16: Spectre IR de III _a calculé par B3LYP/6-31G(d,p).....	72
Figure III.17: Spectre IR de III _b calculé par B3LYP/6-31G(d,p).....	74
Figure III.18 : Spectre IR de III _c calculé par B3LYP/6-31G(d,p).....	76
Figure III.19 : Spectre IR de III _d calculé par B3LYP/6-31G(d,p).....	77

Liste des schémas

Schéma I.1. l'isomérisation des spiropyranes produit par clivage de liaison C-O.....	8
Schéma I.2. l'isomérisation entre le spiropyranne et la merocyanine via la variation du pH.....	9
Schéma I.3. TTC (trans-trans-cis) et TTT (trans-trans-trans).....	10

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale :

Une des transformations chimiques induites par la lumière est le photochromisme [1,3]. Une substance qui, sous l'action de la lumière, subit un changement de couleur réversible est dite photochrome. Le changement de couleur est provoqué par une réaction photochimique au sein de la molécule (isomérisation cis-trans, dissociation...). La réaction photochimique est unimoléculaire dans la plupart des cas et transforme une espèce A en une espèce isomère B grâce à un rayonnement électromagnétique.

Le spiropyranne est un type de composé chimique organique, connu comme possédant des propriétés photochromiques permettant ainsi leurs utilisations en médecine et en domaines technologiques. Lorsque le spiropyranne se trouve dans une solution avec des solvants polaires ou lorsqu'il reçoit le chauffage (thermochromisme) ou le rayonnement (photochromisme), il devient coloré car sa structure a changé et elle a été transformée en la forme de la merocyanine. Un spiropyranne est un isomère 2H-pyranne qui contient de l'atome d'hydrogène à la position deux remplacé par un second système lié à l'atome de carbone à la position deux de la molécule pyranne de manière spiro. La connaissance et la bonne détermination de la géométrie du 2H-pyranne ainsi que ses dérivés 2,4-pentadiénal représente une étape clé et très importante dans la modélisation de la dissociation de l'anneau dans le spiropyranne en raison de sa ressemblance géométrique entre le pyranne et le spiropyranne d'une part et la merocyanine et le 2,4-pentadiénal d'autre part.

Etant donné que l'étude de phénomènes de photochromisme nécessite une bonne connaissance de la géométrie moléculaire et que nous nous disposons pas de données expérimentales RX concernant le pyranne et le 2,4-pentadiénal, nous avons pensé à la modélisation moléculaire dans l'étude de la stabilité des composés en question. En effet, la modélisation moléculaire, est une discipline qui permet de prévoir la stabilité, la structure, les propriétés électroniques et la

Introduction générale

réactivité des molécules ou des systèmes de molécules aux moyens de programmes informatiques.

Le présent document est subdivisé en trois chapitres essentiels. Outre une introduction générale,

- ❖ *Le premier chapitre*, fait l'objet d'une recherche bibliographique sur le spiropyranne, le merocyanine, et le pyranne avec ses dérivés 2,4-pentadiénals.
- ❖ Nous présentons ensuite, dans *le deuxième chapitre*, un aperçu sur les méthodes de chimie quantique utilisées dans ce travail.
- ❖ Les résultats obtenus sont discuté dans *le troisième chapitre* qui est devisés en deux parties :

Dans la première partie, nous présentons les résultats de l'étude de l'optimisation des géométries, et la deuxième partie est consacrée à l'étude de fréquence de vibration IR de la molécule de pyranne et les 2,4-pentadiénals.

On termine avec une conclusion générale ou on évoqué les résultats les plus importants.

Introduction générale

Bibliographies:

- [1]. Chakraborti, A. K. ; Gulhane, R. *Chem. Commun.*, **2003**, 1896-1897.
- [2]. Chakraborti, A. K. ; Chankeshwara, S. V. *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, 4, 2769-2771.
- [3]. Bauer, H. ; Stier, F. ; Petry, C. ; Knorr, A. ; Stadler, C. ; Staab, Heinz A. *Eur. J. Org.*

Chapitre I :

Recherche bibliographique

I.1. Introduction :

Le photochromisme est la transformation réversible d'une espèce chimique entre deux formes, A et B possédant chacune un spectre d'absorbance différent, induite dans une ou les deux directions par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique. L'interconversion entre les deux états est habituellement accompagnée par un changement des propriétés physiques de l'espèce chimique, telles que l'indice de réfraction, la solubilité, la viscosité, la mouillabilité d'une surface ou les constantes diélectriques.

La forme stable thermodynamique A est transformée par irradiation vers la forme moins stable B, possédant un spectre d'absorbance différent, laquelle peut être reconvertie en forme A, par voie thermique et/ou photochimique. Habituellement, pour la majorité des composés photochromiques, la forme stable est incolore ou jaune pâle, et se colore lors de l'irradiation (photochromisme positif). Quelques composés photochromiques montrent une forme A colorée et une forme B incolore (photochromisme négatif), ou révèle a changement réversible entre différentes couleurs [1].

Le photochromisme survient à la fois au sein de composés organiques et inorganiques. Pour les composés inorganiques, les minéraux (hackmanite), les oxydes métalliques, les composés alcalino-terreux, les halogénures métalliques présentent également cette particularité. Parmi les composés organiques, dont plus de cent mille ont été développés, on compte les dérivés stilbènes, camphores, *o*-nitrobenzyls, osazones (en), semicarbazones et le spiropyranne qui fait l'objet de notre étude.

I.2. Généralités sur le spiropyranne :

Le spiropyranne est un des molécules photochromiques les plus étudiées dernièrement. Les matériaux à base de spiropyranne sont utilisés dans les lunettes de soleil, la commutation optique, le stockage d'énergie optique, les

Chapitre I : recherche bibliographique

dispositifs d'optique non linéaire, les nanoparticules optiques, les cristaux photoniques, etc. La molécule de spiropyranne est capable de changer la couleur sous l'influence de rayons UV. La plus basse transition électronique de cette molécule se produit pour des longueurs d'onde $\lambda < 400$ nm.

Comme montré dans la figure 1, la liaison simple entre le carbone quaternaire du spiropyranne et l'oxygène adjacent se rompt progressivement après la photo excitation. Ce composé se transforme finalement en merocyanine. En revanche, dans le visible ou le chauffage. [2] merocyanine peut également revenir à la forme spiropyranne par l'irradiation.

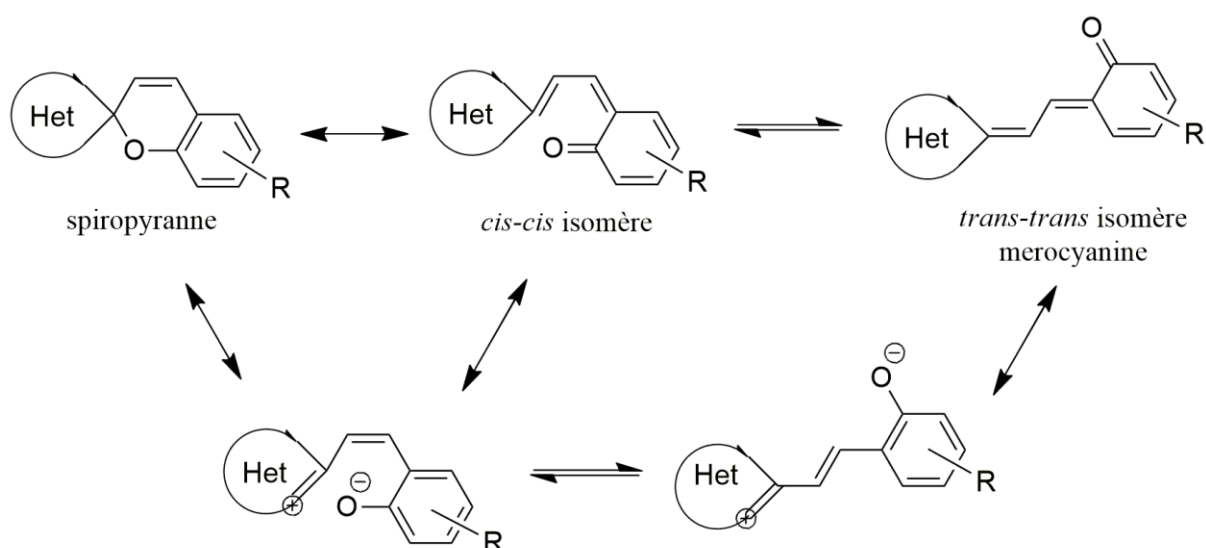


Figure I.1. Le réarrangement de la molécule spiropyranne (Het est un hétérocycle) [2].

I.3. Définition du Spiropyranne :

Un spiropyranne est un type de composé chimique organique, connu comme possédant des propriétés photochromiques permettant ainsi leurs utilisations en médecine et en domaines technologiques. Les spiropyranes ont été découverts dans le début du XXe siècle. Fisher et Hirshbergin ont observé leur

caractéristiques photochromiques et réaction réversible. En 1952, Fisher et ses collègues ont annoncé pour la première fois le photochromisme dans les spiropyranes. Depuis, il y a de nombreuses études sur les composés photochromiques qui ont continué jusqu'à présent. [3-6].

I.4. Synthèse du spiropyranne :

Il existe deux méthodes pour la production de spiropyranes.

La première peut être par condensation de bases méthylène avec des aldéhydes o-hydroxy aromatiques (ou la condensation du précurseur des bases de méthylène). Spiropyranes en général pourrait être obtenu en faisant bouillir l'aldéhyde et les sels de benzazolium respectifs en présence de pyridine ou de la pipéridine. La formule générale de la synthèse de les spiropyranes sont présentés dans la figure I.2.

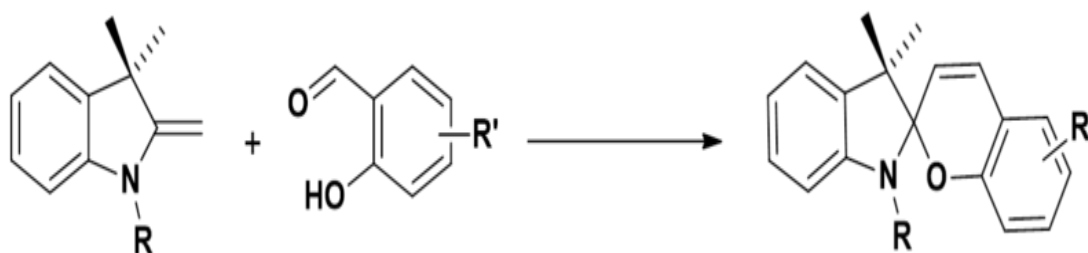


Figure I.2 : La formule générale de la synthèse de Les spiropyranes[7].

La deuxième façon est par condensation d'o-hydroxy aromatique aldéhydes avec les sels de cations hétérocycliques qui contient des groupes actifs de méthylène et l'isolement des sels de styryle intermédiaires. Cette deuxième procédure est suivie de l'élimination des éléments de l'acide de sel de styryle obtenu, tel que l'acide perchlorique, avec des composés bases organiques (ammoniac gazeux ou amines).

I.5. Structure du spiropyranne:

Un spiropyranne est un isomère 2H-pyranne qui contient de l'atome d'hydrogène à la position deux remplacé par un second système lié à l'atome de carbone à la position deux de la molécule pyranne de manière spiro. Il y a donc un atome de carbone ce qui est commun sur les deux anneaux, l'anneau de pyranne et l'anneau remplacé. Le deuxième anneau est généralement hétérocyclique mais il existe des exceptions. Lorsque le spiropyranne se trouve dans une solution avec des solvants polaires ou lorsqu'il reçoit le chauffage (thermochromisme) ou le rayonnement (photochromisme), il devient coloré car sa structure a changé et elle a été transformée en la forme de la merocyanine. Les différences structurelles entre spiropyranne et la forme de la merocyanine est celle dans laquelle le premier anneau est dans la forme fermée, dans l'autre anneau est ouverte. Le photochromisme est dû au clivage électrocyclique de La liaison C-spiro-O avec photoexcitation.

I.6. Les propriétés des spiropyranes et leurs applications :

En plus du photochromisme habituel, l'isomérisation réversible qui relie SP (spiropyranne) avec MC (merocyanine) peut être réalisée par les stimulations suivantes [8, 9] :

I.6.1. Le thermochromisme :

L'isomérisation entre spiropyranne et merocyanine peut être réalisée par le changement de la température. En effet, l'isomérisation des spiropyranes se produit de façon thermique par clivage d'une liaison C-O, selon une réaction d'ouverture de cycle (Schéma I.1).

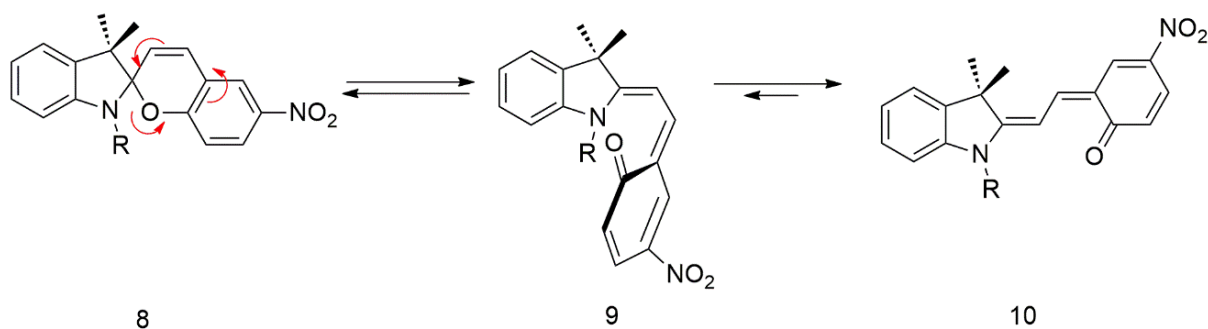


Schéma I.1 : l'isomérisation des spiropyranes produit par clivage de liaison C-O.

I.6.2. Le solvatochromisme :

Est observé lorsqu'une molécule change sa couleur selon la polarité du solvant dans lequel elle est dissoute. Le signe du solvatochromisme dépend de la différence du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité du chromophore.

La figure I.3 nous montre les changements de couleur d'une molécule spiropyranne solvatochromique dans différents solvants.

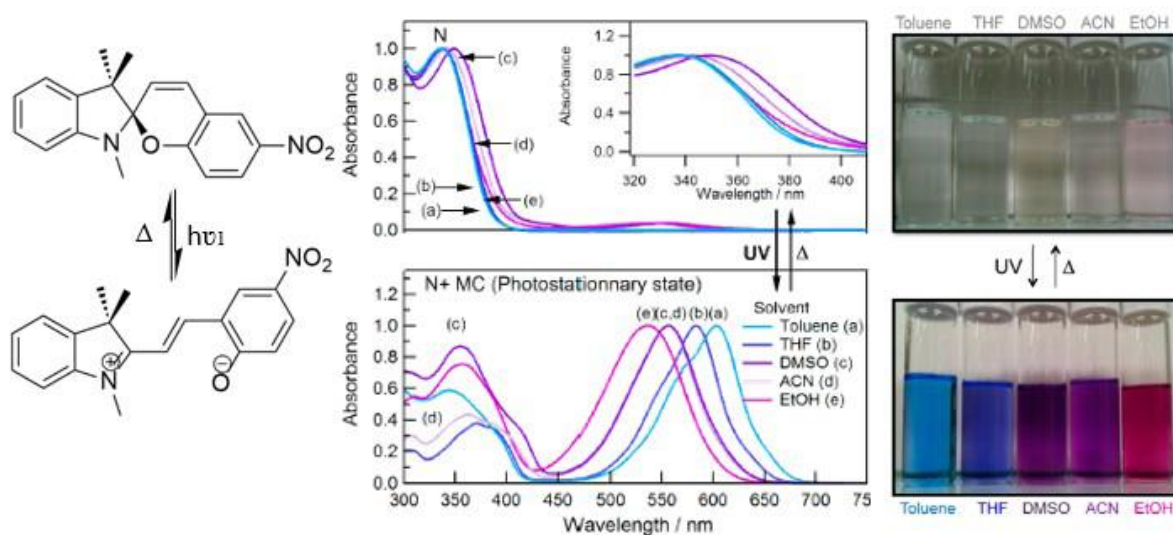


Figure I.3 : Les changements de couleur de 1',3',3'-triméthyl-6-nitrospiro (2H-1-benzopyran-2,2'-2H-indole) (6-NO₂-BIPS) sur les cycles d'irradiation UV - chaleur dans différents solvants (du toluène à l'éthanol) [10].

I.6.3. L'acidochromisme :

Est une propriété d'une molécule dont la couleur varie en fonction du pH. La modification de pH dans un solvant peut être réalisée par ajout direct d'acide, de base ou même en bullant du gaz CO_2 . Le Schéma 2 présente l'isomérisation entre les formes spiropyranne et merocyanine via la variation du pH.

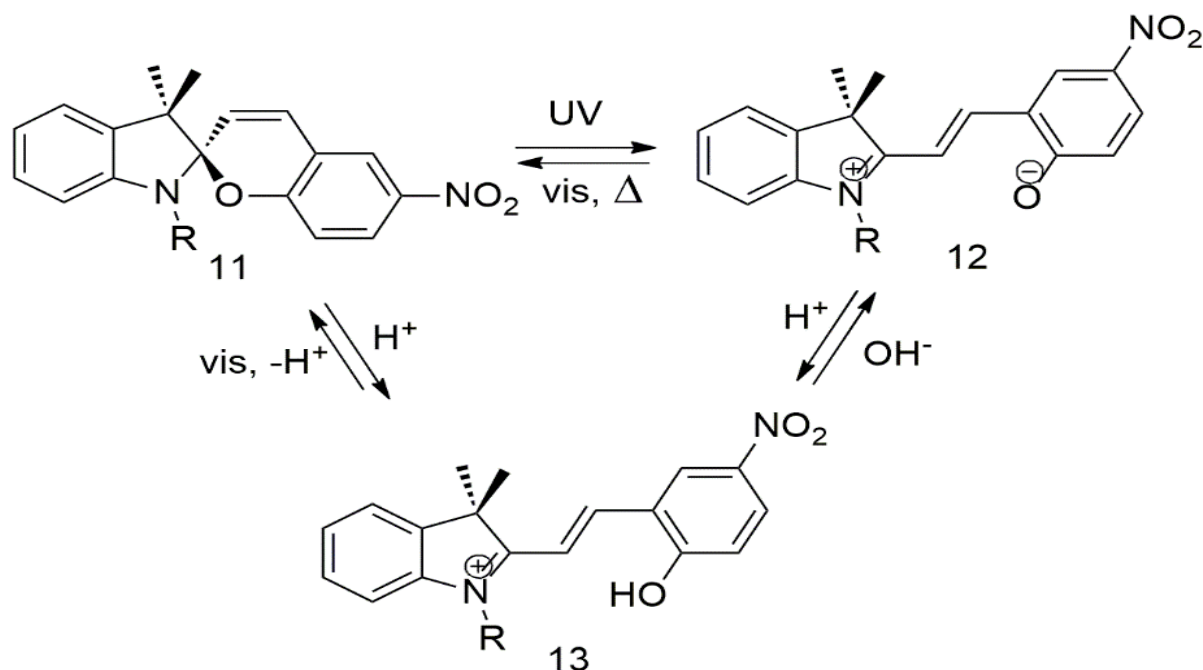


Schéma I.2 : l'isomérisation entre le spiropyranne et la merocyanine via la variation du pH.

I.6.4. L'ionochromisme et l'électrochromisme :

Sont similaires, ils sont basés sur la modification de la couleur d'un matériau sous l'influence d'un champ électrique fort, d'un facteur ionique ou d'un flux d'ions. [11, 12] Le matériau reprend la couleur de l'état initial lorsque ce facteur est ôté. Les espèces ionochromes sont utilisables pour la détection de particules chargées.

Dans le Schéma 3, nous pouvons observer que la molécule de spiropyranne peut être oxydée (perdre un électron) et former la molécule SP_{ox} (spiropyranne oxydée). SP_{ox} peut ensuite se transformer rapidement en l'état excité MC (merocyanine).

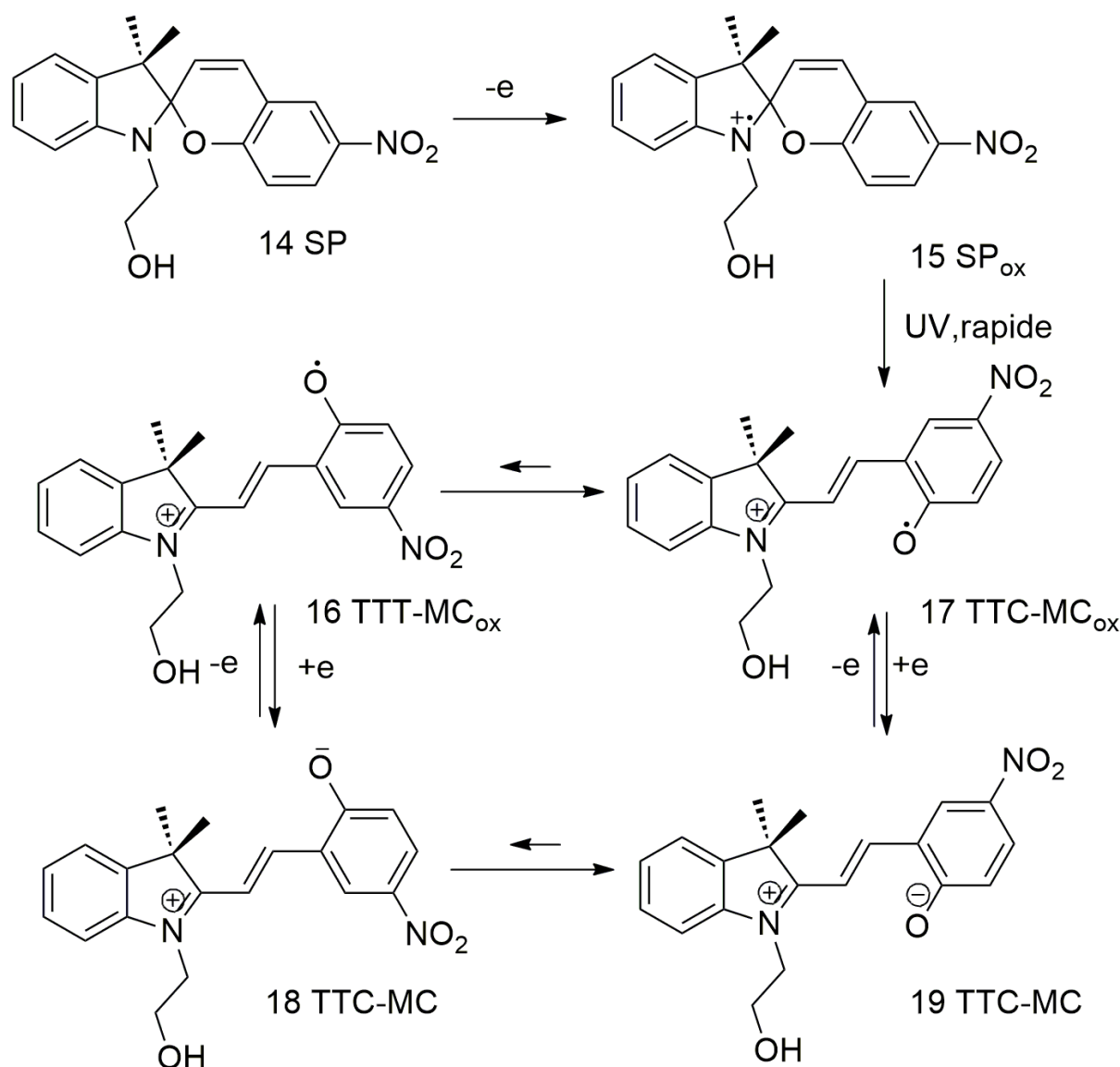


Schéma I.3. TTC (trans-trans-cis) et TTT (trans-trans-trans).

I.6.5. Le Mechanochromisme :

Est un terme général qui décrit le phénomène de changement de couleur en réponse au broyage mécanique, au concassage ou au frottement. Ce phénomène est également connu sous les noms plus spécifiques de tribochromisme dans le cas de friction et de piezochromisme dans le cas de pression. L'échantillon à l'état solide peut retrouver sa couleur d'origine par le chauffage ou la recristallisation. [13]

La **Figure 4** montre comment la molécule de spiropyranne se transforme en merocyanine lorsque le matériau qui la contient change sa forme par l'élongation.

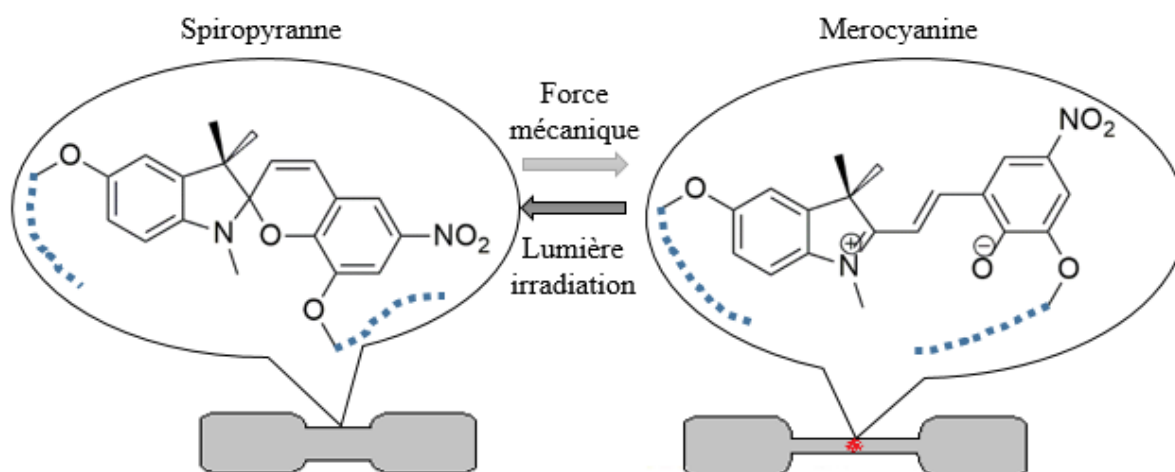


Figure I.4 : L'isomérisation par la force mécanique.

I.7. Définition du Merocyanine :

Les mérocyanines sont une classe de colorants fluorescents typifié par La merocyanine I. Ces colorants sont généralement intensément colorés et ont de gros Coefficients d'extinction. Merocyanine 540 était le premier colorant fluorescent utilisé pour mesurer le potentiel de la membrane [14], tandis que la merocyanine de Brooker et les composés apparentés sont remarquables pour leur Propriétés solvatochromatiques.

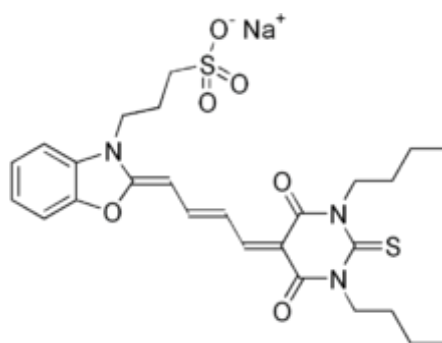


Figure I.5 : La Merocyanine 540 diffère de la Merocyanine I par le remplacement D'un atome d'oxygène avec un atome de soufre [15].

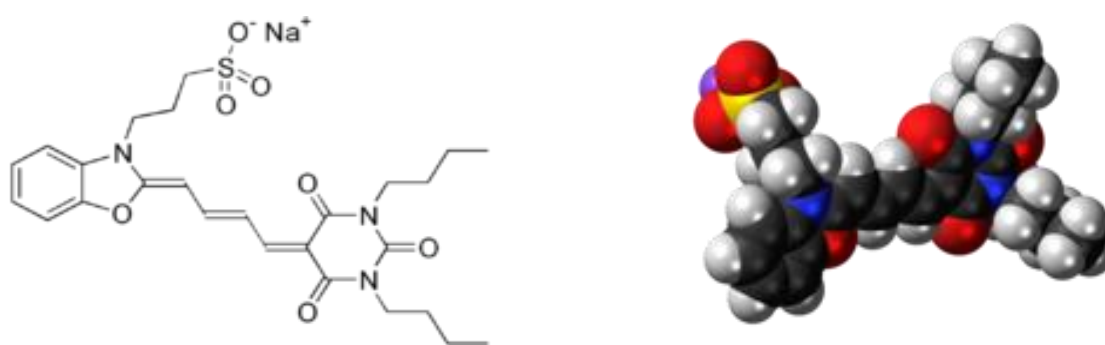


Figure I.6 : Merocyanine I [16-17].

I.7.1. Nom chimique du Merocyanine : sodium 3-[(2Z)-2-[(E)-4-(1,3-Dibutyl-2, 4,6-trioxo-5 hexahydropyrimidinylidene) but-2-enylidene]-1,3-benzoxazol-3-yl] propane-1-sulfonate

I.7.2. Propriétés du Merocyanine :

Formule chimique : $C_{26}H_{32}N_3NaO_7S$

La masse molaire : 553.60 g/mol

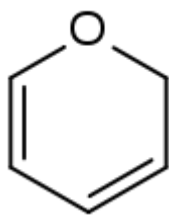
Sauf indication contraire, les données sont données pour les matériaux dans leur état standard (à 25 ° C [77 ° F], 100 kPa).

I.8. Définition du Pyranne :

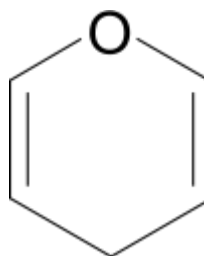
En chimie, un noyau pyranne est un anneau hétérocycle à six éléments constitué de cinq atomes de carbone et un d'oxygène, et contenant deux doubles liaisons. La formule brute est C_5H_6O . Il existe deux isomères du pyranne qui diffèrent par la position de la double liaison carbone-carbone. Dans le 2*H*-pyranne, les doubles liaisons sont en position 2 et 4. Dans le 4*H*-pyranne, elles sont en position 2 et 5[18].

Bien que les pyranne par eux-mêmes aient peu de signification en chimie, de nombreuses molécules dérivées sont importantes en biologie.

Le terme de « pyranne » est souvent appliqué au noyau saturé analogue qui est plus proprement appelé « tétrahydropyranne » dans la famille des oxanes. Dans ce contexte, les monosaccharides contenant un noyau à six éléments sont dénommés « pyranoses ». De même, la forme à noyau pyranne du glucose est connue sous le nom de « D-glucopyranose ».



Structure du 2*H*-pyranne



Structure du 4*H*-pyranne

Figure I.7 : les structures des 2*H*-pyranne et 4*H*-pyranne.

I.8.1. Nom UICPA: pyranne

I.8.2. Propriétés chimiques de la pyranne :

Formule brute : C_5H_6O

Masse molaire [19] : $82,1005 \pm 0,0047$ g/mol

C 73,15 %, H 7,37 %, O 19,49 %,

I.9. Définition de 2, 4-pentadienal :

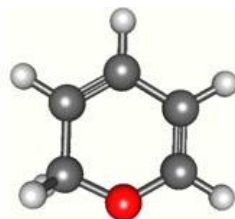
Les 2,4-pentadienals sont les dérivés de l'ouverture du pyranne cyclique, en particulier la forme hétérocyclique du 2*H*-pyranne (isomère I) et deux classes de formes coplanaires de 2,4-pentadienal, à savoir les isomères II (cis) et III (trans).

La structure II_d est formée par rupture de la liaison C₂-O de pyranne par étirement, puis en tournant les deux atomes d'hydrogène liés à C₂ dans le plan qui contient les autres atomes [20]. Les autres conformères possibles sont

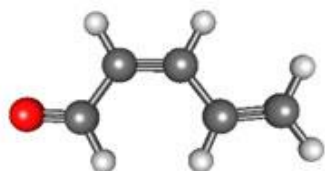
Chapitre I : recherche bibliographique

obtenus par rotations autour de C_3-C_4 et C_5-C_6 dans IId, résultant en un total de quatre conformères de l'isomère cis II. Les conformères de III sont les isomères trans de leurs correspondants en classe II.

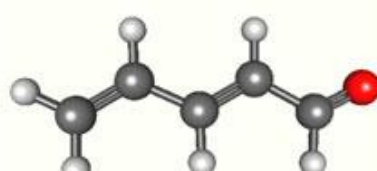
Sauf que le IIc et le couvercle n'ont pas été étudiés dans cette étude, même si le couvercle est un anneau à sept chaînons à liaison hydrogène qui existe comme un état intermédiaire dans la réaction d'ouverture du cycle [20]. II_b et III_d peuvent également être considérés comme étant entièrement ouvrir des formes de pyranne après rotation le long du chemin B (autour de C_3-C_4) et le chemin d'accès A (environ C_4-C_5), respectivement. II_b peut être important dans la modélisation de la dissociation de l'anneau dans le spiropyranne en raison de sa ressemblance géométrique forme de l'anneau ouverte de la merocyanine, mais ce n'est pas la géométrie énergétique la plus favorable du 2,4-pentadienal.



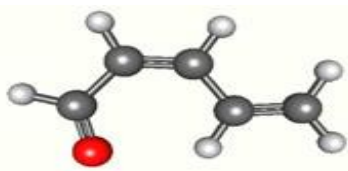
2H-Pyranne (planaire) (I)



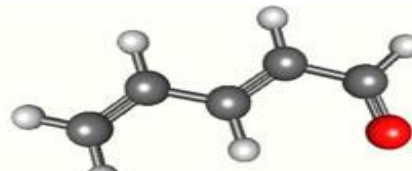
Cis-isomère II_a



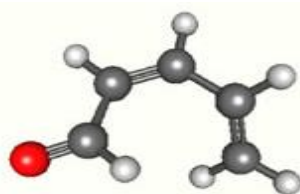
Trans-isomère III_a



Cis-isomère II_b



Trans-isomère III_b



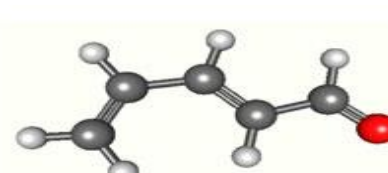
Cis-isomère II_c



Trans-isomère III_c



Cis-isomère II_d



Trans-isomère III_d

Figure I.8: la géométrie de 2H-pyranne (I) et 2,4-pentadienals, isomères II et III. II_a-II_d sont des conformères de cis isomère. III_a-III_d sont des conformères de trans isomère.

Chapitre I : recherche bibliographique

Bibliographie :

[1]- **Photochromisme** *Source* :

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Photochromisme?oldid=126963074> *Contributeurs* :
Vivarés, Vlaam, Artb33, Joefva, Michel Awkal, Woozz, Addbot, Lotus 50 et
Anonyme : 2

[2]- Lukyanov, B. S.; Lukyanova, M. B. Spiropyran: synthesis, properties, and application (review), *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41*, 281. doi :
10.1007/s10593-005-0148-x

[3] Lukyanov, B. S.; Lukyanova, M. B. (2005). "Spiropyran: Synthesis, Properties, and Application. A review". *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. **41** (3): 281–311.
doi:10.1007/s10593-005-0148-x.

[4] Prysztajn, H.; Negri, R.M. (2001). "An Experiment on Photochromism and Kinetics for the Undergraduate Laboratory". *Journal of Chemical Education*. **78**: 645.
doi:10.1021/ed078p645.

[5] Itoh, K.; Okamoto, T.; Wakita, S.; Niikura, H.; Murabayashi, M. (1991). "Thin films of peroxopolytungstic acids: applications to optical waveguide components". *Applied Organometallic Chemistry*. **5**: 295.
doi:10.1002/aoc.590050413.

[6] Bertelson, R (2002). "Spiropyran". *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. **5**: 11–83.
doi:10.1007/0-306-46911-1_2.

[7] **Spiropyran_formation.tif** *Source*:

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b9/Spiropyran_formation.tif
License: CC BY-SA 3.0 *Contributors*: Own work *Original artist*: Nemsen

Chapitre I : recherche bibliographique

[8]- Klajn, R., Spiropyran-based dynamic materials. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148. ISSN : 0306-0012

[9]- Chowdhury, M. A; Joshi, M.; Butola, B. S. Photochromic and Thermochromic Colorants in Textile Applications. *J Eng. Fiber Fabr.* **2014**, *9*, 107-123.

[10]- Piard, J. Influence of the Solvent on the Thermal Back Reaction of One Spiropyran. *J. Chem. Educ.* **2014**, *91* (12), 2105–2111. doi:10.1021/ed4005003

[11]- Somania, P.R. S. Radhakrishnan. Electrochromic materials and devices: present and future. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *77*, 117–133.

[12]- Wagner, K.; Byrne, R.; Zanoni, M.; Gambhir, S.; Dennany, L.; Breukers, R.; Higgins, M.; Wagner, P.; Diamond, D.; Wallace, G.; Officer, D. L. A Multiswitchable Poly (terthiophene) Bearing a Spiropyran Functionality: Understanding Photo- and Electrochemical Control. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5453–5462. doi : 10.1021/ja1114634

[13]- Xu, J.; Chi, Z. Chapitre 1: Mechanofluorochromism: An Overview, in *Mechanochromic Fluorescent Materials: Phenomena, Materials and Applications. RSC Smart Materials No. 8. Mechanochromic Fluorescent Materials: Phenomena, Materials and Applications.* doi : 10.1039/2046-0074

[14] Merocyanine 540.

[15] **Merocyanine_540.png** Source:

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/70/Merocyanine_540.png

License: Public domain Contributors: Own work Original artist: Edgar181

[16] **Merocyanine.png** Source:

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/23/Merocyanine.png>

License: Public domain Contributors: Own work Original artist: Edgar181

Chapitre I : recherche bibliographique

[17] **Merocyanine-I-3D-spacefill.png** *Source:*

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/bb/Merocyanine-I-3D-spacefill.png>

License: CC0 *Contributors:* This chemical image was created with Discovery Studio Visualizer. *Original artist:* Jynto (talk)

[18]- Masse molaire calculée d'après «[Atomic weights of the elements 2007](#)» [[archive](#)], sur www.chem.qmul.ac.uk.

[19]- Engels, B. ; Schoneboom, J.C. ; Munster, A.F. ; Groetsch, S. ; Christl, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 287-297, [DOI:10.1021/ja011227c](https://doi.org/10.1021/ja011227c).

[20]-P.N.Day,Z.Wang and R.Pachter,manuscriptin preparation.

Chapitre II : Méthodologie

Chapitre II : méthodologie

II.1. Introduction :

Les propriétés électroniques d'un système moléculaire sont maintenant calculables avec une très grande précision [1]. L'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, l'amélioration des algorithmes, et la mise au point d'approche originales dans les méthodes de résolution numériques des équations de la mécanique quantique permettent d'obtenir des résultats numériques très comparables à ceux mesurés lors des expériences.

Il existe deux grandes théories quantiques qui donnent accès à l'ensemble des propriétés électroniques des systèmes chimiques. Ces théories se sont basées sur l'équation de Schrödinger, cette dernière n'a pas de solutions analytiques. C'est pourquoi de nombreuses approximations ont été proposées pour résoudre numériquement cette équation.

Les méthodes de chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) utilise la densité électronique comme variable de base. Quel que soit le système étudié, une seule densité électronique caractérise le système. Cette dernière théorie est donc plus pratique et plus rapide, ce qui entraîne la possibilité d'étudier plus facilement des systèmes complexes. La théorie de la fonctionnelle de la densité

Chapitre II : méthodologie

électronique acquiert donc naturellement une place de plus en plus importante dans les publications théoriques [2].

II.2. Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, il proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps t du système de N particules avec leurs positions symbolisées par r_1, r_2, \dots, r_n , décrit par sa fonction d'onde

$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t)$, est déterminée par l'équation suivante:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad (1)$$

Qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps,

Avec H l'hamiltonien du système

Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ($F = \vec{m}a$) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome, ou une molécule, isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t)$ peuvent s'écrire:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (2)$$

où E est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$, obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3)$$

Chapitre II : méthodologie

Résolution qui n'est autre que l'équation aux valeurs et vecteurs propres de l'hamiltonien H . Les fonctions Ψ_i solutions de l'Equation (3) sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies E_i . L'état $\Psi_{(0)}$ associé à l'énergie la plus basse E_0 est appelé *état fondamental* du système. A l'Equation (3) de Schrödinger, pour un système de N noyaux et n électrons indépendante du temps, où E est l'énergie et H l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles:

$$H = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^n \nabla_k^2}_{[1]} - \underbrace{\sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}}}_{[2]} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}}}_{[3]} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2}_{[4]} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}}}_{[5]}$$

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (4)$$

Où ∇_k^2 est le Laplacien du k ième électron:

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (5)$$

Le même formalisme est appliqué à ∇_A^2

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ où h est la constante de Planck; ϵ_0 est la constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1.11265 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$; m est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron; M_v est la masse du noyau n , r_{kv} est la distance séparant le k ième électron du n ième noyau; r_{kl} est la distance séparant le k ième électron du l ième; $R_{\mu\nu}$ est la distance séparant les noyaux μ et ν dont les charges sont respectivement Z_A et Z_B . Les cinq termes de l'Hamiltonien (l'équation (4)) peuvent être interprétés comme suit:

[1] le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons,

Chapitre II : méthodologie

[2] énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux,

[3] énergie de répulsion électrostatique entre électrons,

[4] énergie cinétique des noyaux, et finalement

[5] énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

Par la suite les unités atomiques seront utilisées; l'unité de longueur est le Bohr $a_0=0.5292\text{\AA}$, l'unité des charges est relative à l'électron, e , l'unité de

Masse est la masse de l'électron m_e ; on obtient alors $m_e=1$, $e=1$, $\hbar=1$ et $4\pi\epsilon_0=1$.

II.3. Les méthodes de chimie quantique :

La chimie quantique est la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. Les méthodes de chimie quantiques tiennent compte de la structure électronique des systèmes étudiés et reposent sur l'équation de Schrödinger qui est l'équation centrale dans la mécanique quantique. [3]

II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (3) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû au fait que la masse des électrons est beaucoup plus faible (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux. [4]

Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique.

Chapitre II : méthodologie

L'équation de Schrödinger peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque la fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux. La fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires.

La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\psi(r,R)=\psi_R(r). \Phi(R) \quad (6)$$

$\psi(r)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux. En écrivant l'Hamiltonien H en unité atomique sous la forme :

$$\square H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (7)$$

où $V(r,R)$ est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique $H_e(r; R)$ de la forme :

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (8)$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (6) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e(r, R)\Psi_e(r, R) = \varepsilon(R)\Psi_e(r, R) \quad (9)$$

Chapitre II : méthodologie

Fonction d'onde $\psi(r)$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H , l'équation (9) Pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de R :

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (10)$$

Qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles. Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (9)

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \Phi(R) = E_N \Phi(R) \quad (11)$$

$U(R)$ joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations R des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à $3N-6$ variables ($3N-5$ pour les molécules linéaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de $U(R)$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO et, par conséquent, d'élaborer des chemins réactionnels. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibrations, de même que peuvent être calculées des propriétés telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, ... etc.

Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée,

Chapitre II : méthodologie

l'Hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules:

$$H_e = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} \quad (12)$$

On remarque cependant que le dernier terme $\sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}}$ est un opérateur biélectronique alors que les deux premiers sont monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction ψ_e

II.3.2. L'approximation orbitale :

La fonction d'onde électronique ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\psi(1,2,\dots,2n)$. L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [5], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques, de sorte que :

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (13)$$

Où l'indice "i" désigne l'orbitale "i"

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

Chapitre II : méthodologie

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'Hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+) z sera $\alpha(s)$ et celle pour le spin aligné le long de (-) z sera $\beta(s)$.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\Phi(r, s) = \chi(r)\eta(s) \quad (14)$$

Où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde poly électronique Ψ la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \cdot \dots \cdot \Phi_{2n}(2n) \quad (15)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [6]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$), un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, 2n) = -\Psi(1, k, \dots, 2, \dots, 2n) \quad (16)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à

Chapitre II : méthodologie

l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [7] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de «déterminant de Slater»:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \dots & \Phi_{2n}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \dots & \Phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(x_{2n}) & \Phi_2(x_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (17)$$

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. N est le facteur de normalisation ; $2n$ étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales Φ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (17) s'annule. Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

II.3.3. La méthode Hartree Fock :

A partir de l'Hamiltonien électronique, équation (12) et de la norme de la fonction d'onde équation (17), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle, la

Chapitre II : méthodologie

meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock. Si on se limite à des systèmes à couches fermées ("closed shells"), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree-Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales ϕ . La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales ou nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité "aufbau")

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i\Phi_i(1) \quad (18)$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donné par

$$F_i = h(1) + \sum [j_j(1) - K_j(1)] \quad (19)$$

Dans l'équation (19) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (20)$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron noyaux. Le terme J est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1)\Phi_j(2) d\tau_{12} \quad (21)$$

Ou K_{ij} qui est l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange

Suivante :

Chapitre II : méthodologie

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2)\frac{1}{r_{ij}}\Phi_i(2)\Phi_j(1)d\tau_{12} \quad (22)$$

L'intégrale de Coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. L'énergie électronique totale est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées, S'écrit dans l'hypothèse de couches fermées.

$$E = 2\sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (23)$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégrodifférentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales ϕ_i et ϕ_j . Ce qui veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans l'équation (19) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales ϕ_j . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (18) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent (SCF = Self Consistent Field) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies mono électroniques ϵ_i associées aux fonctions propres, les spins orbitales.

L'équation (18) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique.

II.3.4. L'approximation LCAO :

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [8] consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) c_m qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires f_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [9]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les *équations de Hartree-Fock-Roothaan*.

Si l'on considère un ensemble de m orbitales atomiques ($\chi_\lambda, \chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\rho$) servant de base au développement des m orbitales moléculaires $\phi_i(r)$ d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

Les $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. Par convention les OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole μ correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale χ .

Dans le cadre de cette approximation, il s'agit de trouver les meilleurs coefficients $C_{\mu i}$ qui minimise l'énergie électronique.

Les orbitales atomiques utilisées pour l'expansion des orbitales moléculaires constituent les fonctions de base (*Basis Set*) choisies pour la description du système.

II.3.5. Les méthodes post Hartree- Fock :

L'énergie Roothaan est égale à l'énergie Hartree-Fock dans le cas où la base de fonctions utilisée est infinie. Dans la théorie Hartree-Fock, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est E_{HF} , c'est la limite Hartree-Fock.

Ou, cette théorie est approximative ; elle néglige, comme il l'a été dit, l'énergie de corrélation des électrons E_{corr} , l'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie exacte E_{exacte} et l'énergie calculée en HF pour une base complète E_{HF} .

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} \quad (24)$$

Les méthodes post- Hartree-Fock, comme l'interaction de configuration (CI), qui est une méthode incluant les corrélations électroniques [10, 11], qui inclut un terme d'excitation dans l'Hamiltonien [12, 13] Sont en général efficaces pour retrouver l'énergie de corrélation. Cependant, elles sont très coûteuses en temps et en puissance de calculs et sont applicables uniquement pour le cas de petits systèmes.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) quant à elle est un bon Compromis : elle traite la corrélation électronique de manière simple en terme d'approche méthodologique et à un relatif faible coût.

II.4. Méthode des perturbations Møller-Plesset (MP) :

Le principe de la méthode des perturbations est relativement simple. Il consiste à séparer un problème particulier en une partie connue que l'on sait exactement résoudre et une petite perturbation. Christian Møller et Milton Spinoza Plesset [14], en 1934, ont adapté ce principe à l'équation de Schrödinger. La partie connue du problème est l'Hamiltonien de Hartree-Fock qu'on sait maintenant résoudre, et que l'on notera \hat{H}_0 .

Chapitre II : méthodologie

La perturbation notée v est justement la partie qui manque à l'Hamiltonien approximé par HF pour faire un Hamiltonien total \hat{H} qui se situe au niveau de l'interaction électron-électron.

Cela revient à enlever l'approximation de l'interaction moyenne et rajouter l'interaction instantanée réelle :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda v \quad (25)$$

Avec : λ paramètre de perturbation

$$v = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_i \sum_j \frac{1}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} - (\widehat{J}_{ij} - \widehat{K}_{ij}) \quad (26)$$

L'équation de Schrödinger perturbée s'écrit alors :

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda v)|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (27)$$

$$\text{Si } \lambda=0, \text{ alors } H=H_0, \Psi_i = \Psi_i^0 \text{ et } E_i = E_i^0 \quad (28)$$

Quand la perturbation augmente de zéro jusqu'à une valeur finie la nouvelle fonction d'onde et la nouvelle énergie doivent changer continuellement. Celles-ci peuvent être écrites comme des développements en série de Taylor en puissance du paramètre de perturbation λ .

$$E_i = E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \lambda^3 E_i^3 + \dots \quad (29)$$

$$\Psi_i = \Psi_i^0 + \lambda \Psi_i^1 + \lambda^2 \Psi_i^2 + \lambda^3 \Psi_i^3 + \dots \quad (30)$$

Le facteur λ ne sert qu'à définir les ordres du développement et est toujours pris égal à 1.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{ordre 0} \Rightarrow (H_0 - E_i^0)\Psi_i^0 = 0 \\ \text{ordre 1} \Rightarrow (H_0 - E_i^0)\Psi_i^1 = (E_i^0 - v)\Psi_i^0 \\ \text{ordre 2} \Rightarrow (H_0 - E_i^0)\Psi_i^2 = (E_i^1 - v)\Psi_i^1 + E_i^2\Psi_i^0 \end{array} \right. \quad (31)$$

L'Hamiltonien à l'ordre zéro doit avoir des valeurs propres et des fonctions propres connues, c'est le cas pour \hat{H}_0 (Méthode HF) :

$$\hat{H}_i|\Psi_i^0\rangle = E_i^0|\Psi_i^0\rangle \quad (32)$$

Les termes d'ordre 1 peuvent alors être calculés à partir des termes de l'ordre 0 que l'on connaît.

$$E_i^1 = \langle \Psi_i^0 | v | \Psi_i^0 \rangle \quad (33)$$

Chapitre II : méthodologie

Ceux de l'ordre 2 sont à leurs tours calculés à partir des termes de l'ordre 1 qui eux-mêmes sont calculés avec ceux de l'ordre 0.

$$E_i^2 = \sum_{i,j} \frac{|\langle \Psi_i^0 | v | \Psi_i^0 \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0} \quad (34)$$

Le développement final de cette équation donne :

$$E_i^2 = \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{\langle ia|jb \rangle - \langle ib|ja \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (35)$$

Ainsi de suite, les termes de même ordre sont regroupés afin de constituer la perturbation à l'ordre n sur l'énergie.

L'énergie totale est la somme des énergies obtenues à l'ordre 0, 1, 2, ..., et n. Ce développement de l'énergie de corrélation en termes de perturbation a été d'abord énoncé par Rayleigh et Schrödinger. Møller-Plesset n'ont fait que l'adapter à l'Hamiltonien Hartree Fock et l'utiliser comme Hamiltonien à l'ordre zéro.

II.5. Méthodes basée sur la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se distingue des méthodes *ab initio* décrites précédemment car elle s'appuie sur la notion de densité électronique $\rho(r)$ et non sur celle de fonction d'onde multiélectronique. Cette approche est basée sur deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn [15].

Le premier stipule que "*l'énergie totale d'un système dans son état fondamental ne dépend que de sa seule densité électronique $\rho(r)$* " (l'énergie est donc une fonctionnelle de la densité électronique). Comme la densité détermine le nombre d'électrons ainsi que le potentiel $v(r)$ exercé par les noyaux sur les électrons, elle peut alors décrire la fonction d'onde ainsi que les propriétés moléculaires telles que l'énergie. Le second théorème est l'analogue du principe variationnel appliqué à la densité.

Kohn et Sham [16] ont proposé ensuite une méthode pour obtenir la densité et l'énergie d'un système. Pour un potentiel externe $v(r)$ donné, la fonctionnelle

Chapitre II : méthodologie

d'énergie électronique de l'état fondamental d'un système s'écrit comme la somme de plusieurs termes :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r) v(r) dr + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (36)$$

Où $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction possédant la même densité $\rho(r)$ que le système réel. Les deux termes suivants caractérisent respectivement l'énergie d'attraction noyaux-électrons et l'énergie de répulsion bi électronique. Le dernier terme $E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation. Il contient les contributions d'échange et de corrélation ainsi que la différence entre $T[\rho(r)]$ et l'énergie cinétique réelle du système d'électrons en interaction. En considérant que $E[\rho(r)]$ doit être stationnaire lors d'une légère variation de la densité électronique et qu'elle doit être soumise à la condition de normalisation, le principe variationnel conduit alors à des équations auto-cohérentes analogues aux équations de Hartree-Fock baptisées équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + V(r) + V_{ee}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]\right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (37)$$

Ces équations seraient exactes si le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} était connu.

La précision de la méthode réside donc dans le choix des fonctionnelles $E_{xc}[\rho(r)]$.

Trois principaux types de fonctionnelles existent :

II.5.1. Approximation de la densité locale LDA :

Hohenberg et Kohn ont montré que si r varie extrêmement lentement avec la position, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ peut s'écrire comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (38)$$

ε_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (39)$$

$$\epsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho}{\pi}} \quad (40)$$

Le terme de corrélation $\epsilon_C(r)$ est exprimé par la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [17].

II.5.2. Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA) :

Elles introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettent de posséder compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique et s'écrivent selon la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int (\rho, \rho) dr \quad (41)$$

Il existe plusieurs types de fonctionnelles non locales: la fonctionnelle proposée par Becke en 1988 (B88) [18], la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew et Wang [19] et la fonctionnelle de corrélation LYP [20] de Lee, Yang et Parr.

II.5.3. Fonctionnelle hybride B3LYP :

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr) consiste à une hybridation (mélange) de plusieurs fonctionnelles de différentes méthodes comme le montre l'expression suivante :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a) E_x^{LSDA} + a E_x^{exact} + b \Delta E_{c,b} \quad (42)$$

Les valeurs des 3 paramètres d'ajustement sont [20]:

$$a_0 = 0.20 ; a_x = 0.72 ; a_c = 0.81$$

II.6. Fonction de base :

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs. Il y a une sorte de fonctions de base qui sont d'un usage courant.

Les bases 6-31G [21] développée par Ditchfeld (1971) et 6-311G [22,23] développée par Krishnan et McLean (1980). Le premier nombre désignant le nombre de Gaussiennes utilisées pour le cœur et les autres nombres de

Chapitre II : méthodologie

primitives utilisées dans chaque fonction de base pour les orbitales atomiques de valence. Ainsi, la base 6-31G est une base double- ζ à valence séparée alors que la base 6-311G est une base triple- ζ à valence séparée pour l'atome de carbone. (d, p) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes. On note les bases comportant des orbitales diffuses en rajoutant un + pour les atomes de la seconde rangée. La base cc-pVDZ [24] développée par Dunning(1989). Comme on part toujours du même jeu de Gaussiennes, le nombre d'intégrales à calculer reste constant. Cependant le nombre de coefficients à optimiser dans l'équation augmente.

Chapitre II : méthodologie

Bibliographies :

- [1]: Jensen, F. in : Introduction to Computational Chemistry, Wiley-VCH, New York, 2001.
- [2]: Histoire de la Chimie, B. Vidal, Collection, "Que sais-je", presses Universitaire de France.
- [3] :M. Asmaa «Etude HF de l'effet anomérique sur quelques dérivés monosubstitués de cyclohexane et tétrahydropyrane» mémoire de licence, université de Saida(2015)
- [4]: Born, D; Oppenheimer, J.R. Ann .Phys. Rev .1927, 84, 457.
- [5] : Pauli W. Phys. Rev.58, 719, (1940).
- [6] :(a) Slater J.C. Phys. Rev.48, 35, (193) (b) Slater J.C. Adv. Quantum Chem.6, 1, (1972).
- [7]: (a) Mulliken R.S. Phys. Rev.1928, 32, 186. (b) Mulliken R.S. Phys. Rev.1928, 32, 761. (c) Mulliken R.S. Phys. Rev.1929, 33, 730.
- [8]: (a) Mulliken, R. S. Phys. Rev.1928, 32, 186. (b) Mulliken, R.S. Phys. Rev.1928, 32, 761. (c) Mulliken, R. S. Phys. Rev.1929, 33, 730.
- [9]: Roothaan, C.C.J. Rev. Mod. Phys. 1951, 23, 69.
- [10]: S.F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A201, 125 (1950), Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system.
- [11]: J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, Int. J. Quant. Chem. Symp. 10, 1 (1976), Theoretical models incorporating electron correlation.
- [12]: C. Møller and M. S. Plesset, Physical Review 46, 618 (1934), Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems.
- [13] : Acta Cryst. (2009). E65, 02190.
- [14] **C. Møller and M. S. Plesset.** Phys. Rev, 46: 618, 193
- [15] : Hohenberg, P ; Kohn W ; Phys. Rev. ; 1964 ; 136 ; 864.

Chapitre II : méthodologie

- [16] :W. Kohn et L.J.Sham, Phys. Rev.1965, A140 ,1133.
- [17]: S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys., 1980, 58, 1200.
- [18]: Becke, A.D. Phys. Rev.A 1988, 38, 3098.
- [19]:Perdew, J.P.Electronic Structure of Solids 91, P.Ziesche and H. Eschrig ,AKademieVerlag, Berlin, 1991.
- [20]: Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Phys. Rev. B 1988, 37, 785.
- [21] R. Ditchfeld, W. J. Hehre et J. A. Pople. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. J. Chem. Phys., vol. 54, no. 2, pages 724-728, 1971.
- [22] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger et J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. J. Chem. Phys., vol. 72, no. 1, pages 650-654, 1980.
- [23] A. D. McLean et G. S. Chandler. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18. J. Chem. Phys., vol. 72, no. 10, pages 5639-5648, 1980.
- [24] 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, pages 1007-1023, 1989.

Conclusion générale et perspective

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Notre travail théorique consiste en l'élucidation de l'interconversion de la spiropyranne à la merocyanine. Pour ce faire nous nous sommes attachés à l'étude structurale de la molécule modèle dite 2H-pyranne C_5H_6O et ses dérivés provenant de son ouverture cyclique, en l'occurrence 2,4-pentadienals, obtenues par dissociation de l'anneau de 2H-pyranne au niveau de la liaison C-O. Il est à rappeler que l'interconversion de spiropyranne à la merocyanine est effectuée par un phénomène de photochromisme.

Dans ce Chapitre, nous présentons les principaux résultats de calculs de chimie quantique concernant la structure et quelques propriétés électroniques de la molécule de pyranne et ses isomères 2,4-pentadienals. Nos calculs sont au niveau HF, MP2 avec la base 6-31G(d,p) et au niveau DFT, en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP avec les bases 6-31G(d,p), 6-311G+(d,p) et la base ccpvdz. Nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à l'étude de la stabilité de tous les composés étudiés et la détermination de leurs paramètres géométriques puis à la détermination de fréquences de vibration IR. Nous donnons dans le paragraphe suivant quelques détails sur les méthodes de calculs utilisées dans cette étude structurale.

III.2. Détail de calcul :

A fin de réaliser notre travail, il a été nécessaire de définir une méthode de calcul ainsi que des bases atomiques de manière à développer la fonction d'onde moléculaire sur ces bases atomiques. A cet effet, nous avons entrepris des calculs de chimie quantique à différents niveaux de précision. Il s'agit des méthodes ab initio, et de la méthode de la fonctionnelle de densité. Nos calculs sont alors au niveau HF, MP2 avec la base 6-31G(d,p) et au niveau DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP avec les bases 6-31G(d,p), 6-311G+(d,p) et la base ccpvdz, à l'aide de programme gaussian 09. Les

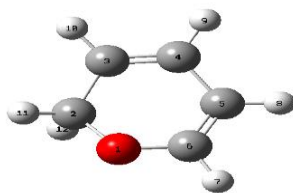
Chapitre III : Résultats et discussions

modèles moléculaires ont été construits et visualisés en utilisant l'interface graphique gaussview.

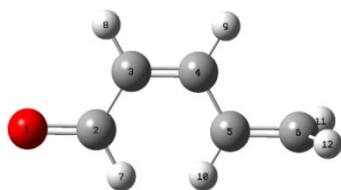
III.3. Résultats et discussions :

III.3.1. Structure de pyranne(I) et 2,4-pentadienals :

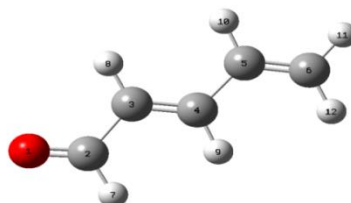
La Figure1, montre les structures optimisées, au niveau HF/6-31G(d,p) de 2H-pyranne (isomère I) et ses dérivés de la forme ouverte coplanaires 2,4- pentadienals, à savoir les isomères II (cis) et les isomères III (trans). La structure II_d est formée par rupture de la liaison C₂-O de pyranne par étirement, puis en tournant les deux atomes d'hydrogène liés à C₂ dans le plan qui contient les autres atomes. Les autres conformères possibles sont obtenus par rotations autour de C₃-C₄ et C₅-C₆ dans II_d, résultant en un total de quatre conformères de l'isomère cis II. Les conformères trans(III) sont les isomères trans de leurs correspondants en classe II. II_b et III_d peuvent également être considérés comme étant des formes entièrement ouvertes de pyranne, après rotation autour de C₃-C₄ et C₄-C₅, respectivement. Il est à noter que l'isomère II_b à une importance particulière dans la modélisation de la dissociation de l'anneau dans le spiropyranne, en raison de sa ressemblance géométrique avec la forme ouverte de l'anneau de la merocyanine. Cependant, cet isomère ne représente pas, selon la littérature, la géométrie énergétiquement la plus favorable du 2,4-pentadienal.



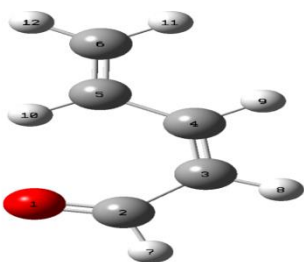
2H-pyranne(I)



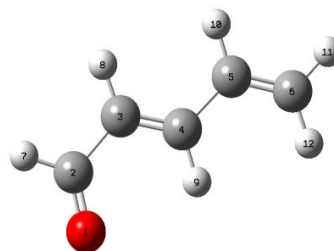
Cis isomère II_a



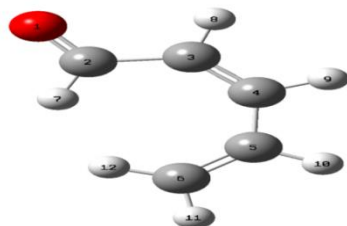
trans isomère III_a



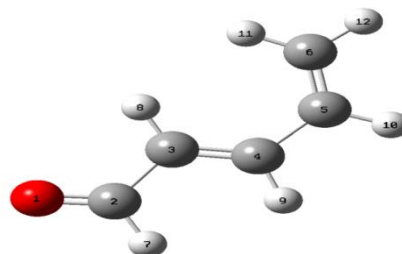
Cis isomère II_b



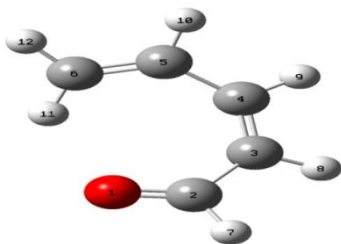
trans isomère III_b



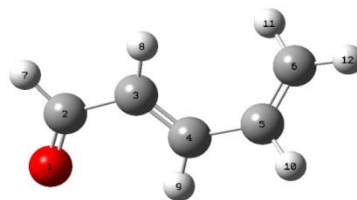
Cis isomère II_c



trans isomère III_c



Cis isomère II_d



trans isomère III_d

Figure III.1: géométries de 2H-pyranne (I) et ses dérivés 2,4-pentadiénales, optimisées au niveau HF/6-31G(d,p).

Chapitre III : Résultats et discussions

III.3.2. Stabilité de 2H-pyranne (I) et ses dérivés 2,4-pentadiénales :

Les différences d'énergies ainsi que l'écart énergétique, exprimées en Kcal/mol, entre le pyranne (I) et ses isomères sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III. 1 : Energies en Hartree et énergies relatives en Kcal/mol de 2H-pyranne (I) et ses dérivés 2,4-pentadiénales

	HF			MP2		
	6-31G(d,p)			6-31G(d,p)		
	E(Hartree)	E (Kcal/mol)	ΔE	E(Hartree)	E (Kcal/mol)	ΔE
I	-267.653	-167954.666		-268.493	-168481.774	
II _a	-267.657	-167957.176	2.51	-268.495	-168483.029	0.75
II _b	-267.658	-167957.803	3.13	-268.495	-168483.029	0.75
II _c	-267.653	-167954.666	3.2	-268.491	-168480.519	1.26
II _d	-267.648	-167951.654	3.012	-268.487	-168478.009	3.77
III _a	-267.662	-167960.314	5.64	-268.499	-168485.539	3.77
III _b	-267.660	-167959.059	4.39	-268.495	-168483.029	1.25
III _c	-267.657	-167957.176	2.51	-268.495	-168483.029	1.25
III _d	-267.655	-169755.921	1.26	-268.493	-168481.773	0.001

	B3LYP								
	ccpvdz			6-31G(d,p)			6-311G+(d,p)		
	E(Hartree)	E (Kcal/mol)	ΔE	E(Hartree)	E (Kcal/mol)	ΔE	E(Hartree)	E (Kcal/mol)	ΔE
I	-269.331	-169007.727		-269.322	-169001.979		-269.387	-169042.767	
II _a	-269.331	-169007.727	0	-269.324	-169003.234	1.26	-269.379	-169037.746	5.02
II _b	-269.333	-169008.882	1.25	-269.325	-169003.861	1.88	-269.391	-169044.650	1.88
II _c	-269.325	-169003.861	3.76	-269.318	-168999.469	2.51	-269.391	-169044.650	1.88
II _d	-269.326	-169004.489	3.13	-269.317	-168998.841	3.14	-269.389	-169043.959	1.3
III _a	-269.336	-169010.701	5.1	-269.328	-169005.869	4.8	-269.402	-169052.179	9.41
III _b	-269.334	-169009.509	1.88	-269.327	-169005.744	3.77	-269.399	-169050.297	7.53
III _c	-269.330	-169007.187	1.6	-269.323	-169002.606	0.63	-269.396	-169048.415	5.64
III _d	-267.655	-169006.999	0.63	-269.321	-169001.351	-0.63	-269.393	-169046.532	3.77

En analysant les résultats reportés dans ce tableau, nous pouvons remarquer que toutes les méthodes de calculs utilisées prévoient que les énergies données par les isomères II_a, II_b et II_d sont proches, il en est de même pour les isomères III_a, III_b et III_c qui sont eux même proches en énergie. Les différentes méthodes de calculs utilisées donnent plus de stabilité à l'isomère III_a par rapport à tous les isomères étudiés, ce résultat est en parfait accord avec la littérature. Généralement, la stabilité de différents isomères cis augmente suivant

Chapitre III : Résultats et discussions

l'ordre $\text{II}_b < \text{II}_a < \text{II}_c < \text{II}_d$ avec les méthodes HF, MP2, B3LYP/6-31G(d,p) et B3LYP/ccpvdz. Quant à la méthode B3LYP/6-311G+(d,p), elle donne l'ordre de stabilité suivant : $\text{II}_b < \text{II}_c < \text{II}_d < \text{II}_a$. Pour les isomères trans, l'ordre de stabilité est le suivant $\text{III}_a < \text{III}_b < \text{III}_c < \text{III}_d$, quelle que soit la méthode de calculs utilisée.

Tableau III.2 : moments dipolaires de 2H-pyranne (I) et ses dérivés 2,4-pentadiénales

	HF	MP2	B3LYP		
	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
	μ	μ	μ	μ	μ
I	0.975	0.971	0.733	0.749	0.892
II _a	4.136	4.543	3.659	3.873	4.296
II _b	2.869	3.099	2.520	2.677	2.683
II _c	3.916	4.250	3.509	3.706	4.004
II _d	2.566	2.728	2.293	2.420	2.638
III _a	4.176	4.602	3.795	4.009	4.359
III _b	3.275	3.538	3.006	3.179	3.463
III _c	3.958	4.322	3.640	3.836	4.156
III _d	3.301	3.597	3.095	3.262	3.515

D'après ces résultats, il est important de remarquer que le pyranne est moins polaire que ses dérivés de la chaîne ouverte 2,4-pentadiénals. Les valeurs du moment dipolaire des isomères 2,4-pentadiénals sont assez élevées. Cela est attribué, sans aucun doute, à la fois à la présence de la fonction carbonyle C=O (aldéhyde) et au squelette conjugué de la chaîne carbonée. Toutes les méthodes de calculs utilisées s'accordent sur le fait que l'isomère III_a est le plus polaire.

III.3.4. Les paramètres géométriques :

Les structures géométriques des composés étudiés ont été alors optimisées, à l'aide de différents niveaux de calculs. Les paramètres géométriques obtenus après optimisation complète de géométrie seront évidemment analysés.

III.3.4.1. Structures géométriques du 2H-pyranne (I) et ses isomères 2,4-pentadiénals :

Chapitre III : Résultats et discussions

III. 3.4.1.1.2H-pyranne (I) :

La numérotation des différents atomes du 2H-pyranne est donnée dans la figure ci-dessous.

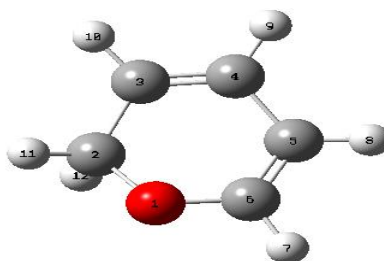


Figure III.2 : Numérotation des différents atomes du 2H-pyranne.

Dans le tableau ci-après, nous reportons quelques paramètres géométriques optimisés de pyranne, calculées à l'aide de méthodes HF, MP2 et B3LYP.

Tableau III.3 : Paramètres géométriques de 2H-pyranne (I) (distances en Å, angles en degré et angles dièdre en degré) optimisés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP

Les distances(Å)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G (d, p)	6-31G (d, p)	CCPVDZ	6-31G (d, p)	6-311G+ (d, p)
O(1)-C(2)	1.422	1.450	1.450	1.449	1.453
C(2)-C(3)	1.505	1.502	1.506	1.507	1.505
C(3)-C(4)	1.320	1.343	1.342	1.339	1.336
C(4)-C(5)	1.468	1.456	1.461	1.459	1.459
C(5)-C(6)	1.321	1.344	1.346	1.342	1.340
C(6)-O(1)	1.342	1.361	1.355	1.356	1.355
H(7)-C(6)	1.074	1.081	1.092	1.085	1.083
H(8)-C(5)	1.072	1.078	1.089	1.082	1.080
H(9)-C(4)	1.076	1.082	1.093	1.086	1.084
H(10)-C(3)	1.076	1.083	1.093	1.087	1.085
H(11)-C(2)	1.087	1.095	1.108	1.101	1.097
H(12)-C(2)	1.087	1.095	1.108	1.101	1.097
Les angles (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		

Chapitre III : Résultats et discussions

bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2) -C(3)	114.335	114.925	114.808	114.642	114.485
C(2)-C(3) -C(4)	121.693	121.936	121.719	121.703	121.759
C(3)-C(4) -C(5)	119.654	119.757	119.892	120.007	120.009
C(4)-C(5) -C(6)	118.249	118.444	118.298	118.367	118.560
C(5)-C(6) -O(1)	124.854	125.264	125.223	125.097	124.859
C(6)-O(1) -C(2)	121.215	119.673	120.059	120.185	120.325
H(11)-C(6) -C(5)	123.932	124.328	124.265	124.323	124.369
H(8)-C(5) -C(4)	121.474	121.985	121.710	121.646	121.633
H(9)-C(4) -C(3)	120.919	120.419	120.595	120.603	120.574
H(10)-C(3) -C(2)	116.330	116.372	116.359	116.256	116.276
H(11)-C(2) -O(1)	107.037	106.463	106.602	106.608	106.392
H(12)-C(2)-O(1)	107.044	106.473	106.609	106.615	106.399
Les angles dièdres (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
C(4)-C(3)-C(2)-O(1)	-0.044	-0.063	-0.051	-0.051	-0.055
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	0.006	0.010	0.008	0.009	0.009
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	0.018	0.028	0.022	0.021	0.024
H(11)-C(6)-C(5)-C(4)	179.989	179.979	179.983	179.984	179.982
H(8)-C(5)-C(4)-C(3)	-179.988	-179.989	-179.990	-179.991	-179.989
H(9)-C(4)-C(3)-C(2)	-179.998	-179.995	-179.996	-179.996	-179.996
H(10)-C(3)-C(2)-O(1)	179.960	179.946	179.962	179.962	179.962
H(11)-C(2)-C(3)-C(4)	-120.902	-120.756	-122.454	-122.454	-122.454
H(12)-C(2)-C(3)-C(4)	120.824	120.643	122.339	122.339	122.339
C(3)-C(2)-O(1)-C(6)	0.061	0.081	0.032	0.032	0.032
C(2)-O(1)-C(6)-C(5)	-0.041	-0.049	0.015	0.015	0.015
O(1)-C(6)-C(5)-C(4)	-0.001	-0.008	-0.038	-0.038	-0.038

Il n'a malheureusement pas été possible de comparer les géométries calculées avec l'expérience. En revanche, nous pouvons comparer entre les méthodes de calculs utilisées. Nous remarquons d'abord que les structures représentées aux différents niveaux de théorie sont semblables, menant à des valeurs structurales comparables.

L'analyse de nos résultats montre les distances calculées par la méthode HF sont plus courtes que celles données par la méthode MP2 et la B3LYP. Une première remarque s'impose ; la distances C₆-O₁ est plus courte que les distance O₁-C₂, quelque soit le niveau de calculs utilisé.

D'autre part, les distances C₄-C₅ varient entre 1.507Å et 1.320Å, elles sont intermédiaires entre une liaison simple C-C (1,53Å) et une liaison double C=C (1,34Å). Ceci peut être

Chapitre III : Résultats et discussions

dû à la conjugaison du système. Cependant, les distances C_3-C_4 et C_5-C_6 sont des liaisons typiques doubles puisqu'elles varient entre 1.320Å et 1.346Å. Concernant les distances C_2-C_3 (1,51 Å) sont des liaisons typiques simples. Les distances H_7-C_2 et $H_{12}-C_2$ sont un peu plus long que les distances $H_{11}-C_6$, $H_{10}-C_5$, H_9-C_4 et H_8-C_3 .

En ce qui concerne les angles, toutes les méthodes de calculs utilisées fournissent des valeurs très proches. En effet, les angles sont compris dans l'intervalle [114.335-125.264°].

A propos les angles dièdres, nos résultats montrent que la géométrie de pyranne n'est pas parfaitement plane, puisqu'elle présente une faible déviation par rapport au plan de la molécule.

III.3.4.1.2. Isomère II_a de 2,4-pentadiénal :

On donne dans la figure ci-dessous, la numérotation des différents atomes de l'isomère II_a de 2,4-pentadiénal.

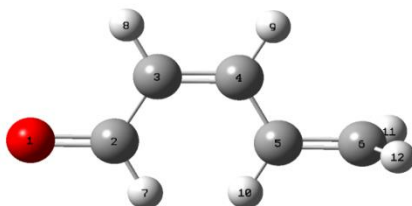


Figure III.3 : Numérotation des différents atomes de l'isomère II_a de 2,4-pentadiénal.

En ce qui concerne cet isomère, les paramètres géométriques déterminés théoriquement, à l'aide de différentes méthodes de calculs sont récapitulés dans le tableau ci-après.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.4 : Paramètres géométriques de Ila (distances en Å, angles en degré et angles dièdre en degré) optimisés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP

Les distances (Å)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2)	1.192	1.230	1.217	1.219	1.215
C(2)-C(3)	1.475	1.467	1.469	1.467	1.466
C(3)-C(4)	1.331	1.354	1.356	1.354	1.352
C(4)-C(5)	1.331	1.455	1.455	1.454	1.453
C(5)-C(6)	1.323	1.345	1.345	1.342	1.340
H(11)-C(6)	1.07666	1.08234	1.09434	1.08706	1.08551
H(12)-C(6)	1.07480	1.08016	1.09182	1.08478	1.08322
H(10)-C(5)	1.07511	1.08218	1.09317	1.08648	1.08477
H(9)-C(4)	1.07824	1.08632	1.09659	1.08989	1.08828
H(8)-C(3)	1.07574	1.08304	1.09404	1.08691	1.08546
H(7)-C(2)	1.09245	1.10249	1.11832	1.11001	1.10726
Les angles (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2)-C(3)	122.606	122.533	123.062	123.018	123.188
C(2)-C(3)-C(4)	125.808	125.369	125.909	125.787	125.704
C(3)-C(4)-C(5)	128.083	127.436	127.618	127.779	127.859
C(4)-C(5)-C(6)	122.187	121.708	122.501	122.399	122.427
H(11)-C(6)-C(5)	121.747	121.154	121.290	121.438	121.439
H(12)-C(6)-C(5)	121.506	121.628	121.536	121.754	121.630
H(10)-C(5)-C(4)	118.768	119.278	118.499	118.565	118.649
H(9)-C(4)-C(3)	117.326	117.514	117.443	117.432	117.297
H(8)-C(3)-C(2)	114.371	114.875	114.280	114.483	114.635
H(7)-C(2)-O(1)	120.041	120.239	120.357	120.236	119.798
Les angles dièdres (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
C(4)-C(3)-C(2)-O(1)	-179.924	-179.900	-179.997	-179.998	-179.994
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	-0.002	-0.004	-0.0003	0.000	0.000
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	179.978	179.954	179.999	180.000	-180.000
H(11)-C(6)-C(5)-C(4)	-0.002	0.003	-0.001	-0.002	-0.002
H(12)-C(6)-C(5)-C(4)	179.997	-179.998	179.997	179.997	179.997
H(10)-C(5)-C(4)-C(3)	-0.026	-0.044	-0.026	-0.026	-0.026
H(9)-C(4)-C(3)-C(2)	179.988	179.987	179.988	179.988	179.987
H(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.991	-179.986	-179.991	-179.991	-179.991
H(7)-C(2)-C(3)-C(4)	0.078	0.108	0.078	0.078	0.078
H(8)-C(3)-C(2)-O(1)	0.066	0.082	0.066	0.066	0.066

Chapitre III : Résultats et discussions

H(8)-C(3)-C(2)-H(7)	-179.933	-179.909	-179.933	-179.933	-179.933
---------------------	----------	----------	----------	----------	----------

Là encore, nous n'avons pas pu comparer nos résultats avec l'expérience puisqu'aucune donnée RX n'étant disponible à propos cet isomère. Nous remarquons aussi que les distances O_1-C_2 correspondent bien à une liaison C-O double qui vaut 1,219 Å, distance courte, significative de l'établissement d'une liaison forte entre l'atome de carbone et d'oxygène. D'autre part, les distances C-C s'échelonnent entre 1.323Å et 1.475Å, elles sont intermédiaires entre une liaison simple C-C (1,53Å) et une liaison double C=C (1,34Å). Cependant, les distances C_3-C_4 et C_5-C_6 sont des liaisons doubles puisqu'elles varient entre 1.323 et 1.356Å. Concernant les distances C_2-C_3 et C_4-C_5 (1,50 Å) sont des liaisons typiques simples. Les liaisons H_7-C_2 , H_8-C_3 , H_9-C_4 , $H_{10}-C_5$, $H_{11}-C_6$ et $H_{12}-C_6$ sont à peu près équidistantes.

D'autre part, nous pouvons remarquer que les angles sont compris dans l'intervalle [114.28-128.083°]. Les valeurs des angles dièdres montrent une faible déviation par rapport au plan de cette molécule.

III.3.4.1.3. Isomère II_b de 2,4-pentadiénal :

La numérotation des différents atomes de l'isomère II_b est donnée dans la figure ci-après.

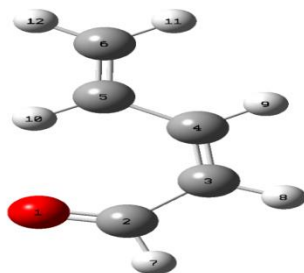


Figure III.4 : Numérotation des différents atomes de l'isomère II_b de 2,4-pentadiénal.

Les Paramètres géométriques, concernant les géométries optimales l'isomère II_b de 2,4-pentadiénal, sont regroupées dans le tableau III.5.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.5 : Paramètres géométriques de H_b (distances en Å, angles en degré et angles dièdre en degré) optimisés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP

Les distances (Å)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2)	1.194	1.231	1.219	1.222	1.216
C(2)-C(3)	1.478	1.472	1.475	1.471	1.471
C(3)-C(4)	1.334	1.356	1.358	1.356	1.354
C(4)-C(5)	1.464	1.452	1.453	1.451	1.449
C(5)-C(6)	1.324	1.346	1.346	1.343	1.342
H(11)-C(6)	1.077	1.083	1.095	1.088	1.086
H(12)-C(6)	1.075	1.080	1.092	1.085	1.084
H(10)-C(5)	1.072	1.079	1.091	1.084	1.083
H(9)-C(4)	1.079	1.087	1.097	1.091	1.089
H(8)-C(3)	1.079	1.084	1.094	1.088	1.086
H(7)-C(2)	1.096	1.105	1.121	1.112	1.109
Les angles (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2) -C(3)	126.431	126.108	126.523	126.519	126.548
C(2)-C(3) -C(4)	126.588	126.276	126.425	126.479	126.853
C(3)-C(4) -C(5)	128.003	127.182	127.133	127.238	127.489
C(4)-C(5) -C(6)	121.292	121.000	121.839	121.697	121.677
H(11)-C(6) -C(5)	121.965	121.362	121.451	121.621	121.608
H(12)-C(6) -C(5)	121.403	121.545	121.459	121.671	121.532
H(10)-C(5) -C(4)	117.704	117.987	116.963	117.119	117.515
H(9)-C(4) -C(3)	116.949	117.206	117.271	117.272	117.114
H(8)-C(3) -C(2)	114.859	115.248	115.087	114.964	114.761
H(7)-C(2)-O(1)	119.679	119.676	119.859	119.770	119.615
Les angles dièdres (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
C(4)-C(3)-C(2)-O(1)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.0002
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	-0.0004	-0.0005	-0.0005	-0.0005	0.000
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	180.000	180.000	180.000	180.000	180.000
H(11)-C(6)-C(5)-C(4)	-0.0004	-0.0004	-0.0004	-0.0004	0.000
H(12)-C(6)-C(5)-C(4)	-179.999	-179.999	-179.999	-179.999	180.000
H(10)-C(5)-C(4)-C(3)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H(9)-C(4)-C(3)-C(2)	179.999	179.999	179.999	179.999	180.000
H(8)-C(3)-C(4)-C(5)	180.000	180.000	180.000	180.000	180.000
H(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.996	-179.996	-179.996	-179.996	180.000
H(8)-C(3)-C(2)-O(1)	-179.998	-179.998	-179.998	-179.998	-180.000

Chapitre III : Résultats et discussions

H(8)-C(3)-C(2)-H(7)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.000
---------------------	-------	-------	-------	-------	-------

La méthode HF/6-31G(d,p) prévoit que les distances carbone-carbone sont comprises entre 1.334Å et 1.324Å. Ces distances s'échelonnent entre 1.346Å et 1.356Å, avec la méthode MP2/6-31G(d,p) et entre 1.342Å et 1.358Å, en utilisant la méthode B3LYP. Ces résultats sont raisonnables, puisqu'une double liaison C=C vaut typiquement 1.34 Å. Du fait de la conjugaison, les liaisons simples C₄-C₅ et C₂-C₃ sont de l'ordre de 1.451 Å et 1.478 Å, respectivement.

On remarque aussi, comme mentionné précédemment, que les distances obtenues par la méthode HF sont un peu plus courtes que celles obtenues avec les autres méthodes. . Nous pouvons noter que tous les angles allant de 114.761° à 128.003°.

Nos résultats montrent que la géométrie d'II_b est plane avec une très faible déviation par rapport au plan moléculaire.

III.3.4.1.4. Isomère II_c de 2,4-pentadiénal :

La numérotation des différents atomes de l'isomère II_c est donnée dans la figure ci-après.

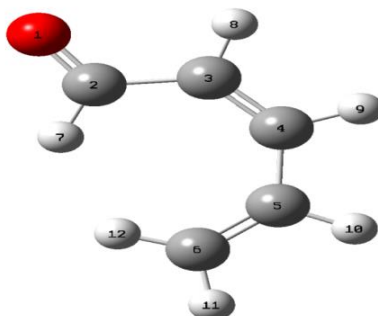


Figure III.5 : Numérotation des différents atomes de l'isomère II_c de 2,4-pentadiénal.

Les paramètres géométriques de la structure optimale de cet isomère sont regroupés dans le tableau suivant :

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.6 : Paramètres géométriques de H_c (distances en Å, angles en degré et angles dièdre en degré) optimisés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP

Les distances (Å)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2)	1.193	1.231	1.218	1.219	1.215
C(2)-C(3)	1.475	1.468	1.474	1.471	1.469
C(3)-C(4)	1.332	1.357	1.354	1.351	1.349
C(4)-C(5)	1.479	1.466	1.466	1.465	1.464
C(5)-C(6)	1.324	1.346	1.343	1.340	1.338
H(11)-C(6)	1.072	1.081	1.093	1.085	1.084
H(12)-C(6)	1.075	1.078	1.093	1.086	1.084
H(10)-C(5)	1.078	1.084	1.097	1.090	1.088
H(9)-C(4)	1.078	1.085	1.097	1.090	1.089
H(8)-C(3)	1.076	1.084	1.094	1.087	1.086
H(7)-C(2)	1.088	1.098	1.117	1.108	1.106
Les Angles (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2) -C(3)	121.709	121.551	122.919	122.920	123.131
C(2)-C(3) -C(4)	129.193	129.209	126.158	125.852	125.681
C(3)-C(4) -C(5)	133.964	133.268	128.315	128.081	128.125
C(4)-C(5) -C(6)	131.041	130.581	126.241	125.972	125.953
H(11)-C(6) -C(5)	119.671	119.593	120.925	121.171	121.033
H(12)-C(6) -C(5)	124.503	124.030	121.851	121.904	121.968
H(10)-C(5) -C(4)	112.426	113.160	115.177	115.339	115.314
H(9)-C(4) -C(3)	114.311	114.158	117.006	117.131	117.129
H(8)-C(3) -C(2)	112.761	113.059	114.226	114.485	114.686
H(7)-C(2)-O(1)	119.929	120.083	121.059	120.963	120.468
Les angles dièdres (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
C(4)-C(3)-C(2)-O(1)	179.990	-179.997	-174.095	-173.877	-172.099
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	0.003	0.004	7.468	7.796	7.503
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	0.0135	0.009	40.938	40.606	41.809
H(11)-C(6)-C(5)-C(4)	179.999	179.999	178.911	179.079	178.767
H(12)-C(6)-C(5)-C(4)	0.001	0.001	1.044	1.198	1.096
H(10)-C(5)-C(4)-C(3)	-179.988	-179.992	-143.217	-143.373	-142.378
H(9)-C(4)-C(3)-C(2)	-179.997	-179.997	-171.826	-171.749	-171.998
H(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.998	-179.998	-176.510	-176.321	-176.220
H(7)-C(2)-C(3)-C(4)	0.015	0.002	8.337	8.497	10.287
H(8)-C(3)-C(2)-O(1)	-0.008	0.004	9.701	10.058	11.466
H(8)-C(3)-C(2)-H(7)	-179.983	-179.996	-167.867	-167.568	-166.148

Chapitre III : Résultats et discussions

Les liaisons O₁-C₂, C₂-C₃, C₃-C₄, C₄-C₅ et C₅-C₆ valent 1.193Å, 1.475Å, 1.332 Å, 1.479 Å et 1.324Å respectivement, avec la méthode HF, alors qu'elles s'allongent avec les autres méthodes MP2 et B3LYP. Toutes les méthodes utilisées donnent des angles qui varient entre 112.426 ° et 133.964°. Les résultats obtenus avec ses méthodes sont comparables entre eux.

Les valeurs des angles dièdres montrent que la géométrie d'II_c n'est pas parfaitement plane, puisqu'elle représente une déviation par rapport au plan de la molécule.

III.3.4.1.5. Isomère II_d de 2,4-pentadiénal :

La numérotation des différents atomes de l'isomère II_d est donnée dans la figure ci-après.

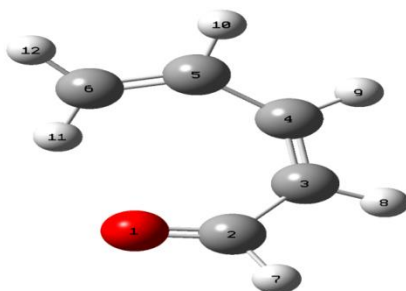


Figure III.6: Numérotation des différents atomes de l'isomère II_d de 2,4-pentadiénal.

Dans le tableau ci-après, nous reportons quelques paramètres géométriques optimisés de l'isomère II_d.

Tableau III.7 : Paramètres géométriques de II_d (distances en Å, angles en degré et angles dièdre en degré) optimisés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP

méthodes	distances (Å)				
	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2)	1.193	1.231	1.221	1.223	1.218
C(2)-C(3)	1.476	1.469	1.468	1.465	1.465
C(3)-C(4)	1.335	1.358	1.364	1.361	1.359
C(4)-C(5)	1.471	1.460	1.459	1.457	1.456
C(5)-C(6)	1.324	1.346	1.348	1.345	1.344
H(11)-C(6)	1.076	1.081	1.094	1.086	1.085

Chapitre III : Résultats et discussions

H(12)-C(6)	1.070	1.076	1.089	1.083	1.081
H(10)-C(5)	1.079	1.085	1.096	1.089	1.087
H(9)-C(4)	1.079	1.087	1.097	1.090	1.089
H(8)-C(3)	1.078	1.085	1.095	1.089	1.087
H(7)-C(2)	1.096	1.105	1.120	1.112	1.109
angles (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2) -C(3)	127.436	127.182	128.081	128.079	127.808
C(2)-C(3) -C(4)	129.596	129.211	131.057	131.105	131.198
C(3)-C(4) -C(5)	133.137	132.026	134.203	134.292	134.414
C(4)-C(5) -C(6)	128.493	128.182	129.081	129.143	129.493
H(11)-C(6) -C(5)	119.641	119.595	119.366	119.535	119.337
H(12)-C(6) -C(5)	122.637	122.002	121.539	121.793	122.141
H(10)-C(5) -C(4)	113.193	113.843	113.126	113.131	113.055
H(9)-C(4) -C(3)	114.373	114.421	113.514	113.461	113.435
H(8)-C(3) -C(2)	113.391	113.797	112.985	112.864	112.840
H(7)-C(2)-O(1)	119.468	119.468	119.212	119.155	119.164
angles dièdres (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	Ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
C(4)-C(3)-C(2)-O(1)	20.771	24.550	0.061	0.029	-0.015
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	-1.498	-2.461	0.023	0.011	0.023
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	-30.118	-29.837	-0.051	-0.043	-0.016
H(11)-C(6)-C(5)-C(4)	-177.739	-178.369	-179.967	179.998	-179.997
H(12)-C(6)-C(5)-C(4)	2.186	1.308	0.009	0.017	-0.004
H(10)-C(5)-C(4)-C(3)	153.377	153.609	179.977	179.962	179.987
H(9)-C(4)-C(3)-C(2)	175.324	173.606	179.992	-179.996	-179.986
H(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-176.799	-175.551	-179.968	-179.989	-179.990
H(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-159.539	-155.454	-179.987	-179.971	179.985
H(8)-C(3)-C(2)-O(1)	-163.796	-162.197	-179.948	-179.971	179.998
H(8)-C(3)-C(2)-H(7)	15.893	17.798	0.005	0.029	-0.002

La comparaison entre les structures optimisées, à l'aide de différentes méthodes de calculs, révèle une certaine cohérence entre elles, avec des longueurs de liaison très proches. On remarque toujours, que les distances obtenues par la méthode HF sont un peu plus courtes que celles obtenues avec les autres méthodes. Nous pouvons noter que tous les angles allant de $112,84^\circ$ à $134,413^\circ$.

Les valeurs des angles dièdres de l'isomère II_d montre que la géométrie de ce composé est presque plane.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.3.4.1.6. Isomère III_a de 2,4-pentadiénal :

La numérotation des différents atomes de l'isomère III_a est donnée dans la figure ci-après.

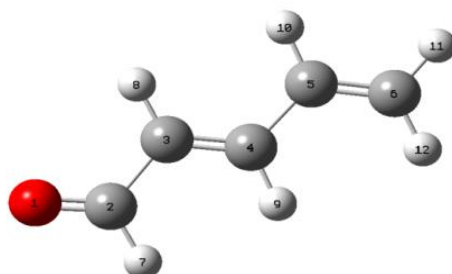


Figure III.7 : Numérotation des différents atomes de l'isomère III_a de 2,4-pentadiénal.

En ce qui concerne cet isomère, les paramètres géométriques sont récapitulés dans le tableau ci-après.

Tableau III.8 : Paramètres géométriques de III_a (distances en Å, angles en degré et angles dièdre en degré) optimisés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP

distances (Å)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2)	1.191	1.228	1.216	1.218	1.214
C(2)-C(3)	1.472	1.465	1.468	1.466	1.464
C(3)-C(4)	1.328	1.351	1.352	1.349	1.348
C(4)-C(5)	1.463	1.451	1.452	1.449	1.448
C(5)-C(6)	1.323	1.345	1.345	1.342	1.339
H(11)-C(6)	1.077	1.082	1.094	1.087	1.085
H(12)-C(6)	1.075	1.080	1.092	1.085	1.083
H(10)-C(5)	1.077	1.085	1.096	1.089	1.087
H(9)-C(4)	1.079	1.088	1.098	1.091	1.089
H(8)-C(3)	1.076	1.084	1.095	1.088	1.086
H(7)-C(2)	1.097	1.107	1.123	1.114	1.112
angles (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	Ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2) -C(3)	124.024	124.114	124.474	124.429	124.528
C(2)-C(3) -C(4)	121.207	120.787	121.393	121.302	121.302

Chapitre III : Résultats et discussions

C(3)-C(4) -C(5)	124.681	124.589	125.013	125.006	124.952
C(4)-C(5) -C(6)	123.302	122.917	123.555	123.484	123.486
H(11)-C(6) -C(5)	121.738	121.181	121.314	121.481	121.474
H(12)-C(6) -C(5)	121.516	121.606	121.524	121.717	121.609
H(10)-C(5) -C(4)	116.704	117.232	116.776	116.805	116.856
H(9)-C(4) -C(3)	119.062	118.576	118.414	118.467	118.489
H(8)-C(3) -C(2)	116.621	117.361	116.698	116.871	116.849
H(7)-C(2)-O(1)	120.719	120.986	121.154	120.980	120.569
angles dièdres (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
C(4)-C(3)-C(2)-O(1)	179.996	179.997	179.995	179.997	179.995
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	179.999	179.998	179.999	-179.999	-180.000
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	-179.969	179.999	179.994	179.984	179.992
H(11)-C(6)-C(5)-C(4)	0.008	0.002	0.001	-0.001	0.001
H(12)-C(6)-C(5)-C(4)	-179.986	-179.994	-0.003	179.997	179.999
H(10)-C(5)-C(4)-C(3)	0.043	0.004	0.002	-0.017	-0.007
H(9)-C(4)-C(3)-C(2)	0.002	0.002	0.002	0.0003	0.001
H(8)-C(3)-C(4)-C(5)	0.000	-0.002	-0.002	0.000	-0.001
H(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.002	-0.001	-0.0001	-0.003	-0.002
H(8)-C(3)-C(2)-O(1)	-0.004	-0.003	-0.005	-0.002	-0.005
H(8)-C(3)-C(2)-H(7)	179.998	179.999	180.000	179.998	179.998

Les distances optimales obtenues par les différents niveaux de calculs se comparent entre elles. Ainsi, la distance O_1C_2 est de l'ordre de $1,191\text{Å}$, avec la méthode HF/6-31G(d,p), alors qu'elle est de $1,228\text{Å}$, avec la méthode MP2/6-31G(d,P). La méthode B3LYP, donnent à cette distance des valeurs de l'ordre de $1,213\text{Å}$ et $1,218\text{Å}$, respectivement.

Il est intéressant de remarquer que les longueurs de liaisons ne varient presque pas avec tous les niveaux des calculs. Tous les angles sont voisins de 120° .

III.3.4.1.7. Isomère III_b de 2,4-pentadiénal :

La numérotation des différents atomes de l'isomère III_b est donnée dans la figure ci-après.

Chapitre III : Résultats et discussions

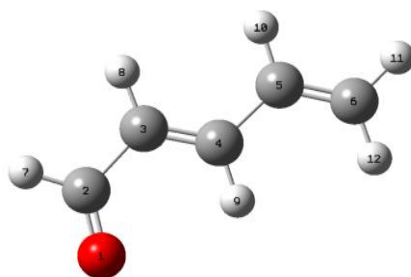


Figure III.8 : Numérotation des différents atomes de l'isomère III_b de 2,4-pentadiénal.

Les Paramètres géométriques, concernant les géométries optimales de l'isomère III_b de 2,4-pentadiénal, sont regroupés dans le tableau

Tableau III.9 : Tableau des distances (Å), des angles (degrés) et des angles dièdres (degrés) de géométrie optimisé de III_b

distances (Å)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2)	1.193	1.229	1.218	1.220	1.215
C(2)-C(3)	1.478	1.474	1.476	1.473	1.473
C(3)-C(4)	1.329	1.350	1.353	1.351	1.348
C(4)-C(5)	1.462	1.449	1.449	1.448	1.447
C(5)-C(6)	1.323	1.345	1.345	1.343	1.341
H(11)-C(6)	1.075	1.080	1.092	1.085	1.083
H(12)-C(6)	1.076	1.082	1.094	1.087	1.085
H(10)-C(5)	1.078	1.085	1.096	1.089	1.087
H(9)-C(4)	1.077	1.086	1.096	1.089	1.088
H(8)-C(3)	1.077	1.084	1.095	1.088	1.087
H(7)-C(2)	1.095	1.104	1.119	1.111	1.109
angles (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2) -C(3)	124.638	124.084	124.592	124.629	125.005
C(2)-C(3) -C(4)	121.319	120.937	121.427	121.471	122.157
C(3)-C(4) -C(5)	124.544	124.417	124.968	124.889	124.712
C(4)-C(5) -C(6)	123.031	122.784	123.309	123.259	123.273
H(11)-C(6) -C(5)	121.565	121.652	121.588	121.776	121.656
H(12)-C(6) -C(5)	121.625	121.066	121.169	121.349	121.338
H(10)-C(5) -C(4)	117.013	117.485	117.031	117.064	117.109
H(9)-C(4) -C(3)	118.096	117.543	117.241	117.377	117.742

Chapitre III : Résultats et discussions

H(8)-C(3)-C(2)	117.280	117.939	117.520	117.439	116.962
H(7)-C(2)-O(1)	120.168	120.269	120.522	120.384	120.016
Angles dièdres (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	Ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
C(4)-C(3)-C(2)-O(1)	-0.069	-0.003	0.000	-0.005	0.000
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	179.966	179.999	-179.994	-179.994	180.000
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	179.925	179.951	-179.995	179.956	179.999
H(11)-C(6)-C(5)-C(4)	-179.946	179.999	-179.997	179.999	-179.999
H(12)-C(6)-C(5)-C(4)	0.134	-0.001	-0.009	-0.006	0.001
H(10)-C(5)-C(4)-C(3)	0.094	-0.046	0.000	-0.045	-0.001
H(9)-C(4)-C(3)-C(2)	-0.004	-0.003	-0.005	-0.008	0.001
H(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.032	-0.002	0.005	0.005	0.000
H(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.941	179.992	179.995	179.998	179.998
H(8)-C(3)-C(2)-O(1)	179.929	179.998	-179.999	179.996	-180.000
H(8)-C(3)-C(2)-H(7)	0.057	-0.007	-0.004	-0.001	-0.002

Ces résultats montrent que les distances C_3-C_4 et C_5-C_6 sont de 1.329Å et 1.323 Å, respectivement avec la méthode HF, alors qu'elles valent successivement 1.350Å, 1.345Å avec la méthode MP2 et 1.353 Å et 1.345 Å, avec B3LYP. En outre, les liaisons C_2-C_3 et C_4-C_5 valent 1.478Å et 1.462Å respectivement, avec la méthode HF. Ainsi, la liaison O_1-C_2 est de 1.229 Å avec la méthode MP2, tandis qu'elle vaut 1.193Å et 1.220 Å, avec HF et B3LYP respectivement.

Quant aux angles, nous pouvons noter que, mis à part l'angle $H_7C_2O_1$ qui est à peu près 120°, les autres angles varient entre 116° et 125°, avec les différentes méthodes de calculs.

III.3.4.1.8. Isomère III_c de 2,4-pentadiénal :

La numérotation des différents atomes de l'isomère III_c est donnée dans la figure ci-après.

Chapitre III : Résultats et discussions

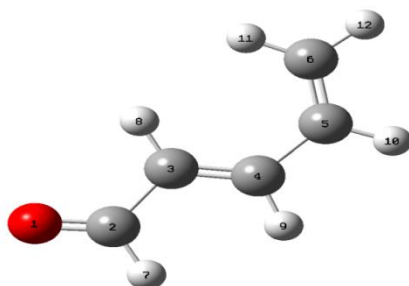


Figure III.9 : Numérotation des différents atomes
de l'isomère III_c de 2,4-pentadiénel.

Les distances, des angles et des angles dièdres concernant les géométries optimales de l'isomère III_c, sont illustrées dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Tableau des distances (Å), des angles (degrés) et des angles dièdres (degrés) de géométrie optimisé de III_c

distances (Å)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2)	1.191	1.228	1.216	1.218	1.214
C(2)-C(3)	1.472	1.466	1.468	1.466	1.464
C(3)-C(4)	1.328	1.349	1.352	1.349	1.347
C(4)-C(5)	1.474	1.462	1.464	1.462	1.461
C(5)-C(6)	1.323	1.344	1.344	1.341	1.339
H(11)-C(6)	1.075	1.080	1.092	1.085	1.083
H(12)-C(6)	1.075	1.082	1.093	1.086	1.084
H(10)-C(5)	1.077	1.084	1.095	1.088	1.086
H(9)-C(4)	1.079	1.087	1.097	1.091	1.089
H(8)-C(3)	1.075	1.083	1.094	1.087	1.085
H(7)-C(2)	1.097	1.107	1.123	1.114	1.112
angles (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2) -C(3)	123.991	124.063	124.450	124.429	124.516
C(2)-C(3) -C(4)	120.634	120.554	120.826	120.700	120.739
C(3)-C(4) -C(5)	127.659	125.094	127.864	127.860	127.839
C(4)-C(5) -C(6)	126.328	123.932	126.446	126.402	126.439
H(11)-C(6) -C(5)	120.769	121.243	120.833	121.014	120.886
H(12)-C(6) -C(5)	122.727	121.401	122.307	122.447	122.515
H(10)-C(5) -C(4)	115.126	116.862	115.271	115.304	115.304
H(9)-C(4) -C(3)	117.542	117.931	116.849	116.857	116.932
H(8)-C(3) -C(2)	116.149	117.436	116.161	116.408	116.329
H(7)-C(2)-O(1)	120.726	121.006	121.184	121.007	120.609

Chapitre III : Résultats et discussions

méthodes	Angles dièdres (degrés)				
	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
C(4)-C(3)-C(2)-O(1)	-179.933	-178.641	-179.989	-179.981	-179.972
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	179.988	178.313	179.988	179.985	179.986
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	-0.404	-32.249	-0.280	-0.319	-0.366
H(11)-C(6)-C(5)-C(4)	-179.939	179.346	179.996	179.995	179.999
H(12)-C(6)-C(5)-C(4)	-0.046	-1.751	-0.020	-0.023	-0.024
H(10)-C(5)-C(4)-C(3)	179.646	149.501	179.743	179.708	179.668
H(9)-C(4)-C(3)-C(2)	-0.022	-2.733	-0.027	-0.033	-0.036
H(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.023	-2.312	-0.025	-0.029	-0.029
H(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.064	1.372	0.0003	-0.001	-0.006
H(8)-C(3)-C(2)-O(1)	0.078	1.956	0.024	0.032	0.042
H(8)-C(3)-C(2)-H(7)	179.946	-178.029	-179.988	-179.988	-179.991

En analysant les résultats reportés dans ce tableau, nous pouvons remarquer que les distances données par la méthode B3LYP sont très proche quelque soit la base utilisée.

III.3.4.1.9. Isomère III_d de 2,4-pentadiénel :

La numérotation des différents atomes de l'isomère III_d est donnée dans la figure ci-après.

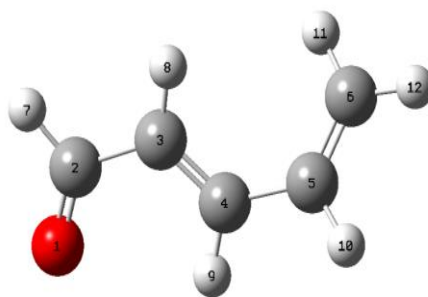


Figure III.10 : Numérotation des différents atomes de l'isomère III_d de 2,4-pentadiénel.

Quelques paramètres géométriques optimisés de l'isomère III_d sont regroupées dans le tableau ci-dessus.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.11 : Tableau des distances (Å), des angles (degrés) et des angles dièdres (degrés) de géométrie optimisé de III_d

distances (Å)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2)	1.192	1.229	1.217	1.219	1.214
C(2)-C(3)	1.480	1.475	1.478	1.474	1.475
C(3)-C(4)	1.328	1.349	1.352	1.349	1.346
C(4)-C(5)	1.472	1.461	1.462	1.460	1.459
C(5)-C(6)	1.322	1.344	1.344	1.341	1.339
H(11)-C(6)	1.076	1.082	1.093	1.086	1.085
H(12)-C(6)	1.075	1.080	1.092	1.085	1.083
H(10)-C(5)	1.078	1.084	1.095	1.089	1.087
H(9)-C(4)	1.078	1.086	1.096	1.089	1.088
H(8)-C(3)	1.077	1.084	1.094	1.088	1.086
H(7)-C(2)	1.095	1.104	1.119	1.111	1.109
angles (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
O(1)-C(2) -C(3)	124.697	124.192	124.748	124.766	125.117
C(2)-C(3) -C(4)	121.156	120.822	121.049	121.104	121.792
C(3)-C(4) -C(5)	125.789	124.818	127.256	126.988	126.686
C(4)-C(5) -C(6)	125.037	124.104	126.131	125.905	125.836
H(11)-C(6) -C(5)	121.952	121.359	122.037	122.075	122.055
H(12)-C(6) -C(5)	121.149	121.311	120.994	121.226	121.117
H(10)-C(5) -C(4)	115.692	116.801	115.422	115.555	115.559
H(9)-C(4) -C(3)	117.456	116.975	115.959	116.137	116.666
H(8)-C(3) -C(2)	117.237	117.973	117.126	117.151	116.709
H(7)-C(2)-O(1)	120.181	120.255	120.496	120.352	120.004
angles dièdres (degrés)					
méthodes	HF	MP2	B3LYP		
bases	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	Ccpvdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
C(4)-C(3)-C(2)-O(1)	0.297	0.303	0.019	0.214	-0.188
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	179.035	178.619	179.312	179.151	179.143
C(6)-C(5)-C(4)-C(3)	-35.349	-33.319	-19.621	-21.398	-25.601
H(11)-C(6)-C(5)-C(4)	-1.175	-1.804	-1.249	-1.308	-1.352
H(12)-C(6)-C(5)-C(4)	-179.869	179.564	179.900	179.917	-179.868
H(10)-C(5)-C(4)-C(3)	146.639	148.679	162.029	160.429	156.633
H(9)-C(4)-C(3)-C(2)	-2.042	-2.529	-1.701	-1.950	-2.178
H(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.936	-2.439	-1.687	-1.779	-2.048
H(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.847	-179.925	179.868	-179.962	179.644
H(8)-C(3)-C(2)-O(1)	-178.772	-178.671	-179.026	-178.897	-179.051
H(8)-C(3)-C(2)-H(7)	1.084	-178.671	0.822	0.927	0.781

Chapitre III : Résultats et discussions

Ces résultats montrent que les géométries obtenues aux différents niveaux de théorie sont semblables, puisque les valeurs des paramètres géométriques sont comparables entre elles.

Après avoir analysé les paramètres géométriques des structures les plus stables de pyranne et ses dérivés 2,4-pentadiénals, nous nous intéressons, dans ce qui suit, à la détermination de leurs fréquences de vibration IR.

III.3.5. Fréquences de vibration IR du 2H-pyranne (I) et ses isomères 2,4-pentadiénals :

Dans les tableaux suivants sont rassemblées les fréquences de vibration calculées avec les trois approches HF, MP2 et B3LYP du 2H-pyranne et 2,4-pentadiénals ainsi que les fréquences expérimentales.

III.3.5.1. 2H-pyranne (I) :

Quelques fréquences de vibration IR de 2H-pyranne (I) sont illustrées dans le tableau ci-après.

Tableau III.12 : Tableau des fréquences de vibration IR calculés en cm^{-1} de géométrie optimisé de 2H-pyranne (I)

EXP	HF	MP2	B3LYP		
	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccp vdz	6-31G (d,p)	6-311G+(d,p)
	168	221	172	168	188
	357	329	333	332	334
	542	488	495	497	498
601	607	568	567	566	571
634	665	607	612	615	613
	804	727	717	721	719
	869	774	772	776	774
	945	876	861	865	861
	1020	905	922	922	928
	1043	942	950	952	950
996	1068	971	964	967	967
1017	1074	1008	980	981	976
1108	1105	1024	996	999	992

Chapitre III : Résultats et discussions

1170	1172	1110	1072	1082	1078
	1216	1128	1096	1108	1095
	1286	1208	1171	1190	1182
	1370	1280	1237	1255	1244
	1391	1311	1268	1283	1279
	1484	1390	1347	1370	1362
1421	1552	1442	1403	1421	1410
1593 - 1589	1576	1482	1435	1456	1440
1637	1645	1546	1469	1511	1496
1684	1816	1651	1634	1641	1611
	1876	1709	1701	1712	1684
2796 - 2820	3139	3057	2928	2947	2941
	3264	3217	3102	3107	3106
	3343	3266	3173	3183	3166
	3366	3283	3191	3204	3188
	3376	3291	3196	3207	3190
	3399	3312	3223	3233	3214
σ	70	66	76	67	75
ε	4.43%	4.53%	5.67%	4.98%	5.54%

L'écart moyen σ est donné par la relation: $\sigma = |X_{théo} - X_{exp}|$.

L'écart relatif : $\varepsilon_1 = \frac{|X_{théo} - X_{exp}|}{X_{exp}} \times 100$.

Les seules données expérimentales disponibles pour les composés étudiés sont les spectres d'absorption infrarouge mesurés par Bailey et Nonaka [1].

Nous pensons à calculer les fréquences de vibration de tous les composés en questions en utilisant les niveaux de calculs HF, MP2 et B3LYP et comparer dans la mesure du possible les résultats obtenus avec l'expérience pour juger la fiabilité des méthodes de calculs utilisées dans cette étude structurale.

Tous les composés étudiés donnent des fréquences positives ce qui confirment que les géométries sont des minima (plus stable).

La méthode HF/6-31G(d,p) surestime les fréquences de vibrations, alors que la B3LYP présente un meilleur accord avec l'expérience.

Chapitre III : Résultats et discussions

En analysant les résultats reportés dans le tableau ci dessus, nous pouvons remarquer que les fréquences de vibration B3LYP/ccpvdz et MP2 de 2H-pyranne montre qu'il présente des bandes à 1403cm^{-1} et à 1442cm^{-1} respectivement, qui correspond bien à la vibration de déformation de $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ dans le plan. Ces fréquences de vibration sont plus proches aux fréquences expérimentales, puisque cette dernière est de 1421 cm^{-1} . Les bandes situées entre 2850 et 3000 provenant de la vibration d'élongation de H-C_{sp^3} . la vibration d'élongation de C-H dans H-C-O a pour fréquences 2700 et 2900. la fréquence de vibration située entre 1170 et 1300 proviennent d'élongation de la liaison C-O. les fréquences 1482 cm^{-1} et 1576 cm^{-1} qui correspond bien à la vibration d'élongation C=C.

L'écart moyen σ varie entre 60 cm^{-1} et 70 cm^{-1} . Les valeurs de l'écart relatif obtenues à l'aide de différentes méthodes de calculs montrent un accord entre l'expérience et la théorie.

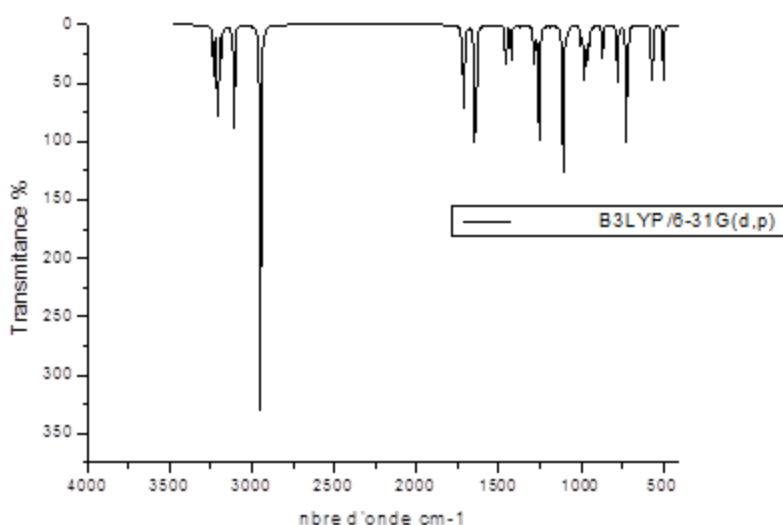


Figure III.11 : Spectre IR de 2H-pyranne calculé par B3LYP/6-31G(d,p).

Chapitre III : Résultats et discussions

III.3.5.2. Isomère II_a de 2,4-pentadiénal :

En ce qui concerne cet isomère, les fréquences de vibration IR sont récapitulées dans le tableau ci-après.

Tableau III.13: fréquences de vibration (cm⁻¹) de l'isomère II_a calculés aux niveaux HF, MP2 et B3LYP

EXP	HF	MP2	B3LYP		
	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccp vdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
	100	95	109	106	97
	154	144	172	171	145
	190	180	176	175	188
	368	312	330	327	362
	386	359	359	360	385
	473	441	440	441	471
601	701	635	649	648	696
634	741	699	693	695	736
	908	823	843	842	901
	977	934	921	925	969
	1092	942	955	958	1081
996	1117	968	1004	1003	1107
1017	1132	1013	1016	1016	1124
1108	1134	1039	1051	1054	1126
1170	1155	1082	1052	1060	1142
	1272	1210	1175	1187	1265
	1368	1293	1255	1272	1360
	1440	1351	1310	1328	1431
	1503	1412	1366	1389	1492
1421	1558	1460	1409	1436	1545
1593 - 1589	1599	1508	1457	1481	1587
1637	1804	1658	1642	1650	1774
1684	1884	1726	1697	1705	1855
	1996	1751	1770	1777	1963
2796 - 2820	3168	3038	2894	2924	3148
	3315	3224	3135	3147	3287
	3324	3238	3140	3159	3302
	3361	3272	3176	3188	3337
	3365	3274	3179	3194	3340
	3406	3344	3240	3251	3378
σ	122	63	48	50	102
ϵ	9.62%	4.85%	4.22%	4.21%	8.80%

Chapitre III : Résultats et discussions

Il est fort intéressant de comparer nos résultats calculés théoriquement avec ceux mesurés expérimentalement. La méthode HF donne, comme prévu, des résultats souvent sur estimés. Nous remarquons aussi que les fréquences de vibration de Π_a montre qu'il présente des bandes à 1650cm^{-1} et 1740cm^{-1} , qui correspondent bien à la vibration d'élongation C=O dans les aldéhydes. D'autre part, la fréquence de vibration d'élongation $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ est comprise entre 2894cm^{-1} et 3038cm^{-1} . Les fréquences de vibration de déformation de $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ dans le plan prennent les valeurs 1409cm^{-1} et 1460cm^{-1} avec les méthodes B3LYP/ccpvdz et MP2, respectivement. La vibration d'élongation C=C a pour des fréquences 1650cm^{-1} et 1658cm^{-1} avec les méthodes B3LYP/6-31G(d,p) et MP2/6-31G(d,p), respectivement.

La méthode MP2/6-31G(d,p) suggère que l'écart moyen est de 63cm^{-1} . Cependant, la méthode B3LYP/ccpvdz, 6-31G(d,p) donne un écart de 63cm^{-1} et B3LYP/6-311G+(d,p) donne quant à elle un écart de 102cm^{-1} .

L'écart relatif est de 4% en utilisant la méthode B3LYP/6-31G(d,p) et 9% avec la méthode B3LYP/6-311G+(d,p), respectivement, alors qu'il vaut 5% avec la méthode MP2/6-31G(d,p).

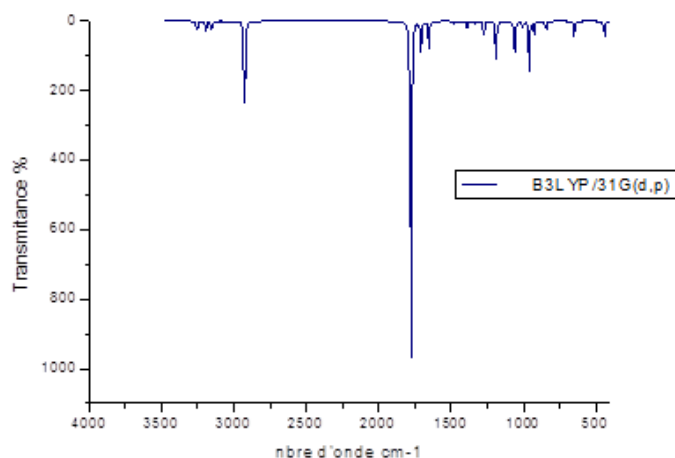


Figure III.12 : Spectre IR de Π_a calculé par B3LYP/6-31G(d,p).

Chapitre III : Résultats et discussions

III.3.5.3. Isomère II_b de 2,4-pentadiénal :

Les valeurs des fréquences de vibration, en cm^{-1} , de l'isomère II_b sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.14 : fréquences de vibration, en cm^{-1} , de l'isomère II_b

EXP	HF	MP2	B3LYP		
	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccp vdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
	123	120	141	139	136
	138	132	160	152	149
	201	197	188	189	187
	345	321	323	325	325
	394	341	367	364	362
601	516	482	481	483	484
634	691	624	631	632	631
	884	811	821	823	820
	894	835	828	830	829
	969	927	907	912	905
	1047	940	958	962	964
996	1095	965	984	990	981
1017	1136	1009	1016	1012	1015
1108	1152	1027	1029	1033	1032
1170	1165	1066	1069	1072	1070
	1247	1179	1154	1164	1160
	1378	1302	1265	1280	1273
	1426	1336	1292	1311	1310
	1519	1426	1383	1405	1398
1421	1566	1471	1424	1449	1437
1593.1589	1602	1514	1460	1484	1474
1637	1794	1665	1631	1637	1621
1684	1866	1716	1682	1691	1674
	1993	1759	1772	1781	1766
2796.2820	3134	3017	2880	2907	2881
	3309	3215	3130	3139	3120
	3314	3233	3136	3153	3130
	3344	3257	3169	3178	3159
	3394	3308	3212	3223	3199
	3417	3340	3239	3249	3224
σ	111	67	47	48	48
ϵ	8.34%	5.48%	4.40%	4.39%	4.47%

Chapitre III : Résultats et discussions

D'après les résultats dressés dans ce tableau, nous pouvons remarquer que la vibration de déformation de $C_{sp^3}\text{-H}$ est bien située à 1424cm^{-1} . La vibration d'élongation C-H de C-H-O calculé avec les niveaux B3LYP/ccpvdz, B3LYP/6-311G+(d,p) et B3LYP/6-31G(d,p) donnent des bandes, à 2880cm^{-1} , à 2881cm^{-1} et à 2907cm^{-1} , successivement. Cependant, la vibration d'élongation d'aldéhyde C=O donne une bande à 1771cm^{-1} avec la méthode B3LYP/ccpvdz et à 1781cm^{-1} , 1766cm^{-1} avec la B3LYP/6-31G(d,p) et B3LYP/6-311G+(d,p), respectivement. La méthode B3LYP/ccpvdz prévoit une bande d'élongation C=C à 1682cm^{-1} . Ceci est en parfait accord avec les valeurs expérimentales trouvées par Bailey et Nonaka. En effet, la valeur expérimentale pour la vibration d'élongation C=C est de 1684cm^{-1} .

Les valeurs de l'écart moyen σ varient entre 47cm^{-1} et 48cm^{-1} avec la B3LYP. Alors, qu'il vaut 67cm^{-1} avec MP2. L'écart relatif montre une bonne entente entre l'expérience et les valeurs obtenues à l'aide de différentes approches théoriques.

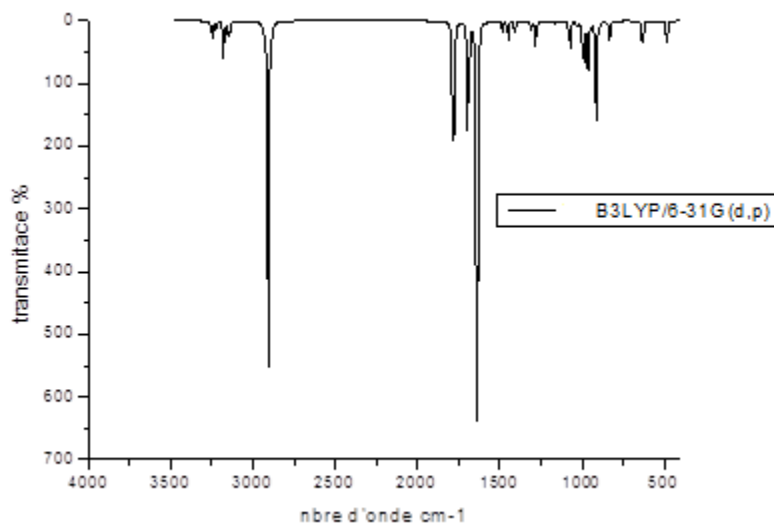


Figure III.13 : Spectre IR de II_b calculé par B3LYP/6-31G(d,p).

III.3.5.4. Isomère II_c de 2,4-pentadiénal :

Les fréquences de vibration de cet isomère sont regroupées dans le tableau suivant :

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.15 : fréquences de vibration (cm^{-1}) de l'isomère II_c

EXP	HF	MP2	DFT		
	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccp vdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
	104	100	110	112	104
	177	169	152	157	157
	217	230	219	229	218
	316	297	297	299	298
	413	374	375	378	378
	561	520	515	517	520
601	617	580	572	576	569
634	812	755	745	749	750
	878	816	818	822	815
	967	939	910	914	907
	1100	951	956	963	969
996	1126	998	1016	1017	1018
1017	1138	1031	1018	1026	1022
1108	1148	1042	1033	1040	1032
1170	1180	1108	1082	1091	1088
	1198	1132	1103	1113	1106
	1335	1252	1222	1238	1238
	1433	1345	1315	1330	1326
	1505	1413	1369	1393	1383
1421	1564	1468	1425	1450	1440
1589.1593	1586	1502	1446	1471	1461
1637	1845	1685	1668	1669	1650
1684	1856	1707	1687	1699	1676
	1995	1750	1770	1777	1744
2796.2820	3196	3062	2923	2951	2940
	3306	3225	3127	3138	3120
	3313	3237	3138	3150	3131
	3325	3247	3149	3166	3141
	3359	3270	3174	3188	3167
	3405	3346	3243	3254	3227
σ	127	66	55	58	56
ϵ	9.69%	5.06%	4.32%	4.45%	4.31%

Les résultats de calculs qui concernent l'isomère II_c sont illustrés dans le tableau ci-dessus. Il en ressort que la fréquence de vibration d'élongation C=O d'aldéhyde varie entre 1676 cm^{-1} et 1707 cm^{-1} . Les fréquences de vibration d'élongation $C_{\text{sp}^3}\text{-H}$ s'échelonnent entre 2923 cm^{-1} et 2951 cm^{-1} , avec la B3LYP/6-31G(d,p). Quant à la vibration de déformation $C_{\text{sp}^3}\text{-H}$, sa fréquence est 1425 cm^{-1} en utilisant la méthode

Chapitre III : Résultats et discussions

MP2. En outre, la méthode B3LYP/ccpvdz donne à la vibration d'élongation C=C une fréquence de 1687cm^{-1} , cette dernière est très voisine de la valeur expérimentale.

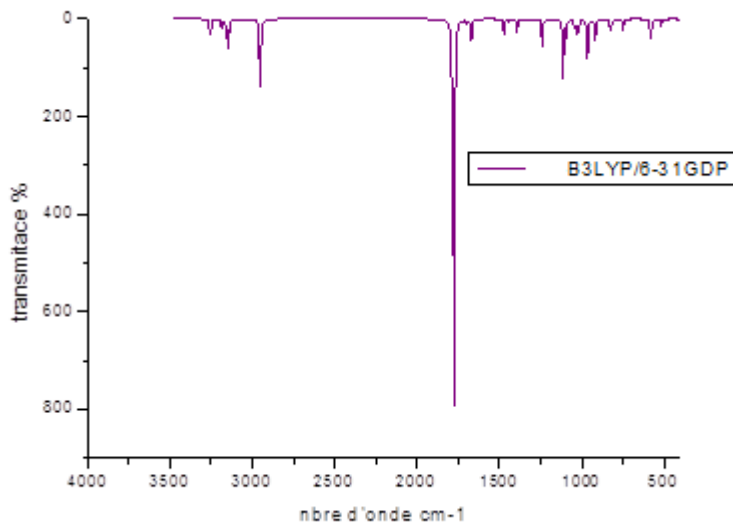


Figure III.14: Spectre IR de II_c calculé par B3LYP/6-31G(d,p).

III.3.5.5. Isomère II_d de 2,4-pentadiénal :

Dans le tableau ci-après, nous reportons les fréquences de vibration de l'isomère II_d .

Tableau III.16 : fréquences de vibration d' II_d (cm^{-1}) calculés avec les trois approches HF, MP2 et B3LYP

EXP	HF	MP2	DFT		
	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccp vdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
	87	87	85	76	51
	121	128	152	146	135
	227	221	234	235	230
	283	265	284	285	285
	443	408	449	440	431
	570	528	568	570	570
601	672	616	578	576	571
634	852	782	816	818	811
	876	839	830	831	824
	968	911	879	881	877
	1053	956	1009	1009	1004

Chapitre III : Résultats et discussions

996	1127	986	1013	1012	1016
1017	1132	1008	1025	1021	1024
1108	1147	1042	1027	1030	1025
1170	1154	1045	1056	1059	1050
	1200	1131	1120	1127	1123
	1385	1297	1284	1300	1295
	1465	1376	1358	1373	1369
	1556	1459	1418	1442	1431
1421	1576	1482	1435	1461	1452
1593-1589	1598	1509	1463	1482	1474
1637	1815	1679	1613	1614	1592
1684	1855	1710	1681	1693	1671
	1994	1756	1764	1775	1746
2796-2820	3129	3014	2890	2912	2900
	3294	3211	3125	3132	3117
	3312	3234	3140	3152	3134
	3330	3247	3151	3163	3144
	3338	3257	3160	3169	3151
	3459	3384	3267	3279	3252
σ	113	71	44	55	66
ϵ	9.67%	5.89%	5.94%	6.06%	6.30%

D'après les résultats dressés dans ce tableau, nous pouvons remarquer que la méthode B3LYP/ccpvdz donne une fréquence de 1681cm^{-1} à la vibration d'élongation C=C, tandis que la B3LYP/6-31G(d,p) surestime cette vibration d'élongation par 9cm^{-1} . La B3LYP/6-311G+(d,p) sous-estime la même fréquence par 13cm^{-1} . Quant à la vibration d'élongation C-H de C-H-O, la méthode B3LYP/6-311G+(d,p) présente une bande à 2900cm^{-1} , avec les bases ccpvdz et 6-31G(d, p), les fréquences sont de l'ordre de 2890cm^{-1} et 2912cm^{-1} , respectivement. Concernent la vibration d'élongation C=O, elle a pour fréquence 1679cm^{-1} , elle est sous-estimée par 24cm^{-1} , 25cm^{-1} et 45cm^{-1} avec les méthodes B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/ccpvdz et B3LYP/6-311G+(d,p), respectivement.

Nous pouvons remarquer que les résultats expérimentaux sont bien reproduits par la théorie puisque les valeurs obtenues concernant l'écart relatif ne dépassent pas 6%.

Chapitre III : Résultats et discussions

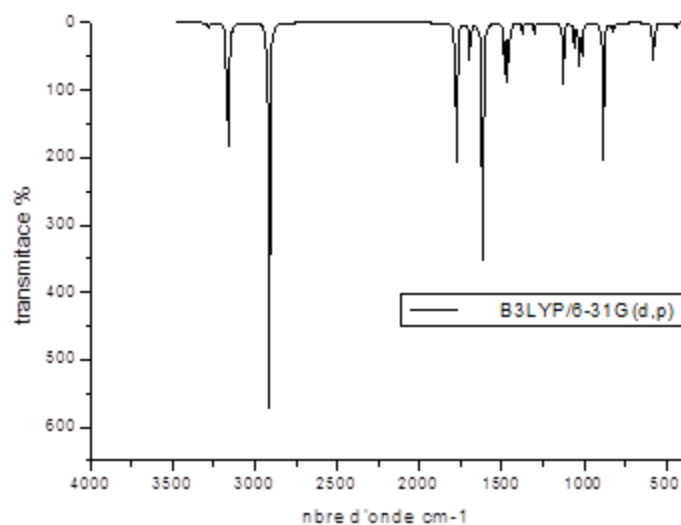


Figure III.15: Spectre IR de II_d calculé par B3LYP/6-31G(d,p).

III.3.5.6. Isomère III_a de 2,4-pentadiénal :

Les fréquences de vibration de cet isomère sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.17 : fréquences de vibration de l'isomère III_a

EXP	HF	MP2	B3LYP		
	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccp vdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
	101	93	101	100	97
	165	150	150	150	152
	211	196	224	221	216
	296	277	288	285	284
	416	386	384	385	387
	459	436	432	433	432
601	646	606	600	603	604
634	709	648	658	658	655
	965	847	885	883	885
	1032	935	953	957	962
	1086	986	962	970	965
996	1106	992	992	994	992
1017	1135	1017	1022	1023	1020
1108	1153	1056	1054	1060	1051
1170	1194	1159	1126	1130	1121
	1283	1222	1183	1199	1194
	1371	1291	1247	1269	1265

Chapitre III : Résultats et discussions

	1432	1345	1305	1324	1315
	1438	1351	1312	1330	1325
1421	1542	1446	1398	1426	1409
1593-1589	1582	1495	1438	1466	1454
1637	1816	1672	1655	1665	1642
1684	1888	1735	1702	1710	1687
	2001	1763	1780	1787	1752
2796-2820	3123	2990	2854	2883	2877
	3311	3212	3128	3139	3121
	3317	3238	3142	3159	3137
	3338	3250	3157	3169	3148
	3357	3266	3172	3187	3165
	3405	3345	3242	3252	3227
σ	112	42	35	34	32
ϵ	8.28%	2.62%	2.56%	2.42%	2.37%

A propos la vibration de déformation C_{sp^3-H} , nos résultats sont en parfait accord avec ceux trouvés expérimentalement. En effet, les méthodes B3LYP/6-311G+(d,p) et B3LYP/6-31G(d,p) montrent des bandes à 1409cm^{-1} et 1426cm^{-1} , respectivement. Alors que les fréquences de vibration qui correspond à la vibration d'élongation C_{sp^3-H} varie entre 2854cm^{-1} et 2990cm^{-1} . Quant à la fréquence de vibration d'élongation $C=O$, elle est de l'ordre de 1665cm^{-1} et 1655cm^{-1} avec B3LYP/6-311G+ (d, p) et B3LYP/ccpvdz, respectivement. La bande à 1702cm^{-1} provient de la vibration d'élongation de $C=C$.

L'écart relatif est très petit, ce qui confirme la concordance entre l'expérience et la théorie.

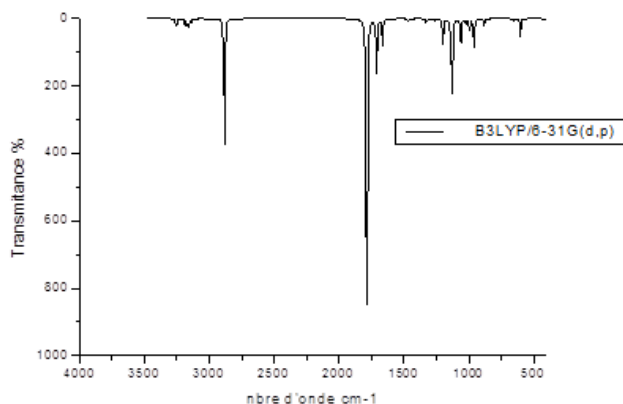


Figure III.16: Spectre IR de III_a calculé par B3LYP/6-31G(d,p).

Chapitre III : Résultats et discussions

III.3.5.7. Isomère III_b de 2,4-pentadiénal :

Les fréquences de vibration IR, concernant les géométries optimales de l'isomère III_b de 2,4-pentadiénal, sont regroupées dans le tableau suivant

Tableau III.18 : Tableau des fréquences de vibration de géométrie optimisé d'III_b

EXP	HF	MP2	B3LYP		
	6-31G(d, p)	6-31G(d,p)	ccp vdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
	132	125	144	141	135
	161	150	148	148	147
	188	173	189	187	178
	275	257	287	280	269
	359	338	335	334	333
	504	476	472	473	473
601	697	637	645	644	641
634	790	740	736	739	737
	954	834	871	868	868
	1022	935	947	955	950
	1081	971	955	959	963
996	1091	1000	1003	1005	1000
1017	1117	1019	1014	1020	1012
1108	1149	1038	1034	1034	1029
1170	1159	1061	1059	1064	1054
	1281	1232	1201	1211	1201
	1392	1305	1264	1285	1283
	1426	1339	1302	1318	1310
	1445	1354	1318	1335	1329
1421	1560	1463	1417	1442	1426
1593-1589	1579	1496	1436	1464	1453
1637	1812	1681	1649	1656	1633
1684	1874	1721	1685	1694	1669
	1993	1766	1780	1789	1759
2796-2820	3140	3028	2888	2915	2902
	3315	3234	3141	3156	3135
	3333	3240	3150	3164	3141
	3339	3247	3158	3170	3148
	3351	3254	3163	3174	3154
	3405	3344	3242	3252	3227
σ	122	69	53	56	47
ϵ	10.88%	5.44%	4.91%	5.03%	6.80%

La méthode MP2/6-31G (d, p) prévoit que pour la vibration d'élongation C=C une bande à 1681cm⁻¹. La méthode B3LYP/6-311G+ (d, p) donne une fréquence de 1426cm⁻¹ à la

Chapitre III : Résultats et discussions

vibration de déformation $C_{sp^3}\text{-H}$, ainsi que B3LYP/ccpvdz localise cette bande vers 1417cm^{-1} . Les bandes situées à 2888cm^{-1} et 2915cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation C-H de C-H-O, elles sont surestimées par 68cm^{-1} et par 95cm^{-1} , respectivement. La vibration d'élongation C=O à des fréquences comprises entre 1669cm^{-1} et 1721cm^{-1} , ceci avec les deux approches MP2 et B3LYP.

On remarque aussi, comme mentionné précédemment, que les fréquences de vibration obtenues par la méthode HF sont largement sur estimées.

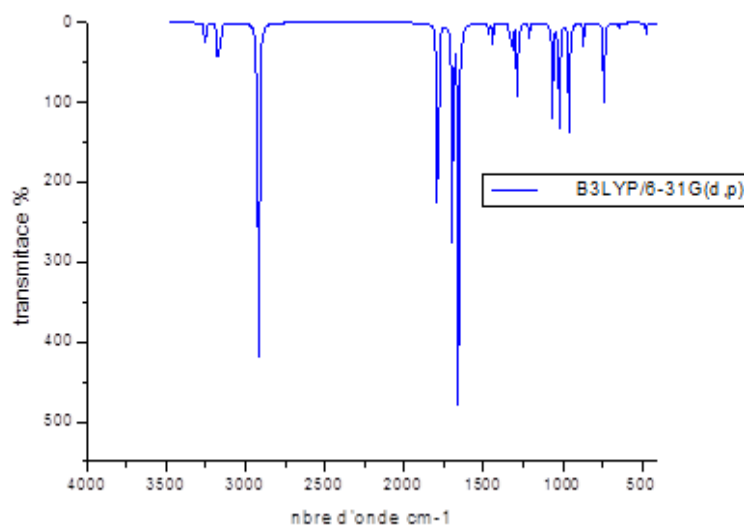


Figure III.17: Spectre IR de III_b calculé par B3LYP/6-31G(d,p).

III.3.5.8. Isomère III_c de 2,4-pentadiénal :

D'après les résultats récapitulés dans le tableau ci-après, nous pouvons constater que les fréquences de vibration d'élongations et de déformation angulaires données par la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP sont très proches, quelque soit la base utilisée.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.19 : fréquences de vibration de III_c calculé a l'aide des différentes approches HF, MP2 et B3LYP

EXP	HF	MP2	B3LYP		
	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccp vdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
	129	123	73	89	100
	145	139	138	136	131
	181	169	162	165	164
	286	276	294	291	286
	373	345	337	338	340
	563	530	526	527	526
601	617	575	594	591	587
634	726	668	645	650	654
	957	845	872	870	873
	1048	941	957	958	967
	1096	1001	992	995	986
996	1113	1013	1007	1008	1006
1017	1131	1030	1029	1033	1027
1108	1143	1039	1034	1038	1030
1170	1165	1093	1067	1077	1072
	1233	1186	1149	1158	1151
	1376	1290	1251	1272	1272
	1424	1334	1307	1322	1315
	1459	1369	1345	1360	1351
1421	1552	1453	1407	1435	1417
1593-1589	1578	1494	1437	1465	1455
1637	1852	1703	1669	1674	1654
1684	1860	1709	1696	1707	1684
	2003	1765	1780	1787	1752
2796-2820	3123	2992	2854	2883	2877
	3303	3218	3131	3139	3121
	3317	3240	3147	3162	3140
	3333	3253	3159	3170	3148
	3366	3273	3178	3193	3170
	3407	3347	3244	3253	3228
σ	111	57	42	44	41
ϵ	8.01%	4.14%	3.21%	3.30%	3.37%

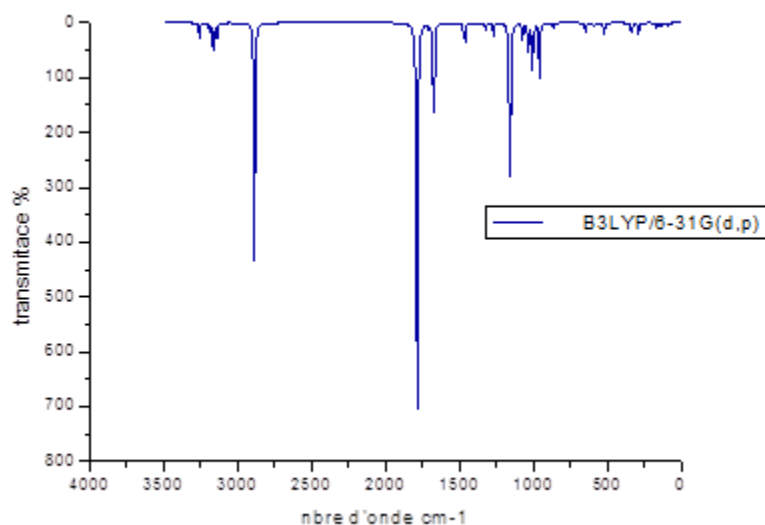


Figure III.18: Spectre IR de III_c calculé par B3LYP/6-31G(d,p).

III.3.5.9. Isomère III_d de 2,4-pentadiénal :

Les fréquences de vibration IR de l'isomère III_d sont regroupées dans le tableau ci-dessus.

Tableau III.20 : Tableau des fréquences de vibration de géométrie optimisé de III_d

EXP	HF	MP2	B3LYP		
	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	ccp vdz	6-31G(d,p)	6-311G+(d,p)
	92	89	64	69	74
	187	174	175	175	171
	219	218	210	214	204
	231	223	235	230	215
	307	286	275	276	276
601	574	537	547	546	541
634	699	641	628	629	631
	794	749	741	744	740
	943	832	861	857	857
	1041	938	954	956	961
	1080	991	965	970	964
996	1094	1019	1016	1020	1011
1017	1127	1023	1027	1032	1022
1108	1135	1034	1033	1035	1030
1170	1154	1047	1041	1042	1034
	1181	1113	1090	1098	1095

Chapitre III : Résultats et discussions

	1419	1327	1298	1312	1307
	1426	1342	1311	1326	1321
	1452	1363	1338	1353	1345
1421	1558	1462	1417	1442	1426
1593-1589	1578	1495	1437	1465	1454
1637	1844	1703	1655	1658	1639
1684	1854	1710	1688	1700	1676
	1995	1763	1781	1789	1760
2796-2820	3139	3026	2887	2914	2901
	3315	3238	3144	3158	3136
	3328	3242	3151	3164	3140
	3346	3253	3164	3174	3151
	3348	3260	3168	3179	3158
	3405	3345	3242	3252	3226
σ	111	64	49	53	48
ϵ	8.01%	4.67%	4.02%	4.21%	3.9%

Ces résultats montrent que les fréquences de vibration IR obtenues à l'aide de différentes approches de théorie se concordent bien avec les valeurs expérimentales.

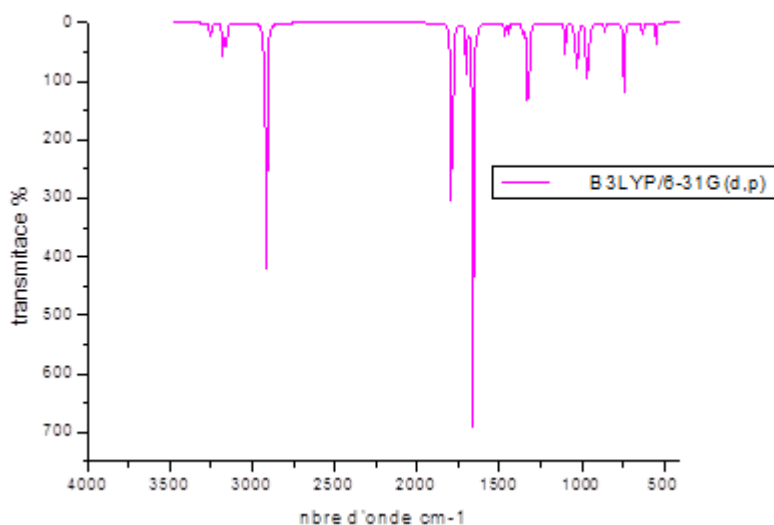


Figure III.19 : Spectre IR de III_d calculé par B3LYP/6-31G(d,p).

III.4. Conclusion :

A l'issus des résultats présentés dans ce chapitre nous pouvons conclure que :

- Les trois approches utilisées à savoir, la DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP, la HF et la MP2 avec les différentes bases atomiques prévoient des

Chapitre III : Résultats et discussions

géométries stables pour les molécules ainsi étudiées. Ces méthodes de calculs s'accordent sur le fait que l'isomère IIIa est le plus stable si on le compare avec les autres isomères. Les géométries obtenues à l'aide des différentes méthodes de calculs sont comparables entre elles. Les spectres de vibrations expérimentales sont bien reproduits par les différentes approches théoriques, citée précédemment.

Chapitre III : Résultats et discussions

Bibliographies:

[1]S. Yitzchaik,G.BerkouicaudV.Krongauz,Macromolecules23(1990)3539.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Conclusion générale et perspective

Notre travail qui consiste en une approche théorique a pour objet l'étude de la stabilité et la structure moléculaire de 2H- pyrane et ses dérivés 2,4-pentadiénals. En effet, cette étude nous servira comme un bon point de départ dans l'étude du phénomène de l'interconversion de la spiropyrane à la mérocyanine.

Ce travail m'a permis, dans un premier temps, d'approfondir ma connaissance en photochimie et plus particulièrement en chimie quantique et me familiariser avec le logiciel gaussian 09.

Le pyranne cyclique ainsi que ses isomères obtenus par ouverture cyclique, en l'occurrence 2,4-pentadiénals, sont étudiés sous l'angle de stabilité et la structure moléculaire. Nous nous sommes attachés, dans un premier temps, à l'étude de la stabilité de composés étudiés et toutes les configurations possibles ont été, bien entendu, envisagées dans cette étude. La configuration la plus stable pour tous les composés étudiés étant celle totalement trans; il s'agit donc de la configuration que l'on a appelé III_a. Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de nos composés ont été aussi déterminés à l'aide de différents niveaux de calculs théoriques. Il nous est impossible de procéder à une comparaison, puisque, à notre connaissance, aucune structure RX n'étant disponible dans la littérature. Les distances calculées par la méthode HF sont souvent plus courtes que celles données par la DFT. Ceci est en accord avec d'autres travaux antérieurs. Les paramètres géométriques obtenus à l'aide de différents niveaux de théorie se comparent entre elles.

Quelques propriétés électroniques, entre autre le moment dipolaire, ont également été déterminées. Il est important de rappeler que le pyranne est moins polaire que ses dérivés de la chaîne ouverte 2,4-pentadiénals. Les valeurs du moment dipolaire des isomères 2,4-pentadiénals sont assez élevées. Cela est attribué, sans aucun doute, à la fois à la présence de la fonction carbonyle C=O

Conclusion générale et perspective

(aldéhyde) et au squelette conjugué de la chaîne carbonée. Toutes les méthodes de calculs utilisées s'accordent sur le fait que l'isomère III_a est le plus polaire.

Afin de juger la fiabilité des méthodes de calculs utilisées dans notre travail, nous avons calculé théoriquement les fréquences de vibrations et les comparé aux données expérimentales. Les résultats de calculs obtenus, qui sont généralement satisfaisants, ont été déjà discutés.

Enfin, il est fort intéressant de noter que la plupart des valeurs numériques qui ont été obtenues ne sont que le résultat d'un modèle qui ne décrit que très partiellement la réalité physique.

Compte tenu de ces résultats, et en perspective, nous pensons à étendre cette étude à l'interconversion de la spiropyrane à la mérocyanine.

Titre et résumé en arabe

دراسة نظرية للبيران و مشتقاته 4,2-بنتادينينال استقرار وبنية جزيئية.

الأشكال الهندسية و الاهتزازات الذبذباتية للبيران ومشتقاته التي تم الحصول عليها من خلال تفكك الحلقة في الرابطة كربون-اكسجين(4,2بنتادينينال)تمت دراستها باستعمال النظرية الوظيفية للكثافة دفت, هارترى فوك ونظرية الارتياح مولر بليستر من الدرجة الثانية.

الأشكال الهندسية المصححة بواسطة

MP2/6-31G(d,p) و HF/6-31G(d,p), B3LYP/ccpvdz,6-31G(d,p) و 6-311G+(d,p)

تنبأ بوحدة من الأشكال المفتوحة أنها الأكثر استقرارا. نتائج ترددات الذبذبات دفت ل4,2-بنتادينينال في توافق مع بيانات الأشعة تحت الحمراء, تميز الشكل المطابق الذي حددته حسابات الطاقة لدينا.

الكلمات المفتاحية

فوتوكرومزم, سبيريوبيران, ميروسيائين, بيران, 4,2-بنتادينينال, دفت, استقرار وبنية جزيئية.

Titre et résumé en français

Etude théorique du pyranne et ses dérivés 2,4-pentadiénals : stabilité et structure moléculaire.

Les géométries et les fréquences de vibration du pyranne et de ses variantes obtenues par la dissociation de l'anneau à la liaison C-O (2,4-pentadiénals) sont étudiés en utilisant la théorie fonctionnelle de densité DFT, Hartree-Fock (HF) et la théorie de perturbation Møller-Plesset d'ordre 2 (MP2). Les optimisées de B3LYP/ccpvdz, 6-31G(d,p) et 6-311G+(d,p), HF/6-31G(d,p) et MP2/6-31G(d,p) prédisent une forme ouverte comme la configuration la plus stable. Les calculs DFT des fréquences de vibration du 2,4-pentadiénal sont en accord avec les données IR, favorisant le conformer identifié par notre énergie Calculée.

Mots clés

Photochromisme, spiropyranne, merocyanine, pyranne, 2,4-pentadiénal, DFT, stabilité et optimisation de géométrie.

Titre et résumé en anglais

A theoretical study of pyran and its variants 2,4-pentadiénals :stability and molecular geometry
The geometries and vibrational frequencies of pyran and its variants obtained by ring dissociation at the C-O bond (2,4-pentadiénals) are studied using density functional theory (DFT), Hartree-Fock (HF) and Møller-Plesset second-order perturbation theory (MP2) calculations. The B3LYP/ccpvdz, 6-31G(d,p) and6-311G+(d,p) ,HF/6-31G(d,p) and MP2/6-31G(d,p) geometry optimizations predict an open form as the most stable configuration. DFT calculations of the vibrational frequencies of 2,4-pentadiénal are in good agreement with IR data, favoring the conformer identified by our energy calculations.

Keywords

Photochromism, spiropyran, merocyanin, pyran, 2,4-pentadiénal, DFT, stability and géométry optimisation.