

Université de Lille

École doctorale **Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement**

Unité de recherche **Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules**

Thèse présentée par **Mhamad CHRAYTEH**

Soutenue le **10 décembre 2018**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Lille

Discipline **Physique**

Spécialité **Matière diluée, optique et lasers**

Titre de la thèse

Caractérisation physico-chimique de composés organiques volatils biogéniques et de leurs hydrates

Thèse dirigée par Thérèse HUET directrice
Pascal DRÉAN co-encadrant

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Alberto LESARRI	professeur à l'Université de Valladolid (Espagne)	
	Marie-Renée DE BACKER	professeure à l'Université de Reims Champagne Ardennes	
<i>Examineurs</i>	Maria Eugenia SANZ	MCF au King's College London	
	Philippe DUBUISSON	professeur à l'Université de Lille	président du jury
	Pierre ASSELIN	chargé de recherche au CNRS Université Sorbonne	
<i>Directeurs de thèse</i>	Thérèse HUET	professeure à l'Université de Lille	
	Pascal DRÉAN	MCF à l'Université de Lille	

Université de Lille

École doctorale **Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement**

Unité de recherche **Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules**

Thèse présentée par **Mhamad CHRAYTEH**

Soutenue le **10 décembre 2018**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Lille

Discipline **Physique**

Spécialité **Matière diluée, optique et lasers**

Titre de la thèse

Caractérisation physico-chimique de composés organiques volatils biogéniques et de leurs hydrates

Thèse dirigée par Thérèse HUET directrice
Pascal DRÉAN co-encadrant

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Alberto LESARRI	professeur à l'Université de Valladolid (Espagne)	
	Marie-Renée DE BACKER	professeure à l'Université de Reims Champagne Ardennes	
<i>Examineurs</i>	Maria Eugenia SANZ	MCF au King's College London	
	Philippe DUBUISSON	professeur à l'Université de Lille	président du jury
	Pierre ASSELIN	chargé de recherche au CNRS Université Sorbonne	
<i>Directeurs de thèse</i>	Thérèse HUET	professeure à l'Université de Lille	
	Pascal DRÉAN	MCF à l'Université de Lille	

Université de Lille

Doctoral School **Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement**
University Department **Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules**

Thesis defended by **Mhamad CHRAYTEH**

Defended on **10th December, 2018**

In order to become Doctor from Université de Lille

Academic Field **Physics**

Speciality **Dynamical systems**

Thesis Title

Physicochemical characterisation of biogenic volatil organic compounds and of their hydrates.

Thesis supervised by Thérèse HUET Supervisor
Pascal DRÉAN Co-Monitor

Committee members

<i>Referees</i>	Alberto LESARRI	Professor at Université de Valladolid (Espagne)	
	Marie-Renée DE BACKER	Professor at Université de Reims Champagne Ardennes	
<i>Examiners</i>	Maria Eugenia SANZ	Associate Professor at King's College London	
	Philippe DUBUISSON	Professor at Université de Lille	Committee President
	Pierre ASSELIN	Junior Researcher at CNRS Université Sorbonne	
<i>Supervisors</i>	Thérèse HUET	Professor at Université de Lille	
	Pascal DRÉAN	Associate Professor at Université de Lille	

Mots clés : spectroscopie, microondes, jet supersonique, hydrates, monoterpènes, liaison hydrogène, chimie quantique, structure.

Keywords: spectroscopy, microwaves, supersonic jets, hydrates, monoterpenes, hydrogen bonding, quantum chemistry, structure.

Cette thèse a été préparée au

**Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et
Molécules**

UMR8523 CNRS - Université de Lille
Bât. P5 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex
France

☎ (33)(0)3 20 43 47 85

Site <http://www.phlam.univ-lille1.fr//>



*Je dédie ce travail à mes parents,
ce travail est le fruit de ses sacrifices.*

Caractérisation physico-chimique de composés organiques volatils biogéniques et de leurs hydrates**Résumé**

Notre étude a porté sur les propriétés physico-chimiques de molécules d'intérêt atmosphérique en phase gazeuse, en particulier le processus de microsolvatation, qui pourrait permettre de mieux comprendre ce qui conduit à la formation d'aérosols organiques secondaires. Nous avons étudié le mécanisme d'hydratation de plusieurs produits d'oxydation des monoterpènes, dont font partie le myrténal et le périllaldéhyde, qui sont deux aldéhydes insaturés de structures proches, avec la verbénone et la fenchone, qui sont deux cétones. Les structures de nombreux édifices (jusqu'à 3 molécules d'eau liées aux molécules) ont été optimisées par calculs de chimie quantique aux niveaux MP2 / 6-311++G(d,p) et B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. La cohésion des hydrates se fait grâce à des liaisons hydrogène et à des interactions de Van der Waals. Nous avons pu mettre en évidence l'existence de beaucoup d'entre eux par spectroscopie microonde en jet supersonique dans la gamme de fréquences 2 - 20 GHz et déterminer leur structure expérimentale. Pour le myrténal, nous avons enregistré et analysé le spectre de rotation pure, ainsi que ceux des isotopologues en abondance naturelle (^{13}C et ^{18}O). Avec l'appui des calculs de chimie quantique, nous avons déterminé sa structure moléculaire en phase gazeuse. Concernant les hydrates du myrténal, nous avons analysé le spectre de 2 mono-, 2 di- et un trihydrate, alors que pour le périllaldéhyde 4 mono- et 2 dihydrates sont caractérisés. Avec les cétones, nous avons analysé le spectre de 2 mono-, 2 di- et 1 trihydrate de la verbénone, alors que pour la microhydratation de la fenchone, nous avons caractérisé 2 mono-, 2 di- et 3 trihydrates. Afin de confirmer la structure des complexes, nous avons utilisé de l'eau enrichie en oxygène 18, ce qui nous a permis grâce aux constantes de rotation des isotopomères de calculer la structure des hydrates détectés en déterminant la position des atomes d'oxygène par le calcul de leurs coordonnées de substitution, ainsi qu'une structure effective limitée à l'arrangement des molécules d'eau autour du substrat.

Mots clés : spectroscopie, microondes, jet supersonique, hydrates, monoterpènes, liaison hydrogène, chimie quantique, structure.

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

UMR8523 CNRS - Université de Lille – Bât. P5 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex
– France

Physicochemical characterisation of biogenic volatil organic compounds and of their hydrates.**Abstract**

Our study deals with the physicochemical properties of molecules of atmospheric interest in the gas phase, in particular the microsolvation process, which could be useful to better understand what leads to the formation of secondary organic aerosols. We studied the mechanism of hydration of several oxidation products of monoterpenes, which include myrtenal and perillaldehyde, which are two unsaturated aldehydes of close structures, along with verbenone and fenchone, which are two ketones. The structures of many conformers (up to 3 molecules of water bound to molecules) have been optimized by quantum chemistry calculations at the MP2 / 6-311++G(d,p) and B3LYP-D3BJ / def2-TZVP levels of theory. The hydrates cohesion is thanks to hydrogen bonds and Van der Waals interactions. We were able to evidence of the existence of many of them by supersonic jet microwave spectroscopy in the range of frequencies 2 - 20 GHz and determine their experimental structure. For myrtenal, we recorded and analyzed the pure rotation spectra, as well as those of isotopologs in natural abundance (^{13}C and ^{18}O). With the support of quantum chemistry calculations, we have determined its molecular structure in the gas phase. Regarding the hydrates of myrtenal, we analyzed the spectra of 2 mono-, 2 di- and a trihydrate, while for perillaldehyde 4 mono- and 2 dihydrates are characterized. With ketones, we analyzed the spectra of 2 mono-, 2 di- and 1 trihydrate of verbenone, while for the microhydration of fenchone, we characterized 2 mono-, 2-di- and 3-trihydrates. In order to confirm the structure of the complexes, we used water enriched with oxygen 18, which allowed us through the constants of rotation of the isotopomers to calculate the structure of the detected hydrates by determining the position of the oxygen atoms by calculating their substitution coordinates, as well an effective structure limited to the arrangement of water molecules around the substrate.

Keywords: spectroscopy, microwaves, supersonic jets, hydrates, monoterpenes, hydrogen bonding, quantum chemistry, structure.

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de cette thèse et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier, ma directrice de thèse Madame Thérèse Huet, de m'avoir encadré et conseillé. Elle a partagé ses connaissances et expériences dans ce milieu, tout en m'accordant sa confiance et une large indépendance dans l'exécution de missions valorisantes.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Pascal Dréan, mon encadrant de thèse, de m'avoir orienté, aidé, pour le temps qu'il a consacré à m'apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche. Son exigence m'a grandement stimulé. En plus, grâce à sa bonne qualité humaine, son amabilité, ses attentions. . . je suis très reconnaissant envers lui.

Mes remerciements vont particulièrement à Monsieur Alberto Lesarri et Mme Marie-Renée De Backer qui ont accepté de rapporter mon manuscrit et de faire partie du jury. Je remercie Messieurs Philippe Dubuisson, Pierre Asselin et Mme Maria Eugenia Sanz d'avoir accepté de juger mon travail en tant que membre du jury.

Je remercie les membres du groupe Spectroscopie microonde, millimétrique et sub-millimétrique du laboratoire PhLAM, en particulier Monsieur Manuel Goubet pour ses conseils et les discussions scientifiques.

Je tiens à remercier Stéphanie Costeur, Marie-Thérèse Lédée et Walter Kolnierzak pour leur aide dans les procédures administratives.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

Mes dernières pensées iront vers ma famille. Un grand merci à ma mère et mon père, pour leur amour, leurs conseils ainsi que leur soutien inconditionnel, à la fois moral et économique, qui m'a permis de réaliser les études que je voulais et par conséquent ce mémoire. Merci d'être présent à côté de moi et de m'aider à préparer mon pot de thèse. Je remercie mes très chères sœurs et mon frère « le jeune officier », pour leurs encouragements, je vous aime !

Sommaire

Résumé	xiii
Remerciements	xv
Sommaire	xvii
Liste des tableaux	xxiii
Table des figures	xxxix
1 Introduction générale	1
1.1 Les aérosols	1
1.1.1 Origine des aérosols	1
1.1.2 Effets des aérosols dans l’atmosphère	3
1.2 Les composés organiques volatils	3
1.2.1 Définition	3
1.2.2 Sources de COV	4
1.2.3 Les COV majoritaires	4
1.2.4 Produits d’oxydation	5
Myrténal	6
Périllaldehyde	8
Verbenone	8
Fenchone	10
1.3 Conclusion	10
2 Spectroscopie de rotation et structures moléculaires	13
2.1 La spectroscopie	13
2.2 La spectroscopie de rotation	14
2.3 Hamiltonien de rotation d’une molécule polyatomique	15
2.3.1 De la description classique à la mécanique quantique	15
2.3.2 Classification des molécules	17
2.3.3 L’approximation du rotateur rigide	18

Toupie Symétrique	19
Toupie Asymétrique	20
2.3.4 Rotateur semi-rigide	21
2.3.5 Programmes d'ajustements - Suite de programmes SPFIT, SP- CAT	23
2.4 Structure du spectre	23
2.5 Méthodes de calcul de la structure moléculaire	25
2.5.1 La structure à l'équilibre r_e	26
2.5.2 La structure effective r_0	26
2.5.3 La structure de substitution r_s	27
2.6 Liaison hydrogène	29
2.6.1 Définition	29
2.6.2 Energie d'une liaison hydrogène	30
2.6.3 Longueur de liaison	30
2.6.4 Coopérativité	31
2.7 Interactions de Van Der Waals	32
2.8 Conclusion	34
3 Notions générales de chimie quantique et méthodes	35
3.1 Introduction	35
3.2 Calculs <i>ab initio</i>	36
3.2.1 Hamiltonien moléculaire	37
3.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	38
3.2.3 La méthode de Hartree-Fock	39
3.2.4 Equations de Roothaan	42
3.3 Méthode perturbative Møller-Plesset(MPn)	43
3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	44
3.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	44
3.4.2 Méthode de Kohn et Sham	46
Approximation de la densité locale	47
Approximation du gradient généralisé	48
Fonctionnelles hybrides	48
3.4.3 Prise en compte de la dispersion	49
3.5 Les bases atomiques	50
3.5.1 Description mathématique des orbitales atomiques	50
3.5.2 Les bases minimales	51
3.5.3 Les OA de polarisation	52
3.5.4 Les OA diffuses	52
3.5.5 Les bases de Pople	52
3.5.6 Les bases de Dunning	54
3.5.7 Les bases de Ahlrichs	55

3.6 Aspects pratiques	55
3.7 Conclusion	56
4 Spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) et à transformée de Fourier	57
4.1 Principe physique	57
4.1.1 Principe général	57
4.1.2 Éléments théoriques sur la polarisation	58
4.1.3 La cavité Pérot-Fabry	60
4.2 Le jet supersonique	62
4.2.1 Description de l'injecteur	62
4.2.2 Ligne de formation des complexes hydratés	62
4.2.3 Intérêt du jet	63
Production des complexes	64
Refroidissement	64
4.3 Chaîne d'envoi de l'impulsion dans la cavité	65
4.4 Chaîne de réception et traitement du signal	66
4.5 Effet Doppler	67
4.6 Déroulement d'une séquence	68
4.7 Pilotage-Environnement Labview	69
4.8 Conclusion	71
5 Détermination de la structure du myrténal	73
5.1 Calculs de chimie quantique	73
5.2 Conditions expérimentales	75
5.3 Résultats expérimentaux	76
5.4 La structure du myrténal	80
5.5 Conclusion	83
Méthodologie d'études des complexes hydratés	91
6 Hydrates du myrténal	95
6.1 Optimisation des structures des hydrates par calculs de chimie quantique	95
6.2 Conditions expérimentales et enregistrement du spectre	101
6.3 Analyse du spectre	101
6.3.1 Monohydrates du myrténal	104
Monohydrate 1w-I	104
Monohydrate 1w-I (^{18}O)	104
Monohydrate 1w-III	105
Monohydrate 1w-III (^{18}O)	106
Monohydrate 1w-II	108

6.3.2 Dihydrates du myrténal	108
Dihydrate 2w-I	108
Dihydrate 2w-I (^{18}O)	109
Dihydrate 2w-II	112
Dihydrate 2w-III	112
Dihydrate 2w-III (^{18}O)	114
6.3.3 Trihydrates du myrténal	115
Trihydrate 3w-I	115
Trihydrate 3w-I (^{18}O)	115
Trihydrate 3w-II	118
6.4 Détermination expérimentale de la structure des hydrates	118
6.4.1 Structure du monohydrate 1w-I	120
6.4.2 Structure du monohydrate 1w-III	121
6.4.3 Structure du dihydrate 2w-I	123
6.4.4 Structure du dihydrate 2w-III	125
6.5 Conclusion	127
7 Hydrates du périllaldéhyde	131
7.1 Études antérieures	131
7.2 Optimisation des structures des hydrates par calculs de chimie quantique	133
7.3 Conditions expérimentales et enregistrement du spectre	138
7.4 Analyse du spectre	138
7.4.1 Monohydrates EQ1	138
Monohydrate EQ1-1w-I	138
Monohydrate EQ1-1w-I (^{18}O)	140
Monohydrate EQ1-1w-II	141
Monohydrate EQ1-1w-II (^{18}O)	142
7.4.2 Monohydrates EQ2	143
Monohydrate EQ2-1w-I	143
Monohydrate EQ2-1w-I (^{18}O)	144
Monohydrate EQ2-1w-II	145
Monohydrate EQ2-1w-II (^{18}O)	146
7.4.3 Dihydrates EQ1 et EQ2	147
Dihydrate EQ1-2w-I	147
Dihydrate EQ1-2w-I (^{18}O)	148
Dihydrate EQ2-2w-I	149
Dihydrate EQ2-2w-I (^{18}O)	150
Dihydrates EQ1-2w-II et EQ2-2w-II	151
7.4.4 Trihydrates EQ1 et EQ2	152
7.5 Conclusion	153

8 Hydrates de la verbénone	155
8.1 Optimisation des structures des hydrates par calculs de chimie quantique	155
8.2 Conditions expérimentales et enregistrement du spectre	159
8.3 Analyse des spectres	160
8.3.1 Monohydrates	160
Monohydrate 1w-I	160
Monohydrate 1w-I (^{18}O)	161
Monohydrate 1w-II	163
Monohydrate 1w-II (^{18}O)	164
8.3.2 Dihydrates	165
Dihydrate 2w-I	165
Dihydrate 2w-I (^{18}O)	166
Dihydrate 2w-II	168
Dihydrate 2w-II (^{18}O)	168
8.3.3 Trihydrates	170
Trihydrate 3w-I	170
Trihydrate 3w-I (^{18}O)	171
Trihydrates II à IV	175
8.4 Structures expérimentales des hydrates de la verbénone	177
8.4.1 Structures des monohydrates 1w-I et 1w-II	177
8.4.2 Structure du dihydrate 2w-I	180
8.4.3 Structure du dihydrate 2w-II	181
8.4.4 Structure du trihydrate 3w-I	186
8.5 Conclusion	189
9 Hydrates de la fenchone	191
9.1 Calculs de chimie quantique	191
9.2 Conditions expérimentales et enregistrement du spectre	197
9.3 Analyse du spectre fenchone-eau	197
9.3.1 Monohydrates	197
Monohydrates 1w-I et 1w-II	198
Monohydrates 1w-I (^{18}O) et 1w-II (^{18}O)	198
9.3.2 Dihydrates	199
Dihydrates 2w-I et 2w-II	200
Dihydrate 2w-I (^{18}O)	202
Dihydrate 2w-II	204
Dihydrate 2w-II (^{18}O)	204
Dihydrates 2w-III et 2w-IV	206
9.3.3 Trihydrates	206
Trihydrate 3w-I	207

Trihydrate 3w-I (^{18}O)	207
Trihydrate 3w-II	209
Trihydrate 3w-II (^{18}O)	212
Trihydrate 3w-III	213
Trihydrate 3w-III (^{18}O)	213
Trihydrate 3w-IV	216
9.4 Détermination expérimentale de la structure des hydrates	218
9.4.1 Structure des monohydrates 1w-I et 1w-II	218
9.4.2 Structure du dihydrate 2w-I	221
9.4.3 Structure du dihydrate 2w-II	223
9.4.4 Structure des trihydrates	225
9.5 Conclusion - Comparaison avec les hydrates du camphre	233
Conclusion générale	235
Bibliographie	239
Table des matières	259

Liste des tableaux

2.1	Les six façons de faire correspondre les axes x , y et z aux axes principaux a , b et c	21
2.2	Règles de sélection associées aux nombres quantiques K_a et K_c	24
3.1	La description des orbitales de l'atome carbone avec la base 6-311++G(d,p), telle que donnée par le logiciel Gaussian (mot-clé <code>GFInput</code>).	54
4.1	Valeur de la fonction de partition Q_r , transition ${}^aR_{0,1} J'_{0J'} \leftarrow J'_{-1,0J'-1}$ la plus intense et fréquence de la transition, pour différentes températures.	65
4.2	Pas en fréquence en fonction du nombre de points acquis, pour une fréquence d'échantillonnage de 120 MHz.	67
5.1	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge quartique expérimentales (état fondamental) et calculées (position d'équilibre) du myrténal.	79
5.2	Constantes de rotation des dix espèces isotopiques ^{13}C et ^{18}O mono-substituées du myrténal ^a	81
5.3	Coordonnées de substitution (en Å) des dix atomes ^{13}C et ^{18}O du myrténal selon les axes principaux d'inertie a , b et c	82
5.4	Structures de substitution, effective et calculées du myrténal. Les longueurs de liaisons sont données en Å, les angles de liaison en ° et les angles dièdres en °.	86
5.5	Comparaison des paramètres structuraux du motif $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ du myrténal avec le même motif dans la <i>trans</i> -acroléine et le <i>s-trans-trans</i> cinnamaldéhyde.	87
5.6	Les différentes substitutions isotopiques possibles dans le cas d'un dihydrate en utilisant l'eau marquée à l'oxygène 18.	93
5.7	Les différentes substitutions isotopiques possibles dans le cas d'un trihydrate en utilisant l'eau marquée à l'oxygène 18.	93

6.1	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du myrténal 1w-I représenté figure 6.1a. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT calculées à l'équilibre.	105
6.2	Paramètres de l'ajustement des raies du monohydrate du myrténal 1w-I où l'atome d'oxygène de la molécule d'eau est substitué par un atome d'oxygène 18.	106
6.3	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du myrténal 1w-III représenté figure 6.1c. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT calculées à l'équilibre.	107
6.4	Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du myrténal 1w-III avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.	108
6.5	Constantes de rotation et moments dipolaires du monohydrate du myrténal 1w-II.	109
6.6	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate du myrténal 2w-I représenté figure 6.2a. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT calculées à l'équilibre.	110
6.7	Constantes expérimentales des différents isotopologues du dihydrate conformère 2w-I dans son état fondamental.	111
6.8	Constantes de rotation calculées à l'équilibre du dihydrate du myrténal 2w-II représenté figure 6.2b.	112
6.9	Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental et calculées à l'équilibre du dihydrate du myrténal conformère 2w-III représenté figure 6.2c.	113
6.10	Constantes expérimentales des différentes substitutions isotopiques du dihydrate conformère 2w-III, dans son état fondamental.	115
6.11	Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental et calculées à l'équilibre du trihydrate du myrténal 3w-I représenté figure 6.3a.	116
6.12	Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du trihydrate du myrténal avec les trois atomes d'oxygène des molécules d'eau substitués par un atome d'oxygène 18.	119
6.13	Constantes de rotation (à l'équilibre) et moment dipolaire calculés du trihydrate du myrténal 3w-II représenté figure 6.3b.	119
6.14	Coordonnées de substitution, effectives et de chimie quantique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau du monohydrate du myrténal 1w-I.	120

6.15	Paramètres structuraux r_0 et de chimie quantique du monohydrate du myrténal 1w-I.	121
6.16	Coordonnées de substitution, effectives et de chimie quantique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau du monohydrate du myrténal 1w-III.	122
6.17	Paramètres structuraux r_0 et de chimie quantique du monohydrate du myrténal 1w-III.	122
6.18	Coordonnées de substitution et effectives des deux atomes d'oxygène des molécules d'eau du dihydrate du myrténal 2w-I, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.	124
6.19	Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du dihydrate du myrténal 2w-I.	125
6.20	Coordonnées de substitution et effectives des deux atomes d'oxygène des molécules d'eau du dihydrate du myrténal 2w-III, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.	127
6.21	Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du dihydrate du myrténal 2w-III.	127
7.1	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ1-1w-I le plus bas en énergie représenté figure 7.2a. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT calculées à l'équilibre.	140
7.2	Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ1-1w-I avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.	141
7.3	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ1-1w-II représenté figure 7.2b. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT calculées à l'équilibre.	142
7.4	Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ1-1w-II avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.	143
7.5	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ2-1w-I représenté figure 7.2c. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT calculées à l'équilibre.	144
7.6	Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ2-1w-I avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.	145

7.7	Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental et calculées à l'équilibre du monohydrate du périllaldéhyde EQ2-1w-II le plus haut en énergie représenté figure 7.2d.	146
7.8	Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ2-1w-II avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.	147
7.9	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate du périllaldéhyde EQ1-2w-I le plus bas en énergie représenté figure 7.3a. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT calculées à l'équilibre.	148
7.10	Les valeurs des constantes expérimentales de l'état fondamental des différents isotopologues du dihydrate du périllaldéhyde EQ1-2w-I	150
7.11	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate du périllaldéhyde EQ2-2w-I le plus bas en énergie représenté figure 7.3c. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT calculées à l'équilibre.	151
7.12	Constantes de rotation et composantes du moment dipolaire de chimie quantique calculées à l'équilibre des dihydrates du périllaldéhyde EQ1-2w-II et EQ2-2w-II représentés figures 7.3b et 7.3d. ΔE est l'énergie relative calculée par rapport à EQ1-2w-I.	152
7.13	Constantes de rotation calculées à l'équilibre des trihydrates du périllaldéhyde représentés figure 7.4, des composantes du moment dipolaire et de l'énergie relative.	153
8.1	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate de la verbénone 1w-I représenté figure 8.1a. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT calculées à l'équilibre.	162
8.2	Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate 1w-I de la verbénone avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.	163
8.3	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate de la verbénone 1w-II représenté figure 8.1b. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT calculées à l'équilibre.	164
8.4	Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate de la verbénone 1w-II avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.	165

8.5	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate de la verbénone 2w-I représenté figure 8.2a. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT calculées à l'équilibre.	166
8.6	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental des différents isotopologues du dihydrate de la verbénone 2w-I.	167
8.7	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate de la verbénone 2w-II représenté figure 8.2b. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT calculées à l'équilibre.	169
8.8	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales correspondant aux différents substitutions isotopiques du dihydrate de la verbénone 2w-II.	170
8.9	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales du trihydrate de la verbénone 3w-I représenté figure 8.3a. Comparaison avec les constantes <i>ab initio</i> et DFT.	171
8.10	Constantes de rotation expérimentales correspondent aux différentes substitutions isotopiques du trihydrate de la verbénone 3w-I.	174
8.11	Constantes de rotation calculées à l'équilibre des trihydrates de la verbénone représentés figure 8.3.	175
8.12	Coordonnées de substitution, effectives et de chimie quantique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau du monohydrate 1w-I de la verbénone.	178
8.13	Paramètres structuraux r_0 et de chimie quantique du monohydrate de la verbénone 1w-I.	178
8.14	Coordonnées de substitution, effectives et de chimie quantique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau du monohydrate 1w-II de la verbénone.	180
8.15	Paramètres structuraux r_0 et de chimie quantique du monohydrate de la verbénone 1w-II.	180
8.16	Coordonnées de substitution et effectives des deux atomes d'oxygène des molécules d'eau du dihydrate 2w-I de la verbénone, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.	182
8.17	Paramètres structuraux r_0 , r_s et de chimie quantique du dihydrate de la verbénone 2w-I.	182
8.18	Coordonnées de substitution et effectives des deux atomes d'oxygène des molécules d'eau du dihydrate de la verbénone 2w-II, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.	184

8.19	Constantes de rotation (en MHz) de deux structures plausibles pour le conformère 2w-II de la verbénone. Coordonnées des atomes d'oxygène O ₁ et O ₂ selon les 3 axes principaux. Calculs MP2 / 6-311++G(d,p).	184
8.20	Paramètres structuraux r_0 , r_s et de chimie quantique du dihydrate de la verbénone 2w-II.	185
8.21	Coordonnées de substitution et effectives des trois atomes d'oxygène des molécules d'eau du trihydrate de la verbénone 3w-I, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.	187
8.22	Paramètres structuraux r_0 , r_s et de chimie quantique du trihydrate de la verbénone 3w-I.	188
9.1	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge quartique expérimentales de l'état fondamental du monohydrate de la fenchone conformère 1w-I représenté figure 9.1a. Comparaison avec les constantes de chimie quantique calculées à l'équilibre.	199
9.2	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental et calculées à l'équilibre de l'hydrate 1w-II de la fenchone représenté figure 9.1b.	200
9.3	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate de la fenchone, conformère 1w-I (¹⁸ O).	201
9.4	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate de la fenchone 1w-II (¹⁸ O).	201
9.5	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate de la fenchone conformère 2w-I représenté figure 9.2a. Comparaison avec les constantes de chimie quantique calculées à l'équilibre.	202
9.6	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental des différents isotopologues du dihydrate de la fenchone, conformère 2w-I.	203
9.7	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate de la fenchone conformère 2w-II représenté figure 9.2b. Comparaison avec les constantes de chimie quantique calculées à l'équilibre.	205
9.8	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental des différents isotopologues du dihydrate de la fenchone conformère 2w-II.	206
9.9	Constantes de rotation et composantes du moment dipolaire permanent calculées des dihydrates de la fenchone 2w-III et 2w-IV représentés figure 9.2.	207

9.10	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du trihydrate de la fenchone 3w-I représenté figure 9.3a. Comparaison avec les calculs de chimie quantique calculées à l'équilibre.	208
9.11	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental des différents isotopologues du trihydrate de la fenchone 3w-I.	210
9.12	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental et calculées à l'équilibre du trihydrate de la fenchone 3w-II représenté figure 9.3b.	211
9.13	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental des isotopomères correspondant aux 7 substitutions possible du trihydrate de la fenchone 3w-II.	214
9.14	Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du trihydrate de la fenchone 3w-III représenté figure 9.3c. Comparaison avec les constantes obtenues par calcul de chimie quantique.	215
9.15	Constantes de rotation et de distorsion expérimentales de l'état fondamental des différents isotopologues du trihydrate de la fenchone 3w-III.	217
9.16	Constantes de rotation et composantes du moment dipolaire calculées du trihydrate de la fenchone conformère 3w-IV représenté figure 9.3d.	218
9.17	Coordonnées (en Å) de substitution, effectives et de chimie quantique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau du monohydrate 1w-I de la fenchone.	219
9.18	Coordonnées (en Å) de substitution, effectives et de chimie quantique en de l'atome d'oxygène O ₁ de la molécule d'eau du monohydrate 1w-II.	219
9.19	Paramètres structuraux effectifs et de chimie quantique du monohydrate de la fenchone 1w-I.	220
9.20	Paramètres structuraux effectifs et de chimie quantique du monohydrate de la fenchone 1w-II.	220
9.21	Coordonnées (en Å) de substitution et effectives des deux atomes d'oxygène des molécules d'eau du dihydrate de la fenchone 2w-I, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.	222
9.22	Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du dihydrate de la fenchone 2w-I.	223
9.23	Coordonnées (en Å) de substitution et effectives des deux atomes d'oxygène des molécules d'eau du dihydrate de la fenchone 2w-II, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.	224

9.24	Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du dihydrate de la fenchone 2w-II.	225
9.25	Coordonnées (en Å) de substitution et effectives des trois atomes d'oxygène des molécules d'eau du trihydrate de la fenchone 3w-I, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.	227
9.26	Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du trihydrate de la fenchone 3w-I.	228
9.28	Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du trihydrate de la fenchone 3w-II.	229
9.27	Coordonnées (en Å) de substitution et effectives des trois atomes d'oxygène des molécules d'eau du trihydrate 3w-II de la fenchone, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.	230
9.29	Coordonnées (en Å) de substitution et effectives des trois atomes d'oxygène des molécules d'eau du trihydrate de la fenchone 3w-III, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.	231
9.30	Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du trihydrate de la fenchone 3w-III.	232
9.31	Comparaison des paramètres structuraux dans les deux cas des hydrates de la fenchone et du camphre.	233

Table des figures

1.1	Les principaux précurseurs biogéniques des aérosols secondaires [21].	5
1.2	Mécanisme de formation de l' α et du β -pinène [24].	6
1.3	Représentation de la structure du myrténal [40].	7
1.4	Mécanisme de production du myrténal à partir de β -pinène proposé par Vereeken <i>et al.</i> [38]	8
1.5	L'allure général de la molécule périllaldehyde [46].	9
1.6	Représentation générale de la structure de la verbénone [52].	9
1.7	Représentation de la structure de la fenchone [58].	10
2.1	Spectre électromagnétique.	14
2.2	Diagramme de corrélation entre les deux limites prolate et oblate des toupies symétriques [70].	22
2.3	Schéma montre la longueur de la liaison hydrogène.	31
2.4	transfert de charge dans une liaison hydrogène [86].	31
3.1	La signification de la nomenclature 6-311++G(d,p).	53
4.1	Principe simplifié de fonctionnement du spectromètre (SIMO) microonde à transformée de Fourier.	58
4.2	Enregistrement du mode à la fréquence de 7056,05 MHz et ajustement à une forme Lorentzienne. $\Delta\nu$ est la largeur du mode à mi-hauteur.	61
4.3	Photographie des différentes parties du dispositif d'injection, selon deux points de vue opposés à gauche et à droite.	63
4.4	Synoptique du spectromètre microonde.	66
4.5	Schéma illustrant le fait que l'antenne filaire enregistre le signal direct des molécules (ν_r) et son écho sur le miroir (ν_f) [70].	67
4.6	Schéma temporel d'une séquence élémentaire. Les durées sont exprimées en μ s.	69
4.7	Face-avant du spectromètre SIMO (programme Labiew).	70

5.1	Balayage relaxé de la surface d'énergie potentielle de myrténal au niveau 6-311++G(d,p) par variation de l'angle dièdre τ ($O_1C_{10}C_2C_3$)	74
5.2	Numérotation des atomes du <i>s-trans</i> myrténal, de carbone (en gris, 1 à 10) et d'oxygène (en rouge, 1).	75
5.3	Partie du spectre à basse résolution du myrténal et de ses isotopologues en abondance naturelle. Les raies des isotopologues ^{13}C sont identifiées avec le label C(i) (i=1-10). Elles sont toutes associées à $J_{K_aK_c} = 5_{05} \leftarrow 4_{04}$. Les deux panneaux du dessus représentent des raies enregistrées à haute résolution.	77
5.4	Structure effective r_0 du myrténal (avec des données supplémentaires du calcul B3LYP/6-311++G(d,p)) montrant les longueurs de liaison ajustées entre les atomes exprimées en Å (en bleu) et certains angles de liaison (en rouge) exprimés en °. Le tableau (5.4) présente la liste complète des paramètres r_0 avec leurs incertitudes.	84
6.1	Les 3 structures optimisées du monohydrate du myrténal au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Les énergies entre parenthèses (corrigées ZPE) sont relatives au conformère 1w-I le plus bas en énergie. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °. Liaison de Van der Waals en violet et liaison hydrogène en bleu.	96
6.2	Les 3 structures optimisées du dihydrate du myrténal au niveau MP2 / def2-TZVP. Les énergies entre parenthèses (corrigées ZPE) sont relatives au conformère 2w-I le plus bas en énergie. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °. Liaisons de Van der Waals en violet et liaison hydrogène en bleu.	98
6.3	Les 2 structures optimisées du trihydrate du myrténal au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Les énergies entre parenthèses (corrigées ZPE) sont relatives au conformère 3w-I le plus bas en énergie. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °. Liaison de Van der Waals en violet et liaison hydrogène en bleu.	100
6.4	Spectre résultant du balayage entre 5150 et 5600 MHz, indiquant la présence de raies du myrténal et de ses différents hydrates.	103
6.5	Un balayage (myrténal-eau marquée à l'oxygène 18) entre 6700 et 6740 MHz contenant des raies du trihydrate 3w-I totalement substitués. La fréquence d'injection est 1 Hz et pas de fréquence de balayage 100 kHz; * raie non attribuée.	118
6.6	Structure r_0 du monohydrate du myrténal 1w-I, distances en Å et angles en °. Paramètres structuraux : liaison hydrogène en bleu, interaction de Van der Waals en violet, paramètres ajustés en rouge.	121

6.7	Structure r_0 du monohydrate du myrténal 1w-III, distances en Å et angles en °. Paramètres structuraux : liaison hydrogène en bleu, interaction de Van der Waals en violet, paramètres ajustés en rouge.	123
6.8	Structure r_0 du dihydrate du myrténal 2w-I, distances en Å et angles en °. Paramètres structuraux : liaison hydrogène en bleu, interaction de Van der Waals en violet, paramètres ajustés en rouge.	126
6.9	Structure r_0 du dihydrate du myrténal 2w-III, distances en Å et angles en °. Paramètres structuraux : liaison hydrogène en bleu, interaction de Van der Waals en violet, paramètres ajustés en rouge.	128
7.1	La structure moléculaire et les énergies relatives, calculées au niveau MP2/6-311++ G(2df,p) et MP2/6-311++G(3df,2p), pour les trois conformères EQ1, EQ2 et EQ3 du périllaldéhyde. Les trois structures diffèrent par la valeur de l'angle dièdre (τ) C8-C7-C4-C3. [34]	132
7.2	Les quatre structures optimisées des monohydrates du périllaldéhyde au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Les énergies entre parenthèses (corrigées ZPE) sont relatives au conformère EQ1 - 1w-I le plus bas en énergie. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °. Liaisons de Van der Waals en violet et liaison hydrogène en bleu.	133
7.3	Les 4 structures optimisées du dihydrate du périllaldéhyde au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Les énergies entre parenthèses (corrigées ZPE) sont relatives au conformère 2w-I le plus bas en énergie pour EQ1. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °. Liaison de Van der Waals en violet et liaison hydrogène en bleu.	136
7.4	Les 2 structures optimisées du trihydrate du périllaldéhyde au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Les énergies entre parenthèses (corrigées ZPE) sont relatives au conformère 3w-I le plus bas en énergie. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °. Liaison de Van der Waals en violet et liaison hydrogène en bleu.	137
7.5	Une partie du spectre (périllaldéhyde-eau) entre 3060 et 3185 MHz contenant des raies du périllaldéhyde des deux conformères et des différents complexes hydratés du périllaldéhyde.	139
8.1	Les 2 structures optimisées du monohydrate de la verbénone au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). L'énergie entre parenthèses (corrigée ZPE) est relative au conformère 1w-I le plus bas en énergie. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °. Paramètres structuraux des liaisons de Van der Waals en violet et de la liaison hydrogène en bleu.	156

8.2	Les 2 structures optimisées du dihydrate de la verbénone au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). L'énergie entre parenthèses (corrigée ZPE) est relative au conformère 2w-I le plus bas en énergie. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °. Liaison de Van der Waals en violet et liaison hydrogène en bleu.	157
8.3	Les 4 structures optimisées du trihydrate de la verbénone au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Les énergies entre parenthèses (corrigées ZPE) sont relatives au conformère 3w-I le plus bas en énergie. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °. Liaisons de Van der Waals en violet et liaison hydrogène en bleu.	159
8.4	Balayage entre 6100 et 6350 MHz indiquant la présence de raies de la verbénone et de ses différents hydrates non substitués.	161
8.5	La même transition $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ du trihydrate de la verbénone 3w-I mesurée à haute résolution : espèce normale ($3\text{H}_2^{16}\text{O}$) en haut et 3w-I totalement substitué ($3\text{H}_2^{18}\text{O}$) en bas. L'intensité de la raie de l'isotopologue (0,07) est donnée relativement à celle de l'espèce normale.	176
8.6	Structure r_0 du monohydrate de la verbénone 1w-I, distances en Å et angles en °. Paramètres structuraux : liaison hydrogène en bleu, interaction de Van der Waals en violet, paramètres ajustés en rouge.	179
8.7	Structure r_0 du monohydrate de la verbénone 1w-II, distances en Å et angles en °. Paramètres structuraux : liaison hydrogène en bleu, interaction de Van der Waals en violet, paramètres ajustés en rouge.	181
8.8	Structure r_0 du dihydrate de la verbénone 2w-I, distances en Å et angles en °. Paramètres structuraux : liaison hydrogène en bleu, interaction de Van der Waals en violet, paramètres ajustés en rouge.	183
8.9	Les deux structures possibles du dihydrate de la verbénone 2w-II optimisées au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Les distances sont exprimées en Å et les angles dièdres en °. Liaison de Van der Waals en violet.	185
8.10	Structure r_0 du dihydrate de la verbénone 2w-II, distances en Å et angles en °. Paramètres structuraux : liaison hydrogène en bleu, interaction de Van der Waals en violet, paramètres ajustés en rouge.	186
8.11	Structure r_0 du trihydrate de la verbénone 3w-I, distances en Å et angles en °. Paramètres structuraux : liaison hydrogène en bleu, interaction de Van der Waals en violet, paramètres ajustés en rouge.	188
9.1	Les deux conformères du monohydrate de la fenchone. Structures optimisées au niveau MP2/6-311++G(d,p). Longueurs de liaison en Å. L'énergie entre parenthèses (corrigée ZPE) est relative à celle du conformère 1w-I prise comme référence.	192

9.2	Les quatre structures optimisées du dihydrate de la fenchone au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Les énergies entre parenthèses (corrigées ZPE) sont relatives au conformère 2w-I le plus bas en énergie. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °. Liaisons de Van der Waals en violet et liaisons hydrogène en bleu.	194
9.3	Les quatre structures optimisées du trihydrate de la fenchone au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Les énergies entre parenthèses (corrigées ZPE) sont relatives au conformère 3w-I le plus bas en énergie. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °. Liaison de Van der Waals en violet et liaison hydrogène en bleu.	195
9.4	Partie du spectre du balayage entre 4775 et 4900 MHz indiquant la présence de raies des différents trihydrates de la fenchone non substitués.	216
9.5	Structure r_0 du monohydrate de la fenchone 1w-I. Distances en Å et angles en °. En rouge : paramètres ajustés; en bleu : paramètres structuraux de la liaison hydrogène et en violet des interactions de Van der Waals.	221
9.6	Structure r_0 du monohydrate de la fenchone 1w-II. Distances en Å et angles en °. Code couleur : voir figure 9.5.	222
9.7	Structure r_0 du dihydrate de la fenchone 2w-I. Longueurs en Å et angles en °. Code couleur : voir figure 9.5.	224
9.8	Structure r_0 du dihydrate de la fenchone 2w-II. Distances en Å et angles en °. Code couleur : voir figure 9.5.	226
9.9	Structure r_0 du trihydrate de la fenchone 3w-I. Distances en Å et angles en °. Code couleur : voir figure 9.5.	229
9.10	Structure r_0 du trihydrate de la fenchone 3w-II. Distances en Å et angles en °. Code couleur : voir figure 9.5.	230
9.11	Structure r_0 du trihydrate de la fenchone 3w-III. Distances en Å et angles en °. Code couleur : voir figure 9.5.	232

Introduction générale

Ce chapitre vise à présenter les molécules dont les hydrates ont été étudiés durant cette thèse, leur importance dans le domaine atmosphérique et leur rôle dans la formation des aérosols. La première partie décrit les origines des aérosols, leurs types et leurs effets. Dans une deuxième partie on se concentrera sur les composés organiques volatils et leurs produits d'oxydation, précurseurs d'aérosols organiques secondaires. On présentera quatre produits d'oxydation : le myrténal, le périllaldehyde, la verbénone et la fenchone, objets de notre étude.

1.1 Les aérosols

Les aérosols sont définis comme des petites particules liquides ou solides en suspension dans l'atmosphère, ayant une taille comprise entre 0,001 et 10 μm . Les aérosols jouent un grand rôle en chimie et physique atmosphériques, la biosphère, le climat et la santé publique [1].

1.1.1 Origine des aérosols

Les aérosols peuvent être d'origines naturelle ou anthropogénique. Les émissions anthropogéniques sont dues aux activités humaines telles que les combustions diverses, les pratiques agricoles. . . Leur composition est formée d'une matière organique et de différents oxydes (NO_x , SO_2). Ils sont caractérisés par de petites tailles de particules. Les sources naturelles sont à l'origine des particules de plus

grande taille (supérieure à $2,5\ \mu\text{m}$). Les quantités émises sont au moins trois fois supérieures à celles provenant des activités humaines dont les espèces ont une durée de vie plus grande dans l'atmosphère en provoquant davantage d'effets directs et indirects également durant leur présence dans les couches troposphériques et stratosphériques. Cela a été montré notamment par CHURKINA et al. [2] en zone urbaine, en présence de composés organiques émis naturellement lors d'un épisode caniculaire à Berlin.

Les sources naturelles sont d'origine marine, terrigène, volcanique et biogénique [3] :

- **La source marine** : Les particules émises sont des sels marins solides (chlorures, sodium, nitrates) [4], produites lors de l'évaporation des gouttelettes d'eau des océans puis desséchées dans l'air. Elles dépendent essentiellement de la vitesse du vent.
- **La source terrigène** : Ce type d'aérosols est fortement localisé dans les déserts [5]. Ils sont principalement constitués d'oxydes d'aluminium, d'autres oxydes métalliques et de carbonate de calcium. Leur formation est liée à l'action mécanique du vent et dépend de la nature du terrain.
- **La source volcanique** : La quantité de gaz et de particules volcaniques se relâchant dans la troposphère et la stratosphère dépend à la fois de la volcanologie et des conditions météorologiques [6]. Les gaz émis contiennent entre autres du sulfure d'hydrogène et de l'acide chlorhydrique.
- **La source biogénique** : La majorité des émissions provient de la végétation et des forêts. La matière organique domine sa composition. L'aérosol biogénique se compose de débris végétaux (cires de cuticule, fragments de feuilles. . .) de matières humiques et de particules microbiennes (bactéries, champignons, virus..) et de composés organiques volatils.

Finalement, il faut noter que les aérosols peuvent être primaires (AOP) directement émis par les sources, avec une quantité entre 20-30% de la quantité globale. Lorsque les aérosols proviennent de composés produits dans l'atmosphère (par oxydation), ils sont nommés aérosols organiques secondaires.

1.1.2 Effets des aérosols dans l'atmosphère

Les effets des aérosols sur l'atmosphère font partie des sujets centraux de la recherche environnementale actuelle. Ils sont considérés comme l'un des facteurs induisant le changement climatique principalement à travers deux effets [7] :

- **Effet direct** : Les particules se dispersent et absorbent le rayonnement solaire et thermique. Certains types comme la suie influencent le bilan radiatif et participent au refroidissement planétaire. Elles sont impliquées dans la formation des nuages et des précipitations sous forme de noyaux de glace [8].
- **Effet indirect** : Les particules peuvent servir de noyaux de condensation pour la formation de gouttelettes d'eau, en changeant leurs microphysique et leurs propriétés optiques, comme la taille et le nombre des gouttelettes d'eau. Les études suggèrent que ces effets aboutissent à refroidir le climat [9].

Les particules fines atmosphériques ont des effets nocifs sur la santé. Des études ont démontré qu'elles ont un impact sur les maladies respiratoires et cardiaques [10] et le cancer, surtout les particules de taille inférieure à $1\ \mu\text{m}$ qui peuvent entrer facilement dans les alvéoles pulmonaires.

1.2 Les composés organiques volatils

1.2.1 Définition

Les composés organiques volatils (COV) représentent un nombre important d'espèces organiques aux propriétés physico-chimiques et réactivités différentes. Ce nombre est estimé entre 10 000 à 100 000 composés organiques différents détectés dans l'atmosphère [11]. Ils sont définis comme tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières [12].

Les COV possèdent au moins un atome de carbone C et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène H, l'oxygène O, ..., à l'exception des oxydes de carbone (CO, CO₂), des carbonates et bicarbonates inorganiques [13]. Les COV

sont caractérisés par leur capacité à se vaporiser, autrement dit par leur volatilité, et à se trouver dans des conditions standards de température et de pression en phase gazeuse [14].

Dans notre étude on exclut le méthane (CH_4), puisqu'il ne conduit pas aux mêmes problématiques. Sa durée de vie est supérieure à huit ans, alors que les autres espèces ont un temps de vie de quelques heures à quelques mois, ce qui signifie qu'ils sont beaucoup plus réactifs que le méthane [15].

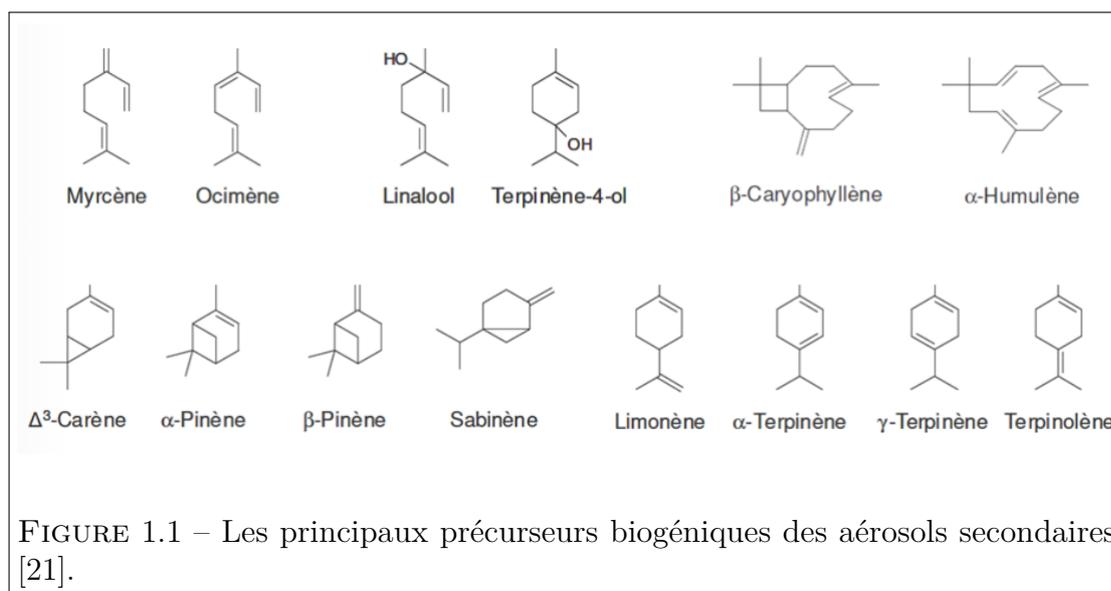
1.2.2 Sources de COV

Les sources de composés organiques volatils (COVs) sont diverses. Ils sont émis majoritairement par la végétation terrestre ou marine (source naturelle). Ils peuvent être d'origine anthropogénique (provenant du raffinage, de l'évaporation de solvants organiques, imbrûlés, etc.). Les émissions biogéniques sont plus importantes que les émissions anthropogéniques, elles forment 90% de la quantité globale [16–19]. Cependant, les influences anthropogéniques évoluent dans les zones urbanisées et industrielles. L'émission totale de ces composés dans la troposphère est estimée de l'ordre de 1100 TgC/an [20].

Les COV peuvent être directement émis dans l'atmosphère (origine primaire), et également d'une façon secondaire. Ces derniers sont transformés suite à de multiples processus de conversion gaz-particules tels que la nucléation, la condensation et des réactions chimiques hétérogènes et multiphasées affectant les composés primaires durant leur séjour dans la troposphère.

1.2.3 Les COV majoritaires

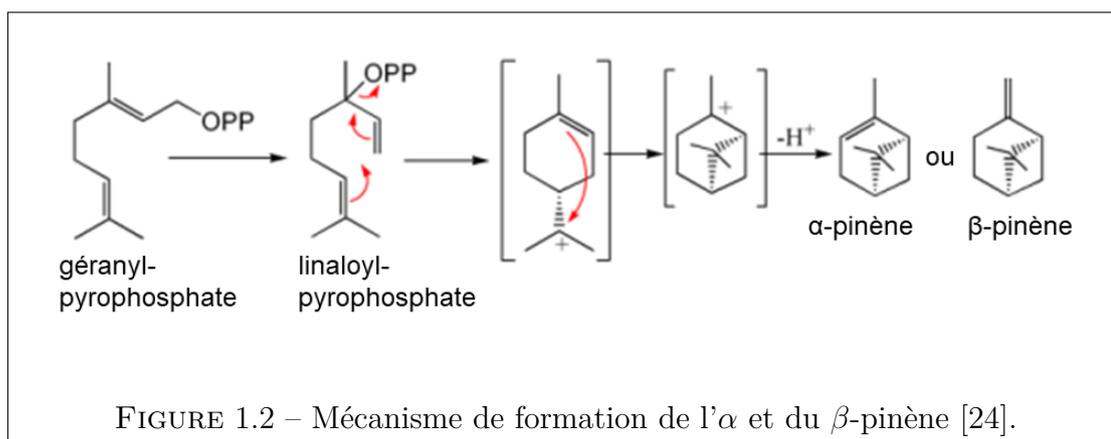
Les terpènes sont une famille de molécules abondamment émises par la végétation et en grandes quantités. Ils ont pour formule générale $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ et sont biosynthétisés à partir d'unités d'isoprène (C_5H_8). L'isoprène (535 TgC/an) est émis par une grande variété de plantes, mais principalement de feuillus, forêts et arbustes qui peuvent représenter plus de 70% des émissions [20]. Les monoterpènes (les plus volatils) constitués de deux molécules d'isoprène (C_5H_8) ont pour formule de base $(\text{C}_5\text{H}_8)_2$. La figure 1.1 représente les principaux composés organiques biogéniques qui sont des précurseurs des aérosols secondaires (AOS).



Les monoterpènes se trouvent dans plus de deux mille plantes de soixante familles différentes. Ils sont largement émis par les conifères comme le pin et l'épinette, mais aussi par certains arbres à feuilles caduques, tels que le bouleau [11]. Ils refroidissent le climat, assurent la propagation rapide des incendies de forêt et augmentent la clarté des nuages [22]. Leurs structures peuvent être linéaires ou contenir des cycles (mono- et bi-cyclique). Elles sont souvent bicycliques et les plus connues sont les pinènes α et β dont les émissions sont de 66 et 205 TgC/an respectivement [23]. Leur mécanisme de formation est représenté figure 1.2. Le géranyl-pyrophosphate peut engendrer une séquence de deux réactions de cyclisation pour donner les pinènes α et β ($C_{10}H_{16}$) qui ne diffèrent que par la position de la liaison double, l' α -pinène a une double liaison endocyclique, alors que le β a une double liaison exocyclique.

1.2.4 Produits d'oxydation

L'oxydation des monoterpènes est principalement initiée par l'ozone, le radical OH et les oxydes d'azote NOx [25] conduisant à des durées de vie relativement courtes dans la troposphère, et produisant un large éventail de produits d'oxydation, y compris des composés oxygénés qui font l'objet de notre étude. Plusieurs paramètres physiques affectent l'évolution de ces quantités dans l'atmosphère, les



émissions de BVOCs tendent à augmenter avec la température et avec la luminosité [26]. Leur contribution dans les régions humides pourrait être encore plus importante [27].

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude du processus de microsolvatation au niveau fondamental des différents produits d'oxydation des α et β pinènes en phase gazeuse : des aldéhydes tels que le myrténal et le périllaldéhyde, et des cétones comme la verbénone et la fenchone. Nous avons cherché à montrer comment des molécules d'eau pouvaient se lier à ces molécules, afin de mieux cerner ce qui conduit à la formation d'aérosols organiques secondaires.

La spectroscopie microonde de molécules refroidies dans un jet supersonique est particulièrement bien adaptée à l'étude de molécules lourdes comme les terpènes, les terpénoïdes et leurs produits d'oxydation. L' α -pinène [28], le β -pinène [29], la nopinone [29], le camphre [30], la fenchone [31], le citronellal [32], le thymol et le carvacol [33], le périllaldéhyde [34], la carvone et le limonène [35], le camphène [36], et les hydrates du camphre [37] ont été étudiés par cette technique.

Myrténal

Le myrténal ($C_{10}H_{14}O$ - 6.6-bicyclo [3.1.1] heptène-2-en-2-carboxaldéhyde) a pour formule chimique moléculaire $C_{10}H_{14}O$. C'est un aldéhyde bicyclique qui a pour particularité d'avoir une double liaison carbone-carbone endocyclique conjuguée avec la fonction carbonyle. Il est représenté figure 1.3. En 2012, VERECKEN et al. [38] ont proposé un mécanisme de production du myrténal à partir du β -

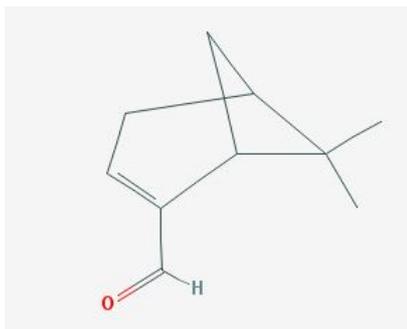


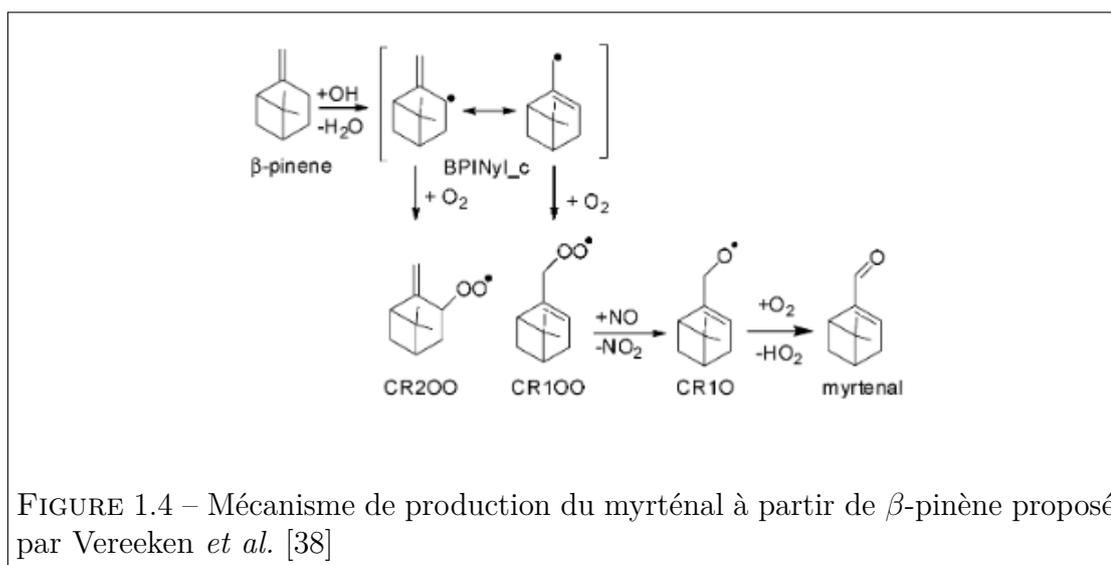
FIGURE 1.3 – Représentation de la structure du myrténal [40].

pinène (figure 1.4). Le radical BPINyl-calkyl formé après l'arrachement de l'atome d'hydrogène a deux sites radicalaires accessibles pour l'addition d' O_2 . Après son addition sur les carbones Ca et Cc, le produit réagit avec NO et conduit au myrténal par réaction avec O_2 .

Quelques années plus tard, [39] ont supposé que le myrténal figurait parmi les produits d'oxydation de l' α -pinène et que sa contribution dans la formation des composés organiques secondaires d'aérosols pouvait atteindre 23%, les marqueurs formés par l'oxydation du myrténal étant l'acide térébique, l'acide pinique et l'acétate d'acide diaterpenylique.

Le myrténal est aussi une molécule naturelle présente dans de nombreuses plantes médicinales. La principale source de myrténal sont les plantes *Astartea*, leurs huiles essentielles en contiennent jusqu'à 26% [41]. Le myrténal peut avoir diverses applications médicales. Par exemple, c'est un nouvel agent en chimiothérapie contre le carcinome pluricellulaire [42], ou il peut inhiber l'acétylcystéine qui est une cible Alzheimer [43]. Grâce à son insaturation endocyclique et à sa chiralité, le myrténal est un précurseur très utile en chimie pour synthétiser des ligands chiraux [44].

La première partie de l'étude a consisté à identifier le spectre du myrténal, qui n'était pas connu, puis nous sommes passés à l'étude de ses hydrates (chapitres 5 et 6).



Périllaldehyde

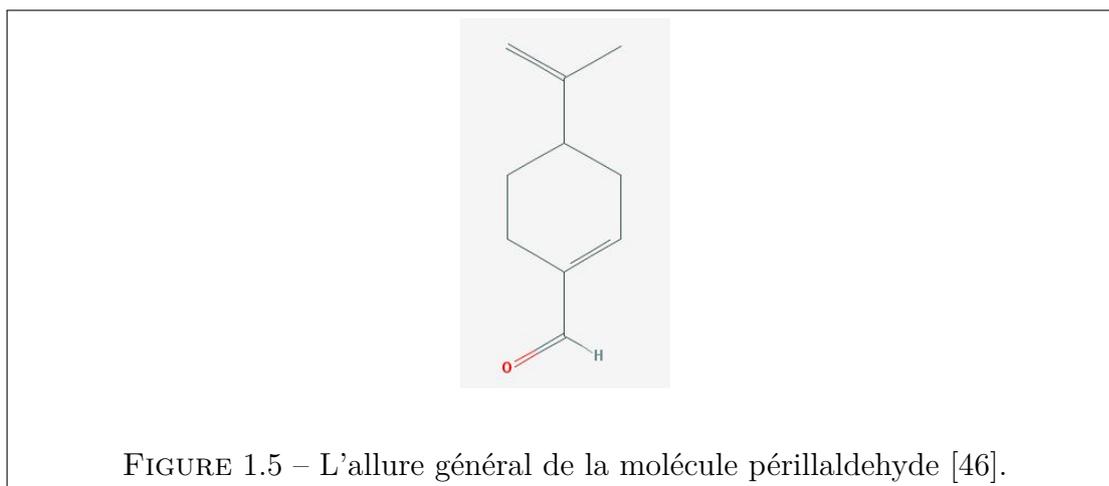
Le périllaldehyde ($C_{10}H_{14}O$ - 4-isopropénylcyclohex-1-ène-1-carbaldéhyde) est un monoterpène cyclique avec une fonction aldéhyde conjuguée avec un alcène (figure 1.5). Le périllaldehyde est un produit d'oxydation du β -pinène. Sa présence est observée parmi les composés carbonyles cycliques formés dans la réaction β -pinène / OH / O_2 / NO [45]. C'est un isomère du myrténal qui présente un motif $-C=C-C=O$ identique à celui du myrténal. L'environnement autour de cette séquence diffère cependant, avec l'absence de groupements méthyles pouvant favoriser la formation de certains hydrates.

Il se trouve à l'état naturel le plus abondamment dans l'herbe pérenne *périlla* [47]. Il a une forte odeur, et il peut être utilisé comme composant de parfum et d'arôme. Il possède une saveur sucrée [48], qui est accompagnée d'un arrière-goût de réglisse [49].

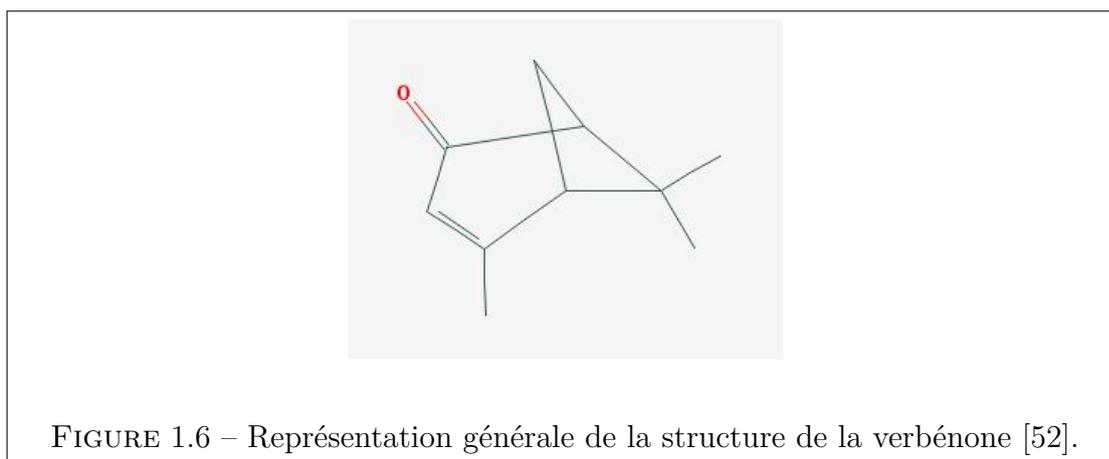
Déjà étudié au laboratoire [34], et vu sa proximité avec le myrténal, il était intéressant de caractériser ses hydrates (chapitre 7).

Verbenone

La verbénone ($C_{10}H_{14}O$ - 4,6,6-triméthylbicyclo [3.1.1] hept-3-en-2-one) est une cétone bicyclique avec une double liaison carbone-carbone endocyclique conjuguée



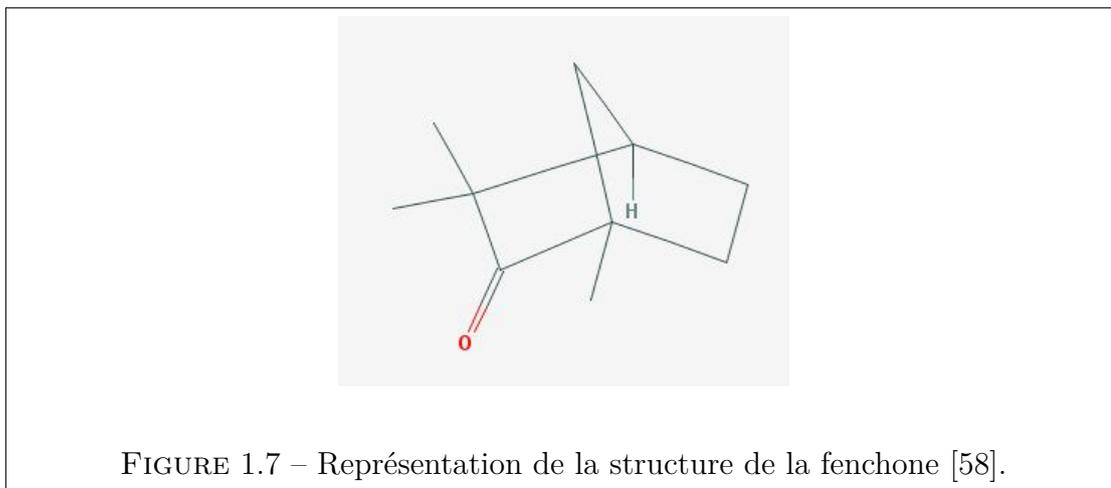
à la liaison carbonyle (figure 1.6). Elle est détectée parmi les produits d'oxydation de l' α -pinène par le radical OH en présence d'oxyde nitrique NO [50, 51]. Elle a été



détectée dans des échantillons prélevés dans des forêts de pins finlandaises en même temps que le pinonaldéhyde [53], et par extraction de l'eucalyptus [54]. La verbénone peut être utilisée comme sémiochimique au lieu d'utiliser des pesticides, puisqu'il s'agit d'une phéromone utilisée par les insectes, par exemple les scarabées [55]. Le spectre de la verbénone a fait l'objet d'une publication récente de MARSHALL et al.[56]. Nous présentons l'étude de ses hydrates dans le chapitre 8.

Fenchone

La fenchone ($C_{10}H_{16}O$, 1,3,3-triméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptane) est un monoterpénoïde bicyclique (figure 1.7). Elle possède un groupe fonctionnel cétone et trois groupes méthyle supplémentaires. La fenchone est un isomère du camphre ($C_{10}H_{16}O$), molécule étudiée récemment et qui a montré une grande aptitude à s'hydrater [37]. Les sources naturelles et anthropiques émettent de la fenchone dans la troposphère, où elle est éliminée principalement par réaction avec des radicaux OH [57]. La fenchone



est un des principaux composants des huiles essentielles de fenouil [59], de lavande et de cèdre. Cette molécule a des propriétés anticorrosives et antibactériennes [60], et a une douce odeur camphrée. Elle peut être aussi utilisée comme pesticide. L'étude de ses hydrates est présentée chapitre 9.

1.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le contexte général de notre sujet, qui touche la problématique atmosphérique en particulier les mécanismes de formation des aérosols. On a cité les origines et les effets des aérosols. Les composés organiques émis majoritairement dans la troposphère font avec ses produits d'oxydation (aldéhydes et cétones) des précurseurs des aérosols organiques secondaires, surtout ceux les moins volatils tels que les monoterpènes bicycliques. Nous avons finalement

détaillé les quatre molécules étudiées durant cette thèse, leur importance et leurs mécanismes de formation dans l'atmosphère.

Spectroscopie de rotation et structures moléculaires

2.1 La spectroscopie

La spectroscopie est l'étude des rayonnements électromagnétiques diffusés, émis, ou absorbés par la matière. L'analyse des rayonnements en leurs différentes fréquences s'effectue à l'aide de spectromètres qui permettent d'obtenir leurs spectres électromagnétiques.

Historiquement, la première expérience de spectroscopie a été réalisée par Newton en 1666. À l'aide d'un prisme, il a compris que les rayons colorés étalonnés ne venaient pas du prisme mais de la nature intrinsèque de la lumière. Newton est considéré comme le fondateur de la spectroscopie. En se basant sur des effets thermiques, W. Hershel a été le premier à découvrir en 1800 la présence d'un rayonnement dans le domaine infrarouge. Plus tard, J. Ritter et W. Wollaston ont remarqué suite à des effets chimiques l'existence du domaine ultraviolet. Wollaston a ensuite trouvé les raies obscures dans le spectre solaire (1802). Puis en 1821, Von Fraunhofer a mis en évidence la dispersion de la lumière par un réseau de diffraction [61]. Suite à des progrès successifs sur les réseaux et sur les théories, la mesure de la longueur d'onde des radiations électromagnétiques est devenue possible dès 1835. Le premier spectre solaire a été photographié en 1842 par Edmond Becquerel. En 1859, G. Kirchhoff avec l'aide de R. Bunsen découvre les lois du rayonnement qui

portent son nom [62, 63]. La spectroscopie en tant que moyen d'analyse est née.

Les domaines d'application de la spectroscopie sont variés : astronomie, biophysique, chimie, physique atomique, physique du solide, physique nucléaire...

Le spectre électromagnétique s'étend sur une large gamme de longueurs d'onde allant de quelques picomètres à plusieurs milliers de kilomètres comme illustré dans la figure 2.1, ce qui signifie que les rayons électromagnétiques possèdent différentes zones d'énergies inversement proportionnelles aux longueurs d'ondes selon la loi de Planck : $E = hc/\lambda = h\nu$ avec h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, λ la longueur d'onde, et ν la fréquence du rayonnement. La réponse de la matière (solide, liquide, gaz) suite à l'interaction avec le rayonnement dépend essentiellement de l'énergie de ce dernier.

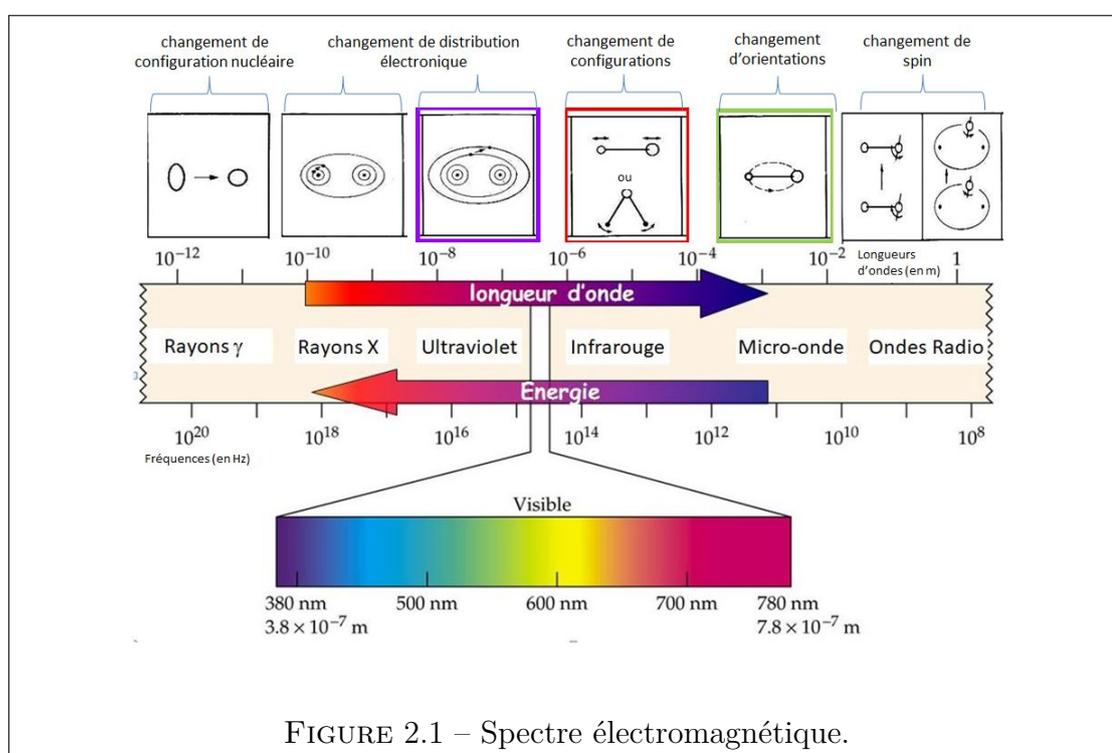


FIGURE 2.1 – Spectre électromagnétique.

2.2 La spectroscopie de rotation

La spectroscopie de rotation étudie l'absorption et l'émission d'une onde électromagnétique par des molécules, ions ou radicaux dans la région des ondes radio

jusqu'à l'infrarouge lointain. Elle étudie les échanges entre l'énergie électromagnétique des photons et l'énergie mécanique de rotation des molécules.

L'interaction aboutit à un changement des nombres quantiques de rotation par transition entre deux niveaux d'énergie dans une molécule suite à une absorption ou une émission d'énergie. L'ensemble des transitions forment le spectre de rotation de la molécule étudiée. Les spectres de rotation des molécules se produisent en phase gazeuse, et ne peuvent être observés qu'avec des espèces possédant un moment dipolaire.

Historiquement, les premières expériences en spectroscopie de rotation ont été effectuées en 1934 [64], puis un développement de la technologie microonde a eu lieu dès 1940. L'objectif de ces progrès n'était initialement que de servir les applications militaires. De nos jours, la spectroscopie de rotation est utilisée dans le domaine de la physico-chimie dans le but de déterminer la structure des molécules avec une très grande précision. Elle est aussi l'un des moyens par lequel les constituants de l'univers sont découverts, notamment par la détection des molécules dans le milieu interstellaire.

2.3 Hamiltonien de rotation d'une molécule polyatomique

Cette section sert à présenter le modèle du Hamiltonien de rotation, utile à l'analyse des spectres. Sa description et ses approximations sont basées sur l'ouvrage de Gordy et Cook [65]. Plusieurs autres ouvrages sur la spectroscopie microonde présentent aussi les éléments théoriques comme ceux de H. Kroto [66], P.R. Bunker, P. Jensen [67] et C.H. Townes et A.L. Schawlow [68].

2.3.1 De la description classique à la mécanique quantique

L'allure du spectre de rotation dépend principalement de la distribution de masse des atomes dans la molécule. Le point de départ de l'approche classique pour l'analyse théorique de la rotation d'une molécule se fait à partir du système des coordonnées cartésiennes (x, y, z) dans le référentiel de la molécule. Le moment

d'inertie d'un tel système composé d'atomes de masse m_i repérés par le vecteur \vec{r}_i et de coordonnées (x_i, y_i, z_i) peut s'écrire sous la forme :

$$I = \sum_i m_i \cdot r_i^2 \quad (2.1)$$

L'énergie cinétique de rotation E_R d'une molécule s'exprime en fonction du vecteur vitesse angulaire ($\vec{\omega}$) et du tenseur d'inertie (I) :

$$E_R = \frac{1}{2} \vec{\omega} \cdot I \cdot \vec{\omega} \quad (2.2)$$

Le tenseur d'inertie est représenté par la matrice suivante :

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

d'éléments définis par :

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2); & I_{xy} &= I_{yx} = -\sum_i m_i \cdot x_i \cdot y_i \\ I_{yy} &= \sum_i m_i (z_i^2 + x_i^2); & I_{yz} &= I_{zy} = -\sum_i m_i \cdot y_i \cdot z_i \\ I_{zz} &= \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2); & I_{xz} &= I_{zx} = -\sum_i m_i \cdot x_i \cdot z_i \end{aligned}$$

L'énergie cinétique de rotation de l'ensemble des atomes s'exprime selon :

$$E_R = \frac{1}{2} \left(I_{xx} \omega_x^2 + I_{yy} \omega_y^2 + I_{zz} \omega_z^2 + 2I_{xy} \omega_x \omega_y + 2I_{yz} \omega_y \omega_z + 2I_{xz} \omega_x \omega_z \right) \quad (2.4)$$

La diagonalisation du tenseur d'inertie permet d'obtenir un système de vecteurs propres définissant trois axes appelés axes principaux et notés a, b et c . Les éléments diagonaux du tenseur sont les moments principaux d'inertie avec la convention $I_a \leq I_b \leq I_c$. Cette matrice diagonale prend la forme suivante :

$$I = \begin{pmatrix} I_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & I_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & I_{cc} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Ainsi, après une réduction du nombre d'indices à 1 (par exemple I_{aa} en I_a), l'énergie cinétique de rotation (eq. 2.4) se met sous la forme :

$$E_R = \frac{1}{2} (I_a \omega_a^2 + I_b \omega_b^2 + I_c \omega_c^2) \quad (2.6)$$

En introduisant le moment cinétique $\vec{J} = I\vec{\omega}$, cette équation devient :

$$E_R = \frac{1}{2} \frac{J_a^2}{I_a} + \frac{1}{2} \frac{J_b^2}{I_b} + \frac{1}{2} \frac{J_c^2}{I_c} \quad (2.7)$$

Passant à la mécanique quantique, l'énergie de rotation d'une molécule est quantifiée, de sorte que l'énergie de rotation doit être remplacée par un Hamiltonien et le vecteur moment angulaire classique J par son opérateur moment angulaire équivalent en mécanique quantique \hat{J} .

Le Hamiltonien de rotation dans le système d'axes principaux s'écrit :

$$H_R = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{J}_a^2}{I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{I_c} \right) \quad (2.8)$$

2.3.2 Classification des molécules

La forme du Hamiltonien de rotation dépend d'une manière significative de la symétrie de la molécule testée. En spectroscopie de rotation, on peut classer les molécules selon des groupes. On parle de toupie :

1. **linéaire** : si $I_a = 0$ et $I_b = I_c$, tous les atomes de ces molécules sont situés sur un même axe comme dans OCS et HCN.
2. **sphérique** : $I_a = I_b = I_c$, ces molécules n'ont pas de moment dipolaire permanent et donc pas de spectre de rotation. Par contre, la symétrie peut être rompue dans certains états de vibration ou par distorsion centrifuge entraînant l'apparition d'un faible moment dipolaire induit permettant l'observation d'un spectre de faible intensité.
3. **symétrique** : deux des trois moments d'inertie sont égaux entre eux. Les toupies symétriques peuvent être subdivisées en deux sous-catégories :
 - (a) **Oblate** : si $(I_a = I_b) < I_c$, comme dans les molécules CH_3F ou NH_3 .

(b) **Prolate** : Si $I_a < (I_b = I_c)$, CH_3CN et CH_3D sont des exemples de molécules prolate.

4. **asymétrique** : Si $I_a \neq I_b \neq I_c$.

Les molécules de ce type sont les plus fréquentes et leurs spectres de rotation sont généralement assez complexes et les plus difficiles à analyser. Toutes les molécules et complexes que nous avons étudiés sont des toupies asymétriques.

2.3.3 L'approximation du rotateur rigide

Une première approximation utilisée pour traiter une molécule est le modèle du rotateur rigide. Le Hamiltonien de rotation pour un rotateur rigide dans le système des axes principaux d'inertie a un caractère général, basé sur l'équation 2.8 :

$$\hat{H}_R = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 \quad (2.9)$$

où A, B et C sont les trois constantes de rotation liées aux moments principaux d'inertie de la molécule.

Le moment angulaire total du système lie les trois opérateurs du moment angulaire des trois axes principaux selon l'équation :

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2 \quad (2.10)$$

Les relations conduisant à calculer les trois constantes de rotation associées aux moments principaux d'inertie de la molécule sont :

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a}; B = \frac{\hbar^2}{2I_b}; C = \frac{\hbar^2}{2I_c} \quad (2.11)$$

dans lesquelles les moments d'inertie doivent être exprimés en $\text{amu}\cdot\text{\AA}^2$. L'unité la plus couramment utilisée pour les constantes de rotation est le MHz, elles peuvent aussi être exprimées en cm^{-1} . L'utilisation des constantes de la physique fondamentale CODATA 2006 [69] conduit à :

$$A[\text{MHz}] = \frac{505\,379,07}{I_a}; A[\text{cm}^{-1}] = \frac{16,857\,631\,4}{I_a} \quad (2.12)$$

Pour déterminer les niveaux d'énergie, il faut tout d'abord résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}_R \Psi = E_R \Psi \quad (2.13)$$

De la mécanique quantique, on définit les opérateurs associés au carré de l'impulsion totale \hat{J}^2 , sa projection \hat{J}_g ($g=x, y, z$) sur les axes de la molécule et celle sur l'axe externe \hat{J}_Z . Ces trois opérateurs ont un ensemble de valeurs propres décrit par des nombres quantiques indépendants. Ces nombres sont J, K, M respectivement pour \hat{J}^2 , \hat{J}_z et \hat{J}_Z . Ils sont utilisés pour déterminer les fonctions d'onde $\psi_{J,K,M}$ de la molécule en rotation. Les valeurs propres de ces opérateurs sont :

$$\hat{J}^2 \psi_{J,K,M} = J(J+1) \hbar^2 \psi_{J,K,M} \quad (2.14)$$

$$\hat{J}_z \psi_{J,K,M} = K \hbar \psi_{J,K,M} \quad (2.15)$$

$$\hat{J}_Z \psi_{J,K,M} = M \hbar \psi_{J,K,M} \quad (2.16)$$

Toupie Symétrique

Pour les molécules symétriques :

- Le nombre quantique J est un entier positif.
- le nombre quantique K détermine la projection du moment cinétique selon l'axe de symétrie de la molécule (plus précisément selon l'axe a pour une molécule prolata de forme allongée, et selon l'axe c pour une molécule oblate de forme ronde). Le nombre K est un entier avec des valeurs comprises entre $-J$ et $+J$:

$$-J \leq K \leq J$$

- Dans le cas où la molécule est exposée à un champ électrique ou magnétique externe, l'énergie de rotation dépend du nombre quantique M . Ce nombre détermine la composante du moment angulaire total le long de l'axe Z dans le système de coordonnées (X, Y, Z) du laboratoire. Le nombre quantique M peut prendre des valeurs entre $-J$ et $+J$.

L'absorption du rayonnement associée au changement de l'énergie de rotation dans une molécule symétrique se produit uniquement lorsque les règles de sélection suivantes sont satisfaites : $\Delta J = \pm 1$; $\Delta K = 0, \pm 1$; $\Delta M = 0, \pm 1$.

Pour les molécules du type symétrique prolata, le Hamiltonien de rotation s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_R = B\hat{J}^2 + (A - B)\hat{J}_{z=a}^2 \quad (2.17)$$

$$E_{JK_a} = BJ(J + 1) + (A - B)K_a^2 \quad (2.18)$$

et pour une toupie oblate :

$$\hat{H}_R = B\hat{J}^2 + (C - B)\hat{J}_{z=c}^2 \quad (2.19)$$

$$E_{JK_c} = BJ(J + 1) + (C - B)K_c^2 \quad (2.20)$$

Toupie Asymétrique

Dans une toupie asymétrique, il n'existe plus d'axe particulier (axe de symétrie) tel que la projection de \hat{J}_x , \hat{J}_y ou \hat{J}_z commute avec \hat{J}^2 . Le nombre quantique K n'est plus un bon nombre quantique. On peut développer la fonction d'onde d'une molécule asymétrique sur la base des fonctions d'onde des toupies symétriques. La matrice de l'opérateur Hamiltonien n'est plus diagonale.

Les opérateurs \hat{J}_x^2 et \hat{J}_y^2 ont des termes diagonaux (nous n'écrivons plus le nombre quantique M qui dans nos études ne joue aucun rôle) :

$$\langle J, K | \hat{J}_g^2 | J, K \rangle = J(J + 1) - K^2 \quad (2.21)$$

avec $g = x, y$, et des termes non diagonaux :

$$\langle J, K | \hat{J}_g^2 | J, K \pm 2 \rangle = -f_{\pm}(J, K) \quad (2.22)$$

où

$$f_{\pm}(J, K) = [J(J + 1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} [J(J + 1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

La façon dont on fait correspondre les axes a, b, c aux axes x, y, z s'appelle la représentation. Elle porte un numéro en chiffres romains (I, II, III) et une lettre l ou r selon que le système d'axes est direct ou indirect. Il y a ainsi six possibilités d'attribution.

	I^r	II^r	III^r	I^l	II^l	III^l
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c

TABLEAU 2.1 – Les six façons de faire correspondre les axes x , y et z aux axes principaux a , b et c .

Le degré d'asymétrie est donné par le paramètre de Ray $\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$, avec $\kappa = -1$ (limite prolata), $\kappa = +1$ (limite oblate) et $\kappa = 0$ (grande asymétrie). Pour une toupie asymétrique qui est plutôt prolata, comme cela est le cas pour nos hydrates, la représentation qui convient le mieux est I^r . L'axe a correspond à l'axe z , on a ainsi $I_z < (I_x \lesssim I_y)$ et éventuellement $I_z \ll (I_x \lesssim I_y)$. Cela permet d'avoir des termes non-diagonaux petits par rapport aux termes diagonaux. Dans la représentation I^r , les éléments de la matrice énergie sont :

$$E_{J,K} = \frac{1}{2}(B + C)J(J + 1) + [A - \frac{1}{2}(B + C)]K^2 \quad (2.24)$$

$$E_{J,K\pm 2} = -\frac{1}{4}(B - C)f_{\pm}(J, K) \quad (2.25)$$

Un niveau de rotation est étiqueté par trois nombres : le nombre quantique principal J , K_a et K_c . K_a quantifierait la projection de \hat{J} sur l'axe a dans le cas limite prolata, et K_c sur l'axe c dans le cas limite oblate. On se situe entre ces deux limites. On présente souvent le diagramme (2.2) qui montre les corrélations entre niveaux de rotation. On a toujours la notation $K_a + K_c = J$ ou $K_a + K_c = J + 1$.

2.3.4 Rotateur semi-rigide

La complexité de l'analyse des molécules asymétriques augmente avec la considération des perturbations dues aux forces de distorsion centrifuge, qui conduisent à de petits déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre. Watson a développé le modèle semi-rigide en ajoutant au Hamiltonien du rotateur rigide un

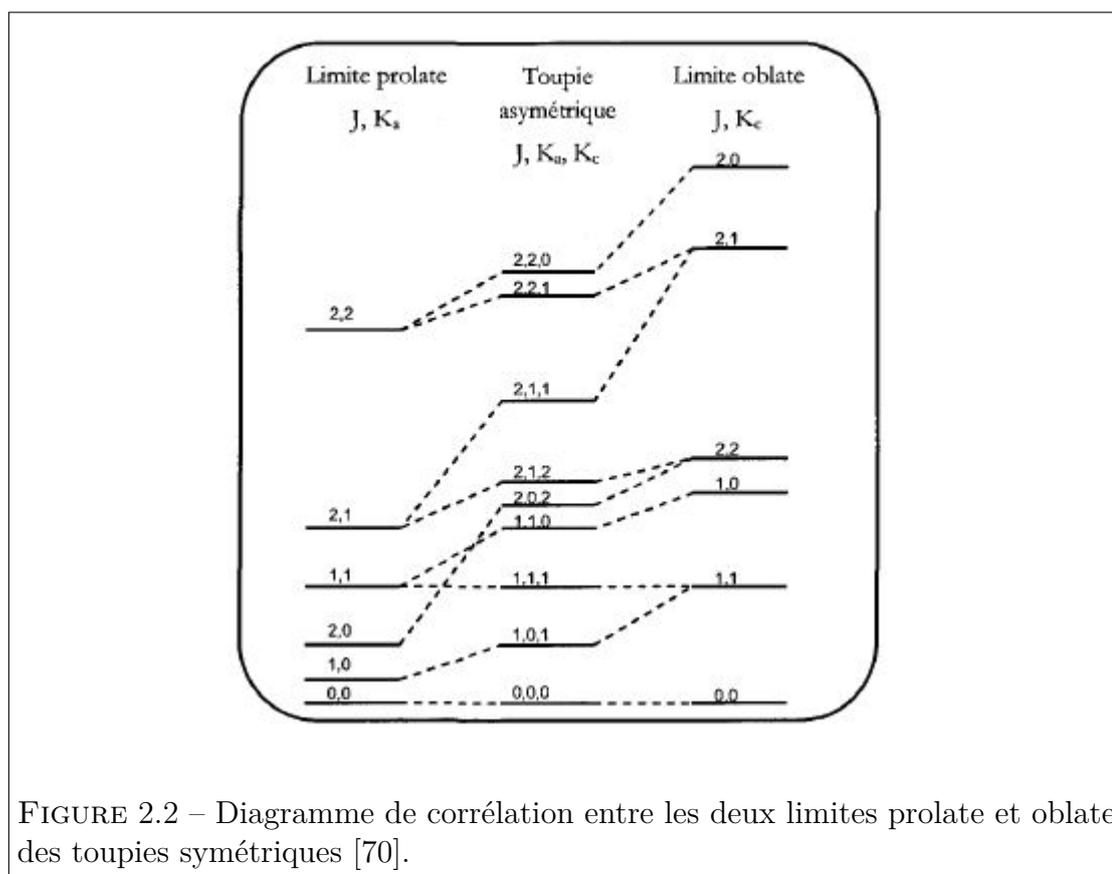


FIGURE 2.2 – Diagramme de corrélation entre les deux limites prolate et oblate des toupies symétriques [70].

deuxième Hamiltonien de distorsion centrifuge, considéré comme une perturbation :

$$\hat{H}_{rot}^{SR} = \hat{H}_R + \hat{H}_{DC} \quad (2.26)$$

La forme générale du Hamiltonien de distorsion au quatrième ordre s'écrit :

$$H_{DC}^{(4)} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta \hat{J}_\gamma \hat{J}_\delta \quad (2.27)$$

Les indices $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ peuvent prendre n'importe quelles valeurs x, y ou z . L'équation 2.27 comprend 81 constantes différentes. On appelle réduction du Hamiltonien de rotation le fait d'avoir réduit le nombre de paramètres de distorsion centrifuge (à 5 au 1er ordre) et d'avoir exprimé le Hamiltonien en fonction des opérateurs \hat{J}^2 , \hat{J}_x^2 , \hat{J}_y^2 et \hat{J}_z^2 . Ce travail a été fait par Watson [71]. Il existe deux réductions. La réduction A est la plus couramment employée, mais elle suppose que l'on ne se

trouve pas trop près de la limite de la toupie symétrique. Le Hamiltonien s'exprime alors ainsi :

$$\hat{H}_{DC}^A = -\Delta_J(\vec{J}^2)^2 - \Delta_{Jk}\vec{J}^2\hat{J}_z^2 - \Delta_k(\hat{J}_z^2)^2 - \frac{1}{2}[(\delta_J\vec{J}^2 + \delta_K\hat{J}_z^2), (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)]_+ \quad (2.28)$$

Si la réduction A ne convient pas, alors nous avons à notre disposition la réduction S . Dans notre travail, nous sommes parvenus à ajuster nos spectres avec le Hamiltonien en réduction A .

2.3.5 Programmes d'ajustements - Suite de programmes SPFIT, SPCAT

La prévision et l'ajustement du spectre de rotation des molécules asymétriques dans différentes réductions et représentations du Hamiltonien sont réalisés avec les programmes SPFIT / SPCAT [72]. Il s'agit d'un ensemble de programmes écrits par Pickett [73] pour ajuster les constantes spectroscopiques aux fréquences des transitions mesurées. Plus précisément, le programme SPFIT est utilisé pour ajuster les constantes du Hamiltonien considéré aux fréquences mesurées. Le programme SPCAT sert à générer une prévision du spectre à partir des constantes. Pour plus de détails et pour une documentation complète sur ces programmes, le lecteur peut consulter les sites [74, 75].

2.4 Structure du spectre

L'allure du spectre de rotation dépend de la structure de la molécule à travers ses 3 constantes de rotation. Pour une toupie asymétrique, chaque niveau J possède $(2J + 1)$ niveaux d'énergie différents, énumérés selon la projection des nombres quantiques K_a et K_c .

Entre deux niveaux de rotation différents, on peut définir le nombre d'onde d'une transition par :

$$\bar{\nu} = F(J', K'_a, K'_c) - F(J'', K''_a, K''_c) \quad (2.29)$$

à condition que $\bar{\nu} > 0$, et la transition doit vérifier les règles de sélection.

Pour qu'une transition soit permise, il faut qu'elle valide une des conditions suivantes :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (2.30)$$

Les transitions sont groupées dans des catégories (branches) selon ces conditions de la façon suivante :

- La branche P dans le cas où $\Delta J = -1$.
- La branche Q dans le cas où $\Delta J = 0$.
- La branche R dans le cas où $\Delta J = +1$.

Chaque branche est composée de raies de différents types selon les règles de sélection gouvernées par le changement de parité de K_a et K_c .

- Les transitions de type a sur l'axe a .
- Les transitions de type b sur l'axe b .
- Les transitions de type c sur l'axe c .

Les règles de sélection associées aux nombres quantiques K_a et K_c sont présentées dans le tableau suivant :

Règles de sélection	Type de branche
ΔK_a pair et ΔK_c impair	a avec $\mu_a \neq 0$
ΔK_a impair et ΔK_c impair	b avec $\mu_b \neq 0$
ΔK_c impair et ΔK_c pair	c avec $\mu_c \neq 0$

TABLEAU 2.2 – Règles de sélection associées aux nombres quantiques K_a et K_c

Une famille de transitions est définie par : la branche, le type a , b ou c et les règles de sélection sur K_a et K_c . A titre d'exemple, ${}^aR_{0,1}$ signifie raies de type a , avec $\Delta J = +1$, $\Delta K_a = 0$ et $\Delta K_c = 1$; ${}^bQ_{+1,-1}$ raies de type b , avec $\Delta J = 0$, $\Delta K_a = +1$ et $\Delta K_c = -1$.

Pour une description de l'aspect d'un spectre de rotation, on pourra se reporter à l'article de COOKE et al. [76]. Les transitions les plus intenses appartiennent aux branches R et Q . Si la molécule possède un spectre de type a , alors il est préférable de d'abord l'identifier. En effet, les raies ${}^aR_{0,1}$ sont régulièrement espacées, approximativement de la quantité $(B + C)$. Pour une toupie asymétrique, il y a une seule raie correspondant à $K = 0$, de même pour $K = 1$, etc... En revanche,

pour une toupie asymétrique, on a généralement deux raies. Pour une valeur de K_a donnée, il y a deux valeurs possibles pour K_c , sauf si $K_a = 0$. Pour une valeur de J donnée, le spectre de type ${}^aR_{0,1}$ se présente sous la forme de deux raies correspondant à $K_a = 1$ très éloignées en fréquence l'une de l'autre ($J'_{1J' \leftarrow (J' - 1)_{1(J' - 1)}}$) et ($J'_{1(J' - 1) \leftarrow (J' - 1)_{1(J' - 2)}}$). Toutes les autres raies sont situées entre le doublet $K_a = 1$ et la raie correspondant à $K_a = 0$ est souvent assez proche de la première raie $K_a = 1$. Nous avons utilisé cette propriété afin d'identifier nos spectres, ces deux raies étant de surcroît les plus intenses, et moins sensibles à la valeur de A que la deuxième raie $K_a = 1$. La séparation entre raies de même valeur de K_a s'atténue quand K_a augmente. Pour des nombres J autour de 8, il n'y a plus de différence de fréquences entre les raies à partir de $K_a = 4$. Ce que nous venons de décrire dépend énormément de l'asymétrie de la toupie et on peut avoir des allures différentes. Une fois le spectre analysé, les constantes obtenues, déjà très précises, permettent de localiser les raies de type b et c , ainsi que les raies de type a des branches P et Q. Leur mesure est importante afin d'améliorer la détermination des constantes de rotation (notamment A) et de distorsion centrifuge (notamment Δ_K , dont il faut lever la corrélation avec A).

2.5 Méthodes de calcul de la structure moléculaire

Une des applications essentielles de la spectroscopie de rotation est la détermination de la structure des molécules. Les informations sur la structure de la molécule ou du complexe étudié dépendent des masses des atomes et de leurs positions dans la molécule, autrement dit en se basant sur les valeurs des moments d'inertie (I_a, I_b, I_c), afin de calculer les distances interatomiques, les angles de liaisons et les angles dièdres.

Il existe différentes façons de considérer la géométrie des molécules, dont les principales sont :

- r_e : c'est la géométrie à l'équilibre au potentiel minimum. Elle est obtenue par des calculs de chimie quantique DFT et *ab initio*. Sa détermination expérimentale est presque impossible puisqu'elle demande beaucoup d'informations et de conditions.
- r_0 : c'est la géométrie dans l'état fondamental de vibration.

- r_s : c'est la géométrie de substitution. Elle est obtenue par l'utilisation des équations de Kraitchman qui nécessitent les constantes de rotation de l'espèce mère et de chaque espèce monosubstituée.

2.5.1 La structure à l'équilibre r_e

La structure à l'équilibre r_e est la structure correspondant à l'énergie potentielle minimale, dans laquelle toutes les vibrations sont gelées. Déterminer une structure r_e à partir de données expérimentales n'est pas simple. L'analyse des spectres de l'espèce mère et tous ses isotopologues dans les états fondamentaux et excités est nécessaire. Quand cela n'est pas possible, on peut avoir recours à des calculs de chimie quantique, à des niveaux de théorie très élevés (tel que CCSD(T)), afin de calculer les contributions harmoniques et anharmoniques des différents modes de vibration. Pour les molécules et complexes de nos études, il est illusoire de pouvoir obtenir toutes les informations permettant de calculer une telle structure.

2.5.2 La structure effective r_0

La structure r_0 est la structure des molécules dans l'état fondamental de vibration. Elle est obtenue par ajustement de n paramètres structuraux (distances, angles de liaison, et angles dièdres) à un jeu de m moments d'inertie (avec $m > n$) provenant de l'étude de l'espèce mère et des espèces mono- et polysubstituées.

La méthode suppose que la structure de la molécule n'est pas modifiée sous l'effet des substitutions. Cela est d'autant plus vrai que l'atome substitué est lourd, par exemple $^{12}\text{C} \leftrightarrow ^{13}\text{C}$, $^{16}\text{O} \leftrightarrow ^{18}\text{O}$. En revanche, remplacer un atome d'hydrogène par un atome de deutérium de masse double modifie très sensiblement la structure moléculaire, surtout si l'atome est impliqué dans une liaison hydrogène, ainsi que l'ont mis en évidence MELANDRI et al. [77] dans leur étude sur le complexe cyclobutanone-eau (effet Ubbelohde).

Enfin, si l'observation en abondance naturelle de molécules contenant un atome ^{18}O ou ^{13}C est possible, cela ne l'est pas pour le deutérium, dont la proportion est seulement de 0.015%. Les constantes de rotation des espèces substituées $\text{H} \leftrightarrow \text{D}$ étant manquantes, les paramètres structuraux impliquant des atomes d'hydrogène

ne peuvent souvent être ajustés et on a recours à ceux issus des optimisations de structure par calcul de chimie quantique.

Nous avons utilisé le programme STRFIT écrit par Kisiel [78] afin d'ajuster la structure r_0 des complexes. Nous avons supposé que la structure r_0 des molécules (myrténal, verbénone, fenchone) ne variait pas sous l'effet de l'hydratation. Cette structure a été figée dans l'ajustement. Afin d'éviter les erreurs de report à partir des structures publiées [31, 56], nous les avons réajustées à partir des constantes disponibles et avons obtenu une matrice Z à compléter avec les paramètres définissant les positions des atomes (oxygène, hydrogène) des molécules d'eau. Nous avons également fait l'hypothèse que chaque molécule d'eau conservait sa structure r_0 . Aussi avons-nous fixé les longueurs de liaisons $r_0(\text{O-H})$ et l'angle $\angle(\text{HOH})$ à ceux obtenus par DE LUCIA et al. [79], soit $r_0(\text{O-H})=0,965 \text{ \AA}$ et $\angle_0(\text{HOH})=104,78^\circ$. Hormis ces paramètres structuraux, tous ceux concernant les atomes d'hydrogène ont été fixés aux valeurs obtenues par calcul de chimie quantique, généralement au niveau MP2/6-311++G(d,p). Les paramètres ajustés sont ceux définissant la position du ou des atomes d'oxygène des molécules d'eau. Ils seront précisés pour chaque détermination de structure.

2.5.3 La structure de substitution r_s

La structure de substitution est obtenue à partir des coordonnées de chaque atome qui a pu être substitué dans la molécule. Cette structure est purement expérimentale dans la mesure où elle ne fait intervenir que la masse de la molécule et les constantes de rotation de la molécule mère et de chaque molécule monosubstituée.

La détermination repose sur les équations de Kraitchman [80]. Les moments d'inertie principaux de la molécule mère sont désignés par (I_x, I_y, I_z) , et ceux de la molécule isotopiquement substituée par (I'_x, I'_y, I'_z) . La masse d'un atome substitué peut s'écrire sous la forme $(m + \Delta m)$, où m est la masse de l'atome parent. Cette variation permet d'écrire le moment d'inertie sous la forme :

$$I'_x = I_x + \Delta m(y^2 + z^2) - \frac{(y\Delta m)^2}{M + \Delta m} - \frac{(z\Delta m)^2}{M + \Delta m} = I_x + \mu(y^2 + z^2) \quad (2.31)$$

$$I'_{xy} = -\mu xy \quad (2.32)$$

et de même pour I'_{yy} et I'_{zz} par permutation circulaire des coordonnées x , y et z , avec μ est la masse réduite et M la masse de la molécule :

$$\mu = \frac{M \cdot \Delta m}{M + \Delta m} \quad (2.33)$$

Les équations obtenues par Kraitchman sur la position de l'atome substitué dépendent de la symétrie de la molécule. Pour une molécule asymétrique, on utilise au lieu du moment d'inertie I le second moment d'inertie P défini par :

$$P_x = \frac{1}{2}(-I_x + I_y + I_z) = \sum m_i \cdot x_i^2 \quad (2.34)$$

$$P_y = \sum m_i \cdot y_i^2 \quad (2.35)$$

$$P_z = \sum m_i \cdot z_i^2 \quad (2.36)$$

Les coordonnées d'un atome substitué peuvent être obtenues dans ce cas à partir des modèles dérivés de Kraitchman suivants :

$$|x| = \left[\frac{\Delta P_x}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_y}{I_x - I_y} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_z}{I_x - I_z} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.37)$$

$$|y| = \left[\frac{\Delta P_y}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_z}{I_y - I_z} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_x}{I_y - I_x} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.38)$$

$$|z| = \left[\frac{\Delta P_z}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_x}{I_z - I_x} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_y}{I_z - I_y} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.39)$$

Cette méthode, dans les cas où l'atome est proche du centre de masse ou d'un des axes d'inertie, peut conduire à des coordonnées imaginaires, si le terme entre crochets des équations 2.37 à 2.39 est négatif. Dans ce cas, il est impossible de déterminer la position de l'atome.

En outre, pour déterminer la structure moléculaire complète, il est nécessaire de disposer des constantes de rotation de toutes les molécules où un seul atome est substitué à la fois. Cela n'est pas toujours possible. Nous avons déjà mentionné que

le spectre des espèces deutérées n'étaient pas observables en abondance naturelle. Pour nos hydrates, il est également impossible d'observer en abondance naturelle les spectres où les atomes de carbone 13 et d'oxygène 18 de la molécule sont substitués.

L'incertitude sur les coordonnées est donnée par la formule empirique de Costain [81] :

$$\delta z = \frac{0,0015 \text{ \AA}^2}{|z|} \quad (2.40)$$

Ainsi, plus la coordonnée est petite, plus l'incertitude est importante. Elle est souvent sous estimée. La méthode ne fournissant que la valeur absolue des coordonnées, leur signes sont attribués par comparaison avec ceux donnés par les structures de chimie quantique. Il n'y a en général pas d'ambiguïté.

2.6 Liaison hydrogène

La liaison hydrogène est un phénomène en chimie structurale. Elle joue un rôle important en physico-chimie et en biochimie [82], notamment dans l'association et la cohésion moléculaires et la formation des complexes.

2.6.1 Définition

Pauling a été le premier à utiliser le terme de liaison hydrogène [83], définie dans les cas où un atome d'hydrogène est attiré par deux autres atomes, et pas par un seul atome comme dans les liaisons chimiques typiques. Ainsi, il a précisé qu'il s'agit d'une interaction intrinsèquement électrostatique, souvent représentée par $A-H \cdots B$, où $A-H$ est appelé donneur de protons et B accepteur de protons. Il a précisé que A et B devaient avoir une forte électronégativité et que l'atome B devait avoir au moins une paire d'électrons libres.

Les liaisons hydrogène les plus courantes sont du type $O-H \cdots O$, elles se produisent dans les structures de l'eau, dans les acides carboxyliques, dans les alcools . . . D'autres types courants de liaisons hydrogène sont $N-H \cdots N$, $N-H \cdots O$, $O-H \cdots S$ etc. . . .

Les définitions et recommandations les plus récentes données par L'IUPAC se trouvent dans l'article [84].

2.6.2 Energie d'une liaison hydrogène

L'énergie d'une liaison hydrogène est de quelques dizaines de kiloJoules par mole. Elle permet de s'associer et de se dissocier à des températures ambiantes, et elle est suffisamment forte pour contrôler et diriger les structures des assemblages moléculaires [85].

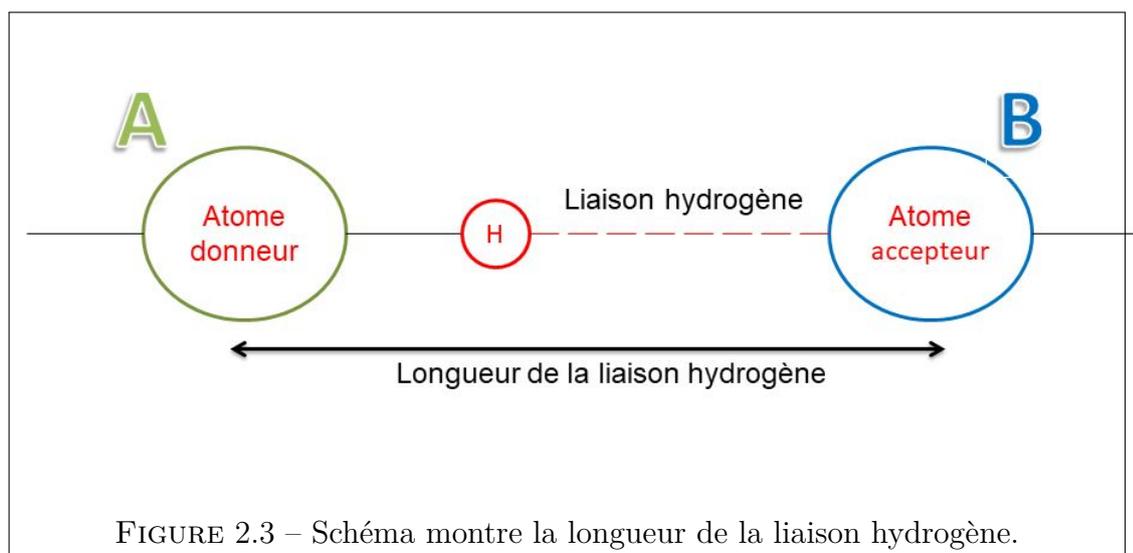
Il y a plusieurs contributions attractives de la liaison hydrogène :

- Interaction électrostatique : c'est le cas majoritaire, une interaction coulombienne dipôle-dipôle. C'est le type des liaisons entre la première molécule d'eau et le monoterpénoïde dans le cas des complexes avec l'eau.
- Polarisation de la molécule : la délocalisation intermoléculaire des électrons conduit à un transfert de charge. Le champ résultant de ce transfert affecte une deuxième molécule. La délocalisation pourrait être causée par une première liaison hydrogène et en créant une nouvelle liaison. Cette contribution est souvent trouvée dans les cas de complexes où le nombre de molécules liées est supérieure à 2.

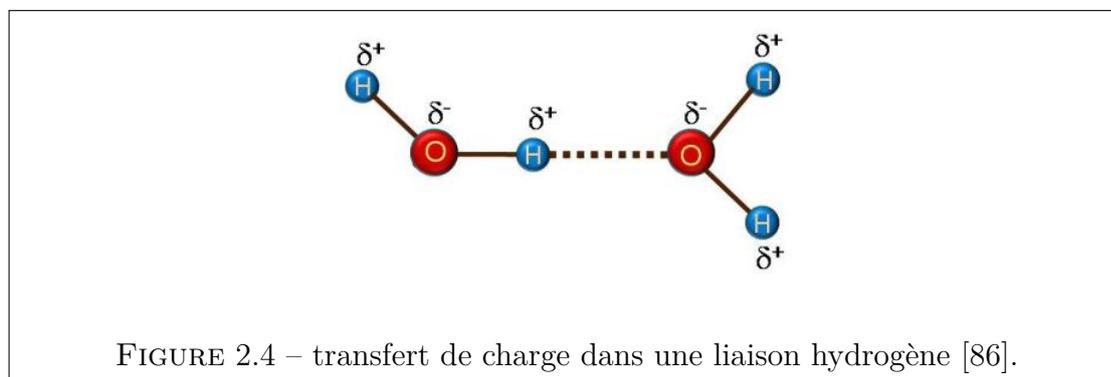
2.6.3 Longueur de liaison

La longueur de la liaison entre les atomes est inversement proportionnelle aux énergies de liaison. On définit la longueur de la liaison hydrogène par la distance entre les centres des deux atomes donneur et accepteur (2.3). Dans les cas d'hydratation des molécules oxygénées, la distance $O\cdots O$ est d'environ 2,8 Å dans les cas des monohydrates (une seule molécule d'eau liée avec la molécule). De même, on pourrait se baser dans le même exemple sur la distance entre $O\cdots H$, elle vaut 1,9 Å, cette valeur est bien plus grande que celle d'une liaison covalente ($\simeq 1$ Å), et plus petite de la somme des rayons de Van der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène qui vaut 2,6 Å.

La liaison hydrogène est essentiellement de nature électrostatique. Il s'agit d'une interaction de type dipôle-dipôle, comme c'est le cas pour les liaisons de Van der Waals. L'atome donneur A électronégatif et la tendance qu'a l'hydrogène de se



polariser positivement, favorise la délocalisation des électrons de la liaison vers l'atome donneur de la façon illustrée dans la figure (2.4) pour une liaison hydrogène dans le dimère de l'eau. Ainsi, le champ du dipôle (A-H) polarise l'atome accepteur



B, qui à son tour joue le rôle du deuxième dipôle. Plus la distance entre les deux dipôles est courte, plus la liaison hydrogène est forte.

2.6.4 Coopérativité

Le phénomène de coopérativité se produit lorsque il y a un enchaînement de plusieurs liaisons hydrogène successives. En fait, une fois que deux molécules se lient par une liaison hydrogène, la polarité va augmenter dans chacune d'elles. Cela

a pour effet d'accroître la propriété d'autres atomes de la molécule à être à leur tour donneur ou accepteur de proton, et à favoriser ainsi la formation d'une deuxième liaison, et ainsi de suite.

2.7 Interactions de Van Der Waals

En physique moléculaire, les forces de Van der Waals, sont des interactions intermoléculaires dépendant de la distance entre des atomes ou des molécules. Elles sont relativement faibles, par rapport à celles de la liaison covalente et de la liaison hydrogène. À partir de liaisons de Van der Waals, on peut identifier de nombreuses propriétés des composés organiques, y compris leurs mécanismes de solvation dans les milieux polaires et non polaires. Ainsi ces interactions jouent un rôle fondamental dans divers domaines tels que la science des polymères, la biologie structurale, la nanotechnologie, etc. . .

Toute molécule interagit avec ses voisines. L'énergie potentielle d'attraction entre deux molécules, appelée énergie de Van der Waals, est la somme des énergies de Keesom, Debye et London [87] :

$$V_{VDW} = V_{\text{Keesom}} + V_{\text{Debye}} + V_{\text{London}} \propto -\frac{\kappa_A}{R^6} \quad (2.41)$$

où

- Les interactions de Keesom sont des interactions dipôle-dipôle qui se produisent entre les molécules possédant un moment dipolaire électrique permanent. Elles s'expriment sous la forme :

$$V_{\text{Keesom}} = -\left(\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{3KTR^6} \quad (2.42)$$

L'énergie potentielle varie de façon inversement proportionnelle avec la distance à la puissance 6 entre le centre des dipôles de chacune de ces molécules [88].

- l'énergie d'induction de Debye qui est une interaction dipôle-dipôle induit [84]. Entre deux molécules (1) et (2), l'énergie dépend du moment dipolaire de la molécule polarisante (1) et de la polarisabilité de la molécule polarisée

(2). Dans le cas où les deux sont polaires, il faut prendre en compte le fait que 1 crée un dipôle induit dans 2 et que simultanément 2 crée un dipôle induit dans 1.

$$V_{\text{Debye}} = - \left[\frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2 + \mu_2^2 \cdot \alpha_1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \right] \cdot \frac{1}{R^6} \quad (2.43)$$

- Les interactions de London sont également appelées interactions de dispersion. Il s'agit d'une interaction de type dipôle instantané-dipôle induit. L'énergie de dispersion entre deux molécules (1) et (2) dépend de leurs polarisabilités et de leurs potentiels d'ionisations :

$$V_{\text{London}} = - \frac{3}{4R^6} \left[\frac{h\nu \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon)^2} \right] \quad (2.44)$$

Dans les molécules très polaires comme H₂O, les interactions dipolaires de Keesom sont dominantes. Dans les molécules non polaires comme dans les gaz rares, c'est la dispersion seule qui assure la cohésion des molécules.

Les liaisons de Van der Waals sont à très courte portée. Elles disparaissent à des distances plus longues entre les molécules en interaction.

A très courte distance entre les molécules, les forces de Van der Waals qui en résultent peuvent être répulsives, autant qu'attractives, entre les noyaux atomiques et les nuages électroniques [89]. L'énergie potentielle d'interaction associée à ces forces répulsives est appelée énergie de Pauli et s'écrit :

$$V_{\text{rep}} \propto \frac{\kappa_r}{R^{12}} \quad (2.45)$$

L'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules est la somme des énergies potentielles attractives et répulsives :

$$V_{\text{total}} = \frac{\kappa_r}{R^{12}} - \frac{\kappa_A}{R^6} \quad (2.46)$$

Les liaisons intermoléculaires dites "Van der Waals" représentés par (R_{eq}) sont à très courte portée. Elles disparaissent à des distances plus longues entre les molécules en interaction. Pour deux atomes non liés, la distance internucléaire

minimale est la somme de leurs rayons de VdW :

$$R_{\text{eq}} = R_{\text{vdw}}(A) + R_{\text{vdw}}(B) \quad (2.47)$$

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les éléments théoriques permettant de comprendre la constitution d'un spectre de rotation et les informations que l'on peut en extraire : constantes de rotation et de distorsion centrifuge notamment. Nous avons également montré comment il est possible d'obtenir des structures à partir des constantes expérimentales, en particulier les structures de substitution r_s et effective r_0 . Leur détermination nécessite des données obtenues par calculs de chimie quantique que nous présentons dans le chapitre suivant.

Notions générales de chimie quantique et méthodes

3.1 Introduction

Les calculs de chimie quantique sont devenus indispensables préalablement à toute recherche et identification de spectres, et à l'interprétation des données expérimentales. Réservés à l'origine à des molécules comportant peu d'électrons, le développement important des moyens informatiques ces dernières décennies a permis de les étendre à des molécules comportant un grand nombre d'atomes, jusqu'à 34 dans notre cas. Dans ce qui suit, nous emploierons le terme générique molécule pour désigner aussi bien des atomes liés par liaisons covalentes formant effectivement un édifice moléculaire par essence, qu'un complexe, le traitement informatique ne faisant aucune différence entre les deux à partir du moment où on ne partage pas explicitement les atomes entre plusieurs fragments.

Les calculs de chimie quantique nous ont été utiles pour :

- l'optimisation de structures, qui conduit aux trois constantes de rotation à l'équilibre A_e , B_e et C_e et fournit des paramètres structuraux qui complètent ceux pouvant être obtenus expérimentalement ;
- le calcul du moment dipolaire d'une molécule, et sa projection sur les trois axes principaux ;
- le calcul des énergies relatives entre conformères ;

- le calcul du champ de forces. Etant donné la taille de nos molécules, nous nous sommes limités à l'approximation harmonique. A partir du champ de forces, nous obtenons :
 - les fréquences de vibration : elles doivent être toutes réelles pour que la structure optimisée corresponde à un état stable et non par exemple à un état de transition ;
 - les corrections harmoniques (coefficients de rotation - vibration α_i) à apporter aux constantes de rotation à l'équilibre pour obtenir les constantes dans l'état fondamental A_0 , B_0 et C_0 ;
 - la correction d'énergie de point zéro (ZPE en anglais) ;
 - les constantes de distorsion centrifuge.

Un calcul de chimie quantique requiert d'un point de vue théorique :

- une méthode pour résoudre l'équation de Schrödinger, avec prise en compte à différents degrés de la corrélation électronique (méthode *ab initio*), ou méthode basée sur la densité électronique ;
- la description mathématique des orbitales atomiques, ce que l'on appelle la base ;

et d'un point de vue pratique :

- un logiciel de calcul, dans notre cas Gaussian ;
- un fichier d'entrée ;
- un équipement informatique performant.

Nous allons maintenant décrire chacun des points dans ce qui suit. Plusieurs ouvrages [90–92] décrivent en détails les méthodes de calculs de chimie quantique, je me limiterai à présenter les notions générales des méthodes et les bases utilisées pour des systèmes à couches fermées.

3.2 Calculs *ab initio*

On appelle calcul *ab initio* un calcul de chimie quantique ne faisant appel à aucune donnée expérimentale exceptées la célérité de la lumière c , la constante de Planck h et la masse des électrons et des nucléons. Il fait appel à l'équation de Schrödinger indépendante du temps dans le but de déterminer les orbitales moléculaires et leurs énergies. Une résolution exacte étant impossible pour une molécule à

plusieurs électrons, une série d'approximations sont utilisées. Nous commencerons par décrire la méthode Hartree-Fock, puis les corrections à lui apporter afin de pallier ses insuffisances. Nous commençons par décrire le Hamiltonien moléculaire.

3.2.1 Hamiltonien moléculaire

Une molécule est constituée d'atomes : électrons et noyaux *a priori* tous en mouvement et subissant entre eux attractions et répulsions électrostatiques. Les différents électrons seront indiqués par des lettres minuscules $i, j \dots$ et les noyaux par des lettres majuscules $I, J \dots$. $\Psi_{\text{tot.}}(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$ désigne la fonction d'onde moléculaire totale et $E_{\text{tot.}}$ l'énergie totale, solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [93] :

$$\hat{H}_{\text{tot.}} \Psi_{\text{tot.}}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_n, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_I \dots \vec{R}_N) = E_{\text{tot.}} \Psi_{\text{tot.}}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_n, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_I \dots \vec{R}_N) \quad (3.1)$$

où \vec{R}_I représente le vecteur position pour le noyau I et \vec{r}_i le vecteur position pour l'électron i , dans le référentiel du laboratoire par exemple. L'opérateur Hamiltonien total de la molécule est la somme des énergies cinétiques et potentielles des noyaux et des électrons, et s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (3.2)$$

où chacun des termes s'exprime en unité atomique selon :

— \hat{T}_N est l'opérateur énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_I^N \left(\frac{\nabla_I^2}{m_I} \right) \quad \text{où } \nabla^2 \text{ est le Laplacien} \quad (3.3)$$

— \hat{T}_e est l'opérateur énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 \quad (3.4)$$

— \hat{V}_{Ne} est l'opérateur associé au potentiel d'attraction électrostatique entre

noyaux et électrons :

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_I}{r_{Ii}} \right) \quad (3.5)$$

— \hat{V}_{ee} est l'opérateur associé à la répulsion d'interaction électrostatique entre 2 électrons i et j :

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^n \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (3.6)$$

— \hat{V}_{NN} est le potentiel de répulsion électrostatique entre les noyaux :

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\substack{I=1 \\ J < I}}^N \left(\frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \right) \quad (3.7)$$

où m_I est le rapport entre la masse des noyaux et celle de l'électron, Z_I est le numéro atomique du noyau, R_{IJ} est la distance entre deux noyaux I et J , r_{Ii} la distance entre le noyau I et l'électron i et enfin r_{ij} la distance entre deux électrons i et j .

L'impossibilité d'obtenir une solution analytique provient essentiellement de la corrélation entre les électrons et entre les noyaux. Dans un premier temps, il s'agit de scinder le problème en deux parties : une partie traitant des électrons, et l'autre des noyaux. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer maintenant décrite.

3.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique [94] repose sur le fait que la masse d'un électron est 1836 fois inférieure à celle d'un proton. On peut ainsi considérer que la distribution électronique s'adapte instantanément à la position des noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer permet d'écrire la fonction d'onde totale $\Psi_{\text{tot.}}(\vec{r}, \vec{R})$ sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde indépendantes, l'une électronique et l'autre nucléaire :

$$\Psi_{\text{tot.}}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_I \dots \vec{R}_N) = \Psi_e(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n, \vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) \Psi_{\text{nucl.}}(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) \quad (3.8)$$

et l'opérateur Hamiltonien sous la forme :

$$\hat{H}_{\text{tot.}} = \hat{H}_{\text{électronique}} + \hat{H}_{\text{nucléaire}} \quad (3.9)$$

où

$$\hat{H}_{\text{électronique}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.10)$$

$$\hat{H}_{\text{nucléaire}} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \quad (3.11)$$

Les électrons évoluent autour des noyaux alors que ceux-ci paraissent quasiment immobiles. Ainsi, l'énergie cinétique des noyaux est négligée. Quant au potentiel V_{NN} , il est constant si les noyaux sont fixes et peut être facilement évalué. Seul l'équation de Schrödinger reste à résoudre. On obtiendra une fonction d'onde électronique et une énergie associée, mais valable pour une position donnée des noyaux. On entrevoit donc ce que sera un calcul *ab initio* : déplacer les noyaux de façon à obtenir l'énergie la plus faible possible. La position optimisée des noyaux donne naissance à une structure moléculaire dans laquelle ils sont gelés, d'où l'obtention d'une structure à 0K ou structure à l'équilibre r_e par un calcul de chimie quantique dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

Le problème qui nous occupe à présent est donc la résolution (approchée) de l'équation électronique.

3.2.3 La méthode de Hartree-Fock

La partie électronique du Hamiltonien 3.10 contient le potentiel d'interaction entre électrons difficile à résoudre (problème à n corps). Hartree a proposé de traiter chaque électron séparément, et de négliger les interactions entre électrons. On définit ainsi l'opérateur monoélectronique $\hat{h}(i)$ décrivant le mouvement du i -ème électron dans le champ des noyaux :

$$\hat{h}(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{I=1}^N \left(-\frac{Z_I}{r_{iI}} \right) \quad (3.12)$$

Le Hamiltonien électronique s'écrit alors comme la somme de n Hamiltoniens monoélectroniques :

$$\hat{H}_e(1, 2, \dots, n) = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) \quad (3.13)$$

La fonction propre Ψ_e de ce Hamiltonien s'écrit sous la forme d'un produit des fonctions propres $\Phi_i(\vec{r})$ des opérateurs $\hat{h}(i)$ (produit de Hartree) :

$$\Psi_e = \prod_{i=1}^n \Phi_i(\vec{r}_i) = \Phi_1(\vec{r}_1) \cdot \Phi_2(\vec{r}_2) \dots \Phi_n(\vec{r}_n) \cdot \Phi_n(\vec{r}_n) \quad (3.14)$$

Les fonctions d'onde mono-électroniques Φ_i sont le produit d'une orbitale spatiale φ_i avec une fonction de spin $\frac{1}{2}(\alpha)$ ou $-\frac{1}{2}(\beta)$ et sont appelées spin-orbitales :

$$\Phi_i = \begin{cases} \varphi_i(\vec{r}_i) \cdot \alpha \\ \text{ou} \\ \varphi_i(\vec{r}_i) \cdot \beta \end{cases} \quad (3.15)$$

Un électron est décrit par 4 coordonnées : 3 coordonnées d'espace et une coordonnée de spin, l'ensemble n'en formant plus qu'une notée \mathbf{x}_i .

Le produit de HARTREE [95, 96] ne respecte pas le principe d'antisymétrie de Pauli, qui stipule que la fonction d'onde d'un système de fermions doit être antisymétrique respectivement à l'échange de deux particules indiscernables du système. Or, un objet mathématique dont une des propriétés est d'être antisymétrique par la permutation de deux lignes ou deux colonnes est un déterminant. Ainsi, Slater a écrit la fonction d'onde moléculaire sous la forme d'un déterminant dont les éléments sont les spins-orbitales [97] :

$$\Psi_e(1, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\mathbf{x}_1) & \Phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \Phi_k(\mathbf{x}_1) \\ \Phi_1(\mathbf{x}_2) & \Phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \Phi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(\mathbf{x}_n) & \Phi_2(\mathbf{x}_n) & \dots & \Phi_k(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \quad (3.16)$$

où $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation. La base des spin-orbitales est orthonormale ($\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$). Dans la suite, le déterminant est écrit sous une forme condensée :

$$|\Psi_e\rangle = |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_k\rangle = |12 \dots k\rangle \quad (3.17)$$

La méthode de Hartree-Fock consiste à écrire le terme V_{ee} (eq. 3.6) comme un potentiel moyen $V^{HF}(i)$ auquel l'électron i est assujéti, $V^{HF}(i)$ étant créé par tous les électrons autres que i [98]. L'opérateur de Fock s'écrit :

$$\hat{f}(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{I=1}^N \left(-\frac{Z_I}{r_{iI}} \right) + V^{HF}(i) \quad (3.18)$$

et s'applique à chaque électron. Le potentiel moyen $V^{HF}(i)$ fait intervenir deux opérateurs que nous décrivons à présent.

Soient deux électrons étiquetés 1 et 2. L'opérateur de Coulomb décrit le potentiel moyen de répulsion électrostatique ressenti par 1 de la part de 2, dont la présence dans un volume $d\mathbf{x}_2$ est pondérée par la probabilité qu'il occupe la spin-orbitale Φ_i . En sommant sur l'ensemble des coordonnées \mathbf{x}_2 , on obtient l'opérateur de Coulomb \hat{J}_i :

$$\hat{J}_i(1) = \int d\mathbf{x}_2 |\Phi_i(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (3.19)$$

dont l'action sur une spin-orbitale $\Phi_j(1)$ s'écrit :

$$\hat{J}_i(1)\Phi_j(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \Phi_i^*(2) r_{12}^{-1} \Phi_i(2) \right] \Phi_j(1) \quad (3.20)$$

Le deuxième opérateur est l'opérateur d'échange noté \hat{K}_i , qui n'a pas d'équivalent classique, et apparaît suite à l'antisymétrie de la fonction d'onde. L'opérateur est défini par son action sur une spin-orbitale $\Phi_j(1)$:

$$\hat{K}_i(1)\Phi_j(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \Phi_i^*(2) r_{12}^{-1} \Phi_j(2) \right] \Phi_i(1) \quad (3.21)$$

L'opérateur de Hartree-Fock est obtenu en sommant sur toutes les spin-orbitales et en remarquant que $[\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)]\Phi_i(1) = 0$:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_i \left(\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1) \right) \quad (3.22)$$

Pour un système à couches fermées, on impose à chaque orbitale spatiale φ_i de contenir deux électrons de spins opposés. La description minimum d'un système à n électrons nécessite $(n/2)$ orbitales moléculaires spatiales. L'opérateur de Hartree-Fock agissant sur la partie spatiale des orbitales (le spin a déjà été pris en compte

dans l'établissement de l'opérateur) s'écrit :

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_i (2\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)) \quad (3.23)$$

et on a l'équation aux valeurs propres donnant l'énergie ε_i de chaque orbitale spatiale :

$$\hat{f}|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i|\varphi_i\rangle \quad (3.24)$$

3.2.4 Equations de Roothaan

La résolution pratique des équations de Hartree-Fock se fait en exprimant les orbitales moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques [99] :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \chi_{\mu i} \quad (3.25)$$

C'est la méthode connue sous l'acronyme CLOA, ou LCAO en anglais. Nous verrons dans la suite que les orbitales atomiques sont écrites elles-mêmes sous la forme de combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes (cf. section 3.5 page 50).

En incluant la relation 3.25 dans l'équation de Hartree-Fock, on montre qu'on aboutit à une équation matricielle :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (3.26)$$

dans laquelle \mathbf{C} est la matrice des coefficients, \mathbf{S} est la matrice de recouvrement et ε est la matrice des énergies des orbitales moléculaires. L'opérateur de Fock \hat{f} , écrit dans la base des orbitales atomiques, dépend des coefficients $c_{\mu i}$. La méthode consiste, à partir d'un jeu de coefficients d'essai, à aboutir au meilleur jeu de coefficients au sens variationnel, c'est-à-dire donnant l'énergie la plus faible possible pour une configuration donnée des noyaux.

3.3 Méthode perturbative Møller-Plesset(MPn)

Les méthodes perturbatives, qui font partie des méthodes dites post Hartree-Fock, sont utilisées pour prendre en compte la corrélation électronique. Elles sont basées sur la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger [100]. Le Hamiltonien électronique s'écrit sous la forme s'écrit sous la forme d'une somme de Hamiltoniens à différents ordres :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} + \dots + \hat{H}^{(n)} \quad (3.27)$$

où les $\hat{H}^{(i)}$ sont les perturbations apportées à $\hat{H}^{(0)}$. L'énergie quant à elle s'écrit sous la forme d'une série de Taylor :

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots + E^{(n)} \quad (3.28)$$

Møller et Plesset ont adapté cette théorie à la chimie quantique [101]. Dans le cadre de la méthode Møller-Plesset, le Hamiltonien d'ordre 0 est le Hamiltonien de Hartree-Fock, et la perturbation \hat{V} à l'ordre 1 est définie par [102, p. 350] :

$$\hat{V} = \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{|r_{ij}|} - \sum_i^N V^{HF}(i) \quad (3.29)$$

et celles aux ordres suivants par \hat{V}^n .

L'énergie à l'ordre 1 est celle de Hartree-Fock [102, p. 131]. La correction à l'énergie apparaît à partir de l'ordre 2. Pour un système à couches fermées, elle est donnée par [102, p. 352] :

$$E^{(2)} = 2 \sum_{abrs}^{n/2} \frac{\langle ab|rs\rangle \langle rs|ab\rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} - \sum_{abrs}^{n/2} \frac{\langle ab|rs\rangle \langle rs|ba\rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (3.30)$$

où a, b et r, s désignent respectivement les orbitales occupées et virtuelles et leurs énergies associées sont notées $\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_r, \varepsilon_s$. $\langle ij|kl\rangle$ est défini ainsi :

$$\langle ij|kl\rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \Phi_i^*(\mathbf{x}_1) \Phi_j^*(\mathbf{x}_2) r_{12}^{-1} \Phi_k(\mathbf{x}_1) \Phi_l(\mathbf{x}_2) \quad (3.31)$$

Les ordres 3 et 4 ne sont que très rarement utilisés, pour ne pas dire jamais. Ils mobilisent des ressources informatiques importantes pour des résultats qui apportent peu de changements par rapport à ceux obtenus à l'ordre 2.

3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Depuis les années 1990, les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité concurrencent fortement les méthodes *ab initio*, donnant des résultats d'une qualité voisine en utilisant beaucoup moins de ressources informatiques. La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur la densité d'électrons $\rho(\vec{r})$, définie comme le nombre d'électrons par unité de volume. Pour un système à n électrons décrits par une fonction d'onde Ψ , la densité est ainsi définie [103, p. 14] :

$$\rho(\vec{r}_1) = n \int \cdots \int |\Psi(x_1, x_2, \cdots, x_n)|^2 d\sigma_1 dx_2 \cdots dx_n \quad (3.32)$$

Le nombre total n d'électrons de la molécule est :

$$n = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.33)$$

La densité dépend de trois coordonnées $\vec{r} = (x, y, z)$ d'un point donné de l'espace, quel que soit le nombre d'électrons dans la molécule, alors que la fonction d'onde d'un calcul *ab initio* dépend de $4n$ variables : trois coordonnées spatiales et une coordonnée de spin pour chaque électron d'une molécule à n électrons. Pour nos molécules en comportant plusieurs dizaines (jusqu'à 102 dans le cas d'un trihydrate), le gain en ressources informatiques est appréciable.

3.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [104] constituent les fondements théoriques de la DFT. Le premier d'entre eux précise que le potentiel d'interaction entre électrons et noyaux, dit potentiel extérieur ou externe $v_{\text{ext}}(\vec{r})$, est déterminé à une constante près par la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Comme le nombre d'électrons de la molécule est également déterminé par $\rho(\vec{r})$, alors la densité électronique contient autant d'informations que le Hamiltonien moléculaire [103, p. 51]. Ce

théorème est valide à condition que la densité soit n -représentable (on peut retrouver n à partir de la densité) et V -représentable (on peut retrouver ρ à partir du potentiel). Ainsi, la densité électronique permet de déterminer les propriétés de l'état électronique fondamental telle que l'énergie cinétique $T[\rho]$, l'énergie potentielle $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ et l'énergie totale $E[\rho]$. La fonctionnelle s'écrit ainsi :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + v_{\text{ext}}(\vec{r}) \\ &= \int \rho(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho] \end{aligned} \quad (3.34)$$

où la quantité $F_{\text{HK}}[\rho]$ indépendante de $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ est appelée fonctionnelle universelle :

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (3.35)$$

et

$$V_{\text{ee}}[\rho] = J[\rho] + K[\rho] \quad (3.36)$$

Les différents termes apparaissant dans ces équations sont :

- $V_{\text{ee}}[\rho]$: terme de répulsion entre électrons ;
- $J[\rho]$: terme de répulsion classique entre électrons ;
- $K[\rho]$: terme d'échange - corrélation.

Le second théorème indique que le principe variationnel s'applique également à la densité électronique. Si ρ est une densité d'essai, alors $E[\rho]$ est nécessairement supérieure à l'énergie de l'état électronique fondamental E_0 . En admettant que $E[\rho]$ est différentiable, le principe variationnel impose la relation suivante :

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) \mathrm{d}\vec{r} - n \right] \right\} = 0 \quad (3.37)$$

et conduit à l'équation d'Euler-Lagrange, équation fondamentale de la DFT :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.38)$$

dans laquelle μ est le multiplicateur de Lagrange et également le potentiel chimique.

Ces fondements théoriques ont permis à Kohn et Sham d'élaborer une théorie permettant la mise en œuvre de la DFT, comme présentée dans la section suivante.

3.4.2 Méthode de Kohn et Sham

La méthode de Kohn et Sham [105] aboutit *in fine* à des équations du type Hartree-Fock. Pour cela, il est nécessaire de faire intervenir dans les équations l'énergie cinétique du système d'électrons **sans** interaction à la place de l'énergie cinétique du système d'électrons **en** interaction, la différence entre les deux apparaissant dans un terme d'énergie potentielle effective.

Le Hamiltonien de Kohn et Sham, noté avec un indice s , fait intervenir l'énergie cinétique des électrons uniquement soumis au potentiel extérieur $v_s(\vec{r}_i)$ [103, p. 143] :

$$\hat{H}_s = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^n v_s(\vec{r}_i) \quad (3.39)$$

Il a pour solution un déterminant de Slater Ψ_s dont chaque orbitale moléculaire est solution d'un Hamiltonien monoélectronique \hat{h}_s :

$$\hat{h}_s \Phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}) \right] = \varepsilon_i \Phi_i \quad (3.40)$$

L'énergie cinétique obtenue à partir de Ψ_s s'écrit :

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \left\langle \Psi_s \left| \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \Psi_s \right\rangle \\ &= \sum_i^n \left\langle \Phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Phi_i \right\rangle \end{aligned} \quad (3.41)$$

La fonctionnelle universelle F_{HK} est réécrite en faisant intervenir $T_s[\rho]$ à la place de $T[\rho]$:

$$F_{\text{HK}} = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.42)$$

avec l'énergie d'échange - corrélation $E_{xc}[\rho]$ donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (3.43)$$

L'équation fondamentale de la DFT s'écrit alors :

$$\mu = v_{\text{eff}}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.44)$$

où le potentiel effectif $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ s'exprime selon :

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\vec{r}) &= v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= v_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.45)$$

où $v_{xc}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange - corrélation.

Nous retrouvons alors une expression correspondant à un système d'électrons sans interaction immergés dans un potentiel $v_{\text{eff}}(\vec{r})$. La densité électronique est obtenue à partir des orbitales Φ_i solutions des n équations mono-électroniques :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (3.46)$$

avec

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{n/2} |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.47)$$

La résolution de ces équations est itérative. Un jeu d'orbitales moléculaires d'essai permet de calculer la densité d'énergie et le potentiel effectif $v_{\text{eff}}(\vec{r})$. On obtient alors un nouveau jeu d'orbitales après résolution des équations de Kohn-Sham. Le calcul s'arrête lorsque la convergence est réalisée.

Pour autant, tout n'est pas résolu à ce stade. En particulier, la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ demande à être précisée. Les différentes méthodes diffèrent par l'expression de cette fonctionnelle.

Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA en anglais) consiste à évaluer $E_{xc}[\rho]$ pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ . Elle s'exprime ainsi [102, p. 153] :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (3.48)$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ englobe l'énergie d'échange et de corrélation par particule : $\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$. L'énergie d'échange ε_x selon Dirac [106] est donnée par :

$$\varepsilon_x(\rho) = -C_x \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \text{ avec } C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.49)$$

Des calculs de Monte-Carlo quantiques menés par Ceperley et Alder ont donné pour l'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ des valeurs précises, lesquelles interpolées par Vosko, Wilk et Nusair [107] et par Perdrew et Wang [108, 109] ont permis de déterminer une forme analytique de $\varepsilon_c(\rho)$.

Approximation du gradient généralisé

L'approximation de la densité locale présente un désavantage apparent. Elle est appropriée pour des systèmes dans lesquels la densité varie lentement en fonction du vecteur position. L'utilisation d'un gradient de la densité dans l'équation pourrait améliorer la fonctionnelle de corrélation. En raison de ce gradient, la fonctionnelle dépend à la fois de la densité locale et de ses variations.

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.50)$$

D'après cette équation, la majorité des fonctionnelles de gradient est construite à partir d'une correction de celle de la fonctionnelle de densité locale. Les méthodes connues de corrections à l'énergie de corrélation sont **LYP** développées par Lee, Yang et Parr en 1988 [110], **P86** de Perdew en 1986 [111], et **PW91** développées par Perdrew et Wang en 1991 [112], tandis que la méthode des fonctionnelles d'échange a été développée par Becke en 1988 [113]. Les approximations du gradient généralisé sont généralement plus efficaces que celles développées par LDA pour les calculs des structures moléculaires, mais elles ne sont pas assez précises sur les calculs énergétiques et la détermination des barrières des états de transition.

Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles développées par les deux approximations déjà décrites présentent des problèmes à grande distance. Elles décroissent de façon exponentielle au

lieu d'être en $-\frac{1}{r}$. Ces problèmes sont traités par les fonctionnelles hybrides. Elles permettent d'améliorer les corrections sur l'énergie d'échange, car elles contiennent un terme d'échange LDA et un terme d'échange exact calculé à partir des orbitales de Kohn-Sham et comparable au terme d'échange de la méthode Hartree-Fock. Les fonctionnelles hybrides les plus connues sont dites **B3** [114] et sont définies par trois paramètres (a, b, c) ajustés sur des énergies d'atomisation :

$$E_{xc} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{LSDA} + bE_x^{GGA} + cE_c^{LDA} + cE_c^{GGA} \quad (3.51)$$

Durant cette thèse, nous avons utilisé la fonctionnelle (**B3LYP**)[115] qui est la plus populaire parmi les fonctionnelles hybrides. Nous avons appliqué cette méthode sur toutes les structures des molécules et des complexes étudiés. Cette fonctionnelle est très bonne en raison des compensations d'erreurs entre la fonctionnelle **BLYP** et les composantes **HF**. Cette fonctionnelle obéit à la relation suivante [116] :

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0.2E_x^{HF} + 0.8E_x^{LSDA} + 0.72E_x^B + 0.19E_c^{VWN} + 0.81E_c^{LYP} \quad (3.52)$$

3.4.3 Prise en compte de la dispersion

La description correcte (structure et énergie) de complexes où les forces de London jouent un rôle important nécessitent d'ajouter une énergie rendant compte d'une attraction qui décroît asymptotiquement en $1/R^6$ lorsque deux fragments s'éloignent l'un de l'autre ($R \rightarrow \infty$). Certaines fonctionnelles telles que celles dites du Minnesota (M06-2X, M08-HX) par exemple, prennent en compte la dispersion à différents degrés, d'autres pas du tout. C'est le cas de la fonctionnelle B3LYP qu'il faut donc corriger. Nous avons utilisé la correction de Grimme [117–119], dite D3, combinée avec la fonction d'amortissement de Becke-Jonhson [120–122] qui en améliore le comportement à faible distance. Le lecteur pourra trouver une description mathématique des différents termes dans le manuel en ligne du Mulliken Center for Theoretical Chemistry de l'Université de Bonn (Allemagne) [123]. Le mot-clé à utiliser dans Gaussian est `EmpiricalDispersion=GD3BJ`.

Les fonctionnelles dites du Minnesota [124], en particulier M06-2X, inclut la dispersion. Néanmoins, nous avons remarqué sur les premiers calculs sur les

hydrates du myrténal que la fonctionnelle M06-2X était moins performante, en terme d'optimisation de structures, que la fonctionnelle B3LYP - GD3BJ, que nous avons donc utilisée pour tous les autres hydrates (fenchone, verbénone, périllaldéhyde).

3.5 Les bases atomiques

Nous avons vu que la résolution des équations de chimie quantique s'effectue en exprimant les orbitales moléculaires (OM) comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA). L'ensemble des OA constitue la base, de taille M_{base} . La description complète des OM nécessite une base de taille infinie, ce qui est impossible, *a fortiori* pour des molécules comportant des dizaines d'atomes. Aussi est-on conduit à devoir sélectionner les OA utiles au type de molécules (atomes dont elle est composée et types de liaison), à la prise en compte de la corrélation électronique (utilité d'une base très large pour un calcul HF ou trop réduite pour un calcul MP2?), au résultat recherché. Les ressources informatiques à mobiliser étant proportionnelles à M_{base}^5 au niveau MP2, il s'agit à chaque fois d'utiliser une base optimale. On peut se limiter aux OA de valence, ou compléter le jeu d'OA avec des orbitales virtuelles.

3.5.1 Description mathématique des orbitales atomiques

Les fonctions mathématiques qui décrivent le mieux les OA sont les fonctions de Slater, connues sous l'appellation STO (Slater type orbitals)[125]. Elles s'écrivent sous la forme :

$$s(\xi, r) = Nr^{n-1}e^{(-\xi r)}Y_{l,m}(\Theta, \phi) \quad (3.53)$$

où

- N est une constante de normalisation
- r est la distance au noyau de l'électron
- (n, l, m) sont les nombres quantiques principaux (orbital et magnétique)
- ξ représente l'exposant de l'orbitale
- $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques.

Une combinaison linéaire de plusieurs STO reproduit très fidèlement les vraies orbitales, y compris lorsque $r \rightarrow 0$. Cependant, les orbitales de type Slater ne

conviennent pas à un traitement informatique efficace. Les intégrales biélectroniques sont plus faciles à calculer à partir de fonctions gaussiennes.

Les fonctions gaussiennes sont définies par l'équation suivante :

$$g(\alpha, r) = Nx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.54)$$

où l'exposant α spécifie l'extension spatiale de la fonction, N est une constante de normalisation comme le cas des fonctions de Slater. La somme $n + m + l$ indique le type d'orbitales : 0 pour une orbitale de type s, 1 si elle est de type p, etc ...

Les gaussiennes sont loin d'égaliser la qualité des fonctions de Slater. Il faut généralement une combinaison d'au moins 3 fonctions gaussiennes pour reproduire fidèlement une seule orbitale de Slater. Une seule gaussienne est appelée primitive. Une combinaison linéaire de plusieurs primitives est appelée une contraction ou ζ [126] :

$$\Phi^{CGTO} = N \sum_{i=1}^n c_i x^a y^b z^c e^{-\zeta_i r^2} \quad (3.55)$$

où N est la constante de normalisation et les c_i sont les coefficients de la contraction qui sont spécifiques à une base. Les fonctions gaussiennes simplifient le calcul des intégrales biélectroniques, en ce sens que le produit de deux gaussiennes est toujours une gaussienne. Une contraction est indiquée de la façon suivante : les nombres de gaussiennes primitives sont indiqués entre parenthèses, suivis entre crochets du nombre de contractions, pour chaque moment angulaire. Nous aurons l'occasion plus loin de décrire plus précisément une base afin de mieux comprendre comment elle est formée.

3.5.2 Les bases minimales

Une base minimale contient le plus petit nombre de fonctions décrivant les OA les plus basses en énergie d'un atome, suffisantes pour accueillir tous ses électrons. Par exemple, pour le carbone et l'oxygène, il suffit de décrire les OA 1s, 2s et 2p_x, 2p_y, 2p_z. La base minimale la plus connue est celle développée par Pople STO- n G [127], où chaque OA est modélisée par une seule contraction de n gaussiennes, où n vaut au moins 3.

Ces bases ne sont plus employées, entre autres parce qu'inadaptées à un traite-

ment de la corrélation électronique à un niveau post Hartree-Fock où des orbitales virtuelles sont indispensables.

3.5.3 Les OA de polarisation

La prise en compte de la déformation du nuage électronique d'un atome lorsqu'il est placé au voisinage d'autres atomes, ou lors de l'approche d'un ligand, se fait en ajoutant des OA de polarisation, dont le moment angulaire est au moins supérieur d'une unité au moment angulaire des OA de valence. Un atome d'hydrogène est polarisé par des OA de type p, un atome de carbone ou d'oxygène par des OA de type d (et éventuellement f). Dans notre cas, l'utilisation d'OA de polarisation est nécessaire afin de tenir compte de la déformation des doublets libres des atomes d'oxygène, lors de la formation des hydrates.

3.5.4 Les OA diffuses

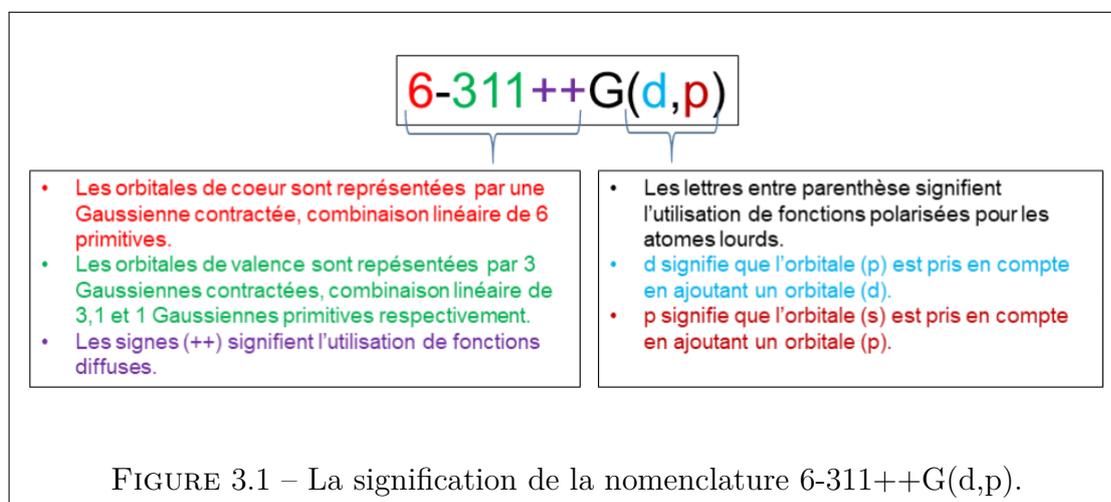
Les interactions à longue portée, telles que les liaisons hydrogène ou les forces de London, nécessitent l'utilisation d'OA diffuses. Ce sont des OA de même moment angulaire que celui des OA de valence, mais dont le coefficient de l'exponentielle est plus faible afin de leur permettre d'occuper plus d'espace. BAUZÀ et al. [128] ont montré, à partir d'études sur des interactions non covalentes impliquant des anions, que des OA diffuses ne sont pas nécessaires à partir du moment où la base est de qualité au moins triple ζ .

3.5.5 Les bases de Pople

John Pople a conçu un ensemble de bases, intermédiaires entre les bases minimales et les bases de très haute qualité. Les bases de Pople sont des bases à valence séparée : une seule contraction décrit les orbitales de cœur alors que deux à trois contractions décrivent celles de valence. Ce sont des bases double ou triple ζ . On peut également choisir de leur adjoindre des orbitales diffuses et de polarisation. Elles répondent à la nomenclature suivante : X-YZ... ++G(d,p) [129–131]. X est un entier représentant le nombre de primitives gaussiennes utilisées pour la couche interne. Les indices (Y, Z...) désignent le nombre de gaussiennes primitives utilisées

pour décrire les orbitales de valence. Dans le cas de trois indices, la base est qualifiée de triple zeta (ζ). Un seul signe + indique que seuls les atomes lourds sont pourvus d'orbitales diffuses, un deuxième signe que l'atome d'hydrogène l'est également. Les orbitales de polarisation sont indiquées entre parenthèses. Les lettres à gauche de la virgule représentent les fonctions ajoutées sur les atomes de la deuxième période (dans notre cas C et O), et les lettres à droite de la virgule sont les fonctions ajoutées sur l'atome d'hydrogène.

Pour cette thèse nous avons utilisé la base 6-311++G(d,p), une description précise de la nomenclature de cette base est illustrée dans la figure (3.1).



Le tableau (3.1) montre comment la base 6-311++G(d,p) décrit les orbitales de l'atome carbone qui a pour configuration électronique ($1s^2 2s^2 2p^2$). On note que l'orbitale de cœur est bien modélisée par une seule contraction de 6 gaussiennes. Chacune des orbitales de valence est décrite par 3 contractions : une contraction de 3 gaussiennes et deux autres ne comportant qu'une seule gaussienne. Les exposants des orbitales de types s et p sont égaux mais les coefficients dans les contractions s et p sont différents. L'orbitale de polarisation est de type d. L'exposant des orbitales diffuses de types s et p est bien inférieur, d'un facteur 10 à environ 500, à celui des orbitales de valence. Les contractions sont normalisées puisque la somme des coefficients de chacune d'entre elles vaut 1.

Atome de Carbone, base 6-311++G(d,p)				
	C	exposants	type s	type p
orbitales de cœur	S 6 1.00	0.456324E+04	0.1966650249E-02	
		0.682024E+03	0.1523060193E-01	
		0.154973E+03	0.7612690966E-01	
		0.444553E+02	0.2608010331E+00	
		0.13029E+02	0.6164620782E+00	
		0.182773E+01	0.2210060280E+00	
orbitales de valence	SP 3 1.00	0.209642E+02	0.1146600807E+00	0.4024869267E-01
		0.480331E+01	0.9199996477E+00	0.2375939567E+00
		0.145933E+01	-0.3030682134E-02	0.8158538515E+00
	SP 1 1.00	0.483456E+00	0.1E+01	0.1E+01
SP 1 1.00	0.145585E+00	0.1E+01	0.1E+01	
orbitale diffuses	SP 1 1.00	0.438E-01	0.1E+01	0.1E+01
polarisation	D 1 1.00	0.626E+00	0.1E+01	

TABLEAU 3.1 – La description des orbitales de l’atome carbone avec la base 6-311++G(d,p), telle que donnée par le logiciel Gaussian (mot-clé `GFInput`).

3.5.6 Les bases de Dunning

DUNNING JR. [132] a élaboré des bases, dont les exposants des fonctions primitives sont telles que la corrélation électronique est prise en compte, sur les calculs atomiques. Dans la nomenclature de ces bases, le symbole « cc » est l’abréviation de corrélation consistant. La lettre « p » symbolise que les bases de Dunning contiennent des fonctions de polarisation. Les symboles VDZ, VTZ, VQZ, V5Z et V6Z indiquent le nombre de contractions de la couche de valence qui peut aller de 2 à 6. Avec ces bases, il est possible d’ajouter des orbitales diffuses, indiquées par le préfixe « aug ». Ces bases sont cependant trop lourdes pour nos calculs et nous ne les avons pas utilisées.

3.5.7 Les bases de Ahlrichs

Les bases de Ahlrichs [133], du groupe de Karlsruhe, sont des bases de qualité triple et quadruple ζ . Elles incluent des fonctions de polarisation, et la seule latitude est de les inclure ou pas sur l'atome d'hydrogène. Les exposants de ces fonctions de polarisation sont celles des bases cc-pVXZ de Dunning. Leur nomenclature répond à la syntaxe suivante : def2-TZVP et def2-QZVP pour une base respectivement triple et quadruple zeta, un second P placé après le premier polarise les atomes d'hydrogène avec une orbitale de type d en sus d'une orbitale p. La base def2-TZVP que nous avons utilisée est caractérisée par les contractions suivantes : pour l'atome d'hydrogène polarisé par une orbitale p (5,1)/[3,1] et pour les atomes de carbone et d'oxygène polarisés par 2 orbitales d et une orbitale f : (11,6,2,1)/[5,3,2,1]

Ces bases sont particulièrement recommandées pour des calculs utilisant la DFT où elles donnent des énergies très proches de celles de la limite CBS, qui serait pratiquement atteinte avec la base quadruple ζ , nécessaire au niveau MP2.

3.6 Aspects pratiques

Tous les calculs apparaissant dans cette thèse ont été effectués grâce aux moyens de calcul du laboratoire PHLAM [134], administrés et maintenus par des membres du groupe Physico-chimie moléculaire théorique (V. Vallet et F. Réal). Le logiciel Gaussian a été utilisé dans ses versions successives au gré des mises à jour : Gaussian 09 révision D.01 puis E. 01 et enfin Gaussian 16 révision A.03 [135]. Afin de visualiser les fichiers de sortie, nous avons utilisé le logiciel Chemcraft [136].

Le fichier d'entrée contient, outre les mots-clés précisant le niveau et le type de calcul, la géométrie de la molécule sous la forme d'une matrice Z dans laquelle la position de chaque atome est définie relativement à 3 autres atomes qui le précèdent dans la matrice (distance, angle entre liaisons, angle dièdre). Chemcraft autorise la création automatique de la matrice Z d'une molécule ou d'un complexe dans le format requis par Gaussian. Cependant, il peut être préférable d'utiliser le mode manuel. En effet, pour un hydrate, les positions des atomes de carbone et d'oxygène constituant le squelette du substrat sont d'abord définies entre elles, sans faire intervenir celles des atomes d'hydrogène. Puis ces dernières sont précisées

en se référant uniquement aux atomes lourds. Enfin, les molécules d'eau autour du substrat sont décrites de façon à ce que les positions :

- des atomes d'oxygène soient écrites par rapport à des atomes lourds ;
- même chose pour les atomes d'hydrogène impliqués dans les liaisons hydrogène, en prenant soin de faire apparaître la distance $r(\text{O}-\text{H})$ de l'eau ;
- des autres atomes d'hydrogène fassent apparaître la géométrie de la molécule d'eau : distance $r(\text{O}-\text{H})$ et angles entre liaisons $\angle(\text{H}-\text{O}-\text{H})$.

Ces prescriptions permettent ensuite d'utiliser plus facilement les résultats pour les calculs de structure r_0 .

3.7 Conclusion

Les calculs de chimie quantique très utiles pour l'analyse d'un spectre d'une molécule M unique sont indispensables pour l'étude d'hydrates $\text{M} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ se présentant sous différentes conformations et conduisant à des spectres parfois denses. Les écarts d'énergies entre conformères, les constantes de rotation et les moments dipolaires permettent une recherche efficace des signatures spectrales des complexes présents dans le jet. Les niveaux de calcul B3LYP-D3BJ / def2-TZVP et MP2 / 6-311+G(d,p) nous ont permis d'obtenir ces renseignements. La présentation de nos résultats à partir du chapitre 5 sera l'occasion de les comparer aux données expérimentales.

Spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) et à transformée de Fourier

Les deux spectromètres microondes du type Balle-Flygare [137] présents au laboratoire ont été développés au début des années 2000 par S. Kassi, D. Petitprez, G. Sedes, D. Jegouzo et T. Huet en se basant sur l'expertise de H. Dreizler [138]. Pour notre travail, nous avons majoritairement utilisé le spectromètre le plus récent [139] dont la description dans ses grandes lignes est développée dans les sections de ce chapitre. Pour de plus amples détails techniques, le lecteur est invité à consulter la thèse de Samir Kassi [140] et le manuscrit d'habilitation à diriger des recherches de Denis Petitprez [141].

Le spectromètre à impulsion microondes à transformée de Fourier est un spectromètre d'émission, où les signaux détectés sont les rayonnements issus de la relaxation des molécules. Un jet supersonique lui est couplé afin de produire les complexes et/ou de simplifier la signature spectrale.

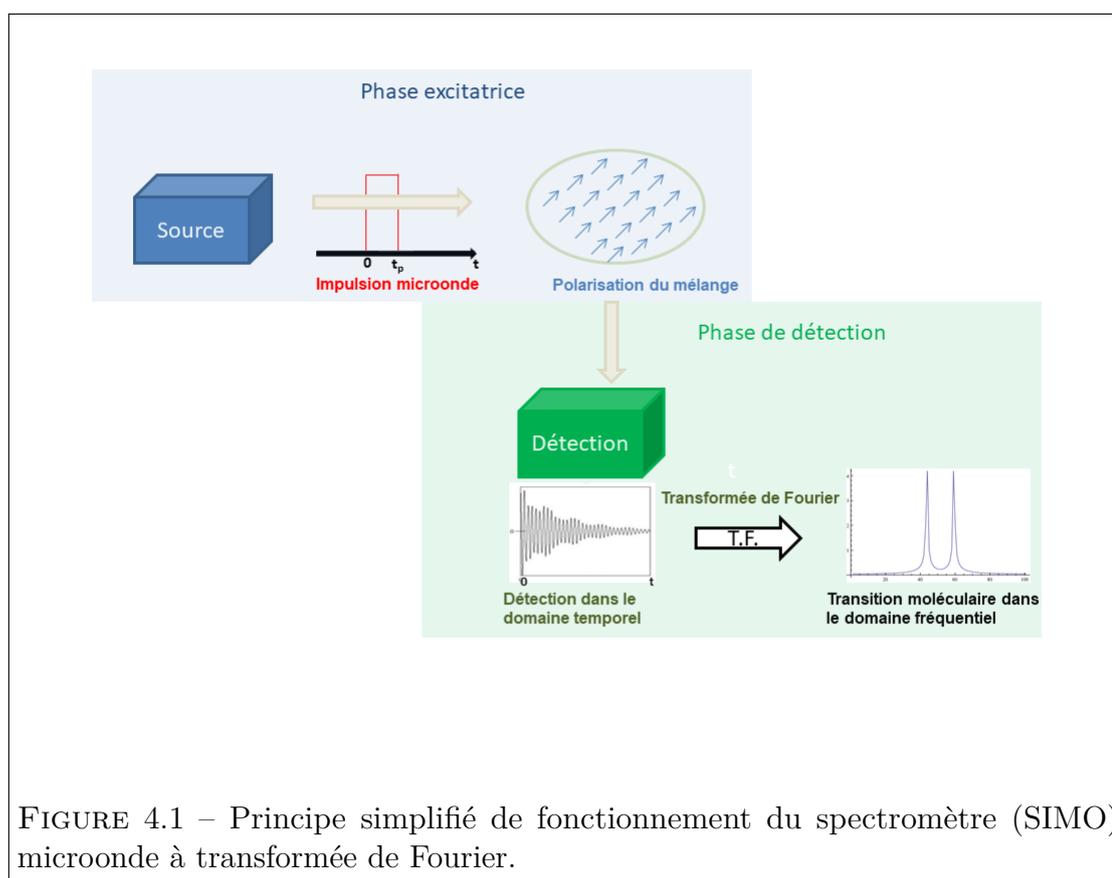
4.1 Principe physique

4.1.1 Principe général

Le principe de la spectroscopie à impulsion microondes est de polariser des molécules en phase gazeuse et de recueillir le signal de relaxation réémis en fonction

du temps. Sa transformée de Fourier nous donne le spectre en fonction de la fréquence.

Le schéma 4.1 illustre les étapes principales de l'expérience, de l'impulsion microonde qui crée la polarisation du mélange gazeux (molécules diluées dans un gaz rare) jusqu'à l'obtention de la transition moléculaire.



4.1.2 Éléments théoriques sur la polarisation

La polarisation des molécules dans le jet supersonique est un phénomène dépendant du temps dont l'étude théorique nécessite l'utilisation de l'équation de Schrödinger dépendante du temps et du formalisme de la matrice densité, décrit par exemple dans l'ouvrage de mécanique quantique de Cohen-Tanoudji [142, p. 295].

On considère un ensemble de molécules réparties sur deux niveaux de rotation d'énergies E_1 et E_2 , avec une différence de population initiale (répartition de

Boltzman) égale à ΔN_0 . La différence d'énergie entre les niveaux E_1 et E_2 correspond à une fréquence ν_0 telle que $\nu_0 = \frac{E_2 - E_1}{h}$, ou encore à une pulsation $\omega_0 = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$. La polarisation macroscopique des molécules s'écrit pour $t > t_p$, en supposant que l'impulsion cesse immédiatement [138] :

$$P(t) = \mu_{12} \Delta N_0 \sin\left(\frac{2\mu_{12}E_0}{\hbar} t_p\right) \sin(\omega_0 t) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (4.1)$$

avec E_0 l'amplitude de l'onde polarisante, μ_{12} le moment dipolaire de transition, t_p la durée de l'impulsion et T_2 la constante de temps du retour à l'équilibre.

À la lumière de cette expression, nous déduisons tout d'abord que l'amplitude de la polarisation est maximale pour :

$$\frac{2\mu_{12}E_0}{\hbar} t_p = \frac{\pi}{2}. \quad (4.2)$$

Ainsi, on peut jouer sur la durée de l'impulsion t_p ou sur l'amplitude E_0 du champ électrique pour que cette condition soit satisfaite. En pratique, nous maintenons t_p constante et réglons la puissance de l'impulsion microonde. Cette expression nous indique également que le produit $\mu_{12}E_0$ doit alors demeurer constant. À un grand moment dipolaire correspond une puissance microonde faible, et vice versa. Cette propriété nous est très utile pour estimer le moment dipolaire de l'espèce à l'origine des raies, et ainsi pouvoir les discriminer. Néanmoins, il ne s'agit pas d'une méthode de mesure d'un moment dipolaire. Nous pouvons juste conclure qu'il est grand (2-3 Debye), moyen (1-2 Debye) ou faible (< 0.5 Debye).

La valeur typique de T_2 est de 100 μs [143], beaucoup plus grande que la constante de temps d'atténuation de l'onde polarisante dans la cavité Pérot-Fabry qui est de l'ordre de 0,2 μs , propriété physique permettant d'obtenir le signal moléculaire une fois l'onde polarisante disparue.

L'intensité des raies est proportionnelle à $P(t)$, et varie donc linéairement avec le moment dipolaire, alors qu'en spectroscopie d'absorption classique, elle dépend de son carré. La spectroscopie impulsionnelle est particulièrement avantageuse en cas de moment dipolaire très faible (0.1-0.5 Debye).

En conclusion, après la phase d'excitation, la polarisation oscille à la fréquence ν_0 et son amplitude décroît exponentiellement dans le temps. C'est ce qu'on appelle

communément FID, provenant des termes anglais *Free Induction Decay*.

4.1.3 La cavité Pérot-Fabry

On utilise une cavité de type Pérot-Fabry (PF) afin d'amplifier le champ électrique de l'onde polarisante et de l'onde émise par les molécules lors de la relaxation. La configuration de cette cavité cylindrique consiste en deux miroirs sphériques identiques de diamètre $a=0,5$ m et de rayon de courbure $R=1$ m, placés l'un en face de l'autre et séparés d'une distance L variable. La condition de résonance dans une telle cavité est donnée par l'équation :

$$\lambda = \frac{2L}{q} \Leftrightarrow \nu_q = q \frac{c}{2L} \quad (4.3)$$

où q un entier positif, c la célérité de la lumière, λ et ν_q sont respectivement la longueur d'onde et la fréquence de l'onde polarisante.

Afin d'accorder la cavité à la fréquence désirée, un des miroirs est déplacé à l'aide d'un moteur pas à pas. Grâce au pilotage automatisé de celui-ci, un balayage automatique permet de couvrir toute la gamme spectrale (2-20 GHz).

La distribution de l'énergie dans la cavité se fait selon trois dimensions dont deux sont décrites par les modes transversaux et la troisième par le mode longitudinal. Les modes notés (TEM_{mnq}) sont chacun associés à une fréquence (ν_{mnq}) donnée par :

$$\nu_{mnq} = \frac{c}{2L} \left[q + \frac{1}{\pi} (m+n+1) \arccos(\pm \sqrt{g_1 g_2}) \right] \quad (4.4)$$

où m, n, q sont des entiers qui caractérisent le mode, et les paramètres g_i dépendent de la géométrie de la cavité, et sont déterminés par la relation :

$$g_i = 1 - \frac{L}{R_i} \quad (4.5)$$

où l'indice $i = 1, 2$ désigne chaque miroir. Les modes de la cavité appartiennent à deux catégories :

- Les modes transverses TEM_{mn} : m, n sont des entiers positifs. Dans les cas où les deux entiers sont pairs, les modes ont une densité de champ non nulle sur l'axe de la cavité ;

- Les modes longitudinaux TEM_{00q} , ou modes fondamentaux. Ils possèdent une symétrie cylindrique et leur maximum se situe sur l'axe des miroirs où la densité de molécules est la plus grande.

Le facteur de qualité de la cavité peut être défini par le rapport entre la fréquence centrale ν du mode et sa largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$:

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad (4.6)$$

La cavité a un comportement différent selon les fréquences. À titre d'exemple, nous reproduisons le mode enregistré à la fréquence de 7056,05 MHz (figure 4.2). Un ajustement du profil du mode à une forme Lorentzienne nous indique que la largeur du mode à mi-hauteur est de 0,094 MHz. Le facteur de qualité Q à cette fréquence est donc de 75 070. La cavité Péroto-Fabry joue également le rôle d'un filtre. Seuls les signaux de fréquences voisines de la fréquence d'accord subsistent dans la cavité.

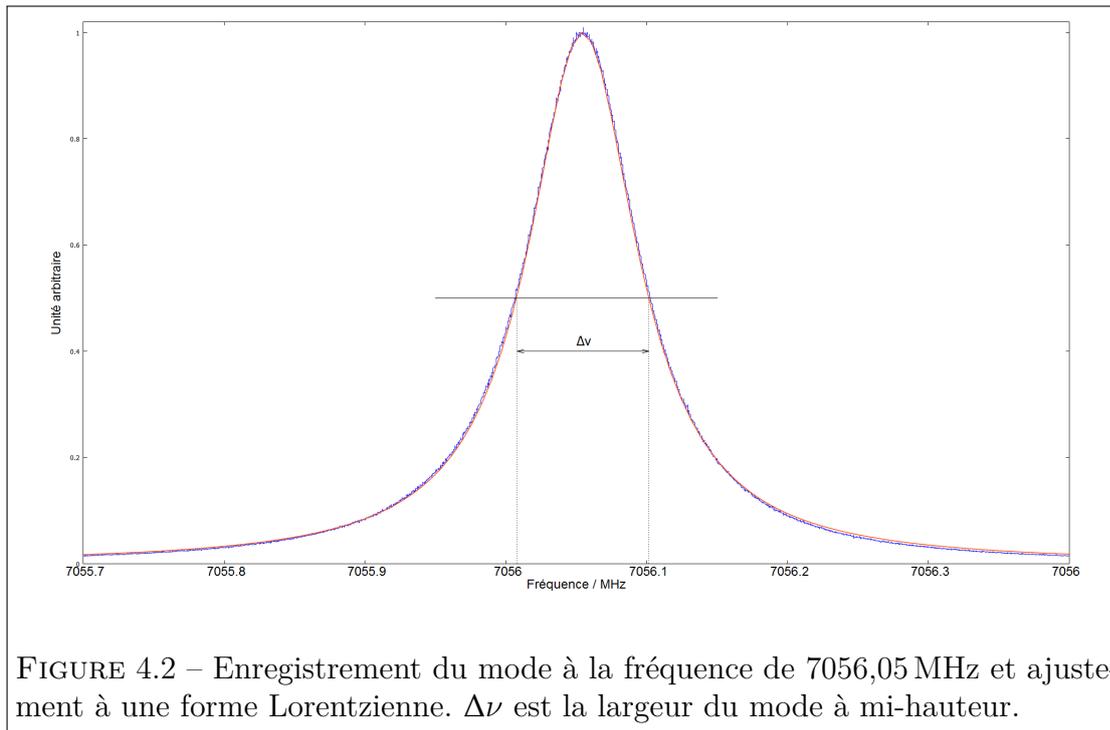


FIGURE 4.2 – Enregistrement du mode à la fréquence de 7056,05 MHz et ajustement à une forme Lorentzienne. $\Delta\nu$ est la largeur du mode à mi-hauteur.

4.2 Le jet supersonique

4.2.1 Description de l'injecteur

Le dispositif d'injection représenté figure 4.3 est constitué d'un corps en inox ① de dimension ($5 \times 4 \times 2$) cm sur lequel vient se fixer un réservoir circulaire ② muni d'un orifice central ③ de diamètre 1 mm prolongé par un canal de Fanno ④ de diamètre intérieur 2 mm et de longueur 2 cm inséré dans la cavité à travers le miroir fixe. Les produits liquides ou solides sont placés dans le réservoir soit avant son montage définitif, soit en cours de manipulation à l'aide d'une seringue et grâce à un passage ⑤ aménagé dans le corps reliant l'extérieur au réservoir et obturé par une vis.

Une vanne solénoïdale (General valve corporation) ⑥ se visse dans la partie centrale du corps. Elle reçoit le dispositif qui permet de reculer le pointeau ⑦ qui obstrue l'orifice, permettant ainsi au mélange gazeux de se détendre dans la cavité.

Deux logements aménagés dans le corps principal reçoivent une cartouche chauffante ⑧ et une sonde ⑨ reliées à un boîtier qui régule la température. La température maximale correspond à celle supportée par les différents joints qui assurent l'étanchéité. Elle est approximativement de 200 °C.

4.2.2 Ligne de formation des complexes hydratés

Le réservoir est maintenu sous une pression de néon, allant de 3 à 7 bar, grâce à une ligne constituée d'un tube en téflon d'une longueur d'environ deux mètres reliant le cylindre pressurisé (Néon NE-N40, Air liquide, pureté $> 99.99\%$, impureté $\text{H}_2\text{O} < 3$ ppm) à l'injecteur. Un manomètre à aiguille (précision : 0,2 bar) placé juste avant l'injecteur, permet de contrôler la pression plus finement qu'avec celui du détendeur en sortie de cylindre.

Dans le cas où le néon doit être enrichi en vapeur d'eau avant d'atteindre le réservoir, un bulleur est intercalé sur la ligne d'arrivée. Nous sommes cependant rapidement passés à un autre système. En effet, nous disposions de quantités limitées d'eau marquée à l'oxygène 18, ce qui était incompatible avec l'utilisation d'un bulleur. Nous avons ainsi placé quelques gouttelettes de cette eau ($\simeq 0,1$ ml) dans un tube en téflon d'une longueur de 10 cm, intercalé entre l'arrivée du néon et

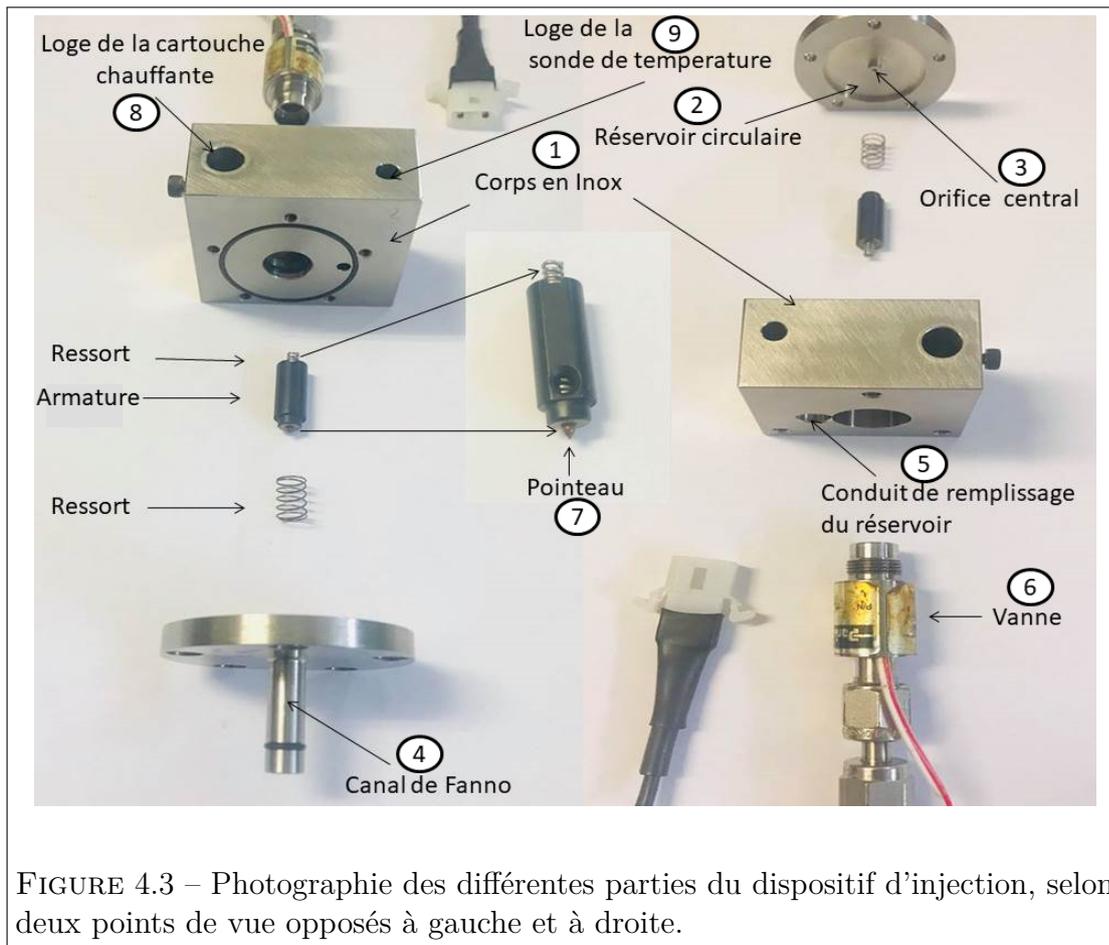


FIGURE 4.3 – Photographie des différentes parties du dispositif d'injection, selon deux points de vue opposés à gauche et à droite.

l'injecteur. Un des avantages de ce montage est de pouvoir augmenter la pression sans risquer une déconnexion intempestive, et sans risquer l'implosion d'un bulleur en verre. Par contre, il faut prendre garde à ce qu'un passage trop brutal de néon n'entraîne les gouttelettes d'eau dans le réservoir.

4.2.3 Intérêt du jet

En spectroscopie de rotation à haute résolution, nous utilisons les jets supersoniques pour plusieurs raisons :

- produire des complexes ;
- simplifier le spectre ;
- augmenter l'intensité des raies ;

— améliorer la résolution et la précision des mesures.

Production des complexes

L'expansion supersonique conduit à augmenter le nombre de collisions à plusieurs corps (plus que deux), d'où la possibilité de former et étudier des complexes à liaison d'hydrogène et de Van Der Waals.

L'observation de complexes moléculaires est possible dans un jet supersonique créé par la brève ouverture d'un pointeau entre une partie maintenue sous une pression de plusieurs bars et la cavité sous vide poussé ($P_{\text{vide}} \simeq 10^{-9}$ bar). Le réservoir de l'injecteur contient la molécule (0,5 mL), la plupart du temps chauffée à 80-90 °C pour avoir une pression de vapeur suffisante.

Les hydrates se forment, puis sont stabilisés. En effet, si la vitesse d'ensemble du jet dans le référentiel du laboratoire est très élevée, de l'ordre de 900 m/s, en revanche la vitesse des espèces dans le référentiel du jet est quasiment nulle. Les hydrates ne subissent aucune collision et subsistent dans le jet pendant les quelques centaines de μs nécessaires à leur détection.

Refroidissement

La détente adiabatique aboutit à peupler les niveaux de rotation de J faibles (typiquement $J < 10$ dans nos études). Les raies correspondant aux transitions entre ces niveaux sont alors plus intenses, ce qui augmente la sensibilité du spectromètre. La population des niveaux rotationnels dépend des 3 constantes de rotation et de la température à travers la fonction de partition [65, p. 58] :

$$Q_r = \left(\frac{5,34 \cdot 10^6}{\sigma} \right) \left(\frac{T^3}{ABC} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

En prenant un exemple générique où $A = 1000 \text{ MHz}$, $B = 700 \text{ MHz}$ et $C = 500 \text{ MHz}$ et $\sigma = 1$ (les constantes de rotation des hydrates sont proches de ces valeurs), nous avons calculé la fonction de partition à différentes températures. Les valeurs sont reportées dans le tableau 4.1

On voit ainsi que la température joue un grand rôle, un écart de 1 à 2 K déplace sensiblement le maximum d'intensité vers de plus grandes valeurs de J . Nous

T(K)	Q_r	J' \leftarrow J''	Fréq.(MHz)
1	284,95	8 \leftarrow 7	8317
2	805,99	11 \leftarrow 10	11316
3	1480,69	14 \leftarrow 13	14316
4	2279,67	16 \leftarrow 15	16316
5	3185,94	17 \leftarrow 16	17316

TABLEAU 4.1 – Valeur de la fonction de partition Q_r , transition ${}^aR_{0,1} J'_{0,J'} \leftarrow J'_{1,0}$ la plus intense et fréquence de la transition, pour différentes températures.

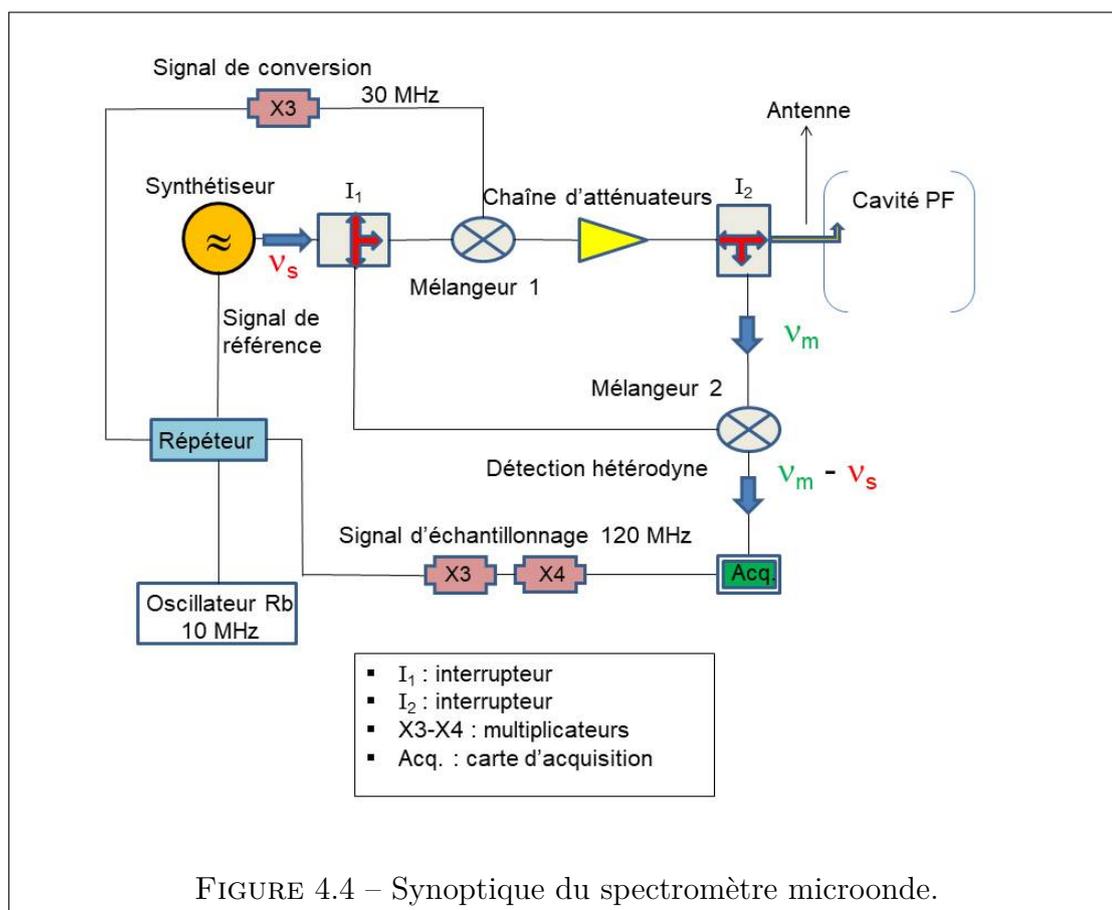
désirons donc une température de rotation la plus faible possible. Pour une même transition en l'occurrence la transition $11_{011} \leftarrow 10_{010}$, un calcul montre que la raie est 105 fois plus intense à 2 K qu'elle ne le serait à une température ambiante de 293 K.

Ensuite, les hydrates comportent un nombre très élevé de niveaux de vibration inférieurs à 1000 cm^{-1} (plusieurs dizaines pour un trihydrate). Le jet supersonique provoque un refroidissement vibrationnel sans lequel le spectre serait trop dense pour pouvoir être analysé.

4.3 Chaîne d'envoi de l'impulsion dans la cavité

Le schéma général du spectromètre microonde est représenté sur la figure 4.4. Nous allons maintenant le décrire plus en détails en faisant référence aux noms des composants mentionnés dans la figure 4.4.

Le synthétiseur de fréquences génère un signal de fréquence ν_S comprise entre 2 et 20 GHz. Ce signal transite par l'interrupteur I_1 pour arriver au mélangeur 1 où lui est additionné un signal de fréquence 30 MHz. Le signal issu du mélangeur passe par une chaîne d'atténuateurs qui permet d'ajuster la puissance du signal pour obtenir la polarisation maximale (condition de l'impulsion $\frac{\pi}{2}$) décrite dans la partie 4.1.2. Un deuxième interrupteur I_2 dirige le signal vers une antenne filaire située à l'intérieur de la cavité où il est converti en une onde, amplifiée par la cavité Pérot-Fabry préalablement accordée.



4.4 Chaîne de réception et traitement du signal

Après avoir été polarisées, les molécules reviennent à l'équilibre en émettant une onde de fréquence ν_m (signal moléculaire) proche de $(\nu_S + 30)$ MHz, s'atténuant progressivement, appelée signal décroissant d'induction libre (plus connu en anglais sous le terme FID pour Free Induction Decay). Cette onde est captée par l'antenne qui a servi à polariser l'échantillon, et convertie en signal électrique. Sa fréquence est trop élevée pour qu'il puisse être numérisé par une carte d'acquisition. Une détection hétérodyne assure la conversion de fréquence : elle est réalisée par le mélangeur 2 qui réalise l'opération $(\nu_m - \nu_S + 30)$ MHz. Le signal issu du mélangeur est alors de fréquence proche de 30 MHz. Une carte d'acquisition le numérise à une fréquence d'échantillonnage de 120 MHz. La résolution des raies et la précision des mesures dépendent du nombre de points de numérisation, selon le tableau 4.2. Les

raies les plus intenses peuvent ainsi être mesurées à 1 kHz près.

Nombre de points	Pas en fréquence ^a /kHz	Précision/kHz
8192	14,65	15,0
65536	1,83	2,0
131072	0,92	1,0
262144	0,46	0,5

^a Fréquence d'échantillonnage divisée par le nombre de points ($\frac{120 \cdot 10^3}{N}$).

TABLEAU 4.2 – Pas en fréquence en fonction du nombre de points acquis, pour une fréquence d'échantillonnage de 120 MHz.

4.5 Effet Doppler

Dans notre spectromètre, le jet moléculaire est produit dans l'axe de la cavité, on note \vec{u} sa vitesse de translation, très inférieure à la célérité de la lumière. Les molécules sont excitées par un champ électromagnétique stationnaire résultant de la superposition de deux ondes unidirectionnelles de sens opposés de vecteurs d'onde $-\vec{k}$ et \vec{k} parallèles à \vec{u} comme indiqué figure 4.5.

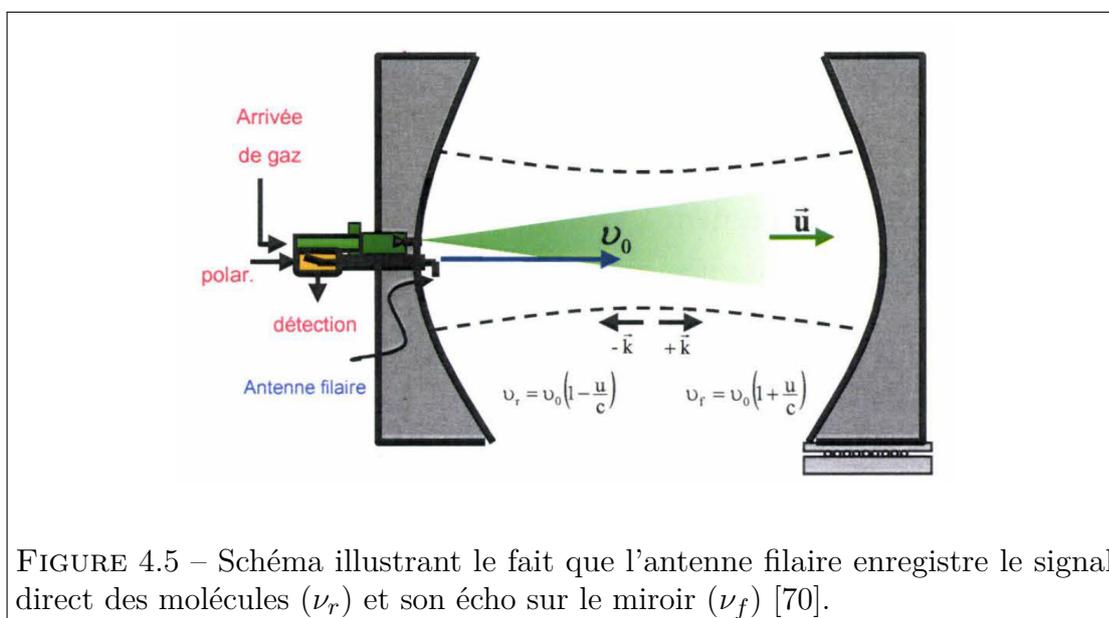


FIGURE 4.5 – Schéma illustrant le fait que l'antenne filaire enregistre le signal direct des molécules (ν_r) et son écho sur le miroir (ν_f) [70].

Par effet Doppler, le signal d'émission est décalé de la fréquence ν_0 de la grandeur $\pm \frac{u}{c} \nu_0$. La fréquence de la transition mesurée expérimentalement est la moyenne des fréquences des deux composantes Doppler :

$$\nu_0 = \frac{\nu_r + \nu_f}{2} \quad (4.8)$$

où ν_r est le signal direct des molécules et ν_f est son écho sur le miroir.

Par conséquent, la valeur de la vitesse u des molécules dans le jet est donnée par :

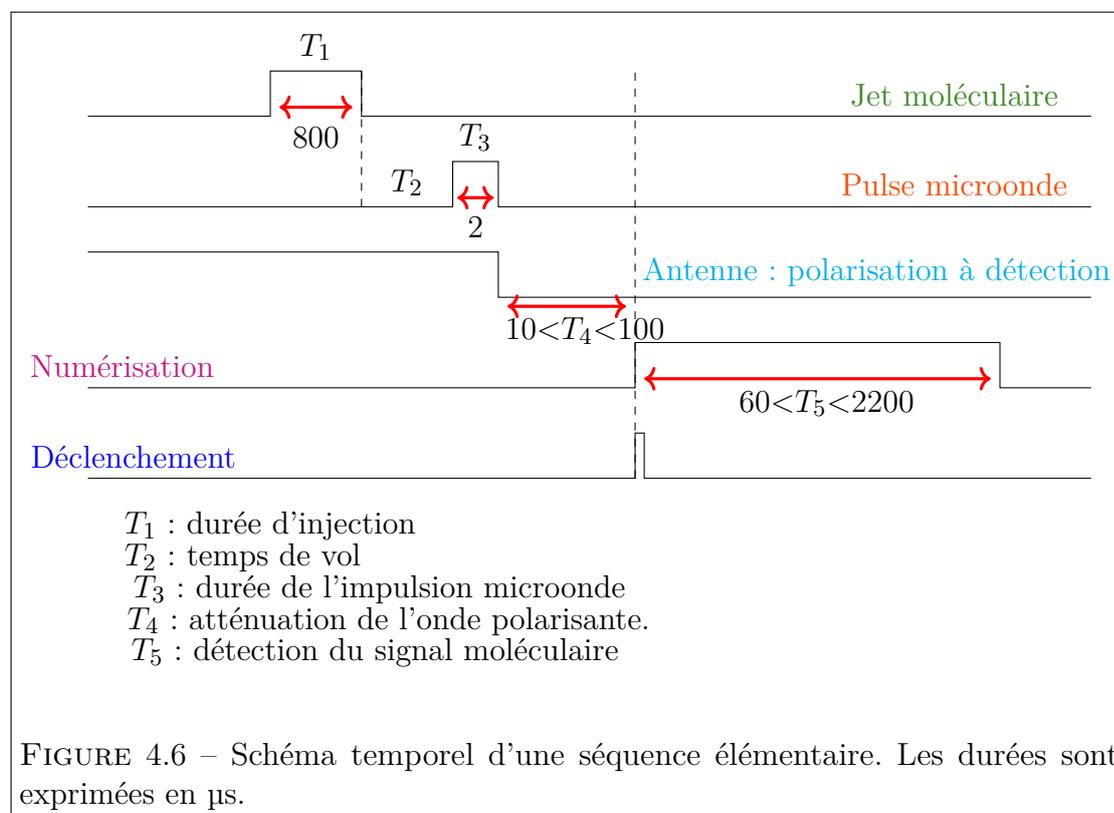
$$u = \frac{c \Delta\nu}{2 \nu_0} \quad (4.9)$$

avec $\Delta\nu = \nu_f - \nu_r$ la différence entre les deux fréquences. Elle varie selon le gaz porteur utilisé (He, Ar, Ne...). Dans le cas du néon, elle est de l'ordre de 900 m/s. La différence de fréquence entre les composantes Doppler varie linéairement avec la fréquence de la transition. À 2 GHz, elle vaut environ 10 kHz (composantes peu résolues). Les raies deviennent plus facilement mesurables à partir de 3 GHz.

4.6 Déroulement d'une séquence

Le déroulement d'une séquence injection - polarisation - détection s'effectue selon le chronogramme représenté figure 4.6. Les durées, toutes réglables, sont celles que nous avons utilisées. La séquence commence par l'accord d'une cavité Pérot-Fabry à la fréquence de travail, par déplacement d'un miroir. Puis, l'injection du mélange gazeux a lieu dans la cavité par un orifice ouvert pendant $T_1 = 800 \mu\text{s}$. Il faut ensuite attendre que le jet ait parcouru environ la moitié de la distance entre les deux miroirs de la cavité. C'est une durée que l'on appelle temps de vol, réglé à $T_2 = 450 \mu\text{s}$ dans le cas où le gaz porteur est le néon. Il n'est pas nécessaire d'adapter le temps de vol à chaque changement de position des miroirs, par contre une modification substantielle de cette durée ($\pm 100 \mu\text{s}$) dégrade fortement le rapport signal / bruit des raies. L'onde polarisante est alors émise pendant $T_3 = 2 \mu\text{s}$ en ayant pris soin de se placer dans les conditions où la polarisation des molécules sera maximale. Un nouveau délai T_4 , très variable celui-là (la cavité a un comportement très différent selon les fréquences), permet d'attendre que l'onde polarisante dans

la cavité soit fortement atténuée avant de pouvoir détecter et numériser l'onde réémise par les molécules pendant une durée T_5 .



4.7 Pilotage-Environnement Labview

Sur l'ordinateur, un programme de pilotage sous environnement graphique Labview (National Instrument) permet de contrôler l'ensemble des opérations du spectromètre. Il a été conçu par G. Sedes, qui a rédigé la notice dont sont extraites les informations qui suivent. L'interface est représentée figure 4.7.

Chaque commande nous permet de contrôler d'une façon manuelle tous les paramètres :

- **INJECTION DURATION** : permet de contrôler la durée d'ouverture de l'injecteur ;

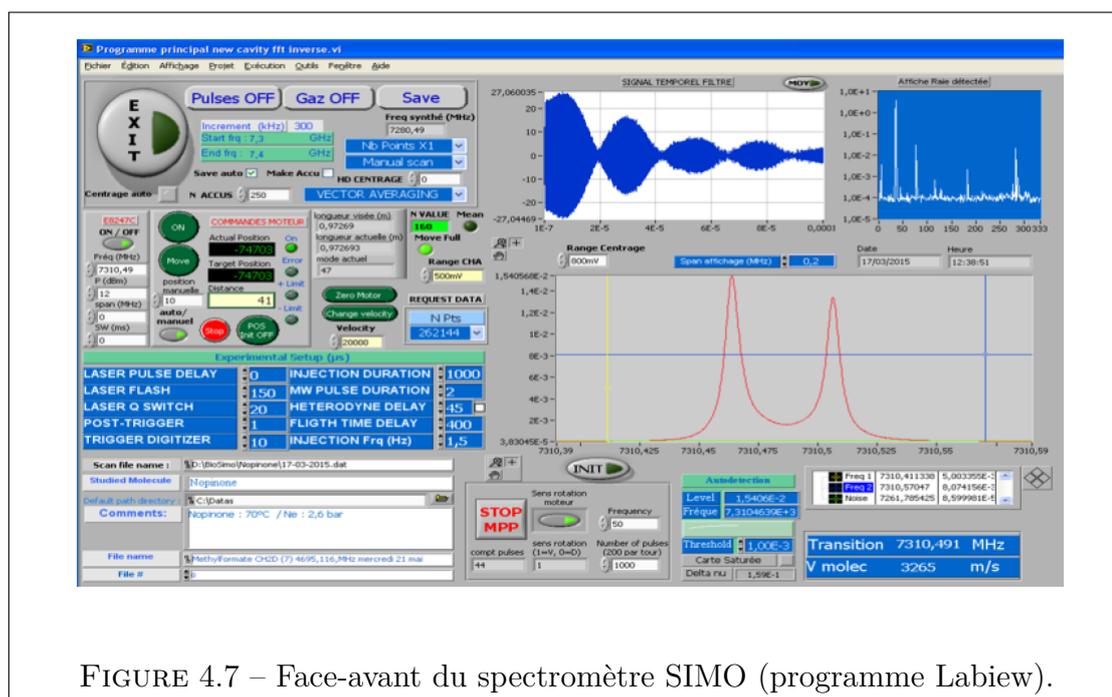


FIGURE 4.7 – Face-avant du spectromètre SIMO (programme Labview).

- **FLIGHT TIME DELAY** : c'est le temps de vol des molécules entre l'injection et l'impulsion microonde ;
- **MW PULSE DURATION** : contrôle la durée de l'impulsion microonde polarisante ;
- **HETERODYNE DELAY** : ce paramètre représente la durée d'atténuation de l'impulsion microonde et la commutation du signal vers la branche de détection ;
- **INJECTION Frq (Hz)** : la fréquence d'injection ;
- **N pts** : donne la possibilité de choisir le nombre de points numérisés.

Avec ce spectromètre, deux modes d'acquisition sont disponibles :

- Le mode basse résolution : il sert à balayer automatiquement une gamme de fréquences. Le pas en fréquence doit être inférieur à la largeur du mode de façon à ce qu'il y ait un recouvrement entre deux tronçons successifs. On utilise typiquement un pas de 200 kHz. Pour chaque partie, le logiciel enregistre l'intensité la plus importante au centre de la fenêtre. Le tracé des points enregistrés s'apparente à un spectre.

Pour le lancer, il faut d'abord régler les paramètres expérimentaux, précisé-

ment la durée des impulsions microondes, le nombre d'accumulations, le pas en fréquence et la fréquence de répétitions. Lors de ce mode, la précision des transitions mesurées est de l'ordre de quelques dizaines de kHz. En pratique, un premier spectre est enregistré à basse résolution.

- Le mode haute résolution : il sert à mesurer précisément à haute résolution une raie. Il faut d'abord accorder la cavité à la fréquence de travail, puis moyennner jusqu'à avoir un rapport signal/bruit satisfaisant (typiquement quelques dizaines à quelques centaines selon l'intensité des raies).

4.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le spectromètre microonde à transformée de Fourier couplé à un jet supersonique (SIMO) du laboratoire PhLAM et ses principes de fonctionnement, ainsi que le dispositif qui nous a permis d'obtenir le spectre des hydrates. Ce spectromètre a comme caractéristiques :

- une région spectrale couvrant la gamme 2 - 20 GHz ;
- une précision de mesure jusqu'à 0,5 kHz ;
- une sensibilité de l'ordre de $\alpha_{\min} = 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$;
- une largeur de raie valant 7 kHz.

Détermination de la structure du myrténal

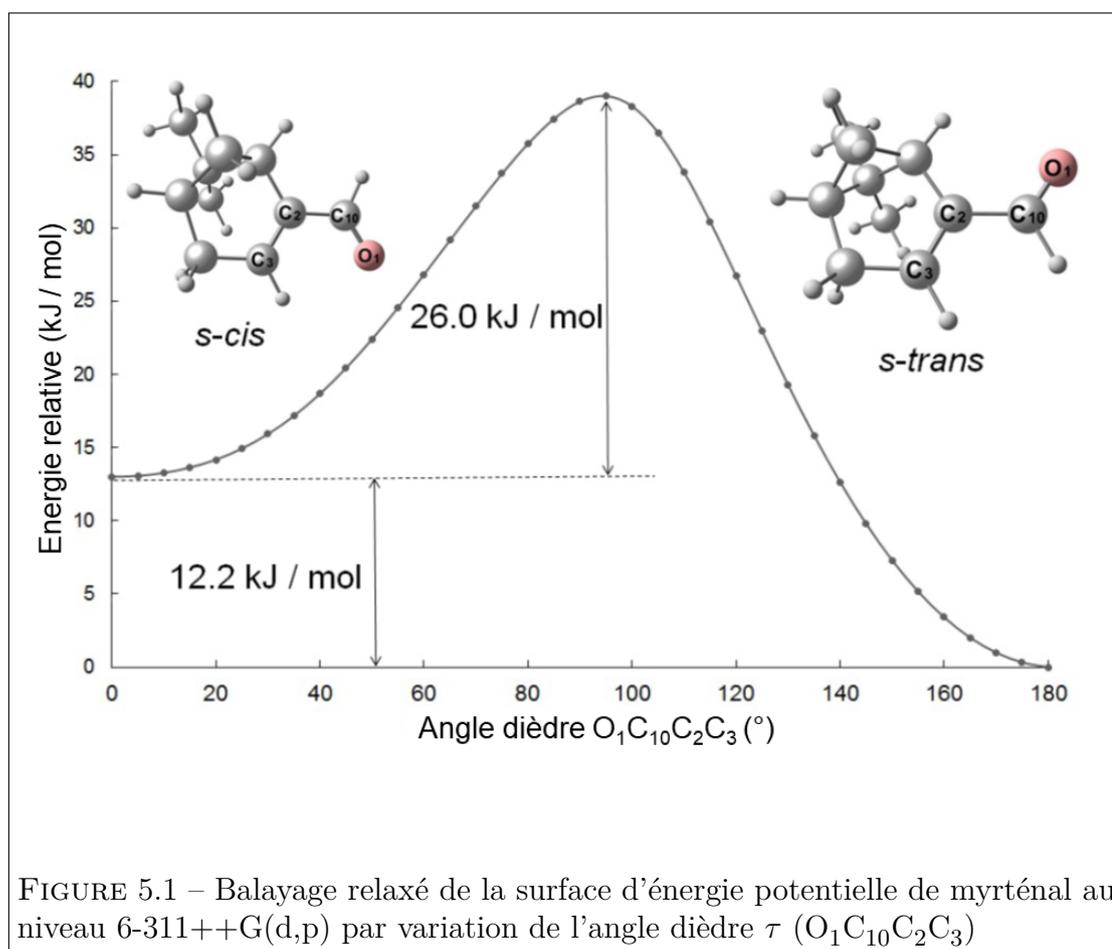
Notre projet vise à étudier le mécanisme de micro-hydratation de quatre molécules : le myrténal, le périllaldéhyde, la verbénone et la fenchone. L'analyse des spectres des molécules et de leurs isotopologues réduit la complexité de l'analyse des hydrates. Étant donné que les analyses des spectres du périllaldéhyde [34], de la verbénone [56] et de la fenchone [31] sont connus, il nous restait à analyser le spectre du myrténal qui fait l'objet de ce chapitre. Mon travail s'est concentré sur les expériences et les analyses de spectres. En particulier j'ai analysé le spectre de la molécule mère et ses isotopologues observés. L'ensemble des calculs de chimie quantique a été réalisé par P. Dréan, de même l'analyse structurale.

5.1 Calculs de chimie quantique

Le myrténal est une molécule qui existe sous deux conformations différant par l'orientation *s-cis* ou *s-trans* du groupement aldéhyde par rapport à la double liaison carbone-carbone endocyclique.

Un balayage relaxé par pas de 5° autour de la liaison $C_{10}-C_2$ (voir figure 5.1 pour la numérotation), c'est-à-dire en réoptimisant la structure à chaque étape, a été réalisé au niveau MP2/6-311++G(d,p) afin d'obtenir la différence d'énergie entre les deux conformères du myrténal et la barrière de rotation du groupement

aldéhyde. La courbe d'énergie potentielle calculée est représentée figure 5.1. Elle



montre que le conformère *s-trans* est plus élevé en énergie que le conformère *s-cis* de 12 kJ/mol (y compris la correction ZPE). La barrière d'isomérisation entre les deux conformères est de l'ordre de 26 kJ/mol. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs calculées précédemment pour le trans-cinnamaldéhyde [144] (la différence d'énergie vaut 9 kJ/mol, et la barrière d'isomérisation 33 kJ/mol). Cette grande différence d'énergie devrait empêcher le conformère *s-cis* d'être observé dans le jet supersonique. Dans la suite, la conformation du myrténal n'est plus spécifiée puisque seuls les signaux associés au conformère *s-trans* ont été observés. Nous avons également calculé la barrière de rotation interne des deux groupes méthyle en effectuant un balayage non relaxé (rotation autour des liaisons C_6-C_8 et C_6-C_9 , figure 5.2) au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Les barrières internes de rotation

des groupes méthyle de l'ordre de 1077 cm^{-1} autour de la liaison $\text{C}_6\text{--C}_8$ et de 1053 cm^{-1} autour de la liaison $\text{C}_6\text{--C}_9$, devraient empêcher l'observation de la structure de torsion due à l'effet tunnel de rotation interne des méthyles. Les

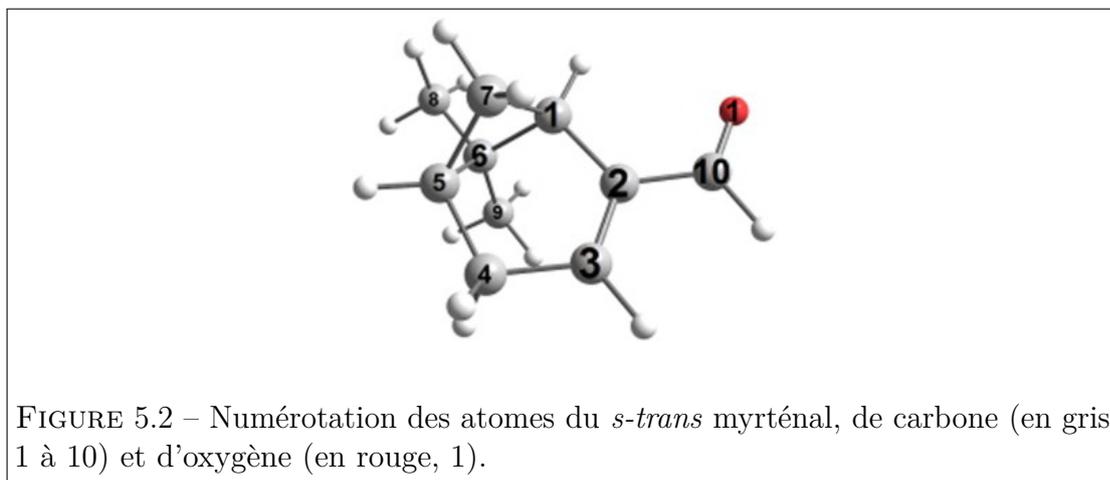


FIGURE 5.2 – Numérotation des atomes du *s-trans* myrténal, de carbone (en gris, 1 à 10) et d'oxygène (en rouge, 1).

optimisations de structure, les calculs des composantes du moment dipolaire le long des trois axes d'inertie et les constantes de distorsion centrifuge quartiques du myrténal ont été réalisés en utilisant différentes méthodes et bases de chimie quantique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.1 page 79. Le myrténal est un rotateur asymétrique de type prolate avec une valeur du paramètre d'asymétrie de Ray $\kappa = -0,7$. Les composantes du moment dipolaire du myrténal le long de l'axe d'inertie a et b sont presque égales, respectivement 2,5 D et 2,4 D, alors que la valeur de la composante selon l'axe c est beaucoup plus faible, proche de 0,5 D. Le spectre de rotation du myrténal devrait alors être composé de raies intenses de type a et b , avec des raies de type c beaucoup plus faibles.

5.2 Conditions expérimentales

Le myrténal ((1R)-(-)-myrténal, 98%) a été commandé chez Sigma-Aldrich et a été utilisé sans autre purification. Les spectres de rotation ont été enregistrés en utilisant le spectromètre microondes à transformée de Fourier à jet supersonique décrit dans la chapitre 3. Le myrténal a été placé dans le réservoir de l'injecteur (figuré 4.3 page 63) et chauffé à 353 K. Afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur

bruit pour les raies les moins intenses, il a été chauffé jusqu'à 363 K. Le néon a été utilisé comme gaz porteur à une pression de 4 bar. La plupart des transitions des isotopologues ^{13}C et ^{18}O ont été numérisées sur 32768 points, et celles de l'espèce parente ont été numérisées sur 65536 à 262144 points.

5.3 Résultats expérimentaux

Nous avons d'abord cherché les raies intenses du type ${}^{\text{type}}\Delta J_{\Delta K_a, \Delta K_c} = {}^a\text{R}_{0,1}$ du myrténal par balayage à partir de 8500 MHz vers les fréquences plus élevées par pas de 250 kHz (une partie du spectre est montrée figure 5.3). Deux raies très intenses ont été trouvées à 8626,7 et 8741,1 MHz. Elles ont été attribuées aux deux transitions $5_{05} \leftarrow 4_{04}$ et $5_{15} \leftarrow 4_{14}$ du myrténal.

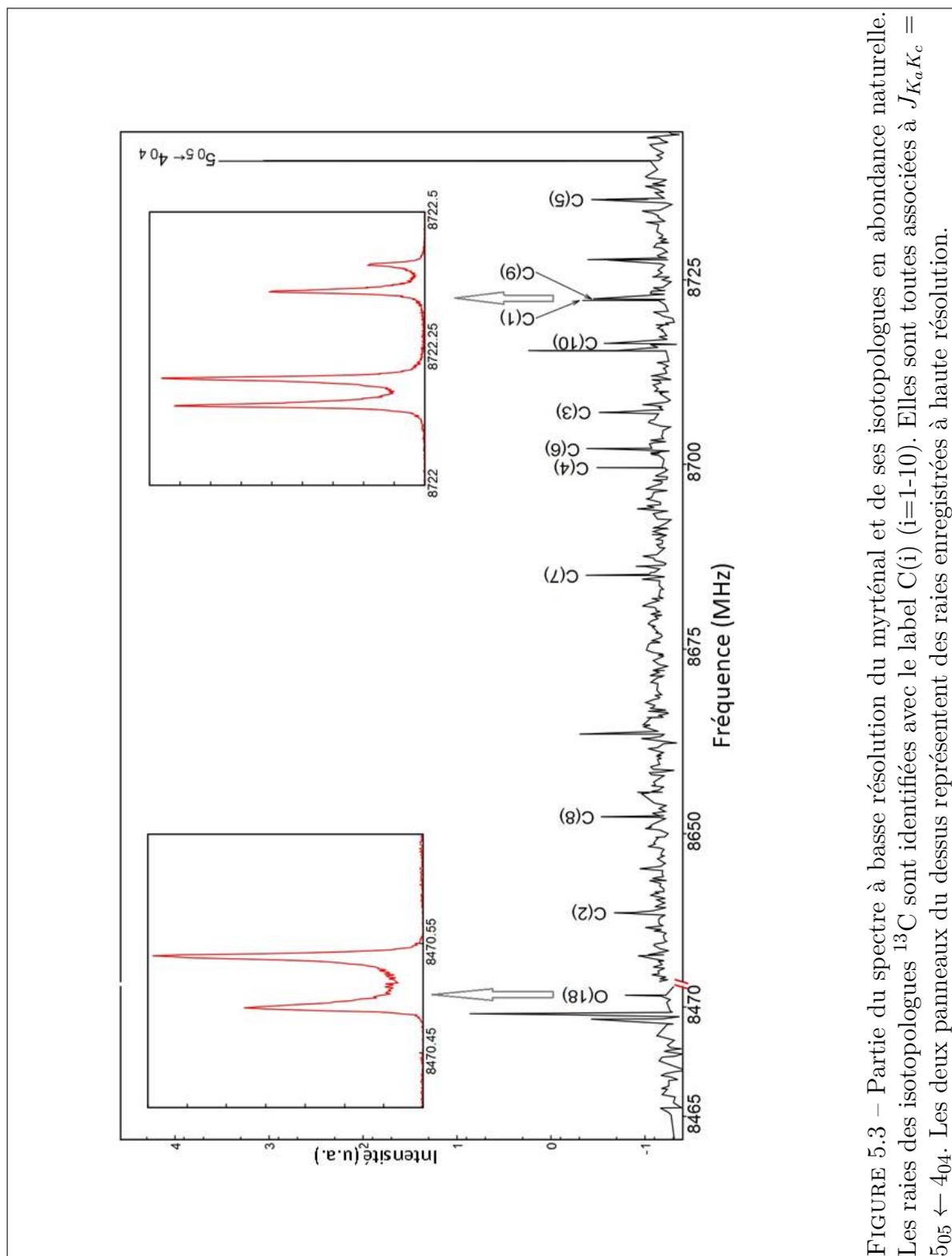


FIGURE 5.3 – Partie du spectre à basse résolution du myrténal et de ses isotopologues en abondance naturelle. Les raies des isotopologues ^{13}C sont identifiées avec le label C(i) (i=1-10). Elles sont toutes associées à $J_{K_a K_c} = 505 \leftarrow 404$. Les deux panneaux du dessus représentent des raies enregistrées à haute résolution.

En reportant l'écart (c'est-à-dire la différence entre les fréquences prédites et mesurées) sur la transition $5_{14} \leftarrow 4_{13}$, nous avons trouvé la raie correspondante à la fréquence attendue. En utilisant la méthode « bootstrap » (les mesures permettent d'améliorer la précision sur les constantes, et d'avoir des précisions sur la position des raies de plus en plus fiables), nous avons ensuite mesuré d'autres raies de type ${}^aR_{0,1}$. Une fois que les constantes de rotation et certaines constantes de distorsion centrifuge quartiques étaient connues avec suffisamment de précision, c'est-à-dire lorsque les raies ${}^aR_{0,1}$ pouvaient être prédites à 10 kHz près, nous avons commencé à rechercher des raies de type b . Comme ces raies étaient aussi très intenses, il n'y a pas eu de difficultés pour les identifier. Enfin, nous avons également mesuré quelques transitions de type c , conduisant à un ensemble de 149 raies (54 ${}^aR_{0,1}$, 24 ${}^bR_{-1,1}$, 1 ${}^bR_{-1,3}$, 9 ${}^bR_{1,-1}$, 17 ${}^bR_{-1,-1}$, 23 ${}^bQ_{1,-1}$, 16 ${}^cR_{1,0}$, 4 ${}^cR_{-1,2}$ et 1 ${}^cQ_{1,0}$).

Paramètres	valeurs exp.	B3LYP ^a	M06-2X ^a	MP2 ^a	MP2 ^b	MP2 ^c
A / MHz	1666,269 706(55)	1662,83	1676,77	1668,42	1668,16	1681,34
B / MHz	962,344 291(40)	953,50	964,67	963,39	971,33	970,06
C / MHz	836,903 508(43)	830,32	839,79	836,99	844,44	843,66
Δ_J / kHz	0,064 162(233)	0,0610	0,0647	0,0688	0,0685	0,0684
Δ_{JK} / kHz	-0,014 68(120)	-0,0481	-0,0425	-0,0448	-0,0483	-0,0473
Δ_K / kHz	0,110 38(230)	0,1549	0,1517	0,1512	0,1540	0,1551
δ_J / kHz	0,017 594(145)	0,0168	0,0182	0,0197	0,0192	0,0192
δ_K / kHz	-0,0846(39)	-0,0960	-0,1129	-0,1150	-0,1093	-0,1112
$ \mu_a $ / D	-	2,78	2,58	2,47	2,53	2,56
$ \mu_b $ / D	-	2,71	2,63	2,39	2,43	2,44
$ \mu_c $ / D	-	0,59	0,59	0,53	0,53	0,52
N_{raies}	149	-	-	-	-	-
σ_{fit} / kHz	0,77	-	-	-	-	-

Bases utilisées : ^a 6-311++G(d,p) ; ^b 6-311++G(3df,2pd) ; ^c aug-cc-PVTZ.

TABLEAU 5.1 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge quartique expérimentales (état fondamental) et calculées (position d'équilibre) du myrténal.

Les trois constantes de rotation à l'équilibre A_e , B_e et C_e calculées au niveau MP2/6-311++G(d,p) sont extrêmement proches des constantes effectives A_0 , B_0 , et C_0 , avec des écarts respectifs (en %) de -0.13 , -0.11 et -0.01 . En raison de la gamme limitée de valeurs de J , K_a et K_c accessibles dans le domaine microonde, les constantes de distorsion centrifuge comportent des incertitudes importantes, en particulier δ_K , qui n'est pas bien déterminée. Les valeurs calculées sont en accord avec les constantes expérimentales, à l'exception de Δ_{JK} , bien que son signe et son ordre de grandeur soient cohérents.

Les raies des dix espèces isotopiques mono-substituées ^{13}C du myrténal ont pu être parfaitement observées dans le premier balayage que nous avons fait (figure ??), décalées vers les basses fréquences par rapport aux transitions correspondantes de l'espèce parente. Dans la procédure d'ajustement, nous avons déterminé les trois constantes de rotation de chaque espèce avec les valeurs des constantes centrifuges quartiques fixées aux valeurs de l'espèce parente. Les constantes sont regroupées dans le tableau 5.2.

L'attribution des jeux de constantes de rotation aux différents atomes de carbone de myrténal a été faite par comparaison avec les constantes mises à l'échelle calculées en utilisant le programme CORSCL faisant partie de la suite de programmes PROSPE écrits par Kisiel [145, 146].

Des raies provenant de l'espèce isotopique ^{18}O ont également été trouvées, mais en raison de leurs faibles intensités, seules les transitions $K_a = 0$ et $K_a = 1$ des raies de type ${}^a\text{R}_{0,1}$ ont pu être mesurées.

Nous avons essayé de trouver des raies du conformère *s-cis* du myrténal, mais sans succès, ce qui était attendu selon les calculs.

5.4 La structure du myrténal

À partir des données expérimentales disponibles, les douze ensembles de constantes de rotation (espèce parente, dix ^{13}C et un ^{18}O), il est possible de calculer une structure r_s et une structure r_0 du squelette carboné et oxygéné à l'aide de calculs de chimie quantique. Les coordonnées de substitution de tous les atomes sont calculées en utilisant les équations de Kraitchman [147] implémentées dans le programme KRA [145] écrit par Kisiel. Leurs signes sont attribués par comparaison avec les

	$^{13}\text{C}_1$	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$
A / MHz	1662,368 70(215)	1665,612 24(167)	1652,081 53(158)
B / MHz	961,660 562(73)	960,128 930(62)	961,089 478(62)
C / MHz	836,507 377(63)	835,062 895(56)	832,853 861(56)
N_{raies}	38	48	49
σ_{fit} / kHz	1,07	1,01	0,94
	$^{13}\text{C}_4$	$^{13}\text{C}_5$	$^{13}\text{C}_6$
A / MHz	1645,550 34(169)	1661,925 40(145)	1664,201 73(182)
B / MHz	961,173 030(63)	957,821 789(63)	959,607 943(65)
C / MHz	830,985 961(56)	832,819 418(53)	834,465 520(57)
N_{raies}	44	45	39
σ_{fit} /kHz	0,92	1,11	1,35
	$^{13}\text{C}_7$	$^{13}\text{C}_8$	$^{13}\text{C}_9$
A / MHz	1651,145 24(189)	1651,405 85(160)	1647,052 95(170)
B / MHz	956,593 047(62)	953,531 906(61)	954,650 359(62)
C / MHz	836,057 017(56)	826,628 971(55)	834,693 077(56)
N_{raies}	52	43	46
σ_{fit} / kHz	1,41	0,70	1,14
	$^{13}\text{C}_{10}$	^{18}O	
A / MHz	1666,114 50(174)	1652,999 73(206)	
B / MHz	950,874 880(63)	931,239 629(113)	
C / MHz	828,252 578(57)	810,205 893(68)	
N_{raies}	42	23	
σ_{fit} / kHz	1,23	1,46	

^a Les constantes de distorsion centrifuge quartique ont été fixées aux valeurs de l'espèce mère (tableau 5.1).

TABLEAU 5.2 – Constantes de rotation des dix espèces isotopiques ^{13}C et ^{18}O monosubstituées du myrténal ^a.

Atom	a	b	c
C ₁	0,16 · i	0,558 19(269)	-0,634 40(237)
C ₂	-1,102 21(136)	-0,347 22(433)	0,015(103)
C ₃	-0,710 19(211)	-1,560 71(96)	0,428 33(351)
C ₄	0,743 55(202)	-1,938 47(77)	0,288 98(520)
C ₅	1,524 42(99)	-0,803 01(187)	-0,398 18(377)
C ₆	1,202 02(125)	0,569 89(264)	0,236 07(636)
C ₇	0,701 60(214)	-0,335 91(447)	-1,636 84(92)
C ₈	2,184 35(69)	1,660 51(90)	-0,202 20(743)
C ₉	1,065 89(141)	0,662 32(227)	1,768 03(85)
C ₁₀	-2,515 36(60)	0,024(62)	0,168 39(892)
O ₁	-2,958 46(51)	1,143 01(131)	-0,1459(103)

TABLEAU 5.3 – Coordonnées de substitution (en Å) des dix atomes ¹³C et ¹⁸O du myrténal selon les axes principaux d’inertie a , b et c .

structures *ab initio* ou DFT. Les incertitudes sur les coordonnées sont calculées selon l’approximation de Costain [81], c’est-à-dire $\delta z = 0.0015/|z|$, en admettant la possibilité qu’elles puissent être sous-estimées. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.3. Presque toutes les coordonnées sont déterminées à l’exception des trois coordonnées suivantes. Les incertitudes sur les coordonnées de C₁₀ le long de l’axe b et de C₂ le long de l’axe c sont plus élevées que les coordonnées elles-mêmes. La coordonnée de C₁ selon l’axe a a été renvoyée comme un nombre imaginaire par le calcul. Tous les paramètres structuraux r_s impliquant ces trois atomes de carbone ne devraient pas être considérés. Une structure r_s du squelette des atomes lourds du myrténal a été calculée en utilisant le programme EVAL écrit par Kisiel [145]. Les paramètres structuraux calculés en utilisant les coordonnées du tableau 5.3 sont rassemblés dans le tableau 5.4. Une structure r_0 peut également être déterminée à l’aide de paramètres additionnels issus des calculs de chimie quantique. Un total de 59 paramètres structuraux est nécessaire pour définir la molécule de myrténal, alors que seulement 36 moments d’inertie expérimentaux sont disponibles. Afin de réduire le nombre de paramètres à ajuster, nous avons fixé toutes les valeurs des longueurs de liaison, angles de liaison et angles dièdres impliquant les atomes d’hydrogène aux valeurs obtenues par calculs de chimie quantique, laissant 27 paramètres à déterminer. Pour que l’ajustement converge, une contrainte supplémentaire a été

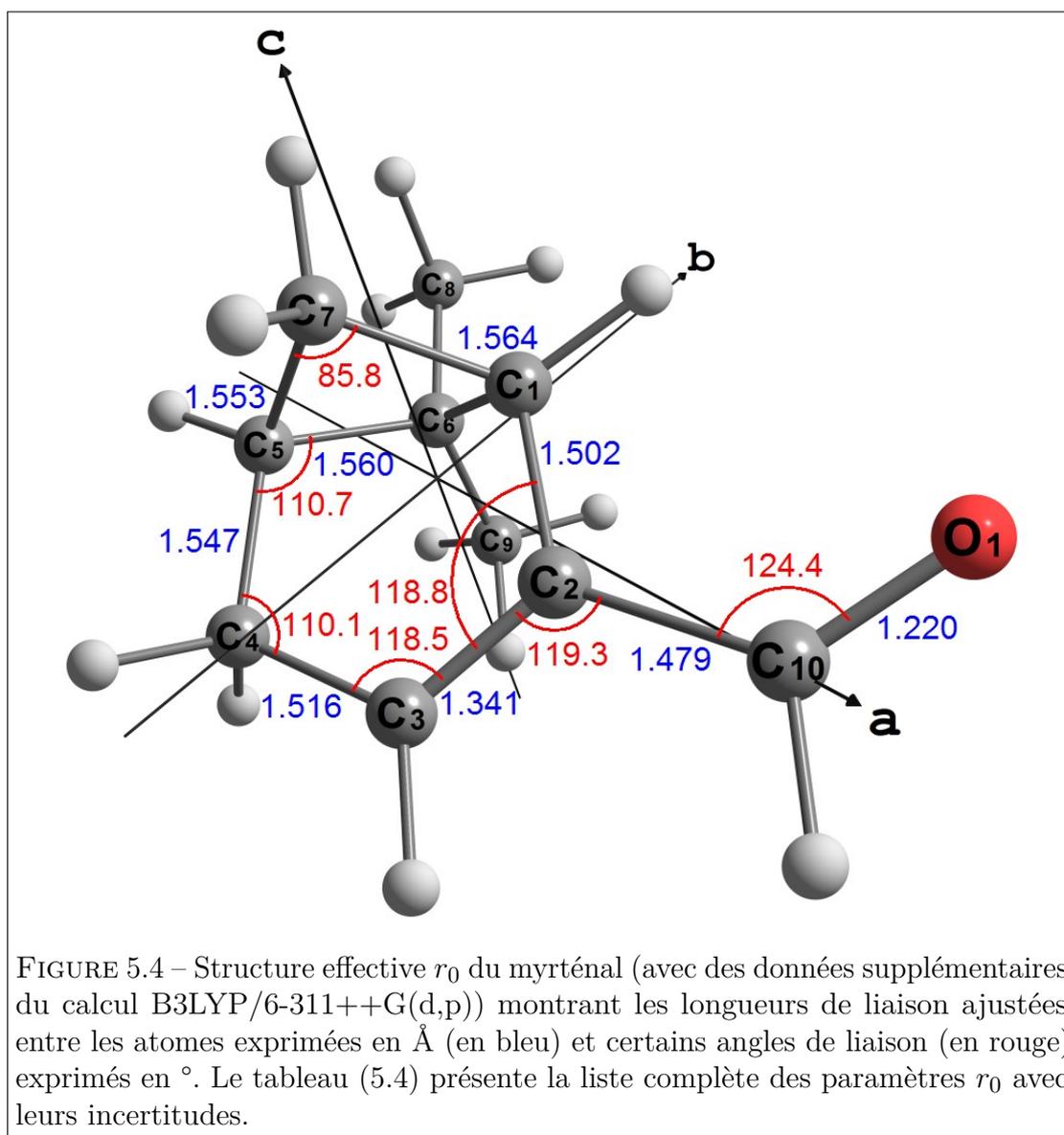
imposée. En particulier, nous avons fixé la valeur de l'angle dièdre $\tau(C_1C_2C_3C_4)$ à sa valeur calculée. Nous avons effectué plusieurs ajustements en utilisant les données des calculs B3LYP, M06-2X ou MP2 avec la base 6-311++G(d,p). Il s'est avéré que l'écart-type le plus faible a été obtenu en utilisant les données B3LYP, mais les écarts-types en utilisant les données M06-2X ou MP2 donnent des résultats très voisins. Les paramètres de la structure r_0 sont rassemblés dans le tableau (5.4). La structure r_0 du myrténal est représentée figure 5.4, avec la numérotation des atomes. La plupart des paramètres r_s , r_0 calculés sont en bon accord exceptées les longueurs de liaison $r(C_5C_6)$ et, dans une moindre mesure $r(C_6C_9)$. La longueur de la liaison $r_s(C_5C_6)$ est sous-estimée, tandis que la longueur de la liaison $r_s(C_6C_9)$ est surestimée. Ainsi la précision des coordonnées de l'atome C_6 impliqué dans les deux longueurs de liaison est peut-être sous-estimée.

Les paramètres structuraux du motif $-C=C-C=O$ du myrténal peuvent être comparés à ceux de la *trans*-acroléine et du *s-trans-trans* cinnamaldéhyde (tableau 5.5). Les longueurs de liaison $r(C=O)$ et $r(C=C)$ du myrténal sont en accord avec les valeurs correspondantes de l'acroléine et du cinnamaldéhyde. La liaison $C-C$ est nettement plus courte qu'une liaison simple $C-C$ typique, ce qui est dû à la conjugaison des doubles liaisons $C=C$ et $C=O$. Les liaisons $r(C_3C_4)$ et $r(C_1C_2)$ sont également légèrement plus courtes que les liaisons simples $C-C$ typiques. Cela peut être dû à des contraintes stériques dans le cycle.

En raison des deux doubles liaisons conjuguées $C=C$ et $C=O$, on s'attend à ce que les atomes O_1 , C_{10} , C_1 , C_2 , C_3 et C_4 se trouvent dans un même plan. En effet, les trois angles dièdres $\tau(C_2C_3C_4C_5)$, $\tau(C_4C_3C_2C_{10})$ et $\tau(C_3C_2C_{10}O_1)$ sont proches de $\pm 180^\circ$ ou 0° . La valeur $\tau(C_6C_5C_4C_3)$ indique que l'atome C_5 se trouve également dans ce plan. La comparaison avec d'autres structures de bicyclo[3.1.1]hept-2-ène aurait été utile mais les données ne sont pas disponibles.

5.5 Conclusion

Le spectre de rotation du myrténal a été observé dans la région microonde. Il a été analysé à l'aide de calculs DFT et *ab initio*. Les constantes de rotation et de distorsion centrifuge quartique ont été obtenues en ajustant les données à un Hamiltonien de Watson de réduction A dans la représentation I^r . Il y a un bon accord



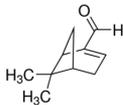
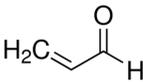
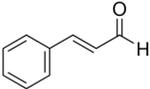
entre les constantes calculées et expérimentales. La méthode MP2/6-311++G(d, p) fournit des constantes d'équilibre de rotation extrêmement proches des constantes effectives. Cette méthode devrait être recommandée pour l'optimisation structurale de ces molécules car elle donne des constantes fiables à un coût de calcul raisonnable. Les spectres de tous les isotopologues du myrténal ($^{10} \text{ }^{13}\text{C}$, ^{18}O) ont été observés en abondance naturelle. Les douze ensembles de constantes de rotation nous ont permis de calculer une structure de substitution r_s et une structure r_0 en utilisant

des paramètres structuraux issus des calculs de chimie quantique. Les structures des aldéhydes conjugués étant plutôt rares, ce travail fournit des données utiles pour de telles molécules. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans le *Journal of Molecular Spectroscopy*. L'article est joint en annexe.

Paramètre ^a	r_s	r_0^b	r_0^c	B3LYP ^d	MP2 ^d
$r(C_1C_2)$	-	1,502(16)	1,508(16)	1,512	1,504
$r(C_2C_3)$	-	1,341(16)	1,338(16)	1,346	1,356
$r(C_3C_4)$	1,508(3)	1,516(9)	1,514(9)	1,507	1,507
$r(C_4C_5)$	1,540(3)	1,547(11)	1,548(11)	1,541	1,536
$r(C_5C_6)$	1,546(4)	1,560(11)	1,563(11)	1,575	1,565
$r(C_5C_7)$	1,559(4)	1,553(12)	1,555(10)	1,556	1,553
$r(C_6C_8)$	1,532(4)	1,534(11)	1,535(12)	1,536	1,530
$r(C_6C_9)$	1,541(6)	1,531(19)	1,530(20)	1,529	1,523
$r(C_2C_{10})$	-	1,479(9)	1,480(9)	1,469	1,473
$r(O_1C_{10})$	-	1,220(13)	1,220(13)	1,214	1,222
$\angle(C_1C_2C_3)$	-	118,81(61)	118,74(63)	117,75	117,82
$\angle(C_2C_3C_4)$	-	118,49(38)	118,59(39)	119,36	119,15
$\angle(C_3C_4C_5)$	110,20(15)	110,09(36)	110,08(37)	110,33	110,04
$\angle(C_4C_5C_6)$	111,46(27)	110,73(71)	110,60(76)	111,18	111,09
$\angle(C_4C_5C_7)$	107,93(21)	108,12(61)	108,16(62)	108,50	108,68
$\angle(C_1C_7C_5)^f$	-	85,79(48)	85,77(49)	86,21	86,25
$\angle(C_2C_1C_7)^f$	-	105,43(79)	105,41(79)	106,32	106,20
$\angle(C_5C_6C_8)$	112,40(31)	111,77(98)	111,67(68)	112,73	111,83
$\angle(C_5C_6C_9)$	118,65(31)	119,2(10)	119,3(10)	119,21	118,904
$\angle(C_3C_2C_{10})$	-	119,3(11)	119,6(11)	120,19	120,06
$\angle(O_1C_{10}C_2)$	-	124,4(13)	124,5(13)	125,01	124,41
$\tau(C_1C_2C_3C_4)$	-	1,86 ^e	2,26 ^e	1,86	2,26
$\tau(C_2C_3C_4C_5)$	-	-2,6(10)	-2,9(10)	-2,13	-2,43
$\tau(C_3C_4C_5C_6)$	47,73(41)	48,9(12)	49,0(12)	48,75	48,76
$\tau(C_3C_4C_5C_7)$	-46,32(38)	-45,7(11)	-45,6(11)	-45,79	-45,79
$\tau(C_4C_5C_6C_8)$	167,01(37)	167,1(11)	167,1(11)	167,78	167,21
$\tau(C_4C_5C_6C_9)$	40,64(26)	39,95(67)	39,84(70)	40,17	39,47
$\tau(C_4C_3C_2C_{10})$	-	-177,3(19)	-177,4(19)	-178,47	-177,65
$\tau(C_3C_2C_{10}O_1)$	-	178,3(18)	178,7(18)	178,63	177,63
$\sigma_{\text{fit}}/\text{u}\text{\AA}^2$	-	0,012	0,015	-	-

^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 5.4. Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b B3LYP/6-311++G(d,p) , ^c MP2. ^d base 6-311++G(d,p). ^e Paramètres fixés à la valeur du calcul DFT ou *ab initio* correspondant. ^f Paramètres non ajustés, calculés à partir des coordonnées cartésiennes r_0 .

TABLEAU 5.4 – Structures de substitution, effective et calculées du myrténal. Les longueurs de liaisons sont données en Å, les angles de liaison en ° et les angles dièdres en °.

Paramètres	r_0 myrténal ^a	r_0 <i>trans</i> -acroléine ^b	r_m <i>s-trans-trans</i> cinnamaldéhyde ^c
			
$r(\text{O}=\text{C}) / \text{Å}$	1,220(13)	1,214(4)	
$r(\text{C}-\text{C}) / \text{Å}$	1,479(9)	1,468(4)	1,456(34)
$r(\text{C}=\text{C}) / \text{Å}$	1,341(16)	1,340(4)	1,341(65)
$\angle(\text{OCC}) / ^\circ$	124,4(13)	124,0(6)	
$\angle(\text{CCC}) / ^\circ$	119,3(11)	120,4(5)	121,3(59)

^a ce travail ; ^b Réf. ([148]) ; ^c Réf. ([144])

TABLEAU 5.5 – Comparaison des paramètres structuraux du motif C=C–C=O du myrténal avec le même motif dans la *trans*-acroléine et le *s-trans-trans* cinnamaldéhyde.

**Études des complexes hydratés avec
des molécules monooxygénées**

Méthodologie d'études des complexes hydratés

Nous présentons notre méthodologie d'études de la microhydratation des quatre molécules carbonylées suivantes : le myrténal, le périllaldehyde, la verbénone et la fenchone.

Le point de départ consiste à optimiser la structure des complexes par calculs de chimie quantique. Nous avons construit les hydrates par intuition chimique, et non en essayant de construire le paysage conformationnel qui aurait permis de déterminer de manière exhaustive tous les minima locaux et le minimum global. Il est donc possible que d'autres conformères que ceux que nous présentons existent. Néanmoins, en écartant sensiblement les molécules d'eau de leurs positions optimisées, nous avons vérifié que l'optimisation convergeait à nouveau vers les mêmes structures.

La construction des hydrates s'est faite de la façon suivante. L'oxygène du groupement carbonyle est le site d'hydratation privilégié. La première molécule d'eau s'y lie par liaison hydrogène, d'un côté ou de l'autre de l'axe défini par la liaison $-C=O$. Pour un monohydrate, le choix des conformations est restreint, il est peu probable qu'il existe d'autres structures que celles que nous avons optimisées. Concernant les dihydrates, nous avons veillé à préserver la structure en T du dimère de l'eau, ce qui limite également le nombre de conformères possibles. Enfin, pour les trihydrates, de nombreuses conformations sont possibles, la chaîne constituée de 3 molécules d'eau pouvant se déformer facilement. Nous montrerons lors de la présentation des résultats que l'orientation des molécules d'eau donnée par les calculs (position des atomes d'hydrogène) n'est pas toujours correcte.

Les structures des édifices supposés ont été optimisées aux niveaux B3LYP-D3BJ/ def2-TZVP et MP2/6-311++G(d,p) (sauf indication contraire), puis un calcul de fréquences a permis de s'assurer qu'il n'y en ait pas d'imaginaires.

Expérimentalement, nous avons recherché les signatures spectrales des monohydrates, puis celles des dihydrates et enfin celles des trihydrates, en commençant dans chaque cas par le conformère le plus bas en énergie. Toutes les espèces présentent un spectre de type a que nous avons recherché en balayant autour des fréquences prédites des raies $K_a=0$ et $K_a=1$ ($J_{0(J)} \leftarrow (J-1)_{0(J-1)}$ et $J_{1(J)} \leftarrow (J-1)_{1(J-1)}$) pour une valeur donnée de J , si possible celle pour laquelle les raies sont les plus

intenses.

En règle générale, les raies se situaient à ± 200 MHz des fréquences prédites. Par contre, l'écart entre les 2 raies doit être respecté (à ± 1 MHz), c'est ce qui nous a permis de proposer une première identification, avec des critères supplémentaires tels que l'intensité des 2 raies, le fait qu'elles se comportent de la même façon vis à vis de la puissance de l'impulsion micro-onde. La confirmation de l'identification a été faite en recherchant les raies correspondant aux valeurs $(J - 1)$ et $(J + 1)$ à partir du décalage en fréquence constaté pour la valeur J . Un premier ajustement de quelques raies permet de « fixer » les constantes de rotation et de calculer de nouvelles prévisions (méthode *bootstrap*). Lorsque les raies de type *a* sont bien prédites (à quelques kHz près), il devient possible de rechercher des raies de type *b* et/ou *c*.

Dans certains cas, la grande différence des constantes de rotation entre conformères permet d'attribuer sans ambiguïté un jeu de constantes à une structure donnée. Dans d'autres cas, les constantes de rotation sont trop proches les unes des autres pour qu'on soit absolument certain de la structure des conformères présents dans le jet. Aussi avons-nous utilisé de l'eau marquée à l'oxygène 18 (Aldrich, enrichie à 97%) afin de déterminer la position des atomes d'oxygène des molécules d'eau autour du substrat. Pour un monohydrate, il n'y a qu'une substitution possible. Pour un dihydrate, il y en a 3 : l'atome d'oxygène 18 se substitue à l'un des atomes d'oxygène 16, ou aux deux (tableau 5.6). Pour un trihydrate, il y a sept possibilités (simple, double ou triple substitution) (tableau 5.7).

Les constantes de rotation des hydrates marqués à l'oxygène 18 ont été obtenues par mises à l'échelle. On considère une structure optimisée fournissant les constantes de rotation de l'espèce normale. On calcule à nouveau les constantes après modification de la masse d'un ou plusieurs atomes d'oxygène. Les écarts relatifs constatés entre calculs et expérience pour l'espèce normale sont reportés sur les espèces substituées.

Ces opérations peuvent être réalisées à l'aide du programme CORSCL de Kisiel. Il ne prend pas en charge les triples substitutions. Les constantes de rotation des trihydrates triplement substitués ont été calculées avec Gaussian en notant à côté des atomes d'oxygène (**Iso=18**) (sans refaire une optimisation de structure) et en effectuant la mise à l'échelle « à la main ».

En règle générale, les raies des espèces marquées ont été observées à quelques MHz des fréquences prédites.

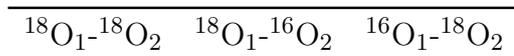


TABLEAU 5.6 – Les différentes substitutions isotopiques possibles dans le cas d'un dihydrate en utilisant l'eau marquée à l'oxygène 18.

Monosubstitution	${}^{18}\text{O}_1\text{-}^{16}\text{O}_2\text{-}^{16}\text{O}_3$	${}^{16}\text{O}_1\text{-}^{18}\text{O}_2\text{-}^{16}\text{O}_3$	${}^{16}\text{O}_1\text{-}^{16}\text{O}_2\text{-}^{18}\text{O}_3$
Double substitution	${}^{18}\text{O}_1\text{-}^{18}\text{O}_2\text{-}^{16}\text{O}_3$	${}^{18}\text{O}_1\text{-}^{16}\text{O}_2\text{-}^{18}\text{O}_3$	${}^{16}\text{O}_1\text{-}^{18}\text{O}_2\text{-}^{18}\text{O}_3$
Triple substitution	${}^{18}\text{O}_1\text{-}^{18}\text{O}_2\text{-}^{18}\text{O}_3$		

TABLEAU 5.7 – Les différentes substitutions isotopiques possibles dans le cas d'un trihydrate en utilisant l'eau marquée à l'oxygène 18.

Les raies des monohydrates marqués apparaissent dès que H_2^{18}O est introduite dans la ligne d'injection. Concernant les di- et trihydrates, des espèces partiellement et totalement substituées coexistent. L'eau normale adsorbée sur les parois intérieures des tubes en téflon ou sur celles du réservoir et présente dans les échantillons des monoterpénoïdes empêchent l'observation des raies des espèces totalement substituées. Puis, l'eau normale disparaît progressivement et après quelques heures (voire un à deux jours) de manipulation, il devient possible de voir leurs raies. Concernant les trihydrates, le basculement peut être assez brutal. En l'espace de quelques minutes, l'observation des espèces monosubstituées n'est plus possible et celles des espèces disubstituées le devient. Les jeux de constantes nous ont permis de calculer les coordonnées de substitution des atomes d'oxygène de l'eau, ainsi qu'une structure r_0 de la disposition des molécules d'eau.

Ma contribution a été essentiellement expérimentale. J'ai identifié tous les spectres présentés dans les chapitres 6 à 9 (sauf indication contraire, en particulier pour les trihydrates de la fenchone). J'ai réalisé une partie des calculs de chimie quantique. Les déterminations de structure ont été faites par mon co-encadrant.

Hydrates du myrténal

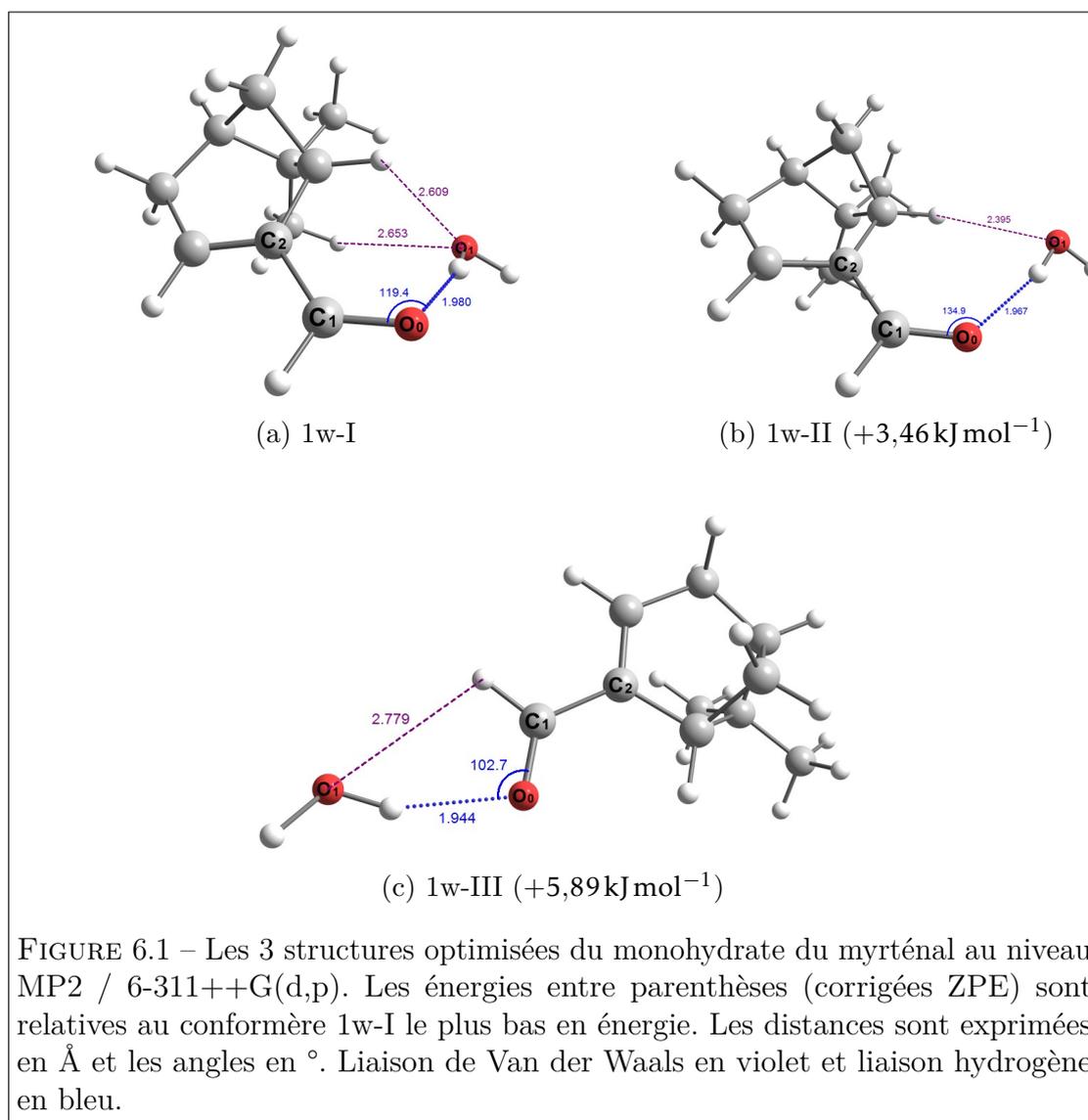
Dans ce chapitre, nous présentons nos études sur la microhydratation du myrténal. Très peu d'études sur le microhydratation d'aldéhydes existent, et lorsque c'est le cas, seuls des monohydrates ont été caractérisés [149]. Il serait donc intéressant de mettre en évidence un ou plusieurs di- et trihydrates.

L'analyse des spectres du myrténal et de tous ses isotopologues en abondance naturelle a été décrit au chapitre précédent, avec la détermination des structures r_s et r_0 . Nous avons donc pu rechercher les hydrates du myrténal et analyser les spectres des hydrates avec l'avantage que toutes les raies du myrténal sont connues.

6.1 Optimisation des structures des hydrates par calculs de chimie quantique

Nous avons optimisé la structure de plusieurs mono-, di- et trihydrates comme expliqué dans la méthodologie page 91.

-Monohydrates : nous avons pu optimiser la structure de trois monohydrates représentés figures 6.1a, 6.1b et 6.1c. La molécule d'eau dans les conformères 1w-I et 1w-II se situe du côté opposé de l'atome d'hydrogène du groupement aldéhyde. La différence d'énergie entre ces deux conformères est de 3,46 kJ/mol. Pour le conformère 1w-II, la molécule d'eau est presque contenue dans le plan $C_2-C_1-O_0-O_1$, l'angle dièdre $\tau(O_1O_0C_1C_2)$ valant $5,9^\circ$. L'angle $\angle(HO_0C_1)$ de $134,9^\circ$ est assez éloigné de la valeur idéale de 120° pour une liaison hydrogène.



Dans le conformère 1w-I, la molécule d'eau se positionne un peu différemment, l'angle dièdre $\tau(O_1O_0C_1C_2)$ est de $35,8^\circ$ et l'angle $\angle(HO_0C_1)$ de $120,3^\circ$. L'édifice est en outre stabilisé par deux interactions de Van der Waals, la distance $O_1 \cdots H$ la plus courte étant de $2,609 \text{ \AA}$. C'est donc le conformère le plus bas en énergie, vers lequel le conformère 1w-II pourrait se relaxer dans le jet.

Dans le conformère 1w-III, la molécule d'eau est du côté de l'atome d'hydrogène du groupement aldéhyde. Celui-ci empêche la molécule d'eau de se positionner librement du fait d'une possible répulsion avec l'atome d'hydrogène de la molécule

d'eau, la distance H–H étant de 2,547 Å. Cela s'observe sur l'angle $\angle(\text{HO}_0\text{C}_1)$ de 102,7°, également éloigné de la valeur idéale de 120° et sur la distance relativement importante de 2,779 Å entre O_1 et l'atome d'hydrogène du groupement aldéhyde. Il est plus haut en énergie de 5,89 kJ/mol, mais ne pourra se relaxer vers le conformère 1w-I. Il sera donc potentiellement présent dans le jet.

Les constantes de rotation, les composantes du moment dipolaire selon les axes principaux et les énergies relatives entre conformères figurent dans les tableaux 6.1, 6.5 et 6.3 page 105, 109 et 107 respectivement. Le conformère 1w-I est une toupie asymétrique de paramètre de Ray $\kappa = -0,09$, $\kappa = -0,40$ pour le conformère 1w-II et $\kappa = -0,94$ pour le conformère 1w-III. Du fait de cette différence importante, on ne pourra confondre les conformères entre eux lors de l'identification des spectres.

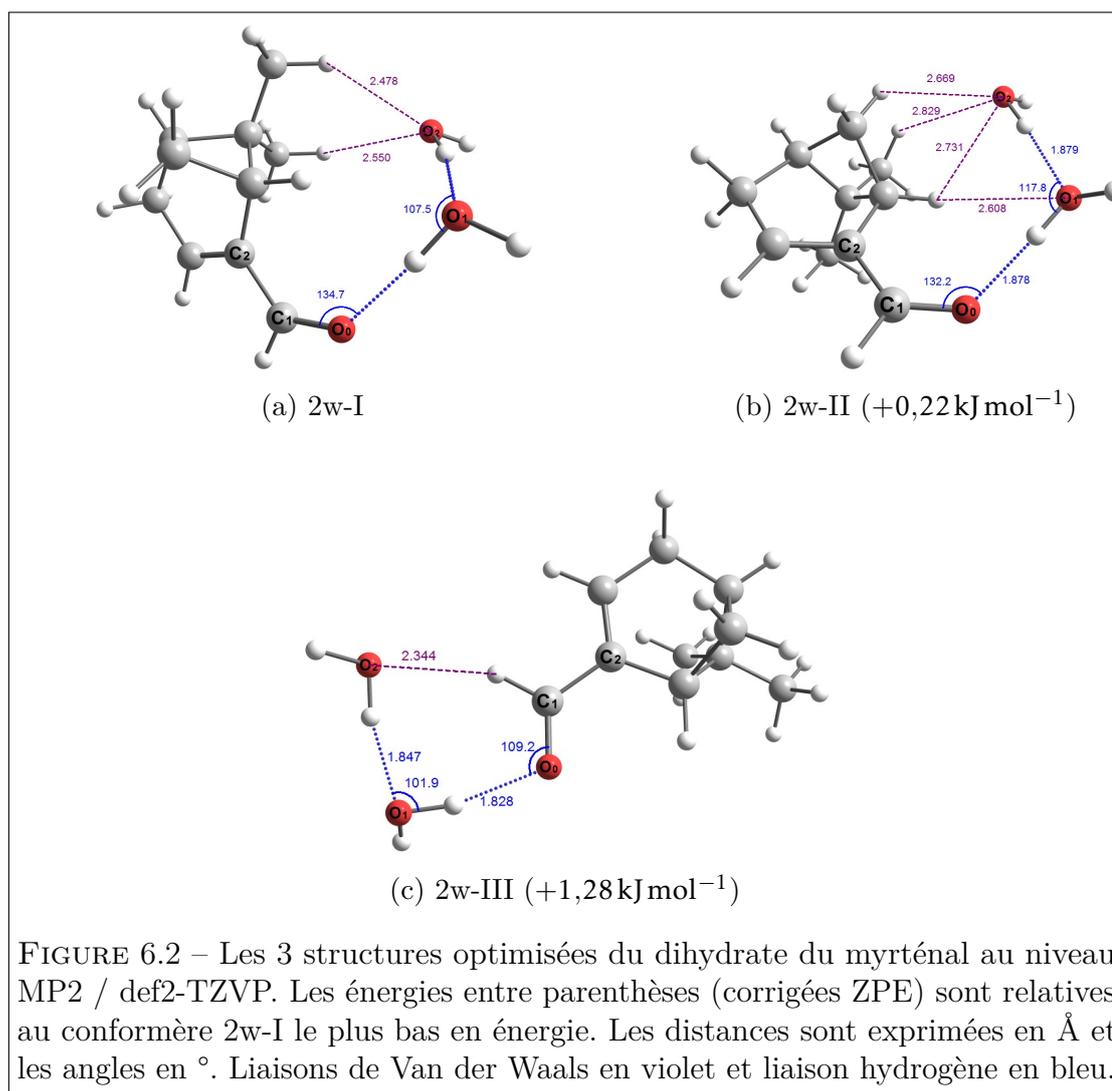
La valeur du moment dipolaire *ab initio* du conformère 1w-I est $|\mu_{\text{total}}| = 4,02$ D avec $|\mu_a| = 1,72$ D, $|\mu_b| = 1,59$ D et $|\mu_c| = 0,71$ D ; pour le conformère 1w-II elle est $|\mu_{\text{total}}| = 5,37$ D avec $|\mu_a| = 2,70$ D, $|\mu_b| = 1,75$ D et $|\mu_c| = 0,92$ D et pour le conformère 1w-III $|\mu_{\text{total}}| = 5,09$ D avec $|\mu_a| = 3,42$ D, $|\mu_b| = 1,03$ D et $|\mu_c| = 0,64$ D. Pour les 3 conformères, des transitions de types *a* et *b* sont attendues (elles devraient être intenses pour 1w-I), avec des raies de type *c* plus faibles.

De ce qui précède, nous pourrions donc probablement observer le conformère 1w-I calculé. Les autres conformères pourraient être plus difficiles à observer étant donné qu'ils sont beaucoup plus élevés en énergie.

-Dihydrates : nous avons optimisé la structure de trois dihydrates du myrténal représentés figures 6.2a, 6.2b et 6.2c. Pour l'un d'entre eux (2w-III), la convergence n'a pu être obtenue avec la base 6-311++G(d,p), probablement à cause des orbitales diffuses. Afin de pouvoir comparer les structures et énergies des différents conformères, nous avons donc réalisé les calculs au niveau MP2 avec la base def2-TZVP.

L'édifice 2w-II est stabilisé par trois liaisons de Van der Waals entre l'atome d'oxygène terminal O_2 et trois atomes d'hydrogène du myrténal. Les distances sont néanmoins relativement importantes, s'échelonnant de 2,669 à 2,829 Å. L'atome d'oxygène intermédiaire O_1 peut établir une liaison de Van der Waals avec l'atome d'hydrogène attaché au carbone en β de la double liaison C=C (en α de C_2). L'angle dièdre $\tau(\text{C}_1\text{O}_0\text{O}_1\text{O}_2)$ vaut $-16,46^\circ$.

Il ressort des calculs que le conformère 2w-I est malgré tout le plus bas en



énergie, la différence avec 2w-II n'étant que de $0,22 \text{ kJ mol}^{-1}$, soit trop faible pour pouvoir véritablement conclure. Cela peut s'expliquer par des liaisons de Van der Waals impliquant l'atome O_2 plus fortes que dans le conformère 2w-II, les distances $\text{O}_2\text{--H}$ étant de 2,478 et 2,550 Å. De même que dans le cas des monohydrates, il est probable que l'un des 2 conformères (2w-II selon les calculs) se relaxe vers l'autre (2w-I) dans le jet.

Le conformère 2w-III est plus haut en énergie de $1,28 \text{ kJ mol}^{-1}$, ce qui devrait le rendre observable dans le jet. Il semble que les molécules d'eau adoptent à nouveau une position contrainte du fait d'une possible répulsion H–H. Malgré

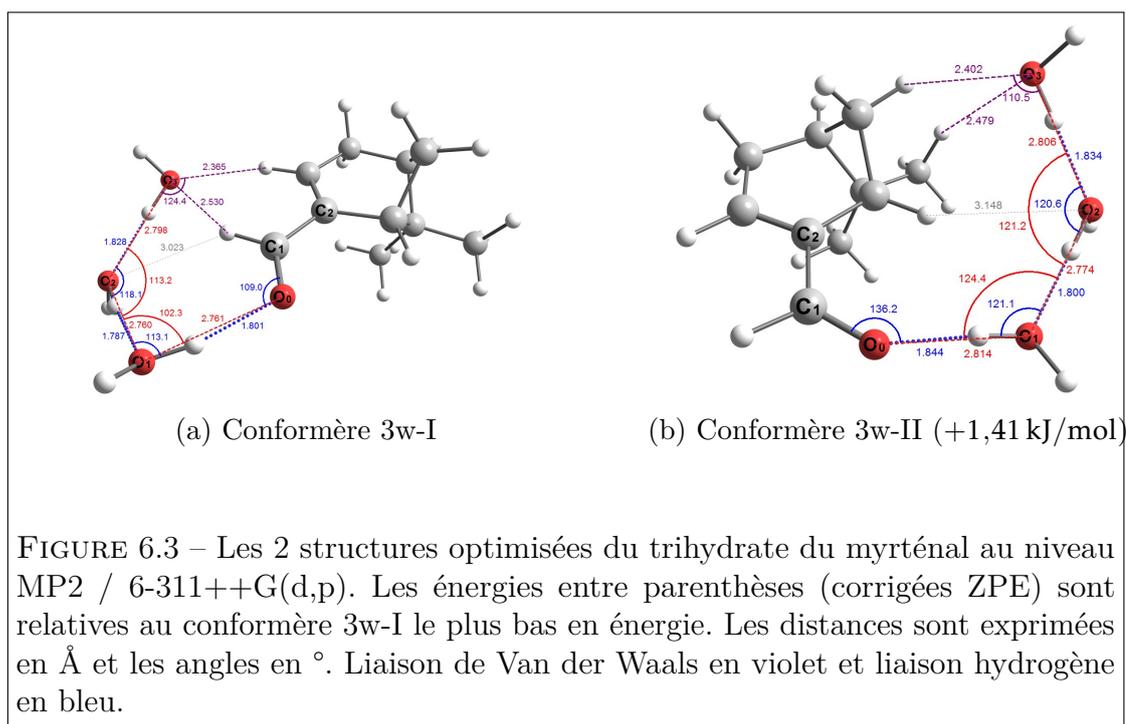
tout, l'arrangement des molécules d'eau semble plus favorable que dans le cas du monohydrate 1w-III. En effet, la distance entre l'atome O₂ et l'hydrogène du groupement aldéhyde n'est que de 2,344 Å, bien plus courte que la distance de 2,779 Å calculée dans 1w-III. Cela explique la différence d'énergie bien plus petite de 1,28 kJ mol⁻¹ entre 2w-III et 2w-I, par rapport à 5,89 kJ mol⁻¹ entre 1w-III et 1w-I. L'angle dièdre $\tau(\text{C}_1\text{O}_0\text{O}_1\text{O}_2)$ valant $-1,42^\circ$, tous les atomes d'oxygène sont pratiquement contenus dans le plan défini par les deux doubles liaisons conjuguées C=C et C=O.

Les composantes du moment dipolaire et les constantes de rotation des trois dihydrates calculées figurent dans les tableaux 6.6, 6.9 et 6.8 page 110, 113 et 112 respectivement. Les conformères 2w-I et 2w-III sont des toupies asymétriques prolates avec un paramètre de Ray $\kappa = -0,25$ pour le conformère 2w-I, $\kappa = -0,14$ pour le conformère 2w-II et $\kappa = -0,93$ pour le conformère 2w-III. Du fait de cette différence importante, on ne pourra confondre les conformères entre eux lors de l'identification des spectres.

La valeur du moment dipolaire *ab initio* du conformère 2w-I est $|\mu_{\text{total}}| = 4,09$ D avec $|\mu_a| = 2,30$ D, $|\mu_b| = 1,28$ D et $|\mu_c| = 0,51$ D, alors que celle du conformère 2w-II est $|\mu_{\text{total}}| = 3,35$ D avec $|\mu_a| = 2,93$ D, $|\mu_b| = 0,23$ D et $|\mu_c| = 0,19$ D. Pour le conformère 2w-III, le calcul donne $|\mu_{\text{total}}| = 2,34$ D avec $|\mu_a| = 1,78$ D, $|\mu_b| = 1,43$ D et $|\mu_c| = 0,54$ D. Le conformère 2w-I devrait présenter un spectre de type *a* relativement intense. Les raies les plus intenses de type *b* devraient pouvoir être mesurées. Celles de type *c* devraient être difficilement mesurables. Si le conformère 2w-II est présent dans le jet, l'important moment dipolaire selon l'axe *a* favorisera sa détection. Enfin pour le conformère 2w-III, un moment dipolaire plus faible que celui des autres conjugué au fait qu'il est plus haut en énergie devrait conduire à un spectre de type *a* peu intense et à des raies de types *b* et *c* difficilement mesurables.

-Trihydrates : nous avons optimisé deux structures différentes représentées figures 6.3a et 6.3b.

Cette fois le conformère le plus bas en énergie est celui où les molécules d'eau sont du côté de la double liaison C=C. Il semble que la géométrie du myrténal favorise la formation de cet hydrate, les trois molécules d'eau s'enroulant harmonieusement autour de celui-ci. L'atome d'hydrogène du groupement aldéhyde n'est plus ici un



handicap à la formation de l'hydrate, mais permet au contraire de stabiliser l'édifice grâce à la liaison de Van der Waals qu'il forme avec l'atome d'oxygène terminal O_3 de distance 2,530 Å. Du fait de la conjugaison des liaisons $C=C$ et $C=O$, l'atome de carbone en α de C_2 se retrouve positif, ce qui accentue l'effet donneur de proton du groupement $-C-H$. La distance entre O_3 et cet atome d'hydrogène est 2,365 Å seulement. On peut ainsi supposer que c'est cette interaction qui est principalement responsable de la stabilisation du complexe. Pour le conformère 3w-II, les molécules d'eau ont des interactions plus faibles avec le myrténal que dans le cas de 3w-I. De plus, l'angle dièdre $\tau(O_0O_1O_2O_3)$ de valeur $63,1^\circ$ ne favorise pas la coopérativité entre liaisons hydrogène.

Les paramètres calculés pour ces deux conformères figurent dans les tableaux 6.11 et 6.13 page 116 et 119. Le conformère 3w-I est une toupie asymétrique prolate avec un paramètre de Ray $\kappa = -0,88$, et $\kappa = -0,16$ pour le conformère 3w-II.

La valeur du moment dipolaire *ab initio* du trihydrate du myrténal 3w-I est $|\mu_{total}| = 1,94$ D avec $|\mu_a| = 0,91$ D, $|\mu_b| = 0,48$ D et $|\mu_c| = 0,55$ D. Selon ces valeurs, des transitions de type *a* sont attendues, alors que celles de types *b* et *c* sont

presque impossible à mesurer pour ce trihydrate. La valeur du moment dipolaire *ab initio* du trihydrate 3w-II est $|\mu_{\text{total}}| = 3,06$ D avec $|\mu_a| = 2,10$ D, $|\mu_b| = 2,23$ D et $|\mu_c| = 0,07$ D.

6.2 Conditions expérimentales et enregistrement du spectre

Le myrténal ((1R)-(-)-myrténal, 98%) commandé chez Sigma-Aldrich, utilisé dans l'étude de la structure du myrténal (chapitre 5) est toujours le même. Il a été utilisé sans autre purification. Le myrténal a été placé dans le réservoir de l'injecteur (figure 4.3 page 63) et chauffé à 363 K, température pour laquelle les raies de l'espèce parente du myrténal sont les plus intenses. Quelques gouttelettes d'eau sont placées sur la ligne d'arrivée du néon. La vérification de la présence d'eau dans le jet moléculaire est possible par une mesure de la transition du dimère de l'eau à 7354,863 MHz. Le néon a été utilisé comme gaz porteur à une pression de 4 bars dans les cas des mono- et dihydrates, et 5 bars dans le cas du trihydrate. Les spectres de rotation ont été enregistrés en utilisant le spectromètre microondes à transformée de Fourier et à jet supersonique. Les transitions sont numérisées selon l'intensité de chaque raie, les raies des conformères les plus bas en énergie sont intenses et peuvent être numérisées sur 131072 à 262144 points (précision de 1 kHz, voir tableau 4.2 page 67). Les raies moins intenses (notamment celles de type *b*) ont été numérisées sur 65536 points (précision de 2 kHz).

6.3 Analyse du spectre

La figure 6.4 page 103 montre une partie du spectre myrténal - eau à basse résolution entre 5150 et 5600 MHz, par pas de fréquence de 250 kHz avec une résolution de 15 kHz. Ce spectre contient des raies appartenant au myrténal et aux différentes espèces hydratées. Les raies des monohydrates sont souvent les plus intenses, puis celles des dihydrates, ensuite le trihydrate, mais l'intensité des raies dépend aussi des paramètres tels que l'énergie relative du conformère et les valeurs des moments dipolaires. Ainsi, on peut se rendre compte que les raies du dihydrate

2w-III sont plus faibles que celles du trihydrate 3w-I.

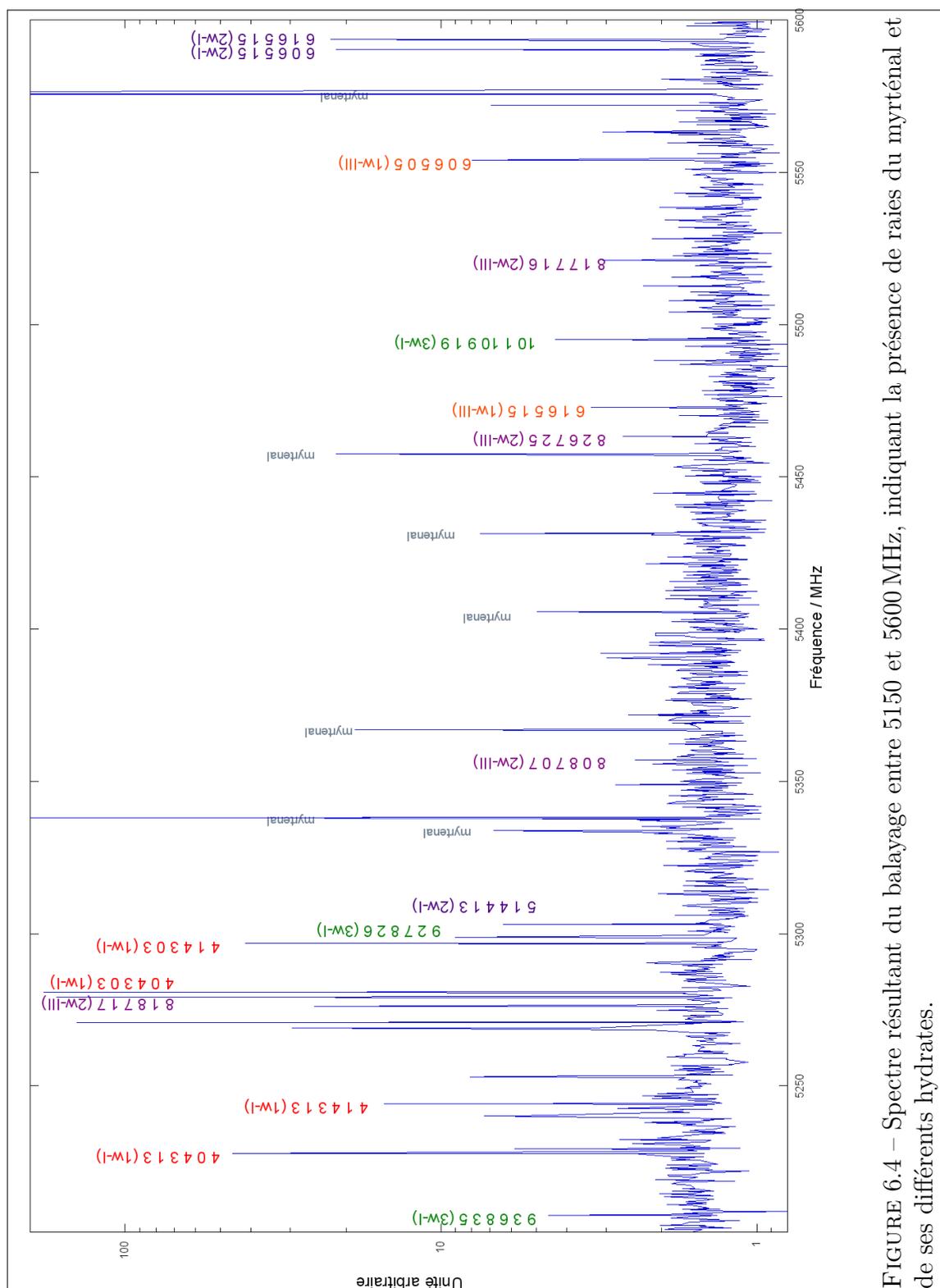


FIGURE 6.4 – Spectre résultant du balayage entre 5150 et 5600 MHz, indiquant la présence de raies du myrténal et de ses différents hydrates.

6.3.1 Monohydrates du myrténal

Monohydrate 1w-I

Le monohydrate 1w-I le plus bas en énergie est celui que nous avons recherché en premier. Nos cibles étaient les deux transitions $5_{05} \leftarrow 4_{04}$ et $5_{15} \leftarrow 4_{14}$, dont l'écart en fréquence d'environ 11 MHz était facilement repérable sur un même balayage. En effet, nous avons pu trouver deux raies à 6496,747 MHz et 6485,024 MHz. L'écart constaté par rapport aux fréquence prédites, reporté sur la transition $7_{07} \leftarrow 6_{06}$, a permis de la mesurer à 8948,794 MHz et d'obtenir un premier ajustement.

Nous avons mesuré un total de 79 raies de nombres quantiques compris entre 2 et 11 pour J , 0 et 6 pour K_a , et de 0 à 10 pour K_c . Les raies de ce conformère ont pu être mesurées à 1 kHz près.

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 6.1. Les calculs *ab initio* et DFT donnent des écarts quasiment identiques, de l'ordre de 2% pour les constantes B et C . Par contre, il y a une grosse différence pour la constante A beaucoup mieux prédite au niveau MP2.

Monohydrate 1w-I (^{18}O)

Les raies du monohydrate 1w-I où H_2^{16}O est substituée par H_2^{18}O ont été trouvées facilement en utilisant les constantes mises à l'échelle. Les deux premières raies identifiées ont été $5_{15} \leftarrow 4_{14}$ mesurée à 6327,007 MHz et $5_{05} \leftarrow 4_{04}$ à 6339,837 MHz, décalées respectivement de $-5,70$ MHz et $-5,27$ MHz de la prévision. Nous avons complété les mesures jusqu'à 29 raies de types a et b . Les nombres quantiques des raies mesurées s'étendent de 3 à 9 pour J , de 0 à 6 pour K_a , et K_c de 0 à 8. Les raies de ce conformère sont un peu moins intenses que celles de l'espèce normale car on ne peut s'affranchir de la présence d'eau normale. Elles ont été mesurées à 2 kHz près.

L'ensemble des paramètres du monohydrate 1w-I avec l'eau isotopique est présenté dans le tableau 6.2. Toutes les constantes de distorsion centrifuge n'ont pu être déterminées. En particulier Δ_{JK} et Δ_K ont dû être fixées aux valeurs des constantes de l'espèce parente. Cela affecte probablement les autres constantes. Les valeurs de Δ_J et δ_J devraient être proches de celles de l'espèce parente par valeurs inférieures. La valeur de δ_k est probablement trop différente de celle de

Paramètres	Conformère 1w-I				
	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1123,578 797(98)	1138,12	1,29	1129,47	0,52
B (MHz)	846,842 900(79)	865,96	2,26	865,58	2,21
C (MHz)	614,580 895(32)	627,31	2,07	625,70	1,81
Δ_J (kHz)	0,130 59(71)				
Δ_{JK} (kHz)	0,0404(27)				
Δ_K (kHz)	-0,0641(25)				
δ_J (kHz)	0,035 47(36)				
δ_K (kHz)	0,0594(18)				
N raies	79				
σ (kHz)	1,18				
κ	-0,09				
$ \mu_a / D$	-			1,72	
$ \mu_b / D$	-			1,59	
$ \mu_c / D$	-			0,71	
$J_{\max} - J_{\min}$	11 - 2				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	6 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	10 - 0				
κ	-0,09				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A ; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / 6-311++G(d,p) ; ^d (calc. - exp.)/exp. en %.

TABLEAU 6.1 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du myrténal 1w-I représenté figure 6.1a. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT calculées à l'équilibre.

l'espèce mère. La mesure d'autres transitions serait intéressante afin d'améliorer l'ajustement.

Monohydrate 1w-III

Après l'identification du monohydrate du myrténal 1w-I, nous avons recherché le conformère 1w-III (figure 6.1c). Les trois premières raies mesurées ont été $7_{16} \leftarrow 6_{15}$, $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ et $8_{17} \leftarrow 7_{16}$ à 6312,819 MHz, 7054,485 MHz et 7211,312 MHz décalées de 340,97 MHz, 369,41 MHz et 388,85 MHz de la prévision respectivement. Nous avons pu mesurer à 2 kHz près de 62 raies de type *a*. Nous n'avons pas réussi à mesurer de raies de types *b* et *c*. La gamme de nombres quantiques de ces raies

Paramètres ^a	Conformère 1w-I (¹⁸ O)
A (MHz)	1108,426 78(47)
B (MHz)	826,129 57(13)
C (MHz)	599,219 247(60)
Δ_J (kHz)	0,136 25(52)
δ_J (kHz)	0,039 61(51)
δ_K (kHz)	0,0298(25)
N raies	29
σ (kHz)	1,80
$J_{\max} - J_{\min}$	9 - 3
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	6 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	8 - 0

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Δ_{JK} et Δ_K fixées aux valeurs du tableau 6.1.

TABLEAU 6.2 – Paramètres de l’ajustement des raies du monohydrate du myrténal 1w-I où l’atome d’oxygène de la molécule d’eau est substitué par un atome d’oxygène 18.

s’étend pour J de 4 à 16, K_a jusqu’à 7, et de 3 à 16 pour K_c .

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 6.3. Les constantes de rotation du monohydrate 1w-III du myrténal sont déterminées avec les constantes de distorsion centrifuge à l’exception de Δ_K et δ_K . Les deux méthodes de calcul de chimie quantique donnent des constantes proches de celles obtenues expérimentalement, avec des écarts souvent très inférieurs au pourcent.

Monohydrate 1w-III (¹⁸O)

Pour ce conformère, la mise à l’échelle des constantes de rotation a permis de trouver rapidement les raies de l’espèce substituée. Elles se trouvaient quasiment aux fréquences prédites. Les deux raies $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ et $7_{16} \leftarrow 6_{15}$ ont été mesurées à 7054,485 MHz et 6312,819 MHz, décalées de seulement 0,2 MHz et 0,1 MHz de la prévision. Nous avons pu mesurer un total de 22 raies de type a . Les nombres quantiques des raies mesurées s’étendent de 3 à 9 pour J , de 0 à 3 pour K_a , et de 0 à 9 pour K_c . Les raies de ce conformère étaient faibles et difficiles à identifier. Elles ont été mesurées à 2 kHz près, et chaque transition a nécessité un nombre élevé de

Paramètres	Conformère 1w-III				
	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1635,9218(37)	1637,67	0,11	1632,90	-0,18
B (MHz)	481,648 633(39)	485,03	0,70	484,37	0,57
C (MHz)	448,159 449(33)	451,18	0,67	450,88	0,61
Δ_J (kHz)	0,049 834(52)				
Δ_{JK} (kHz)	0,369 97(59)				
Δ_K (kHz)	-				
δ_J (kHz)	0,002 257(50)				
δ_K (kHz)	-				
N raies	62				
σ (kHz)	0,74				
κ	-0,94				
ΔE (kJ/mol)	-			5,89	
$ \mu_a $ / D	-			3,42	
$ \mu_b $ / D	-			1,03	
$ \mu_c $ / D	-			0,64	
$J_{\max} - J_{\min}$	16 - 4				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	7 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	16 - 3				
κ	-0,94				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A ; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / 6-311++G(d,p) ; ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 6.3 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du myrténal 1w-III représenté figure 6.1c. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT calculées à l'équilibre.

moyennage (plusieurs centaines d'acquisitions).

L'ensemble des paramètres du monohydrate 1w-III avec l'eau marquée à l'oxygène 18 est présenté dans le tableau 6.4. Les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge Δ_J et Δ_{JK} sont déterminées, les valeurs des constantes Δ_K , δ_J et δ_K ont été fixées aux valeurs des constantes de l'espèce normale présentées dans le tableau 6.3. Les constantes Δ_J et Δ_{JK} ont des valeurs compatibles avec celles de l'espèce normale.

Paramètres ^a	Conformère 1w-III (¹⁸ O)
A (MHz)	1635,191(37)
B (MHz)	459,125 810(95)
C (MHz)	428,629 54(12)
Δ_J (kHz)	0,047 76(72)
Δ_{JK} (kHz)	0,361(17)
N raies	22
σ (kHz)	1,16
$J_{\max} - J_{\min}$	9 - 3
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	9 - 3

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion Δ_K , δ_J et δ_K fixées aux valeurs de l'espèce parente (tableau 6.3).

TABLEAU 6.4 – Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du myrténal 1w-III avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.

Monohydrate 1w-II

Nous avons recherché le monohydrate du myrténal 1w-II, mais nous n'avons pas observé dans le spectre de raies qui appartiennent à ce conformère. La détection du conformère d'énergie la plus élevée 1w-III décrit dans la partie précédente et l'absence des raies du monohydrate 1w-II d'énergie intermédiaire nous conduisent à conclure que ce conformère se relaxe vers le conformère 1w-I. Les constantes calculées aux niveaux DFT et *ab initio* sont données dans le tableau 6.5. Les constantes B et C sont trop éloignées des constantes ajustées pour l'hydrate 1w-I pour qu'on ait pu mal identifier la structure de l'hydrate présent dans le jet.

6.3.2 Dihydrates du myrténal

Dihydrate 2w-I

Nous avons commencé une nouvelle recherche afin de détecter cette fois le dihydrate du myrténal 2w-I. Les trois transitions $6_{15} \leftarrow 5_{14}$, $7_{16} \leftarrow 6_{15}$ et $12_{012} \leftarrow 11_{011}$ mesurées à 6182,408 MHz, 7042,707 MHz et 10 932,068 MHz, décalées respective-

Paramètres	conformère 1w-II	
	DFT	MP2
A (MHz)	-	1139,78
B (MHz)	-	742,87
C (MHz)	-	573,83
κ		-0,40
$ \mu_a $ / D		2,70
$ \mu_b $ / D		1,75
$ \mu_c $ / D		0,92
ΔE (kJ/mol)		3,46

TABLEAU 6.5 – Constantes de rotation et moments dipolaires du monohydrate du myrténal 1w-II.

ment de 33 MHz, 36 MHz et 44 MHz de la prévision, ont permis d’obtenir un premier ajustement. Nous avons mesuré un ensemble 82 raies le plus souvent à 1 kHz près. La majorité des raies mesurées sont de type a . Nous sommes arrivés à mesurer des raies de type b mais pas de type c . La gamme de nombres quantiques de ces raies s’étend pour J de 3 jusqu’à 10, pour K_a de 0 à 6 et pour K_c de 0 à 9.

Les valeurs des paramètres expérimentaux et calculés sont regroupées dans le tableau 6.6. Les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge du dihydrate du myrténal 2w-I sont toutes déterminées. Le calcul *ab initio* donne des constantes proches de celles déterminées expérimentalement, de l’ordre de 0,8% pour A et B de 0,4% pour C . De façon surprenante, les constantes B et C obtenues par le calcul DFT présentent des écarts importants, jusqu’à 3,5% pour B , alors que la constante A est correctement prédite.

Dihydrate 2w-I (^{18}O)

Pour un dihydrate, les spectres de trois nouvelles espèces sont à identifier : l’espèce doublement substituée, ainsi que les espèces monosubstituées dans une position ou dans l’autre (atomes d’oxygène numérotés 1 et 2, cf. figure 6.2a). Les constantes que nous avons obtenues sont indiquées dans le tableau 6.7.

- **Espèce doublement substituée** : nous avons commencé notre recherche avec le dihydrate 2w-I deux fois substitué ($2\text{H}_2^{18}\text{O}$). Les deux premières transitions

Paramètres	Conformère 2w-I				
	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	871,394 220(77)	878,36	0,64	878,75	0,84
B (MHz)	602,962 037(45)	620,13	3,45	607,85	0,81
C (MHz)	444,688 523(26)	456,02	2,15	446,33	0,37
Δ_J (kHz)	0,092 37(25)				
Δ_{JK} (kHz)	0,2643(12)				
Δ_K (kHz)	-0,1934(16)				
δ_J (kHz)	0,010 32(13)				
δ_K (kHz)	0,1914(12)				
N raies	82				
σ (kHz)	0,66				
κ	-0,25				
ΔE (kJ/mol)		0,00		0,0	
$ \mu_a / D$	-			2,30	
$ \mu_b / D$	-			1,28	
$ \mu_c / D$	-			0,51	
$J_{\max} - J_{\min}$	10 - 3				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	6 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	9 - 0				
κ	-0,25				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^F réduction A ; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / 6-311++G(d,p) ; ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 6.6 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate du myrténal 2w-I représenté figure 6.2a. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT calculées à l'équilibre.

mesurées, $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ et $5_{05} \leftarrow 4_{04}$, l'ont été à 3695,265 MHz et 4535,989 MHz, décalées respectivement de 1,35 MHz et 1,81 MHz de la prévision réalisée à partir des constantes mises à l'échelle.

Nous avons mesuré 20 raies de type *a*. Les nombres quantiques des raies mesurées s'étendent de 3 à 8 pour J , de 0 à 3 pour K_a et de 0 à 8 pour K_c .

Les constantes de rotation et la valeur de Δ_J sont bien déterminées, cette dernière est compatible avec celle de l'espèce normale. Les valeurs des constantes Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K ont été fixées aux valeurs de celles de l'espèce normale présentées dans le tableau 6.6.

- **Espèces partiellement substituées** : nous avons commencé à rechercher les deux espèces partiellement substituées. Nous avons fait la correspondance de deux raies en respectant leur écart et leur intensité avec la prévision pour chaque espèce. Nous sommes arrivés à attribuer pour l'espèce substituée en position O_1 les deux raies $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ et $5_{05} \leftarrow 4_{04}$ mesurées à 3766,629 MHz et à 4624,148 MHz décalées vers les hautes fréquences de 5,4 MHz et 6,9 MHz de la prévision, et pour l'espèce substituée en position O_2 nous avons attribué les raies trouvées à 5488,976 MHz et à 5946,315 MHz aux transitions $6_{06} \leftarrow 5_{05}$ et $6_{25} \leftarrow 5_{24}$ décalées vers les basses fréquences de 6,3 MHz et 8,5 MHz. Les raies étaient faibles, le plus souvent mesurées à 2 kHz près. Pour l'hydrate monosubstitué en position O_1 nous avons mesurées 18 raies, les valeurs des nombres quantiques vont de 3 à 8 pour J , de 0 à 3 pour K_a et de 2 à 8 pour K_c . Concernant celui substitué en position O_2 , nous avons mesuré 17 raies, les valeurs des nombres quantiques vont de 3 à 7 pour J , de 0 à 3 pour K_a et de 2 à 7 pour K_c .

Pour les deux complexes monosubstitués, les constantes de rotation et la valeur de Δ_J sont déterminées. Les valeurs des constantes Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K ont été fixées à celles de l'espèce normale présentées dans le tableau 6.6.

Paramètres ^a	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂
A (MHz)	856,758 13(45)	869,187 18(43)	859,445 60(87)
B (MHz)	574,213 360(74)	585,603 651(50)	590,457 82(15)
C (MHz)	427,112 121(67)	435,580 880(45)	435,692 49(13)
Δ_J (kHz)	0,092 18(61)	0,0909(41)	0,0938(15)
N raies	20	18	17
σ (kHz)	1,05	0,48	1,69
$J_{\max} - J_{\min}$	8 - 3	8 - 3	7 - 3
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0	3 - 0	3 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	8 - 2	8 - 2	7 - 2

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion non listées fixées aux valeurs du tableau 6.6

TABLEAU 6.7 – Constantes expérimentales des différents isotopologues du dihydrate conformère 2w-I dans son état fondamental.

Dihydrate 2w-II

La différence d'énergie entre les conformères 2w-I et 2w-II est faible ($0,22 \text{ kJ mol}^{-1}$). L'hydrate 2w-II devrait donc pouvoir être observé. Nos recherches n'ont cependant pas permis d'identifier son spectre. Il est probable que s'il existe, il se relaxe vers le conformère 2w-I. Le tableau 6.8 regroupe les constantes de rotation et moments dipolaires issus des calculs de chimie quantique par les deux méthodes DFT et *ab initio*. C'est ici la constante A qui nous permet d'affirmer que le dihydrate présent dans le jet est bien le conformère 2w-I, et non 2w-II.

Paramètres	conformère 2w-II	
	DFT	MP2
A (MHz)	839,03	837,24
B (MHz)	643,47	617,97
C (MHz)	462,09	450,56
κ		-0,14
$ \mu_a / \text{D}$		1,78
$ \mu_b / \text{D}$		1,43
$ \mu_c / \text{D}$		0,54
ΔE (kJ/mol)		1,70

TABLEAU 6.8 – Constantes de rotation calculées à l'équilibre du dihydrate du myrténal 2w-II représenté figure 6.2b.

Dihydrate 2w-III

Le spectre du dihydrate du myrténal 2w-I est maintenant analysé. Nous avons commencé à chercher le dernier conformère du dihydrate du myrténal, 2w-III. Les raies du conformère 2w-I étant intenses dans le spectre, et la différence d'énergie relative entre les deux conformères étant faible ($1,28 \text{ kJ mol}^{-1}$), la détection du dihydrate 2w-III était envisageable. Les trois premières transitions nous permettant d'obtenir un premier ajustement ont été les raies $7_{07} \leftarrow 6_{06}$, $7_{26} \leftarrow 6_{25}$ et $7_{16} \leftarrow 6_{15}$ mesurées à 4698,663 MHz, 4732,171 MHz et 4834,556 MHz décalées respectivement de 87 MHz, 85 MHz et 84 MHz de la prévision. Nous avons complété les mesures jusqu'à 45 raies. Les valeurs des nombres quantiques de ces raies s'étendent de 3

jusqu'à 12 pour J , de 0 jusqu'à 4 pour K_a et de 2 jusqu'à 12 pour K_c . Les raies de ce conformère étaient faibles et difficiles à observer, malgré un moment dipolaire selon l'axe a de près de 3 D, et elles ont été mesurées à 2 kHz près.

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 6.9. Les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge Δ_J et Δ_{JK} sont déterminées, alors que Δ_K , δ_J et δ_K n'ont pu l'être. Les deux méthodes de calcul de chimie quantique donnent des constantes proches de celles trouvées expérimentalement.

Paramètres	Conformère 2w-III				
	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1309,0118(60)	1325,32	1,25	1314,27	0,40
B (MHz)	353,690 460(35)	357,87	1,18	359,49	1,64
C (MHz)	323,141 911(38)	328,12	1,54	329,51	1,97
Δ_J (kHz)	0,032 47(13)				
Δ_{JK} (kHz)	0,1217(25)				
Δ_K (kHz)	-				
δ_J (kHz)	-				
δ_K (kHz)	-				
N raies	45				
σ (kHz)	0,88				
κ	-0,93				
ΔE (kJ/mol)				0,93	
$ \mu_a $ / D	-			2,93	
$ \mu_b $ / D	-			0,23	
$ \mu_c $ / D	-			0,19	
$J_{\max} - J_{\min}$	12 - 3				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	4 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	12 - 2				
κ	-0,93				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^f réduction A ; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / def2-TZVP ; ^d (calc. – exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 6.9 – Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental et calculées à l'équilibre du dihydrate du myrténal conformère 2w-III représenté figure 6.2c.

Dihydrate 2w-III (^{18}O)

Afin de confirmer la structure du dihydrate 2w-III, trois nouvelles espèces sont à identifier : l'espèce doublement substituée, ainsi que les espèces monosubstituées dans une position ou dans l'autre (atomes d'oxygène numérotées 1 et 2, cf. figure 6.2c). Les constantes que nous avons obtenues sont indiquées dans le tableau 6.10.

- **Espèce doublement substituée** : deux raies $6_{16} \leftarrow 5_{15}$ et $8_{18} \leftarrow 7_{17}$ à 3757,690 MHz et 5004,906 MHz, décalées vers les hautes fréquences de 0,2 MHz et 1,3 MHz par rapport à la prévision ont pu d'abord être mesurées, puis complétées par la transition $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ à 5080,346 MHz. Nous avons mesuré 20 raies de type a . Les raies de ce conformère plus faibles que celles de l'espèce normale ont été mesurées à 2 kHz près. Les nombres quantiques s'étendent de 5 à 10 pour J , de 0 à 3 pour K_a et de 0 à 10 pour K_c .

Les constantes de rotation et la constante Δ_J sont déterminées. Les valeurs des constantes Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K sont fixées aux valeurs de l'espèce normale présentées dans le tableau 6.9.

- **Espèces partiellement substituées** : les raies des hydrates 2w-III partiellement substituées ont été difficiles à trouver, bien que nous sachions qu'elles étaient nécessairement proches des prévisions. Des balayages lents (pas de fréquence de 100 kHz, moyennage de 100 signaux) ont finalement permis d'obtenir pour l'hydrate substitué en O_1 les deux raies $9_{09} \leftarrow 8_{08}$ et $10_{010} \leftarrow 9_{09}$ mesurées à 5844,682 MHz et à 6477,916 MHz décalées vers les hautes fréquences de 1,5 MHz et 1,6 MHz, et pour l'hydrate substitué en O_2 nous avons attribué les raies $9_{19} \leftarrow 8_{18}$ et $10_{010} \leftarrow 9_{09}$ à 5781,951 MHz et à 6491,497 MHz décalées vers les hautes fréquences de 0,1 MHz et 0,15 MHz. Les raies de ces deux espèces étaient très peu intenses. Elles ont été mesurées à 2 kHz près. Pour la première espèce, nous avons mesuré 20 raies, les valeurs des nombres quantiques vont de 4 à 10 pour J , de 0 à 2 pour K_a et de 4 à 10 pour K_c . Pour la deuxième, nous avons mesuré 15 raies, les valeurs des nombres quantiques sont de 5 à 10 pour J , de 0 à 2 pour K_a et de 5 à 10 pour K_c .

Pour les deux espèces hybrides, les constantes de rotation et la constante Δ_J sont déterminées. Les valeurs des constantes Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K sont fixées à celles des constantes de l'espèce normale présentées dans le tableau 6.9.

Paramètres ^a	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂
<i>A</i> (MHz)	1281,9025(88)	1293,1946(75)	1298,679(12)
<i>B</i> (MHz)	335,279 119(65)	344,599 784(64)	343,619 477(83)
<i>C</i> (MHz)	306,318 024(49)	314,751 652(62)	314,112 969(82)
Δ_J (kHz)	0,030 17(29)	0,032 24(37)	0,030 73(37)
N raies	20	15	20
σ (kHz)	0,85	0,65	1,06
$J_{\max} - J_{\min}$	10 - 5	10 - 5	10 - 4
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0	2 - 0	2 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	10 - 4	10 - 5	10 - 4

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion non listées fixées aux valeurs du tableau 6.9

TABLEAU 6.10 – Constantes expérimentales des différentes substitutions isotopiques du dihydrate conformère 2w-III, dans son état fondamental.

6.3.3 Trihydrates du myrténal

Trihydrate 3w-I

Nous avons d'abord cherché les raies les plus intenses par balayage à partir des valeurs prédites par le calcul *ab initio* vers les basses fréquences, mais cette fois par pas de 100 kHz. Nous avons attribué au début les trois raies suivantes : $9_{19} \leftarrow 8_{18}$ à 6354,431 MHz, $9_{09} \leftarrow 8_{08}$ à 6360,364 MHz et $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ à 5678,223 MHz. Nous avons mesuré un ensemble de 43 raies de type *a*. Les valeurs des nombres quantiques s'étendent de 5 à 15 pour *J*, *K_a* jusqu'à 4, et *K_c* de 3 jusqu'à 15.

Les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge du trihydrate du myrténal 3w-I à l'exception de deux paramètres Δ_K et δ_K sont bien déterminées. La méthode *ab initio* donne des constantes proches de celles déterminées expérimentalement, avec des constantes *B* et *C* présentant des écarts très faibles au niveau MP2 et DFT alors que la constante *A* est moins bien prédite.

Trihydrate 3w-I (¹⁸O)

Nous avons commencé à rechercher les espèces partiellement et totalement substituées. Au début, en commençant par l'espèce totalement substituée, nous

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	937,9472(12)	953,86	1,70	950,83	1,37
B (MHz)	306,485 466(40)	312,91	2,10	306,20	-0,10
C (MHz)	267,688 266(28)	274,89	2,70	267,05	-0,24
Δ_J (kHz)	0,053 039(63)				
Δ_{JK} (kHz)	-0,2411(15)				
Δ_K (kHz)	-				
δ_J (kHz)	0,002 924(53)				
δ_K (kHz)	-				
N raies	43				
σ (kHz)	0,55				
κ	-0,88				
$ \mu_a / D$	-			0,91	
$ \mu_b / D$	-			0,48	
$ \mu_c / D$	-			0,55	
$J_{\max} - J_{\min}$	15 - 5				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	4 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	15 - 3				
κ	-0,88				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A; Δ_K et δ_K non déterminées; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^c MP2 / 6-311++G(d,p); ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 6.11 – Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental et calculées à l'équilibre du trihydrate du myrténal 3w-I représenté figure 6.3a.

avons balayé quelques MHz autour des raies prédites. Après plusieurs semaines de manipulation et de balayages minutieux en diminuant le pas en fréquence et en augmentant le nombre d'accumulations, nous ne sommes pas parvenus à trouver de raies appartenant à ce conformère. Dans un deuxième temps, nous avons recherché les raies dans des zones plus éloignées des prévisions. Nous sommes arrivés finalement à trouver des raies appartenant à cette espèce, en l'occurrence les transitions $13_{013} \leftarrow 12_{012}$ à 6713,796 MHz, $10_{110} \leftarrow 9_{19}$ à 5175,353 MHz et $11_{111} \leftarrow 10_{110}$ à 5684,078 MHz décalées de 20 MHz, 18 MHz et 19 MHz.

La figure 6.5 représente un balayage de la zone entre 6700 et 6740 MHz où apparaissent deux raies du trihydrate 3w-I totalement substitué. On voit clairement

la difficulté d'observer les raies de ce conformère, qui émergent à peine du bruit. On peut remarquer aussi que l'observation de ces raies dépend de la disparition presque complète de l'eau normale toujours présente en faible quantité. C'est lorsqu'elle a presque complètement disparu du système que l'on peut observer une espèce triplement substituée. En particulier l'absence de la raie $6_{33} \leftarrow 5_{32}$ du conformère 2w-I atteste l'absence d'eau normale. De tels décalages entre observations et prévisions à partir de constantes mises à l'échelle sont surprenants. Pourtant, nous pensons que notre ajustement correspond bien au conformère recherché. D'une part, les raies mesurées sont très sensibles à la concentration en H_2^{18}O : il suffit d'ajouter une gouttelette d'eau normale pour qu'elles disparaissent. D'autre part, les constantes Δ_J et Δ_{JK} de notre ajustement sont parfaitement compatibles avec celles de l'espèce normale, en étant d'ailleurs légèrement inférieures comme attendu pour une espèce plus lourde : 0,048 280 kHz contre 0,053 039 kHz pour Δ_J et $-0,2226$ kHz contre $-0,2411$ kHz pour Δ_{JK} . Il y a donc peu de doutes sur l'identification du conformère 3w-I triplement substitué. Nous avons mesuré 25 raies de type a . Les valeurs des nombres quantiques s'étendent de 5 à 13 pour J , K_a jusqu'à 4, et K_c de 4 jusqu'à 13.

Les paramètres expérimentaux sont regroupés dans le tableau 6.12. Les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge Δ_J , Δ_{JK} et δ_J du trihydrate du myrténal 3w-I totalement substitué sont bien déterminées. La constante Δ_{JK} l'est un peu moins bien, alors que les constantes Δ_K et δ_K ne le sont pas.

Les espèces trihydrate 3w-I partiellement substituées sont en cours de recherche. Il y a des difficultés à les détecter, à cause de la faible intensité des raies, d'un spectre par endroits très dense et à cause du décalage en fréquence potentiellement important. Ce travail devra être complété.

Le conformère que nous avons détecté est représenté figure 6.3a. Les trois molécules d'eau semblent s'enrouler autour de la molécule de myrténal. Cette structure est confirmée d'une part par les écarts très faibles entre les constantes calculées et expérimentales (de l'ordre du pourcent, voire très inférieure au pourcent), d'autre part par l'observation du trihydrate substitué trois fois à l'oxygène 18. Les spectres des trihydrates partiellement substitués sont en cours de recherche.

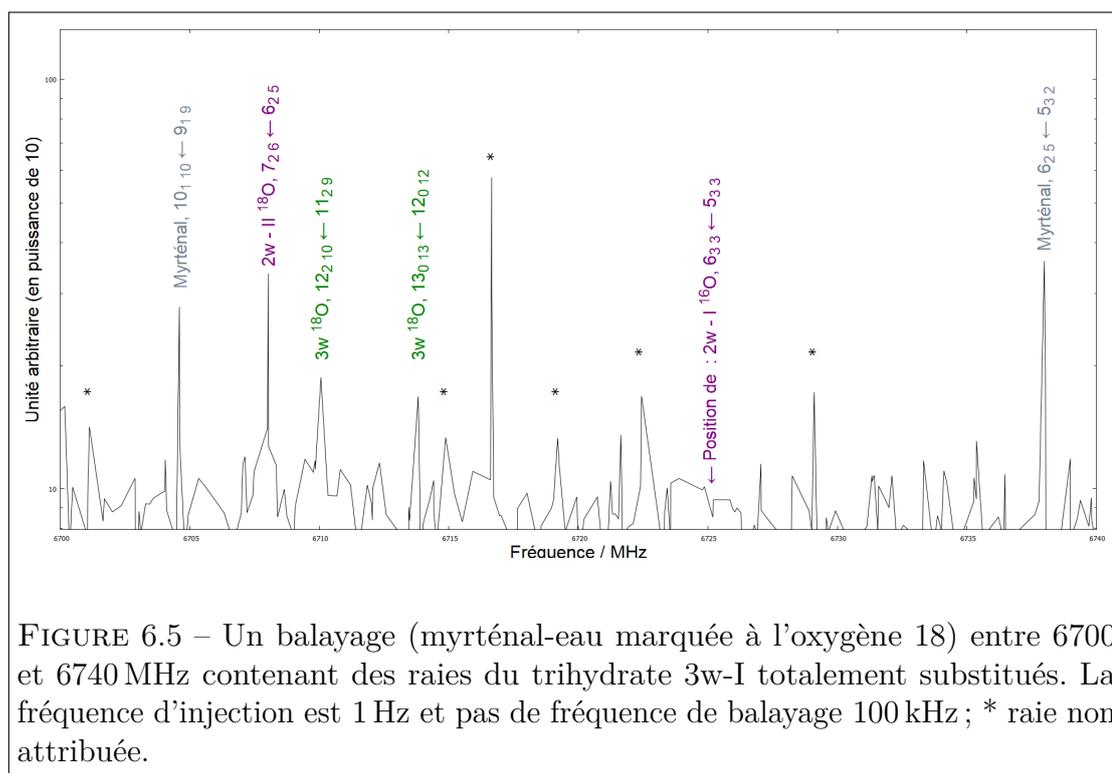


FIGURE 6.5 – Un balayage (myrténal-eau marquée à l’oxygène 18) entre 6700 et 6740 MHz contenant des raies du trihydrate 3w-I totalement substitués. La fréquence d’injection est 1 Hz et pas de fréquence de balayage 100 kHz ; * raie non attribuée.

Trihydrate 3w-II

Le conformère 3w-II est haut en énergie par rapport au conformère 3w-I. Les raies de ce dernier étaient faibles et difficiles à observer, celles du conformère 3w-II le seront davantage. Nous ne sommes pas parvenus à le mettre en évidence. Le tableau 6.13 présente les constantes de rotation calculées pour le trihydrate 3w-II avec deux méthodes de calcul DFT et *ab initio*.

6.4 Détermination expérimentale de la structure des hydrates

À partir des jeux de constantes de rotation de chaque hydrate du myrténal (espèce avec l’eau normale et espèces substituées), il est possible de calculer une structure r_s et une structure r_0 limitées à l’arrangement des molécules d’eau autour du myrténal et à l’aide de paramètres structuraux issus des calculs de chimie

Paramètres ^a	Conformère 3w-I (3H ₂ ¹⁸ O)
A (MHz)	889,5448(14)
B (MHz)	290,149 543(49)
C (MHz)	251,867 623(31)
Δ_J (kHz)	0,048 280(89)
Δ_{JK} (kHz)	-0,2226(19)
δ_J (kHz)	0,003 073(75)
N raies	25
σ (kHz)	0,42
$J_{\max} - J_{\min}$	13 - 5
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	4 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	13 - 4

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion non déterminées fixées aux valeurs du tableau 6.11.

TABLEAU 6.12 – Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du trihydrate du myrténal avec les trois atomes d'oxygène des molécules d'eau substitués par un atome d'oxygène 18.

Paramètres	conformère 3w-II	
	DFT ^a	MP2 ^b
A (MHz)	658,79	655,63
B (MHz)	494,98	480,86
C (MHz)	364,98	355,10
κ		-0,16
$ \mu_a / \text{D}$		2,10
$ \mu_b / \text{D}$		1,16
$ \mu_c / \text{D}$		0,40
ΔE (kJ/mol)		1,41

^a B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^b MP2 / 6-311++G(d,p) .

TABLEAU 6.13 – Constantes de rotation (à l'équilibre) et moment dipolaire calculés du trihydrate du myrténal 3w-II représenté figure 6.3b.

quantique. Nous avons également utilisé la structure r_0 du myrténal établie par nos soins [150].

Dans la suite on va présenter pour chaque hydrate du myrténal analysé : le

tableau des coordonnées des atomes oxygène des molécules de l'eau, puis la structure du complexe calculée par différentes méthodes.

6.4.1 Structure du monohydrate 1w-I

Les deux jeux de constantes de rotation obtenus pour le monohydrate 1w-I nous ont tout d'abord permis d'obtenir les coordonnées de substitution de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (tableau 6.14).

Les trois coordonnées sont très bien déterminées et en bon accord avec celles obtenues par calcul de chimie quantique. Concernant la structure effective r_0 , seuls la distance O_0-O_1 et l'angle $\angle(O_1O_0C_1)$ ont pu être ajustés. L'angle dièdre $\tau(O_1O_0C_1C_2)$ a été fixé à sa valeur *ab initio*. L'écart-type de cet ajustement, de $0,524 \text{ u}\text{\AA}^2$, n'est pas satisfaisant.

Malgré tout, nous obtenons des coordonnées effectives (tableau 6.14) pour l'atome d'oxygène O_1 en bon accord avec les coordonnées r_s et celles calculées. Les deux paramètres ajustés sont bien déterminés et en très bon accord avec ceux issus des calculs de chimie quantique.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$r_s / \text{\AA}$	3,459 46(45)	-0,8977(18)	-0,7109(22)
$r_0 / \text{\AA}$	3,479 67(82)	-0,914 80(76)	-0,704 40(48)
MP2 ^a / \AA	3,461	-0,918	-0,683
DFT ^b / \AA	3,373	-0,966	-0,689

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP.

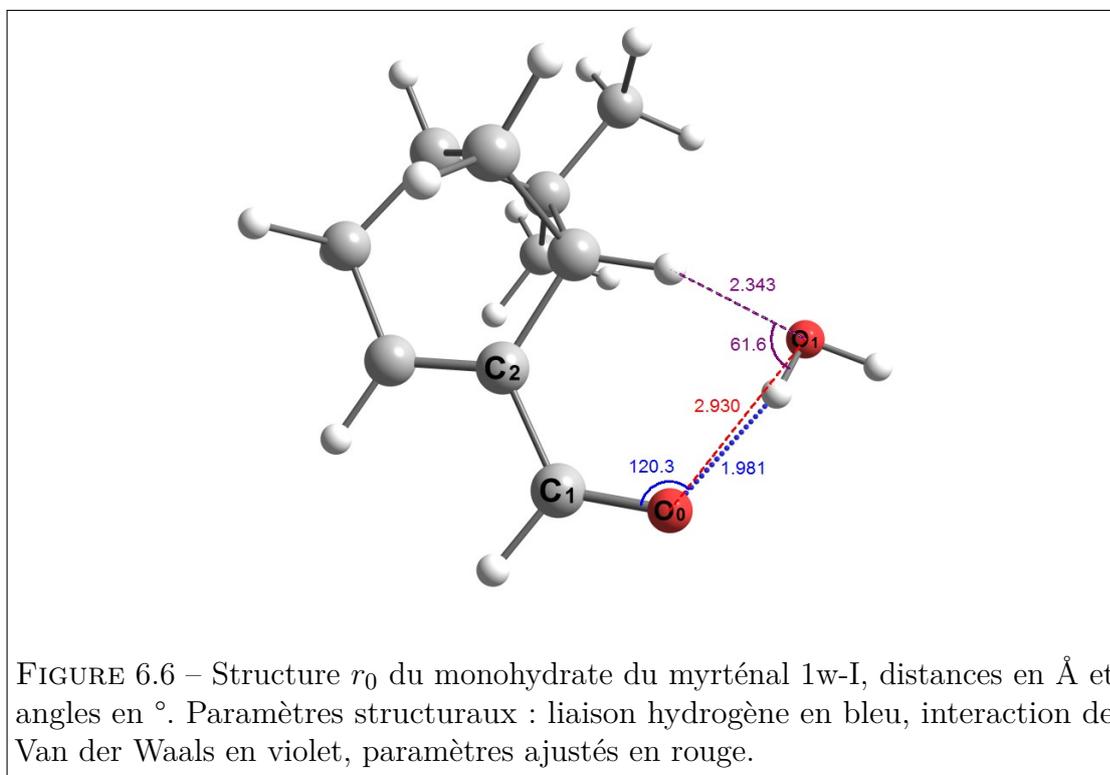
TABLEAU 6.14 – Coordonnées de substitution, effectives et de chimie quantique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau du monohydrate du myrténal 1w-I.

La structure r_0 de l'hydrate 1w-I est représentée figure 6.6. La molécule d'eau se lie avec l'atome oxygène du myrténal par liaison hydrogène, la distance r_0 (O_0-O_1) est de $2,9297(44) \text{\AA}$. L'atome oxygène de la molécule d'eau O_1 interagit avec le myrténal par une liaison de Van Der Waals $H-O_1$ de longueur $2,341 \text{\AA}$.

Paramètres ^a	r_0^b	DFT ^d	MP2 ^e
$r(\text{O}_0\text{O}_1)/\text{Å}$	2,9297(44)	2,879	2,931
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)/^\circ$	116,3(62)	116,4	115,4
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2)/^\circ$	-35,8 ^c	-35,8	-35,8
$\sigma_{\text{fit}}/\text{uÅ}^2$	0,524	-	-

^a Les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 6.6 ; ^b Paramètres additionnels issus de l'optimisation MP2/ 6-311++G(d,p) ; ^c fixé à la valeur *ab initio* ; ^d B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^e MP2 / 6-311++G(d,p).

TABLEAU 6.15 – Paramètres structuraux r_0 et de chimie quantique du monohydrate du myrténal 1w-I.



6.4.2 Structure du monohydrate 1w-III

De même que pour le conformère 1w-I, la position de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau a été obtenue par ses coordonnées de substitution (tableau 6.16), qui sont toutes trois bien déterminées.

Contrairement au monohydrate 1w-I, nous avons pu ajuster les 3 paramètres

définissant la position de l'atome d'oxygène O_1 , à savoir la distance $r_0(O_0O_1)$, l'angle $\angle(O_1O_0C_1)$ et l'angle dièdre $\tau_0(O_1O_0C_1C_2)$. Leurs valeurs ajustées sont indiquées dans le tableau 6.17. L'écart-type de l'ajustement est satisfaisant, bien plus faible que celui de l'hydrate 1w-I ($0,014 \text{ u}\text{\AA}^2$). L'angle dièdre de $-179,300^\circ$, est de valeur un peu plus élevée que celui obtenu par calculs de chimie quantique. Il indique que l'atome d'oxygène O_1 est pratiquement dans le plan défini par les deux doubles liaisons $C=C$ et $C=O$.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$r_s / \text{\AA}$	3,850 93(40)	0,6442(24)	-0,2610(59)
$r_0 / \text{\AA}$	3,860 07(35)	0,650 88(16)	-0,2804(14)
MP2 ^a / \AA	3,844	0,673	-0,266
DFT ^b / \AA	3,758	0,670	-0,266

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP.

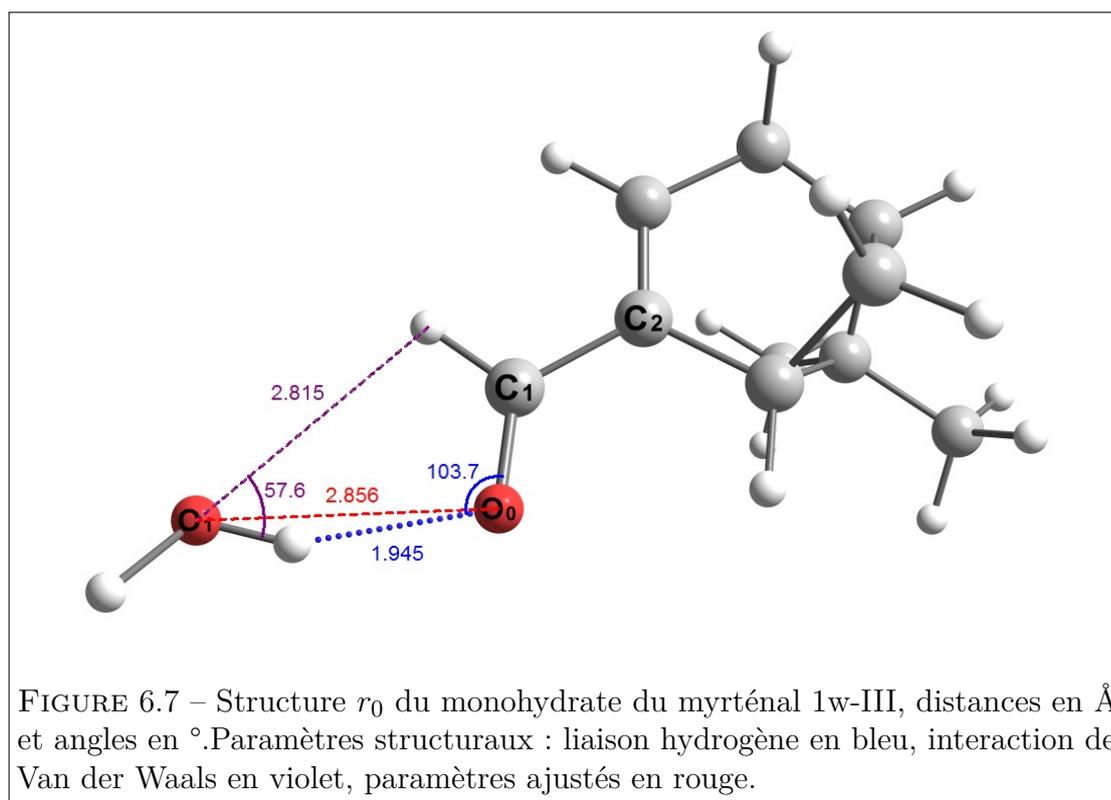
TABLEAU 6.16 – Coordonnées de substitution, effectives et de chimie quantique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau du monohydrate du myrténal 1w-III.

Paramètres ^a	r_0^b	DFT ^c	MP2 ^d
$r(O_0O_1) / \text{\AA}$	2,855 81(44)	2,837	2,858
$\angle(O_1O_0C_1) / ^\circ$	95,990(25)	97,4	95,0
$\tau(O_1O_0C_1C_2) / ^\circ$	-179,300(19)	-177,4	-176,2
$\sigma_{\text{fit}} / \text{u}\text{\AA}^2$	0,014	-	-

^a Les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 6.7; ^b Paramètres additionnels issus de l'optimisation MP2/ 6-311++G(d,p); ^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^d MP2 / 6-311++G(d,p).

TABLEAU 6.17 – Paramètres structuraux r_0 et de chimie quantique du monohydrate du myrténal 1w-III.

La structure r_0 de ce conformère est représentée figure 6.7. La molécule d'eau se lie avec l'atome d'oxygène du myrténal par liaison hydrogène, la distance r_0 ($H-O_0$) est $1,945 \text{ \AA}$. L'atome oxygène O_1 de la molécule d'eau interagit aussi avec le myrténal par une liaison $H-O_1$ de Van Der Waals de longueur $2,815 \text{ \AA}$.



6.4.3 Structure du dihydrate 2w-I

Il nous a été possible d'optimiser pour chaque dihydrate au moins deux structures différant par l'orientation des molécules d'eau. Les constantes de rotation étant pratiquement les mêmes, ainsi que les coordonnées des atomes d'oxygène, seules les structures r_0 nous ont permis de savoir quels conformères devaient être retenus. Les structures b ne nous ont permis de faire converger une structure r_0 , alors que cela a été possible avec les structures a .

Pour le dihydrate 2w-I, l'établissement d'une structure fiable n'est pas chose aisée. En effet, l'orientation des molécules d'eau joue un rôle très important. À partir d'une même structure initiale, les calculs MP2 / 6-311++G(d,p) et B3LYP-D3BJ / def2-TZVP donnent des résultats très différents.

Cela ne voit lorsque l'on compare les coordonnées des atomes d'oxygène entre calculs et avec les coordonnées expérimentales r_s données dans le tableau 6.18. Celles-ci sont bien déterminées et peuvent servir de référence.

La coordonnée *ab initio* de l'atome O_1 selon l'axe b est 0,197 Å, très éloignée de la coordonnée r_s qui vaut 0,3271 Å. La structure MP2 est donc ici mise en défaut.

Les coordonnées issus du calcul DFT présentent des écarts encore importants, par exemple 0,114 Å sur la coordonnée a de l'atome O_1 . Néanmoins, il semble que la structure obtenue par cette méthode soit plus conforme à ce qu'elle est en réalité.

L'ajustement de la structure r_0 a donc été réalisée en utilisant les paramètres structuraux issus de ce calcul, notamment tous les paramètres qui concernent les atomes d'hydrogène de l'eau, exceptés les longueurs de liaison $r(O-H)$ et les angles $\angle(HOH)$ d'une même molécule d'eau. Les deux angles dièdre $\tau(O_1O_0C_1C_2)$ et $\tau(O_2O_1O_0C_1)$ n'ont pu être ajustés simultanément. Le meilleur ajustement a été obtenu en libérant le second et en fixant le premier à sa valeur DFT de $-18,94^\circ$.

	a	b	c
		O_1	
$r_s / \text{Å}$	-3,4424(44)	0,3271(46)	0,8197(18)
$r_0 / \text{Å}$	-3,463(11)	0,4369(61)	0,8326(20)
MP2 $a / \text{Å}$	-3,357	0,197	0,887
DFT $b / \text{Å}$	-3,328	0,332	0,843
		O_2	
$r_s / \text{Å}$	-2,8495(53)	-1,9191(79)	-0,7897(19)
$r_0 / \text{Å}$	-2,871(18)	-1,932(30)	-0,8411(42)
MP2 $a / \text{Å}$	-2,693	-1,914	-0,868
DFT $b / \text{Å}$	-2,860	-1,842	-0,878

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP.

TABLEAU 6.18 – Coordonnées de substitution et effectives des deux atomes d'oxygène des molécules d'eau du dihydrate du myrténal 2w-I, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.

Les paramètres ajustés sont dans le tableau 6.19, avec les valeurs *ab initio*, DFT et de substitution quand elles sont définies. Les résultats ne sont pas satisfaisants. Les distances $r_s(O_0O_1)$ et $r_s(O_2O_1)$ sont plus proches des distances *ab initio* que des distances DFT, et éloignées respectivement de 0,047 Å et 0,127 Å. En considérant les incertitudes, il y a compatibilité entre $r_s(O_0O_1)$ et $r_0(O_0O_1)$, mais pas entre

$r_s(O_1O_2)$ et $r_0(O_1O_2)$. Les valeurs expérimentales des angles sont également très éloignées de celles données par les calculs *ab initio* ou DFT pourtant réputés pour les prédire correctement. Ainsi pour ce conformère, des informations supplémentaires seraient les bienvenues, comme par exemple des constantes de rotation des complexes deutérés, mais dont nous savons qu'ils pourraient modifier trop la structure pour donner des résultats indiscutables.

Paramètres ^a	r_s	r_0^b	B3LYP	MP2
$r(O_0O_1)/\text{Å}$	2,8261(40)	2,779(39)	2,771	2,817
$r(O_2O_1)/\text{Å}$	2,8329(17)	2,960(24)	2,813	2,825
$\angle(O_1O_0C_1)/^\circ$	-	139,83(58)	133,58	132,841
$\angle(O_2O_1O_0)/^\circ$	-	102,10(38)	104,91	101,304
$\tau(O_1O_0C_1C_2)/^\circ$	-	-	-18,94	-16,80
$\tau(O_2O_1O_0C_1)/^\circ$	-	-38,99(27)	-42,43	-43,92
$\sigma_{\text{fit}}/\text{uÅ}^2$	-	0,279	-	-

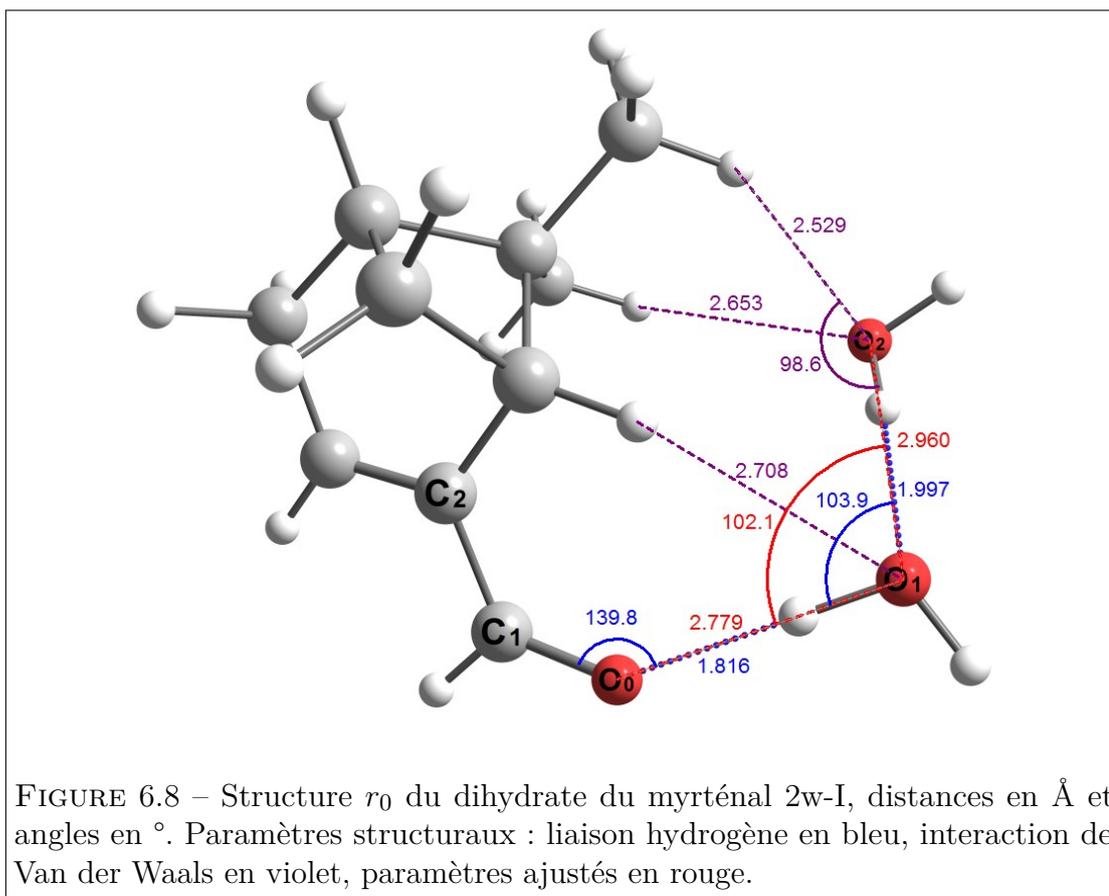
^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 6.8; ^b base 6-311++G(d,p).

TABLEAU 6.19 – Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du dihydrate du myrténal 2w-I.

La figure 6.8 représente la structure r_0 du dihydrate du myrténal 2w-I. La première molécule d'eau se lie au myrténal par une liaison d'hydrogène de longueur $r_0(H-O_0) = 1,816\text{ Å}$. Elle est plus courte que dans le cas du monohydrate 1w-I où elle vaut $1,941\text{ Å}$. La liaison hydrogène est ainsi plus forte dans le cas des dihydrates que dans le cas des monohydrates. Les deux molécules d'eau sont liées par une liaison hydrogène de longueur $r_0(H-O_1) = 1,997\text{ Å}$, c'est le phénomène de coopérativité. La deuxième molécule d'eau est liée au myrténal par deux liaisons de Van der Waals, les longueurs de ces liaisons $r_0(H-O_2)$ sont de $2,529\text{ Å}$ et de $2,653\text{ Å}$.

6.4.4 Structure du dihydrate 2w-III

La structure r_0 du conformère 2w-III a été obtenue en ajustant 5 paramètres : les deux distances $r(O_0O_1)$ et $r(O_1O_2)$, les deux angles de liaison $\angle(O_1O_0C_1)$ et $\angle(O_2O_1O_0)$, et l'angle dièdre $\tau(O_2O_1O_0C_1)$. L'angle dièdre $\tau(O_1O_0C_1C_2)$ a été fixé



à sa valeur DFT de $-179,1^\circ$. L'ajustement obtenu est de bonne qualité, l'écart-type étant de $0,12 \text{ u}\text{\AA}^2$. Les paramètres ajustés (tableau 6.21) sont tous bien déterminés, excepté l'angle dièdre $\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)$. Ils confirment que les atomes d'oxygène des molécules d'eau se situent dans le plan défini par les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$.

La figure 6.9 illustre le dihydrate du myrténal 2w-III issue du calcul r_0 . La première molécule d'eau se lie au myrténal par une liaison d'hydrogène de longueur $\text{H}-\text{O}_0$ $1,858 \text{ \AA}$, elle est plus courte que dans le cas du monohydrate 1w-III qui était $1,945 \text{ \AA}$. La liaison hydrogène est ainsi plus forte dans le cas des dihydrates que les monohydrates.. Les deux molécules d'eau sont liées par une liaison hydrogène de longueur $\text{H}-\text{O}_1$ égale $1,895 \text{ \AA}$, c'est le phénomène de coopérativité. La deuxième molécule d'eau est liée au myrténal par une liaison de Van der Waals de longueur $\text{H}-\text{O}_2$ $2,383 \text{ \AA}$.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
O ₁			
$r_s / \text{Å}$	-4,5891(39)	1,2696(14)	i
$r_0 / \text{Å}$	-4,6032(41)	1,267(17)	-0,070(12)
MP2 ^a / Å	-4,567	1,248	-0,040
DFT ^b / Å	-4,561	1,267	-0,060
O ₂			
$r_s / \text{Å}$	-4,3295(41)	-1,5062(12)	0,4392(42)
$r_0 / \text{Å}$	-4,341(38)	-1,501(99)	0,493(77)
MP2 ^a / Å	-4,307	-1,504	0,420
DFT ^b / Å	-4,303	-1,466	0,456

^a MP2 / def2-TZVP ; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP.

TABLEAU 6.20 – Coordonnées de substitution et effectives des deux atomes d’oxygène des molécules d’eau du dihydrate du myrténal 2w-III, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.

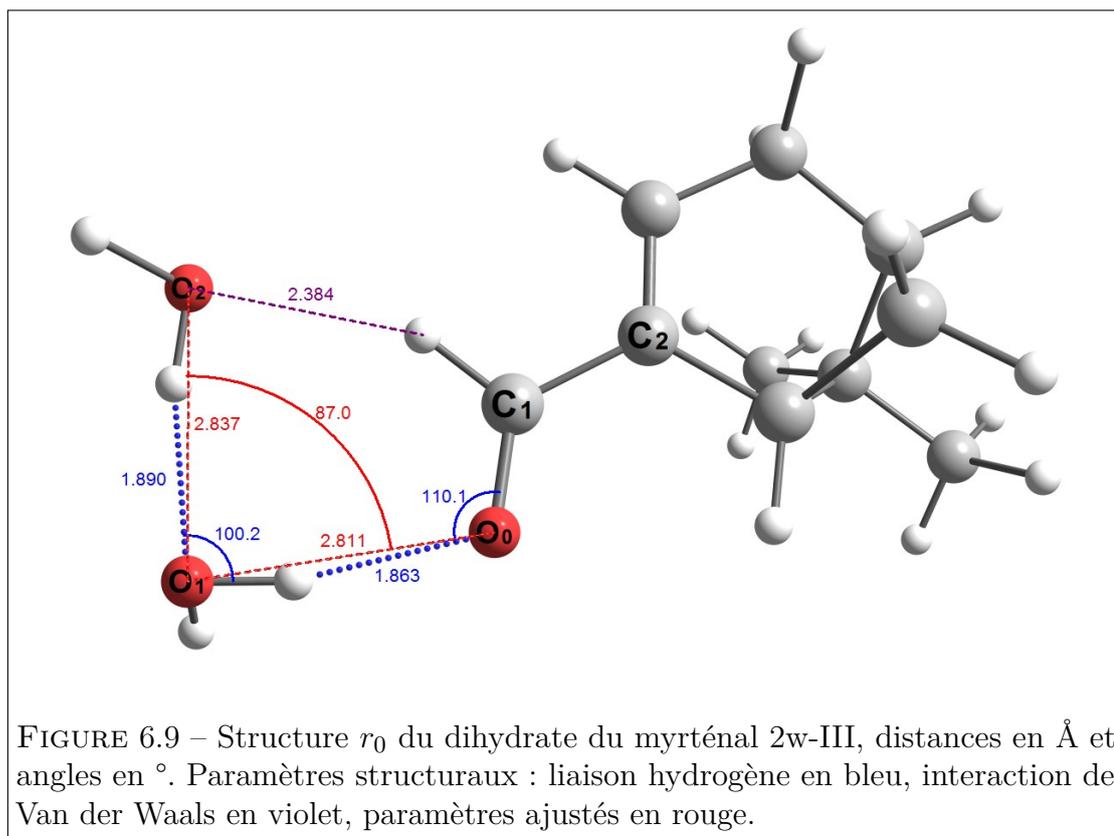
Paramètres ^a	r_0^b	B3LYP	MP2
$r(\text{O}_0\text{O}_1) / \text{Å}$	2,811(20)	2,761	2,788
$r(\text{O}_2\text{O}_1) / \text{Å}$	2,837(10)	2,793	2,802
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	105,6(17)	106,7	104,2
$\angle(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0) / ^\circ$	86,97(97)	86,0	87,6
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2) / ^\circ$	-	-179,1	-179,7
$\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	1,06(22)	-0,8	-1,4
$\sigma_{\text{fit}} / \text{uÅ}^2$	0,120	-	-

^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 6.8 ; ^b base / def2-TZVP.

TABLEAU 6.21 – Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du dihydrate du myrténal 2w-III.

6.5 Conclusion

Nous avons dans ce chapitre présenté nos études sur les hydrates du myrténal. Nous avons tout d’abord optimisé par calculs de chimie quantique les structures de trois monohydrates, trois dihydrates et deux trihydrates, aux niveaux B3LYP-



D3BJ / def2-TZVP, MP2 / 6-311++G(d,p) et MP2/ def2-TZVP dans les cas des dihydrates.

Parmi ceux-ci, deux monohydrates et deux dihydrates ont été caractérisés expérimentalement, les conformères d'énergies intermédiaires se relaxant probablement vers le conformère d'énergie la plus basse. La substitution de l'eau normale par de l'eau marquée à l'oxygène 18 a permis d'obtenir les spectres de toutes les espèces mono et polysubstituées. Les jeux de constante de rotation ont permis de calculer une structure r_s et une structure r_0 , limitées à l'arrangement des molécules d'eau autour du myrténal. La position des atomes d'oxygène ne pose pas de problème et est souvent conforme à celles obtenues par calculs de chimie quantique, bien que dans le cas d'un dihydrate nous ayons obtenu des différences notables. En revanche, nous maîtrisons mal l'orientation des molécules d'eau, c'est à dire la position de leurs atomes d'hydrogène, ce qui conduit à mettre en doute les structures r_0 obtenues.

Concernant le trihydrate, nous avons confirmé que nous avons bien optimisé la structure correspondant au spectre identifié, par l'observation du conformère triplement substitué à l'oxygène 18. L'identification des spectres des espèces partiellement substituée est toujours en cours. Nous n'avons donc pas pu calculer de structure expérimentale pour le trihydrate.

Très récemment, Weixing Li a présenté lors de la 25^{ème} conférence sur la spectroscopie moléculaire à haute résolution qui s'est tenue à Bilbao en septembre 2018 [151], une étude sur les hydrates de l'acroléine. Il a montré comment un échange d'atomes d'oxygène a lieu entre l'acroléine et l'eau, par réaction réversible addition-élimination d'eau. Ainsi, l'utilisation d'eau marquée à l'oxygène 18 peut enrichir l'acroléine en cet isotope, ce qui permet l'observation d'isotopologues supplémentaires des hydrates, ceux où l'atome d'oxygène du substrat est lui-même substitué. Il est possible que la même chose ait lieu pour le myrténal. Il serait très intéressant de disposer de jeux de constantes supplémentaires afin d'améliorer les calculs des structures expérimentales.

Hydrates du périllaldéhyde

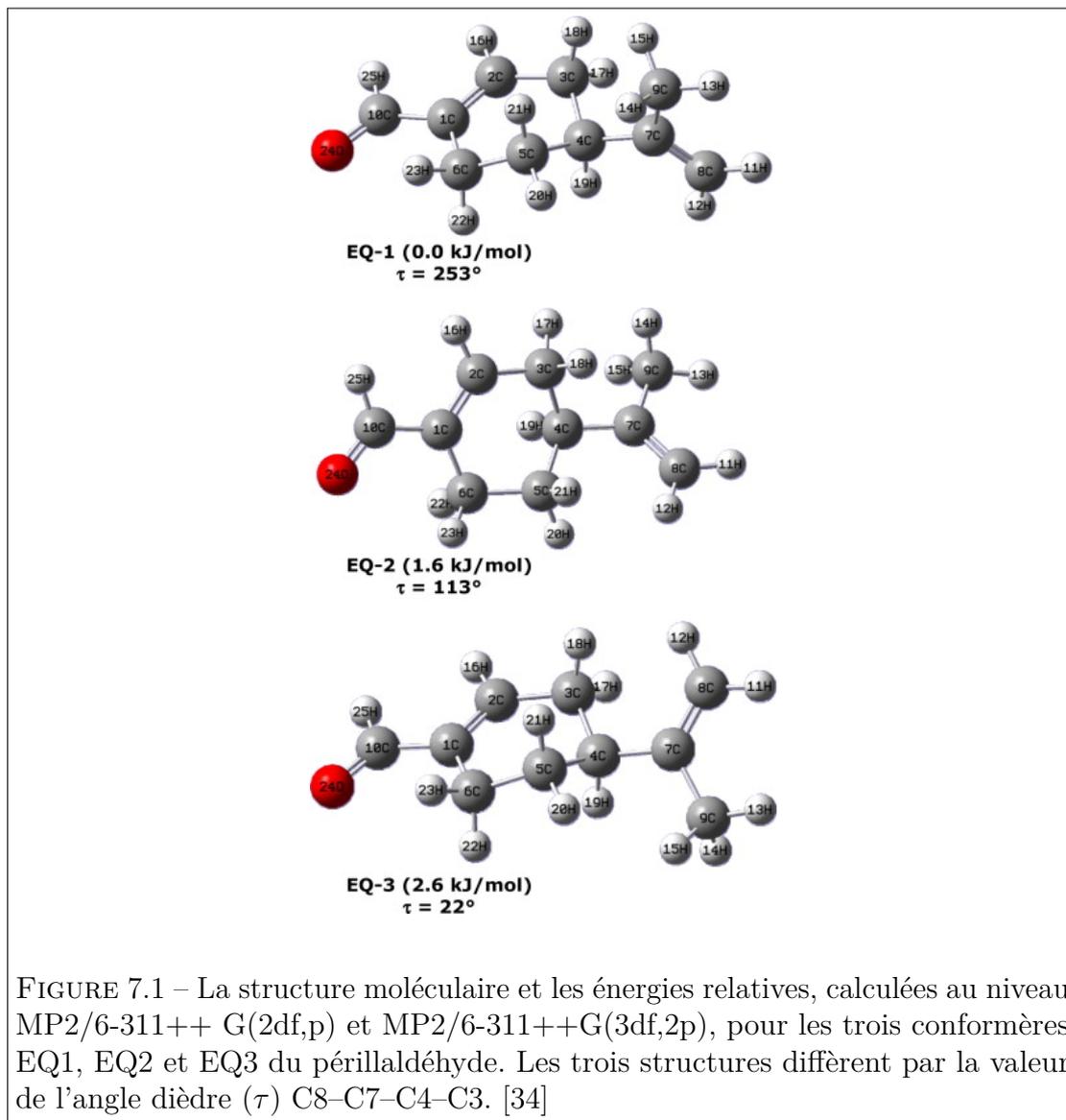
Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des spectres sur la microhydratation du périllaldéhyde, isomère du myrténal. Le périllaldéhyde présente un motif $-C=C-C=O$ identique à celui du myrténal. L'environnement autour de cette séquence diffère cependant, avec l'absence de groupements méthyles pouvant favoriser la formation de certains hydrates. Le périllaldéhyde comme le myrténal possède l'atome oxygène comme site d'hydratation le plus favorable. Nous nous sommes basés sur les résultats obtenus pour les hydrates du myrténal pour rechercher ceux qu'il serait possible d'observer expérimentalement.

7.1 Études antérieures

Le périllaldéhyde ($C_{10}H_{14}O$) a déjà été étudié au laboratoire par MORENO et al. [34] qui a montré que cette molécule se présente dans sa forme équatoriale (il existe aussi une forme axiale) sous 3 conformations (notées EQ1, EQ2 et EQ3) différant par l'orientation du groupement 2-propenyl. Dans la figure 7.1 issue de la publication de Avilés Moreno, on peut voir les énergies relatives entre les différents conformères du périllaldéhyde notés EQ1, EQ2 et EQ3. EQ1 et EQ2 sont présents dans le jet, par contre EQ3 suite à une relaxation vers le conformère EQ2 n'a pas été détecté.

Nous avons donc pu rechercher les hydrates du périllaldéhyde et analyser le spectre (périllaldéhyde - eau) avec l'avantage que les analyses des spectres de deux

conformères de la molécule mère sont connus.



7.2 Optimisation des structures des hydrates par calculs de chimie quantique

Chaque conformère EQ1 et EQ2 du périllaldéhyde donne naissance à des hydrates.

-Monohydrates : nous avons pu optimiser la structure de deux monohydrates pour chaque conformère du périllaldéhyde EQ1 et EQ2. Les deux structures des monohydrates optimisées à partir du conformère EQ1 sont représentées figures 7.2a et 7.2b, celles à partir du conformère EQ2 sont illustrées figures 7.2c et 7.2d.

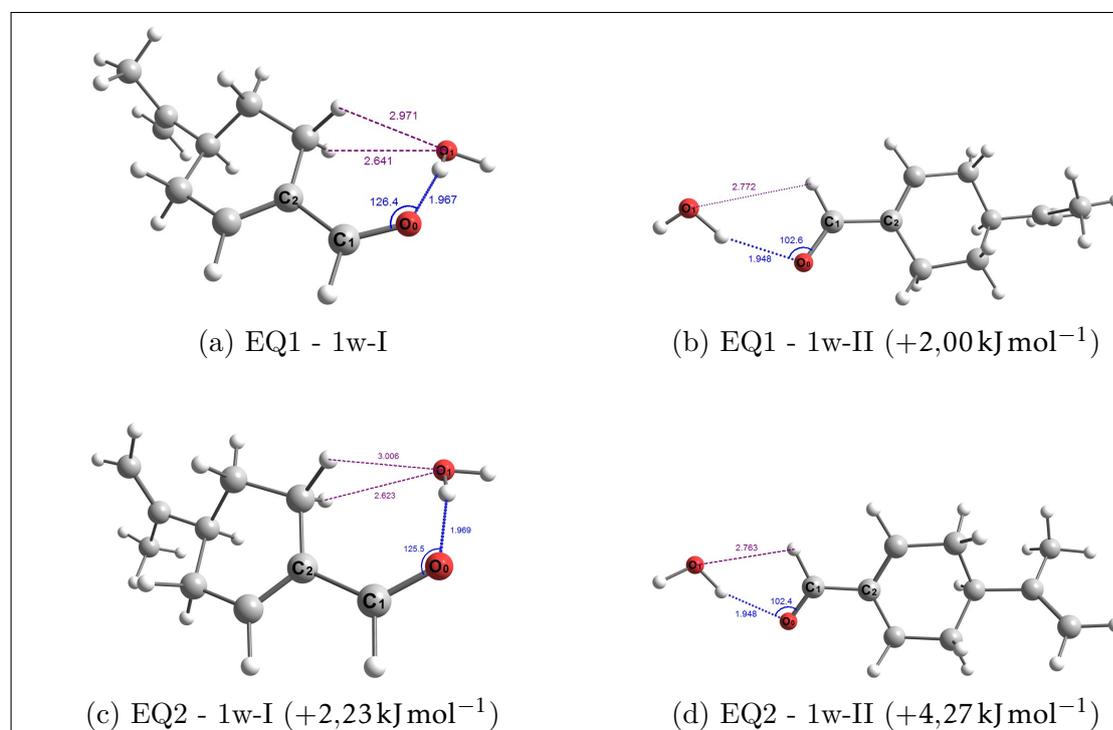


FIGURE 7.2 – Les quatre structures optimisées des monohydrates du périllaldéhyde au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Les énergies entre parenthèses (corrigées ZPE) sont relatives au conformère EQ1 - 1w-I le plus bas en énergie. Les distances sont exprimées en Å et les angles en °. Liaisons de Van der Waals en violet et liaison hydrogène en bleu.

Les différences d'énergie entre monohydrates d'un même conformère du périllaldéhyde sont de 2,0 kJ/mol, alors que nous avons obtenu une différence de

5,89 kJ/mol entre les deux monohydrates du myrténal. Hors, dans le conformère 1w-I du myrténal (figure 6.1a page 96), les distances $r(\text{H}\cdots\text{O}_1)$ sont plus courtes que dans les hydrates 1w-I du périllaldéhyde (2,609 Å et 2,653 Å contre 2,62 Å à 3,00 Å), alors que dans les structures 1w-II, elles sont équivalentes (2,779 Å contre 2,772 Å et 2,763 Å). Les différences d'énergie calculées sont cohérentes et principalement dues aux interactions de Van der Waals.

Le conformère EQ1-1w-I est plus bas en énergie de 2,00 kJ/mol par rapport au conformère EQ1-1w-II selon le calcul *ab initio* au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Cela s'explique par les possibilités qu'a l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (atome numéroté 1 figure 7.2a) de former deux liaisons de Van der Waals avec des atomes d'hydrogène du périllaldéhyde. Pour les monohydrates formés à partir du conformère EQ2, le monohydrate EQ2-1w-I est plus bas en énergie de 2,04 kJ/mol par rapport au conformère EQ2-1w-II selon le calcul *ab initio* au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). C'est presque la même différence que celles entre les monohydrates du conformère EQ1 et cela pour les mêmes raisons.

D'autre part, la différence d'énergie entre les conformères EQ1-1w-I et EQ2-1w-I de 2,23 kJ mol⁻¹ est due principalement à la différence d'énergie entre les deux structures du périllaldéhyde.

Les constantes de rotation et les composantes du moment dipolaire des monohydrates des conformères EQ1 et EQ2 selon les axes principaux figurent dans les tableaux 7.1, 7.3, 7.5 et 7.7 pages 140, 142, 144 et 146. Les quatre monohydrates sont des toupies asymétriques prolates avec un paramètre de Ray $\kappa = -0,91$ pour le conformère EQ1-1w-I, $\kappa = -0,99$ pour le conformère EQ1-1w-II, $\kappa = -0,90$ pour le conformère EQ2-1w-I et $\kappa = -0,98$ pour le conformère EQ2-1w-II.

La valeur du moment dipolaire du calcul *ab initio* du conformère EQ1-1w-I est $|\mu_{\text{total}}| = 4,70 \text{ D}$ avec $|\mu_a| = 2,04 \text{ D}$, $|\mu_b| = 2,52 \text{ D}$ et $|\mu_c| = 0,14 \text{ D}$. La valeur du moment dipolaire calculée du conformère EQ1-1w-II est $|\mu_{\text{total}}| = 3,94 \text{ D}$ avec $|\mu_a| = 3,38 \text{ D}$, $|\mu_b| = 0,12 \text{ D}$ et $|\mu_c| = 0,44 \text{ D}$. Pour les deux conformères des transitions de type *a* sont attendues et les raies de type *c* devraient être peu intenses, alors qu'avec le conformère EQ1-1w-I des raies de type *b* sont possibles à mesurer. La valeur du moment dipolaire calculée du conformère EQ2-1w-I selon le calcul *ab initio* est $|\mu_{\text{total}}| = 5,09 \text{ D}$ avec $|\mu_a| = 2,12 \text{ D}$, $|\mu_b| = 2,62 \text{ D}$ et $|\mu_c| = 0,35 \text{ D}$. La valeur du moment dipolaire calculée du conformère EQ2-1w-II est $|\mu_{\text{total}}| = 5,37 \text{ D}$

avec $|\mu_a| = 2,04 \text{ D}$, $|\mu_b| = 3,30 \text{ D}$ et $|\mu_c| = 0,03 \text{ D}$. Les conclusions sont les mêmes que pour EQ1-1w. Les moments dipolaires plus grands compenseront la moindre abondance de EQ2 dans le jet. Si les valeurs de κ entre conformères sont très voisines les unes des autres, les constantes de rotation entre hydrates 1w-I et 1w-II sont très différentes et ils ne pourront être confondus. En revanche, celles entre hydrates des conformères EQ1 et EQ2 sont très proches et un examen minutieux des résultats doit être conduit afin d'attribuer les bons jeux de constantes aux bonnes structures.

De ce qui précède, nous pouvons donc espérer observer les quatre monohydrates calculés, en recherchant initialement les raies de type *a*.

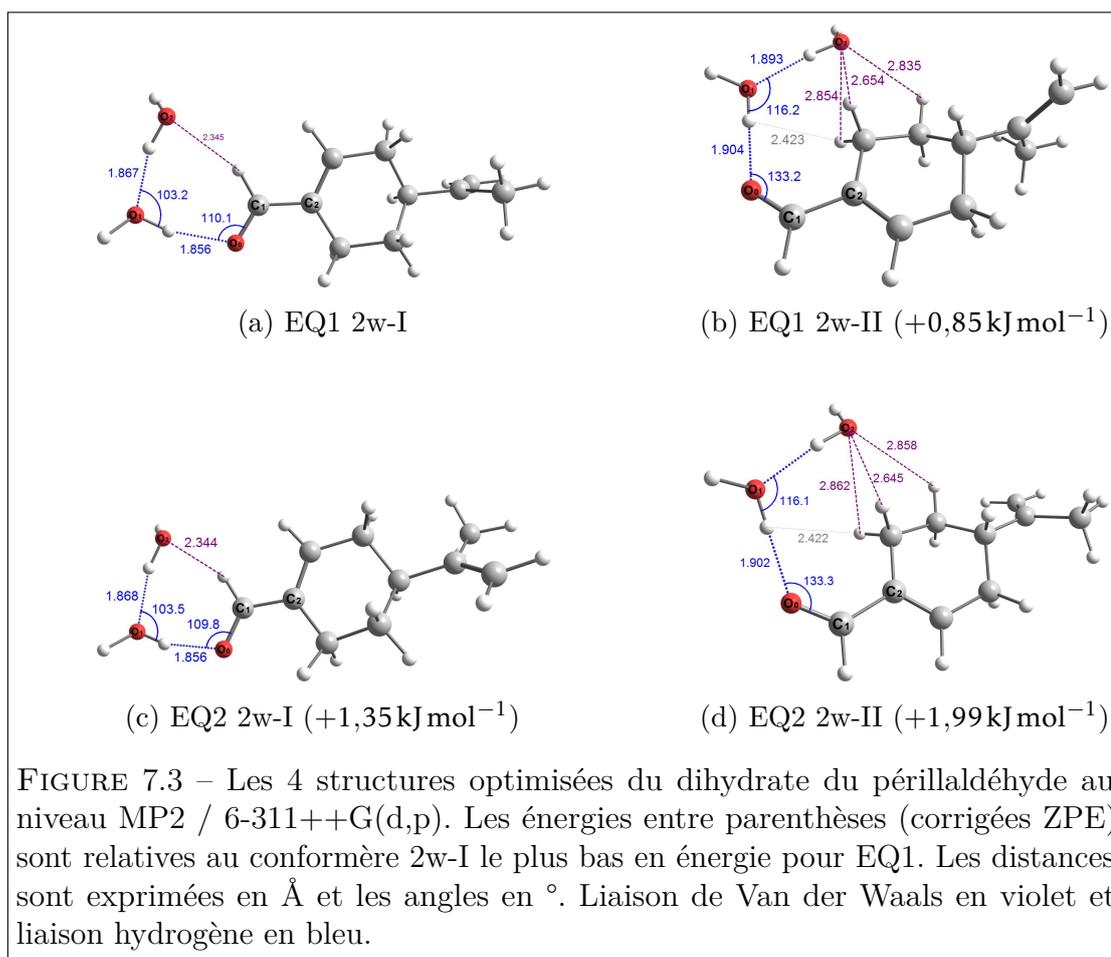
-Dihydrates : pour le myrténal, nous avons optimisé trois structures différentes (voir figure 6.2 page 98). Hors, la cohésion de la structure 2w-I est assurée par la présence d'un groupement méthyle qui n'existe pas dans le cas du périllaldéhyde. Les conformères 2w-I du périllaldéhyde correspondant aux conformères 2w-III du myrténal sont ici les plus bas en énergie, grâce à une liaison $r(\text{H}\cdots\text{O}_2)$ très courte ($2,35 \text{ \AA}$), que ne parviennent pas à compenser les trois interactions à plus longues distances (de l'ordre de $2,65$ à $2,86 \text{ \AA}$) dans les dihydrates 2w-II.

Nous avons optimisé les structures de deux dihydrates du périllaldéhyde pour chaque conformère EQ1 et EQ2. Les deux structures des dihydrates formées avec le conformère EQ1 sont représentées figures 7.3a et 7.3b, celles avec le conformère EQ2 sont représentées figures 7.3c et 7.3d.

Le conformère EQ1-2w-I est plus bas en énergie de $0,85 \text{ kJ/mol}$ par rapport au conformère EQ1-2w-II selon le calcul *ab initio* au niveau MP2 / 6-311++G(d,p) et la différence est de $0,64 \text{ kJ/mol}$ entre les deux dihydrates du conformère EQ2.

Les constantes de rotation et les composantes du moment dipolaire avec les dihydrates EQ1 et EQ2 figurent dans les tableaux 7.9, 7.11 et 7.12 pages 148, 151 et 152. Les quatre dihydrates sont des toupies asymétriques prolates avec un paramètre de Ray $\kappa = -0,97$ pour le conformère EQ1-2w-I, $\kappa = -0,71$ pour le conformère EQ1-2w-II, $\kappa = -0,97$ pour le conformère EQ2-2w-I et $\kappa = -0,72$ pour le conformère EQ2-2w-II.

La valeur du moment dipolaire du conformère EQ1-2w-I selon le calcul *ab initio* est $|\mu_{\text{total}}| = 2,68 \text{ D}$ avec $|\mu_a| = 2,14 \text{ D}$, $|\mu_b| = 0,06 \text{ D}$ et $|\mu_c| = 0,48 \text{ D}$, alors que

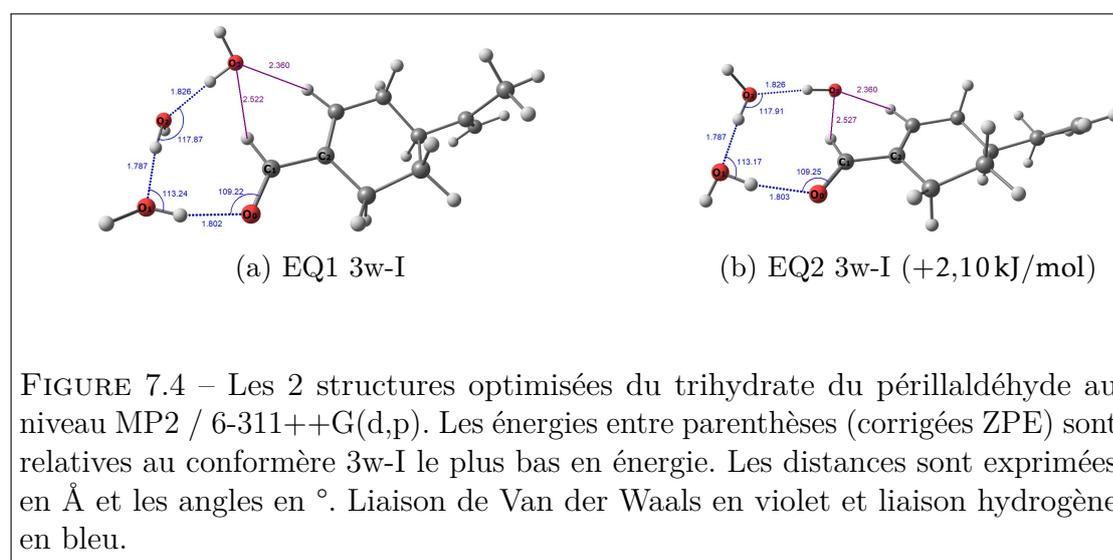


la valeur du moment dipolaire calculée du conformère EQ2-2w-I selon le calcul *ab initio* est $|\mu_{\text{total}}| = 2,46 \text{ D}$ avec $|\mu_a| = 2,11 \text{ D}$, $|\mu_b| = 0,32 \text{ D}$ et $|\mu_c| = 0,03 \text{ D}$. Pour ces deux conformères des transitions de types *a* sont attendues, alors que les transitions de type *b* ne devraient pas être présentes, dans le premier cas et celles de types *c* dans le deuxième cas. La valeur du moment dipolaire calculée du conformère EQ1-2w-II est $|\mu_{\text{total}}| = 2,87 \text{ D}$ avec $|\mu_a| = 0,86 \text{ D}$, $|\mu_b| = 2,00 \text{ D}$ et $|\mu_c| = 0,01 \text{ D}$, alors qu'avec le conformère EQ2-2w-II est $|\mu_{\text{total}}| = 3,65 \text{ D}$ avec $|\mu_a| = 1,04 \text{ D}$, $|\mu_b| = 2,18 \text{ D}$ et $|\mu_c| = 0,43 \text{ D}$. Pour ces deux conformères, des transitions de type *a* et *b* sont attendues et des raies de type *c* difficiles à observer.

-Trihydrates : pour le myrténal, nous avons optimisé la structure de deux trihydrates (voir figure 6.3 page 100). La formation du conformère 3w-II analogue au

myrténal nécessite une interaction avec entre autres des atomes d'hydrogène d'un groupement méthyle qui n'est pas présent dans le cas du périllaldéhyde. Malgré de nombreuses tentatives, nous ne sommes parvenus à optimiser la structure que d'un seul trihydrate, analogue au conformère 3w-I du myrténal.

Nous avons mis en évidence un trihydrate du périllaldéhyde pour chaque conformère de la molécule mère. Les deux structures des trihydrates sont représentées figures 7.4a et 7.4b.



Les constantes de rotation, les composantes du moment dipolaire et les énergies relatives entre conformères figurent dans le tableau 7.13. La valeur du moment dipolaire *ab initio* du conformère EQ1 3w-I est $|\mu_{\text{total}}| = 1,85 \text{ D}$ avec $|\mu_a| = 0,83 \text{ D}$, $|\mu_b| = 0,01 \text{ D}$ et $|\mu_c| = 1,02 \text{ D}$, pour le conformère EQ2 3w-I elle est $|\mu_{\text{total}}| = 2,15 \text{ D}$ avec $|\mu_a| = 0,82 \text{ D}$, $|\mu_b| = 0,40 \text{ D}$ et $|\mu_c| = 0,93 \text{ D}$. Pour les 2 conformères, la valeur de $|\mu_a|$, confortable pour une molécule, peut rendre les raies des trihydrates difficilement observables étant donné qu'ils sont peu abondants dans le jet. Les deux trihydrates sont des toupies asymétriques prolates avec un paramètre de Ray $\kappa = -0,94$ pour le conformère EQ1-3w-I, et $\kappa = -0,93$ pour le conformère EQ2-3w-I.

7.3 Conditions expérimentales et enregistrement du spectre

Le périllaldéhyde (S-(-)-périllaldéhyde, 99%) commandé chez Sigma-Aldrich, a été utilisé sans autre purification. Environ 0,2 ml du liquide est injecté à l'aide d'une seringue dans le réservoir de l'injecteur. Nous l'avons porté à 363 K afin d'avoir des raies suffisamment intenses. Une élévation de cette température n'aboutit pas à augmenter les intensités des raies, mais dégrade le périllaldéhyde. Quelques gouttelettes d'eau sont présentes sur la ligne, la vérification de la présence d'eau dans le jet moléculaire est toujours possible par une mesure de la transition du dimère de l'eau à 7354,863 MHz. Le néon a été utilisé comme gaz porteur à une pression de 4 bar pour l'étude des hydrates du périllaldéhyde.

7.4 Analyse du spectre

D'une façon générale, même les raies des monohydrates les plus bas en énergie étaient faibles.

La recherche initiale des conformères commencent par les prévisions réalisées à l'aide des constantes des calculs de chimie quantique. Des balayages à basse résolution sont effectués vers les basses fréquences à partir des prévisions, par pas de 200 kHz et parfois par pas de 100 kHz, à une fréquence d'injection de 1 Hz. La figure 7.5 montre une partie de ce spectre enregistré durant la recherche des différents hydrates. On peut remarquer que les raies appartenant aux hydrates sont moins intenses que les raies de la molécule mère.

7.4.1 Monohydrates EQ1

Monohydrate EQ1-1w-I

Nous avons commencé notre analyse du spectre (périllaldéhyde - eau) par la recherche du monohydrate EQ1-1w-I le plus bas en énergie. Les deux premières transitions ajustées ont été $8_{18} \leftarrow 7_{17}$ et $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ mesurées à 5998,287 MHz et 6110,155 MHz. Nous avons mesuré à 2 kHz près un ensemble de 31 raies. Nous

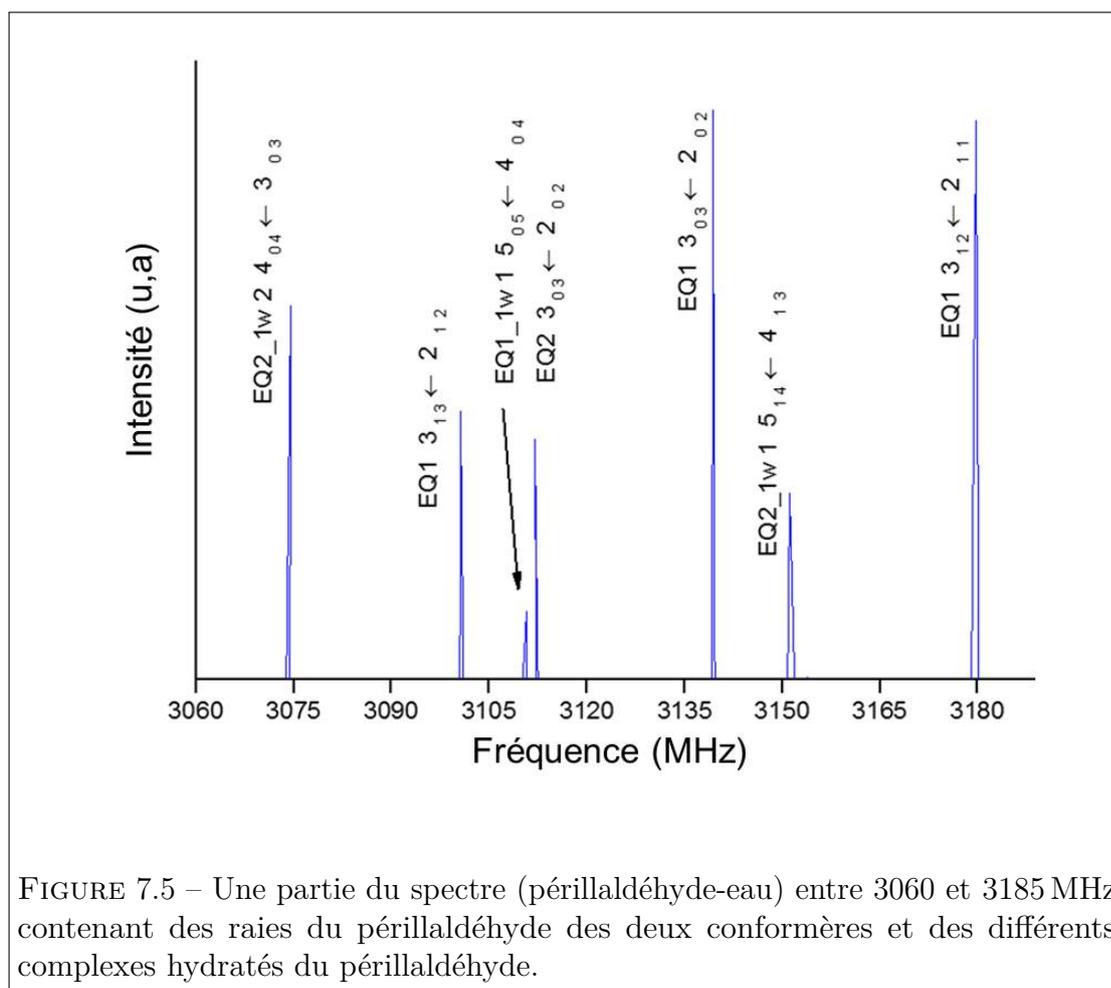


FIGURE 7.5 – Une partie du spectre (périllaldéhyde-eau) entre 3060 et 3185 MHz contenant des raies du périllaldéhyde des deux conformères et des différents complexes hydratés du périllaldéhyde.

sommes arrivés à mesurer des raies de type b mais pas de type c . La gamme des nombres quantiques de ces raies s'étend pour J de 3 à 10, de 0 à 3 pour K_a et de 2 à 10 pour K_c .

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 7.1. Les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge quartique à l'exception des paramètres Δ_K et δ_K sont déterminées. La méthode *ab initio* présente moins d'écart que la méthode DFT sur la valeur du paramètre A , alors que le calcul DFT produit un écart plus faible sur les constantes B et C . L'écart-type de l'ajustement de 2,28 kHz est un peu grand et nécessiterait davantage de mesures afin de libérer d'autres constantes de distorsion centrifuge.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1614,3923(34)	1646,85	2,01	1607,76	-0,41
B (MHz)	418,380 77(31)	423,65	1,26	427,22	2,11
C (MHz)	363,127 07(21)	368,71	1,54	373,94	2,98
Δ_J (kHz)	0,042 43(99)				
Δ_{JK} (kHz)	0,111(16)				
δ_J (kHz)	0,004 84(96)				
N raies	31				
σ (kHz)	2,28				
$ \mu_a / D$	-			2,04	
$ \mu_b / D$	-			2,52	
$ \mu_c / D$	-			0,14	
$J_{\max} - J_{\min}$	10 - 3				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	10 - 2				
κ	-0,91				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A ;

^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / 6-311++G(d,p) ; ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 7.1 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ1-1w-I le plus bas en énergie représenté figure 7.2a. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT calculées à l'équilibre.

Monohydrate EQ1-1w-I (¹⁸O)

Les valeurs des constantes des monohydrates EQ1-1w-I et EQ2-1w-I sont extrêmement proches et la possibilité existait de mal attribuer les constantes au conformère observé. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'étudier les substitutions isotopiques des hydrates du périllaldéhyde en utilisant l'eau marquée à l'oxygène 18.

Nous avons fait la correspondance de deux raies en respectant l'écart et l'intensité de ces deux raies avec la prévision. Ces deux raies étaient $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ et $9_{19} \leftarrow 8_{18}$ mesurées à 5948,763 MHz et 6560,996 MHz. Nous avons seulement mesuré 10 raies de type *a* vu l'intensité faible des raies. Les nombres quantiques des raies mesurées s'étendent de 3 à 9 pour J , de 0 à 1 pour K_a , et de 3 à 9 pour K_c . L'ensemble

des paramètres du monohydrate EQ1-1w-I avec l'eau marquée à l'oxygène 18 est présenté dans le tableau 7.2. Les constantes de rotation sont seules déterminées, les paramètres de distorsion centrifuge sont fixés aux valeurs trouvées avec l'espèce normale présentées dans le tableau 7.1. On remarque que l'écart-type de l'ajustement est incompatible avec la précision de mesure expérimentale. Des nouvelles mesures devront être effectuées et l'analyse poursuivre.

Paramètres ^a	EQ1-1w-I (¹⁸ O)
A (MHz)	1563,41(50)
B (MHz)	408,5468(22)
C (MHz)	353,2918(21)
N raies	10
σ (kHz)	22,22
$J_{\max} - J_{\min}$	9 - 3
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	1 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	9 - 3

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion centrifuges fixées aux valeurs du tableau 7.1.

TABLEAU 7.2 – Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ1-1w-I avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.

Monohydrate EQ1-1w-II

Les deux premières raies trouvées dans le spectre à 4353,872 MHz et 4975,099 MHz ont un écart en fréquence compatible avec celui prévu entre les transitions $7_{07} \leftarrow 6_{06}$ et $8_{08} \leftarrow 7_{07}$, ce qui a constitué le départ de l'analyse du spectre. Nous avons mesuré à 2 kHz près 31 raies de type a seulement. La gamme des nombres quantiques de ces raies s'étend de 3 à 12 pour J , de 0 à 2 pour K_a et de 2 à 12 pour K_c .

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 7.3. Les constantes de rotation du monohydrate du périllaldéhyde EQ1-1w-II sont déterminées. Le paramètre A est déterminé avec moins de précision, avec seulement deux décimales, vu le nombre limité de raies. Les constantes de distorsion centrifuge Δ_J et Δ_{JK} sont les seules déterminées. Les deux méthodes de calcul donnent des

constantes très proches de celles déterminées expérimentalement.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	2773,19(69)	2810,97	1,36	2763,71	-0,29
B (MHz)	316,691 35(11)	317,29	0,19	317,97	0,40
C (MHz)	305,593 63(11)	306,35	0,25	306,73	0,37
Δ_J (kHz)	0,015 95(50)				
Δ_{JK} (kHz)	-0,165(27)				
N raies	31				
σ (kHz)	2,27				
ΔE (kJ/mol)				2,00	
$ \mu_a / D$	-			3,38	
$ \mu_b / D$	-			0,12	
$ \mu_c / D$	-			0,44	
$J_{\max} - J_{\min}$	12 - 3				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	2 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	12 - 2				
κ	-0,99				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A ;

^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / 6-311++G(d,p) ; ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 7.3 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ1-1w-II représenté figure 7.2b. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT calculées à l'équilibre.

Monohydrate EQ1-1w-II (¹⁸O)

Les valeurs des constantes de rotation des deux monohydrates calculés EQ1-1w-II et EQ2-1w-II sont aussi extrêmement proches comme dans le cas des conformères 1w-I. Une validation par les substitutions isotopiques pourrait permettre de lever l'ambiguïté.

Nous avons attribué les deux raies $10_{010} \leftarrow 9_{09}$ et $10_{19} \leftarrow 9_{18}$ en respectant l'écart et l'intensité avec la prédiction à 5979,822 MHz et 6053,753 MHz. Nous avons pu mesurer 18 raies de type *a*. Les nombres quantiques des raies mesurées s'étendent de 4 à 12 pour J , de 0 à 2 pour K_a , et K_c de 3 à 12.

Paramètres ^a	EQ1-1w-II (¹⁸ O)
A (MHz)	2765,52(59)
B (MHz)	304,451 234(60)
C (MHz)	294,076 752(58)
Δ_J (kHz)	0,017 41(32)
Δ_{JK} (kHz)	-0,283(23)
N raies	18
σ (kHz)	0,93
$J_{\max} - J_{\min}$	12 - 4
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	2 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	12 - 3

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A.

TABLEAU 7.4 – Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ1-1w-II avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.

7.4.2 Monohydrates EQ2

Nous avons pu identifier les spectres des deux monohydrates calculés pour le conformère EQ2 du périllaldéhyde.

Monohydrate EQ2-1w-I

Après l'analyse des spectres de deux monohydrates avec le conformère EQ1, nous avons commencé à rechercher les spectres des monohydrates calculés avec le conformère EQ2. Nous avons commencé par le conformère le plus bas en énergie EQ2-1w-I.

Les trois premières raies mesurées compatibles avec l'écart en fréquence prévu ont été $7_{26} \leftarrow 6_{25}$, $8_{18} \leftarrow 7_{17}$ et $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ mesurées à 5401,997 MHz, 5908,573 MHz et 6025,362 MHz. Nous avons mesuré 28 raies de type a et une seule raie de type b $9_{09} \leftarrow 8_{18}$ à 6247,406 MHz. La gamme des nombres quantiques de ces raies s'étend de 2 à 10 pour J , de 0 à 3 pour K_a , et de 2 à 10 pour K_c . Étant donné que les raies de ce conformère sont faibles dans le spectre, elles ont été mesurées à 2 kHz près. Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 7.5. Les constantes de rotation et les deux constantes de distorsion centrifuge Δ_J et

Δ_{JK} sont déterminées. La méthode *ab initio* présente moins d'écart que la méthode DFT sur la valeur de la constante A , alors que le calcul la DFT présente moins d'écart sur les constantes B et C . L'écart de près de 4% sur la constante C au niveau MP2 pose problème.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1646,3390(52)	1675,16	1,75	1630,22	-0,97
B (MHz)	417,880 78(18)	422,87	1,19	423,87	1,43
C (MHz)	356,341 75(19)	362,87	1,83	370,51	3,98
Δ_J (kHz)	0,0417(10)				
Δ_{JK} (kHz)	0,179(15)				
N raies	28				
σ (kHz)	2,78				
$ \mu_a / D$	-			2,12	
$ \mu_b / D$	-			2,62	
$ \mu_c / D$	-			0,35	
$J_{\max} - J_{\min}$	10 - 2				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	10 - 2				
κ	-0,90				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A ;

^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / 6-311++G(d,p) ; ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 7.5 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ2-1w-I représenté figure 7.2c. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT calculées à l'équilibre.

Monohydrate EQ2-1w-I (¹⁸O)

Les deux premières raies étaient $8_{18} \leftarrow 7_{17}$ et $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ mesurées à 5754,653 MHz et 5868,142 MHz. Nous avons mesuré 9 raies de type a . Les nombres quantiques des raies mesurées s'étendent de 4 à 8 pour J , de 0 à 1 pour K_a , et de 4 à 8 pour K_c . L'ensemble des paramètres du monohydrate EQ2-1w-I avec l'eau marquée à l'oxygène 18 est présenté dans le tableau 7.6. Les constantes de rotation sont les seules déterminées, les constantes de distorsion centrifuge Δ_J et Δ_{JK} sont fixées

aux valeurs trouvées avec l'espèce normale présentées dans le tableau 7.5.

Paramètres ^a	EQ2-1w-I (¹⁸ O)
A (MHz)	1597,747(16)
B (MHz)	407,740 00(23)
C (MHz)	346,912 20(12)
N_{raies}	9
σ (kHz)	1,47
$J_{\max} - J_{\min}$	8 - 4
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	1 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	8 - 4

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion centrifuges fixées aux valeurs du tableau 7.5.

TABLEAU 7.6 – Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ2-1w-I avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.

Monohydrate EQ2-1w-II

Malgré des raies très faibles, nous sommes arrivés à analyser le spectre de ce monohydrate. Les deux premières raies mesurées à 3710,958 MHz et 4327,205 MHz et qui ont un écart en fréquence compatible avec celui prévu entre les transitions $6_{06} \leftarrow 5_{05}$ et $7_{07} \leftarrow 6_{06}$ ont servi à commencer l'identification du spectre. Nous avons mesuré à 2 kHz 29 raies de type a . Les nombres quantiques vont de 5 à 13 pour J , de 0 à 2 pour K_a et de 5 à 13 pour K_c .

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 7.7. Les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuges à l'exception de Δ_K et δ_K sont déterminées. Les deux méthodes de calcul donnent des valeurs proches de celles déterminées expérimentalement. La méthode *ab initio* présente moins d'écart que la méthode DFT sur la valeur de la constante A , alors qu'avec le calcul DFT on peut trouver un écart plus favorable sur les constantes B et C .

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	2749,841(39)	2784,58	1,26	2719,07	-0,79
B (MHz)	320,675 03(10)	321,36	0,21	322,80	1,97
C (MHz)	298,686 139(72)	299,37	0,23	300,00	1,44
Δ_J (kHz)	0,016 76(13)				
Δ_{JK} (kHz)	-0,3346(80)				
δ_J (kHz)	0,002 15(17)				
N raies	29				
σ (kHz)	0,81				
ΔE (kJ/mol)				2,04	
$ \mu_a / D$	-			3,3	
$ \mu_b / D$	-			0,03	
$ \mu_c / D$	-			0,71	
$J_{\max} - J_{\min}$	13 - 5				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	2 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	13 - 5				
κ	-0,98				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A ;

^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / 6-311++G(d,p) ; ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 7.7 – Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental et calculées à l'équilibre du monohydrate du périllaldéhyde EQ2-1w-II le plus haut en énergie représenté figure 7.2d.

Monohydrate EQ2-1w-II (¹⁸O)

L'observation de l'espèce mère du monohydrate EQ2-1w-II était très difficile. Ayant des raies encore plus faibles que celle de l'espèce normale, l'identification de l'espèce marquée est attendue de plus en plus difficile et nécessite une attention particulière pour détecter les raies en balayant avec un pas en fréquence plus petit et avec plus d'accumulations afin de moyennner plus à chaque pas. Nous avons attribué les deux transitions $10_{010} \leftarrow 9_{09}$ et $10_{19} \leftarrow 9_{18}$ mesurées à 5979,822 MHz et 6053,753 MHz qui font le départ de l'analyse de ce spectre. Nous avons mesuré 18 raies de type a . Les nombres quantiques vont de 4 à 12 pour J , de 0 à 2 pour K_a , et de 3 à 12 pour K_c . Les paramètres du monohydrate EQ1-1w-II avec l'eau marquée à l'oxygène 18 sont présentés dans le tableau 7.8. L'écart-type de l'ajustement de

0,78 kHz indique une identification correcte, malgré un paramètre Δ_{JK} qui prend une valeur assez différente de celle de l'espèce normale.

Paramètres ^a	EQ2-1w-II (¹⁸ O)
A (MHz)	2762,98(49)
B (MHz)	304,451 840(50)
C (MHz)	294,076 055(49)
Δ_J (kHz)	0,015 90(27)
Δ_{JK} (kHz)	-0,197(19)
N raies	18
σ (kHz)	0,78
$J_{\max} - J_{\min}$	12 - 4
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	2 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	12 - 3

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constante de distorsion δ_J fixée à la valeur du tableau 7.7.

TABLEAU 7.8 – Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate du périllaldéhyde EQ2-1w-II avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.

7.4.3 Dihydrates EQ1 et EQ2

Dihydrate EQ1-2w-I

Après l'analyse des spectres de quatre monohydrates, nous avons remarqué que les raies inconnues présentes dans le spectre sont peu nombreuses, contrairement à ce qui est trouvé dans le cas du myrténal. Nous avons commencé notre recherche par le dihydrate le plus bas en énergie EQ1-2w-I.

Nous avons commencé à analyser ce spectre à partir de deux transitions $7_{07} \leftarrow 6_{06}$ et $9_{19} \leftarrow 8_{18}$ mesurées à 3377,728 MHz et 4267,824 MHz qui ont un écart qui correspond avec celui donné par la prévision. Nous avons mesuré un ensemble de 45 raies de type a enregistrées à 2 kHz près. Les nombres quantiques vont de 5 à 15 pour J , de 0 à 3 pour K_a et de 4 à 15 pour K_c .

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 7.9. Les constantes de rotation du dihydrate du périllaldéhyde EQ1-2w-I sont détermi-

nées. La méthode de calcul *ab initio* donne des constantes très proches de celles déterminées expérimentalement.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1781,879(32)	1824,20	2,38	1782,69	0,04
B (MHz)	251,035 70(13)	253,10	0,82	252,42	0,55
C (MHz)	232,790 44(12)	235,10	0,99	234,04	0,53
Δ_J (kHz)	0,014 04(15)				
Δ_{JK} (kHz)	-0,1825(58)				
δ_J (kHz)	0,002 26(19)				
N raies	45				
σ (kHz)	1,87				
$ \mu_a / D$	-			2,14	
$ \mu_b / D$	-			0,06	
$ \mu_c / D$	-			0,48	
$J_{\max} - J_{\min}$	15 - 5				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	15 - 4				
κ	-0,97				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A ;

^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / 6-311++G(d,p) ; ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 7.9 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate du périllaldéhyde EQ1-2w-I le plus bas en énergie représenté figure 7.3a. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT calculées à l'équilibre.

Dihydrate EQ1-2w-I (¹⁸O)

Les constantes calculées pour les deux dihydrates avec le conformère EQ1 sont bien distinctes. Mais comme dans le cas des monohydrates, les constantes du dihydrate EQ1-2w-I et le dihydrate EQ2-2w-I sont proches. Il est nécessaire de valider l'attribution des constantes au conformère observé.

Les paramètres des différents isotopologues du dihydrate du périllaldéhyde EQ1-2w-I sont présentés dans le tableau 7.10.

- **Espèce doublement substituée** : nous avons commencé notre recherche avec le dihydrate EQ1-2w-I où les deux atomes d'oxygène sont substitués par ^{18}O .

Nous avons fait la correspondance de deux transitions $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ et $9_{09} \leftarrow 8_{08}$ en respectant l'écart et l'intensité de ces deux raies avec la prévision mesurées à 3681,442 MHz et 4137,780 MHz. Nous avons ensuite mesuré la transition $8_{17} \leftarrow 7_{16}$ à 3761,450 MHz. Nous avons mesuré à 2 kHz près 10 raies de type *a* seulement vu la difficulté particulière d'observer des raies de cette espèce. Les valeurs quantiques vont de 6 à 10 pour J , de 0 à 1 pour K_a et de 5 à 10 pour K_c .

Les constantes de rotation sont déterminées. Les constantes Δ_J , Δ_{JK} et δ_J sont fixées aux valeurs de l'espèce normale présentées dans le tableau 7.9.

- **Espèces partiellement substituées** : nous avons balayé autour des raies les plus intenses prédites par pas en fréquences de 100 kHz en s'attendant à une difficulté particulière pour observer ces deux espèces vu les cas trouvés avec le myrténal où les raies analogues étaient moins intenses que celles de l'espèce deux fois substituée.

Nous avons fait la correspondance de deux raies pour l'espèce substituée en O_1 mesurées à 3755,543 MHz et à 4156,512 MHz correspondant aux transitions $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ et $9_{19} \leftarrow 8_{18}$. et pour l'espèce substituée en O_2 nous avons attribué les raies mesurées à 4245,057 MHz et à 4711,608 MHz aux transitions $9_{09} \leftarrow 8_{08}$ et $10_{10} \leftarrow 9_{09}$. Nous n'avons mesuré que 4 raies pour l'espèce substituée en O_1 , alors que pour l'espèce substituée en O_2 nous avons mesuré 9 raies. Les raies de ces deux espèces sont très faibles et enregistrées à 2 kHz près. Pour l'espèce substituée en O_1 les nombres quantiques vont de 6 à 10 pour J , de 0 à 1 pour K_a et de 6 à 9 pour K_c . Concernant l'espèce substituée en O_2 les nombres quantiques sont de 7 à 11 pour J , de 0 à 2 pour K_a et de 6 à 11 pour K_c .

Ce travail devra être complété avec la mesure de nouvelles raies afin de confirmer ces premiers ajustements.

Dihydrate EQ2-2w-I

La liaison du dimère de l'eau avec le périllaldéhyde avec le conformère EQ2-2w-I est du même côté du dihydrate observé EQ1-2w-I. Nous avons adopté la même stratégie de recherche, à savoir balayer d'abord à partir des raies intenses prédites par pas de 100 kHz. Trois raies trouvées dans le spectre avec un écart qui correspond

Paramètres ^a	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂
<i>A</i> (MHz)	1726,71(15)	1776,66(43)	1732,531(45)
<i>B</i> (MHz)	239,686 99(10)	244,177 59(21)	246,154 962(35)
<i>C</i> (MHz)	222,110 66(13)	226,800 75(19)	227,755 711(37)
<i>N</i> raies	10	4	9
σ (kHz)	0,63	0,04	0,54
$J_{\max} - J_{\min}$	10 - 6	10 - 6	11 - 7
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	1 - 0	1 - 0	2 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	10 - 5	9 - 6	11 - 6

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion non listées fixées aux valeurs du tableau 7.9

TABLEAU 7.10 – Les valeurs des constantes expérimentales de l'état fondamental des différents isotopologues du dihydrate du périllaldéhyde EQ1-2w-I

avec celui donné par la prévision, elles étaient $5_{15} \leftarrow 4_{14}$, $5_{05} \leftarrow 4_{04}$ et $5_{14} \leftarrow 4_{14}$ mesurées à 2352,205 MHz, 2408,127 MHz et 2473,074 MHz respectivement. Nous avons mesuré un ensemble de 28 raies mesurées à 2 kHz près. Les raies mesurées sont de type *a*. La gamme de nombres quantiques vont de 4 à 9 pour *J*, de 0 à 2 pour *K_a* et de 3 à 9 pour *K_c*.

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 7.11. Les constantes de rotation du dihydrate du périllaldéhyde EQ2-2w-I sont déterminées. Les deux constantes de distorsion centrifuge Δ_J et Δ_{JK} sont aussi déterminées, mais Δ_{JK} n'est pas bien défini. Les deux méthodes de calcul *ab initio* donnent des valeurs des constantes de rotation proches de celles déterminées expérimentalement, excepté un écart de 2.6% sur la constante *A* au niveau DFT.

Dihydrate EQ2-2w-I (¹⁸O)

Étant donné que les raies de l'espèce normale du dihydrate EQ2-2w-I étaient très faibles, l'observation des espèces substituées totalement ou partiellement n'a pas encore été possible. Nous prévoyons de poursuivre la recherche de ces raies.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1756,648(82)	1801,62	2,61	1751,44	-0,29
B (MHz)	253,482 283(81)	255,49	0,77	255,41	0,76
C (MHz)	229,300 06(11)	231,23	0,82	230,65	0,59
Δ_J (kHz)	0,015 19(71)				
Δ_{JK} (kHz)	-0,249(24)				
N raies	45				
σ (kHz)	1,27				
$ \mu_a / D$	-			2,11	
$ \mu_b / D$	-			0,32	
$ \mu_c / D$	-			0,03	
$J_{\max} - J_{\min}$	9 - 4				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	2 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	9 - 3				
κ	-0,97				

^a Hamiltonien de Watson représentation I' réduction A ;

^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / 6-311++G(d,p) ; ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 7.11 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate du périllaldéhyde EQ2-2w-I le plus bas en énergie représenté figure 7.3c. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT calculées à l'équilibre.

Dihydrates EQ1-2w-II et EQ2-2w-II

Le spectre du dihydrate du périllaldéhyde EQ1-2w-I est maintenant analysé. Nous avons commencé à rechercher le deuxième conformère EQ1-2w-II. Nous avons émis l'hypothèse que la détection de ce conformère pourrait être difficile et même impossible. Nous avons essayé pendant plusieurs semaines d'identifier le spectre du dihydrate EQ1-2w-II mais sans succès. Nous n'avons pas observé de raies correspondant à ce conformère dans le spectre. Nous avons recherché le deuxième conformère du dihydrate EQ2-2w-II. Nous avons encore essayé pendant plusieurs semaines à analyser ce spectre mais sans succès.

Les paramètres calculés du dihydrate EQ1-2w-II sont regroupés dans le tableau 7.12.

Paramètres	EQ1 2w-II		EQ2 2w-II	
	DFT ^a	MP2 ^b	DFT ^a	MP2 ^b
A (MHz)	983,82	968,30	1059,77	986,25
B (MHz)	394,67	402,43	369,23	398,23
C (MHz)	303,47	307,10	311,26	300,78
$ \mu_a / D$		0,86		1,04
$ \mu_b / D$		2,00		2,18
$ \mu_c / D$		0,01		0,43
κ		-0,71		-0,72
ΔE (kJ/mol)		0,97		1,4

^a B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^b MP2 / 6-311++G(d,p);

TABLEAU 7.12 – Constantes de rotation et composantes du moment dipolaire de chimie quantique calculées à l'équilibre des dihydrates du périllaldéhyde EQ1-2w-II et EQ2-2w-II représentés figures 7.3b et 7.3d. ΔE est l'énergie relative calculée par rapport à EQ1-2w-I.

7.4.4 Trihydrates EQ1 et EQ2

Les raies des dihydrates EQ1-2w-I et EQ2-2w-I étaient faibles et difficiles à observer, celles des conformères EQ1-3w-I et EQ2-3w-I le seront davantage. Nous ne sommes pas parvenus à le mettre en évidence. Le tableau 7.13 présente les constantes de rotation calculées pour les trihydrate EQ1-3w-I et EQ2-3w-I avec deux méthodes de calcul DFT et *ab initio*. Les constantes de rotation de ces deux conformères sont aussi proches, comme les cas trouvés avec les monohydrates et les dihydrates. Rappelons que le trihydrate du myrténal analogue a pu être détecté dans le jet, ainsi le trihydrate du périllaldéhyde pourrait être identifié à son tour.

Paramètres	EQ1 3w-I		EQ2 3w-I	
	DFT	MP2	DFT	MP2
A (MHz)	-	1126,29	-	1121,55
B (MHz)	-	225,92	-	227,52
C (MHz)	-	199,06	-	196,63
$ \mu_a $ / D		0,83		0,82
$ \mu_b $ / D		0,003		0,40
$ \mu_c $ / D		1,02		0,93
ΔE (kJ/mol)		0,00		2,10
κ		-0,94		-0,93

TABLEAU 7.13 – Constantes de rotation calculées à l'équilibre des trihydrates du périllaldéhyde représentés figure 7.4, des composantes du moment dipolaire et de l'énergie relative.

7.5 Conclusion

Nous avons analysé le spectre (périllaldéhyde - eau) dans la gamme 2 - 20 GHz, en nous basant sur l'étude de MORENO et al. de la molécule mère. Nous avons initialement optimisé les structures des hydrates du périllaldéhyde par calculs de chimie quantique en tenant compte des structures caractérisées dans le cas des hydrates du myrténal (chapitre 6). Nous avons caractérisé expérimentalement deux monohydrates et un dihydrate pour chaque conformère du périllaldéhyde. Les raies des différents hydrates étaient peu intenses dans le spectre et difficiles à observer. Le spectre (au moins dans les gammes balayées) ne comportait plus de raies non attribuées. Il pourrait être intéressant de terminer cette recherche par l'analyse des spectres des substitutions isotopiques du dihydrate EQ2-1w-I, ainsi de calculer les structures de substitutions des différents hydrates détectés.

Hydrates de la verbénone

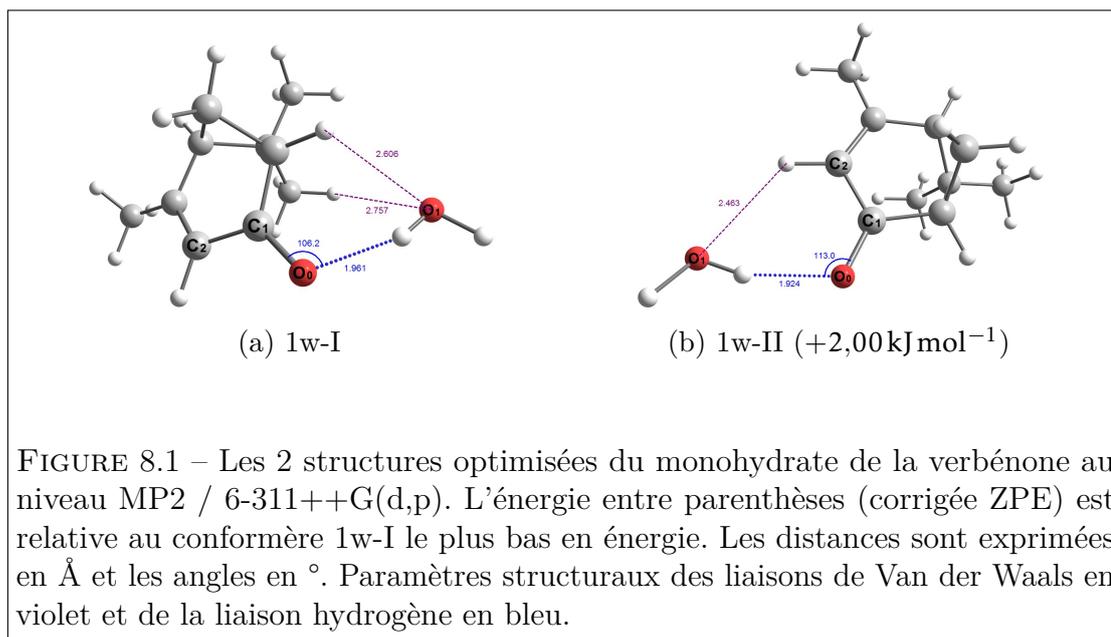
Dans ce chapitre, nous présentons nos études sur la microhydratation de la verbénone. La verbénone $C_{10}H_{14}O$ est une cétone bicyclique, isomère du myrténal, avec une double liaison carbone-carbone endocyclique conjuguée avec la liaison carbonyle. L'atome d'oxygène de la verbénone est le site le plus favorable d'hydratation.

L'analyse du spectre de la verbénone et de toutes les substitutions monoisotopiques des atomes lourds ($^{13}C, ^{18}O$) en abondance naturelle a été publiée récemment [56], avec les structures r_s et r_0 . Nous avons donc pu commencer à rechercher les hydrates directement. Il pourrait être intéressant de les comparer à ceux caractérisés pour le myrténal.

8.1 Optimisation des structures des hydrates par calculs de chimie quantique

-Monohydrates : nous avons pu optimiser la structure de deux monohydrates représentés figures 8.1a et 8.1b, que nous avons nommés 1w-I et 1w-II selon leurs énergies relatives. Dans 1w-I l'eau est du côté de la liaison carbonyle opposé à la double liaison $C=C$, et dans 1w-II du côté de cette double liaison.

Les deux monohydrates présentent une liaison hydrogène de longueur importante, 1,961 Å pour 1w-I et 1,924 Å pour 1w-II. Les angles $\angle(C_1O_0H)$ sont étroits dans les deux conformères 1w-I et 1w-II. L'atome d'oxygène O_1 crée avec les atomes



d'hydrogène de la verbénone des liaisons de Van der Waals. Il y en a une seule dans le cas de l'hydrate 1w-II, la distance $O_1 \cdots H$ est courte, calculée à 2,463 Å, alors que dans l'hydrate 1w-I, il y a deux interactions, les distances $O_1 \cdots H$ étant plus grandes, 2,606 Å et 2,757 Å. Les angles dièdres $\tau(O_1 O_0 C_1 C_2)$ valent $-35,1^\circ$ pour 1w-I et $3,5^\circ$ pour 1w-II. Dans ce dernier conformère, l'atome O_1 est presque contenu dans le plan défini par les deux doubles liaisons conjuguées $C=C$ et $C=O$, comme dans le conformère 1w-II du myrténal.

Au vu de ces éléments, on pourrait penser que le conformère 1w-II serait celui d'énergie la plus basse. Ce n'est pas le cas, il semble donc que ce soit le nombre d'interactions de Van der Waals qui impose les énergies relatives entre conformères.

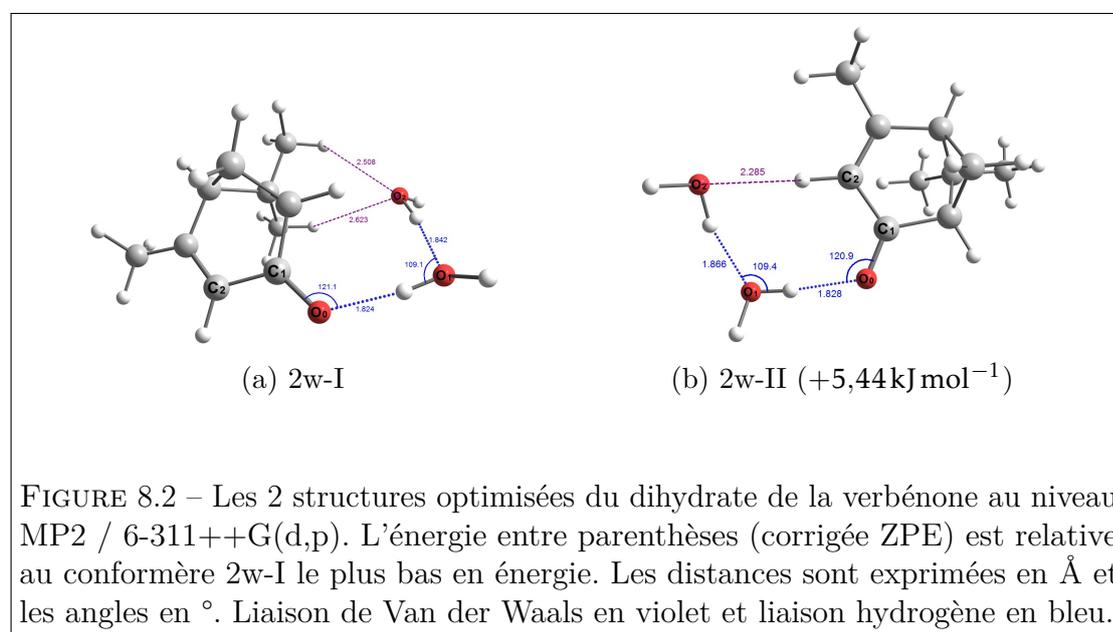
On peut noter que la différence d'énergie entre les hydrates 1w-I et 1w-II est bien moindre que celle calculée dans le cas des deux monohydrates du myrténal. L'effet répulsif de l'atome d'hydrogène de l'aldéhyde, absent dans le cas de la verbénone, serait donc bien la cause de l'écart constaté.

Les constantes de rotation, les composantes du moment dipolaire et l'énergie relative figurent dans les tableaux 8.1 et 8.3 pages 162 et 164. Les conformères 1w-I et 1w-II sont des toupies asymétriques prolates avec un paramètre de Ray $\kappa = -0,49$ pour le conformère 1w-I et $\kappa = -0,68$ pour le conformère 1w-II.

La valeur du moment dipolaire *ab initio* du conformère 1w-I est $|\mu_{\text{total}}| = 4,56 \text{ D}$ avec $|\mu_a| = 2,78 \text{ D}$, $|\mu_b| = 1,14 \text{ D}$ et $|\mu_c| = 0,07 \text{ D}$, et pour le conformère 1w-II $|\mu_{\text{total}}| = 5,56 \text{ D}$ avec $|\mu_a| = 3,55 \text{ D}$, $|\mu_b| = 1,19 \text{ D}$ et $|\mu_c| = 0,82 \text{ D}$. Pour les deux conformères, des transitions de types *a* et *b* intenses sont attendues, alors que les transitions de type *c* pourraient être observables dans le cas du conformère 1w-II et ne devraient pas être présentes dans le cas du conformère 1w-I.

De ce qui précède, nous pouvons donc espérer observer les deux monohydrates calculés, en recherchant initialement dans les deux cas les raies de type *a*.

-Dihydrates : nous avons mis en évidence deux dihydrates de la verbénone. Ils sont représentés figures 8.2a et 8.2b. Le conformère 2w-II est beaucoup plus haut en



énergie que le conformère 2w-I de 5,44 kJ/mol. Cela s'explique par les possibilités qu'a le deuxième atome oxygène (atome numéroté 2 figure 8.2a) de former deux liaisons de Van der Waals avec deux atomes d'hydrogène de la verbénone, alors qu'une seule liaison dans le cas du conformère 2w-II est possible. Une nouvelle fois, malgré une distance r_{O2-H} très courte (2,285 Å), c'est le nombre d'interactions qui impose les énergies relatives.

Les constantes de rotation et les composantes du moment dipolaire électrique permanent ont été calculés pour ces deux conformères. Elles sont répertoriées dans

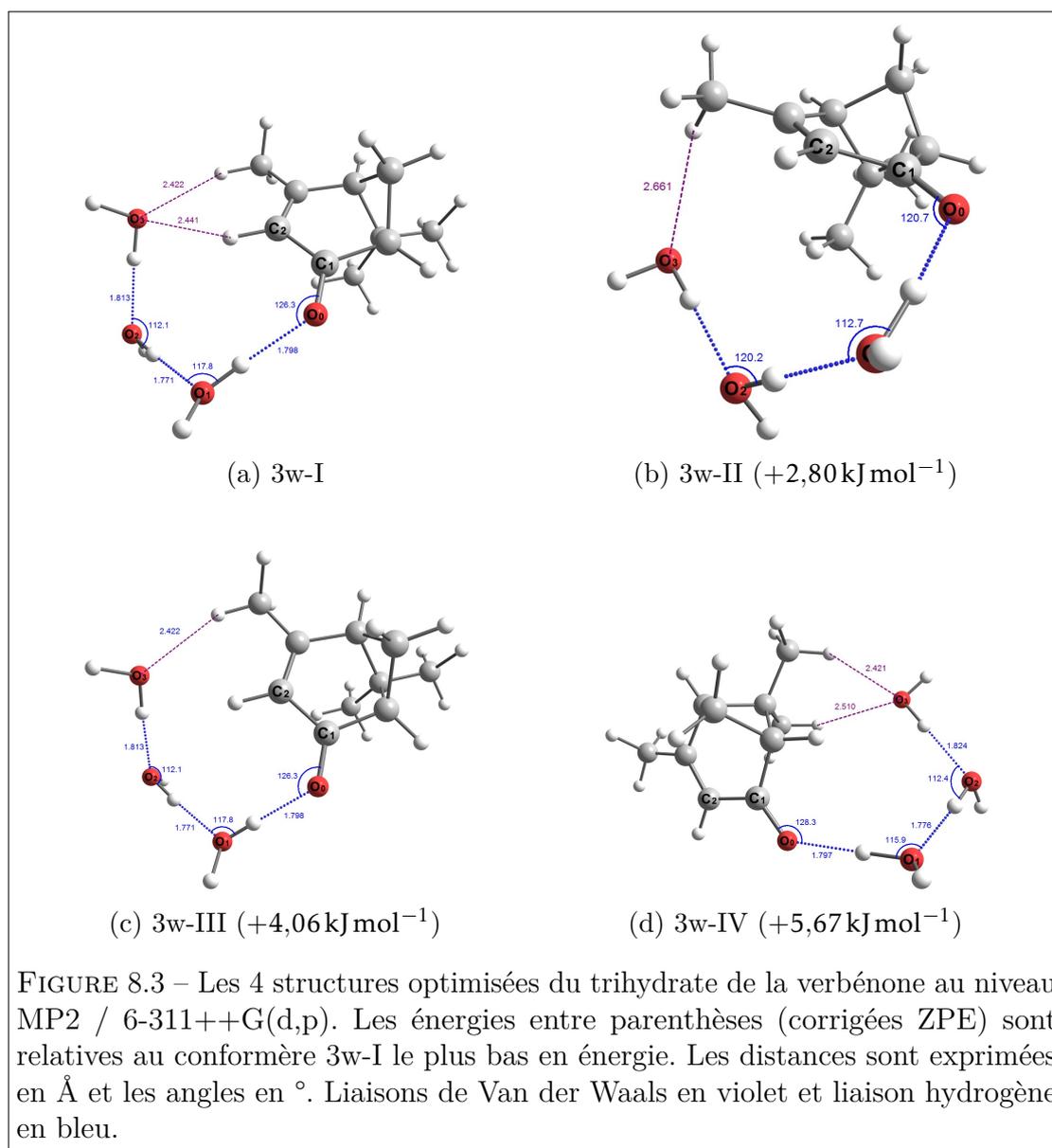
les tableaux 8.5 et 8.7 pages 166 et 169 respectivement. Les 2 dihydrates sont des toupies asymétriques prolates avec un paramètre de Ray $\kappa = -0,64$ pour le conformère 2w-I et $\kappa = -0,77$ pour le conformère 2w-II.

La valeur du moment dipolaire *ab initio* du conformère 2w-I est $|\mu_{\text{total}}| = 4,13$ D avec $|\mu_a| = 2,56$ D, $|\mu_b| = 0,64$ D et $|\mu_c| = 0,93$ D. Des transitions de type *a* et faibles de type *b* et *c* sont attendues pour ce conformère. La valeur du moment dipolaire du conformère 2w-II est $|\mu_{\text{total}}| = 2,82$ D avec $|\mu_a| = 2,46$ D, $|\mu_b| = 0,60$ D et $|\mu_c| = 1,25$ D. Des transitions de type *a* sont attendues, et des transitions de type *b* et *c* difficilement observables pour ce dihydrate d'énergie plus élevée.

-Trihydrates : quatre structures différentes ont pu être optimisées par calculs de chimie quantique. Elles sont représentées figure 8.3. On dénombre deux interactions de Van der Waals dans le conformère 3w-I et 3w-IV, et une seule pour 3w-II et 3w-III. Les quatre atomes d'oxygène ne sont pas coplanaires dans 3w-IV, l'angle dièdre $\tau(\text{O}_0\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$ vaut $-47,2^\circ$. Cela ne favorise pas la coopérativité entre liaisons hydrogène, ce qui en fait le conformère le plus haut en énergie. Les différences d'énergie des conformères 3w-II et 3w-IV par rapport au conformère 3w-I devraient empêcher leur détection.

Les constantes de rotation calculées pour ces quatre conformères, ainsi que les composantes du moment dipolaire permanent figurent dans les tableaux 8.9 et 8.11 pages 171 et 175. Les quatre trihydrates sont des toupies asymétriques prolates avec un paramètre de Ray $\kappa = -0,64$ pour le conformère 3w-I, $\kappa = -0,75$ pour le conformère 3w-II, $\kappa = -0,60$ pour le conformère 3w-III et $\kappa = -0,72$ pour le conformère 3w-IV.

La valeur du moment dipolaire calculée du trihydrate de la verbénone 3w-I selon le calcul *ab initio* est $|\mu_{\text{total}}| = 2,01$ D avec $|\mu_a| = 1,65$ D, $|\mu_b| = 0,31$ D et $|\mu_c| = 0,05$ D. Selon ces valeurs, des transitions de type *a* et *b* sont attendues, celles de type *c* sont presque impossibles à mesurer pour un trihydrate.



8.2 Conditions expérimentales et enregistrement du spectre

La verbénone ((1S)-(-)-verbénone, 94%) commandée chez Sigma-Aldrich, a été utilisée sans autre purification. Environ 0,1 ml du liquide est introduit à l'aide d'une seringue dans le réservoir de l'injecteur. De toutes les molécules que nous avons

employées, la verbénone est celle qui a la plus faible tension de vapeur, mesurée à 33 Pa à une température de 308 K [152]. Nous l'avons portée à 373 K afin d'avoir des raies suffisamment intenses. Une température plus élevée dégrade rapidement la verbénone. Quelques gouttelettes d'eau sont présentes sur la ligne, la vérification de la présence d'eau normale dans le jet moléculaire est possible par une mesure de la transition du dimère de l'eau à 7354,863 MHz. Le néon a été utilisé comme gaz porteur à une pression de 4 bar pour l'étude des mono-, di- et trihydrates.

La recherche initiale des conformères commencent par les prévisions réalisées à l'aide des constantes des calculs de chimie quantique. Des balayages à basse résolution sont effectués vers les basses fréquences à partir des prévisions, par pas de 250 kHz et à une fréquence d'injection de 1 Hz.

8.3 Analyse des spectres

La figure 8.4 page 161 montre une partie du spectre verbénone - eau enregistré à basse résolution entre 6100 et 6350 MHz, par pas de fréquence de 250 kHz. Ce spectre contient des raies appartenant à la verbénone et aux différentes espèces hydratées. Les intensités des raies des conformères dépendent de l'énergie relative et des valeurs des moments dipolaires. Le réglage de la puissance microonde (condition du pulse $\frac{\pi}{2}$) correspond au réglage optimum pour l'obtention des raies du trihydrate (un moment dipolaire de l'ordre de 1,5D), ce qui fait que les raies des mono et dihydrates apparaissent moins intenses qu'elles ne devraient être.

8.3.1 Monohydrates

Nous avons pu identifier les spectres des deux monohydrates calculés.

Monohydrate 1w-I

Nous avons commencé notre analyse du spectre verbénone - eau par la recherche du monohydrate 1w-I. Les deux premières raies mesurées compatibles avec l'écart en fréquence prévu l'ont été à 5120,851 MHz et 6420,922 MHz, correspondant aux deux transitions $4_{14} \leftarrow 3_{13}$ et $5_{05} \leftarrow 4_{04}$. Grâce aux nouvelles prévisions, nous avons pu mesurer 67 raies de types *a* et *b*. La gamme des nombres quantiques de ces raies

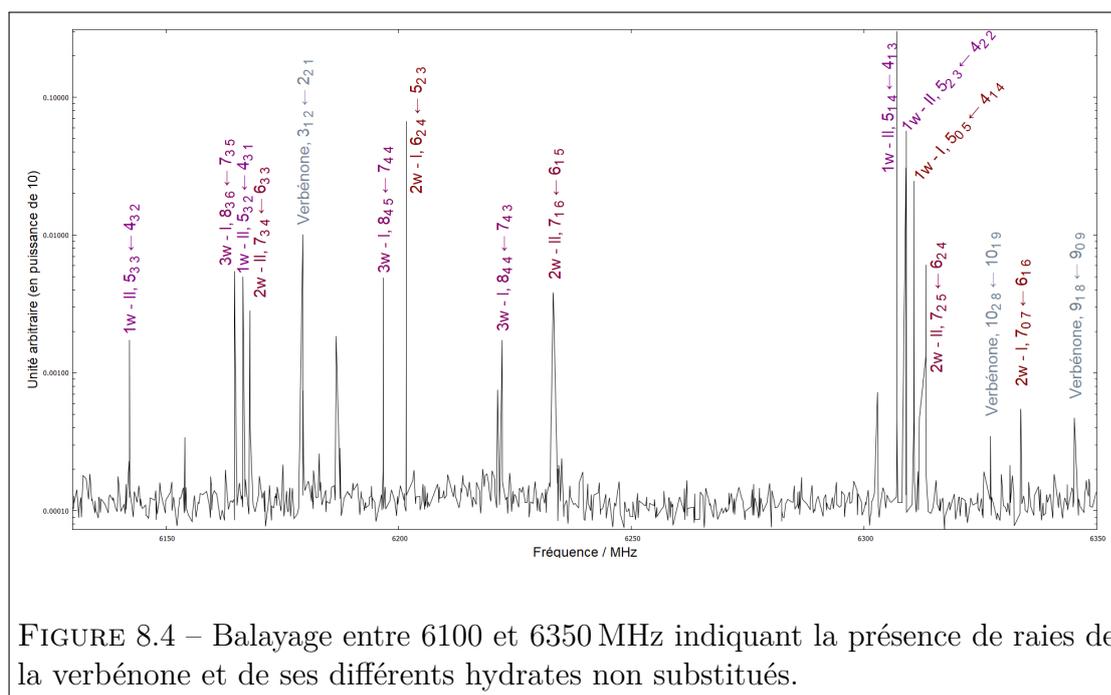


FIGURE 8.4 – Balayage entre 6100 et 6350 MHz indiquant la présence de raies de la verbénone et de ses différents hydrates non substitués.

s'étend pour J de 2 à 10, K_a de 0 à 5, et K_c de 0 à 10. Les raies de ce conformère étant très intenses dans le spectre (voir la raie de type b $5_{05} \leftarrow 4_{14}$ à 6310,706 MHz sur le spectre figure 8.4), elles ont pu être mesurées à 1 kHz près.

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 8.1. Les constantes de rotation du monohydrate 1w-I de la verbénone sont déterminées avec toutes les constantes de distorsion centrifuge. Les deux méthodes de calcul de chimie quantique présentent des écarts importants de près de 3% au niveau MP2 pour les constantes B et C , alors que la constante A est correctement prédite. De nombreux essais en partant de structures où nous avons sciemment écarté la molécule d'eau de sa position optimisée ont montré que les calculs convergent bien vers la structure que nous présentons.

Monohydrate 1w-I (^{18}O)

Nous avons commencé l'analyse en faisant la correspondance avec la prévision des deux raies $4_{14} \leftarrow 3_{13}$ et $5_{05} \leftarrow 4_{04}$ en respectant leur écart et leur intensité. Elles ont été mesurées à 4959,663 MHz et 6233,193 MHz. Nous avons pu obtenir 49 raies de type a et b dont les nombres quantiques s'étendent de 3 à 11 pour J , de 0

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1219,961 39(17)	1225,31	0,44	1223,90	0,32
B (MHz)	763,384 166(50)	781,65	2,39	785,35	2,88
C (MHz)	608,198 834(30)	620,85	2,08	626,29	2,97
Δ_J (kHz)	0,259 28(41)				
Δ_{JK} (kHz)	0,0286(26)				
Δ_K (kHz)	-0,1345(48)				
δ_J (kHz)	0,024 54(20)				
δ_K (kHz)	0,1004(29)				
N_{raies}	67				
σ (kHz)	1,39				
$ \mu_a / D$	-			2,78	
$ \mu_b / D$	-			1,14	
$ \mu_c / D$	-			0,07	
$J_{\max} - J_{\min}$	10 - 2				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	5 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	10 - 0				
κ	-0,49				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A ;

^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / 6-311++G(d,p) ; ^d (calc. - exp.)/exp. en %.

TABLEAU 8.1 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate de la verbénone 1w-I représenté figure 8.1a. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT calculées à l'équilibre.

à 5 pour K_a , et pour K_c de 0 à 11.

L'ensemble des paramètres du monohydrate 1w-I avec l'eau marquée à l'oxygène 18 est présenté dans le tableau 8.2. Nous avons fixé les valeurs des constantes Δ_K , δ_J et δ_K aux valeurs trouvées avec l'espèce normale (tableau 8.1). Les constantes de rotation et les deux constantes de distorsion centrifuge Δ_J et Δ_{JK} sont bien déterminées, mais cette dernière a une valeur assez différente de celle de l'espèce normale.

Paramètres ^a	1w-I (¹⁸ O)
A (MHz)	1219,124 44(20)
B (MHz)	734,209 684(43)
C (MHz)	589,681 732(39)
Δ_J (kHz)	0,265 62(25)
Δ_{JK} (kHz)	0,0145(31)
N raies	49
σ (kHz)	0,83
$J_{\max} - J_{\min}$	11 - 3
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	5 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	11 - 0

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion Δ_K , δ_J et δ_K fixées aux valeurs du tableau 8.1.

TABLEAU 8.2 – Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate 1w-I de la verbénone avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.

Monohydrate 1w-II

Les deux premières raies trouvées dans le spectre à 6964,303 MHz et 6898,431 MHz ont un écart en fréquence compatible avec celui prévu entre les transitions $6_{06} \leftarrow 5_{05}$ et $6_{16} \leftarrow 5_{15}$, ce qui a constitué le point de départ de l'analyse du spectre. Nous avons pu mesurer à 1 kHz près 68 raies de types a et b . Nous avons essayé de mesurer des raies de type c mais sans succès. Les raies de ce conformère sont moins intenses que celles mesurées avec le conformère 1w-I, alors que $|\mu_a|$ est plus grand. Cela confirme que le conformère 1w-II est celui d'énergie la plus élevée. La gamme des nombres quantiques de ces raies s'étend pour J de 2 à 12, pour K_a de 0 à 5 et pour K_c de 2 à 12.

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 8.3. Les constantes de rotation du monohydrate de la verbénone 1w-II sont déterminées avec toutes les constantes de distorsion centrifuge à l'exception de Δ_K . Les deux méthodes de calcul *ab initio* et DFT donnent des constantes proches de celles déterminées expérimentalement. Les écarts, de l'ordre de 1,5, % constatés pour ce conformère, alimentent la suspicion sur ceux calculés pour l'hydrate 1w-I.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1253,750 46(10)	1261,23	0,60	1250,36	-0,28
B (MHz)	666,514 908(72)	676,44	1,49	675,80	1,41
C (MHz)	554,132 012(38)	561,92	1,41	560,76	1,22
Δ_J (kHz)	0,091 94(40)				
Δ_{JK} (kHz)	0,0880(26)				
Δ_K (kHz)	-				
δ_J (kHz)	0,007 50(21)				
δ_K (kHz)	-0,0693(48)				
N raies	68				
σ (kHz)	0,82				
$ \mu_a / D$	-			3,55	
$ \mu_b / D$	-			1,19	
$ \mu_c / D$	-			0,82	
$J_{\max} - J_{\min}$	12 - 2				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	5 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	12 - 0				
κ	-0,68				
ΔE^e (kJ/mol)				2,00	

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A; Δ_K non déterminé;
^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^c MP2 / 6-311++G(d,p); ^d (calc. - exp.)/exp.) en %; ^e par rapport à 1w-I.

TABLEAU 8.3 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate de la verbénone 1w-II représenté figure 8.1b. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT calculées à l'équilibre.

Monohydrate 1w-II (¹⁸O)

Nous avons commencé l'analyse en faisant correspondre les deux transitions $6_{16} \leftarrow 5_{15}$ et $6_{06} \leftarrow 5_{05}$ aux deux raies mesurées à 6643,103 MHz et 6717,139 MHz. Nous avons mesuré 50 raies de type *a* et *b*, dont les nombres quantiques s'étendent de 3 à 12 pour J , de 0 à 4 pour K_a , et de 1 à 13 pour K_c .

Les paramètres du monohydrate 1w-II avec l'eau marquée à l'oxygène 18 sont présentés dans le tableau 8.4. Les constantes de rotation sont déterminées, les valeurs des constantes de distorsion centrifuge sont toutes fixées à celles des constantes obtenues pour l'espèce normale (tableau 8.3).

Paramètres ^a	Conformère 1w-II (¹⁸ O)
A (MHz)	1252,784 91(24)
B (MHz)	637,345 110(14)
C (MHz)	533,944 104 2(80)
N raies	50
σ (kHz)	0,40
$J_{\max} - J_{\min}$	12 - 3
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	4 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	13 - 1

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K fixées aux valeurs du tableau 8.3.

TABLEAU 8.4 – Constantes de rotation expérimentales de l'état fondamental du monohydrate de la verbénone 1w-II avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau substitué par un atome d'oxygène 18.

8.3.2 Dihydrates

Dihydrate 2w-I

Après l'analyse des spectres des deux monohydrates, des raies intenses sans attribution sont toujours présentes dans le spectre. Nous avons commencé une nouvelle recherche afin de détecter cette fois le dihydrate de la verbénone 2w-I. Les deux premières transitions ajustées ont été $6_{16} \leftarrow 5_{15}$ et $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ mesurées à 5479,872 MHz et 7260,891 MHz. Nous avons mesuré le plus souvent à 1 kHz près un ensemble de 74 raies. Nous sommes arrivés à mesurer des raies de type b mais pas de type c . La gamme des nombres quantiques de ces raies s'étend pour J de 2 à 14, de 0 à 5 pour K_a et de 0 à 14 pour K_c .

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 8.5. Les constantes de rotation du dihydrate de la verbénone 2w-I sont déterminées avec toutes les constantes de distorsion centrifuge, mais la valeur de Δ_K demanderait à être confirmée. La méthode de calcul *ab initio* donne des constantes proches de celles déterminées expérimentalement, alors que le calcul DFT produit des écarts beaucoup plus grands, notamment pour les deux constantes B et C .

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1043,330 07(54)	1051,04	0,74	1046,00	0,26
B (MHz)	546,942 431(65)	560,06	2,40	550,44	0,64
C (MHz)	437,078 352(28)	447,61	2,41	440,43	0,77
Δ_J (kHz)	0,040 43(33)				
Δ_{JK} (kHz)	0,2593(22)				
Δ_K (kHz)	-0,202(22)				
δ_J (kHz)	0,005 25(16)				
δ_K (kHz)	0,1095(32)				
N raies	74				
σ (kHz)	0,62				
$ \mu_a / D$	-			2,56	
$ \mu_b / D$	-			0,64	
$ \mu_c / D$	-			0,93	
$J_{\max} - J_{\min}$	14 - 2				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	5 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	14 - 0				
κ	-0,64				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A; Δ_K et δ_K non déterminées; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^c MP2 / 6-311++G(d,p); ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 8.5 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate de la verbénone 2w-I représenté figure 8.2a. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT calculées à l'équilibre.

Dihydrate 2w-I (¹⁸O)

L'ensemble des paramètres des différents isotopologues du dihydrate de la verbénone 2w-I est présenté dans le tableau 8.6.

- **Espèce doublement substituée** : nous avons commencé notre recherche avec le dihydrate 2w-I deux fois substitué (2H₂¹⁸O). Nous avons commencé l'analyse en faisant correspondre les deux transitions $7_{07} \leftarrow 6_{06}$ et $6_{06} \leftarrow 5_{05}$ aux deux raies mesurées à 6120,009 MHz et 5294,308 MHz. Nous avons ensuite mesuré la transition $6_{16} \leftarrow 5_{15}$ à 5293,987 MHz. Nous avons pu mesurer 50 raies de types *a* et *b* comme pour l'espèce normale. Les nombres quantiques des raies mesurées s'étendent de 3 à 10 pour J , de 0 à 3 pour K_a et de 0 à 10 pour K_c .

Les constantes de rotation et les deux constantes de distorsion centrifuge Δ_J et Δ_{JK} sont bien déterminées. Les valeurs des constantes Δ_K , δ_J et δ_K sont fixées aux valeurs de l'espèce normale (tableau 8.5).

- **Espèces partiellement substituées** : nous avons ensuite commencé à rechercher les deux espèces partiellement substituées. Comme les valeurs des constantes prédites de ces deux espèces sont très proches, les raies attendues doivent être trouvées proches. Par un balayage de la zone [6210 - 6265 MHz], nous sommes arrivés à attribuer pour l'espèce substituée en O_1 les deux raies trouvées à 6214,646 MHz et à 6245,819 MHz correspondant aux transitions $7_{17} \leftarrow 6_{16}$ et $7_{07} \leftarrow 6_{06}$. Pour l'espèce substituée en O_2 nous avons attribué les raies trouvées à 6228,958 MHz et à 6259,996 MHz aux mêmes transitions.

Nous avons mesuré 30 raies dans le cas de la première espèce et 25 raies dans le cas de la deuxième. Pour les deux espèces les constantes de rotation sont bien déterminées alors que toutes les constantes de distorsion centrifuge ont été fixées aux valeurs trouvées pour l'espèce mère (tableau 8.5). Les nombres quantiques des raies mesurées s'étendent de 3 à 9 pour J , la valeur maximale de K_a est 3, et celle maximale de K_c est 9.

Paramètres ^a	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂
A (MHz)	1026,164 71(20)	1035,063 66(67)	1035,282 18(52)
B (MHz)	521,023 102(47)	532,890 852(28)	533,960 235(23)
C (MHz)	417,925 917(48)	426,700 375(22)	427,726 445(19)
Δ_J (kHz)	0,039 65(33)	^{-b}	^{-b}
Δ_{JK} (kHz)	0,2683(34)	^{-b}	^{-b}
N raies	50	30	25
σ (kHz)	0,85	0,60	0,43
$J_{\max} - J_{\min}$	10 - 3	9 - 3	9 - 3
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0	3 - 0	3 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	10 - 0	9 - 2	9 - 2

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. ^b Δ_J , Δ_{JK} et constantes de distorsion non listées fixées aux valeurs du tableau 8.5

TABLEAU 8.6 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental des différents isotopologues du dihydrate de la verbénone 2w-I.

Dihydrate 2w-II

Le spectre du dihydrate de la verbénone 2w-I est maintenant analysé. Nous avons commencé à rechercher le dihydrate 2w-II, sachant que sa détection pourrait être difficile vu la grande différence d'énergie de 5,44 kJ/mol entre les deux conformères. Étant donné que les raies du conformère 2w-I étaient très intenses dans le spectre, la détection du dihydrate 2w-II calculé reste possible. Les trois premières raies trouvées et nous permettant d'analyser son spectre ont été $6_{06} \leftarrow 5_{05}$, $8_{18} \leftarrow 7_{17}$ et $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ mesurées à 5006,068 MHz, 6534,569 MHz et 6572,814 MHz respectivement. Nous avons complété les mesures jusqu'à 49 raies. Les nombres quantiques vont de 3 à 13 pour J , de 0 à 4 pour K_a et de 2 à 13 pour K_c . Les raies de ce conformère n'étaient pas intenses, ce qui est attendu, et la majorité d'entre elles ont été enregistrées à 2 kHz près. Nous sommes arrivés à mesurer quelques raies de type b .

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 8.7. Les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge à l'exception de Δ_K et δ_K sont déterminées. Les deux méthodes de calcul de chimie quantique donnent des constantes proches de celles trouvées expérimentalement.

Dihydrate 2w-II (^{18}O)

La méthode d'identification de la structure du dihydrate 2w-II poly et mono-substitué est la même de celle décrite avec le dihydrate 2w-I. Les raies sont peu intenses et ont nécessité un temps important pour être identifiées.

- **Espèce doublement substituée** : nous avons commencé l'analyse en faisant correspondre les deux transitions $8_{18} \leftarrow 7_{17}$ et $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ aux deux raies mesurées à 6219,879 MHz et à 6261,517 MHz. Nous avons ensuite mesuré la transition $7_{07} \leftarrow 6_{06}$ à 5516,789 MHz. Finalement, nous avons pu mesurer 40 raies de type a et b . Les raies de ce conformère sont faibles et sont enregistrées à 2 kHz près. Les nombres quantiques des raies mesurées s'étendent de 3 à 12 pour J , de 0 à 4 pour K_a , et de 2 à 12 pour K_c .

L'ensemble des paramètres des différents isotopomères du dihydrate de la verbénone 2w-II est présenté dans le tableau 8.8. Les constantes de rotation et la constante de distorsion centrifuge Δ_J ont été déterminées. Les valeurs des constantes Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K sont fixées à celles de l'espèce normale (tableau 8.7).

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1063,5954(14)	1071,81	0,77	1057,49	-0,57
B (MHz)	473,579 785(93)	481,30	1,63	479,56	1,26
C (MHz)	395,166 703(58)	401,61	1,63	399,19	1,02
Δ_J (kHz)	0,082 89(31)				
Δ_{JK} (kHz)	0,1051(26)				
δ_J (kHz)	0,005 50(22)				
N raies	49				
σ (kHz)	0,81				
$ \mu_a / D$	-			2,46	
$ \mu_b / D$	-			0,60	
$ \mu_c / D$	-			1,25	
$J_{\max} - J_{\min}$	13 - 3				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	4 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	13 - 2				
κ	-0,77				
ΔE^e (kJ/mol)				5,44	

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A; Δ_K et δ_K non déterminées; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^c MP2 / 6-311++G(d,p); ^d (calc. – exp.)/exp.) en %; ^e par rapport à 2w-I.

TABLEAU 8.7 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate de la verbénone 2w-II représenté figure 8.2b. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT calculées à l'équilibre.

- **Espèces partiellement substituées** : nous avons mis beaucoup de temps à trouver les deux espèces partiellement substituées. Leurs raies étaient très faibles et ont nécessité un moyennage de plusieurs dizaines d'acquisition pour commencer à émerger du bruit. Pour les deux espèces, les constantes de rotation sont déterminées, mais toutes les constantes de distorsion centrifuge sont fixées aux valeurs ajustées de l'espèce normale (tableau 8.7). Avec l'espèce substituée en O_1 , nous avons mesuré 18 raies, les nombres quantiques vont de 5 à 9 pour J , de 0 à 3 pour k_a et de 2 à 9 pour K_c . Concernant l'espèce substituée en O_2 , le nombre total des raies mesurées est 25, les nombres quantiques vont de 4 à 10 pour J , de 0 à 2 pour k_a et de 3 à 10 pour K_c .

Paramètres ^a	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂
<i>A</i> (MHz)	1045,5043(10)	1053,9684(35)	1055,9401(29)
<i>B</i> (MHz)	449,475 942(36)	461,878 251(70)	460,146 792(66)
<i>C</i> (MHz)	376,067 902(34)	385,726 504(61)	384,886 165(44)
Δ_J (kHz)	0,078 16(16)		
<i>N</i> raies	40	18	25
σ (kHz)	0,69	0,86	0,88
$J_{\max} - J_{\min}$	12 - 3	9 - 5	10 - 4
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	4 - 0	3 - 0	2 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	12 - 2	9 - 2	10 - 3

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion non listées fixées aux valeurs du tableau 8.7

TABLEAU 8.8 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales correspondant aux différents substitutions isotopiques du dihydrate de la verbénone 2w-II.

8.3.3 Trihydrates

Trihydrate 3w-I

Nous avons commencé une nouvelle recherche afin de détecter cette fois le trihydrate de la verbénone 3w-I. Nous avons d'abord cherché les raies les plus intenses prédites à partir des constantes du calcul *ab initio* vers les basses fréquences, mais cette fois par pas de 100 kHz seulement.

Trois raies avec un écart compatible avec celui donné par la prévision : $9_{19} \leftarrow 8_{18}$ à 6354,431 MHz, $9_{09} \leftarrow 8_{08}$ à 6360,364 MHz et $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ à 5678,223 MHz ont permis un premier ajustement. Nous avons mesuré des raies de type *b*, mais pas de type *c* et avons finalement obtenu un ensemble de 66 raies mesurées le plus souvent à 1 kHz près. Les valeurs des nombres quantiques vont de 2 à 11 pour *J*, de 0 à 5 pour K_a , et de 2 à 11 pour K_c .

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 8.9. Les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge du trihydrate de la verbénone 3w-I à l'exception de Δ_K et δ_K sont déterminées. Les deux méthodes de calcul DFT et *ab initio* donnent des écarts faibles pour la constante *A* et un peu plus élevés pour les constantes *B* et *C*.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	786,574 06(35)	786,85	0,04	789,17	0,33
B (MHz)	422,802 573(55)	432,55	2,31	428,48	1,34
C (MHz)	342,662 068(35)	347,74	1,48	345,79	0,91
Δ_J (kHz)	0,047 53(15)				
Δ_{JK} (kHz)	0,1414(15)				
Δ_K (kHz)	-				
δ_J (kHz)	0,004 51(12)				
δ_K (kHz)	-				
N raies	66				
σ (kHz)	0,67				
$ \mu_a / D$	-			1,65	
$ \mu_b / D$	-			0,31	
$ \mu_c / D$	-			0,05	
$J_{\max} - J_{\min}$	11 - 2				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	5 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	11 - 2				
κ	-0,64				

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A; Δ_K et δ_K non déterminées; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^c MP2 / 6-311++G(d,p); ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 8.9 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales du trihydrate de la verbénone 3w-I représenté figure 8.3a. Comparaison avec les constantes *ab initio* et DFT.

Trihydrate 3w-I (¹⁸O)

Le tableau 8.10 page 174 regroupe l'ensemble des constantes de rotation des espèces totalement et partiellement substituées par l'oxygène 18. Nous avons commencé par la recherche de l'espèce trois fois substituée.

- **Trihydrate 3w-I triplement substitué** : nous avons commencé l'analyse en faisant correspondre les deux transitions $8_{18} \leftarrow 7_{17}$ et $9_{19} \leftarrow 8_{18}$ aux deux raies mesurées à 5375,406 MHz et 6027,520 MHz. Nous avons ensuite mesuré la transition $9_{09} \leftarrow 8_{08}$ à 6033,521 MHz. Nous avons pu mesurer 45 raies de types *a* et *b* dont les nombres quantiques s'étendent de 4 à 11 pour J , de 0 à 3 pour K_a , et de 2 à 11 pour K_c .

Les constantes de rotation sont déterminées et Δ_J est le seul paramètre de distorsion centrifuge à l'avoir été. Les valeurs des constantes Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K sont fixées aux valeurs obtenues pour le trihydrate (tableau 8.9).

- Trihydrate 3w-I doublement substitué : nous avons mis beaucoup de temps pour trouver les trois espèces partiellement substituées nommées hybride 1, 2 et 3 pour respectivement ($^{18}\text{O}_1-^{18}\text{O}_2-^{16}\text{O}_3$), ($^{18}\text{O}_1-^{16}\text{O}_2-^{18}\text{O}_3$) et ($^{16}\text{O}_1-^{18}\text{O}_2-^{18}\text{O}_3$). Leurs raies étaient faibles et ont nécessité un moyennage important pour apparaître.

Nous avons commencé l'analyse en faisant correspondre les deux transitions $7_{17} \leftarrow 6_{16}$ et $7_{07} \leftarrow 6_{06}$ aux deux raies mesurées à 4793,142 MHz et 4815,961 MHz pour l'hybride 1, les mêmes transitions aux deux raies mesurées à 4812,260 MHz et 4831,232 MHz pour l'hybride 2, et concernant l'hybride 3 les deux transitions $9_{19} \leftarrow 8_{18}$ et $9_{09} \leftarrow 8_{08}$ aux deux raies mesurées à 6131,513 MHz et 6138,136 MHz. Pour les trois hybrides, les constantes de rotation sont déterminées. Les constantes de distorsion centrifuge sont fixées aux valeurs déterminées pour l'espèce normale (tableau 8.9). Pour l'hybride 1, nous avons mesuré 20 raies, les valeurs des nombres quantiques vont de 4 à 10 pour J , de 0 à 2 pour K_a et de 2 à 10 pour K_c . Le nombre total des raies mesurées pour l'hybride 2 est aussi de 20, de valeurs de J de 4 à 10, K_a de 0 à 2, et K_c de 3 à 10. Concernant l'hybride 3, nous avons pu mesurer 18 raies, de nombres quantiques J s'étendant de 5 à 9, K_a jusqu'à 2 et de valeurs de K_c de 3 jusqu'à 9.

- Trihydrate 3w-I monosubstitué : l'étape la plus difficile dans notre analyse du spectre a été la recherche des trois espèces partiellement substituées par un seul atome d'oxygène 18 ($^{18}\text{O}_1-^{16}\text{O}_2-^{16}\text{O}_3$) nommées hybride 4, ($^{16}\text{O}_1-^{18}\text{O}_2-^{16}\text{O}_3$) hybride 5 et ($^{16}\text{O}_1-^{16}\text{O}_2-^{18}\text{O}_3$) hybride 6. Nous avons commencé l'analyse en faisant correspondre les deux transitions $8_{18} \leftarrow 7_{17}$ et $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ aux deux raies mesurées à 5565,571 MHz et 5576,388 MHz pour l'hybride 4, les deux transitions $7_{07} \leftarrow 6_{06}$ et $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ aux deux raies mesurées à 4900,717 MHz et 5566,683 MHz pour l'hybride 5, et concernant l'hybride 6 les deux transitions $7_{17} \leftarrow 6_{16}$ et $7_{07} \leftarrow 6_{06}$ aux deux raies mesurées à 4897,401 MHz et 4917,670 MHz. Pour les trois hybrides, les constantes de rotation sont déterminées. Les constantes de distorsion centrifuge sont fixées aux valeurs trouvées pour le trihydrate normal (tableau 8.9). Les raies mesurées de ces hybrides sont moins nombreuses, ce qui est dû à leurs

faibles intensités. Elles sont mesurées à 2 kHz près. Avec l'hybride 4, nous avons pu mesurer 14 raies, les valeurs des nombres quantiques vont de 4 à 9 pour J , de 0 à 2 pour K_a et de 3 à 9 pour K_c . Le nombre total des raies mesurées pour l'hybride 5 est de 13 raies, de valeurs de J de 5 à 9, K_a jusqu'à 3, et K_c de 3 à 9. Concernant l'hybride 6, nous avons pu mesurer 14 raies, de nombres quantiques J de 4 à 9, K_a jusqu'à 2 et de valeurs de K_c de 3 jusqu'à 9.

Paramètres ^a	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁸ O ₃	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁶ O ₃	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂ - ¹⁸ O ₃
<i>A</i> (MHz)	757,324 99(47)	773,0738(12)	757,6500(27)
<i>B</i> (MHz)	401,930 189(31)	407,005 502(53)	411,544 42(14)
<i>C</i> (MHz)	324,836 651(28)	329,858 724(33)	331,067 689(58)
Δ_J (kHz)	0,044 92(15)		
<i>N</i> raies	45	20	20
σ (kHz)	1,01	0,91	2,19
$J_{\max} - J_{\min}$	11 - 4	10 - 4	10 - 4
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0	2 - 0	2 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	11 - 2	10 - 2	10 - 3
Paramètres ^a	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁸ O ₃	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂ - ¹⁶ O ₃	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁶ O ₃
<i>A</i> (MHz)	770,8859(11)	773,4845(19)	786,2821(18)
<i>B</i> (MHz)	406,909 224(49)	416,961 457(85)	412,392 651(56)
<i>C</i> (MHz)	330,589 282(30)	336,382 225(39)	335,804 323(34)
<i>N</i> raies	18	14	13
σ (kHz)	0,80	0,90	0,70
$J_{\max} - J_{\min}$	9 - 5	9 - 4	9 - 5
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	2 - 0	2 - 0	3 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	9 - 3	9 - 3	9 - 3
Paramètres ^a	¹⁶ O ₁ - ¹⁶ O ₂ - ¹⁸ O ₃		
<i>A</i> (MHz)	771,1516(34)		
<i>B</i> (MHz)	416,926 82(11)		
<i>C</i> (MHz)	337,134 294(67)		
<i>N</i> raies	14		
σ (kHz)	1,59		
$J_{\max} - J_{\min}$	9 - 4		
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	2 - 0		
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	9 - 3		

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion non listées fixées aux valeurs du tableau 8.9

TABLEAU 8.10 – Constantes de rotation expérimentales correspondent aux différentes substitutions isotopiques du trihydrate de la verbénone 3w-I.

La figure 8.5 page 176 montre la transition $8_{08} \leftarrow 7_{07}$ de l'espèce normale et triplement substituée, (échantillon enrichi en ^{18}O) enregistrée à haute résolution. L'intensité de la raie du trihydrate 3w-I triplement substitué est donnée relativement à celle de l'espèce normale. Nous voyons que l'intensité des raies de l'isotopologue est moins intense de un à deux ordres de grandeur de mesures, alors qu'elle devrait être d'intensité voisine si toute l'eau normale n'était plus présente, ce qui est très difficile à obtenir.

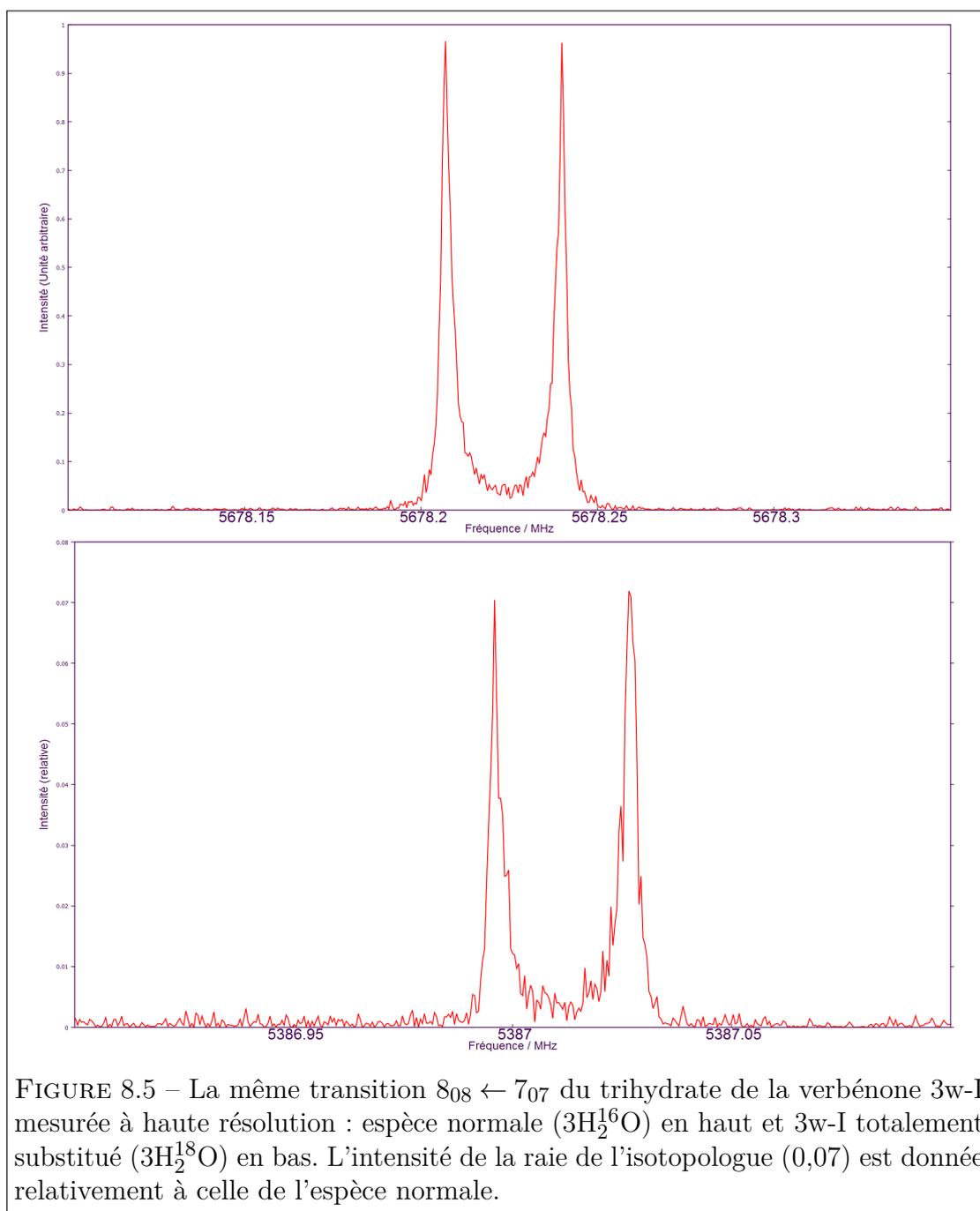
Trihydrates II à IV

Après la détection du trihydrate 3w-I de la verbénone, nous avons essayé d'analyser un deuxième trihydrate parmi les trois restants, notamment le conformère 3w-II qui présente la plus petite différence d'énergie avec le conformère 3w-I. Nos recherches sont restées infructueuses.

Le tableau 8.11 page 175 rassemble les constantes de rotation calculées des trois trihydrates de la verbénone que nous n'avons pas détectés. Nous voyons qu'elles sont suffisamment différentes de celles du conformère 3w-I pour que la structure de l'hydrate présent dans le jet ait pu être mal attribuée.

Paramètres	3w-II		3w-III		3w-IV	
	DFT	MP2	DFT	MP2	DFT	MP2
A (MHz)	840,35	821,99	690,73	723,31	842,65	833,79
B (MHz)	368,25	368,67	493,44	451,23	390,89	380,73
C (MHz)	303,10	305,08	404,74	383,98	315,66	307,61
$ \mu_a / \text{D}$		2,41		1,67		2,99
$ \mu_b / \text{D}$		0,42		0,60		0,27
$ \mu_c / \text{D}$		0,19		0,67		1,19
κ		-0,75		-0,60		-0,72
ΔE (kJ mol $^{-1}$)		2,80		4,06		5,67

TABLEAU 8.11 – Constantes de rotation calculées à l'équilibre des trihydrates de la verbénone représentés figure 8.3.



8.4 Structures expérimentales des hydrates de la verbénone

Pour l'ajustement des structures effectives, nous avons utilisé la structure r_0 de la verbénone publiée par MARSHALL et al. [56]. Nous l'avons néanmoins recalculée à partir de leurs constantes afin d'éviter les erreurs de recopie des nombreux paramètres expérimentaux.

8.4.1 Structures des monohydrates 1w-I et 1w-II

Une structure de substitution partielle et une structure effective ont été calculées pour chacun des monohydrates grâce aux analyses des spectres des espèces normales et de celles où l'atome d'oxygène de la molécule d'eau O_1 est substitué par un atome d'oxygène 18.

Les coordonnées de substitution de l'atome d'oxygène O_1 sont présentées dans le tableau 8.12 pour le conformère 1w-I et le tableau 8.14 pour le conformère 1w-II.

Pour l'hydrate 1w-I, la comparaison des coordonnées r_s et calculées fait apparaître des différences significatives. La différence la plus grande concerne la coordonnée selon l'axe a , de 0,15 Å au niveau MP2 et 0,07 Å pour le calcul DFT. La géométrie du calcul DFT semble donc reproduire la structure de l'hydrate 1w-I plus fidèlement que le calcul MP2. L'orientation de la molécule d'eau est en cause : l'angle dièdre $\tau(\text{HO}_1\text{HO}_0)$ vaut $-163,7^\circ$ dans le cas du calcul MP2 alors qu'il est de $-146,7^\circ$ dans le cas du calcul DFT.

Concernant la structure r_0 (tableau 8.13), nous avons réalisé deux ajustements. Les paramètres additionnels concernant les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été fixés aux valeurs données par le calcul MP2 pour le premier, et à celles données par le calcul DFT pour le deuxième. Les trois paramètres $r(\text{O}_0\text{O}_1)$, $\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)$ et $\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2)$ ont été ajustés. Le meilleur résultat a été obtenu dans le premier cas, avec un écart-type de $0,084 \text{ u}\text{\AA}^2$, contre $0,130 \text{ u}\text{\AA}^2$ dans le second cas. On aurait pu s'attendre à un résultat différent au vu de la conclusion sur les coordonnées r_s . Un problème demeure néanmoins. La liaison $r_0(\text{O}_0\text{O}_1)$ de $3,026 \text{ \AA}$ est beaucoup trop grande, et la structure que nous présentons demande à être confirmée.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$r_s / \text{Å}$	-3,625 80(42)	-0,142(11)	0,3652(19)
$r_0 / \text{Å}$	-3,643 71(51)	-0,177 38(62)	0,3868(19)
MP2 ^a / Å	-3,49	-0,21	0,41
DFT ^b / Å	-3,56	-0,21	0,34

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP.

TABLEAU 8.12 – Coordonnées de substitution, effectives et de chimie quantique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau du monohydrate 1w-I de la verbénone.

Pour le monohydrate 1w-II, les coordonnées de substitution et celles du calcul MP2 diffèrent de 0,05 Å à 0,06 Å selon les axes *a* et *c*, et de près de 0,01 Å selon l'axe *b*. Les coordonnées obtenues par le calcul DFT donnent sensiblement les mêmes résultats, l'écart selon l'axe *b* passe à 0,03 Å. L'ajustement des trois paramètres $r(\text{O}_0\text{O}_1)$, $\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)$ et $\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2)$, avec ceux additionnels fixés à ceux du calcul MP2 a permis d'obtenir une structure r_0 de bonne qualité, l'écart-type étant de $0,037 \text{ uÅ}^2$ (voir tableau 8.15). Les paramètres structuraux effectifs et de chimie quantique sont en très bon accord. L'angle dièdre $\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2)$ de $2,576^\circ$ indique que l'atome d'oxygène O_1 est quasiment dans le plan défini par les deux doubles liaisons. Nous avons obtenu la même conclusion pour le monohydrate 1w-II du myrténal.

Paramètres ^a	r_0^b	B3LYP ^c	MP2 ^d
$r(\text{O}_0\text{O}_1) / \text{Å}$	3,0268(60)	2,833	2,887
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	99,32(13)	102,5	99,6
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2) / ^\circ$	145,04(10)	145,0	141,7
$\sigma_{\text{fit}} / \text{uÅ}^2$	0,084	-	-

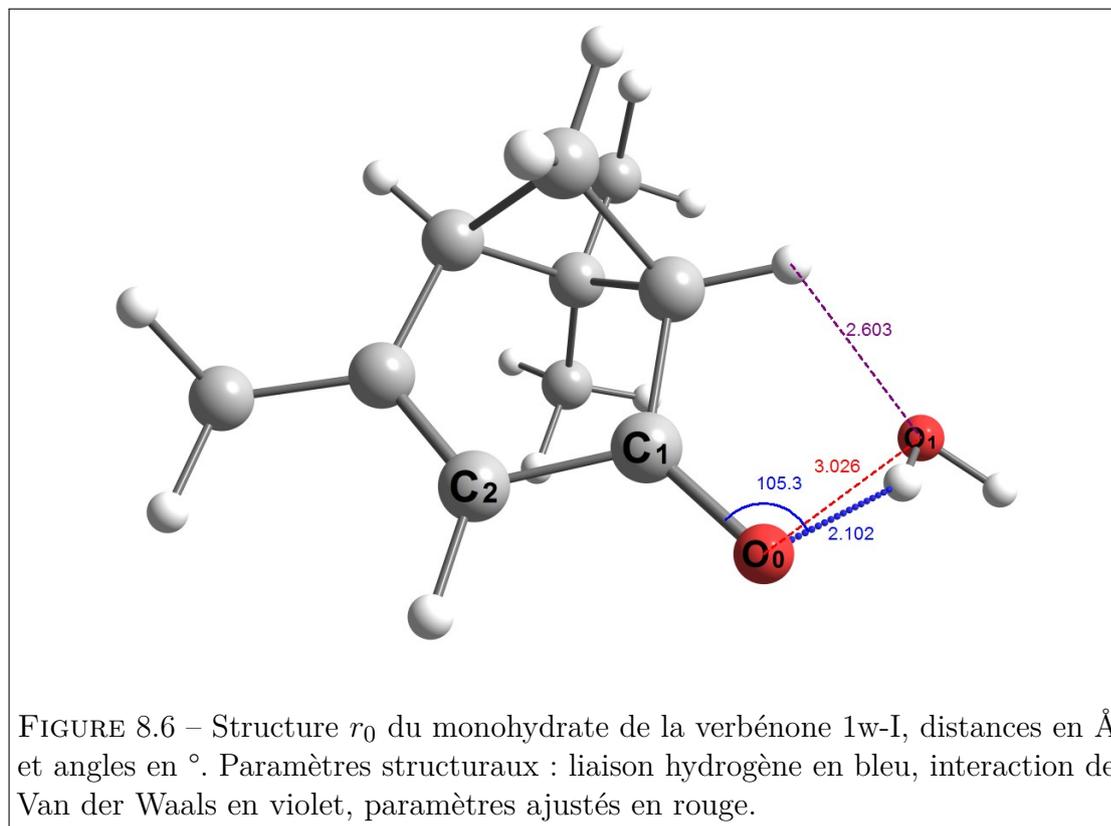
^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 8.6. Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b MP2/6-311++G(d,p).

^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. ^d base 6-311++G(d,p).

TABLEAU 8.13 – Paramètres structuraux r_0 et de chimie quantique du monohydrate de la verbénone 1w-I.

La structure r_0 de l'hydrate 1w-I est représentée figure 8.6. La molécule d'eau

se lie avec l'atome oxygène de la verbénone par liaison hydrogène, la distance r_0 ($O_0 \cdots H$) est de 2,102 Å. L'atome oxygène de la molécule d'eau O_1 interagit avec la verbénone par une liaison de Van Der Waals $H \cdots O_1$ de longueur 2,603 Å.



Nous avons une bonne correspondance entre les valeurs des coordonnées r_s et r_0 de l'atome oxygène de la molécule d'eau et avec celles de chimie quantique DFT et *ab initio*.

La structure r_0 de l'hydrate 1w-II est représentée figure 8.7. La molécule d'eau se lie avec l'atome oxygène de la verbénone par liaison hydrogène, la longueur de liaison r_0 ($O_0 \cdots H$) est de 1,932 Å, cette distance est plus courte que dans le cas du monohydrate 1w-I. L'atome oxygène de la molécule d'eau O_1 interagit avec la verbénone par une liaison de Van Der Waals ($O_1 \cdots H$) de longueur 2,541 Å, de même elle est plus courte qu'avec le monohydrate 1w-I.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$r_s / \text{Å}$	4,168 43(36)	0,1580(95)	-0,3784(40)
$r_0 / \text{Å}$	4,173 77(13)	0,170 89(7)	-0,416 49(46)
MP2 ^a / Å	4,11	0,17	-0,43
DFT ^b / Å	4,11	0,19	-0,42

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP.

TABLEAU 8.14 – Coordonnées de substitution, effectives et de chimie quantique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau du monohydrate 1w-II de la verbénone.

Paramètres ^a	r_0 ^b	B3LYP ^c	MP2 ^d
$r(\text{O}_0\text{O}_1) / \text{Å}$	2,8680(15)	2,826	2,864
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	109,915(49)	108,1	107,2
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2) / ^\circ$	2,576(32)	1,9	3,5
$\sigma_{\text{fit}} / \text{uÅ}^2$	0,037	-	-

^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 8.7. Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b MP2/6-311++G(d,p).

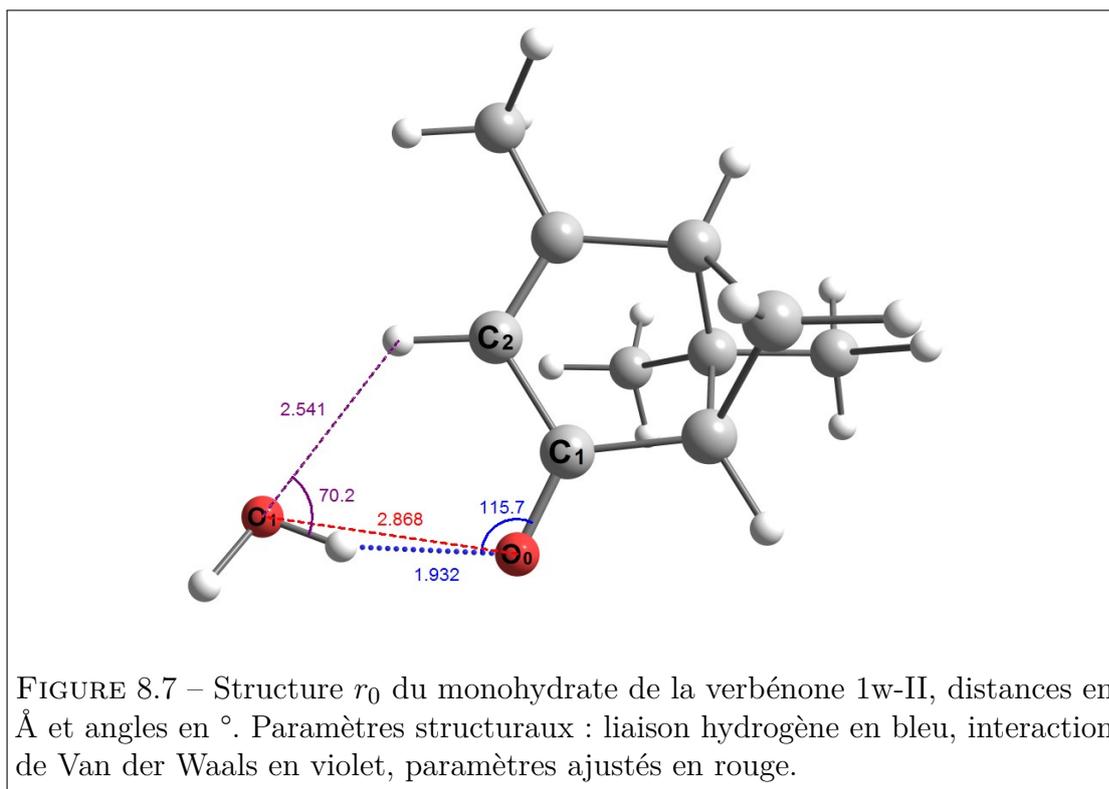
^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. ^d base 6-311++G(d,p).

TABLEAU 8.15 – Paramètres structuraux r_0 et de chimie quantique du monohydrate de la verbénone 1w-II.

8.4.2 Structure du dihydrate 2w-I

Les coordonnées de substitution du dihydrate 2w-I ont été calculées à partir des constantes de rotation figurant dans le tableau 8.5 pour l'espèce normale et 8.8 pour les espèces monosubstituées. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 8.16 avec les coordonnées obtenues par calculs de chimie quantique pour comparaison. On constate un bon accord, excepté pour la coordonnée de l'atome O_1 selon l'axe c , où un écart près de 0,1 Å existe. Cela ne remet pas en cause les structures calculées. Nous avons extrait de la structure MP2 les paramètres structuraux qui n'ont pu être ajustés aux douze moment d'inertie, à savoir les deux angles dièdres $\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2)$ et $\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)$ et les longueurs et angles de liaison, et angles dièdres concernant les atomes d'hydrogène. L'écart-type de l'ajustement de 0,169 uÅ² est acceptable.

Les deux longueurs de liaisons ajustés $r_0(\text{O}_0\text{O}_1)$ et $r_0(\text{O}_1\text{O}_2)$ sont proches



des longueurs obtenues aux niveaux B3LYP-D3BJ et MP2. La distance $r_s(O_1O_2)$ semble surestimée d'environ 0,05 Å. L'angle $\angle(O_1O_0C_1)$ a un écart de 5 à 6° avec les valeurs calculées.

La structure r_0 du dihydrate 2w-I de la verbénone est représentée figure 8.8. La première molécule d'eau se lie à la verbénone par une liaison hydrogène de longueur $r_0(O_0\cdots H)=1,808$ Å. Les deux molécules d'eau sont liées par une liaison hydrogène, c'est le phénomène de coopérativité. La deuxième molécule d'eau est liée à la verbénone par deux liaisons de Van der Waals de longueurs $r(O_2\cdots H)$ de 2,570 Å et 2,721 Å.

8.4.3 Structure du dihydrate 2w-II

Concernant le dihydrate 2w-II, nous avons optimisé deux structures très voisines qui diffèrent par l'orientation des molécules d'eau (figure 8.9). Les constantes de rotation et les coordonnées des deux atomes d'oxygène de l'eau calculées au niveau MP2 / 6-311++G(d,p) correspondant à ces deux édifices sont rassemblées tableau

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
O ₁			
$r_s/\text{Å}$	-3,485 99(43)	-1,4243(11)	-0,1719(87)
$r_0/\text{Å}$	-3,5014(78)	-1,440(18)	-0,0801(44)
MP2 ^a / Å	-3,518	-1,405	-0,075
DFT ^b / Å	-3,440	-1,420	-0,093
O ₂			
$r_s/\text{Å}$	-3,316 52(45)	1,3187(11)	0,5009(30)
$r_0/\text{Å}$	-3,3316(74)	1,346(11)	0,4607(16)
MP2 ^a / Å	-3,274	1,336	0,480
DFT ^b / Å	-3,270	1,300	0,481

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP;

TABLEAU 8.16 – Coordonnées de substitution et effectives des deux atomes d’oxygène des molécules d’eau du dihydrate 2w-I de la verbénone, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.

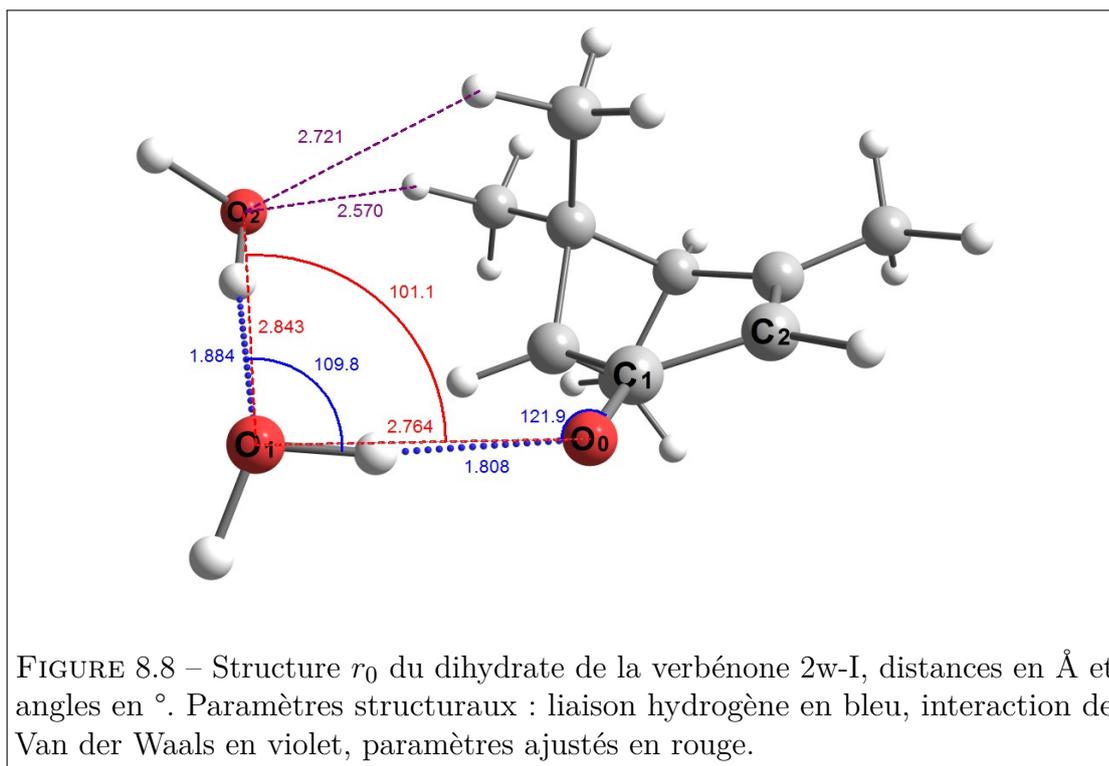
Paramètres ^a	r_s	r_0 ^b	B3LYP ^c	MP2 ^d
$r(\text{O}_0\text{O}_1)/\text{Å}$	-	2,7481(78)	2,742	2,790
$r(\text{O}_2\text{O}_1)/\text{Å}$	2,8329(17)	2,7644(24)	2,786	2,808
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)/^\circ$	-	122,93(24)	117,4	118,2
$\angle(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0)/^\circ$	-	100,77(26)	101,6	100,3
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2)/^\circ$	-	-	160,3	159,2
$\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)/^\circ$	-	-	-25,2	-23,2
$\sigma_{\text{fit}}/\text{uÅ}^2$	-	0,169	-	-

^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 8.8; Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b MP2/6-311++G(d,p); ^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^d base 6-311++G(d,p).

TABLEAU 8.17 – Paramètres structuraux r_0 , r_s et de chimie quantique du dihydrate de la verbénone 2w-I.

8.18. Afin de faciliter la comparaison, nous y écrivons à nouveau les constantes expérimentales et les coordonnées de substitution qui figurent dans le tableau 8.19.

La comparaison entre elles des constantes de rotation montre que les constantes B et C sont surestimées pour la structure 1 et sous-estimées pour la structure 2,



de 4 à 6 MHz dans les deux cas, ce qui ne permet pas de conclure. La constante A correspondant à la structure 1 est beaucoup plus conforme à la constante expérimentale que celle attachée à la structure 2. La coordonnée de l'atome O_1 selon l'axe c de la structure 1 est plus conforme à celle obtenue par substitution que ne l'est celle de la structure 2. Les autres coordonnées ne permettent pas de conclure. Enfin, la structure 1 se situe $0,94 \text{ kJ mol}^{-1}$ plus haut en énergie que la structure 2. A ce stade, il n'est donc pas possible d'éliminer avec certitude l'une d'entre elles.

L'argument décisif est venu de la structure r_0 . Il nous a été impossible d'ajuster une structure en prenant comme point de départ l'arrangement des molécules d'eau de la structure 2 alors que nous avons obtenu une convergence à partir de la structure 1. Les paramètres structuraux r_0 sont en bon accord avec ceux obtenus par calculs de chimie quantique. La coordonnée de l'atome O_1 selon l'axe c (tableau 8.18) est par contre très éloignée de la coordonnée r_s ou de celles calculées.

En conclusion, les calculs de chimie quantiques peuvent conduire à différentes structures très proches. La comparaison des constantes de rotation calculées et

expérimentales n'est pas suffisante pour conclure. L'établissement d'une structure est recommandée.

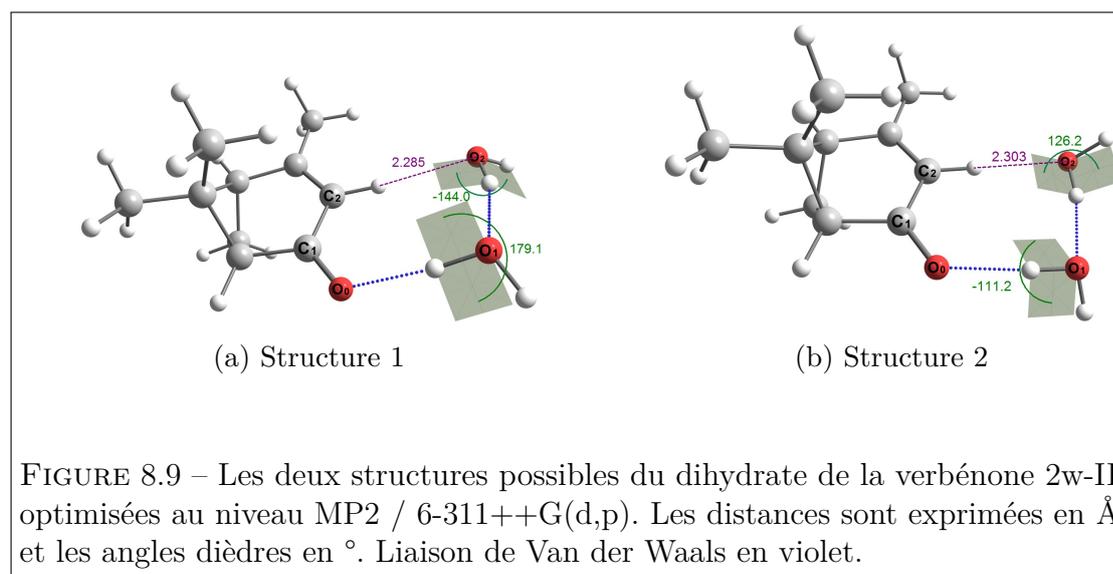
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
O ₁			
<i>r_s</i> / Å	3,676 37(41)	1,5060(10)	-0,143(11)
<i>r₀</i> / Å	3,6740(84)	1,500(11)	-0,389(29)
MP2/ Å ^a	3,634	1,518	-0,393
DFT/ Å ^b	3,741	1,464	-0,131
O ₂			
<i>r_s</i> / Å	3,938 44(38)	-1,3077(12)	-0,3411(44)
<i>r₀</i> / Å	3,9536(66)	-1,276(16)	-0,205(35)
MP2/ Å ^a	3,912	-1,276	-0,212
DFT/ Å ^b	3,886	-1,305	-0,330

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP;

TABLEAU 8.18 – Coordonnées de substitution et effectives des deux atomes d'oxygène des molécules d'eau du dihydrate de la verbénone 2w-II, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.

	A	B	C
Constantes de rotation structure 1	1057,49	479,56	399,19
Constantes de rotation structure 2	1076,57	468,55	389,69
Constantes exp.	1063,5954	473,579785	395,166703
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
atome O ₁ structure 1	3,634	1,518	-0,393
atome O ₁ structure 2	3,798	1,471	-0,119
atome O ₁ <i>r_s</i>	3,67637	1,5060	-0,143
atome O ₂ structure 1	3,912	-1,276	-0,212
atome O ₂ structure 2	3,921	-1,320	-0,290
atome O ₂ <i>r_s</i>	3,93844	-1,2646	-0,2234

TABLEAU 8.19 – Constantes de rotation (en MHz) de deux structures plausibles pour le conformère 2w-II de la verbénone. Coordonnées des atomes d'oxygène O₁ et O₂ selon les 3 axes principaux. Calculs MP2 / 6-311++G(d,p).



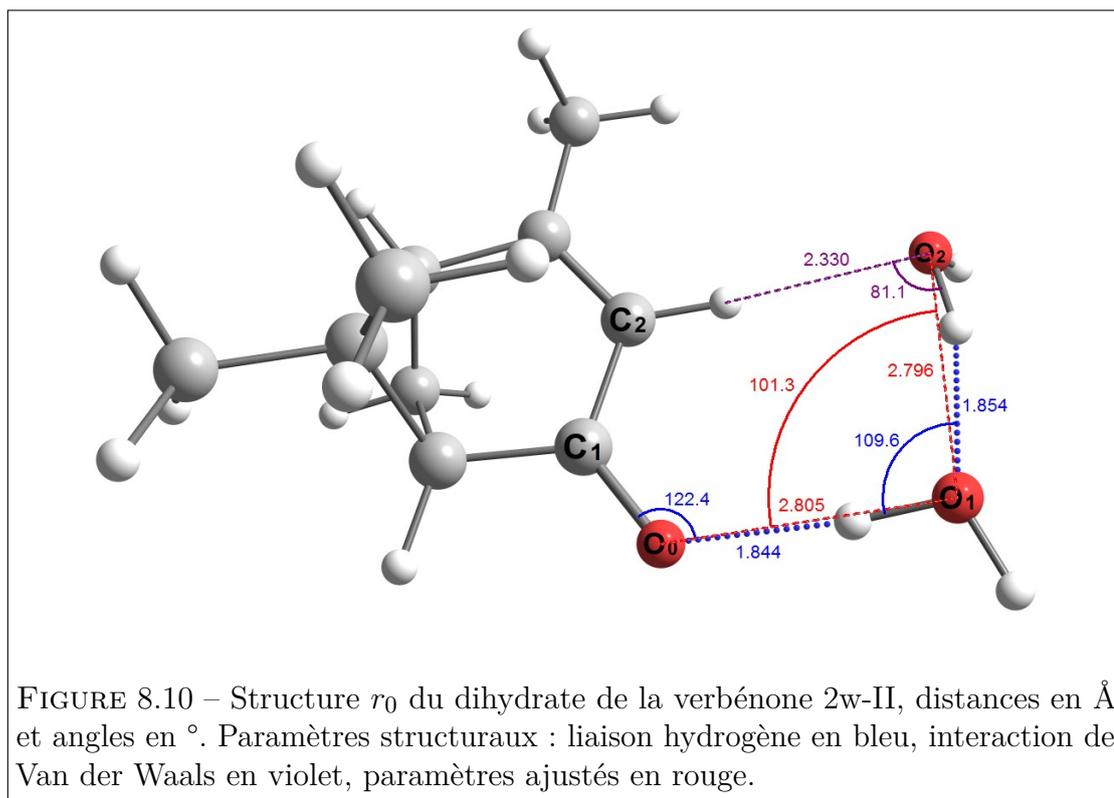
Paramètres ^a	r_s	r_0^b	B3LYP ^c	MP2 ^d
$r(O_0O_1)/\text{Å}$	-	2,805(77)	2,758	2,800
$r(O_2O_1)/\text{Å}$	2,7679(19)	2,796(31)	2,781	2,814
$\angle(O_1O_0C_1)/^\circ$	-	120,5(31)	119,8	118,9
$\angle(O_2O_1O_0)/^\circ$	-	101,29(76)	102,6	101,1
$\tau(O_1O_0C_1C_2)/^\circ$	-	13,20(96)	5,0	14,0
$\tau(O_2O_1O_0C_1)/^\circ$	-	-	-3,18	-20,7
$\sigma_{\text{fit}}/\text{uÅ}^2$	-	0,160	-	-

^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 8.10. Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b MP2/6-311++G(d,p).

^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. ^d base 6-311++G(d,p).

TABLEAU 8.20 – Paramètres structuraux r_0 , r_s et de chimie quantique du dihydrate de la verbénone 2w-II.

La première molécule d'eau se lie à la verbénone par une liaison d'hydrogène de longueur $r(\text{H}\cdots\text{O}_0)=1,844\text{Å}$. La valeur de cette liaison est plus courte que dans le cas des monohydrates, la liaison hydrogène est alors plus forte dans les dihydrates que dans les monohydrates. Les deux molécules d'eau sont liées par une liaison hydrogène, c'est le phénomène de coopérativité. La deuxième molécule d'eau est liée à la verbénone par une liaison de Van der Waals, la longueur de cette liaison $r(\text{H}\cdots\text{O}_2)$ est $2,330\text{Å}$.



8.4.4 Structure du trihydrate 3w-I

Les constantes de rotation des trois isotopologues du trihydrate monosubstitué nous ont permis d'obtenir les coordonnées des trois atomes d'oxygène O_1 , O_2 et O_3 qui sont rassemblées dans le tableau 8.21.

On peut remarquer que les coordonnées selon les axes b et c sont en très bon accord avec celles calculées tant au niveau MP2 que B3LYP-D3BJ. Ce n'est pas le cas pour les coordonnées selon l'axe c , où des écarts de 0,07 à 0,17 Å existent.

La structure r_0 du trihydrate de la verbénone a été ajustée en libérant les trois paramètres structuraux définissant la position de chaque atome d'oxygène de l'eau, excepté l'angle dièdre $\tau(O_3O_2O_1O_0)$ qui a dû être fixé à sa valeur *ab initio*, ainsi que tous les paramètres structuraux concernant les atomes d'hydrogène des molécules d'eau.

La convergence a été obtenue avec un écart-type de $0,111 \text{ u}\text{\AA}^2$. Les paramètres structuraux sont bien déterminés, exceptés peut-être l'angle de liaison $\angle_0(O_2O_1O_0)$,

et l'angle dièdre $\tau_0(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)$. Les distances entre atomes d'oxygène sont sous-estimées par les calculs de chimie quantique, exceptée la longueur de liaison $r(\text{O}_3-\text{O}_2)$. Les angles de liaison ont des valeurs conformes à celles données par les calculs.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
O ₁			
$r_s / \text{Å}$	-2,872 10(56)	-2,373 11(69)	0,154(11)
$r_0 / \text{Å}$	-2,8828(35)	-2,3746(45)	0,1957(64)
MP2 ^a / Å	-2,874	-2,349	0,224
DFT ^b / Å	-2,865	-2,342	0,215
O ₂			
$r_s / \text{Å}$	-3,888 85(42)	0,2234(74)	0,2728(61)
$r_0 / \text{Å}$	-3,9008(22)	0,2225(62)	0,1739(51)
MP2 ^a / Å	-3,895	0,208	0,138
DFT ^b / Å	-3,880	0,186	0,099
O ₃			
$r_s / \text{Å}$	-2,635 13(74)	2,272 73(87)	-1,2104(17)
$r_0 / \text{Å}$	-2,6467(32)	2,2716(31)	-1,2249(38)
MP2 ^a / Å	-2,551	2,326	-1,145
DFT ^b / Å	-2,559	2,328	-1,119

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP;

TABLEAU 8.21 – Coordonnées de substitution et effectives des trois atomes d'oxygène des molécules d'eau du trihydrate de la verbénone 3w-I, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.

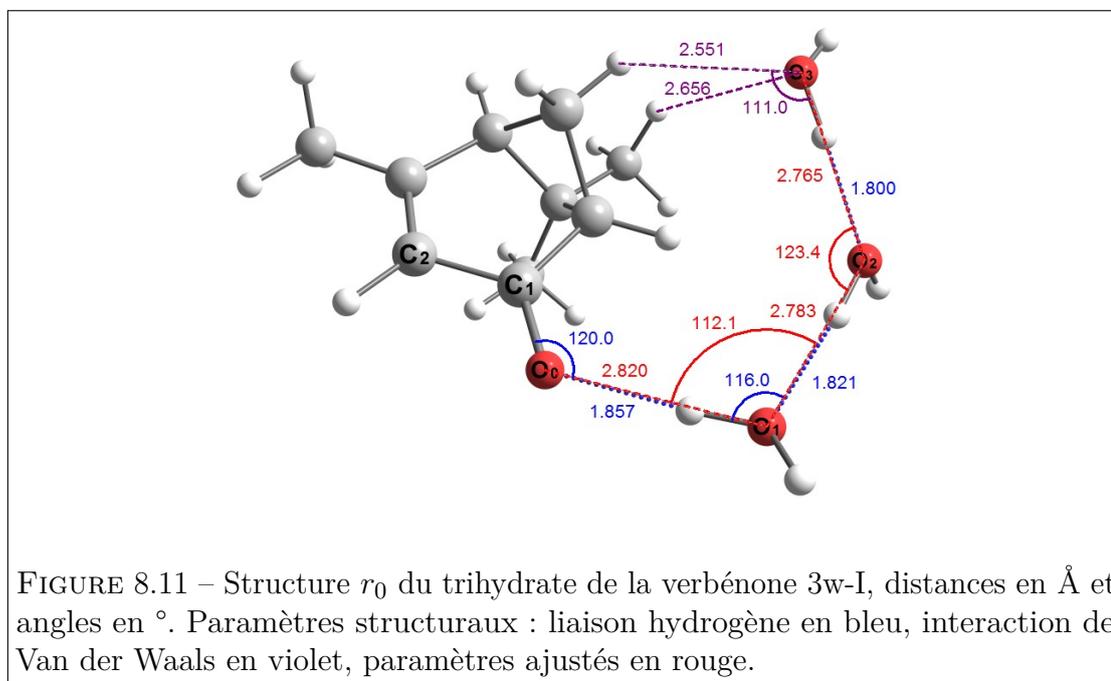
La première molécule d'eau se lie à la verbénone par une liaison hydrogène. La distance $r(\text{H}\cdots\text{O}_0)$ est de 1,857 Å. La molécule d'eau intermédiaire se lie à la première et à la troisième de part et d'autre par le phénomène de coopérativité de la liaison hydrogène. La troisième molécule d'eau se lie aux atomes d'hydrogène de la verbénone par deux liaisons de Van der Waals de longueurs $r_0(\text{O}_3\cdots\text{H}) = 2,551 \text{ Å}$ et 2,656 Å.

Paramètres ^a	r_s	r_0^b	B3LYP ^c	MP2 ^d
$r(\text{O}_0\text{O}_1)/\text{Å}$	-	2,820(96)	2,723	2,772
$r(\text{O}_2\text{O}_1)/\text{Å}$	2,7896(73)	2,783(14)	2,726	2,755
$r(\text{O}_3\text{O}_2)/\text{Å}$	2,7800(63)	2,765(23)	2,797	2,818
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)/^\circ$	-	118,7(32)	119,4	118,8
$\angle(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0)/^\circ$	-	112,07(92)	113,4	113,1
$\angle(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1)/^\circ$	121,70(17)	123,41(32)	123,6	122,4
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2)/^\circ$	-	176,7(15)	176,8	178,3
$\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)/^\circ$	-	9,8(11)	2,9	6,5
$\tau(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0)/^\circ$	-	-	21,6	21,0
$\sigma_{\text{fit}}/\text{uÅ}^2$	-	0,111	-	-

^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 8.11. Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b MP2/6-311++G(d,p).

^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. ^d base 6-311++G(d,p).

TABLEAU 8.22 – Paramètres structuraux r_0 , r_s et de chimie quantique du trihydrate de la verbénone 3w-I.



8.5 Conclusion

Nous avons caractérisé expérimentalement deux monohydrates, deux dihydrates et un trihydrate de la verbénone. Nous avons montré une nouvelle fois que les calculs de chimie quantique sont capables de prévoir les structures des hydrates. Cependant, nous croyons déceler une faille, à savoir que l'orientation des molécules d'eau n'est pas toujours bien calculée. Il est en effet surprenant que des calculs puissent converger vers des structures extrêmement proches. On pourrait évoquer la relaxation de l'une vers l'autre mais la structure correspondant à l'unique hydrate observé est celle de plus haute énergie. Nous avons obtenu le même comportement pour les dihydrates du myrténal.

Le spectre du système verbénone-eau ne comportait plus de raies non attribuées. Mais nous n'avons pas exploré toute la gamme de 2 à 20 GHz. Il pourrait être intéressant de rechercher certains trihydrates dont nous avons optimisé la structure mais pas détectés.

Hydrates de la fenchone

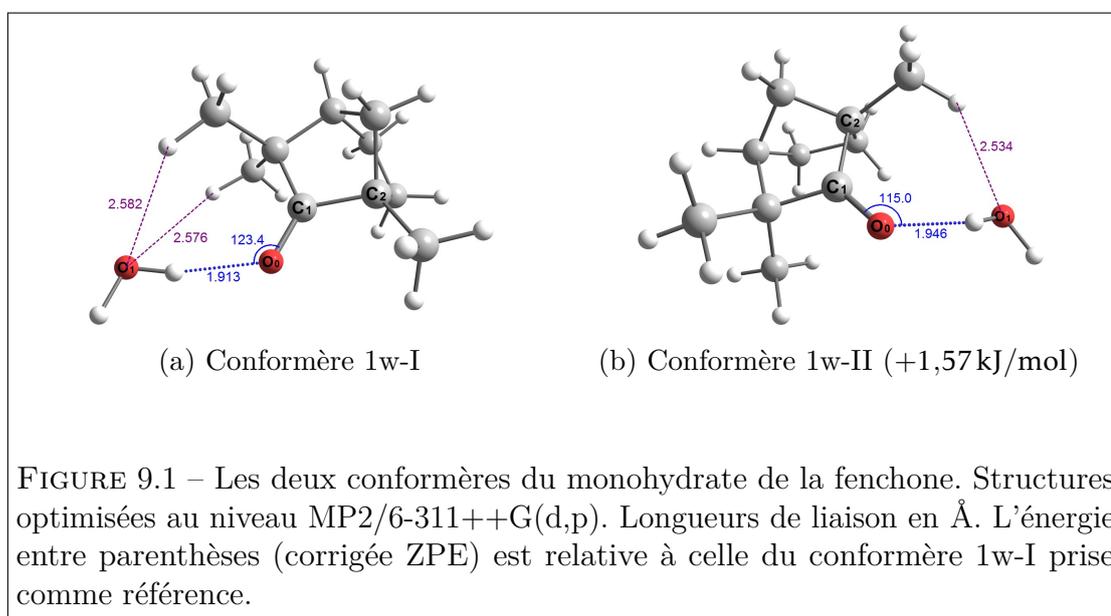
La fenchone $C_{10}H_{16}O$ est un isomère du camphre dont les hydrates ont été étudiés par PÉREZ et al. [37]. Sa structure moléculaire est telle que de nombreux groupements méthyles se trouvent à proximité de la liaison carbonyle dont l'atome d'oxygène constitue le site d'hydratation. Nous avons ainsi supposé que cette molécule pouvait donner naissance à de nombreux hydrates, puisque, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les interactions de Van der Waals jouent un rôle très important dans la stabilisation des différents édifices. Dans ce chapitre, nous présentons nos études sur la microhydratation de la fenchone. Ce travail est réalisé en collaboration avec l'équipe du Docteur Maria Sanz, *Senior Lecturer* au Département de chimie du *King's College London*, qui a publié le spectre de la fenchone et de toutes les substitutions monoisotopiques des atomes lourds (^{13}C , ^{18}O) en abondance naturelle, avec les structures r_s et r_0 [31]. Il sera intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus sur les hydrates du camphre [37].

9.1 Calculs de chimie quantique

Tous les calculs de chimie quantique présentés dans ce chapitre ont été faits à Lille.

Monohydrates : de la même façon que pour les hydrates des chapitres précédents, la molécule d'eau se lie à l'atome d'oxygène de la fenchone d'un côté ou de l'autre.

Sa position est gouvernée par les répulsions entre atomes d'hydrogène et par la ou les interactions de Van der Waals impliquant l'atome d'oxygène de l'eau. Les structures de deux monohydrates ont été optimisées. Elles sont représentées figures 9.1a et 9.1b. Dans chacun d'entre eux, l'eau établit une liaison hydrogène, de 1,913 Å formant un angle de 123,4° pour 1w-I, et de 1,946 Å avec un angle de 115,0° pour 1w-II, au niveau MP2/6-311++G(d,p). Les liaisons de Van der Waals font la différence entre les deux hydrates. Pour 1w-I, l'atome d'oxygène de l'eau se positionne entre deux groupements méthyles et deux interactions sont possibles, alors qu'une seule peut avoir lieu dans le cas de 1w-II. Les distances O...H sont de 2.5 à 2.6 Å. La différence d'énergie entre les deux conformères de 1,57 kJ mol⁻¹ doit permettre de les observer tous deux dans le jet supersonique.



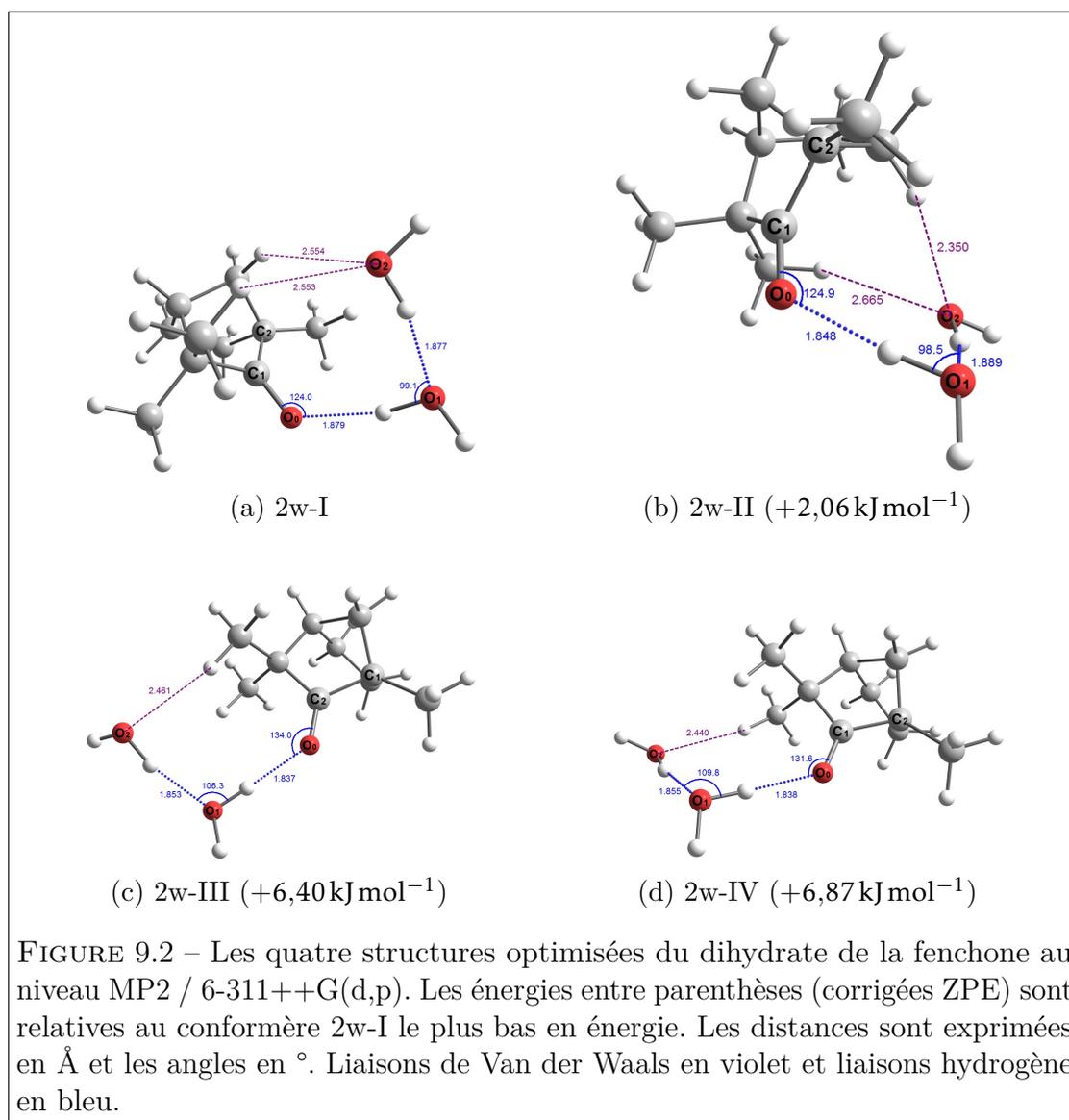
Les constantes de rotation, les composantes du moment dipolaire et l'énergie relative figurent dans les tableaux 9.1 et 9.2 pages 199 et 200. Les deux conformères sont des toupies asymétriques prolates avec un paramètre de Ray $\kappa = -0,62$ pour le conformère 1w-I et $\kappa = -0,49$ pour le conformère 1w-II.

La valeur du moment dipolaire calculée du conformère 1w-I est $|\mu_{\text{total}}| = 2,98$ D avec $|\mu_a| = 2,96$ D, $|\mu_b| = 0,30$ D et $|\mu_c| = 0,21$ D. La valeur du moment dipolaire calculée du conformère 1w-II selon le calcul *ab initio* est $|\mu_{\text{total}}| = 2,61$ D avec $|\mu_a| = 2,57$ D, $|\mu_b| = 0,50$ D et $|\mu_c| = 0,00$ D. Pour les deux conformères, des

transitions de type *a* intenses sont attendues, alors que celles de types *b* et *c* seront peu intenses (et absentes dans le cas de 1w-II pour celles de type *c*).

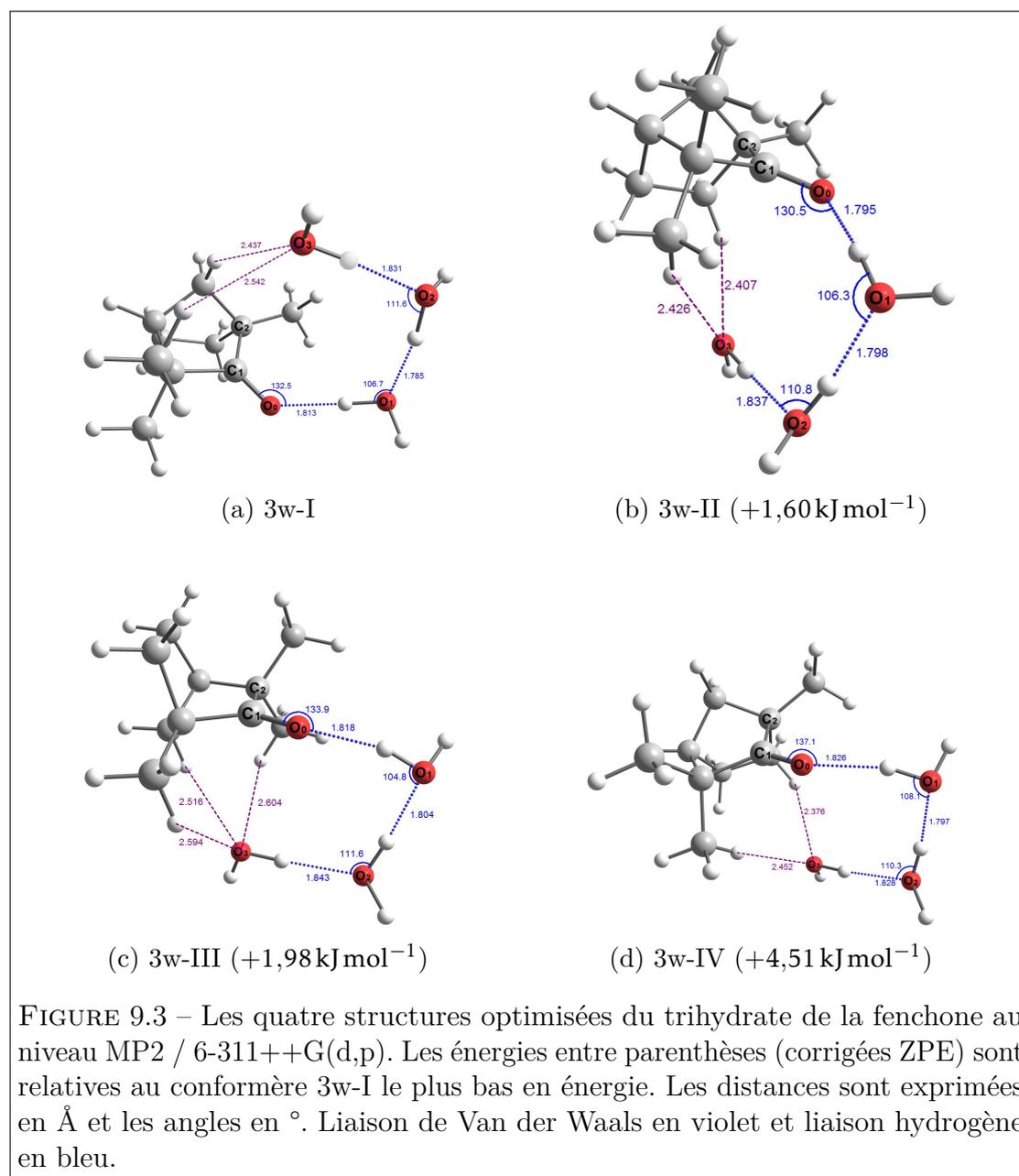
Dihydrates : pour un dihydrate, l'atome d'oxygène terminal O₂ du dimère de l'eau peut se projeter à plus grande distance de la liaison C=O, ce qui offre plus de choix d'interactions avec les groupements méthyles ou méthylènes de la fenchone que dans le cas d'un monohydrate. Aussi a-t-il été possible d'optimiser la structure de quatre dihydrates représentés figures 9.2a, 9.2b, 9.2c et 9.2d. Les deux conformères les plus bas en énergie sont ceux pour lesquels le nombre d'interactions est le plus grand. Dans 2w-I, l'atome d'oxygène O₂ interagit avec un atome d'hydrogène d'un groupement méthyle et un atome d'hydrogène d'un groupement méthylène, les distances étant de 2,55 Å. La situation est la même pour l'hydrate 2w-II, mais les groupements mis à contribution ne sont pas les mêmes. Les deux distances O...H sont de 2,35 Å et 2,67 Å. La différence d'énergie entre 2w-I et 2w-II calculée à 2,06 kJ mol⁻¹ devrait permettre d'observer le conformère d'énergie la plus haute, d'autant que leur différence de structure devrait empêcher la relaxation de 2w-II vers 2w-I. Dans les deux derniers conformères, 2w-III et 2w-IV, l'atome d'oxygène O₂ n'établit qu'une seule liaison de Van der Waals avec la fenchone. La différence d'énergie passe alors respectivement à 6,40 kJ mol⁻¹ et 6,87 kJ mol⁻¹. On voit ici encore que ces liaisons faibles jouent un rôle prépondérant dans la cohésion des édifices. Les hydrates 2w-III et 2w-IV ne pourront pas être observés.

Les constantes de rotation et les composantes des moments dipolaires électriques permanents ont été calculées pour ces quatre conformères. Elles sont rassemblées dans les tableaux 9.5, 9.7 et 9.9 pages 202, 205 et 207 respectivement. Les conformères 2w-I, 2w-II, 2w-III et 2w-IV sont des toupies asymétriques prolates avec un paramètre de Ray $\kappa = -0,71$ pour le conformère 2w-I, $\kappa = -0,74$ pour le conformère 2w-II, $\kappa = -0,83$ pour le conformère 2w-III et $\kappa = -0,80$ pour le conformère 2w-IV. Le moment dipolaire *ab initio* du conformère 2w-I a une valeur faible $|\mu_{\text{total}}| = 1,30$ D avec $|\mu_a| = 0,83$ D, $|\mu_b| = 0,21$ D et $|\mu_c| = 0,26$ D. La valeur du moment dipolaire calculée du conformère 2w-II est $|\mu_{\text{total}}| = 1,82$ D avec $|\mu_a| = 1,12$ D, $|\mu_b| = 0,48$ D et $|\mu_c| = 0,22$ D. Le fait qu'il soit un peu plus élevé compensera partiellement le fait qu'il sera moins abondant dans le jet. On s'attend à ne pouvoir observer que des transitions de type *a* pour ces deux hydrates.



Trihydrates : les possibilités de former des trihydrates sont en principe encore plus importantes que pour les mono- et dihydrates, la chaîne de trois molécules d'eau pouvant se déformer et s'adapter aux sites d'ancrage. Nous avons optimisé quatre structures différentes par calculs de chimie quantique. Elles sont représentées figures 9.3a, 9.3b, 9.3c et 9.3d. Nous n'excluons pas qu'il puisse il y en avoir d'autres.

Comme précédemment, le degré de stabilité des édifices est lié au nombre de liaisons de Van der Waals entre l'atome d'oxygène terminal O₃ et les atomes



d'hydrogène de la fencone. Dans les conformères 3w-I et 3w-II, deux interactions sont possibles à des distances s'échelonnant de 2,41 à 2,54 Å. Pour le trihydrate 3w-III, trois interactions peuvent avoir lieu à des distances un peu plus grandes. Une différence importante concerne l'angle dièdre $\tau(\text{O}_0\text{O}_1\text{O}_2\text{O}_3)$. Il est respectivement de $0,80^\circ$, $-5,33^\circ$ et $12,88^\circ$ pour 3w-I, 3w-II et 3w-III. Le phénomène de coopérativité

entre liaisons hydrogène est un peu moins important dans 3w-III, ce qui pourrait justifier qu'il soit le conformère d'énergie la plus haute parmi les trois. S'il est observable, il serait intéressant de pouvoir confirmer cette valeur de l'angle dièdre expérimentalement. Pour 3w-IV, l'angle dièdre est de $29,86^\circ$, ce qui accroît son énergie malgré des interactions de Van der Waals à plus courtes distances que dans les autres trihydrates.

Les constantes de rotation ont été calculées pour ces quatre conformères, ainsi que les composantes des moments dipolaires électriques permanents. Ces données figurent dans les tableaux 9.10, 9.12, 9.14 et 9.16 pages 208, 211, 215 et page 218 respectivement. Les quatre conformères 3w-I, 3w-II, 3w-III et 3w-IV sont des toupies asymétriques avec un paramètre de Ray respectif $\kappa = -0,95$, $\kappa = -0,81$, $\kappa = -0,74$ et $\kappa = -0,84$ ce qui indique un caractère prolate prononcé.

La valeur du moment dipolaire calculée des trihydrates de la fenchone au niveau MP2 / 6-311++G(d,p) sont : pour 3w-I, $|\mu_{\text{total}}| = 1,70$ D avec $|\mu_a| = 1,06$ D, $|\mu_b| = 0,55$ D et $|\mu_c| = 0,09$ D ; pour 3w-II, $|\mu_{\text{total}}| = 2,54$ D avec $|\mu_a| = 1,19$ D, $|\mu_b| = 0,94$ D et $|\mu_c| = 0,41$ D ; en enfin pour 3w-III $|\mu_{\text{total}}| = 2,30$ D avec $|\mu_a| = 1,37$ D, $|\mu_b| = 1,07$ D et $|\mu_c| = 0,86$ D. Pour les deux conformères 3w-II et 3w-III, des transitions de type *a* et *b* sont attendues, celles de type *c* moins intenses sont possibles à observer. Les écarts en énergie de 3w-II et 3w-III par rapport à 3w-I, respectivement 1,60 kJ/mol et 1,98 kJ/mol, pourraient permettre de les détecter, d'autant que leur moment dipolaire un peu plus élevé que celui de 3w-I pourrait compenser leur moindre abondance dans le jet. Par contre, le conformère 3w-IV ne pourra être observé, la différence d'énergie de 4,51 kJ/mol pour un trihydrate étant réhibitoire.

L'optimisation des différentes structures était la première étape dans cette étude. Ainsi de nombreux hydrates sont attendus. Dans la suite nous allons présenter les conditions expérimentales, puis l'analyse du spectre fenchone-eau et enfin les structures.

9.2 Conditions expérimentales et enregistrement du spectre

Dans cette partie, je détaille les conditions expérimentales avec lesquelles nous avons enregistré le spectre fenchone-eau à Lille.

La fenchone (98%) commandée chez Sigma-Aldrich, a été utilisée sans autre purification. Environ 0,2 ml du liquide est introduit à l'aide d'une seringue dans le réservoir de l'injecteur. Nous l'avons chauffé à 343 K afin d'avoir des raies suffisamment intenses. Quelques gouttelettes d'eau sont présentes sur la ligne, la vérification de la présence d'eau dans le jet moléculaire est possible par une mesure de la transition du dimère de l'eau à 7354,863 MHz. Le néon a été utilisé comme gaz porteur à une pression de 4 bar pour l'étude des mono- et dihydrates et 5 bar pour les trihydrates.

D'une façon générale, les raies des hydrates sont apparues intenses dans le spectre, notamment celles des conformères les plus bas en énergie. Leur recherche initiale commencent par les prévisions réalisées à l'aide des constantes obtenues par calculs de chimie quantique. Des balayages à basse résolution sont effectués vers les basses fréquences à partir des prévisions, par pas de 200 kHz et à une fréquence d'injection de 1,5 Hz dans les cas des mono- et dihydrates et par pas de 150 kHz et une fréquence d'injection de 1 Hz pour la recherche des spectres des trihydrates.

À Londres, c'est un spectromètre microonde chirped-pulse qui a été utilisé. Il fonctionne dans la gamme 2 - 8 GHz.

9.3 Analyse du spectre fenchone-eau

9.3.1 Monohydrates

Nous avons pu identifier les spectres des deux monohydrates calculés. Ceux avec l'eau normale ont été analysés en collaboration avec Maria Sanz, du département de chimie du King's College de London. L'étude des isotopologues a été faite à Lille.

Monohydrates 1w-I et 1w-II

Les paramètres expérimentaux et calculés des monohydrates de la fenchone 1w-I sont regroupés dans les tableaux 9.1 pour 1w-I et 9.2 pour 1w-II. Les ajustements comprennent les constantes de rotation et celles de distorsion centrifuge quartiques, qui sont toutes déterminées. Leur écart-type de 1,33 kHz et 1,96 kHz indique la présence de raies mesurées à Londres à 10 kHz près.

La comparaison entre constantes expérimentales et de chimie quantique montre que le calcul au niveau MP2 avec la base 6-311++G(d,p) est celui qui donne les écarts les plus faibles, autour de 0,9% pour 1w-I et 0,4% pour 1w-II pour les constantes B et C . Ces mêmes écarts avoisinent 2% si les calculs sont menés au niveau B3LYP-D3BJ. La constante A est mieux calculée dans le cas de 1w-I avec un écart de 0.69%, et moins bien dans le cas de 1w-II avec un écart de 1.18%.

Monohydrates 1w-I (^{18}O) et 1w-II (^{18}O)

Les tableaux 9.3 et 9.4 présentent les paramètres expérimentaux des monohydrates de la fenchone dans lesquels l'eau normale est substituée par de l'eau marquée à l'oxygène 18. Pour 1w-I et 1w-II, la recherche des trois transitions $4_{04} \leftarrow 3_{03}$, $5_{15} \leftarrow 4_{14}$, $6_{06} \leftarrow 5_{05}$ mesurées à 5030,889 MHz, 6117,203 MHz et 7372,891 MHz pour l'un, et $4_{04} \leftarrow 3_{03}$, $5_{05} \leftarrow 4_{04}$, $6_{06} \leftarrow 5_{05}$ à 5471,915 MHz, 6764,468 MHz et 8053,441 MHz pour l'autre ont permis un premier ajustement.

Nous avons mesuré 29 raies pour 1w-I et 27 raies pour 1w-II. Les constantes de rotation et les deux constantes de distorsion centrifuge Δ_J et Δ_{JK} , ainsi que δ_J pour 1w-II, ont été ajustées. Les valeurs des autres constantes de distorsion ont été fixées à celles déterminées avec l'espèce normale. L'écart-type pour l'hydrate 1w-II est élevé (1,41 kHz) et les constantes de distorsion centrifuge libérées prennent des valeurs qui restent compatibles avec celles de l'espèce normale, mais qui demanderaient à être confirmées par de nouvelles mesures afin d'accroître le nombre de raies. Pour l'autre conformère, 1w-I, l'ajustement est de meilleure qualité (écart-type de 0,57 kHz) et les constantes entre espèces normale et isotopique sont en très bon accord.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1288,791 89(17)	1301,85	1,01	1297,69	0,69
B (MHz)	739,998 664(48)	754,74	1,99	746,78	0,91
C (MHz)	608,776 696(32)	620,57	1,93	614,15	0,88
Δ_J (kHz)	0,052 11(22)				
Δ_{JK} (kHz)	0,249 41(93)				
Δ_K (kHz)	-0,1779(80)				
δ_J (kHz)	0,006 36(11)				
δ_K (kHz)	0,0446(26)				
N raies	62				
σ (kHz)	1,33				
$ \mu_a / D$	-			2,96	
$ \mu_b / D$	-			0,30	
$ \mu_c / D$	-			0,21	
$J_{\max} - J_{\min}$	14 - 2				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	8 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	14 - 0				
κ				-0,62	

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A ;

^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / 6-311++G(d,p) ; ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 9.1 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge quartique expérimentales de l'état fondamental du monohydrate de la fenchone conformère 1w-I représenté figure 9.1a. Comparaison avec les constantes de chimie quantique calculées à l'équilibre.

9.3.2 Dihydrates

Les deux monohydrates calculés sont maintenant analysés. Des raies inconnues intenses sont toujours présentes sur les balayages que nous avons réalisés. Nous avons commencé une nouvelle recherche afin de détecter cette fois des dihydrates de la fenchone. Nous avons pu identifier les spectres des deux conformères les plus bas en énergie 2w-I et 2w-II parmi les quatre optimisés. Ils ont été analysés à Lille. Les listes de raies des isotopologues ont été complétées par des mesures faites à Londres.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	1150,1826(11)	1167,15	1,47	1163,85	1,18
B (MHz)	793,033 73(13)	805,36	1,55	796,06	0,38
C (MHz)	672,035 608(52)	685,36	1,98	674,94	0,43
Δ_J (kHz)	0,544 01(66)				
Δ_{JK} (kHz)	-0,732(10)				
Δ_K (kHz)	0,667(99)				
δ_J (kHz)	-0,039 27(37)				
δ_K (kHz)	0,1025(75)				
N raies	33				
σ (kHz)	1,96				
$ \mu_a / D$	-			2,57	
$ \mu_b / D$	-			0,50	
$ \mu_c / D$	-			0,00	
$J_{\max} - J_{\min}$	11 - 3				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	4 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	11 - 2				
κ				-0,49	

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A ;

^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ; ^c MP2 / 6-311++G(d,p) ; ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 9.2 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental et calculées à l'équilibre de l'hydrate 1w-II de la fenchone représenté figure 9.1b.

Dihydrates 2w-I et 2w-II

Nous avons commencé par rechercher le spectre du dihydrate le plus bas en énergie 2w-I. Trois transitions $3_{13} \leftarrow 2_{12}$, $6_{16} \leftarrow 5_{15}$ $6_{06} \leftarrow 5_{05}$ mesurées à 3238,106 MHz, 6435,998 MHz et 6482,505 MHz ont permis de commencer l'analyse du spectre. Nous avons mesuré un ensemble 48 raies de type *a* le plus souvent à 1 kHz près. Nous ne sommes pas parvenus à mesurer des raies de types *b* ou *c*. La gamme des nombres quantiques des raies mesurées s'étend pour J de 2 jusqu'à 11, pour K_a de 0 à 4 et enfin pour K_c de 1 à 11.

Les valeurs des paramètres expérimentaux et calculés sont rassemblées dans le tableau 9.5. Les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge à

Paramètres ^a	Conformère 1w-I (¹⁸ O)
A (MHz)	1285,928 078(94)
B (MHz)	709,272 061(40)
C (MHz)	587,402 622(37)
Δ_J (kHz)	0,052 66(46)
Δ_{JK} (kHz)	0,2537(45)
N raies	29
σ (kHz)	0,57
$J_{\max} - J_{\min}$	7 - 1
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	7 - 0

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion Δ_K , δ_J et δ_K fixées aux valeurs du tableau 9.1.

TABLEAU 9.3 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate de la fenchone, conformère 1w-I (¹⁸O).

Paramètres ^a	Conformère 1w-II (¹⁸ O)
A (MHz)	1144,0485(15)
B (MHz)	763,247 86(27)
C (MHz)	650,091 776(13)
Δ_J (kHz)	0,5670(12)
Δ_{JK} (kHz)	-0,814(16)
δ_J (kHz)	-0,0269(10)
N raies	27
σ (kHz)	1,41
$J_{\max} - J_{\min}$	8 - 1
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	8 - 1

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion Δ_K et δ_K fixées aux valeurs du tableau 9.2.

TABLEAU 9.4 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du monohydrate de la fenchone 1w-II (¹⁸O).

l'exception de Δ_K sont bien déterminées. Les écarts entre constantes expérimentales et calculées sont importants. On relève ainsi une déviation de près de 2% au niveau

MP2 et de 3% pour le calcul DFT pour la constante B . Elle est légèrement inférieure pour C . La constante A est la mieux prédite parmi les trois constantes. Ces écarts pourraient laisser penser que l'orientation des molécules d'eau est peut-être mal calculée.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	983,2842(12)	990,64	0,75	988,89	0,57
B (MHz)	591,320 581(70)	608,87	2,97	602,83	1,95
C (MHz)	523,534 076(56)	536,08	2,40	532,13	1,64
Δ_J (kHz)	0,053 42(29)				
Δ_{JK} (kHz)	0,2664(26)				
Δ_K (kHz)	-				
δ_J (kHz)	0,005 22(16)				
δ_K (kHz)	-0,0839(67)				
N raies	48				
σ (kHz)	1,47				
$ \mu_a / D$	-			0,83	
$ \mu_b / D$	-			0,21	
$ \mu_c / D$	-			0,26	
$J_{\max} - J_{\min}$	11 - 2				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	4 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	11 - 1				
κ				-0,71	

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A; Δ_K et δ_K non déterminées; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^c MP2 / 6-311++G(d,p); ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 9.5 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate de la fenchone conformère 2w-I représenté figure 9.2a. Comparaison avec les constantes de chimie quantique calculées à l'équilibre.

Dihydrate 2w-I (¹⁸O)

Les spectres de trois espèces isotopiques sont à identifier pour confirmer la structure du dihydrate 2w-I : l'espèce doublement substituée, ainsi que les espèces monosubstituées dans une position ou dans l'autre (atomes d'oxygène numérotés 1 et 2, cf. figure 9.2a).

Espèce doublement substituée : l'identification a commencé en faisant la correspondance des deux raies $6_{16} \leftarrow 5_{15}$ et $6_{06} \leftarrow 5_{05}$ mesurées à 6173,416 MHz et 6225,594 MHz en respectant l'écart et l'intensité de ces deux raies avec la prévision. Nous avons ensuite mesuré la raie $7_{17} \leftarrow 6_{16}$ à 7189,560 MHz. Nous avons mesuré 34 raies de type a à 2 kHz près dont les nombres quantiques s'étendent de 2 à 8 pour J , de 0 à 4 pour K_a et enfin de 1 à 8 pour K_c .

Espèces partiellement substituées : Les premières raies $6_{16} \leftarrow 5_{15}$ et $6_{06} \leftarrow 5_{05}$ mesurées à 6268,035 MHz et à 6318,632 MHz pour l'espèce substituée en O_1 , et à 6332,706 MHz et à 6381,482 MHz pour l'espèce substituée en O_2 ont permis l'identification des deux spectres. Pour le premier isotopologue nous avons pu mesurer 24 raies et pour le second 25, mesurées à 2 kHz près, les valeurs des nombres quantiques allant de 2 jusqu'à 7 pour J , de 0 jusqu'à 3 pour K_a et de 1 jusqu'à 7 pour K_c .

Pour les trois espèces, les ajustements ont été faits en libérant la constante de distorsion centrifuge Δ_J , alors que les autres constantes ont été fixées aux valeurs déterminées pour l'espèce normale (tableau 9.6).

Paramètres ^a	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂
A (MHz)	968,1972(13)	979,9369(68)	972,1074(19)
B (MHz)	560,621 141(38)	573,158 02(21)	577,772 097(69)
C (MHz)	503,123 442(62)	510,155 89(32)	515,777 377(69)
Δ_J (kHz)	0,052 38(49)	0,0543(29)	0,054 88(76)
N raies	34	24	25
σ (kHz)	2,25	2,52	1,85
$J_{\max} - J_{\min}$	8 - 2	7 - 2	7 - 2
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	4 - 0	3 - 0	3 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	8 - 1	7 - 1	7 - 1

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion non listées fixées aux valeurs du tableau 9.5

TABLEAU 9.6 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental des différents isotopologues du dihydrate de la fenchone, conformère 2w-I.

Dihydrate 2w-II

Le spectre du dihydrate de la fenchone 2w-I est maintenant analysé et ses raies étaient suffisamment intenses pour que la détection du conformère 2w-II plus élevé en énergie de $2,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ soit possible. Les trois premières raies trouvées et nous permettant d'obtenir un premier ajustement ont été $3_{03} \leftarrow 2_{02}$, $3_{12} \leftarrow 2_{11}$ et $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ mesurées à 3405,336 MHz, 3484,041 MHz et 4522,036 MHz respectivement. Nous avons complété les mesures jusqu'à 44 raies. Les valeurs des nombres quantiques s'étendent de 2 jusqu'à 11 pour J , de 0 jusqu'à 3 pour K_a et de 1 jusqu'à 11 pour K_c . Les raies de ce conformère, de faible intensité, ont été mesurées à 2 kHz près.

Les paramètres expérimentaux et calculés sont regroupés dans le tableau 9.7. Les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge à l'exception de Δ_K sont bien déterminées. L'écart-type de l'ajustement de 0,31 kHz est très satisfaisant. Les constantes calculées présentent des écarts importants, de l'ordre de 2% au niveau MP2, et jusqu'à près de 4% pour le calcul DFT.

Dihydrate 2w-II (^{18}O)

Les constantes expérimentales des isotopologues du dihydrate de la fenchone 2w-II sont présentées dans le tableau 9.8.

Espèce doublement substituée : nous avons recherché le dihydrate 2w-II substitué deux fois. Nous avons fait la correspondance de deux raies $4_{14} \leftarrow 3_{13}$ et $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ mesurées à 4268,461 MHz et 4318,921 MHz. Nous avons ensuite mesuré la raie $5_{05} \leftarrow 4_{04}$ à 5378,315 MHz décalée de 0,5 MHz. Nous avons pu mesurer 29 raies de type a à 2 kHz près. Leurs nombres quantiques s'étendent de 2 à 10 pour J , la valeur de K_a maximale est 3, et celle de K_c maximale est 10.

Espèces partiellement substituées : Nous avons fait la correspondance de deux raies $5_{15} \leftarrow 4_{14}$ et $5_{05} \leftarrow 4_{04}$ mesurées à 5430,943 MHz et à 5479,289 MHz pour l'hydrate où l'atome d'oxygène O_1 est substitué. Concernant la deuxième substitution, nous avons attribué les raies à 5518,390 MHz et à 7642,097 MHz aux transitions $5_{05} \leftarrow 4_{04}$ et $7_{17} \leftarrow 6_{16}$. Pour la première substitution, nous avons pu mesurer 27

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	882,4894(21)	899,41	1,92	899,05	1,88
B (MHz)	591,878 18(12)	614,65	3,84	602,23	1,75
C (MHz)	549,005 847(77)	568,70	3,58	561,01	2,19
Δ_J (kHz)	0,078 76(70)				
Δ_{JK} (kHz)	0,3459(68)				
Δ_K (kHz)	-				
δ_J (kHz)	0,008 74(37)				
δ_K (kHz)	0,232(13)				
N raies	44				
σ (kHz)	0,31				
$ \mu_a / D$	-			1,12	
$ \mu_b / D$	-			0,48	
$ \mu_c / D$	-			0,22	
$J_{\max} - J_{\min}$	11 - 2				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	11 - 1				
κ				-0,74	

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A; Δ_K et δ_K non déterminées; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^c MP2 / 6-311++G(d,p); ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 9.7 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du dihydrate de la fenchone conformère 2w-II représenté figure 9.2b. Comparaison avec les constantes de chimie quantique calculées à l'équilibre.

raies mesurées à 2 kHz près, les valeurs des nombres quantiques vont de 2 jusqu'à 7 pour J , de 0 jusqu'à 3 pour K_a et de 1 jusqu'à 7 pour K_c , alors que pour la deuxième substitution, nous avons pu mesurer 23 raies, les valeurs des nombres quantiques vont de 2 jusqu'à 10 pour J , de 0 jusqu'à 3 pour K_a et de 2 jusqu'à 10 pour K_c .

Pour les deux espèces hybrides, les constantes de rotation et les valeurs de Δ_J et Δ_{JK} sont déterminées, et leur valeur est parfaitement compatible avec celles de l'espèce normale. L'écart-type des ajustements, supérieur à 2 kHz, indique la présence de raies mesurées à 10 kHz près.

Paramètres ^a	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂
<i>A</i> (MHz)	869,2201(19)	880,3869(27)	871,9157(37)
<i>B</i> (MHz)	562,950 178(43)	574,397 33(11)	579,373 08(15)
<i>C</i> (MHz)	524,792 266(46)	534,520 320(83)	538,434 90(13)
Δ_J (kHz)	0,076 41(30)	0,0756(11)	0,0787(15)
Δ_{JK} (kHz)	0,314(13)	0,313(15)	0,290(36)
N raies	29	27	23
σ (kHz)	2,50	1,74	2,50
$J_{\max} - J_{\min}$	10 - 2	7 - 2	10 - 2
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0	3 - 0	3 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	10 - 2	7 - 1	10 - 2

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion non listées fixées aux valeurs du tableau 9.7

TABLEAU 9.8 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental des différents isotopologues du dihydrate de la fenchone conformère 2w-II.

Dihydrates 2w-III et 2w-IV

Après la détection des deux dihydrates 2w-I et 2w-II de la fenchone, nous avons essayé de trouver le troisième dihydrate 2w-III, mais sans succès.

Le tableau 9.9 rassemble les constantes de rotation calculées des deux dihydrates 2w-III et 2w-IV de la fenchone. En les comparant avec celles des conformères 2w-I et 2w-II, nous voyons qu'elles sont très différentes (la constante *A* est trop grande et les constantes *B* et *C* trop petites) et que ce sont bien les conformères 2w-I et 2w-II qui ont été détectés dans le jet.

9.3.3 Trihydrates

Nous avons pu identifier les spectres des trois trihydrates les plus bas en énergie 3w-I, 3w-II et 3w-III parmi les quatre calculés. Nous avons analysé à Lille les trois espèces normales des deux trihydrates 3w-II et 3w-III, et les espèces isotopiques totalement substituées des trois trihydrates avec l'eau marquée à l'oxygène 18, alors que l'équipe de M. E. Sanz, et en particulier ses étudiantes Donatella Loru et Ecatarina Burevschi, a analysé le spectre de l'espèce normale du conformère

Paramètres	2w-III		2w-IV	
	DFT	MP2	DFT	MP2
A (MHz)	1137,08	1128,56	1147,10	1136,56
B (MHz)	490,46	479,98	490,78	482,18
C (MHz)	423,55	418,60	419,29	408,34
$ \mu_a / D$		2,97		3,06
$ \mu_b / D$		0,11		0,28
$ \mu_c / D$		0,89		1,1
κ		-0,83		-0,80
ΔE (kJ mol ⁻¹)		6,40		6,87

TABLEAU 9.9 – Constantes de rotation et composantes du moment dipolaire permanent calculées des dihydrates de la fenchone 2w-III et 2w-IV représentés figure 9.2.

3w-I et de toutes les espèces isotopiques partiellement substituées pour les trois trihydrates.

Trihydrate 3w-I

Le tableau 9.10 présente les constantes de rotation expérimentales et calculées du trihydrate 3w-I de la fenchone. Nous avons remesuré une partie des raies de ce conformère préalablement obtenues à Londres à 10 kHz près afin d'améliorer leur précision. Nous avons pu mesurer 46 raies de type a . Les raies de ce conformère étaient suffisamment intenses pour être mesurées à 1 kHz près. Leurs nombres quantiques s'étendent de 2 jusqu'à 11 pour J , de 0 jusqu'à 5 pour K_a , et de 2 jusqu'à 11 pour K_c .

Trihydrate 3w-I (¹⁸O)

Le tableau 9.11 regroupe l'ensemble des constantes de rotation des espèces mono-, doublement et totalement substituées par l'oxygène 18. Nous avons commencé par la recherche de l'espèce triplement substituée. Les spectres des espèces partiellement substituées ont été analysés à Londres.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	825,273(19)	822,90	-0,28	835,44	1,23
B (MHz)	406,893 83(19)	423,28	4,03	412,78	1,45
C (MHz)	396,499 38(17)	410,52	3,54	401,37	1,23
Δ_J (kHz)	0,041 50(45)				
Δ_{JK} (kHz)	0,0210(75)				
Δ_K (kHz)	-				
δ_J (kHz)	0,003 96(61)				
δ_K (kHz)	-				
N raies	46				
σ (kHz)	3,00				
$ \mu_a / D$	-			1,06	
$ \mu_b / D$	-			0,55	
$ \mu_c / D$	-			0,09	
$J_{\max} - J_{\min}$	11 - 2				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	5 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	11 - 2				
κ				-0,95	

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A; Δ_K et δ_K non déterminées; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^c MP2 / 6-311++G(d,p); ^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 9.10 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du trihydrate de la fenchone 3w-I représenté figure 9.3a. Comparaison avec les calculs de chimie quantique calculées à l'équilibre.

Espèce triplement substituée : nous avons fait la correspondance de deux raies en respectant l'écart et l'intensité de $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ à 3044,245 MHz et $8_{18} \leftarrow 7_{17}$ à 6045,130 MHz. Nous avons ensuite mesuré la raie $7_{17} \leftarrow 6_{16}$ à 5290,316 MHz. Nous avons pu mesurer 26 raies de type a comme le cas avec ($3\text{H}_2^{16}\text{O}$). Les nombres quantiques des raies mesurées s'étendent de 4 à 11 pour J , de 0 à 3 pour K_a , et de 2 à 11 pour K_c .

Les constantes de rotation sont déterminées, Δ_J est le seul paramètre de distorsion centrifuge à l'avoir été. Les valeurs des constantes Δ_{JK} et δ_J ont été fixées aux valeurs de l'espèce normale (tableau 9.10).

-Trihydrate 3w-I bisubstitué : pour les trois hybrides (nous appelons hybride une espèce contenant à la fois des atomes d'oxygène 16 et 18), les constantes de rotation et Δ_J sont déterminées. Les constantes de distorsion centrifuge Δ_{JK} et δ_J sont fixées aux valeurs trouvées avec l'espèce triplement substituée. Avec l'espèce substituée en positions O_1 et O_2 , un ensemble de 18 raies est mesuré, les valeurs des nombres quantiques vont de 4 à 10 pour J , de 0 à 2 pour K_a et de 2 à 10 pour K_c , alors que pour l'espèce substituée en positions O_1 et O_3 , 17 raies sont mesurées, de valeurs de J de 4 jusqu'à 10, K_a jusqu'à 2, et K_c de 3 à 10. Et finalement pour l'espèce substituée en positions O_2 et O_3 , 17 raies sont mesurées, de nombre quantique J de 5 jusqu'à 9, K_a jusqu'à 2 et de valeurs de K_c de 3 jusqu'à 9. Les raies de ces trois hybrides sont enregistrées à 10 kHz près.

Trihydrate 3w-I monosubstitué : les constantes de rotation et Δ_J pour les trois hybrides avec un seul atome d'oxygène substitué sont déterminées comme dans le cas précédent. Les constantes de distorsion centrifuge Δ_{JK} et δ_J sont fixées aux valeurs trouvées avec l'espèce normale. Avec l'espèce substituée en position O_1 , 19 raies ont été mesurées, les valeurs des nombres quantiques vont de 4 jusqu'à 9 pour J , de 0 jusqu'à 2 pour K_a et de 3 jusqu'à 9 pour K_c , alors que pour l'espèce substituée en positions O_2 , 21 raies sont mesurées, de valeur de J de 5 jusqu'à 9, K_a de 0 jusqu'à 3, et K_c de 3 à 9. Concernant l'espèce substituée en position O_3 , 22 raies sont mesurées, de nombre quantique J de 4 jusqu'à 9, K_a jusqu'à 2 et de valeurs de K_c de 3 jusqu'à 9. Les raies de ces trois hybrides sont enregistrées à 10 kHz près.

Trihydrate 3w-II

Le spectre contient encore de nombreuses raies inconnues même après l'identification de celles du trihydrate 3w-I. Nous avons complété notre recherche pour détecter le deuxième trihydrate 3w-II représenté figure 9.3b. Nous avons d'abord cherché les raies les plus intenses par balayage à partir des valeurs prédites par le calcul *ab initio* vers les basses fréquences, mais cette fois par pas de 100 kHz. Nous avons attribué au début les deux raies trouvées dans le spectre : $6_{16} \leftarrow 5_{15}$ à 4849,449 MHz et $7_{07} \leftarrow 6_{06}$ à 5685,204 MHz, puis nous avons observé la troisième raie $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ à 3289,057 MHz. Nous avons pu mesurer un ensemble de 38 raies de

Paramètres ^a	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁸ O ₃	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁶ O ₃	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂ - ¹⁸ O ₃
<i>A</i> (MHz)	799,20(14)	813,67(11)	800,01(14)
<i>B</i> (MHz)	386,250 08(57)	388,978 00(21)	396,281 83(44)
<i>C</i> (MHz)	375,345 02(61)	379,993 98(24)	384,803 40(52)
Δ_J (kHz)	0,0384(40)	0,0367(16)	0,0348(37)
N raies	26	18	17
σ (kHz)	2,85	2,79	5,96
$J_{\max} - J_{\min}$	11 - 4	10 - 4	10 - 4
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0	2 - 0	2 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	11 - 2	10 - 2	10 - 3
Paramètres ^a	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁸ O ₃	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂ - ¹⁶ O ₃	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁶ O ₃
<i>A</i> (MHz)	810,66(21)	814,76(10)	824,59(13)
<i>B</i> (MHz)	392,753 90(48)	399,257 34(21)	396,037 34(28)
<i>C</i> (MHz)	381,713 88(49)	389,755 08(26)	386,256 21(31)
Δ_J (kHz)	0,0449(30)	0,0423(18)	0,0434(21)
N raies	17	19	21
σ (kHz)	6,01	3,06	4,38
$J_{\max} - J_{\min}$	9 - 5	9 - 4	9 - 5
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	2 - 0	2 - 0	3 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	9 - 3	9 - 3	9 - 3
Paramètres ^a	¹⁶ O ₁ - ¹⁶ O ₂ - ¹⁸ O ₃		
<i>A</i> (MHz)	810,76(16)		
<i>B</i> (MHz)	403,318 94(57)		
<i>C</i> (MHz)	391,644 60(68)		
Δ_J (kHz)	0,0455(39)		
N raies	22		
σ (kHz)	5,07		
$J_{\max} - J_{\min}$	9 - 4		
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	2 - 0		
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	9 - 3		

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion non listées fixées aux valeurs du tableau 9.10

TABLEAU 9.11 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental des différents isotopologues du trihydrate de la fenchone 3w-I.

type a . Les nombres quantiques s'étendent de 3 à 10 pour J , K_a jusqu'à 4, et K_c de 2 jusqu'à 10.

Le tableau 9.12 regroupe les paramètres expérimentaux et calculés du trihydrate 3w-II. Les constantes de rotation et les constantes de distorsion centrifuge à l'exception de Δ_K et δ_K sont déterminées. La méthode *ab initio* donne des constantes proches de celles déterminées expérimentalement, alors que le calcul DFT est moins performant, donnant des écarts allant jusqu'à 4%.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	756,3611(38)	776,73	2,69	774,34	2,38
B (MHz)	431,822 24(21)	447,11	3,54	435,91	0,95
C (MHz)	396,896 95(12)	412,28	3,88	402,82	1,49
Δ_J (kHz)	0,055 44(61)				
Δ_{JK} (kHz)	0,1446(71)				
Δ_K (kHz)	-				
δ_J (kHz)	0,010 34(57)				
δ_K (kHz)	-				
N raies	38				
σ (kHz)	1,54				
$ \mu_a / D$	-			1,19	
$ \mu_b / D$	-			0,94	
$ \mu_c / D$	-			0,41	
$J_{\max} - J_{\min}$	10 - 3				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	4 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	10 - 2				
κ				-0,81	

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A; Δ_K et δ_K non déterminées; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^c MP2 / 6-311++G(d,p);
^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

TABLEAU 9.12 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental et calculées à l'équilibre du trihydrate de la fenchone 3w-II représenté figure 9.3b.

Trihydrate 3w-II (^{18}O)

Les constantes de rotation des espèces mono-, doublement et totalement substituées par l'oxygène 18 sont présentées dans le tableau 9.13.

Espèce triplement substituée : les deux premières raies $4_{14} \leftarrow 3_{13}$ à 3061,917 MHz et $4_{23} \leftarrow 3_{22}$ à 3139,441 MHz ont été trouvées à proximité des fréquences prédites. Nous avons ensuite mesuré la raie correspondant $5_{15} \leftarrow 4_{14}$ à 3823,706 MHz. Nous avons pu mesurer 21 raies de type a . Les nombres quantiques des raies mesurées s'étendent de 3 à 9 pour J , de 0 à 3 pour K_a , et de 2 à 9 pour K_c .

Les constantes de rotation et la constante de distorsion centrifuge Δ_J sont déterminées. Cette dernière prend une valeur compatible avec celle de l'espèce normale.

Trihydrate 3w-II bisubstitué : pour les trois hybrides, les constantes de rotation et la constante Δ_J sont déterminées, à l'exception du cas de l'espèce substituée en positions O_2 et O_3 vu le faible nombre de raies mesurées. Les constantes de distorsion centrifuge non déterminées sont fixées aux valeurs trouvées avec l'espèce entièrement substituée. Avec l'espèce substituée en positions O_1 et O_2 et celle substituée en positions O_1 et O_3 , 15 raies ont été mesurées, les valeurs des nombres quantiques vont de 2 à 9 pour J , de 0 à 1 pour K_a et de 2 à 8 pour K_c . Pour l'espèce substituée en positions O_2 et O_3 , 9 raies ont été mesurées, de nombres quantiques J allant de 3 jusqu'à 7, K_a jusqu'à 1 et K_c de 2 jusqu'à 7. Les raies de ces trois isotopologues sont mesurées à 10 kHz près.

Trihydrate 3w-II monosubstitué : les constantes de rotation et Δ_J pour les trois hybrides avec un seul atome d'oxygène substitué sont déterminées. Les constantes de distorsion centrifuge Δ_{JK} et δ_J sont fixées aux valeurs trouvées avec l'espèce normale. Avec l'espèce substituée en position O_1 , 15 raies sont mesurées, les valeurs des nombres quantiques vont de 3 jusqu'à 8 pour J , de 0 jusqu'à 1 pour K_a et de 2 jusqu'à 8 pour K_c , alors que pour l'espèce substituée en positions O_2 17 raies sont mesurées, de valeur de J de 2 jusqu'à 9, K_a de 0 jusqu'à 1, et K_c de 1 à 9. Concernant l'espèce substituée en position O_3 , 14 raies sont mesurées, de nombres

quantiques J de 2 jusqu'à 9, K_a jusqu'à 1 et de valeurs de K_c de 2 jusqu'à 9. Les raies de ces trois hybrides sont mesurées à 10 kHz près.

Trihydrate 3w-III

La différence d'énergie relative entre les deux trihydrates 3w-II et 3w-III est faible ($0,38 \text{ kJ mol}^{-1}$). L'observation du trihydrate 3w-III est ainsi probable dans le spectre, à partir du moment où nous avons observé le précédent. Nous avons continué la recherche par balayage de 100 kHz. Nous avons réussi à attribuer les deux raies $4_{14} \leftarrow 3_{13}$ à 3248,241 MHz et $6_{16} \leftarrow 5_{15}$ à 4851,303 MHz, puis nous avons observé la troisième raie $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ à 3315,494 MHz. Nous avons mesuré un ensemble de 37 raies de type a . Les valeurs des nombres quantiques s'étendent de 2 à 11 pour J , K_a jusqu'à 5, et K_c de 2 jusqu'à 11.

Le tableau 9.14 présente les paramètres obtenus et calculés du trihydrate 3w-III. Les constantes Δ_{JK} , Δ_K et δ_K ne sont pas déterminées. La méthode *ab initio* donne des constantes proches de celles déterminées expérimentalement, les écarts restant inférieurs à 1%.

Trihydrate 3w-III (^{18}O)

Les constantes de rotation des espèces mono-, doublement et totalement substituées par l'oxygène 18 sont présentées dans le tableau 9.15.

Espèce triplement substituée : nous avons fait la correspondance de deux raies en respectant l'écart et l'intensité de $4_{14} \leftarrow 3_{13}$ à 3079,939 MHz et $4_{13} \leftarrow 3_{12}$ à 3292,456 MHz. Nous avons ensuite mesuré la raie correspondant $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ à 3145,314 MHz. Nous avons pu mesurer 22 raies de type a . Les nombres quantiques des raies mesurées s'étendent de 4 à 11 pour J , de 0 à 3 pour K_a , et de 2 à 11 pour K_c . Les raies sont mesurées à 2 kHz près.

Les constantes de rotation et Δ_J sont déterminées. La valeur de δ_J est fixée à la valeur de l'espèce normale (tableau 9.14).

Trihydrate 3w-III bisubstitué : pour les trois hybrides, les constantes de rotation et Δ_J sont déterminées. Avec l'espèce substituée en positions O_1 et O_2 , un ensemble

Paramètres ^a	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁸ O ₃	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁶ O ₃	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂ - ¹⁸ O ₃
A(MHz)	733,0335(31)	747,161(36)	733,775(20)
B(MHz)	411,286 421(63)	413,690 61(69)	422,337 78(40)
C(MHz)	374,162 951(96)	379,834 42(46)	383,501 17(42)
Δ_J (kHz)	0,051 80(49)	0,0510(46)	0,0670(27)
N raies	21	15	15
σ (kHz)	1,14	5,98	3,57
$J_{\max} - J_{\min}$	9 - 3	9 - 2	9 - 2
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0	1 - 0	1 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	9 - 2	8 - 2	9 - 2
Paramètres ^a	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁸ O ₃	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂ - ¹⁶ O ₃	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁶ O ₃
A(MHz)	741,485(70)	748,342(29)	755,349(48)
B(MHz)	417,312 57(94)	424,905 67(51)	420,004 59(95)
C(MHz)	380,791 91(48)	389,567 43(47)	386,676 45(75)
Δ_J (kHz)	-	-0,0590(44)	0,0651(56)
N raies	9	15	17
σ (kHz)	5,98	5,07	9,71
$J_{\max} - J_{\min}$	7 - 3	8 - 3	9 - 2
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	1 - 0	1 - 0	1 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	7 - 2	8 - 2	9 - 1
Paramètres ^a	¹⁶ O ₁ - ¹⁶ O ₂ - ¹⁸ O ₃		
A(MHz)	742,328(39)		
B(MHz)	428,928 57(73)		
C(MHz)	390,590 34(57)		
Δ_J (kHz)	0,0562(52)		
N raies	14		
σ (kHz)	6,03		
$J_{\max} - J_{\min}$	9 - 2		
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	1 - 0		
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	9 - 2		

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A.

TABLEAU 9.13 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental des isotopomères correspondant aux 7 substitutions possible du trihydrate de la fenchone 3w-II.

Paramètres	EXP ^a	DFT ^b	Écart ^d	MP2 ^c	Écart ^d
A (MHz)	820,5228(14)	828,05	0,92	826,23	0,70
B (MHz)	449,006 47(12)	459,84	2,41	448,16	-0,19
C (MHz)	393,456 862(81)	398,16	1,20	390,23	-0,82
Δ_J (kHz)	0,055 90(45)				
δ_J (kHz)	0,001 313(40)				
N raies	37				
σ (kHz)	1,43				
$ \mu_a / D$	-			1,37	
$ \mu_b / D$	-			1,07	
$ \mu_c / D$	-			0,86	
$J_{\max} - J_{\min}$	11 - 2				
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	5 - 0				
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	11 - 2				
κ					-0,74

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A; Δ_{JK} , Δ_K et δ_K non déterminées; ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP; ^c MP2 / 6-311++G(d,p);
^d (calc. - exp.)/exp.) en %.

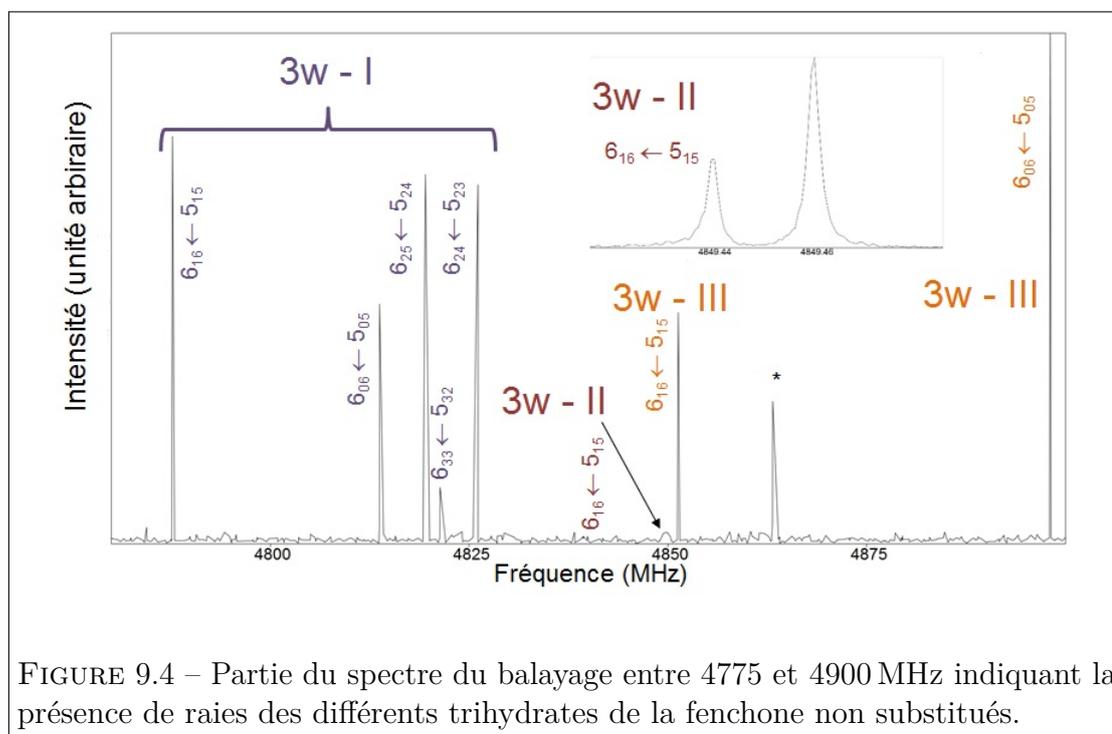
TABLEAU 9.14 – Constantes de rotation et de distorsion centrifuge expérimentales de l'état fondamental du trihydrate de la fenchone 3w-III représenté figure 9.3c. Comparaison avec les constantes obtenues par calcul de chimie quantique.

de 18 raies est mesurée, les valeurs des nombres quantiques vont de 4 à 10 pour J , de 0 à 2 pour K_a et de 2 à 10 pour K_c , alors que pour l'espèce substituée en positions O_1 et O_3 17 raies sont mesurées, de valeur de J de 4 jusqu'à 10, K_a jusqu'à 2, et K_c de 3 à 10. Finalement pour l'espèce substituée en positions O_2 et O_3 , 22 raies sont mesurées, de nombres quantiques J s'étendant de 5 jusqu'à 9, K_a jusqu'à 2 et de valeurs de K_c de 3 jusqu'à 9. Les raies de ces trois hybrides sont mesurées à 10 kHz près.

Trihydrate 3w-III monosubstitué : les constantes de rotation et Δ_J pour les trois hybrides avec un seul oxygène substitué sont déterminées. La valeur de δ_J est fixée à celle de l'espèce normale. Avec l'espèce substituée en position O_1 , un ensemble de 19 raies est mesuré, les valeurs des nombres quantiques vont de 4 jusqu'à 9 pour J , de 0 jusqu'à 2 pour K_a et de 3 jusqu'à 9 pour K_c , alors que

pour l'espèce substituée en position O_2 , 21 raies sont mesurées, de valeur de J de 5 jusqu'à 9, K_a de 0 jusqu'à 3, et K_c de 3 à 9. Concernant l'espèce substituée en position O_3 , 17 raies sont mesurées, de nombres quantiques J de 4 jusqu'à 9, K_a jusqu'à 2 et valeurs de K_c de 3 jusqu'à 9. Les raies de ces trois hybrides sont mesurées à 10 kHz près.

La figure 9.4 montre une partie du spectre fenchone - eau enregistré à basse résolution entre 4775 et 4900 MHz, par pas de fréquence de 200 kHz. Ce spectre contient des raies appartenant aux différents trihydrates de la fenchone non substitués. Le réglage de la puissance microonde (condition du pulse $\frac{\pi}{2}$) correspond au réglage optimum pour l'obtention des raies du trihydrate 3w-III.



Trihydrate 3w-IV

Nous ne sommes pas parvenus à mettre en évidence le trihydrate 3w-IV dans le jet. Le tableau 9.16 présente les constantes de rotation issues des calculs de chimie quantique pour le trihydrate 3w-IV. Elles sont très proches de celles obtenues pour

Paramètres ^a	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁸ O ₃	¹⁸ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁶ O ₃	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂ - ¹⁸ O ₃
A(MHz)	794,549(12)	809,568(17)	795,694(11)
B(MHz)	426,333 20(36)	429,007 08(59)	437,848 15(63)
C(MHz)	373,134 21(32)	377,520 67(44)	381,950 11(38)
Δ_J (kHz)	0,0558(17)	0,0578(33)	0,0624(23)
N raies	22	18	19
σ (kHz)	4,23	5,49	5,26
$J_{\max} - J_{\min}$	11 - 4	10 - 4	10 - 4
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	3 - 0	2 - 0	2 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	11 - 2	10 - 2	10 - 3
Paramètres ^a	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁸ O ₃	¹⁸ O ₁ - ¹⁶ O ₂ - ¹⁶ O ₃	¹⁶ O ₁ - ¹⁸ O ₂ - ¹⁶ O ₃
A(MHz)	804,705(20)	810,9967(99)	819,411(11)
B(MHz)	433,615 43(88)	440,738 80(35)	436,610 37(42)
C(MHz)	379,377 73(61)	386,620 81(27)	383,894 27(31)
Δ_J (kHz)	0,0563(39)	0,0545(20)	0,0554(19)
N raies	22	19	21
σ (kHz)	3,94	3,58	4,51
$J_{\max} - J_{\min}$	9 - 5	9 - 4	9 - 5
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	2 - 0	2 - 0	3 - 0
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	9 - 3	9 - 3	9 - 3
Paramètres ^a	¹⁶ O ₁ - ¹⁶ O ₂ - ¹⁸ O ₃		
A(MHz)	805,544(12)		
B(MHz)	445,757 78(41)		
C(MHz)	388,635 20(33)		
Δ_J (kHz)	0,0596(26)		
N raies	17		
σ (kHz)	3,83		
$J_{\max} - J_{\min}$	9 - 4		
$K_{a_{\max}} - K_{a_{\min}}$	2 - 0		
$K_{c_{\max}} - K_{c_{\min}}$	9 - 3		

^a Hamiltonien de Watson représentation I^r réduction A. Constantes de distorsion non listées fixées aux valeurs du tableau 9.14

TABLEAU 9.15 – Constantes de rotation et de distorsion expérimentales de l'état fondamental des différents isotopologues du trihydrate de la fenchone 3w-III.

le conformère 3w-II, d'où l'intérêt d'une détermination de la structure afin d'écartier une éventuelle méprise sur la structure de l'hydrate présent dans le jet.

Paramètres	3w-IV	
	DFT	MP2
$A(\text{MHz})$	751,94	746,12
$B(\text{MHz})$	439,11	424,69
$C(\text{MHz})$	407,47	396,91
$ \mu_a / \text{D}$		1,79
$ \mu_b / \text{D}$		0,96
$ \mu_c / \text{D}$		0,87
κ		-0,84
$\Delta E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$		4,51

TABLEAU 9.16 – Constantes de rotation et composantes du moment dipolaire calculées du trihydrate de la fenchone conformère 3w-IV représenté figure 9.3d.

9.4 Détermination expérimentale de la structure des hydrates

L'analyse des spectres des hydrates et de tous les isotopologues dans lesquels l'eau est totalement ou partiellement remplacée par de l'eau contenant un atome d'oxygène 18 a permis de calculer une structure de substitution r_s et effective r_0 . La comparaison entre elles des constantes de rotation laisse peu de doutes quant aux structures des conformères présents dans le jet (excepté pour 3w-II), mais comme nous l'avons vu pour le dihydrate 2w-II de la verbénone, il est préférable d'ajuster les structures effectives pour s'assurer que ce sont bien celles qui sont observées.

9.4.1 Structure des monohydrates 1w-I et 1w-II

Avant d'ajuster une structure effective r_0 , un premier contrôle consiste à comparer les coordonnées de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau obtenues par les équations de Kraitchman à celles données par les calculs de chimie quantique. Elles

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
r_s	3,850 91(39)	0,6443(23)	-0,2613(57)
r_0	3,859 02(32)	0,651 09(14)	-0,2804(13)
MP2 ^a	3,816	0,762	-0,276
DFT ^b	3,758	0,670	-0,266

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP.

TABLEAU 9.17 – Coordonnées (en Å) de substitution, effectives et de chimie quantique de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau du monohydrate 1w-I de la fenchone.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
r_s	-3,459 31(43)	0,8976(17)	-0,7118(21)
r_0	-3,479 62(82)	0,917 24(76)	-0,704 07(48)
MP2 ^a	-3,461	0,918	-0,683
DFT ^b	-3,373	0,966	-0,689

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP.

TABLEAU 9.18 – Coordonnées (en Å) de substitution, effectives et de chimie quantique en de l'atome d'oxygène O₁ de la molécule d'eau du monohydrate 1w-II.

sont rassemblées dans les tableaux 9.17 et 9.18. Les coordonnées de substitution sont toutes déterminées, en particulier celle selon *a*. Globalement, les écarts entre valeurs expérimentales et calculées est faible. On pourra noter cependant une différence de près de 0,12 Å sur la coordonnée selon l'axe *b* pour 1w-I. Les structures calculées semblant correctes, nous pouvons passer à l'ajustement de structures r_0 en utilisant les paramètres structuraux ne pouvant être ajustés, soit ceux définissant la position des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau. Nous avons choisi ceux émanant du calcul au niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Pour les deux monohydrates, nous sommes parvenus à déterminer les trois paramètres $r_0(O_0O_1)$, $\angle_0(O_1O_0C_1)$ et $\tau_0(O_1O_0C_1C_2)$. La convergence des deux structures est satisfaisante, malgré un écart-type un peu plus élevé pour l'hydrate 1w-II.

La structure r_0 du monohydrate de la fenchone 1w-I est représentée figure 9.5. La molécule d'eau se lie avec l'atome oxygène de la fenchone par liaison hydrogène,

Paramètres ^a	r_0^b	B3LYP ^c	MP2 ^d
$r(\text{O}_0\text{O}_1) / \text{Å}$	2,852 25(69)	2,831	2,868
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	122,866(37)	118,1	119,4
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2) / ^\circ$	175,99(12)	174,3	173,8
$\sigma_{\text{fit}} / \text{uÅ}^2$	0,085	-	-

^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 9.6. Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b MP2/6-311++G(d,p).

^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. ^d base 6-311++G(d,p).

TABLEAU 9.19 – Paramètres structuraux effectifs et de chimie quantique du monohydrate de la fenchone 1w-I.

la distance $\text{O}_0 \cdots \text{H}$ est de 1,903 Å. L'atome oxygène O_1 de la molécule d'eau se lie aussi avec la fenchone par une liaison $\text{H} \cdots \text{O}_1$ de Van Der Waals de longueur 2,601 Å.

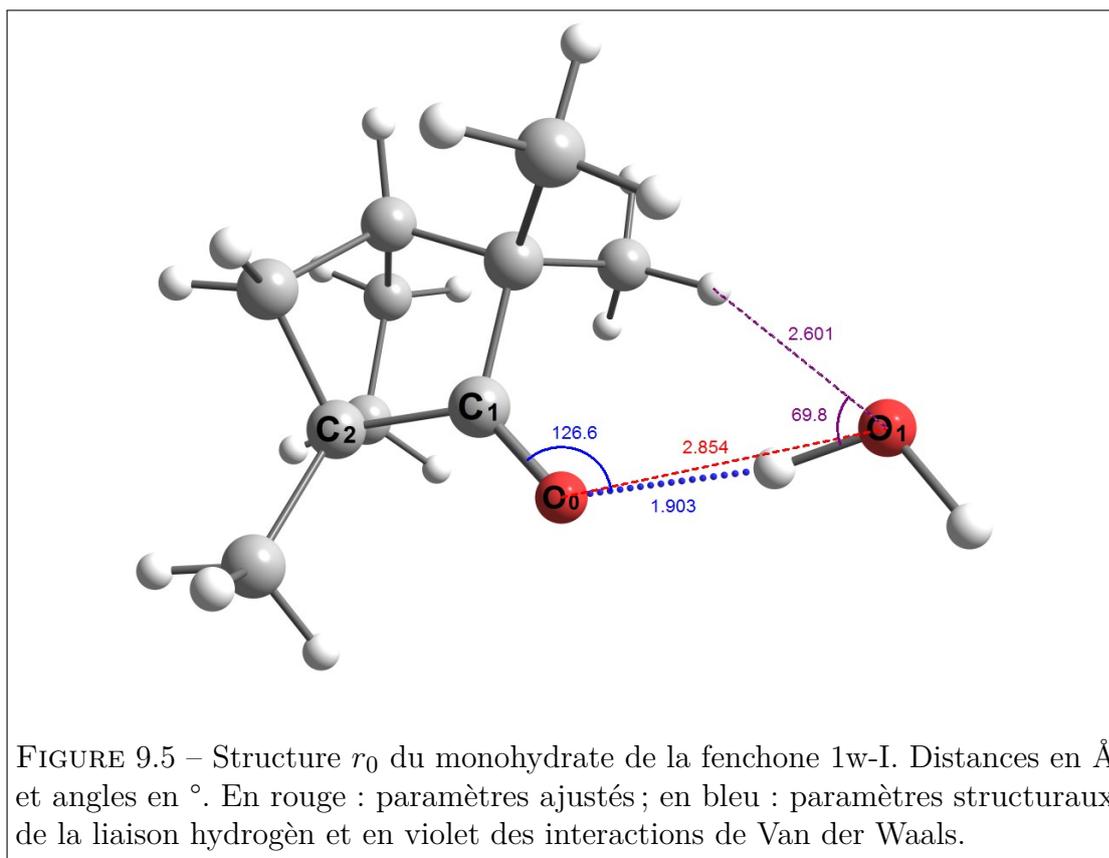
Paramètres ^a	r_0^b	B3LYP ^c	MP2 ^d
$r(\text{O}_0\text{O}_1) / \text{Å}$	2,9001(22)	2,839	2,881
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	109,816(71)	108,3	109,6
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2) / ^\circ$	-47,406(73)	-43,9	-44,0
$\sigma_{\text{fit}} / \text{uÅ}^2$	0,178	-	-

^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 9.5. Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b MP2/6-311++G(d,p).

^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. ^d base 6-311++G(d,p).

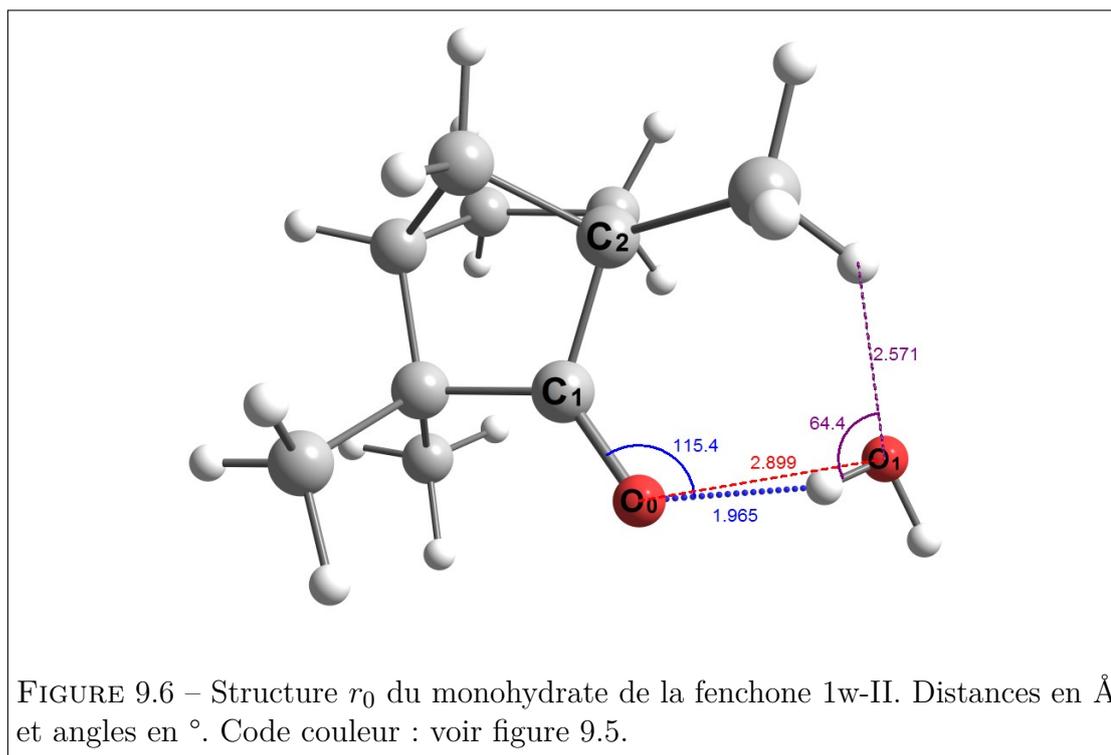
TABLEAU 9.20 – Paramètres structuraux effectifs et de chimie quantique du monohydrate de la fenchone 1w-II.

La structure r_0 du conformère 1w-II est représentée figure 9.6. La molécule d'eau se lie avec l'atome oxygène de la fenchone par liaison hydrogène, la distance $\text{O}_0 \cdots \text{H}$ est de l'ordre 1,965 Å. L'atome oxygène O_1 de la molécule d'eau interagit aussi avec la fenchone par une liaison $\text{H} \cdots \text{O}_1$ de Van Der Waals de longueur 2,571 Å.



9.4.2 Structure du dihydrate 2w-I

Le tableau 9.21 regroupe les coordonnées des deux atomes d'oxygène O_1 et O_2 du dihydrate 2w-I, calculées par la méthode de substitution et par calculs de chimie quantique. La coordonnée r_s selon l'axe b de l'oxygène O_1 est imaginaire car trop petite, ainsi que le confirment les calculs. Les autres coordonnées des deux atomes d'oxygène sont en très bon accord avec les coordonnées calculées. L'ajustement de la structure r_0 du conformère 2w-I a permis de déterminer les 6 paramètres définissant la position des atomes d'oxygène, les paramètres additionnels étant à nouveau empruntés au calcul niveau MP2 / 6-311++G(d,p). Les paramètres de structure du dihydrate 2w-I sont présentés dans le tableau 9.22. L'écart-type de l'ajustement de $0,043 \text{ u}\text{\AA}^2$ indique une convergence de bonne qualité. On remarque que les paramètres expérimentaux sont en bon accord avec ceux calculés, y compris les deux angles dièdres.



	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
		O ₁	
r_s	3,566 31(44)	0,058 94×i	0,9687(16)
r_0	3,5665(25)	0,090(16)	0,9588(85)
MP2 ^a	3,554	0,043	0,923
DFT ^b	3,499	0,066	0,948
		O ₂	
r_s	2,669 79(57)	0,3098(49)	−1,726 08(88)
r_0	2,6664(33)	0,319(28)	−1,7362(28)
MP2 ^a	2,597	0,342	−1,722
DFT ^b	2,619	0,343	−1,708

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP;

TABLEAU 9.21 – Coordonnées (en Å) de substitution et effectives des deux atomes d'oxygène des molécules d'eau du dihydrate de la fenchone 2w-I, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.

Paramètres ^a	r_s	r_0^b	B3LYP ^c	MP2 ^d
$r(\text{O}_0\text{O}_1) / \text{Å}$	-	2,816(14)	2,763	2,803
$r(\text{O}_2\text{O}_1) / \text{Å}$	-	2,851(10)	2,812	2,829
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	-	120,34(67)	118,5	119,0
$\angle(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0) / ^\circ$	-	81,50(33)	82,3	81,2
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2) / ^\circ$	-	60,81(65)	61,0	62,5
$\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	-	24,59(87)	25,3	24,3
$\sigma_{\text{fit}}/\text{uÅ}^2$	-	0,043	-	-

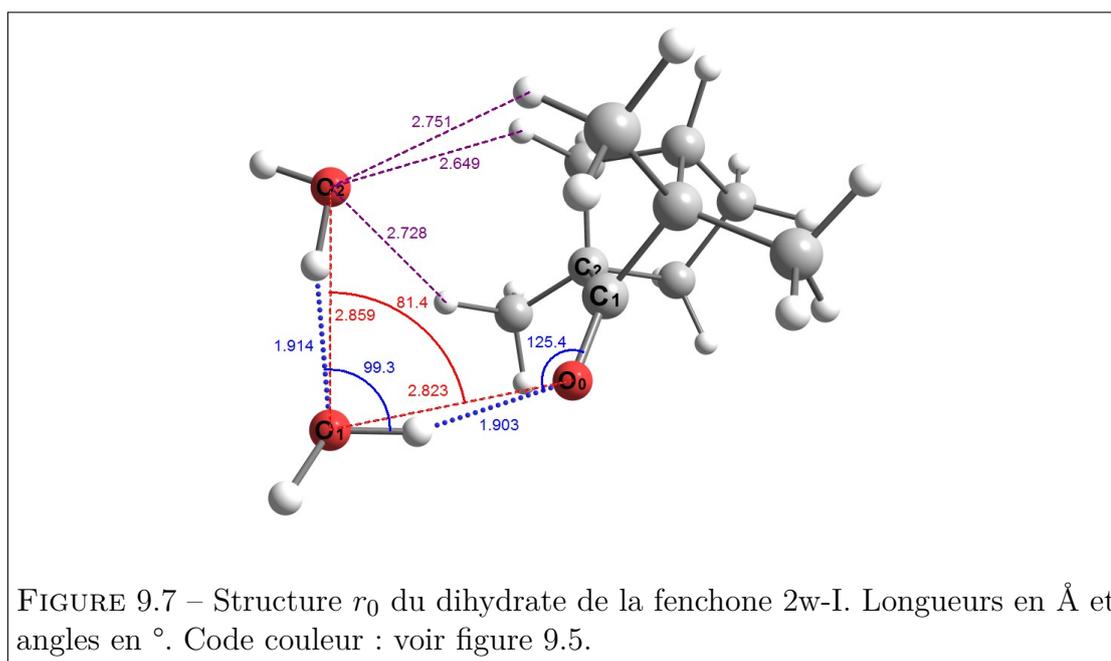
^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 9.7. Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b MP2/6-311++G(d,p). ^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. ^d base 6-311++G(d,p).

TABLEAU 9.22 – Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du dihydrate de la fenchone 2w-I.

La structure r_0 du dihydrate de la fenchone 2w-I est représentée figure 9.7. La première molécule d'eau se lie à la fenchone par une liaison hydrogène de longueur $\text{H}\cdots\text{O}_0=1,903 \text{ Å}$, plus courte que dans le cas des monohydrates 1w-I et 1w-II. La liaison hydrogène est ainsi plus forte dans le cas des dihydrates que dans celui des monohydrates. Les deux molécules d'eau sont liées par une liaison hydrogène de longueur $r_0\text{H}\cdots=\text{O}_1=1,914 \text{ Å}$, c'est le phénomène de coopérativité. La deuxième molécule d'eau est liée à la fenchone par deux liaisons de Van der Waals, les longueurs de ces liaisons $\text{H}\cdots\text{O}_2$ sont $2,649 \text{ Å}$ et $2,751 \text{ Å}$.

9.4.3 Structure du dihydrate 2w-II

Les coordonnées des deux atomes d'oxygène O_1 et O_2 du dihydrate 2w-II calculées par les méthodes de substitution et les méthodes de chimie quantique sont présentées dans le tableau 9.23. Les coordonnées expérimentales et calculées de l'atome d'oxygène O_1 selon l'axe b sont incompatibles, alors que les deux autres sont en relativement bon accord. Pour l'atome d'oxygène O_2 , les coordonnées sont en bon accord selon les trois axes. L'ajustement de la structure r_0 a été réalisé de la même façon que pour l'hydrate 2w-I. Son écart-type de $0,020 \text{ uÅ}^2$ (tableau 9.24) indique une bonne convergence, mais si on examine les paramètres



	a	b	c
		O_1	
r_s	3,527 91(44)	−0,2975(53)	−0,8073(19)
r_0	3,5287(13)	−0,3059(12)	−0,794 16(56)
MP2 ^a	3,485	−0,099	−0,849
DFT ^b	3,402	−0,183	−0,789
		O_2	
r_s	2,699 56(58)	1,2855(12)	1,4192(11)
r_0	2,6987(20)	1,2865(41)	1,4208(39)
MP2 ^a	2,609	1,228	1,499
DFT ^b	2,581	1,330	1,448

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ;

TABLEAU 9.23 – Coordonnées (en Å) de substitution et effectives des deux atomes d'oxygène des molécules d'eau du dihydrate de la fenchone 2w-II, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.

expérimentaux du tableau 9.24, on remarque des différences importantes avec ceux calculés, notamment sur les angles dièdres, de 5 à 7 ° selon les calculs.

Paramètres ^a	r_s	r_0^b	B3LYP ^c	MP2 ^d
$r(\text{O}_0\text{O}_1) / \text{Å}$	-	2,9067(45)	2,741	2,782
$r(\text{O}_2\text{O}_1) / \text{Å}$	2,8546(35)	2,8470(36)	2,822	2,836
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	-	120,10(16)	118,9	121,1
$\angle(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0) / ^\circ$	-	82,192(79)	81,3	80,8
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2) / ^\circ$	-	-55,51(17)	-49,2	-50,5
$\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	-	-46,35(16)	-53,3	-49,4
$\sigma_{\text{fit}}/\text{uÅ}^2$	-	0,020	-	-

^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 9.8. Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b MP2/6-311++G(d,p). ^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. ^d base 6-311++G(d,p).

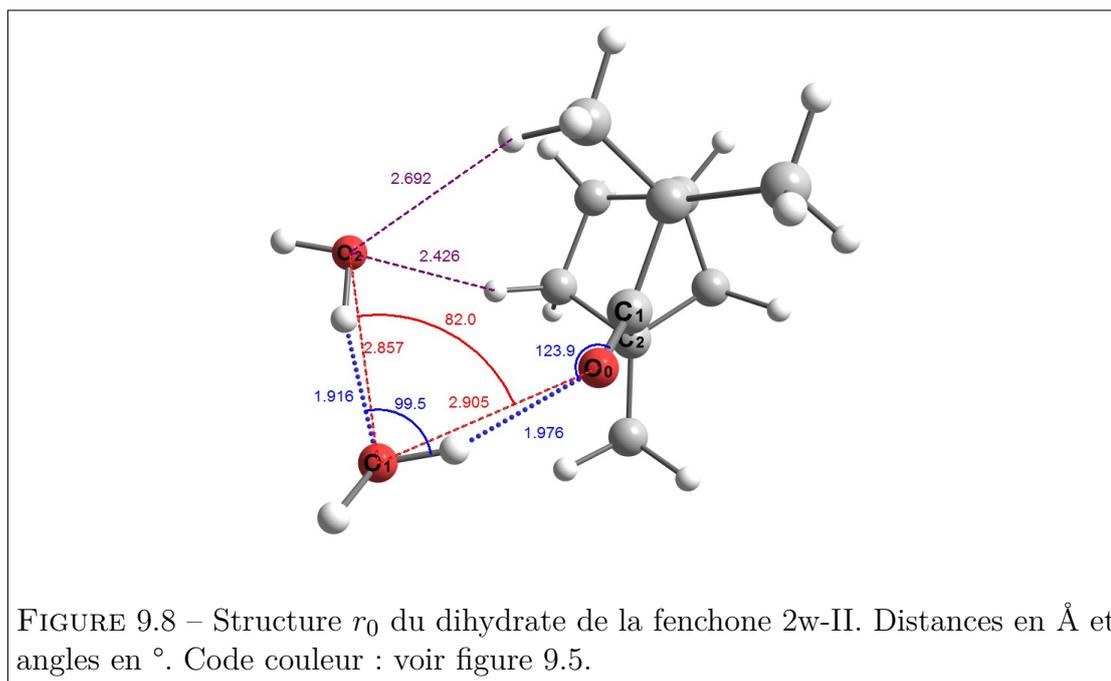
TABLEAU 9.24 – Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du dihydrate de la fenchone 2w-II.

La structure r_0 du dihydrate 2w-II est représentée figure 9.8. La première molécule d'eau se lie à la fenchone par une liaison d'hydrogène de longueur $r_0\text{H}\cdots\text{O}_0=1,976 \text{ Å}$. Les deux molécules d'eau sont liées par une liaison hydrogène de longueur $\text{H}\cdots\text{O}_1$ égale $1,916 \text{ Å}$. La deuxième molécule d'eau est liée à la fenchone par deux liaisons de Van der Waals, les longueurs de ces liaisons $\text{H}\cdots\text{O}_2$ sont $2,426 \text{ Å}$ et $2,692 \text{ Å}$.

9.4.4 Structure des trihydrates

Pour chacun des trihydrates, disposant de toutes les constantes des espèces monosubstituées, il nous a été possible de calculer les coordonnées de substitution des 3 atomes d'oxygène des molécules d'eau. Elles sont reportées dans les tableaux 9.25, 9.27, 9.29 pour respectivement les conformères 3w-I, 3w-II et 3w-III, avec celles obtenues par calculs de chimie quantique. Les coordonnées r_s sont suffisamment grandes pour avoir pu être déterminées, exceptée celle selon l'axe c pour l'atome d'oxygène O_3 de l'hydrate 3w-III. De façon générale, elles sont en bon accord avec les coordonnées calculées. Les écarts les plus grands sont d'environ $0,1 \text{ Å}$. Ces premières comparaisons valident les structures des conformères présents dans le jet.

En utilisant les vingt-quatre constantes de rotation disponibles pour chaque



trihydrate, nous avons ajusté pour chacun d'eux une structure effective. Si les neuf paramètres structuraux définissant les positions des atomes d'oxygène ont pu être déterminés dans le cas du conformère 3w-I, il n'a en revanche pas été possible de laisser libre l'angle dièdre $\tau(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0)$ dans le cas de 3w-II, et les deux angles dièdres $\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2)$ et $\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)$ dans le cas du troisième hydrate. Leur valeur a été fixée à celle obtenue par le calcul au niveau MP2 / 6-311++G(d,p), de même que toutes les valeurs des paramètres structuraux impliquant les atomes d'hydrogène des molécules d'eau.

Pour le trihydrate 3w-I (tableau 9.26), l'écart-type de l'ajustement est de $0,128 \text{ u}\text{\AA}^2$. Les neuf paramètres sont bien déterminés. La longueur de liaison $r_0(\text{O}_2\text{O}_1)$ semble trop grande d'environ $0,08 \text{ \AA}$, la longueur $r_s(\text{O}_2\text{O}_1)$ confirmant celle calculée. Par contre, la longueur $r_s(\text{O}_3\text{O}_2)$ semble également trop grande. La valeur de l'angle dièdre $\tau(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0)$ de $2,80^\circ$ indique que les quatre atomes sont quasiment dans un même plan. La structure r_0 de ce conformère est représentée figure 9.9.

Pour le trihydrate 3w-II, l'écart-type de l'ajustement est de $0,072 \text{ u}\text{\AA}^2$. Il pourrait indiquer une bonne convergence mais l'examen des paramètres indique le contraire.

En effet, si les trois longueurs de liaison effectives entre atomes d'oxygène sont en accord avec celles de substitution et calculées, il n'en est pas de même pour les angles où on constate des écarts importants. Par exemple, la valeur de l'angle $\angle_0(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1)$ de $108,02^\circ$ est trop grande de 2 à 3° . Quant aux deux angles dièdres ajustés, ils présentent des écarts d'environ 5° avec les valeurs calculées. La structure de ce conformère est représentée figure 9.10.

Pour le troisième trihydrate 3w-III, l'ajustement de la structure r_0 n'est pas très bon avec un écart-type de $0,436 \text{ u}\text{\AA}^2$. La longueur de liaison $r_0(\text{O}_2\text{O}_1)$ est trop petite d'environ $0,1 \text{ \AA}$, alors que la distance $r_0(\text{O}_3\text{O}_2)$ est trop grande d'environ $0,1 \text{ \AA}$. L'angle dièdre $\tau_0(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0)$ de $17,0^\circ$ est mal déterminé. Il semble cependant confirmer que les quatre atomes d'oxygène ne sont pas coplanaires. La structure r_0 de ce conformère est représentée figure 9.11.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
	O₁		
r_s	-3,0714(32)	1,1712(75)	1,6507(68)
r_0	-3,0743(59)	1,177(14)	1,666(13)
MP2 ^a	-3,080	1,078	1,662
DFT ^b	-3,017	1,297	1,532
	O₂		
r_s	-4,1170(30)	-0,262(49)	-0,448(29)
r_0	-4,1179(35)	-0,339(12)	-0,477(14)
MP2 ^a	-4,099	-0,331	-0,474
DFT ^b	-3,982	-0,383	-0,396
	O₃		
r_s	-1,9808(78)	-1,9071(78)	-1,398(14)
r_0	-1,9984(83)	-1,905(11)	-1,393(17)
MP2 ^a	-1,934	-1,802	-1,480
DFT ^b	-1,926	-2,017	-1,325

^a MP2 / 6-311++G(d,p); ^b B3LYP-D3BJ / def2-TZVP;

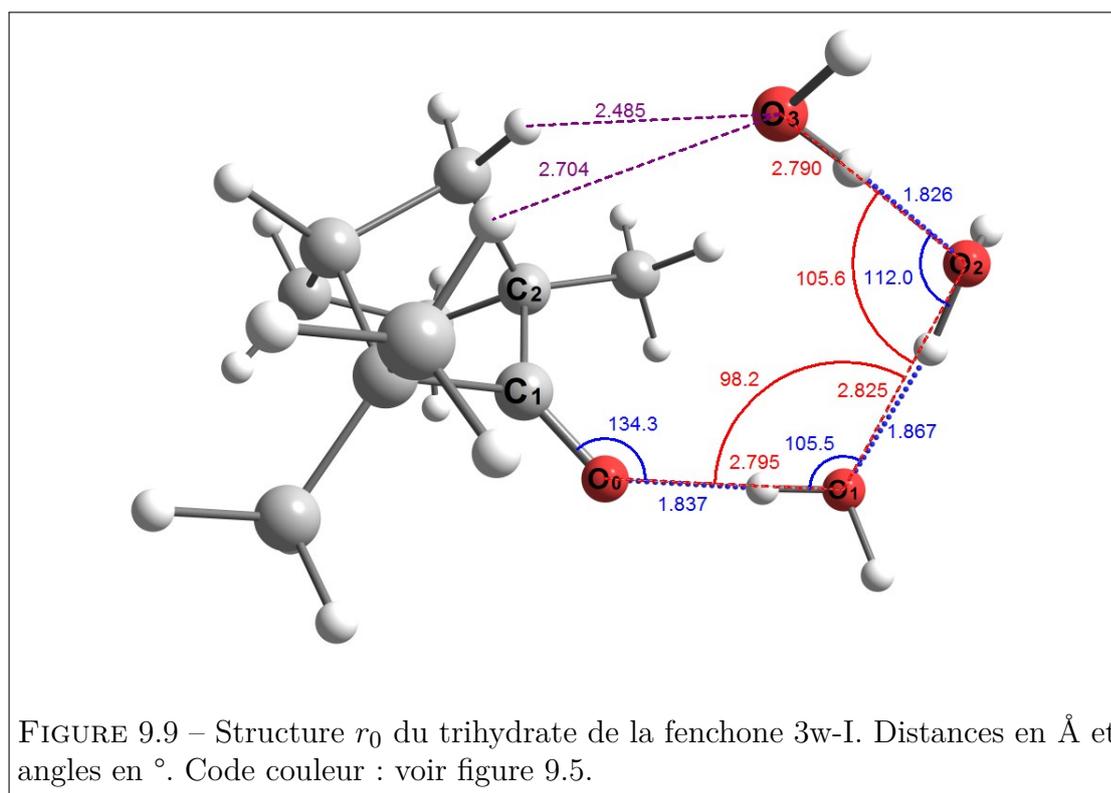
TABLEAU 9.25 – Coordonnées (en \AA) de substitution et effectives des trois atomes d'oxygène des molécules d'eau du trihydrate de la fenhone 3w-I, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.

Paramètres ^a	r_s	r_0^b	B3LYP ^c	MP2 ^d
$r(\text{O}_0\text{O}_1)\text{\AA}$	-	2,795(13)	2,734	2,779
$r(\text{O}_2\text{O}_1)\text{\AA}$	2,748(35)	2,825(15)	2,733	2,745
$r(\text{O}_3\text{O}_2)\text{\AA}$	2,859(31)	2,790(19)	2,786	2,804
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	-	134,33(94)	131,3	132,5
$\angle(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0) / ^\circ$	-	98,15(80)	98,0	99,3
$\angle(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1) / ^\circ$	105,64(43)	105,65(38)	109,6	105,1
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2) / ^\circ$	-	27,6(19)	30,2	30,1
$\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	-	47,4(19)	47,1	47,1
$\tau(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0) / ^\circ$	-	2,79(80)	-0,3	0,8
$\sigma_{\text{fit}}/\text{u\AA}^2$	-	0,128	-	-

^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 9.9. Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b MP2/6-311++G(d,p). ^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. ^d base 6-311++G(d,p).

TABLEAU 9.26 – Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du trihydrate de la fenchone 3w-I.

Les figures 9.9, 9.10 et 9.11 pages 229, 230 et 232 représentent les structures r_0 des trihydrates de la fenchone 3w-I, 3w-II et 3w-III respectivement. Pour les trois trihydrates, la première molécule d'eau se lie à la fenchone par une liaison hydrogène. La distance $r_0(\text{H}\cdots\text{O}_0)$ la plus courte dans le cas du trihydrate 3w-II, elle est de 1,771 Å, alors qu'elle est plus grande dans le cas du trihydrate 3w-I de valeur 1,837 Å. La molécule d'eau intermédiaire se lie à la première et à la troisième de part et d'autre par le phénomène de coopérativité de la liaison hydrogène. La troisième molécule d'eau se lie aux atomes hydrogène de la fenchone par deux liaisons de Van der Waals. Les longueurs des liaisons $r_0(\text{O}_3\cdots\text{H})$ sont les plus courtes dans le cas du trihydrate 3w-III de 2,408 Å et 2,482 Å, alors qu'elles sont plus longues dans le cas du 3w-I de 2,485 Å et 2,704 Å. Les longueurs des liaisons de Van der Waals dans le cas du 3w-II sont 2,465 Å et 2,533 Å.



Paramètres ^a	r_s	r_0^b	B3LYP ^c	MP2 ^d
$r(\text{O}_0\text{O}_1)$ / Å	-	2,730(12)	2,718	2,765
$r(\text{O}_2\text{O}_1)$ / Å	2,790(14)	2,786(13)	2,746	2,767
$r(\text{O}_3\text{O}_2)$ / Å	2,825(7)	2,833(93)	2,788	2,809
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)$ / $^\circ$	-	133,51(49)	128,2	130,3
$\angle(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0)$ / $^\circ$	-	99,05(88)	97,8	98,9
$\angle(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1)$ / $^\circ$	105,17(54)	108,02(13)	106,1	104,7
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2)$ / $^\circ$	-	-158,0(17)	-163,1	-163,1
$\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)$ / $^\circ$	-	67,3(20)	72,7	72,7
$\tau(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0)$ / $^\circ$	-	-	-8,3	-8,3
$\sigma_{\text{fit}} / \text{u}\text{Å}^2$	-	0,072	-	-

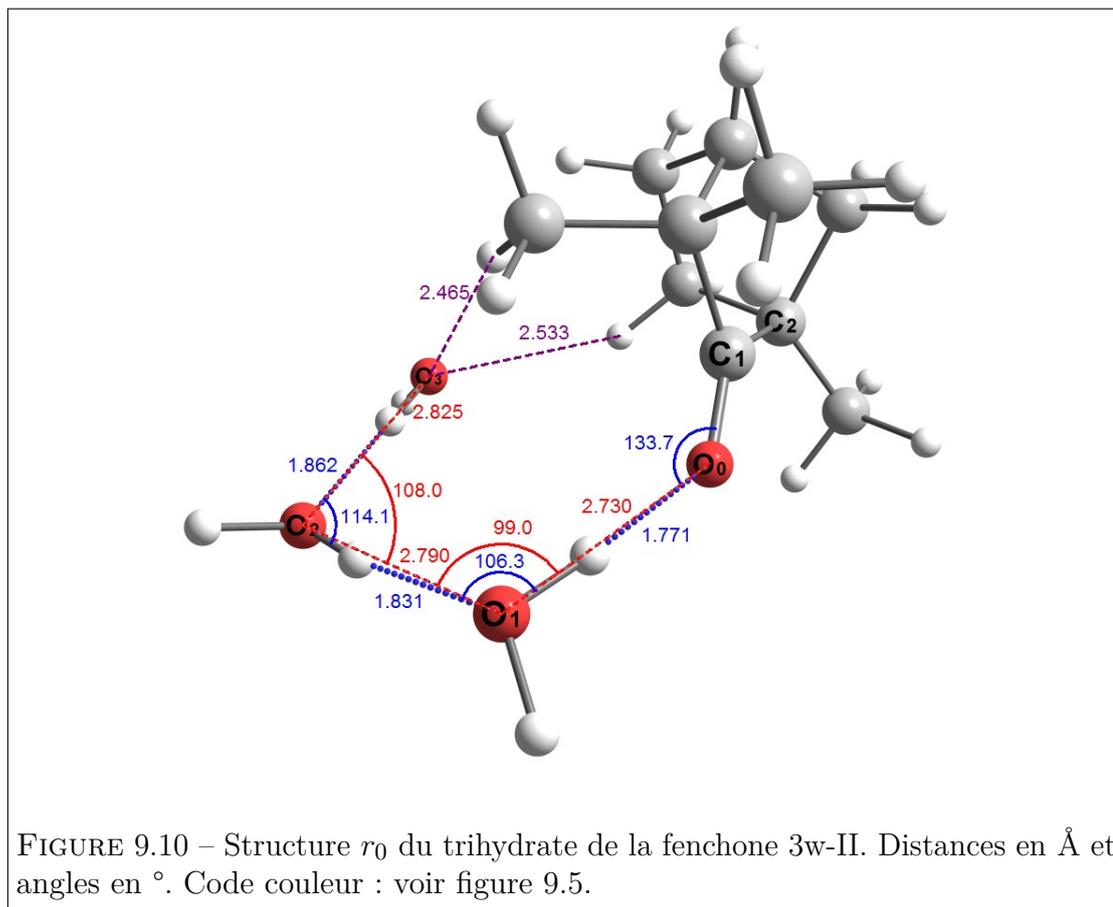
^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 9.10. Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b MP2/6-311++G(d,p). ^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. ^d base 6-311++G(d,p).

TABLEAU 9.28 – Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du trihydrate de la fenchone 3w-II.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
		O ₁	
<i>r_s</i>	−2,9841(12)	1,7645(21)	0,7866(50)
<i>r₀</i>	−2,9867(33)	1,7651(60)	0,793(13)
MP2 ^{<i>a</i>}	−3,018	1,646	0,848
DFT ^{<i>b</i>}	−2,963	1,649	0,812
		O ₂	
<i>r_s</i>	−4,0643(14)	−0,6594(90)	−0,213(28)
<i>r₀</i>	−4,0700(20)	−0,649(12)	−0,080(18)
MP2 ^{<i>a</i>}	−4,065	−0,714	−0,147
DFT ^{<i>b</i>}	−3,981	−0,740	−0,081
		O ₃	
<i>r_s</i>	−1,9712(24)	−2,5443(19)	i
<i>r₀</i>	−1,9700(43)	−2,5496(40)	−0,115(68)
MP2 ^{<i>a</i>}	−1,873	−2,464	−0,285
DFT ^{<i>b</i>}	−1,812	−2,482	−0,265

^{*a*} MP2 / 6-311++G(d,p); ^{*b*} B3LYP-D3BJ / def2-TZVP ;

TABLEAU 9.27 – Coordonnées (en Å) de substitution et effectives des trois atomes d'oxygène des molécules d'eau du trihydrate 3w-II de la fenchone, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.



	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
O ₁			
<i>r_s</i>	3,016 38(59)	-1,5046(12)	-1,2245(15)
<i>r₀</i>	3,047(17)	-1,529(27)	-1,100(41)
MP2 ^{<i>a</i>}	3,104	-1,561	-1,146
DFT ^{<i>b</i>}	3,025	-1,508	-1,152
O ₂			
<i>r_s</i>	3,984 40(46)	0,4831(39)	0,4591(41)
<i>r₀</i>	4,000(13)	0,564(61)	0,292(23)
MP2 ^{<i>a</i>}	4,037	0,553	0,382
DFT ^{<i>b</i>}	3,962	0,557	0,402
O ₃			
<i>r_s</i>	1,7682(11)	2,199 02(87)	1,0015(20)
<i>r₀</i>	1,777(28)	2,142(26)	1,189(24)
MP2 ^{<i>a</i>}	1,765	2,036	1,136
DFT ^{<i>b</i>}	1,709	2,080	1,082

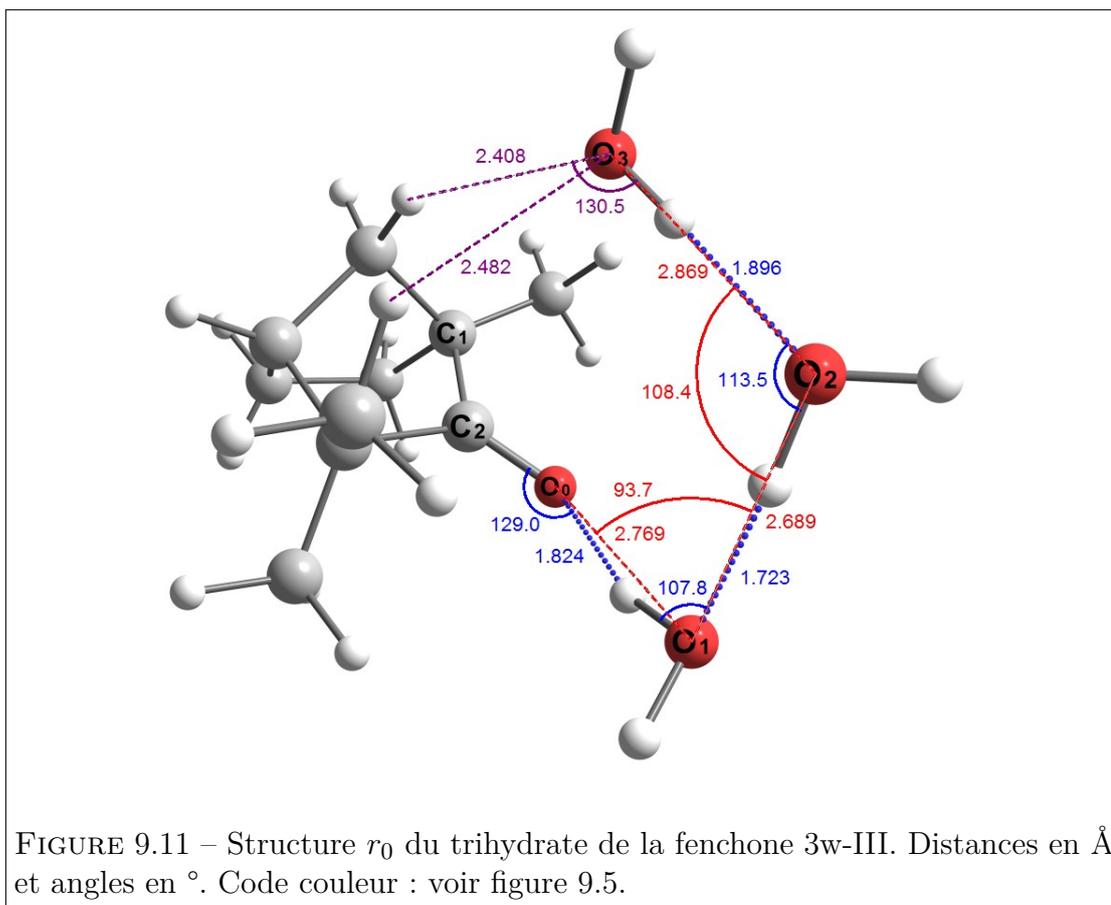
^{*a*} MP2 / 6-311++G(d,p); ^{*b*} B3LYP-D3BJ / def2-TZVP;

TABLEAU 9.29 – Coordonnées (en Å) de substitution et effectives des trois atomes d'oxygène des molécules d'eau du trihydrate de la fenchone 3w-III, et comparaison avec les valeurs de deux calculs DFT et MP2.

Paramètres ^a	r_s	r_0^b	B3LYP ^c	MP2 ^d
$r(\text{O}_0\text{O}_1) / \text{Å}$	-	2,769(87)	2,729	2,763
$r(\text{O}_2\text{O}_1) \text{ Å}$	2,7789(39)	2,689(52)	2,749	2,770
$r(\text{O}_3\text{O}_2) \text{ Å}$	2,8548(27)	2,869(55)	2,803	2,816
$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1)$	-	128,1(48)	128,6	133,2
$\angle(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0) / ^\circ$	-	93,67(79)	91,8	90,8
$\angle(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1) / ^\circ$	105,940(58)	108,38(74)	105,7	106,1
$\tau(\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1\text{C}_2) / ^\circ$	-	-	149,5	147,5
$\tau(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0\text{C}_1) / ^\circ$	-	-	-69,3	-69,4
$\tau(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0) / ^\circ$	-	17,0(32)	12,2	12,9
$\sigma_{\text{fit}}/\text{uÅ}^2$	-	0,436	-	-

^a les numéros des atomes sont ceux indiqués sur la figure 9.3a. Paramètres impliquant les atomes H pris à partir de : ^b MP2/6-311++G(d,p). ^c B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. ^d base 6-311++G(d,p).

TABLEAU 9.30 – Paramètres structuraux de substitution, effectifs et de chimie quantique du trihydrate de la fenchone 3w-III.



9.5 Conclusion - Comparaison avec les hydrates du camphre

PÉREZ et al. ont étudié les hydrates du camphre [37], isomère de la fenchone, de structure très voisine, différant par la position des groupements méthyles. Ils ont optimisé par calculs de chimie quantique deux monohydrates, deux dihydrates et un trihydrate, dont la présence dans un jet supersonique a été confirmée par l'analyse de leurs spectres microondes.

Les différences d'énergie entre conformères qu'ils ont obtenues au niveau MP2/6-311++G(d,p) sont de 0,6 kJ mol⁻¹ pour les monohydrates et de 0,4 kJ mol⁻¹ pour les dihydrates, nos valeurs pour la fenchone étant respectivement de 1,6 kJ mol⁻¹ et 2,1 kJ mol⁻¹.

Paramètres		Fenchone		Camphre	
		1w-I	1w-II	1w-I	1w-II
Monohydrates	$r_0(\text{O}_0\text{O}_1)/\text{Å}$	2,85225(69)	2,9001(22)	2,854(4)	2,898(7)
	$\angle(\text{O}_1\text{O}_0\text{C})/\text{°}$	122,866(37)	109,816(71)	104,69(42)	113,61(20)
	$\Delta E(\text{kJ/mol})$		1,57		0,6
		2w-I	2w-II	2w-I	2w-II
Dihydrates	$r_0(\text{O}_0\text{O}_1)/\text{Å}$	2,816(14)	2,9067(45)	2,781(2)	2,778(2)
	$r_0(\text{O}_1\text{O}_2)/\text{Å}$	2,851(10)	2,8470(36)	2,821(1)	2,837(1)
	$\angle(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0)/\text{°}$	81,50(33)	82,192(79)	86,97(10)	82,17(4)
	$\Delta E(\text{kJ/mol})$		2,06		0,4
		3w-I		3w-I	
Trihydrates	$r_0(\text{O}_0\text{O}_1)/\text{Å}$		2,7955(22)		2,804(5)
	$r_0(\text{O}_1\text{O}_2)/\text{Å}$		2,824(18)		2,761(3)
	$r_0(\text{O}_2\text{O}_3)/\text{Å}$		2,790(13)		2,800(3)
	$\angle(\text{O}_2\text{O}_1\text{O}_0)/\text{°}$		98,1(58)		100,59(11)
	$\angle(\text{O}_3\text{O}_2\text{O}_1)/\text{°}$		105,65(38)		103,44(9)

TABLEAU 9.31 – Comparaison des paramètres structuraux dans les deux cas des hydrates de la fenchone et du camphre.

Les écarts entre coordonnées calculées et expérimentales que nous avons mis en évidence pour les hydrates de la fenchone sont du même ordre de grandeur pour les

hydrates du camphre. A titre d'exemple, pour le conformère 1w-II, la coordonnée de l'atome d'oxygène selon l'axe c est calculée à 0,47 Å au niveau MP2/6-311++G(d,p) et obtenue expérimentalement à 0,566(17) Å, soit une différence proche de 0,10 Å [37, Supplementary Information, p.13].

Les ajustements des structures r_0 des hydrates du camphre semblent mieux aboutis que les nôtres, dans les cas où l'angle dièdre d'un atome d'hydrogène libre (non impliqué dans une liaison hydrogène) d'une des molécules d'eau a été inclus parmi les paramètres ajustés. La valeur r_0 de cet angle est alors très différente de la valeur *ab initio*. Par exemple pour le trihydrate, l'angle dièdre intervenant dans la position de l'atome d'hydrogène libre de la molécule d'eau intermédiaire, calculé à 119,2° est ajusté à 154,4° [37, Supplementary Information, p.60].

Néanmoins, quand cela n'a pas été le cas, l'écart-type de l'ajustement croît. Toujours pour l'hydrate 1w-II, PÉREZ et al. [37, Supplementary Information, p.51-52] ont obtenu un écart-type de 0,350 uÅ². C'est ainsi la confirmation que les atomes d'hydrogène jouent un grand rôle dans l'ajustement des structures, et que leur position n'est pas toujours bien prédite par les calculs de chimie quantique. Nous avons mis cela en évidence pour le dihydrate 2w-II de la verbénone, ainsi que pour les deux dihydrates du myrténal.

Nous avons reporté dans le tableau 9.31 les paramètres structuraux que nous avons ajustés pour les hydrates de la fenchone avec ceux obtenus par PÉREZ et al. pour ceux du camphre [37]. La géométrie des deux molécules est différente, on ne peut s'attendre à avoir exactement les mêmes valeurs. On peut néanmoins observer qu'elles sont très proches.

Si plusieurs trihydrates ont été mis en évidence pour la fenchone, il en existe sans doute également pour le camphre. Il pourrait être intéressant de compléter l'étude de PÉREZ et al. par leur caractérisation expérimentale.

Conclusion générale

Notre étude a porté sur la microhydratation de molécules d'intérêt atmosphérique, dans le but de mieux comprendre les premières étapes de la formation d'aérosols organiques secondaires, et d'un point de vue plus fondamental, de caractériser les liaisons hydrogène et les effets coopératifs (dispersion) permettant à des chaînes de molécules d'eau de se lier aux molécules. Nous avons en particulier étudié des produits d'oxydation des pinènes, à savoir le myrténal et la verbénone, ainsi que le périllaldéhyde et la fenchone. Les structures de nombreux édifices (jusqu'à 3 molécules d'eau liées aux molécules) ont été optimisées par calculs de chimie quantique. Nous avons pu mettre en évidence l'existence de beaucoup d'entre eux par spectroscopie microonde en jet supersonique et déterminer leur structure expérimentale.

Concernant les hydrates du myrténal , nous avons analysé le spectre de la molécule mère dont nous avons vu la possibilité d'observer le conformère *s-trans* du myrténal dans le jet avec toutes les substitutions des atomes lourds en abondance naturel. La structure du *s-trans* myrténal a été calculée par les méthodes r_s et r_0 . Nous avons ensuite pu optimisé les structures de trois monohydrates, trois dihydrates et deux trihydrates par calculs de chimie quantique, dont deux mono-, deux di- et un trihydrate ont été détectés expérimentalement. Dans le cas des monohydrates et dihydrates, l'utilisation de l'eau marquée à l'oxygène 18 a confirmé les structures détectées et a permis de calculer une structure r_s et une structure r_0 , limitées à l'arrangement des molécules d'eau autour du myrténal. Nous avons obtenu des structures presque conformes à celles obtenues par calculs de chimie quantique, notant qu'il y a des déviations avec les valeurs des paramètres des dihydrates, probablement dues à la mauvaise orientation des molécules d'eau. Concernant le

trihydrate, c'est le premier trihydrate observé expérimentalement avec un aldéhyde. Nous avons confirmé que nous avons bien optimisé la structure correspondant au spectre identifié, par l'observation du conformère triplement substitué à l'oxygène 18. Nous n'avons pas pu calculer de structure expérimentale pour ce trihydrate, en attendant les identifications des spectres des espèces partiellement substituées qui sont toujours en cours.

Les hydrates du périllaldehyde. Pour le périllaldehyde, molécule étudiée au laboratoire précédemment, deux conformères de la molécule mère sont présents dans le jet. Nous avons optimisé quatre monohydrates, quatre dihydrate et deux trihydrates avec ces deux conformères par calculs de chimie quantique en tenant compte des hydrates analysés dans le cas du myrténal. Nous avons pu observé expérimentalement tous les monohydrates et deux dihydrates. Pour terminer l'étude de cette molécule, il reste à analyser des spectres des isotopomères du dihydrate EQ2-1w-I, et de calculer les structures de substitutions des différents hydrates détectés et ensuite de les comparer avec les structures des hydrates du myrténal.

Les hydrates de la verbénone. Nous avons mis en évidence deux monohydrates, deux dihydrates et quatre trihydrate. Nous sommes arrivés à détecter expérimentalement les monohydrates, les dihydrates et le trihydrate le plus bas en énergie. Nous avons obtenu tous les spectres de toutes les espèces mono et polysubstituées après l'utilisation de l'eau marquée à l'oxygène 18. Les structures r_s et r_0 , limitées à l'arrangement des molécules d'eau autour de la verbénone sont déterminées. Les positions des atomes oxygène sont souvent conformes à celles donnée par les calculs de chimie quantique.

Les hydrates de la fenchone. Ils sont étudiés en collaboration avec l'équipe de M. Maria Eugenia Sanz du King's College London. Les optimisations des structures par calculs de chimie quantique des hydrates ont été réalisées par nos soins, ainsi que les calculs des structures et une partie de l'analyse des spectres. Nous avons optimisé deux monohydrates, quatre dihydrates et quatre trihydrates avec la fenchone. Nous avons pu analysé les spectres de deux monohydrates, deux dihydrates et trois trihydrates. C'est le plus grand nombre des trihydrates trouvés avec une seule

molécule. Nous avons eu l'occasion de montrer que les atomes oxygènes dans un cycle du trimère ne sont pas forcément coplanaires. Les structures des hydrates calculées sont comparées avec ceux du camphre. Suite à notre étude, il serait intéressant de mettre en évidence d'autres trihydrates du camphre.

Les structures des édifices supposés ont été optimisées aux niveaux B3LYP-D3BJ/ def2-TZVP et MP2/6-311++G(d,p). La comparaison avec les calculs de chimie quantique a révélé que les constantes obtenues par la méthode *ab initio* sont plus proches dans la majorité des cas de la structure expérimentale que ceux obtenus avec les méthodes de théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons remarqué un rôle dominant des interactions de Van der Waals dans la stabilisation des édifices. En effet, les différences d'énergie entre les conformères de même taille sont souvent expliquées par le nombre de ces interactions entre les molécules d'eau et la molécule.

Notre étude des hydrates a été limitée à trois molécules d'eau liées à une molécule. Il sera intéressant de mettre en évidence la détection expérimentale d'un quadrihydrate, notamment où nous avons eu des trihydrates intenses comme dans les cas de la fenchone et la verbénone. L'étude des hydrates pourra aussi être complétée avec d'autres produits d'oxydation des pinènes qui ont un intérêt atmosphérique, citant à titre d'exemple la carvone.

Ce travail de thèse a été financé par le Laboratoire d'Excellence CaPPA (Chemical and Physical properties of the Atmosphere), contrat ANR-10-LABX-0005 du Programme d'Investissements d'Avenir.

Bibliographie

- [1] U. PÖSCHL. « Atmospheric aerosols : Composition, transformation, climate and health effects ». *Angew. Chem. Int. Ed.* 44.46 (2005), p. 7520–7540. DOI : 10.1002/anie.200501122.
- [2] G. CHURKINA et al. « Effect of VOC Emissions from Vegetation on Air Quality in Berlin during a Heatwave ». *Environ. Sci. Technol.* 51.11 (2017), p. 6120–6130. DOI : 10.1021/acs.est.6b06514.
- [3] F. LASSERRE. « Natural and anthropogenic aerosol cycle modelling in Eastern Asia ». Thèse de doct. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, juin 2006. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00691228>.
- [4] P. QUINN et al. « Chemical and optical properties of marine boundary layer aerosol particles of the mid-Pacific in relation to sources and meteorological transport ». *J. Geophys. Res. Atmos.* 101.D3 (1996), p. 6931–6951. DOI : 10.1029/95JD03444.
- [5] C. HOLZ, J.-B. STUUT et R. HENRICH. « Terrigenous sedimentation processes along the continental margin off NW Africa : Implications from grain-size analysis of seabed sediments ». *Sedimentology* 51.5 (2004), p. 1145–1154. DOI : 10.1111/j.1365-3091.2004.00665.x.
- [6] M. HALMER, H.-U. SCHMINCKE et H.-F. GRAF. « The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere : A global data set for the past 100 years ». *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 115.3-4 (2002), p. 511–528. DOI : 10.1016/S0377-0273(01)00318-3.
- [7] T. TAKEMURA et al. « Simulation of climate response to aerosol direct and indirect effects with aerosol transport-radiation model ». *J. Geophys. Res. Atmos.* 110.2 (2005), p. 1–16. DOI : 10.1029/2004JD005029.
- [8] P. FORSTER et al. « Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. Chapter 2 ». In : *Climate Change 2007. The Physical Science Basis*. 2007.

- [9] G. BRASSEUR et al. « Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry ». *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge (2007).
- [10] C. POPE III et al. « Cardiovascular Mortality and Long-Term Exposure to Particulate Air Pollution : Epidemiological Evidence of General Pathophysiological Pathways of Disease ». *Circulation* 109.1 (2004), p. 71–77. DOI : 10.1161/01.CIR.0000108927.80044.7F.
- [11] T. MENTEL et al. « Photochemical production of aerosols from real plant emissions ». *Atmospheric Chem. Phys.* 9.13 (2009), p. 4387–4406. DOI : 10.5194/acp-9-4387-2009.
- [12] « Directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations ». *Journal officiel n°L 085 du 29/03/1999 p. 0001 - 0022* (). URL : <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31999L0013:FR:HTML>.
- [13] A. CIOLELLA. « Les composés organiques volatils (COV) : définition, classification et propriétés ». *Rev. Mal. Respir.* 25.2 (2008), p. 155–163.
- [14] M. SHIRAIWA et J. SEINFELD. « Equilibration timescale of atmospheric secondary organic aerosol partitioning ». *Geophys. Res. Lett.* 39.24 (2012). DOI : 10.1029/2012GL054008.
- [15] A. BAUDIC. « Experimental and statistical characterization of Volatile Organic Compounds (VOC) within the Île-de-France region ». Thèse de doct. Université Paris-Saclay, déc. 2016. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01546311>.
- [16] R. DELMAS, G. MÉGIE et V.-H. PEUCH. *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin, 2005.
- [17] A. GUENTHER. « A global model of natural volatile organic compound emissions ». *J. Geophys. Res.* 100.D5 (1995), p. 8873–8892. DOI : 10.1029/94JD02950.
- [18] J.-F. MULLER. « Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases ». *J. Geophys. Res.* 97.D4 (1992), p. 3787–3804. DOI : 10.1029/91JD02757.
- [19] A. GOLDSTEIN et I. GALBALLY. « Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere ». *Environ. Sci. Technol.* 41.5 (2007), p. 1514–1521. DOI : 10.1021/es072476p.

- [20] A. GUENTHER et al. « Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) ». *Atmos. Chem. Phys.* 6.11 (2006), p. 3181–3210.
- [21] B. GUILLAUME. « Les aérosols : émissions, formation d'aérosols organiques secondaires, transport longue distance - Zoom sur les aérosols carbonés en Europe -. » Theses. Université Paul Sabatier - Toulouse III, jan. 2006. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00145318>.
- [22] D. SPRACKLEN, B. BONN et K. CARSLAW. « Boreal forests, aerosols and the impacts on clouds and climate ». *Phil. Trans. R. Soc. A* 366.1885 (2008), p. 4613–4626. DOI : 10.1098/rsta.2008.0201.
- [23] Y. YOKOUCHI et Y. AMBE. « Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone ». *Atmospheric Environ.* 41 (2007), p. 192–197. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.067>.
- [24] *Wikipédia*. URL : https://fr.wikipedia.org/wiki/Monoterp%C3%A8ne#cite_ref-1.
- [25] M. JAOUI et R. M. KAMENS. « Gaseous and Particulate Oxidation Products Analysis of a Mixture of α -pinene + β -pinene/O₃/Air in the Absence of Light and α -pinene + β -pinene/NO_x/Air in the Presence of Natural Sunlight ». *J. Atmos. Chem.* 44.3 (), p. 259–297. DOI : 10.1023/A:1022977427523.
- [26] A. GUENTHER et al. « Isoprene and monoterpene emission rate variability : model evaluations and sensitivity analyses ». *J. Geophys. Res.* 98.D7 (1993), p. 12, 609–12, 617.
- [27] B. SIMONEIT, J. CARDOSO et N. ROBINSON. « An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia ». *Chemosphere* 21.10-11 (1990), p. 1285–1301. DOI : 10.1016/0045-6535(90)90145-J.
- [28] E. M. NEEMAN, J. R. AVILÉS MORENO et T. R. HUET. « The gas phase structure of α -pinene, a main biogenic volatile organic compound ». *J. Chem. Phys.* 147.21 (2017). DOI : 10.1063/1.5003726.
- [29] E. NEEMAN, J.-R. AVILÉS-MORENO et T. HUET. « The quasi-unchanged gas-phase molecular structures of the atmospheric aerosol precursor β -pinene and its oxidation product nopinone ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19.21 (2017), p. 13819–13827.
- [30] Z. KISIEL et al. « The structure and electric dipole moment of camphor determined by rotational spectroscopy ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5.5 (2003), p. 820–826. DOI : 10.1039/b212029a.

- [31] D. LORU, M. A. BERMÚDEZ et M. E. SANZ. « Structure of fenchone by broadband rotational spectroscopy ». *J. Chem. Phys.* 145 (2016), p. 1627–1638. DOI : [10.1063/1.4961018](https://doi.org/10.1063/1.4961018).
- [32] S. DOMINGOS et al. « Flexibility unleashed in acyclic monoterpenes : Conformational space of citronellal revealed by broadband rotational spectroscopy ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18.25 (2016), p. 16682–16689. DOI : [10.1039/c6cp02876d](https://doi.org/10.1039/c6cp02876d).
- [33] D. SCHMITZ et al. « The broadband microwave spectra of the monoterpenoids thymol and carvacrol : Conformational landscape and internal dynamics ». *J. Chem. Phys.* 141.3 (2014). DOI : <http://dx.doi.org/10.1063/1.4887337>.
- [34] J. R. A. MORENO et al. « Terpenes in the gas phase : The structural conformation of S-(–)-perillaldehyde investigated by microwave spectroscopy and quantum chemical calculations ». *Chem. Phys. Lett.* 473.1 (2009), p. 17–20. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.03.046>.
- [35] J. MORENO, T. HUET et J. GONZÁLEZ. « Conformational relaxation of S-(+)-carvone and R-(+)-limonene studied by microwave Fourier transform spectroscopy and quantum chemical calculations ». *Struct. Chem.* 24.4 (2013), p. 1163–1170. DOI : [10.1007/s11224-012-0142-8](https://doi.org/10.1007/s11224-012-0142-8).
- [36] E. M. NEEMAN, P. DRÉAN et T. R. HUET. « The structure and molecular parameters of camphene determined by Fourier transform microwave spectroscopy and quantum chemical calculations ». *J. Mol. Spectrosc.* 322 (2016), p. 50–54. DOI : [10.1016/j.jms.2016.03.012](https://doi.org/10.1016/j.jms.2016.03.012).
- [37] C. PÉREZ et al. « Wetting camphor : multi-isotopic substitution identifies the complementary roles of hydrogen bonding and dispersive forces ». *J. Phys. Chem. Lett.* 7.1 (2016), p. 154–160. DOI : [10.1021/acs.jpcllett.5b02541](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b02541).
- [38] L. VEREECKEN et J. PEETERS. « A theoretical study of the OH-initiated gas-phase oxidation mechanism of β -pinene (C₁₀H₁₆) : first generation products ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (11 2012), p. 3802–3815. DOI : [10.1039/C2CP23711C](https://doi.org/10.1039/C2CP23711C).
- [39] « Monoterpene SOA-Contribution of first-generation oxidation products to formation and chemical composition ». *Atmospheric Environ.* 130 (2016), p. 136–144. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.080>.
- [40] *National Center for Biotechnology Information*. URL : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/61130>.
- [41] R. F. LOWE et al. « Astartea, a New Source of (+)-(1S,5R)-Myrtenal ». *J. Essent. Oil. Res.* 17.6 (2005), p. 683–685. DOI : [10.1080/10412905.2005.9699032](https://doi.org/10.1080/10412905.2005.9699032).

- [42] L. HARI BABU, S. PERUMAL et M. P. BALASUBRAMANIAN. « Myrtenal attenuates diethylnitrosamine-induced hepatocellular carcinoma in rats by stabilizing intrinsic antioxidants and modulating apoptotic and anti-apoptotic cascades ». *Cellular Oncology* 35.4 (août 2012), p. 269–283. DOI : 10.1007/s13402-012-0086-4.
- [43] D. KAUFMANN, A. DOGRA et M. WINK. « Myrtenal inhibits acetylcholinesterase, a known Alzheimer target ». *J. Pharm. Pharmacol.* 63.10 (2011), p. 1368–1371. DOI : 10.1111/j.2042-7158.2011.01344.x.
- [44] M. ZIELIŃSKA-BŁAJET, P. REWUCKI et S. WALENCZAK. « Sulfur-containing derivatives from (1R)-((-))-myrtenal designed as chiral ligands ». *Tetrahedron* 72.27-28 (2016), p. 3851–3857. DOI : 10.1016/j.tet.2016.05.001.
- [45] V. VAN DEN BERGH et al. « Study of the carbonyl products of terpene/OH radical reactions : Detection of the 2,4-DNPH derivatives by HPLC-MS ». *Anal. Bioanal. Chem.* 379.3 (2004), p. 484–494. DOI : 10.1007/s00216-004-2629-7.
- [46] *National Center for Biotechnology Information*. URL : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16441>.
- [47] K. KOSUNA, H.-c. YU et M. HAGA. *Perilla : the Genus Perilla*. CRC Press, 1997.
- [48] P. TOMASIK. *Chemical and functional properties of food saccharides*. CRC Press, 2003.
- [49] A. D. KINGHORN et C. M. COMPADRE. « Less common high-potency sweeteners ». *Alternative sweeteners* 3 (2001), p. 209–233.
- [50] J. D. RINDELAUB et al. « Chemical characterization of α -pinene secondary organic aerosol constituents using gas chromatography, liquid chromatography, and paper spray-based mass spectrometry techniques ». *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 30.13 (2016), p. 1627–1638.
- [51] M. LAJUNEN et A. M. KOSKINEN. « Co (II)-catalysed allylic oxidation of α -pinene by molecular oxygen ; synthesis of verbenone ». *Tetrahedron Lett.* 35.25 (1994), p. 4461–4464. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)73384-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)73384-3).
- [52] *National Center for Biotechnology Information*. URL : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/29025>.
- [53] T. RISSANEN et al. « Characterization of organic compounds in aerosol particles from a coniferous forest by GC-MS ». *Chemosphere* 64.7 (2006), p. 1185–1195. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.079>.

- [54] R. AGRAWAL et R. JOSEPH. « Bioconversion of alpha pinene to verbenone by resting cells of *Aspergillus niger* ». *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 53.3 (mar. 2000), p. 335–337. DOI : [10.1007/s002530050030](https://doi.org/10.1007/s002530050030).
- [55] C. GITAU et al. « A review of semiochemicals associated with bark beetle (Coleoptera : Curculionidae : Scolytinae) pests of coniferous trees : A focus on beetle interactions with other pests and their associates ». *For. Ecol. Manag.* 297 (2013), p. 1–14. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2013.02.019>.
- [56] F. E. MARSHALL et al. « The rotational spectrum and complete heavy atom structure of the chiral molecule verbenone ». *J. Mol. Spectrosc.* 342 (2017), p. 109–115. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jms.2017.09.003>.
- [57] A. A. CEACERO-VEGA et al. « Kinetics and mechanisms of the tropospheric reactions of menthol, borneol, fenchol, camphor, and fenchone with hydroxyl radicals (OH) and chlorine atoms (Cl) ». *J. Phys. Chem. A* 116.16 (2012), p. 4097–4107.
- [58] *National Center for Biotechnology Information*. URL : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14525>.
- [59] A. FOUDA, S. RASHWAN et H. ABO-MOSALLAM. « Fennel seed extract as green corrosion inhibitor for 304 stainless steel in hydrochloric acid solutions ». *Desalination and Water Treatment* 52.28-30 (2014), p. 5175–5186. DOI : [10.1080/19443994.2013.806223](https://doi.org/10.1080/19443994.2013.806223).
- [60] R. KOTAN, S. KORDALI et A. CAKIR. « Screening of antibacterial activities of twenty-one oxygenated monoterpenes ». *J. Biosci.* 62.7-8 (2007), p. 507–513.
- [61] V. THOMSEN. « A timeline of atomic spectroscopy ». *SPECTROSCOPY-SPRINGFIELD THEN EUGENE THEN DULUTH-* 21.10 (2006), p. 32.
- [62] G. R. KIRCHHOFF. « Chemical analysis by spectral observations ». *Ann. d. Phys.* 110 (1860), p. 160.
- [63] G. KIRCHHOFF et R. BUNSEN. « Chemische analyse durch spectralbeobachtungen ». *Ann. Phys. (Berl.)* 189.7 (1861), p. 337–381.
- [64] C. E. CLEETON et N. H. WILLIAMS. « Electromagnetic Waves of 1.1 cm Wave-Length and the Absorption Spectrum of Ammonia ». *Phys. Rev.* 45 (4 1934), p. 234–237. DOI : [10.1103/PhysRev.45.234](https://doi.org/10.1103/PhysRev.45.234).
- [65] W. GORDY, R. L. COOK et al. *Microwave molecular spectra*. Wiley, 1984.
- [66] H. W. KROTO. *Molecular rotation spectra*. Dover, 1992.
- [67] P. R. BUNKER et P. JENSEN. *Fundamentals of molecular symmetry*. CRC Press, 2004.

- [68] C. H. TOWNES et A. L. SCHAWLOW. *Microwave spectroscopy*. Courier Corporation, 2013.
- [69] P. J. MOHR, B. N. TAYLOR et D. B. NEWELL. « CODATA recommended values of the fundamental physical constants : 2006 ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37.3 (2008), p. 1187–1284. DOI : 10.1063/1.2844785.
- [70] J.-R. AVILES-MORENO. « Flexibilité conformationnelle dans les amines, les sucres et leurs complexes hydratés étudiée par spectroscopie à impulsions microondes et calculs de chimie quantique ». Thèse de doct. Lille 1, 2006.
- [71] J. WATSON. « Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian ». *Mol. Phys.* 15.5 (1968), p. 479–490. DOI : 10.1080/00268976800101381.
- [72] H. PICKETT. « SPFIT/SPCAT package available at <http://spec.jpl.nasa.gov> ». *Google Scholar* ().
- [73] H. PICKETT. « The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions ». *J. Mol. Spectrosc.* 148.2 (1991), p. 371–377. DOI : 10.1016/0022-2852(91)90393-0.
- [74] H. S. P. MÜLLER. « SPFIT/SPCAT package » (). URL : <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/pickett>.
- [75] Z. KISIEL. *PROSPE-Programs for ROTational SPEctroscopy*. 2001. URL : <http://www.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>.
- [76] S. COOKE et P. OHRING. « Decoding pure rotational molecular spectra for asymmetric molecules ». *J. Spectrosc.* 1.1 (2013). cited By 4. DOI : 10.1155/2013/698392.
- [77] S. MELANDRI et al. « Water-ketones hydrogen bonding : The rotational spectrum of cyclobutanone-water ». *J. Chem. Phys.* 123.16 (2005). DOI : 10.1063/1.2078767.
- [78] Z. KISIEL. « Least-squares mass-dependence molecular structures for selected weakly bound intermolecular clusters ». *J. Mol. Spectrosc.* 218.1 (2003), p. 58–67. DOI : 10.1016/S0022-2852(02)00036-X.
- [79] F. DE LUCIA et al. « Millimeter- and submillimeter-wavelength spectrum and molecular constants of T₂O ». *Phys. Rev. A* 8.6 (1973), p. 2785–2791. DOI : 10.1103/PhysRevA.8.2785.
- [80] J. KRAITCHMAN. « Determination of Molecular Structure from Microwave Spectroscopic Data ». *Am. J. Phys.* 21.1 (1953), p. 17–24. DOI : 10.1119/1.1933338.
- [81] C. COSTAIN. « Further comments on the accuracy of rs substitution structures ». *Trans. Am. Crystallogr. Assoc* 2 (1966), p. 157–164.

- [82] G. JEFFREY. *An Introduction to Hydrogen Bonding*.
- [83] L. PAULING et C. UNIVERSITY. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals : An Introduction to Modern Structural Chemistry*. G - Reference, Information and Interdisciplinary Subjects Series. Cornell University Press, 1960. ISBN : 9780801403330.
- [84] E. ARUNAN. « Rg—HF complexes are Debye Molecules ». *van der Waals Molecules* 15.7 (2010), p. 667–674.
- [85] G. DESIRAJU et T. STEINER. *The Weak Hydrogen Bond : In Structural Chemistry and Biology*.
- [86] C. PIGAULT. « Forces Intermoléculaires. » (2009). URL : http://unt-ori2.crihan.fr/unspf/2009_Strasbourg_Pigault_ForcesIntermoleculaires/co/01_Module_Forces_intermoleculaires_web.html.
- [87] T. G. S. « Reliable Electronic Structure Computations for Weak Noncovalent Interactions in Clusters ». In : *Reviews in Computational Chemistry*. Wiley-Blackwell, 2009. Chap. 2, p. 39–90. DOI : 10.1002/9780470399545.ch2.
- [88] P. W. ATKINS et al. *Chimie générale*. InterÉditions, 1992.
- [89] C. VAN OSS, D. ABSOLOM et A. NEUMANN. « Applications of net repulsive van der Waals forces between different particles, macromolecules, or biological cells in liquids ». *Colloids Surf. A* 1.1 (1980), p. 45–56. DOI : 10.1016/0166-6622(80)80037-0.
- [90] W. J. HEHRE. *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations*. T. 2. Wavefunction Irvine, CA, 2003.
- [91] P. JENSEN et P. R. BUNKER. *Computational molecular spectroscopy*. Wiley, 2000.
- [92] T. HELGAKER, P. JORGENSEN et J. OLSEN. *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons, 2014.
- [93] E. SCHRÖDINGER. « E. Schrödinger, Ann. Phys. 79, 361 (1926). » *Ann. Phys.* 79 (1926), p. 361.
- [94] M. BORN. « Born, M., and R. Oppenheimer, 1927, Ann. Phys.(Leipzig) 84, 457 ». *Ann. Phys.(Leipzig)* 84 (1927), p. 457.
- [95] D. R. HARTREE. « The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods ». In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. T. 24. 1. Cambridge University Press. 1928, p. 89–110.

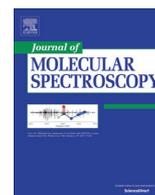
- [96] D. R. HARTREE. « The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion ». In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. T. 24. 1. Cambridge University Press. 1928, p. 111–132.
- [97] J. C. SLATER. « Note on Hartree's method ». *Phys. Rev.* 35.2 (1930), p. 210.
- [98] V. FOCK. « Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems ». *Zeitschrift für Physik* 61.1-2 (1930), p. 126–148.
- [99] C. Roothaan. « New developments in molecular orbital theory ». *Rev. Mod. Phys.* 23.2 (1951), p. 69–89. DOI : 10.1103/RevModPhys.23.69.
- [100] E. SCHRÖDINGER. « Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinem ». *Ann. Phys. (Berl.)* 384.8 (1926), p. 734–756.
- [101] C. MØLLER et M. S. PLESSET. « Note on an approximation treatment for many-electron systems ». *Phys. Rev.* 46.7 (1934), p. 618.
- [102] A. SZABO et N. S. OSTLUND. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. McGraw-Hill, 1989.
- [103] R. G. PARR et W. YANG. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Sous la dir. de R. BRESLOW et al. Oxford University Press, 1989. ISBN : 0-19-504279-4.
- [104] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». *Phys. Rev.* 136 (3B nov. 1964), B864–B871. DOI : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [105] W. KOHN et L. SHAM. « Self-consistent equations including exchange and correlation effects ». *Phys. Rev. A* 140 (1965), A1133–A1138. DOI : 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [106] P. DIRAC. « Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom ». *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 26.3 (1930), p. 376–385. DOI : 10.1017/S0305004100016108.
- [107] S. H. VOSKO, L. WILK et M. NUSAIR. « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis ». *Can. J. Phys.* 58.8 (1980), p. 1200–1211. DOI : 10.1139/p80-159.
- [108] J. P. PERDEW et Y. WANG. « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy ». *Phys. Rev. B* 45 (23 1992), p. 13244–13249. DOI : 10.1103/PhysRevB.45.13244.
- [109] J. P. PERDEW et Y. WANG. « Erratum : Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)] ». *Phys. Rev. B* 98 (7 2018), p. 079904. DOI : 10.1103/PhysRevB.98.079904.

- [110] C. LEE, W. YANG et R. G. PARR. « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density ». *Phys. Rev. B* 37.2 (1988), p. 785.
- [111] J. P. PERDEW. « JP Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986). » *Phys. Rev. B* 33 (1986), p. 8800.
- [112] K. BURKE, J. P. PERDEW et Y. WANG. « Derivation of a Generalized Gradient Approximation : The PW91 Density Functional ». In : *Electronic Density Functional Theory : Recent Progress and New Directions*. Sous la dir. de J. F. DOBSON, G. VIGNALE et M. P. DAS. Boston, MA : Springer US, 1998, p. 81–111. ISBN : 978-1-4899-0316-7. DOI : 10.1007/978-1-4899-0316-7_7.
- [113] A. D. BECKE. « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior ». *Phys. Rev. A* 38.6 (1988), p. 3098.
- [114] A. BECKE. « AD Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993). » *J. Chem. Phys.* 98 (1993), p. 5648.
- [115] P. STEPHENS et al. « *Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields ». *J. Phys. Chem.* 98.45 (1994), p. 11623–11627. DOI : 10.1021/j100096a001.
- [116] W. KOCH et M. C. HOLTHAUSEN. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015.
- [117] S. GRIMME et al. « A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu ». *J. Chem. Phys.* 132.15 (2010). DOI : 10.1063/1.3382344.
- [118] S. GRIMME. « Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections ». *J. Comput. Chem.* 25.12 (2004), p. 1463–1473. DOI : 10.1002/jcc.20078.
- [119] S. GRIMME. « Density functional theory with London dispersion corrections ». *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 1.2 (2011), p. 211–228. DOI : 10.1002/wcms.30.
- [120] A. BECKE et E. JOHNSON. « A density-functional model of the dispersion interaction ». *J. Chem. Phys.* 123.15 (2005). DOI : 10.1063/1.2065267.
- [121] E. JOHNSON et A. BECKE. « A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions ». *J. Chem. Phys.* 123.2 (2005). DOI : 10.1063/1.1949201.
- [122] E. JOHNSON et A. BECKE. « A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions : Inclusion of higher-order corrections ». *J. Chem. Phys.* 124.17 (2006). DOI : 10.1063/1.2190220.

- [123] *Package Manual for DFT-D3 Ver. 3.2 Rev 0*. Accès le 25 août 2018. URL : <https://www.chemie.uni-bonn.de/pctc/mulliken-center/software/dft-d3/man.pdf>.
- [124] Y. ZHAO et D. G. TRUHLAR. « The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements : two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals ». *Theor. Chem. Acc.* 120.1 (2008), p. 215–241. DOI : 10.1007/s00214-007-0310-x.
- [125] J. SLATER. « Atomic shielding constants ». *Phys. Rev.* 36.1 (1930), p. 57–64. DOI : 10.1103/PhysRev.36.57.
- [126] E. CLEMENTI. « supplement to IBM J ». *Res. Develop* 9.2 (1965).
- [127] W. HEHRE, R. STEWART et J. POPLE. « Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals ». *J. Chem. Phys.* 51.6 (1969), p. 2657–2664. DOI : 10.1063/1.1672392.
- [128] A. BAUZÀ et al. « Is the use of diffuse functions essential for the properly description of noncovalent interactions involving anions ? » *J. Phys. Chem. A* 117.12 (2013), p. 2651–2655. DOI : 10.1021/jp312755z.
- [129] W. J. HEHRE, R. DITCHFIELD et J. A. POPLE. « Self—consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian—type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules ». *The J. Chem. Phys.* 56.5 (1972), p. 2257–2261.
- [130] R. KRISHNAN et al. « Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions ». *J. Chem. Phys.* 72.1 (1980), p. 650–654.
- [131] M. J. FRISCH, J. A. POPLE et J. S. BINKLEY. « Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets ». *J. Chem. Phys.* 80.7 (1984), p. 3265–3269.
- [132] T. DUNNING JR. « Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen ». *J. Chem. Phys.* 90.2 (1989), p. 1007–1023. DOI : 10.1063/1.456153.
- [133] F. WEIGEND et R. AHLRICHS. « Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn : Design and assessment of accuracy ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7.18 (2005), p. 3297–3305. DOI : 10.1039/b508541a.
- [134] *Moyens de calcul du laboratoire PHLAM*. Accès le 26 août 2018. URL : <https://wikis.univ-lille1.fr/phlam-pcmt/>.
- [135] M. J. FRISCH et al. *Gaussian 16 Revision A.03*. Gaussian Inc. Wallingford CT. 2016.

- [136] *Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations*. Accès le 26 août 2018. URL : <https://www.chemcraftprog.com>.
- [137] T. BALLE et W. FLYGARE. « Fabry-Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source ». *Rev. Sci. Instrum.* 52.1 (1981), p. 33–45. DOI : 10.1063/1.1136443.
- [138] H. DREIZLER. « Experiences with microwave fourier transform spectroscopy of molecular gases ». *Mol. Phys.* 59.1 (1986), p. 1–28. DOI : 10.1080/00268978600101881.
- [139] M. TUDORIE et al. « Magnetic hyperfine coupling of a methyl group undergoing internal rotation : A case study of methyl formate ». *J. Chem. Phys.* 134.7 (2011). DOI : 10.1063/1.3554419.
- [140] S. KASSI. « Développement d'un spectromètre micro-ondes à transformée de Fourier : applications spectroscopiques : des molécules stables aux complexes de Van der Waals ». Thèse de doct. Lille 1, 2000.
- [141] D. PETITPREZ. « spectroscopie à impulsions micro-ondes ». Habilitation à diriger des recherches. Université Lille 1, 2002.
- [142] C. COHEN-TANNOUJDI, F. LALOE et B. DIU. *Mécanique quantique*. Hermann éditeurs des sciences et des arts, 1996.
- [143] A. LEGON. « Pulsed-nozzle, Fourier-transform microwave spectroscopy of weakly bound dimers ». *Annu. Rev. Phys. Chem.* 34.1 (1983), p. 275–300. DOI : 10.1146/annurev.pc.34.100183.001423.
- [144] S. ZINN et al. « Structure determination of trans-cinnamaldehyde by broadband microwave spectroscopy ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17.24 (2015), p. 16080–16085. DOI : 10.1039/c5cp02582f.
- [145] Z. KISIEL. *PROSPE - Programs for ROtational SPEctroscopy*. <http://www.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>. Accessed : 2017-02-14.
- [146] Z. KISIEL. « Spectroscopy from Space ». In : sous la dir. de J. DEMAISON, K. SARKA et E. A. COHEN. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2001, p. 91–106.
- [147] J. KRAITCHMAN. « Determination of Molecular Structure from Microwave Spectroscopic Data ». *Am. J. Phys.* 21.1 (1953), p. 17–24. DOI : 10.1119/1.1933338.
- [148] C. BLOM, G. GRASSI et A. BAUDER. « Molecular Structure of s-cis- and s-trans-Acrolein Determined by Microwave Spectroscopy ». *J. Am. Chem. Soc.* 106.24 (1984), p. 7427–7431. DOI : 10.1021/ja00336a022.

- [149] F. LOVAS et C. LUGEZ. « The microwave spectrum and structure of CH₂O-H₂O ». *J. Mol. Spectrosc.* 179.2 (1996), p. 320–323. DOI : 10.1006/jmsp.1996.0210.
- [150] M. CHRAYTEH, P. DRÉAN et T. R. HUET. « Structure determination of myrtenal by microwave spectroscopy and quantum chemical calculations ». *J. Mol. Spectrosc.* 336 (2017), p. 22–28. DOI : 10.1016/j.jms.2017.04.005.
- [151] W. LI et al. « Structures and dynamics of acrolein-(H₂O)_n clusters revealed by MW spectroscopy and ab initio calculation ». In : *25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*. 2018.
- [152] V. ŠTEJFA et al. « Thermodynamic study of selected monoterpenes ». *J. Chem. Thermodyn.* 60 (2013), p. 117–125. DOI : 10.1016/j.jct.2013.01.009.



Structure determination of myrtenal by microwave spectroscopy and quantum chemical calculations



Mhamad Chrayteh, Pascal Dréan*, Thérèse R. Huet

University of Lille, CNRS, UMR 8523 – PhLAM – Physique des Lasers, Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 March 2017

In revised form 7 April 2017

Accepted 8 April 2017

Available online 9 April 2017

Keywords:

Myrtenal

Microwave spectroscopy

Molecular structure

ABSTRACT

The rotational spectrum of myrtenal has been investigated using a Fourier transform microwave spectrometer coupled to a supersonic expansion in the 2–20 GHz frequency range. Of the two possible conformers expected in the gas phase, only the *s-trans* conformer which was calculated 12 kJ mol⁻¹ lower in energy than the *s-cis* conformer was observed. The spectra of the ten ¹³C and ¹⁸O isotopic species of *s-trans*-myrtenal were observed in natural abundance. The ground state rotational constants are $A = 1666.269706(55)$ MHz, $B = 962.344291(40)$ MHz and $C = 836.903508(43)$ MHz. A partial r_s structure was calculated using Kraitchman's equations. A r_0 structure was also derived using additional data from a B3LYP/6-311++G(d,p) calculation. The structural parameters of the –C=C–C=O pattern of myrtenal ($r_0(\text{C}=\text{C}) = 1.341(16)$ Å, $r_0(\text{C}–\text{C}) = 1.479(98)$ Å, $r_0(\text{C}=\text{O}) = 1.220(13)$ Å, $\angle(\text{OCC}) = 124.4(13)^\circ$ and $\angle(\text{CCC}) = 119.3(11)^\circ$) are very close to those in *trans*-acrolein and in *trans-trans*-cinnamaldehyde.

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The total emissions of biogenic organic compounds in the troposphere are estimated to be 1100 Tg yr⁻¹ [1]. They are dominated by isoprene (535 Tg yr⁻¹) followed by α - and β -pinenes (respectively 66 Tg yr⁻¹ and 205 Tg yr⁻¹) and limonene (115 Tg yr⁻¹). In the troposphere, they are oxidized by the OH radical or by ozone O₃, in the presence of NO_x and H₂O, leading to a wide variety of terpenoids: ketones, aldehydes and carboxylic acids [2,3]. These compounds have a lower vapor pressure than the terpenes and may participate in the formation of secondary organic aerosols (SOA). The formation of SOA from the precursors α - and β -pinenes has been the subject of numerous studies [4–11].

The mechanisms of oxidation of terpenes in the atmosphere are complex and far from being completely elucidated. In particular, the products of oxidation are not all known or they are sometimes not taken into account in the models. This is the case of myrtenal (C₁₀H₁₄O-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxaldehyde, see Fig. 1) which is a bicyclic aldehyde of the monoterpene family. Myrtenal could be a first-oxidation product of α - or β -pinene in the atmosphere. Indeed Vereecken and Peeters [6] proposed a mechanism of formation of myrtenal from β -pinene, which consists in a first H-atom abstraction by the OH radical, followed by an O₂ addition, subsequent reaction with NO (and elimination of

NO₂) and a final reaction with O₂ (and elimination of HO₂). Very recently, Mutzel et al. investigated the role of the OH-oxidation of α -pinene in the formation of SOA [7]. They found that the contribution of myrtenal to α -pinene SOA formation could be as high as 23%, the SOA marker compounds formed by the oxidation of myrtenal being terebic acid, pinic acid and diaterpenylic acid acetate. Finally Amelynck et al. recently studied the reactions of H₃O⁺·(H₂O)_n ($n = 0, 1, 2$), NO⁺ and O₂⁺ with myrtenal along with citral and citronellal by the FA-SIFT technique [11].

Apart from being produced by the degradation of terpenes in the atmosphere, myrtenal is also a natural molecule which is found in many medicinal plants. The main source of myrtenal are *Aster tea* plants. Their leaf essential oils contains up to 26% of myrtenal [12]. Myrtenal may have various medicinal applications. For instance, it is a novel chemotherapeutic agent against hepatocellular carcinoma [13], or it can inhibit acetylcholinesterase which is a known Alzheimer target [14]. Thanks to its endocyclic unsaturation and to its chirality, myrtenal is a very useful precursor in chemistry to synthesize chiral ligands [15].

The structure of myrtenal is based on that of α -pinene with a formyl group in place of the methyl group. In myrtenal, the carbon-oxygen double bond of the aldehyde moiety is conjugated with the endocyclic C=C double bond of the bicyclic hydrocarbon structure. Two conformers (referred as *s-cis* and *s-trans*) are then expected, differing by the orientation of the carbonyl moiety with respect to the carbon-carbon single bond (see Fig. 2). Myrtenal is a chiral molecule with two asymmetric carbon atoms (atoms

* Corresponding author.

E-mail address: pascal.drean@univ-lille1.fr (P. Dréan).

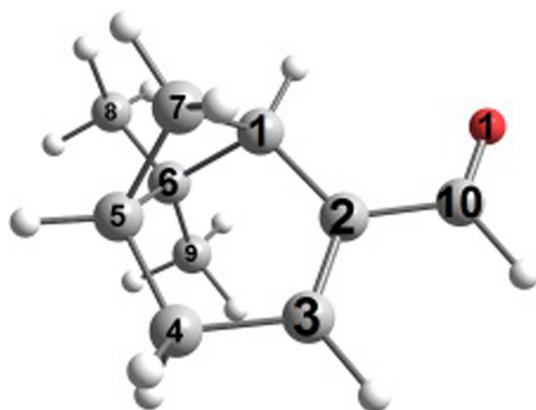


Fig. 1. Numbering scheme of the carbon (labeled 1–10) and oxygen (in red, labeled 1) atoms of myrtenal used in this work. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

number 1 and 5, see Fig. 1). The absolute configuration of (–)-myrtenal was recently established using vibrational circular dichroism [16]. Kaplan et al. studied the ^1H NMR spectrum of myrtenal in order to get insight into its structure [17].

Microwave spectroscopy of molecules cooled in a supersonic expansion is particularly well adapted to the study of heavy rotors like terpenes and terpenoids. Camphor [18], fenchone [19], citronellal [20], thymol and carvacrol [21], perillaldehyde [22], carvone and limonene [23], camphene [24] and the hydrates of camphor [25] were investigated by this technique. The rotational spectrum of myrtenal is still unknown. We first present in this article our study of the microwave spectrum of myrtenal and of its ten ^{13}C and ^{18}O isotopic species. The experimental data were then used to calculate a partial substitution structure r_s and an effective r_0 structure with the help of quantum chemical calculations.

2. Quantum chemical calculations

The quantum calculations described below were performed using the Gaussian 09 software [26] implemented in the High-

Performance Computing Linux cluster of the laboratory. The B3LYP [27] and M06-2X [28] density functionals as well as the MP2 [29] methods combined with Pople split-valence triple-zeta basis set augmented with diffuse and polarization functions (6-311++G(d,p) and 6-311++G(3df,2pd)) and the Dunning's correlation consistent basis set aug-cc-PVTZ were used in the frozen-core approximation.

Myrtenal is a molecule which presents two possible conformers differing by the orientation *s-cis* or *s-trans* of the aldehyde moiety with respect to the $\text{C}_2\text{—C}_{10}$ single bond. A relaxed scan was performed at the MP2/6-311++G(d,p) level in order to obtain the difference of energy between the two conformers of myrtenal and the barrier of rotation of the aldehyde moiety around the $\text{C}_{10}\text{—C}_2$ bond. The calculated potential energy curve is shown Fig. 2. The *s-trans* conformer lies higher in energy than the *s-cis* conformer by 12.2 kJ mol^{-1} (including the ZPE correction), with a barrier of isomerization of 26 kJ mol^{-1} . These values are in agreement with previous calculated values in *trans*-cinnamaldehyde [30] (difference of energy of 9 kJ mol^{-1} , barrier of isomerization of 33 kJ mol^{-1}). This huge difference of energy should prevent the *s-cis* conformer to be observed in the supersonic expansion. Indeed, at 363 K, which was the highest temperature of myrtenal used in this work, the abundance of the *s-cis* conformer of myrtenal is 1.6%. In the following, the conformation of myrtenal is not specified any more since only the *s-trans* conformer was observed. We have also calculated the barrier of internal rotation of the two methyl groups by performing a non-relaxed scan at the MP2/6-311++G(d,p) level, allowing the methyl groups to rotate around the $\text{C}_6\text{—C}_8$ and $\text{C}_6\text{—C}_9$ bonds with a step of 10° while all the parameters were fixed at the MP2/6-311++G(d,p) equilibrium structure. The internal barriers of rotation of the methyl groups were calculated to be 1077 cm^{-1} around the $\text{C}_6\text{—C}_8$ bond and 1053 cm^{-1} around the $\text{C}_6\text{—C}_9$ bond. These high barriers of rotation should prevent torsional structure due to methyl internal rotation tunneling effect to be observed.

Geometry optimizations, calculations of the components of the dipole moment along the three axis of inertia and the quartic centrifugal distortion constants (in the harmonic approximation) of myrtenal were performed using the methods and basis listed

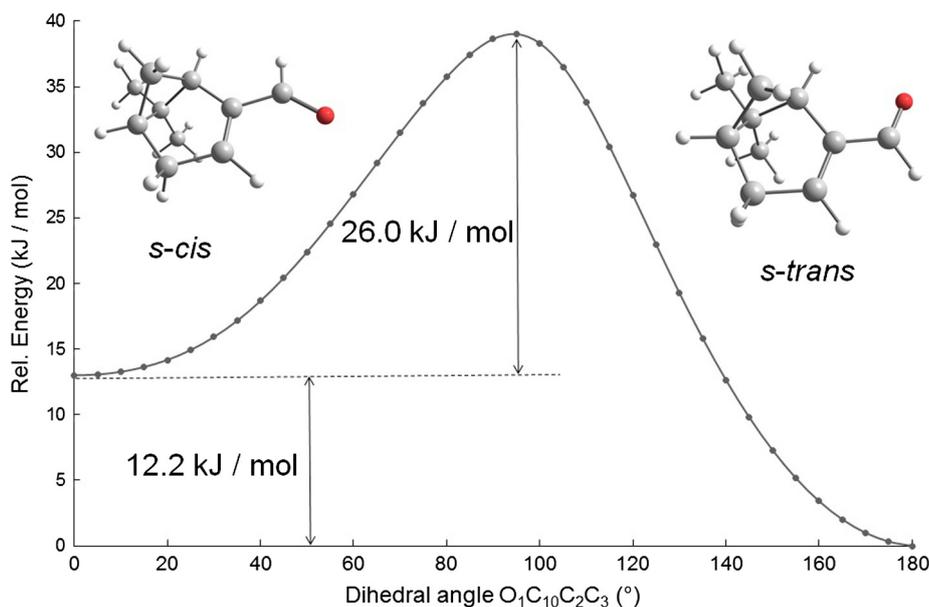


Fig. 2. Relaxed scan of the potential energy surface of myrtenal at the MP2/6-311++G(d,p) level of theory along the $\tau(\text{O}_1\text{C}_{10}\text{C}_2\text{C}_3)$ dihedral angle. Atoms labels are shown in Fig. 1.

Table 1
Experimental ground state and calculated equilibrium rotational and quartic centrifugal distortion constants of myrtenal.

Parameter	Exp. value ^a	B3LYP ^b	M06-2X ^b	MP2 ^b	MP2 ^c	MP2 ^d
A/MHz	1666.269706(55)	1662.83	1676.77	1668.42	1668.16	1681.34
B/MHz	962.344291(40)	953.50	964.67	963.39	971.33	970.06
C/MHz	836.903508(43)	830.32	839.79	836.99	844.44	843.66
Δ_J /kHz	0.064162(233)	0.0610	0.0647	0.0688	0.0685	0.0684
Δ_{JK} /kHz	-0.01468(120)	-0.0481	-0.0425	-0.0448	-0.0483	-0.0473
Δ_K /kHz	0.11038(230)	0.1549	0.1517	0.1512	0.1540	0.1551
δ_J /kHz	0.017594(145)	0.0168	0.0182	0.0197	0.0192	0.0192
δ_K /kHz	-0.0846(39)	-0.0960	-0.1129	-0.1150	-0.1093	-0.1112
$ \mu_a $ /D	-	2.78	2.58	2.47	2.53	2.56
$ \mu_b $ /D	-	2.71	2.63	2.39	2.43	2.44
$ \mu_c $ /D	-	0.59	0.59	0.53	0.53	0.52
N_{lines}	149	-	-	-	-	-
σ_{fit} /kHz	0.77	-	-	-	-	-

^a Numbers in parentheses are one standard deviation expressed in the units of the last digits. Basis sets.

^b 6-311++G(d,p).

^c 6-311++G(3df,2pd).

^d aug-cc-pVTZ.

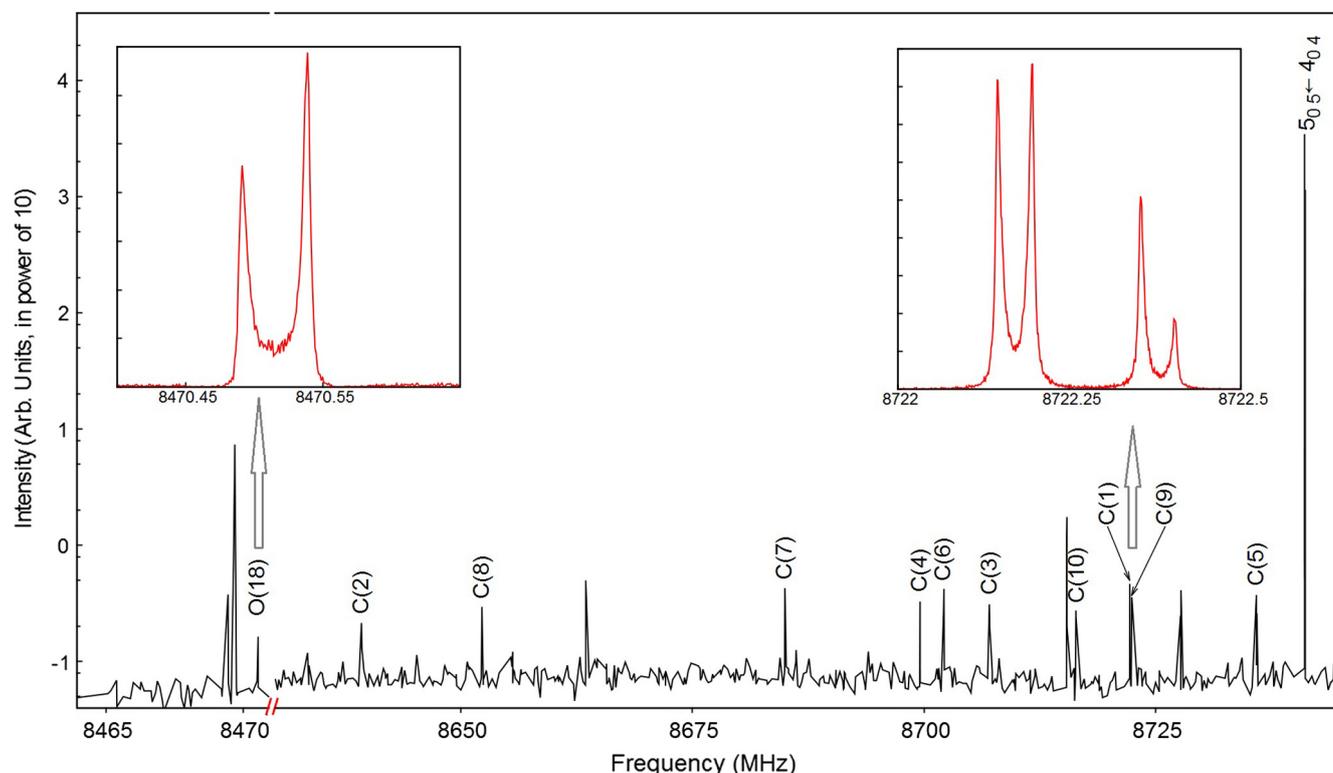


Fig. 3. Part of the spectrum of myrtenal from 8464 to 8471 MHz, and from 8645 to 8745 MHz, showing the $5_{05} \leftarrow 4_{04}$ line and the corresponding red-shifted lines of the isotopic species, recorded at low resolution. The two expanded panels represent the lines of the ^{18}O and of two ^{13}C isotopic species recorded at high resolution. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

above. The results of the quantum chemical calculations are presented in Table 1 (and in Table S13 of the Supplementary Material for *s-cis* myrtenal). Myrtenal is an asymmetric prolate rotor with a Ray's asymmetry parameter value $\kappa = -0.7$. The components of the dipole moment of myrtenal along the *a* and *b* inertial axis are almost equal, respectively 2.5 D and 2.4 D, while the value of the *c*-component is much lower, close to 0.5 D. The rotational spectrum of myrtenal should then be composed of intense *a*- and *b*-type lines, with much weaker *c*-type lines.

3. Experimental details

Myrtenal ((1R)-(-)-Myrtenal, 98%) was purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. Rotational spectra

were recorded in Lille using two pulsed jet Fourier transform microwave spectrometers differing by the diameter of their mirrors. These spectrometers were already described in previous papers [31,32]. One of the spectrometer with a mirror of diameter 0.7 m was mainly used for measurements below 9 GHz, while the other one with a mirror of diameter 0.4 m could be used for measurements from 8 to 18 GHz. Myrtenal was placed in the chamber of an injector [33] and heated at 353 K. In order to get a better S/N ratio for the less intense lines, it was heated up to 363 K. Neon was used as the carrier gas at a backing pressure of 4 bar. The gas mixture was allowed to enter the cavity by means of a pulsed nozzle at a repetition rate of 1 Hz to create a supersonic jet with a rotational temperature of a few Kelvin. The molecules were polarized by 2 μs pulses of a tunable microwave radiation, the power of which was

Table 2
Spectroscopic parameters of the ten mono-substituted ^{13}C and the ^{18}O isotopic species of myrtenal.^a

	$^{13}\text{C}_1^b$	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_4$
A/MHz	1662.36870(215)	1665.61224(167)	1652.08153(158)	1645.55034(169)
B/MHz	961.660562(73)	960.128930(62)	961.089478(62)	961.173030(63)
C/MHz	836.507377(63)	835.062895(56)	832.853861(56)	830.985961(56)
N_{lines}	38	48	49	44
$\sigma_{\text{fit}}/\text{kHz}$	1.07	1.01	0.94	0.92
	$^{13}\text{C}_5$	$^{13}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_7$	$^{13}\text{C}_8$
A/MHz	1661.92540(145)	1664.20173(182)	1651.14524(189)	1651.40585(160)
B/MHz	957.821789(63)	959.607943(65)	956.593047(62)	953.531906(61)
C/MHz	832.819418(53)	834.465520(57)	836.057017(56)	826.628971(55)
$\sigma_{\text{fit}}/\text{kHz}$	45	39	52	43
N_{lines}	1.11	1.35	1.41	0.70
	$^{13}\text{C}_9$	$^{13}\text{C}_{10}$	^{18}O	
A/MHz	1647.05295(170)	1666.11450(174)	1652.99973(206)	
B/MHz	954.650359(62)	950.874880(63)	931.239629(113)	
C/MHz	834.693077(56)	828.252578(57)	810.205893(68)	
N_{lines}	46	42	23	
$\sigma_{\text{fit}}/\text{kHz}$	1.14	1.23	1.46	

^a The quartic centrifugal distortion constants were fixed to the values of the parent species (see Table 1).

^b Numbers in parentheses are one standard deviation expressed in the units of the last digits (for all constants of this table).

adjusted in order to maximize the polarization of the molecules ($\pi/2$ condition). The free induction decays were digitized at a sampling rate of 120 MHz using an acquisition device. For the less intense lines (in particular those of the isotopic species), up to 2000 free induction decays were averaged in order to improve the S/N ratio. Due to the coaxial arrangement of the supersonic jet and of the mirrors, each transition was split into two Doppler components. The frequencies were calculated as the average of the frequencies of the two Doppler components. Most of the lines of the ^{13}C and all the lines of the ^{18}O isotopic species were digitized over 32,768 points which led to a frequency grid of 3.7 kHz, while the lines of the parent species were digitized over 65,536–262,144 points (frequency grid of 1.84–0.46 kHz). The accuracy of the measurements ranges from 4 kHz at 32,768 points to 0.5 kHz at 262,144 points.

4. Experimental results and discussion

4.1. Rotational spectrum

We first searched for the strong ${}^{\text{type}}\Delta_{\Delta K_a, \Delta K_c} = {}^a R_{0,1}$ lines of *s-trans*-myrtenal by scanning from 8500 MHz to higher frequencies with a step of 250 kHz (a part of the spectrum is shown Fig. 3). Two very intense lines were found at 8626.7 and 8741.1 MHz. These two lines were readily assigned to the $5_{05} \leftarrow 4_{04}$ and to the $5_{15} \leftarrow 4_{14}$ transitions of myrtenal. We applied the offset (i.e. the difference between the predicted and measured frequencies) to the $5_{14} \leftarrow 4_{13}$ transition and we found the corresponding line at the expected frequency. The measured lines were used to generate new predictions which enabled other ${}^a R_{0,1}$ transitions to be measured (bootstrap method). Once the rotational constants and some quartic centrifugal distortion constants were known with enough precision, i.e. when ${}^a R_{0,1}$ lines could be predicted within 10 kHz, we started to search for *b*-type lines. Since these lines were also very intense, there were easily found. Finally, we also measured some *c*-type transitions, leading to a collection of 149 lines ($54 {}^a R_{0,1}$, $24 {}^b R_{-1,1}$, $1 {}^b R_{-1,3}$, $9 {}^b R_{1,-1}$, $17 {}^b R_{-1,-1}$, $23 {}^b Q_{1,-1}$, $16 {}^c R_{1,0}$, $4 {}^c R_{-1,2}$ and $1 {}^c Q_{1,0}$). The lines are listed in Table S1 of the Supplementary Material. They were adjusted to a Watson's rotational Hamiltonian including centrifugal distortion up to the quartic terms set up in the A reduction and I' representation using the Pickett's suite of programs (SPFIT, SPCAT) [34].

The three equilibrium rotational constants A_e , B_e and C_e calculated at the MP2/6-311++G(d,p) level are extremely close to the experimental ground state ones, with respective deviations (in %) of 0.13, 0.11 and 0.01. Due to the limited range of values of J , K_a and K_c accessible in the microwave region, centrifugal distortion constants carry important errors. The calculated values (in the harmonic approximation) are in agreement with the experimental constants, excepted for Δ_{JK} , although its sign and its order of magnitude are consistent.

The lines of the ten ^{13}C monosubstituted isotopic species of myrtenal could be perfectly seen in the first scan we made (see Fig. 3), red-shifted with respect to the corresponding lines of the parent species. In the fitting procedure, we determined the three rotational constants of each species with the values of the quartic centrifugal constants fixed to the values of the parent species. The sets of constants are gathered in Table 2. The assignment of the sets of rotational constants to the different atoms of carbon of myrtenal was made by comparison with the scaled constants calculated using the CORSCL program forming part of the PROSPE suite of softwares written by Kisiel [35,36] (the input and output of CORSCL are available in the Supplementary Material). Lines from the ^{18}O isotopic species were also found, but due to their weak intensity, only the $K_a = 0$ and $K_a = 1$ of the ${}^a R_{0,1}$ type of lines could be measured. The lines are listed in Tables S2–S12 of the Supplementary Material.

Table 3
Substitution coordinates (in Å) of the ten ^{13}C and the ^{18}O atoms of myrtenal along the *a*, *b* and *c* inertial axis.^a

Atom	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
C ₁	0.16 <i>i</i>	0.55819(269)	−0.63440(237)
C ₂	−1.10221(136)	−0.34722(433)	0.015(103)
C ₃	−0.71019(211)	−1.56071(96)	0.42833(351)
C ₄	0.74355(202)	−1.93847(77)	0.28898(520)
C ₅	1.52442(99)	−0.80301(187)	−0.39818(377)
C ₆	1.20202(125)	0.56989(264)	0.23607(636)
C ₇	0.70160(214)	−0.33591(447)	−1.63684(92)
C ₈	2.18435(69)	1.66051(90)	−0.20220(743)
C ₉	1.06589(141)	0.66232(227)	1.76803(85)
C ₁₀	−2.51536(60)	0.024(62)	0.16839(892)
O ₁	−2.95846(51)	1.14301(131)	−0.1459(103)

^a Numbers in parentheses are one standard deviation expressed in the units of the last digits.

Table 4
 r_s , r_0 and quantum chemical structural parameters of myrtenal. Bond lengths are given in Å, bond angles in degrees and dihedral angles in degrees.

Parameter ^a	r_s ^b	r_0 ^{b,c}	r_0 ^{b,d}	B3LYP ^e	MP2 ^e
$r(C_1C_2)$	–	1.502(16)	1.508(16)	1.512	1.504
$r(C_2C_3)$	–	1.341(16)	1.338(16)	1.346	1.356
$r(C_3C_4)$	1.508(3)	1.516(9)	1.514(9)	1.507	1.507
$r(C_4C_5)$	1.540(3)	1.547(11)	1.548(11)	1.541	1.536
$r(C_5C_6)$	1.546(4)	1.560(11)	1.563(11)	1.575	1.565
$r(C_5C_7)$	1.559(4)	1.553(12)	1.555(10)	1.556	1.553
$r(C_6C_8)$	1.532(4)	1.534(11)	1.535(12)	1.536	1.530
$r(C_6C_9)$	1.541(6)	1.531(19)	1.530(20)	1.529	1.523
$r(C_2C_{10})$	–	1.479(9)	1.480(9)	1.469	1.473
$r(O_1C_{10})$	–	1.220(13)	1.220(13)	1.214	1.222
$\angle(C_1C_2C_3)$	–	118.81(61)	118.74(63)	117.75	117.82
$\angle(C_2C_3C_4)$	–	118.49(38)	118.59(39)	119.36	119.15
$\angle(C_3C_4C_5)$	110.20(15)	110.09(36)	110.08(37)	110.33	110.04
$\angle(C_4C_5C_6)$	111.46(27)	110.73(71)	110.60(76)	111.18	111.09
$\angle(C_4C_5C_7)$	107.93(21)	108.12(61)	108.16(62)	108.50	108.68
$\angle(C_1C_7C_5)^{\S}$	–	85.79(48)	85.77(49)	86.21	86.25
$\angle(C_2C_1C_7)^{\S}$	–	105.43(79)	105.41(79)	106.32	106.20
$\angle(C_5C_6C_8)$	112.40(31)	111.77(98)	111.67(68)	112.73	111.83
$\angle(C_5C_6C_9)$	118.65(31)	119.2(10)	119.3(10)	119.21	118.904
$\angle(C_3C_2C_{10})$	–	119.3(11)	119.6(11)	120.19	120.06
$\angle(O_1C_{10}C_2)$	–	124.4(13)	124.5(13)	125.01	124.41
$\tau(C_1C_2C_3C_4)$	–	1.86 ^f	2.26 ^f	1.86	2.26
$\tau(C_2C_3C_4C_5)$	–	–2.6(10)	–2.9(10)	–2.13	–2.43
$\tau(C_3C_4C_5C_6)$	47.73(41)	48.9(12)	49.0(12)	48.75	48.76
$\tau(C_3C_4C_5C_7)$	–46.32(38)	–45.7(11)	–45.6(11)	–45.79	–45.79
$\tau(C_4C_5C_6C_8)$	167.01(37)	167.1(11)	167.1(11)	167.78	167.21
$\tau(C_4C_5C_6C_9)$	40.64(26)	39.95(67)	39.84(70)	40.17	39.47
$\tau(C_4C_3C_2C_{10})$	–	–177.3(19)	–177.4(19)	–178.47	–177.65
$\tau(C_3C_2C_{10}O_1)$	–	178.3(18)	178.7(18)	178.63	177.63
$\sigma_{fit}/\mu\text{Å}^2$	–	0.012	0.015	–	–

^a The atom labels are those shown in Fig. 4.

^b Numbers in parentheses are one standard deviation expressed in the units of the last digits. Parameters involving the H atoms taken from.

^c The B3LYP calculation.

^d The MP2 calculation.

^e 6-311++G(d,p) basis set.

^f Parameter fixed to the value of the corresponding DFT or *ab initio* calculation.

[§] Parameter not directly fitted, derived from the r_0 Cartesian coordinates.

We attempted to find lines of the *s-cis* conformer of myrtenal, but without success, which was expected according to quantum chemical calculations.

4.2. Structure

From the available experimental data on myrtenal, i.e. twelve sets of rotational constants (parent species, ten ^{13}C and one ^{18}O), it was possible to calculate a partial r_s structure and a r_0 structure with the help of quantum chemical calculations. The substitution coordinates of all heavy atoms can be calculated using Kraitchman's equations [37]. They rely only on the changes on moments of inertia *via* the rotational constants upon monoisotopic substitution. We used the KRA program [36] written by Kisiel to derive the coordinates, the signs of which were assigned by comparison with the *ab initio* or DFT structures. The errors on the coordinates were calculated according to Costain's suggestion [38], i.e. $\delta z = 0.0015/|z|$, keeping in mind that they can be underestimated, especially when the coordinates are close to 0. The results are shown in Table 3. Almost all the coordinates are determined with large confidence excepted for three coordinates. The uncertainties on the coordinates of C_{10} along the *b*-axis and of C_2 along the *c*-axis are higher than the coordinates themselves. The coordinates of C_1 along the *a*-axis was returned as an imaginary number by the calculation. Indeed, these three coordinates are close to 0 according to the quantum chemical calculations (respectively 0.044, 0.002 and 0.094 at the MP2/6-311++G(d,p) level), which explains that they could not be determined using Kraitchman's equations. All r_s structural parameters involving those three atoms of carbon should not

be considered. A partial r_s structure of the heavy atoms skeleton of myrtenal was calculated using the program EVAL [36] written by Kisiel. The structural parameters calculated using the coordinates of Table 3 are gathered in Table 4.

An effective structure r_0 could also be determined with the help of quantum chemical calculations. A total of 59 structural parameters were needed to define the molecule of myrtenal, while only 36 experimental moments of inertia were available. In order to reduce the number of parameters to be fitted, we fixed all the values of the bond lengths, bond angles and dihedral angles involving the H atoms to the values obtained by quantum chemical calculations, leaving 27 parameters to be determined. In order for the fit to converge, an additional constraint was found necessary. In particular, we fixed the value of the $\tau(C_1C_2C_3C_4)$ dihedral angle to its quantum chemical value. We performed several fits using the data from the B3LYP, M06-2X or MP2 calculations with the 6-311++G(d,p) basis set. It turned out that the lowest standard deviation of the fit was obtained using the B3LYP data, but the standard deviations using the M06-2X or MP2 data are very close. The output of the STRFIT program is given in the Supplementary Information. The parameters of the r_0 structure are gathered in Table 4, together with the B3LYP and MP2 geometries. The r_0 structure of myrtenal is depicted in Fig. 4, which shows the labels of the atoms. We attempted to calculate the mass-dependent structure $r_m^{(1)}$ [39] of myrtenal, but the constants c_a , c_b and c_c which described the rovibrational contributions could not be determined.

Most of the r_s , r_0 and calculated parameters are in agreement with each other within uncertainties except the $r(C_5C_6)$ and, to a lesser extent, the $r(C_6C_9)$ bond lengths. The $r_s(C_5C_6)$ and $r_s(C_6C_9)$

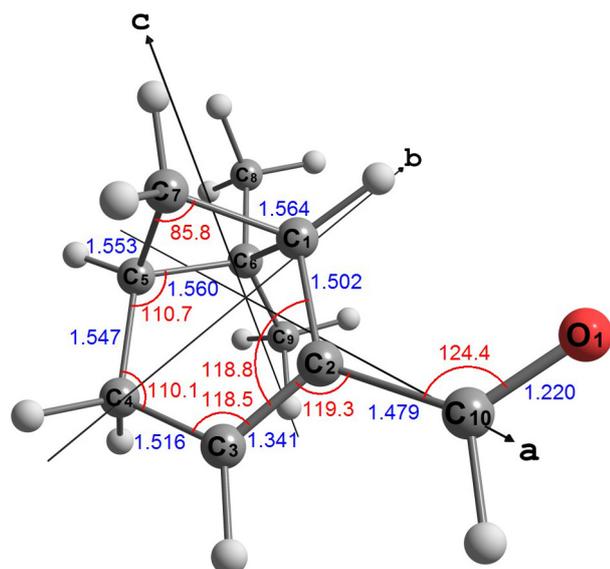


Fig. 4. Effective r_0 structure of myrtenal (with additional data from the B3LYP/6-311++G(d,p) calculation) showing the fitted bond lengths between the non-hydrogen atoms expressed in Angstroms (in blue), and some bond angles (in red) expressed in degrees. See Table 4 for a complete list of r_0 parameters with their uncertainties. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 5

Comparison of the structural parameters of the C=C–C=O pattern of myrtenal with the same pattern in *trans*-acrolein and *s-trans-trans* cinnamaldehyde.

Parameter ^a	r_0 myrtenal ^b	r_0 <i>trans</i> -acrolein ^c	r_m cinnamaldehyde ^d
$r(\text{O}=\text{C})/\text{\AA}$	1.220(13)	1.214(4)	
$r(\text{C}=\text{C})/\text{\AA}$	1.479(9)	1.468(4)	1.456(34)
$r(\text{C}=\text{C})/\text{\AA}$	1.341(16)	1.340(4)	1.341(65)
$\angle(\text{OCC})^\circ$	124.4(13)	124.0(6)	
$\angle(\text{CCC})^\circ$	119.3(11)	120.4(5)	121.3(59)

^a Numbers in parentheses are one standard deviation expressed in the units of the last digits.

^b This work.

^c Ref. [40].

^d Ref. [30].

bond lengths are respectively lower and higher than the corresponding r_0 and calculated bond lengths. The accuracy of the coordinates of the C_6 atom involved in both bond lengths could be overestimated, although they seem to be well determined.

The structural parameters of the –C=C–C=O pattern of myrtenal may be compared with those of *trans*-acrolein and *s-trans-trans* cinnamaldehyde (see Table 5). The $r(\text{C}=\text{O})$ and $r(\text{C}=\text{C})$ bond lengths of myrtenal are consistent with the corresponding values of acrolein and cinnamaldehyde. The (C–C) bond is clearly shorter than a typical C–C, which is due to the conjugation of the C=C and C=O double bonds. The $r(\text{C}_3\text{C}_4)$ and $r(\text{C}_1\text{C}_2)$ bonds are also slightly shorter than typical single C–C bonds. This may be due to steric constraints in the cycle.

Due to the two conjugated C=C and C=O double bonds, the atoms O_1 , C_{10} , C_1 , C_2 , C_3 and C_4 are expected to lie in the same plane. Indeed, the three dihedral angles $\tau(\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\tau(\text{C}_4\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{10})$ and $\tau(\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_{10}\text{O}_1)$ are close to $\pm 180^\circ$ or 0° . The $\tau(\text{C}_6\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_3)$ value indicates that the C_5 atom also lies in this plane. Comparison with other bicyclo[3.1.1]hept-2-ene structures would have been useful but data are not available.

5. Conclusion

The rotational spectrum of myrtenal has been observed in the microwave region. It was analyzed with the help of DFT and *ab initio* calculations. The rotational and quartic centrifugal distortion constants were obtained by fitting the data to a Watson's Hamiltonian in the A reduction and I' representation. Close agreements were found between calculated and experimental constants. The MP2/6-311++G(d,p) method provided rotational equilibrium constants extremely close to the effective ground state constants. This method should be recommended for the structural optimization of such large molecules since it gives reliable constants at a reasonable cost of calculation.

The spectra of all the monoisotopic substituted heavy atoms of myrtenal (^{10}C , ^{18}O) were observed in natural abundance. The twelve sets of rotational constants enabled us to calculate a partial r_s substitution structure and an effective r_0 structure using additional data. The structures of conjugated aldehydes being rather scarce, this work provides useful data for such molecules.

Acknowledgement

The present work was funded by the French ANR Labex CaPPA through the PIA under contract ANR-11-LABX-0005-01, by the Regional Council Hauts de France, by the European Funds for Regional Economic Development (FEDER), and by the French Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche. It is a contribution to the CPER research Project CLIMIBIO.

Appendix A. Supplementary material

Output of the CORSCL program (predicted rotational constants of the ^{13}C isotopic species); input and output of the STRFIT program (r_0 structure); lists of observed lines of *s-trans*-myrtenal and of its isotopic species; MP2/6-311++G(d,p) rotational constants and dipole moment of *s-cis*-myrtenal. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2017.04.005>.

References

- [1] A. Guenther, X. Jiang, C. Heald, T. Sakulyanontvittaya, T. Duhl, L. Emmons, X. Wang, *Geosci. Model Dev.* 5 (6) (2012) 1471–1492.
- [2] Y. Yokouchi, Y. Ambe, *Atmos. Environ.* 41 (SUPPL.) (2007) 192–197.
- [3] M. Jaoui, R.M. Kamens, *J. Atmos. Chem.* 44 (3) (2003) 259–297.
- [4] D. Aljawhary, R. Zhao, A. Lee, C. Wang, J. Abbatt, *J. Phys. Chem. A* 120 (9) (2016) 1395–1407.
- [5] U. Baltensperger, M. Kalberer, J. Dommen, D. Paulsen, M. Alfarra, H. Coe, R. Fisseha, A. Gascho, M. Gysel, S. Nyeki, M. Sax, M. Steinbacher, A. Prevot, S. Sjögren, E. Weingartner, R. Zenobi, *Faraday Discuss.* 130 (2005) 265–278.
- [6] L. Vereecken, J. Peeters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (11) (2012) 3802–3815.
- [7] A. Mutzel, M. Rodigast, Y. Iinuma, O. Böge, H. Herrmann, *Atmos. Environ.* 130 (2016) 136–144.
- [8] J. Peeters, L. Vereecken, G. Fantechi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (24) (2001) 5489–5504.
- [9] V. Librando, G. Tringali, *J. Environ. Manage.* 75 (3) (2005) 275–282.
- [10] D. Johnson, G. Marston, *Chem. Soc. Rev.* 37 (4) (2008) 699–716.
- [11] C. Amelynck, B. Mees, N. Schoon, P. Bultinck, *Int. J. Mass Spectrom.* 379 (2015) 52–59.
- [12] R. Lowe, M. Russell, I. Southwell, J. Day, *J. Essent. Oil Res.* 17 (6) (2005) 683–685.
- [13] L. Babu, S. Perumal, M. Balasubramanian, *Cell. Oncol.* 35 (4) (2012) 269–283.
- [14] D. Kaufmann, A. Dogra, M. Wink, *J. Pharm. Pharmacol.* 63 (10) (2011) 1368–1371.
- [15] M. Zielińska-Błajet, P. Rewucki, S. Walenczak, *Tetrahedron* 72 (27–28) (2016) 3851–3857.
- [16] E. Burgueño-Tapia, L. Zepeda, P. Joseph-Nathan, *Phytochemistry* 71 (10) (2010) 1158–1161.
- [17] F. Kaplan, C. Schulz, D. Weisleder, C. Klopfenstein, *J. Org. Chem.* 33 (5) (1968) 1728–1730.
- [18] Z. Kisiel, O. Desyatnyk, E. Białkowska-Jaworska, L. Pyszczółkowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (5) (2003) 820–826.
- [19] D. Loru, M.A. Bermúdez, M.E. Sanz, *J. Chem. Phys.* 145 (2016) 1627–1638.

- [20] S. Domingos, C. Pérez, C. Medcraft, P. Pinacho, M. Schnell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (25) (2016) 16682–16689.
- [21] D. Schmitz, V.A. Shubert, B.M. Giuliano, M. Schnell, *J. Chem. Phys.* 141 (3) (2014) 034304.
- [22] J.R. Avilés Moreno, F. Partal Ureña, J.J. López González, T.R. Huet, *Chem. Phys. Lett.* 473 (1–3) (2009) 17–20.
- [23] J.R. Avilés Moreno, T.R. Huet, J.J. López González, *Struct. Chem.* 24 (4) (2013) 1163–1170.
- [24] E. Neeman, P. Dréan, T.R. Huet, *J. Mol. Spectrosc.* 322 (2016) 50–54.
- [25] C. Pérez, A. Krin, A.L. Steber, J.C. López, Z. Kisiel, M. Schnell, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (1) (2016) 154–160.
- [26] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Farkas, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09 Revision d.01, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2009.
- [27] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [28] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120 (1) (2008) 215–241.
- [29] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618–622.
- [30] S. Zinn, T. Betz, C. Medcraft, M. Schnell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (24) (2015) 16080–16085.
- [31] S. Kassi, D. Petitprez, G. Włodarczak, *J. Mol. Struct.* 517–518 (2000) 375–386.
- [32] M. Tudorie, L.H. Coudert, T.R. Huet, D. Jegouso, G. Sedes, *J. Chem. Phys.* 134 (7) (2011) 074314.
- [33] S. Kassi, D. Petitprez, G. Włodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* 228 (2 SPEC. ISS.) (2004) 293–297.
- [34] H. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* 148 (2) (1991) 371–377.
- [35] Z. Kisiel, in: J. Demaison, K. Sarka, E.A. Cohen (Eds.), *Spectroscopy from Space*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001, pp. 91–106.
- [36] Z. Kisiel, PROSPE – Programs for ROTational SPEctroscopy. <<http://www.ifpan.edu.pl/kisiel/prospe.htm>> (accessed: 2017-02-14).
- [37] J. Kraitchman, *Am. J. Phys.* 21 (1) (1953) 17–24.
- [38] C.C. Costain, *Trans. Am. Cryst. Assoc.* 2 (1966) 157–164.
- [39] J.K. Watson, A. Roytburg, W. Ulrich, *J. Mol. Spectrosc.* 196 (1) (1999) 102–119.
- [40] C. Blom, G. Grassi, A. Bauder, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (24) (1984) 7427–7431.

Table des matières

Résumé	xiii
Remerciements	xv
Sommaire	xvii
Liste des tableaux	xxiii
Table des figures	xxxix
1 Introduction générale	1
1.1 Les aérosols	1
1.1.1 Origine des aérosols	1
1.1.2 Effets des aérosols dans l'atmosphère	3
1.2 Les composés organiques volatils	3
1.2.1 Définition	3
1.2.2 Sources de COV	4
1.2.3 Les COV majoritaires	4
1.2.4 Produits d'oxydation	5
1.3 Conclusion	10
2 Spectroscopie de rotation et structures moléculaires	13
2.1 La spectroscopie	13
2.2 La spectroscopie de rotation	14
2.3 Hamiltonien de rotation d'une molécule polyatomique	15
2.3.1 De la description classique à la mécanique quantique	15
2.3.2 Classification des molécules	17
2.3.3 L'approximation du rotateur rigide	18
2.3.4 Rotateur semi-rigide	21
2.3.5 Programmes d'ajustements - Suite de programmes SPFIT, SP- CAT	23
2.4 Structure du spectre	23

2.5	Méthodes de calcul de la structure moléculaire	25
2.5.1	La structure à l'équilibre r_e	26
2.5.2	La structure effective r_0	26
2.5.3	La structure de substitution r_s	27
2.6	Liaison hydrogène	29
2.6.1	Définition	29
2.6.2	Energie d'une liaison hydrogène	30
2.6.3	Longueur de liaison	30
2.6.4	Coopérativité	31
2.7	Interactions de Van Der Waals	32
2.8	Conclusion	34
3	Notions générales de chimie quantique et méthodes	35
3.1	Introduction	35
3.2	Calculs <i>ab initio</i>	36
3.2.1	Hamiltonien moléculaire	37
3.2.2	Approximation de Born-Oppenheimer	38
3.2.3	La méthode de Hartree-Fock	39
3.2.4	Equations de Roothaan	42
3.3	Méthode perturbative Møller-Plesset(MPn)	43
3.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	44
3.4.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	44
3.4.2	Méthode de Kohn et Sham	46
3.4.3	Prise en compte de la dispersion	49
3.5	Les bases atomiques	50
3.5.1	Description mathématique des orbitales atomiques	50
3.5.2	Les bases minimales	51
3.5.3	Les OA de polarisation	52
3.5.4	Les OA diffuses	52
3.5.5	Les bases de Pople	52
3.5.6	Les bases de Dunning	54
3.5.7	Les bases de Ahlrichs	55
3.6	Aspects pratiques	55
3.7	Conclusion	56
4	Spectromètre à impulsions micro-ondes (SIMO) et à transformée de Fourier	57
4.1	Principe physique	57
4.1.1	Principe général	57
4.1.2	Éléments théoriques sur la polarisation	58
4.1.3	La cavité Pérot-Fabry	60

4.2	Le jet supersonique	62
4.2.1	Description de l'injecteur	62
4.2.2	Ligne de formation des complexes hydratés	62
4.2.3	Intérêt du jet	63
4.3	Chaîne d'envoi de l'impulsion dans la cavité	65
4.4	Chaîne de réception et traitement du signal	66
4.5	Effet Doppler	67
4.6	Déroulement d'une séquence	68
4.7	Pilotage-Environnement Labview	69
4.8	Conclusion	71
5	Détermination de la structure du myrténal	73
5.1	Calculs de chimie quantique	73
5.2	Conditions expérimentales	75
5.3	Résultats expérimentaux	76
5.4	La structure du myrténal	80
5.5	Conclusion	83
	Méthodologie d'études des complexes hydratés	91
6	Hydrates du myrténal	95
6.1	Optimisation des structures des hydrates par calculs de chimie quantique	95
6.2	Conditions expérimentales et enregistrement du spectre	101
6.3	Analyse du spectre	101
6.3.1	Monohydrates du myrténal	104
6.3.2	Dihydrates du myrténal	108
6.3.3	Trihydrates du myrténal	115
6.4	Détermination expérimentale de la structure des hydrates	118
6.4.1	Structure du monohydrate 1w-I	120
6.4.2	Structure du monohydrate 1w-III	121
6.4.3	Structure du dihydrate 2w-I	123
6.4.4	Structure du dihydrate 2w-III	125
6.5	Conclusion	127
7	Hydrates du périllaldéhyde	131
7.1	Études antérieures	131
7.2	Optimisation des structures des hydrates par calculs de chimie quantique	133
7.3	Conditions expérimentales et enregistrement du spectre	138
7.4	Analyse du spectre	138
7.4.1	Monohydrates EQ1	138

7.4.2 Monohydrates EQ2	143
7.4.3 Dihydrates EQ1 et EQ2	147
7.4.4 Trihydrates EQ1 et EQ2	152
7.5 Conclusion	153
8 Hydrates de la verbénone	155
8.1 Optimisation des structures des hydrates par calculs de chimie quantique	155
8.2 Conditions expérimentales et enregistrement du spectre	159
8.3 Analyse des spectres	160
8.3.1 Monohydrates	160
8.3.2 Dihydrates	165
8.3.3 Trihydrates	170
8.4 Structures expérimentales des hydrates de la verbénone	177
8.4.1 Structures des monohydrates 1w-I et 1w-II	177
8.4.2 Structure du dihydrate 2w-I	180
8.4.3 Structure du dihydrate 2w-II	181
8.4.4 Structure du trihydrate 3w-I	186
8.5 Conclusion	189
9 Hydrates de la fenchone	191
9.1 Calculs de chimie quantique	191
9.2 Conditions expérimentales et enregistrement du spectre	197
9.3 Analyse du spectre fenchone-eau	197
9.3.1 Monohydrates	197
9.3.2 Dihydrates	199
9.3.3 Trihydrates	206
9.4 Détermination expérimentale de la structure des hydrates	218
9.4.1 Structure des monohydrates 1w-I et 1w-II	218
9.4.2 Structure du dihydrate 2w-I	221
9.4.3 Structure du dihydrate 2w-II	223
9.4.4 Structure des trihydrates	225
9.5 Conclusion - Comparaison avec les hydrates du camphre	233
Conclusion générale	235
Bibliographie	239
Table des matières	259

Caractérisation physico-chimique de composés organiques volatils biogéniques et de leurs hydrates

Résumé

Notre étude a porté sur les propriétés physico-chimiques de molécules d'intérêt atmosphérique en phase gazeuse, en particulier le processus de microsolvatation, qui pourrait permettre de mieux comprendre ce qui conduit à la formation d'aérosols organiques secondaires. Nous avons étudié le mécanisme d'hydratation de plusieurs produits d'oxydation des monoterpènes, dont font partie le myrténal et le périllaldéhyde, qui sont deux aldéhydes insaturés de structures proches, avec la verbénone et la fenchone, qui sont deux cétones. Les structures de nombreux édifices (jusqu'à 3 molécules d'eau liées aux molécules) ont été optimisées par calculs de chimie quantique aux niveaux MP2 / 6-311++G(d,p) et B3LYP-D3BJ / def2-TZVP. La cohésion des hydrates se fait grâce à des liaisons hydrogène et à des interactions de Van der Waals. Nous avons pu mettre en évidence l'existence de beaucoup d'entre eux par spectroscopie microonde en jet supersonique dans la gamme de fréquences 2 - 20 GHz et déterminer leur structure expérimentale. Pour le myrténal, nous avons enregistré et analysé le spectre de rotation pure, ainsi que ceux des isotopologues en abondance naturelle (^{13}C et ^{18}O). Avec l'appui des calculs de chimie quantique, nous avons déterminé sa structure moléculaire en phase gazeuse. Concernant les hydrates du myrténal, nous avons analysé le spectre de 2 mono-, 2 di- et un trihydrate, alors que pour le périllaldéhyde 4 mono- et 2 dihydrates sont caractérisés. Avec les cétones, nous avons analysé le spectre de 2 mono-, 2 di- et 1 trihydrate de la verbénone, alors que pour la microhydratation de la fenchone, nous avons caractérisé 2 mono-, 2 di- et 3 trihydrates. Afin de confirmer la structure des complexes, nous avons utilisé de l'eau enrichie en oxygène 18, ce qui nous a permis grâce aux constantes de rotation des isotopomères de calculer la structure des hydrates détectés en déterminant la position des atomes d'oxygène par le calcul de leurs coordonnées de substitution, ainsi qu'une structure effective limitée à l'arrangement des molécules d'eau autour du substrat.

Mots clés : spectroscopie, microondes, jet supersonique, hydrates, monoterpènes, liaison hydrogène, chimie quantique, structure.

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

UMR8523 CNRS - Université de Lille – Bât. P5 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex
– France

Physicochemical characterisation of biogenic volatil organic compounds and of their hydrates.

Abstract

Our study deals with the physicochemical properties of molecules of atmospheric interest in the gas phase, in particular the microsolvation process, which could be useful to better understand what leads to the formation of secondary organic aerosols. We studied the mechanism of hydration of several oxidation products of monoterpenes, which include myrtenal and perillaldehyde, which are two unsaturated aldehydes of close structures, along with verbenone and fenchone, which are two ketones. The structures of many conformers (up to 3 molecules of water bound to molecules) have been optimized by quantum chemistry calculations at the MP2 / 6-311++G(d,p) and B3LYP-D3BJ / def2-TZVP levels of theory. The hydrates cohesion is thanks to hydrogen bonds and Van der Waals interactions. We were able to evidence of the existence of many of them by supersonic jet microwave spectroscopy in the range of frequencies 2 - 20 GHz and determine their experimental structure. For myrtenal, we recorded and analyzed the pure rotation spectra, as well as those of isotopologs in natural abundance (^{13}C and ^{18}O). With the support of quantum chemistry calculations, we have determined its molecular structure in the gas phase. Regarding the hydrates of myrtenal, we analyzed the spectra of 2 mono-, 2 di- and a trihydrate, while for perillaldehyde 4 mono- and 2 dihydrates are characterized. With ketones, we analyzed the spectra of 2 mono-, 2 di- and 1 trihydrate of verbenone, while for the microhydration of fenchone, we characterized 2 mono-, 2-di- and 3-trihydrates. In order to confirm the structure of the complexes, we used water enriched with oxygen 18, which allowed us through the constants of rotation of the isotopomers to calculate the structure of the detected hydrates by determining the position of the oxygen atoms by calculating their substitution coordinates, as well an effective structure limited to the arrangement of water molecules around the substrate.

Keywords: spectroscopy, microwaves, supersonic jets, hydrates, monoterpenes, hydrogen bonding, quantum chemistry, structure.
