

50376
1994
349

50376
1994
349

N° d'ordre: 1417

THESE



présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Spécialité : SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITES

par

Aziz ABOULMOUHAJIR

STABILITE CONFORMATIONNELLE ET ANALYSE VIBRATIONNELLE D'UNE SERIE D'OCTANES RAMIFIES EN PHASE LIQUIDE

Soutenu le 15 décembre 1994 devant la Commission d'Examen :

MM	G. TURRELL (Professeur, USTL Flandres Artois)	Président
	P. BOPP (Professeur, Université de Bordeaux I)	Rapporteur
	B. VAN DER VEKEN (Professeur, Université d' Anvers)	Rapporteur
	G. VERGOTEN (Professeur, USTL Flandres Artois)	Examineur
	P. DHAMELINCOURT (Professeur, USTL Flandres Artois)	Examineur
	F. SOKOLIC (Maître de Conférences, USTL Flandres Artois)	Examineur

INTRODUCTION	p. 1
Chapitre I. LES VIBRATIONS DES ALCANES RAMIFIES.	p. 3
I. INTRODUCTION	p. 3
II. ELONGATIONS CH	p. 4
II.1 LES GROUPEMENTS CH ₃	p. 4
II.2 LES GROUPEMENTS CH ₂	p. 4
II.3 LES GROUPEMENTS CH	p. 5
II.4 INTENSITES DES ELONGATIONS CH	p. 5
III. LES DEFORMATIONS C-CH₃, CH₂ ET C-CH	p. 6
IV. BALANCEMENT, TORSION ET ROTATION DE CH₂	p. 7
V. ROTATIONS DU METHYLE	p. 8
VI. VIBRATIONS DU SQUELETTE	p. 8
VII. CONCLUSION	p. 9
Chapitre II. DETERMINATION DES CONFORMATIONS STABLES	p. 23
I. INTRODUCTION	p. 23
II. METHODES DE CALCUL	p. 24
II.1 INTRODUCTION	p. 24
II.2 METHODES DE CALCUL "AB INITIO "	p. 25

<u>II.2.a Introduction</u>	p. 25
<u>II.2.b Notions principales</u>	p. 26
II.2.b.α Equation de Schrödinger	p. 26
II.2.b.β Approximation de Born-Oppenheimer	p. 26
II.2.b.γ Approximation de Hartree-Fock [3,4]	p. 26
II.2.b.δ Approximation L.C.A.O	p. 27
II.2.b.ε Approximation de troncature	p. 27
<u>II.2.c Méthode</u>	p. 27
<u>II.2.d Limitation des méthodes "ab initio"</u>	p. 28
II.3 METHODES SEMI-EMPIRIQUES	p. 28
<u>II.3.a Approximations</u>	p. 28
<u>II.3.b Méthodes</u>	p. 29
II.3.b.α Les méthodes de type NDDO	p. 29
II.3.b.β Les méthodes de type CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) et INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)	p. 29
<u>II.3.c Conclusion</u>	p. 30
II.4 METHODES EMPIRIQUES	p. 30
<u>II.4.a Introduction</u>	p. 30
<u>II.4.b Mécanique moléculaire</u>	p. 31
II.4.b.α Introduction	p. 31
II.4.b.β Champ de forces de mécanique moléculaire	p. 31
II.4.b.γ Minimisation d'énergie	p. 35
II.4.b.δ Algorithmes de minimisation	p. 36
II.4.b.ε Application de la mécanique moléculaire aux hydrocarbures	p. 36
II.4.b.ζ Limitation	p. 37
<u>II.4.c Dynamique moléculaire</u>	p. 37
II.4.c.α Principe	p. 37
II.4.c.β Suivi d'une simulation	p. 38
II.4.c.γ Limitation de la méthode	p. 39
II.5 CONCLUSION	p. 39
III RESULTAT ET DISCUSSION	p. 39
III.1 PROCEDURE	p. 39
III.2 DETERMINATION DES CONFORMATIONS STABLES	p. 41
<u>III.2.a Le 2,2,3-triméthyle pentane</u>	p. 41
III.2.a.α Rotation du groupement tertio-butyle	p. 41
III.2.a.β Rotation du groupement méthyle C ₅	p. 43

III.2.a.γ Conclusion	p. 45
<u>III.2.b Le 2,2,4-triméthyle pentane ou l'iso-octane</u>	p. 45
III.2.b.α Rotation du groupement tertiobutyle	p. 45
III.2.b.β Rotation du groupement isopropyle	p. 47
III.2.b.γ Conclusion	p. 48
<u>III.3.c. Le 2,3,3-triméthyle pentane</u>	p. 48
III.2.c.α Rotation du groupement isopropyle 1-2-6	p. 49
III.2.c.β Rotation du groupement méthyle C ₅	p. 50
III.2.c.γ Conclusion	p. 52
<u>III.2.d Le 2,3,4-triméthyle pentane</u>	p. 53
III.2.d.α Rotation du groupement isopropyle 1-2-6	p. 53
III.2.d.β Rotation du groupement isopropyle 5-4-8	p. 54
III.2.d.γ Conclusion	p. 56
<u>III.2.e Le 2,2-diméthyle hexane</u>	p. 56
III.2.e.α Rotation du groupement tertiobutyle	p. 57
III.2.e.β Rotation du groupement méthyle C ₆	p. 57
III.2.e.γ Conclusion	p. 58
<u>III.2.f Le 2,5-diméthyle hexane</u>	p. 58
III.2.f.α Rotation du groupement isopropyle 1-2-7	p. 59
III.2.f.β Rotation du groupement isopropyle 6-5-8	p. 60
III.2.f.γ Conclusion	p. 61
III.3 DETERMINATION DES VALEURS DES ANGLES DE VALENCE CCC ET LONGUEUR DE LIAISON CC	p. 61
<u>III.3.a Introduction</u>	p. 61
<u>III.3.b Valeurs des angles de valence CCC et longueurs de liaison CC</u>	p. 62
III.3.b.α Le 2,2,3-triméthyle pentane	p. 62
III.3.b.β Le 2,2,4-triméthyle pentane	p. 62
III.3.b.γ Le 2,3,3-triméthyle pentane	p. 62
III.3.b.δ Le 2,3,4-triméthyle pentane	p. 63
III.3.b.ε Le 2,2-diméthyle hexane	p. 63
III.3.b.ζ Le 2,5-diméthyle hexane	p. 63
IV CONCLUSION	p. 63

Chapitre III. DETERMINATION DU CHAMP DE FORCES MOLECULAIRES	p. 80
I. INTRODUCTION	p. 80
II.DETERMINATION THEORIQUE DES MODES NORMAUX DE VIBRATION	p. 80
II.1 SEPARATION DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES	p. 80
II.2 SYSTEMES DE COORDONNEES ET PROBLEME VIBRATIONNEL	p. 81
<u>II.2.a Base de coordonnées cartésiennes et cartésiennes pondérées</u>	p. 81
<u>II.2.b Base de coordonnées internes</u>	p. 84
<u>II.2.c Base de coordonnées normales</u>	p. 88
<u>II.2.d Base de coordonnées de symétrie</u>	p. 89
II.2.d.α coordonnées de symétrie locales	p. 90
II.2.d.β coordonnées de symétrie moléculaire	p. 91
<u>II.2.e Problème des redondances</u>	p. 92
<u>II.2.f Conclusion</u>	p. 92
II.3 RAFFINEMENT DES CONSTANTES DE FORCES.	p. 93
II.4 MODELES DE CHAMPS DE FORCES	p. 95
<u>II.4.a Champ de forces central (CFF)</u>	p. 95
<u>II.4.b Champ de forces de valence (VFF)</u>	p. 95
<u>II.4.c Champ de forces de valence généralisé (GVFF)</u>	p. 96
<u>II.4.d Champ de forces de valence généralisé simplifié (SGVFF)</u>	p. 96
<u>II.4.e Champ de forces d'Urey-Bradley (UBFF)</u>	p. 96
<u>II.4.f Champ de forces d'Urey-Bradley modifié (mUBFF)</u>	p. 97
<u>II.4.g Champ de forces de symétrie locale (LSFF)</u>	p. 97
II.5 CONCLUSION	p. 97
III. CONDITIONS DU CALCUL	p. 98
III.1 STRUCTURES UTILISEES	p. 98
III.2 COORDONNEES INTERNES	p. 100
III.3 COORDONNEES DE SYMETRIE	p. 100
<u>III.3.a Coordonnées de symétrie locale</u>	p. 101
<u>III.3.b Coordonnées de pseudosymétrie locales</u>	p. 106
<u>III.3.c Coordonnées de symétrie moléculaire</u>	p. 108
III.4 CHOIX DU MODELE DU CHAMP DE FORCES	p. 111

IV RESULTATS ET DISCUSSION p. 112

V CONCLUSION p. 116

**Chapitre IV ISOMERIE ROTATIONNELLE ET EFFET DE LA TEMPERATURE
SUR LES EQUILIBRES ENTRE CONFORMERES** p. 136

I INTRODUCTION p. 136

II ISOMERIE ROTATIONNELLE DANS LES ALCANES p. 137

**III DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ENTHALPIES DES
EQUILIBRES CONFORMATIONNELS EN PHASE LIQUIDE** p. 141

III.1 PRINCIPE DE LA METHODE p. 141

III.2 INTENSITE D'UNE BANDE DE DIFFUSION RAMAN p. 143

III.3 INTENSITE D'UNE BANDE D'ABSORPTION INFRA-ROUGE p. 145

III.4 RESULTATS ET DISCUSSION p. 148

III.4. a Résultats antérieurs p. 148

III.4. b Détermination des enthalpies conformationnelles, en phase liquide,
des octanes ramifiés étudiés et leur confrontation avec les résultats
de la mécanique moléculaire p. 150

III.4.b.α Le 2,2,3-triméthyle pentane p. 150

III.4.b.β Le 2,2-diméthyle hexane p. 153

III.4.b.γ Le 2,5-diméthyle hexane p. 156

III.4.b.δ Le 2,3,3-triméthyle pentane p. 157

III.4.b.ε Le 2,3,4-triméthyle pentane p. 157

III.4.b.ζ Le 2,2,4-triméthyle pentane p. 158

III.5 EFFET D'UN ECHAUFFEMENT AU DELA DE LA TEMPERATURE AMBIANTE
SUR L'EQUILIBRE CONFORMATIONNEL p. 158

IV. BARRIERES DE ROTATION p. 160

V. CONCLUSION p. 162

CONCLUSION

p.192

RESUME

p.194

INTRODUCTION

INTRODUCTION

De nombreuses études ont été réalisées sur les alcanes normaux en raison de leur simplicité structurale et de l'immense intérêt porté aux polymères de même structure. Ainsi, on trouve dans la littérature un répertoire très large des fréquences caractéristiques des groupements chimiques les constituants ainsi que de nombreux spectres de diffusion Raman et d'absorption infra-rouge [1,2,3].

Les travaux les plus importants, dans ce cadre, sont ceux de Snyder et coll. [4,5,6] qui ont développé, selon le formalisme de Wilson [7], un champ de force commun à tous ces composés. Ces travaux ont abouti à une attribution complète des fréquences de vibration pour une gamme très large d'alcanes normaux.

En revanche, peu d'études similaires [8,9] ont été réalisées sur les alcanes ramifiés; les travaux les plus significatifs ont porté sur les forces intermoléculaires mettant en jeu ces molécules en présence d'autres. Ceci leur confère un caractère indirect mettant en relief les interactions entre les alcanes ramifiés jouant le rôle de solvant et des petites molécules sondes en solution. Ainsi, on peut accéder à des informations sur les molécules de solvant à travers les mesures de variations survenant sur les spectres de rotation-vibration des molécules sondes comme DCl [10,11], N₂O et CO₂ [12,13].

Toutefois, les résultats ainsi obtenus demeurent incomplets et ne remplacent en aucun cas une étude vibrationnelle complète et systématique des alcanes ramifiés. C'est la raison pour laquelle, nous avons développé, au cours de notre recherche, cette étude pour une série d'octanes ramifiés, en phase liquide, comprenant le 2,2,3-triméthyle pentane, le 2,2,4-triméthyle pentane, le 2,3,3-triméthyle pentane, le 2,3,4-triméthyle pentane, le 2,2- diméthyle hexane et le 2,5- diméthyle hexane. L'analyse vibrationnelle, que nous avons réalisée, a été nécessaire pour l'attribution des fréquences de vibration que nous avons observées expérimentalement.

Cependant, une très grande incertitude demeurait quant aux structures de ces composés: point de départ de l'analyse vibrationnelle. Nous avons pallié cette lacune au moyen de calculs de mécanique moléculaire, lesquels nous ont permis de déterminer aussi bien les conformères les plus stables que ceux qui le sont moins pour tous ces composés.

Pour nous rendre compte, expérimentalement, de la flexibilité de ces molécules, et étudier, par la suite, leurs équilibres conformationnels, nous avons étudié l'effet de la température sur les intensités de certaines de leurs bandes de diffusion Raman et d'absorption infra-rouge.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules* (London: Chapman and Hall, 1975).
- 2- B. Wojtkowiack et M. Chabanel, *Spectrochimie moléculaire* (Paris: Technique et Documentation, 1977), Chap. V.
- 3- Sadtler Tables, Verlag Chemie GmbH., Weinheim / Bergstr., Raman / IR Atlas, 1. Lfg. 1974
- 4- R. G. Snyder, *J. Mol. Spectry.*, **4**, 411 (1960); **1**, 116 (1961).
- 5- R. G. Snyder and J. H. Schachtschneider, *Spectrochim. Acta.*, **19**, 85 (1963).
- 6- R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1744 (1965).
- 7- E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (New York: McGraw-Hill, 1955).
- 8- R. G. Snyder and J. H. Schachtschneider, *Spectrochim. Acta.*, **20**, 853 (1964).
- 9- A. T. Hagler, P. S. Stern, S. Lifson and S. Ariel, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4 (1979).
- 10- D. Richon, D. Patterson and G. Turrell, *Chem. Phys. Lett.*, **36**, 492 (1975).
- 11- D. Richon, D. Patterson and G. Turrell, *J. Chem. Phys.*, **16**, 61 (1976).
- 12- M. Aubin, *Canad. J. Spectry.*, **24**, 82 (1979).
- 13- M. Vincent-Geisse, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **268**, 1020 (1969).

CHAPITRE I

LES VIBRATIONS DES ALCANES RAMIFIES

GENERALITES

I INTRODUCTION

L'étude des bandes d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman caractéristiques des différents types d'hydrocarbures a abouti à de nombreuses corrélations entre les positions des bandes et la nature des groupements présents. Les élongations CH ainsi que les déformations HCH et HCC sont les plus spécifiques; cependant leur intérêt dans la caractérisation des molécules est très limité. Quant aux corrélations mettant en jeu les élongations CC; elles sont plus caractéristiques mais ne sont disponibles que pour certains types de structures ramifiées.

Les modes d'élongations CH ont surtout été utilisés pour différencier les chaînes saturées et insaturées. Ils peuvent l'être aussi pour obtenir une indication approximative de la proportion des groupements CH₃, CH₂ et CH présents dans les hydrocarbures. On peut également utiliser la déformation symétrique de CH₃ dans un travail de diagnostic pour identifier les différentes liaisons C-CH₃ et certains groupements ramifiés tels que le tertio-butyle ou l'isopropyle. La présence de ces derniers peut être vérifiée en se référant aux fréquences de vibration du squelette.

II ELONGATIONS CH

Les vibrations d'élongation CH apparaissent dans la région des 3000 cm^{-1} pour la majorité des composés organiques. Elles ont été identifiées dès 1905 par Coblentz [1]. L'étude de la nature de ces bandes et de la relation entre leurs positions et les différents types de structures est due à Fox et Martin [2,3]. Elle fut confirmée une vingtaine d'années plus tard par d'autres auteurs comme Snyder et Schachtsneider [4].

II.1 LES GROUPEMENTS CH_3

Fox et Martin [5] ont examiné un grand nombre d'hydrocarbures contenant le groupement méthyle et ont trouvé, dans tous les cas, deux bandes intenses à 2962 cm^{-1} et 2872 cm^{-1} correspondant aux modes d'élongation asymétrique et symétrique de ce groupement. Dans tous ces composés examinés, l'écart par rapport à ces valeurs n'excède pas 10 cm^{-1} . D'autre part, on note, dans quelque cas, la présence de deux fréquences intermédiaires. Snyder et Schachtsneider [4] ont montré que la fréquence plus haute se divise parfois en un doublet avec une séparation d'environ 10 cm^{-1} .

II.2 LES GROUPEMENTS CH_2

Le groupement méthylène donne naissance à deux bandes à 2926 cm^{-1} et 2853 cm^{-1} correspondant respectivement à l'élongation asymétrique et à l'élongation symétrique de ce groupement [3,5]. Bellamy [6] affirme que ces valeurs varient d'environ $\pm 10\text{ cm}^{-1}$.

II.3 LES GROUPEMENTS CH

Une bande située à 2900 cm^{-1} est observée pour les composés contenant un carbone tertiaire. Cette bande est généralement peu intense en infra-rouge par comparaison avec les bandes asymétriques de CH_3 et CH_2 , mais très intense en Raman.

II.4 INTENSITES DES ELONGATIONS CH

Rose [7], dans ses travaux sur les harmoniques des bandes fondamentales des élongations CH, a noté un degré de constance considérable dans l'intensité d'absorption de ces dernières. Ceci a été confirmé par Fox et Martin [5] dans leur travaux sur les bandes fondamentales. En mesurant les aires intégrées des bandes d'absorption, ils ont constaté que, dans les longues chaînes des composés normaux, les intensités des bandes caractéristiques des groupements CH_3 et CH_2 sont directement liées à la proportion de ces groupements. En effet, l'intensité des élongations des groupements CH_2 augmente avec la longueur de la chaîne, quant à celle propre aux élongations des groupements CH_3 , elle reste évidemment constante. Dans les chaînes ramifiées, l'accord semble être moins bon, mais si on tient compte de toutes les bandes d'absorption du groupement CH_3 dans l'évaluation des surfaces intégrées, il reste raisonnablement satisfaisant. Pour le 2,3-diméthyle butane, le 2,3,3-triméthyle butane et le 2,3,4-triméthyle pentane, les rapports des groupements méthyles sont de 4.42, 5 et 5.21 au lieu de 4, 5 et 5.

Francis [8] a réalisé une étude du même type: il a utilisé les intensités intégrées des bandes à 2900 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} et 1375 cm^{-1} pour déterminer leurs corrélations avec le nombre de groupements CH_3 , CH_2 et CH. Il a montré que les intensités d'absorption évaluées pour 12 chaînes aliphatiques complexes donnent une bonne indication dans la majorité des cas. Rericha et Horak [9] plus tard, ont employé une technique similaire pour connaître le degré de ramification des alcanes. Ils ont basé leurs observations sur les intensités d'absorption dans la région $3000\text{ cm}^{-1} - 2900\text{ cm}^{-1}$.

Nous avons vérifié toutes les corrélations de position, déjà citées, mettant en jeu les élongations CH dans le cas de la série, déjà mentionnée, d'octanes ramifiés. Cependant, nous avons constaté quelques irrégularités, qui restent mineures. Elles sont dues principalement au fait que les liaisons CH au sein du même groupement ou au sein de groupements du même type ont des environnements locaux différents. En effet, une liaison CH dont l'atome d'hydrogène est en position trans ou gauche par rapport à un autre atome d'hydrogène ou à un groupement CH₃ trouve sa fréquence d'élongation diminuée par rapport à la valeur attendue [6,10].

Il existe également des bandes à 2912 cm⁻¹ et entre 2800 cm⁻¹ et 2700 cm⁻¹. Elles correspondent aux harmoniques ou aux combinaisons des modes de déformation des groupements CH₃ et CH₂. Leurs intensités sont généralement faibles, mais elles peuvent être augmentées par l'interaction avec les élongations CH de même classe de symétrie [11].

III LES DEFORMATIONS C-CH₃, C-CH₂ ET C-CH

Dans la région 1475 cm⁻¹ - 1440 cm⁻¹, on observe des bandes dont on a établi qu'elles sont dues aux groupements CH₃ et CH₂ [12,13,14]. En général, elles forment une bande large résultant de la superposition des déformations asymétriques du méthyle et du cisaillement du méthylène. Les fréquences de ces vibrations sont quasiment identiques quelque soit le type d'alcane étudié. Quant à la déformation symétrique, elle apparaît vers 1375 cm⁻¹. La position de cette bande n'est que légèrement sensible à la nature des substituants de l'atome de carbone directement lié au groupement CH₃, sauf si ces substituants sont des méthyles. En effet, un couplage mécanique entre les groupements méthyles se produit dans une telle situation, ce qui a pour conséquence de dédoubler la bande dans cette région. En infra-rouge, les intensités résultant de ce couplage sont souvent une indication directe de la ramification de l'alcane étudié. En revanche, en Raman, l'intensité de la déformation symétrique est faible et ce phénomène ne

peut pas être observé. Lorsqu'un carbone est porteur de deux groupements CH_3 , on observe deux bandes d'absorption d'intensités voisines dans l'intervalle $1385 \text{ cm}^{-1} - 1350 \text{ cm}^{-1}$. Quand il s'agit d'un groupement tertio-butyle, les deux bandes apparaissent à 1395 cm^{-1} et 1365 cm^{-1} , l'intensité de la seconde étant le double de celle de la première. Ces corrélations ont été largement discutées par Sheppard et Simpson [15] et par McMurry et Thornton [16]. Une illustration simultanée de ce phénomène pour les deux types de groupements est présentée sur le spectre infra-rouge du 2,2,4-triméthylepentane (Fig. 8, p. 18). Il est à noter que tout autre groupement méthyle de la molécule étudiée se manifeste par son absorption spécifique dans cette région également.

Contrairement à la déformation symétrique du groupement CH_3 , la déformation CH d'un carbone tertiaire a une intensité trop faible en infra-rouge pour pouvoir être observée. Par contre, en Raman, elle donne naissance à une bande facilement identifiée dans la région $1350 \text{ cm}^{-1} - 1330 \text{ cm}^{-1}$.

IV BALANCEMENT, TORSION ET ROTATION DE CH_2

Ces vibrations sont connues aussi sous les dénominations de "wagging", "twisting" et "rocking". Aucune d'elles n'est une caractéristique indépendante du groupement CH_2 car toutes sont couplées à d'autres vibrations, c.à.d contribuent en même temps que celles-ci à un mode normal donné. Le couplage n'a pas lieu uniquement entre les vibrations d'un même méthylène, puisqu'on note également des interactions avec les vibrations des groupements adjacents.

Si la fréquence du mode auquel contribue le balancement varie de 1350 cm^{-1} à 1150 cm^{-1} , ceux correspondants à la torsion et à la rotation de CH_2 ont des fréquences situées dans la région $1350 \text{ cm}^{-1} - 720 \text{ cm}^{-1}$; les plus hautes fréquences sont principalement dues à la torsion, et les plus basses à la rotation. L'intérêt porté aux bandes correspondantes est limité. On peut

toutefois avoir une idée de la longueur de la chaîne normale, puisque la chaîne $(\text{CH}_2)_n$ avec $n > 4$ donne toujours une bande intense dans la région $760 \text{ cm}^{-1} - 720 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à la torsion en phase des groupements méthylène de celle-ci [17]. Par ailleurs, une grande avancée a été effectuée dans la compréhension du nombre et des positions de ces vibrations, ainsi que des vibrations avec lesquelles elles sont couplées et dans l'identification des véritables atomes concernés. Ceci grâce au travail développé par Snyder et Schachtsneider [18,19] qui ont fait une analyse vibrationnelle complète de la série d'alcane normaux. Nous avons accompli, dans le même but, une analyse vibrationnelle d'une série d'octanes ramifiés.

V ROTATIONS DU GROUPEMENT METHYLE

Comme les vibrations de balancement, de torsion et de rotation du méthylène, ces vibrations ne sont pas indépendantes. En effet, elles peuvent être couplées aussi bien à des vibrations du méthylène qu'à des élongations C-C. Elles ne sont donc pas caractéristiques d'un type de molécules donné. Sans pouvoir les situer avec précision, nous avons constaté que les fréquences des modes auxquels elles contribuent, peuvent varier de 1200 cm^{-1} à 900 cm^{-1} . Les intensités de leurs bandes sont faibles en infra-rouge, moyennes en Raman.

VI VIBRATIONS DU SQUELETTE.

Les vibrations du squelette sont en général très sensibles aux changements de l'environnement des groupements moléculaires formant ce squelette. Ce qui a pour conséquence de faire varier considérablement les valeurs des fréquences. Cependant, ces considérations ne s'appliquent pas complètement aux groupements ramifiés tels que le tertio-butyle $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ ou l'isopropyle $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$, dont chacun possède ses propres fréquences caractéristiques, lesquelles ne dépendent que légèrement de l'environnement

immédiat de ces groupements. Ceci peut compléter l'information donnée éventuellement par la déformation symétrique du groupement méthyle ($\delta_s \text{CH}_3$).

Pour le groupement isopropyle, on observe une bande d'intensité moyenne entre 1171 cm^{-1} et 1168 cm^{-1} . Lorsqu'une ramification apparaît sur le carbone directement lié à ce groupement, cette bande se déplace légèrement vers les hautes fréquences. Parfois, la même bande est accompagnée par une autre, d'intensité comparable, entre 1155 cm^{-1} et 1140 cm^{-1} . Quant au groupement tertiobutyle, il donne naissance à deux bandes d'intensité moyenne vers $1253 \text{ cm}^{-1} - 1235 \text{ cm}^{-1}$ et $1208 \text{ cm}^{-1} - 1171 \text{ cm}^{-1}$. La fréquence de la seconde se trouve légèrement diminuée quand le carbone directement lié à ce groupement est ramifié [16,20].

La fréquence la plus facilement identifiable demeure cependant l'élongation symétrique d'un motif en cinq carbones comme c'est le cas pour le tertiobutyle et l'isopropyle interne ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ou en quatre carbones pour l'isopropyle externe ou terminal. Pour le premier type de motif, on observe une bande très intense en Raman entre 750 cm^{-1} et 650 cm^{-1} ; quant au second, il donne naissance en Raman à une bande également intense entre 880 cm^{-1} et 750 cm^{-1} . Les travaux relatés dans la littérature mentionnent également les valeurs des fréquences de torsion. Les plus connues sont celles des méthyles qui se situent autour de 200 cm^{-1} et que nous avons observées sur les spectres infra-rouge et Raman. Elles sont caractérisées par leur faible intensité. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux établissant les valeurs des fréquences des modes de torsion des autres liaisons C-C du squelette. Or, l'analyse des modes normaux que nous avons réalisée a montré que ces vibrations sont situées dans les très basses fréquences (en dessous de 200 cm^{-1}). Il est donc difficile de les observer expérimentalement d'autant plus que leurs intensités sont très faibles.

VII CONCLUSION

Nous avons donc, explicité les différentes corrélations entre les spectres vibrationnels des alcanes et les groupements moléculaires les constituants, vérifié ces corrélations pour nos

octanes ramifiés. Cependant, ces corrélations sont loin d'être satisfaisantes en vue d'une attribution complète des bandes vibrationnelles de ces octanes.

En raison de la complexité des spectres d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman ¹ que nous avons enregistrés pour notre série d'octanes ramifiés (§ Fig. 1 - Fig. 12, p. 11 - p. 22), il nous apparaît que la seule voie pour réaliser une attribution complète consiste à déterminer leur champ de forces moléculaires.

¹ Les spectres Raman sont enregistrés en lumière polarisée. Ceci nous a été utile lors de l'analyse des modes normaux.

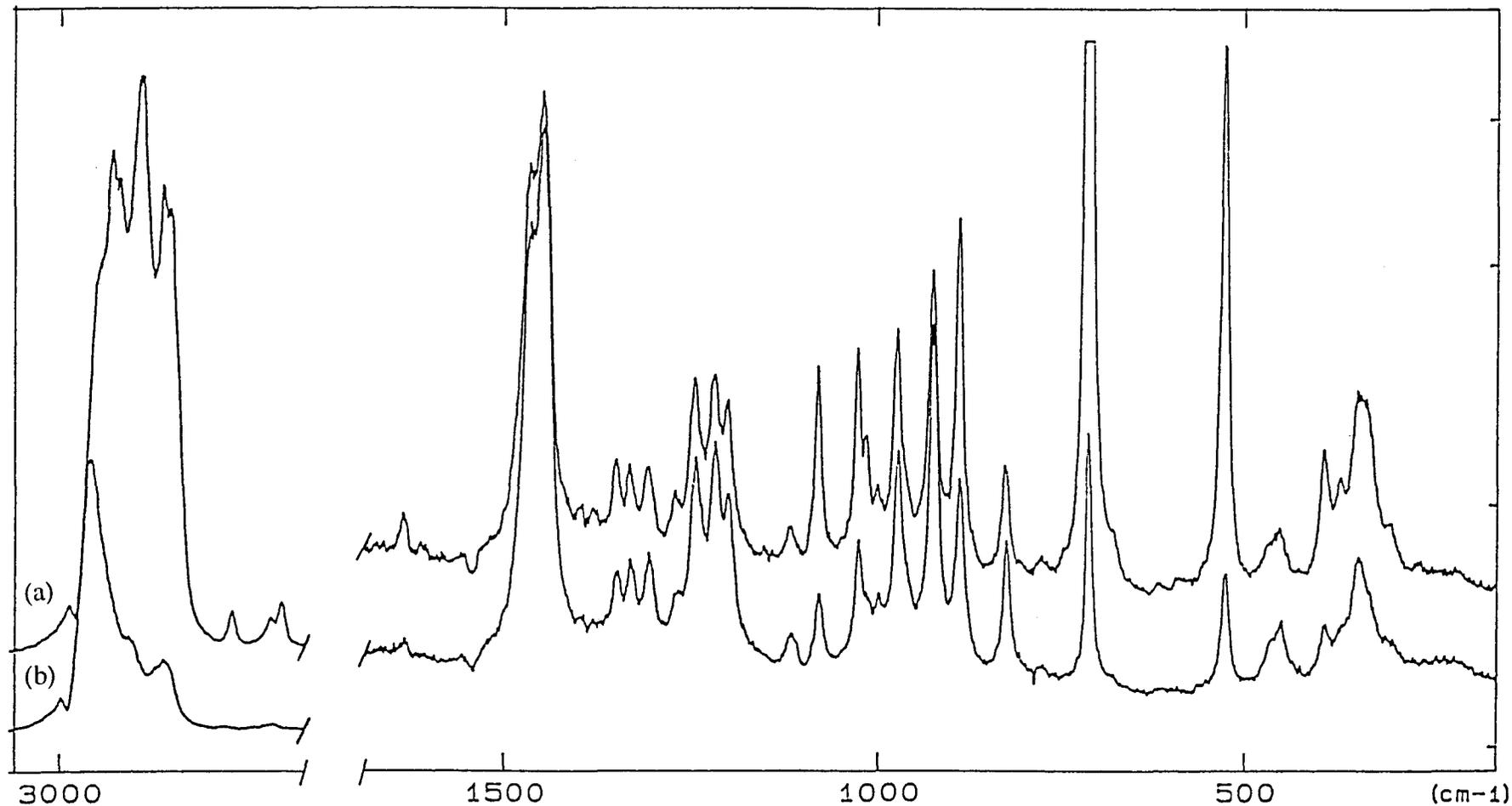


Figure 1: Spectres de diffusion Raman du 2,2,3-triméthyle pentane.

- (a) Le champ alternatif de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée sont parallèles.
- (b) Le champ alternatif de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée sont perpendiculaires.

² Les deux intervalles séparés de l'axe des fréquences des spectres Raman ont la même expansion. Il en est de même pour la région à 3000 cm^{-1} , en infra-rouge, qui a la même expansion que celle entre 1500 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} .

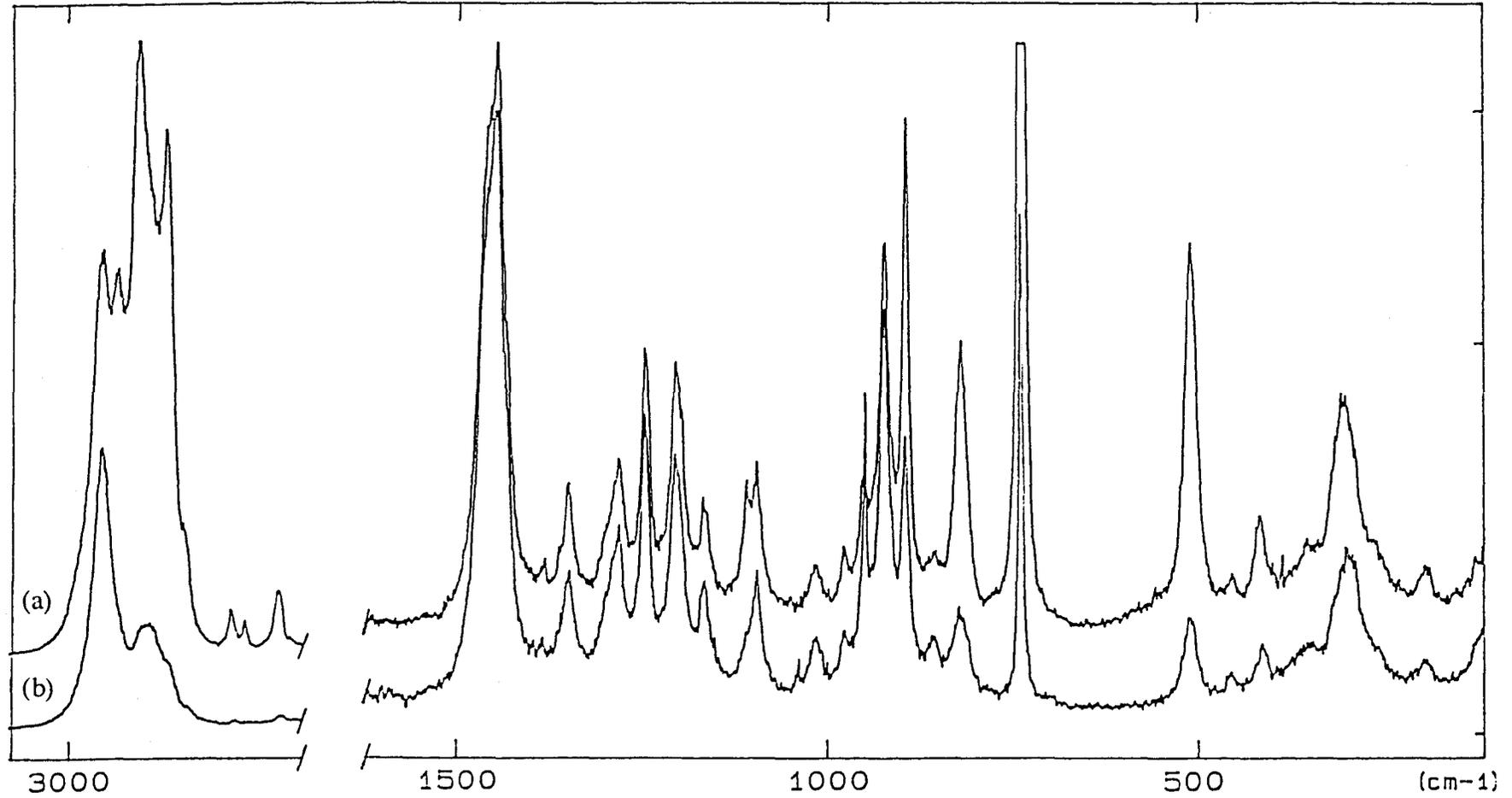


Figure2: Spectres de diffusion Raman du 2,2,4-triméthyle pentane.

(a) Le champ alternatif de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée sont parallèles.

(b) Le champ alternatif de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée sont perpendiculaires.

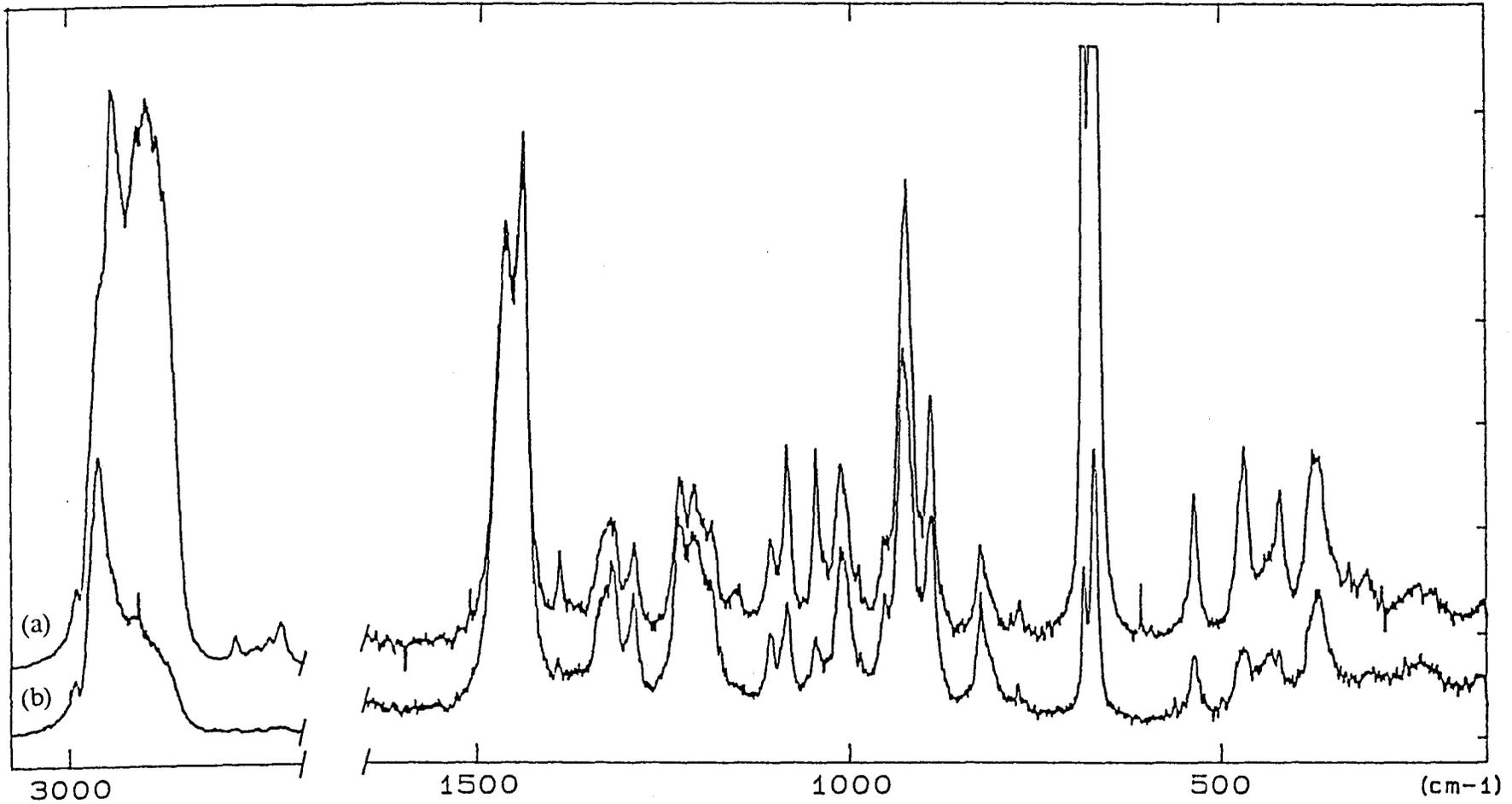


Figure 3: Spectres de diffusion Raman du 2,3,3-triméthyle pentane.

- (a) Le champ alternatif de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée sont parallèles.
- (b) Le champ alternatif de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée sont perpendiculaires.

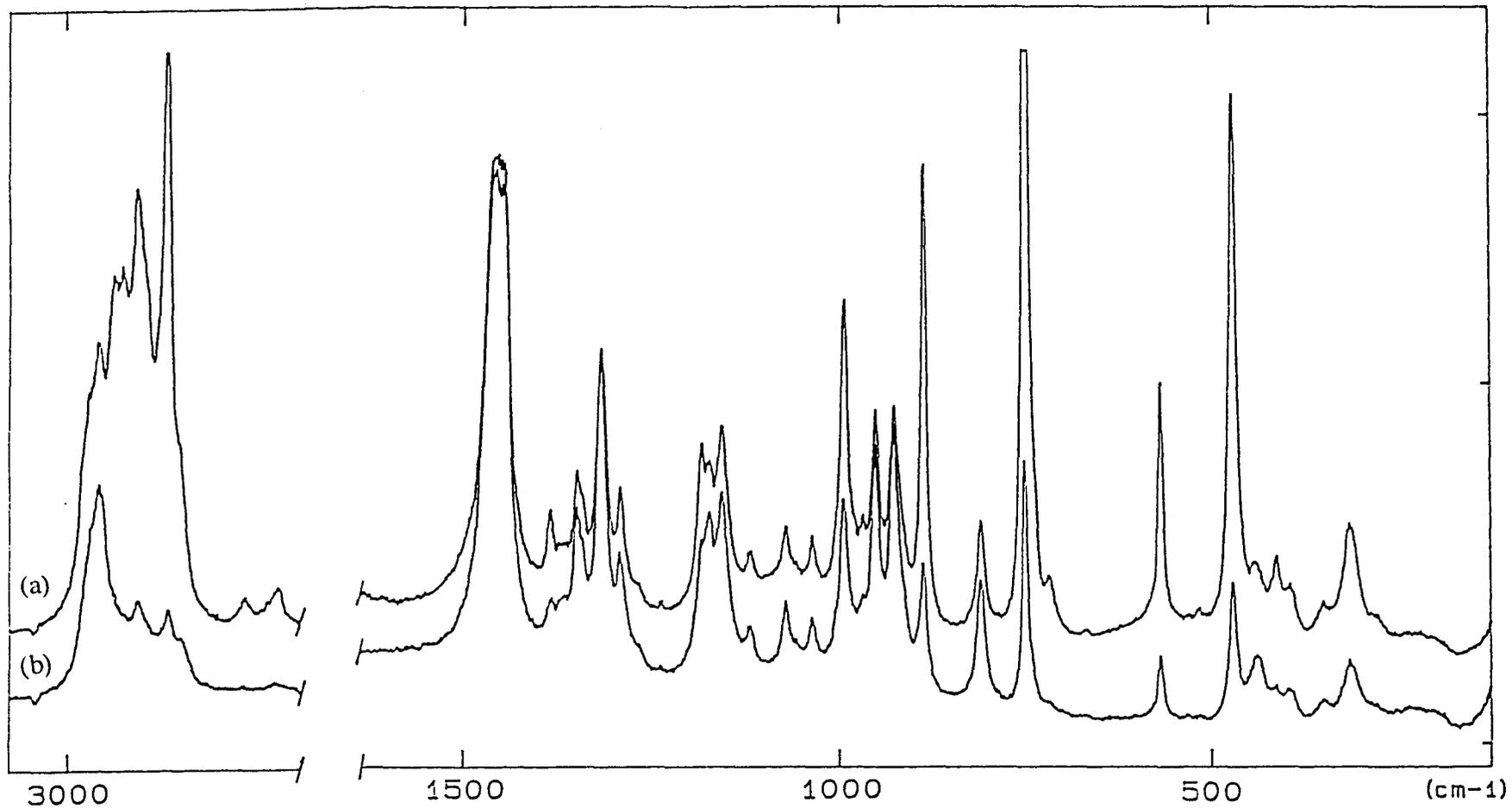


Figure 4: Spectres de diffusion Raman du 2,3,4-triméthyle pentane.

- (a) Le champ alternatif de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée sont parallèles.
- (b) Le champ alternatif de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée sont perpendiculaires.

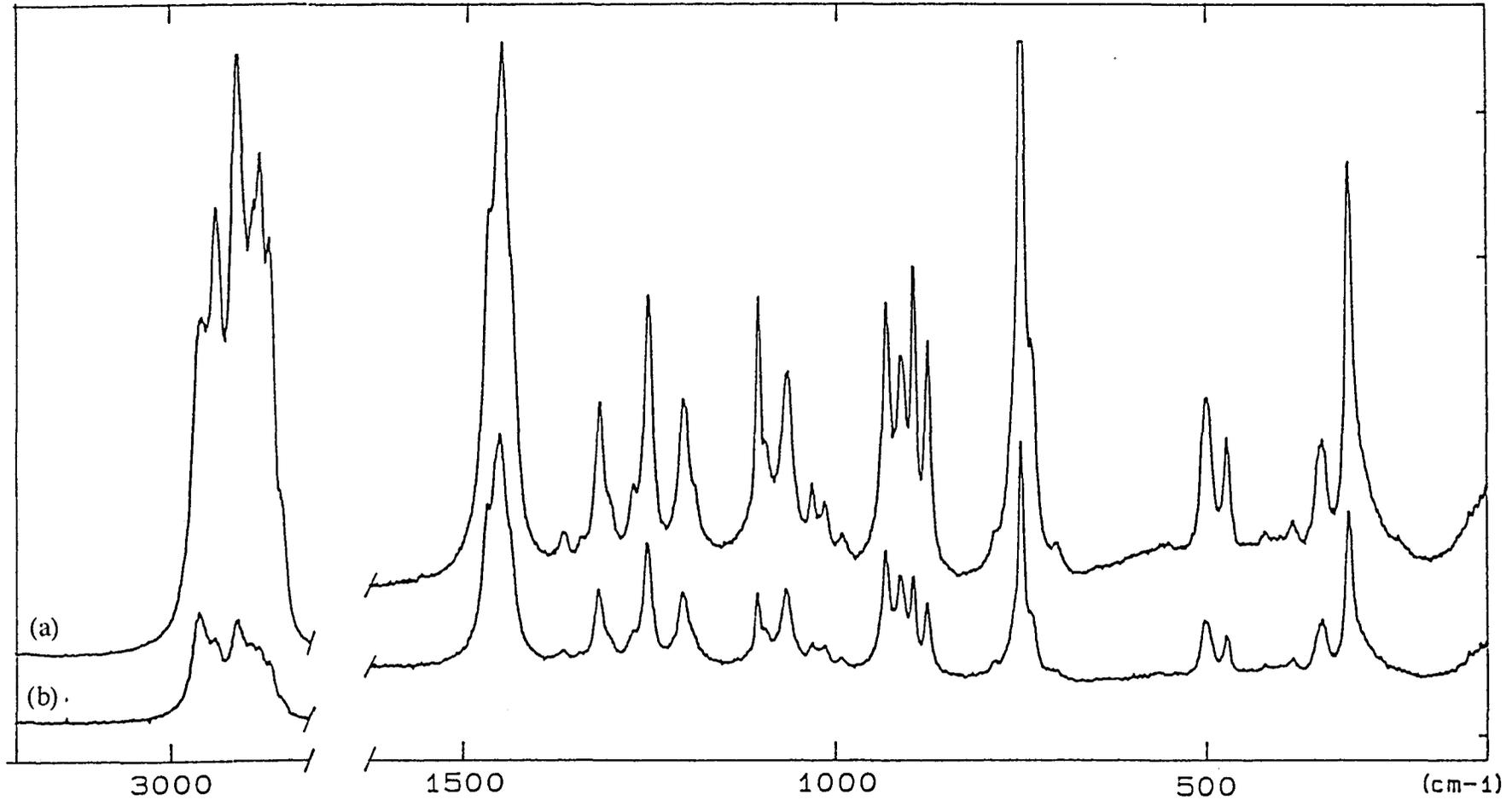


Figure 5: Spectres de diffusion Raman du 2,2-diméthyle hexane.

- (a) Le champ alternatif de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée sont parallèles.
- (b) Le champ alternatif de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée sont perpendiculaires.

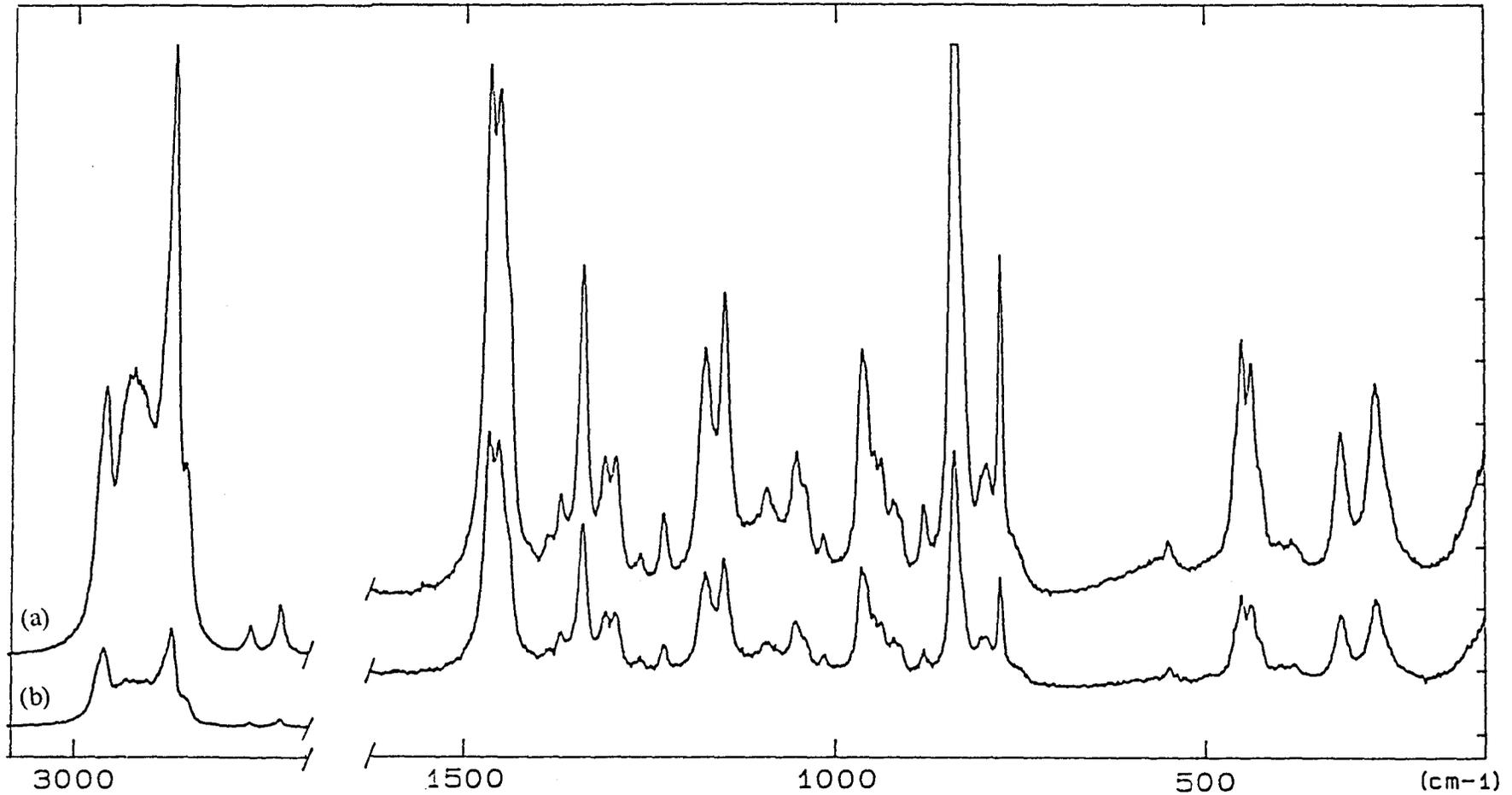


Figure6: Spectres de diffusion Raman du 2,5-diméthyle hexane.

(a) Le champ alternatif de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée sont parallèles.

(b) Le champ alternatif de la lumière incidente et celui de la lumière diffusée sont perpendiculaires.

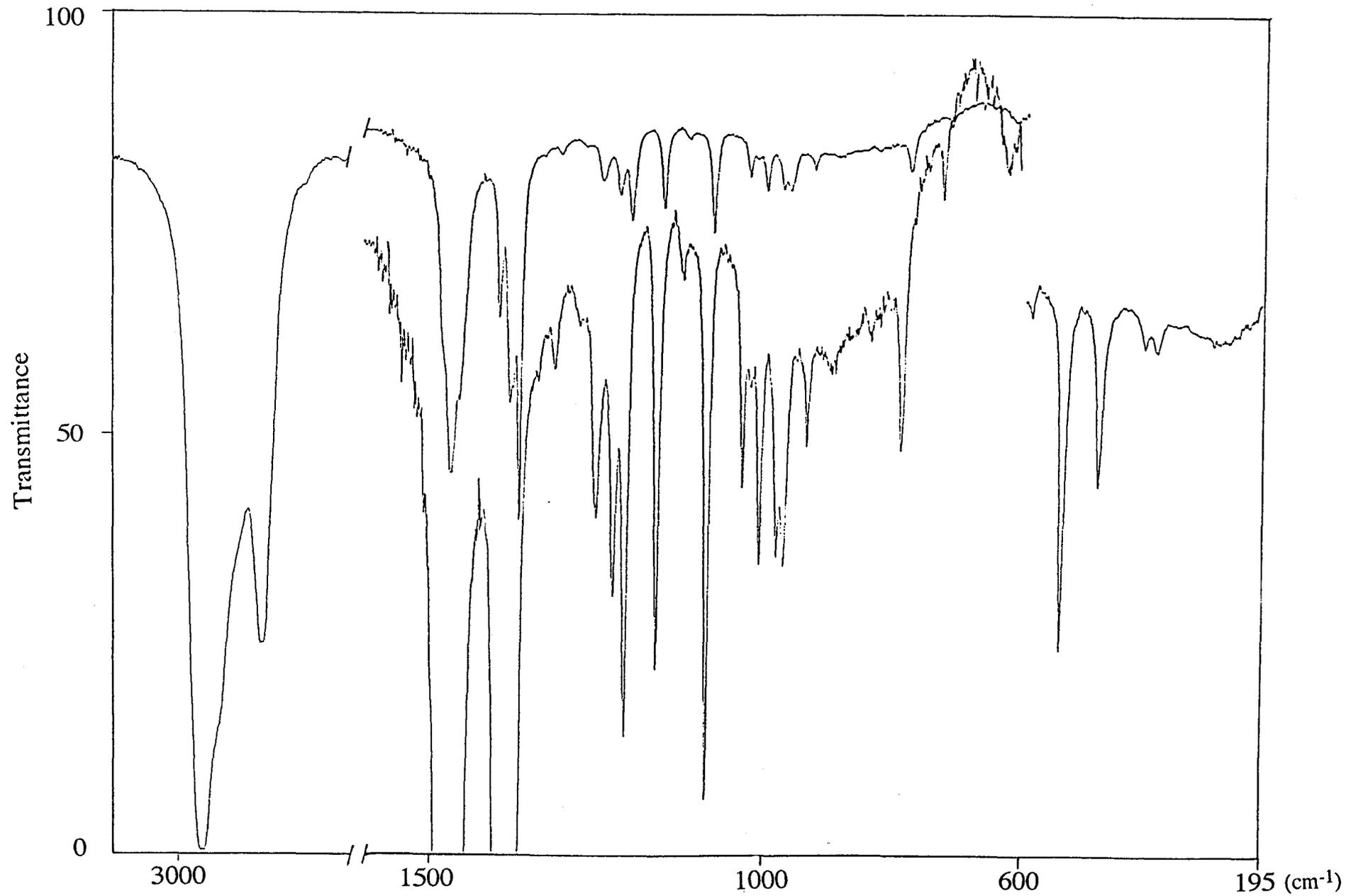


Figure7: Spectre d'absorption infra-rouge du 2,2,3-triméthyle pentane.

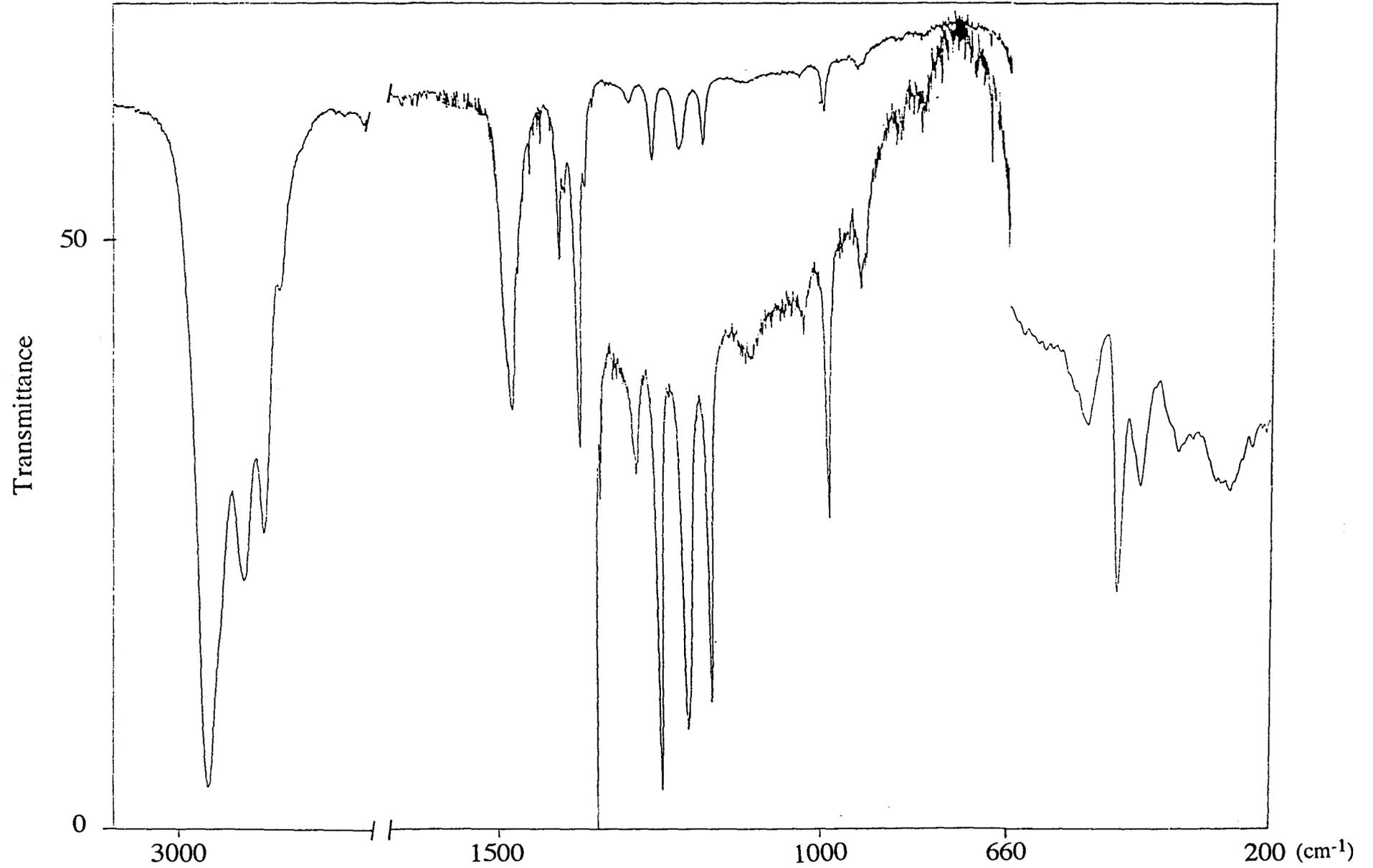


Figure8: Spectre d'absorption infra-rouge du 2,2,4-triméthyle pentane.

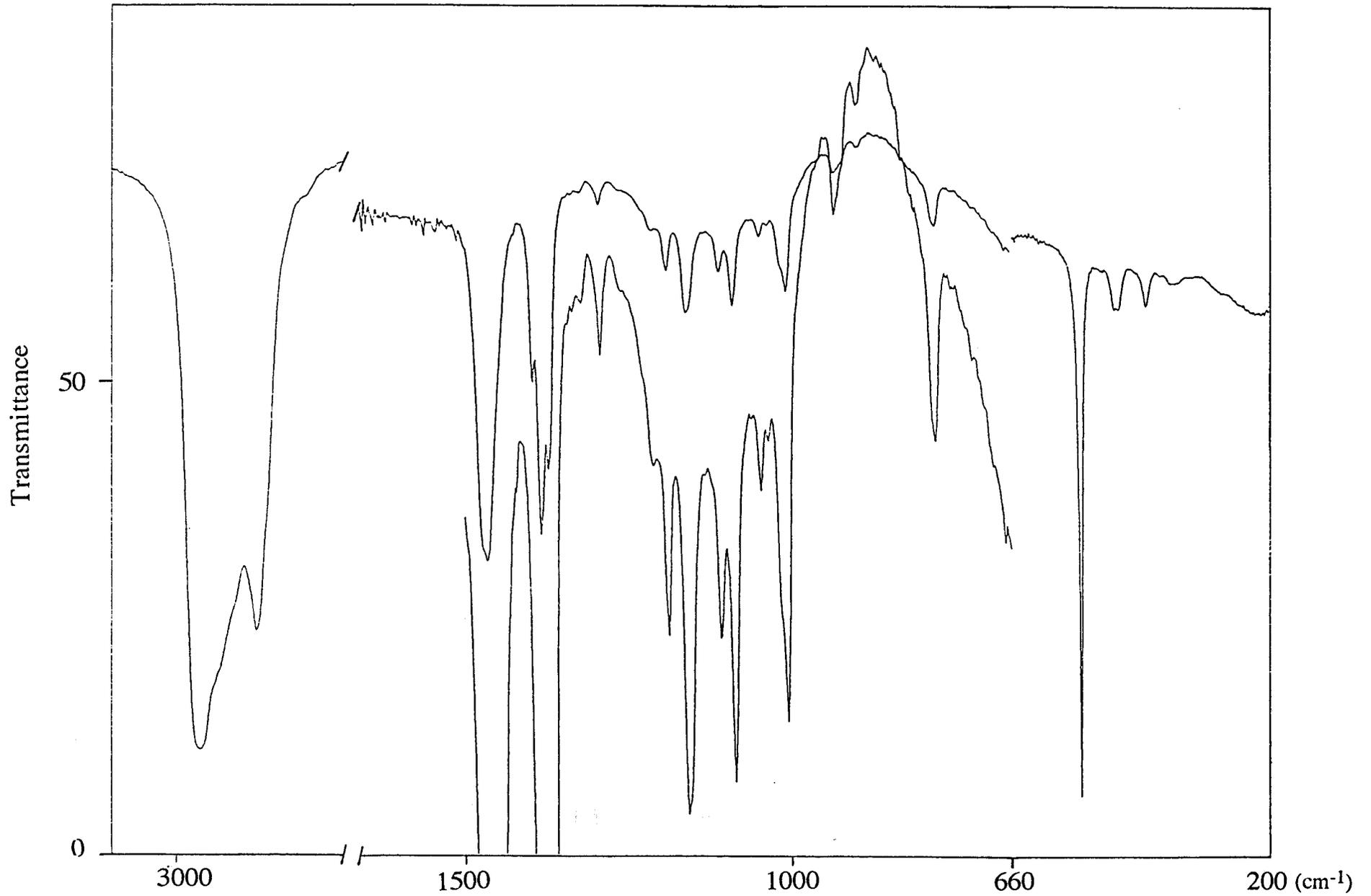


Figure9: Spectre d'absorption infra-rouge du 2,3,3-triméthyle pentane.

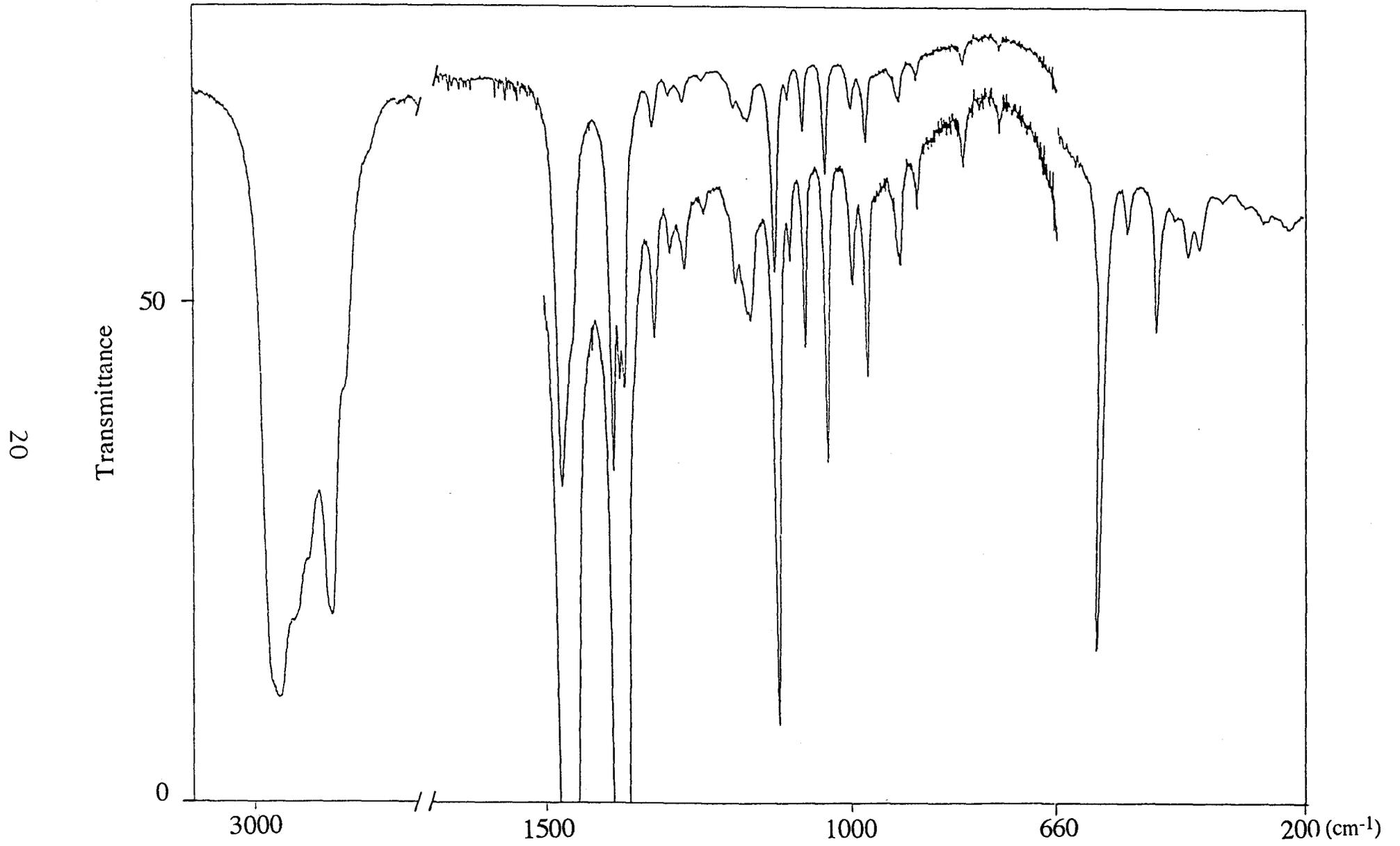


Figure10: Spectre d'absorption infra-rouge du 2,3,4-triméthyle pentane.

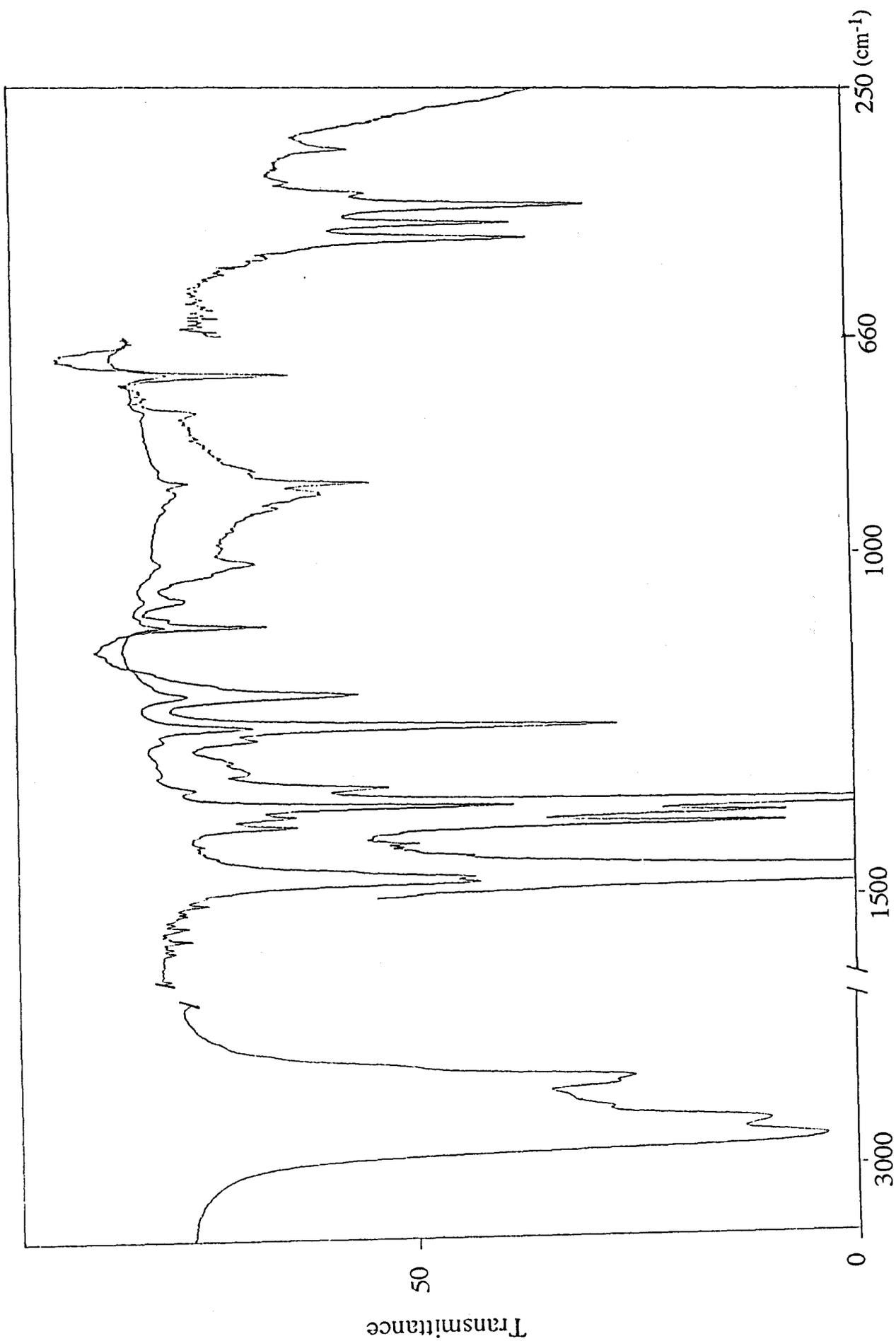


Figure 11: Spectre d'absorption infra-rouge du 2,2-diméthyle hexane.

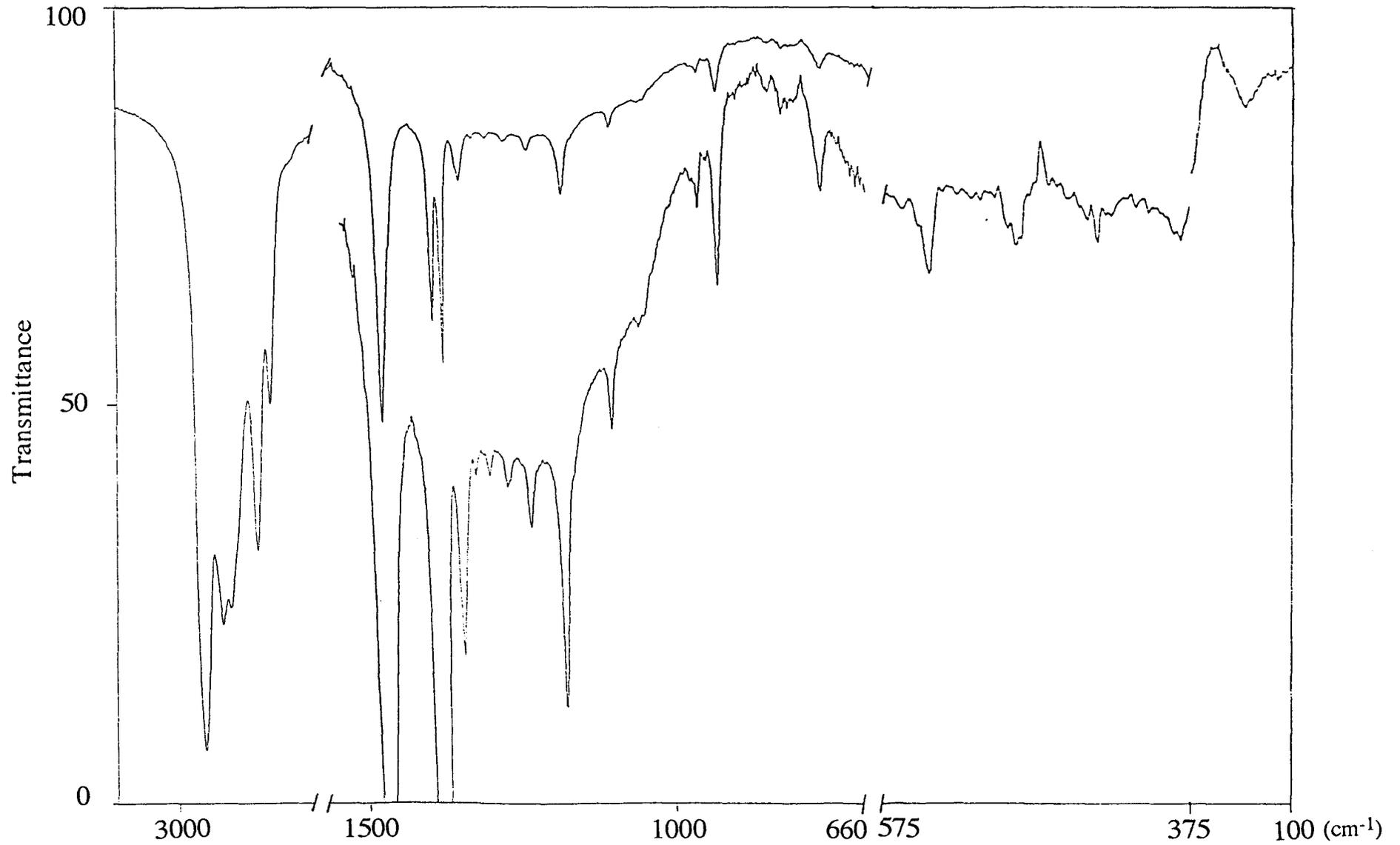


Figure 12: Spectre d'absorption infra-rouge du 2,5-diméthyle hexane.

³ Nous avons pris la partie, située entre 375 cm⁻¹ et 100 cm⁻¹ de ce spectre, des tables de Sadler.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- W. W. Coblenz, Investigations of Infra-red Spectra, Part 1 (Washington, D. C: Carregie Institute Washigton, 1905).
- 2- J. J. Fox and A. E. Martin, Proc. Roy. Soc., **A162**, 419 (1937).
- 3- J. J. Fox and A. E. Martin, Ibid., **A167**, 257 (1938).
- 4- R. G. Snyder and J. H. Schachtschneider, Spectrochim. Acta., **19**, 117 (1963).
- 5- J. J. Fox and A. E. Martin, Proc. Roy. Soc., **A175**, 208 (1940).
- 6- L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules (London : Chapman and Hall, 1975).
- 7- Rose, J. Res. Nat. Bur. Stand., **20**, 1929 (1938).
- 8- Francis, J. Chem. Phys. , **18**, 861 (1950).
- 9- R. Rericha and M. Horak, coll. Czechoslov. Chem. Commun., **32**, 1125 (1967).
- 10- McKean, Biedermann and Burger, Spectrochim. Acta., **30A**, 845 (1974).
- 11- F. R. Dollish, W. C. Fateley and F. F. Bentley, Characteristic Raman Frequencis of Organic Compounds, 1972.
- 12- Barnes, Gore, Liddel and Van Zandt Williams, Infra-red Spectroscopy. Reinhold (1944).
- 13- H. W. Thompson and P. Thorkington, Proc. Roy. Soc., **A184**, 3 (1945).
- 14- H. W. Thompson and P. Thorkington, Trans. Faradey. Soc., **41**, 246 (1945).
- 15- Sheppard and Simpson, Quarterly Reviews, **7**, 19 (1953).
- 16- H. L. McMurry and V. Thornton, Analyt. Chem., **24**, 318 (1952).
- 17- B. Wojtkowiak and M. Chabanel, Spectrochimie moléculaire (paris: Technique et Documentation, 1977), Chap. V.
- 18- R. G. Snyder; J. Mol. Spectroscopy, **4**, 411 (1960).
- 19- R. G. Snyder and J. H. Schachtschneider, Spectrochim. Acta., **19**, 85 (1963).
- 20- N. B. Colthup, S. E. Wiberley and L. H. Daly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy (New York: Academic Press, 1975), Chap. V.

CHAPITRE II

DETERMINATION DES CONFORMATIONS STABLES

I INTRODUCTION

Parce que leurs structures sont plus complexes, les alcanes ramifiés ont été beaucoup moins étudiés que leurs homologues normaux. En effet, le gêne stérique dû aux groupements encombrants dont ils sont porteurs, empêche de prévoir facilement leurs conformères les plus stables. Aussi fallait-il trouver une issue dans une des méthodes de calcul.

Dans la première partie de ce chapitre, les différentes méthodes de calcul sur lesquelles repose l'étude conformationnelle seront abordées tout en axant le développement sur la mécanique moléculaire: la méthode utilisée dans notre étude.

Dans une seconde partie, les conformères -aussi bien les plus stables que ceux qui le sont moins de toute la série des triméthyle pentanes et du 2,2- et 2,5-diméthyle hexane- seront déterminés. Pour finir, l'effet des interactions intramoléculaires sur les paramètres structuraux appropriés sera discuté.

II METHODES DE CALCUL

II.1 INTRODUCTION

Selon leur nature, leur position et la nature de leurs liaisons, les atomes, dans une molécule donnée, engendrent une structure dans l'espace. Ces atomes sont eux même constitués de noyaux et d'électrons. Pour chaque configuration nucléaire considérée, il est alors possible d'attribuer un terme d'une importance primordiale: l'énergie moléculaire. C'est l'évaluation de ce terme énergie, qui entraîne toutes les conséquences géométriques du système étudié.

Or, la détermination de la géométrie moléculaire par calcul s'est développée considérablement ces dernières années, grâce à l'augmentation de la puissance des ordinateurs, d'une part et à une meilleure compréhension théorique de la structure moléculaire, d'autre part.

En principe, il est possible de déterminer cette géométrie en résolvant l'équation de Schrödinger. Quand celle-ci est établie sans introduire aucune information additionnelle, on parle de méthodes "*ab initio*", ou comme le disent les physiciens anglo-saxons "first principle methods"; si par contre, des informations additionnelles sont introduites sous forme de données expérimentales connues, sur la base desquelles les paramètres utilisés sont ajustés, les méthodes seront dites semi-empiriques. Les méthodes "*ab initio*" et les méthodes semi-empiriques utilisent les unes et les autres des approximations et des hypothèses plus ou moins simplificatrices. Elles déterminent la structure électronique pour un arrangement donné de noyaux dont les positions sont modifiés jusqu'à trouver la structure la plus stable.

Enfin, l'énergie moléculaire peut être décrite par des méthodes empiriques. Ces méthodes peuvent être séparées en deux groupes:

* Des méthodes qui permettent également de résoudre l'équation de Schrödinger. Cependant, les paramètres utilisés lors d'une telle résolution sont déduits directement de

l'expérience. La méthode de Huckel [1] en est un bon exemple. N'étant pas d'un très grand intérêt, ces méthodes ne seront pas évoquées par la suite.

* Contrairement aux différentes méthodes précédentes, les méthodes dites de mécanique moléculaire et de dynamique moléculaire ne traitent pas explicitement les électrons mais s'intéressent aux comportements des noyaux dans le champ moyen créé par les électrons. Elles font intervenir deux types de calculs:

-les calculs de mécanique moléculaire: ils ont pour but de minimiser l'énergie du système. Il s'agit donc de statique moléculaire.

-les calculs de dynamique moléculaire: ils introduisent une dimension supplémentaire qui est le temps, et un effet supplémentaire qui est le mouvement.

Différentes formes analytiques de la fonction énergie potentielle existent et sont utilisées dans ces deux types de calculs. Elles sont construites à partir d'un ensemble de paramètres géométriques considérés comme variables et de paramètres dits "constantes de forces" dont l'ajustement se base sur des données purement expérimentales.

II.2 METHODES DE CALCUL "*AB INITIO* "

II.2.a Introduction

En principe, toutes les propriétés conformationnelles statiques ou dynamiques peuvent être obtenues par un traitement quantique. La résolution de l'équation de Schrödinger permet d'accéder à l'énergie du système.

II.2.b Notions principales

II.2.b.α Equation de Schrödinger

Dans le cas de la chimie quantique, la description des systèmes est en général statique, c.à.d présentée dans un formalisme indépendant du temps. L'équation de Schrödinger [2] prend ainsi la forme d'une équation aux valeurs propres:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Ce qui peut être calculé, c'est d'une part l'ensemble des fonctions propres Ψ_i et d'autre part le spectre des valeurs propres E_i qui correspondent aux niveaux d'énergie du système. \mathbf{H} étant évidemment l'opérateur hamiltonien.

Pour un système à N particules de masses m_1, m_2, \dots, m_N ,

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2)$$

où le premier et le second terme correspondent respectivement au terme d'énergie cinétique et au terme d'énergie potentielle.

II.2.b.β.Approximation de Born-Oppenheimer

Si le système étudié est une molécule, l'opérateur hamiltonien doit comprendre un terme d'énergie cinétique nucléaire, un terme d'énergie cinétique électronique, trois termes d'énergie potentielle correspondant à l'attraction des électrons par les noyaux, à l'interaction des électrons entre eux et à la répulsion des noyaux entre eux. Pour simplifier cet opérateur, Born et Oppenheimer [3] ont supposé que les noyaux ont des masses infinies devant celles des électrons, ce qui permet l'étude du comportement des électrons pour des configurations nucléaires données. Dans ce cas, les niveaux d'énergie sont déterminés comme fonction des

positions nucléaires et l'énergie électronique devient l'énergie potentielle des déplacements nucléaires. Compte tenu des variables dont dépend cette dernière, les points représentatifs de ses valeurs décrivent généralement une hypersurface dite "surface d'énergie potentielle". Chaque minimum local correspond à une disposition relative des noyaux, dotée d'une certaine stabilité, donc à une géométrie d'équilibre de la molécule.

II.2.b.γ. Approximation de Hartree-Fock [4,5]

On l'appelle aussi approximation à électrons indépendants. Elle consiste à dire que les électrons se déplacent, indépendamment les uns des autres, dans le champ moyen des noyaux et dans le champ moyen des autres électrons. Les fonctions propres de l'opérateur dit Hamiltonien de Hartree-Fock F définissent un ensemble de fonctions parmi lesquelles se trouvent des spins orbitales permettant de construire un déterminant de Slater qui approche le mieux la fonction d'onde multiélectronique de la molécule [1,6].

II.2.b.δ Approximation L.C.A.O

Dans ce cas les orbitales moléculaires sont considérés comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

II.2.b.ε. Approximation de troncature

Elle consiste à tronquer, à un nombre fini de termes, les développements des orbitales atomiques sur la base de fonctions gaussiennes.

II.2.c Méthode

Sur la base de ces approximations, l'équation de Schrödinger se résoud par une méthode itérative appelée SCF (Self Consistent Field ou Champ Auto Cohérent) [7]. Les itérations sont répétées jusqu'à l'obtention de la convergence. Lors de la résolution du problème, le calcul d'un certain nombre d'intégrales, dites mono-électroniques et bi-électroniques est nécessaire.

II.2.d Limitation des méthodes "ab initio"

Dans l'absolu, la mécanique quantique peut prétendre être la méthode qui renseigne le mieux sur l'état d'un système. Cependant, la complexité des calculs entraîne un nombre considérable d'approximations et de simplifications qui amènent à des résultats dont la précision et la fiabilité peuvent être discutables.

A titre d'exemple, l'approximation de Hartree-Fock permet à deux électrons de spins antiparallèles d'occuper simultanément la même position dans l'espace. Cela a pour conséquence d'augmenter la répulsion coulombienne électron-électron de manière non physique et donc de négliger l'énergie due à la corrélation entre ces électrons [8]. Le problème pratique majeur est le coût de calcul. C'est la raison pour laquelle, ces méthodes ne sont employées en général que pour des systèmes relativement "petits".

II.3 METHODES SEMI-EMPIRIQUES

Comme les méthodes "ab initio", les méthodes semi-empiriques ont pour but de résoudre l'équation de Schrödinger. Toutefois, et afin de réduire la quantité de calculs nécessaires, elles utilisent une toute autre approche fondée sur une série d'approximations.

II.3.a Approximations

- La base des orbitales est constituée par les orbitales de Slater de la couche de valence.
- Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF.
- Toutes les intégrales électroniques à plus de deux centres sont négligées; en outre, un certain nombre d'intégrales bi-électroniques à un ou deux centres sont également négligées (leur nombre et leur nature dépend de la méthode utilisée).
- Certains termes sont déduits des données expérimentales (spectres électroniques par exemple).

Il existe de nombreuses méthodes semi-empiriques, seules certaines parmi elles seront esquissées.

II.3.b Méthodes

II.3.b.α Les méthodes de type NDDO [9]

*NDDO

Le sigle, qui se traduit par Neglect of Diatomic Differential Overlap, signifie que l'on néglige toutes les intégrales dans lesquelles intervient le recouvrement différentiel de deux orbitales lorsqu'ils sont centrés sur des atomes différents.

*MNDO, AM1

L'auteur de ces deux méthodes est Dewar. MNDO [10] est une version modifiée de la précédente. Elle tire les intégrales monocentriques de valeurs expérimentales.

Cette méthode est très bien adaptée au calcul d'un bon nombre de grandeurs telles que: les énergies de formation, les géométries moléculaires, les moments dipolaires, les constantes de forces. En revanche, elle rend mal compte de la liaison hydrogène. D'où l'apparition de la méthode AM1 [11], laquelle diffère de la précédente par les valeurs de certains paramètres et par l'expression de l'énergie de répulsion entre les noyaux.

Cette méthode tend à être employée de plus en plus et semble donner, en comparaison avec d'autres méthodes semi-empiriques, les résultats les plus précis pour des temps de calculs raisonnables.

II.3.b.β Les méthodes de type CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) et INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)

La méthode CNDO [12] repose sur des hypothèses encore plus simplificatrices que les méthodes précédentes. Elle tire, en effet, son nom du fait que les recouvrements différentiels sont complètement négligés.

Malgré ces simplifications, elle conduit à des résultats intéressants en ce qui concerne les liaisons, les angles de valence et les distributions de charge. Cependant, les valeurs d'énergie

déterminées sont toujours loin des valeurs expérimentales et certaines grandeurs, par exemple celles liées au spin, ne sont pas reproduites.

C'est d'ailleurs pour combler cette lacune qu'un autre type d'approximations a été développé. C'est une méthode intermédiaire entre NDDO et CNDO, comme l'indique son sigle INDO [13] où le "I" est l'initiale de "Intermediate"

II.3.c Conclusion

Etant fondées sur des approximations plus grossières et sur des paramètres d'origine expérimentale, les méthodes semi-empiriques sont moins précises que les méthodes "*ab initio*".

Toutefois, vu leur consommation modérée de ressources informatiques, elles sont appliquées à des molécules de tailles non négligeables.

Par ailleurs, il ne faut pas perdre de vue que les paramètres utilisés proviennent d'observations effectuées sur certaines molécules et qu'ils ne peuvent être extrapolés qu'à des molécules voisines.

II.4 METHODES DE MECANIQUE ET DE DYNAMIQUE MOLECULAIRES

II.4.a Introduction

La principale caractéristique de ces méthodes est de s'intéresser aux comportements des noyaux dans le champ moyen des électrons.

Elles décrivent la molécule comme étant une collection d'atomes maintenus ensemble par des forces harmoniques simples assignées aux longueurs de liaison, aux angles de valence, et aux angles de torsion. La différence entre la molécule introduite et une molécule hypothétique, où toutes les valeurs des paramètres structuraux ont exactement leurs valeurs idéales est donc une mesure de la tension intramoléculaire, appelée énergie stérique. Elle est évaluée à partir de l'énergie potentielle. Cependant, la forme analytique de celle-ci étant inconnue, plusieurs

modèles sont proposés afin de tenir compte des différents termes d'énergie mis en jeu. A ces notions de modèles, sont associés les paramètres de ces termes d'énergie.

L'ensemble de ces paramètres ou constantes de forces est appelé: champ de forces moléculaires.

II.4.b Mécanique moléculaire

II.4.b.α Introduction

La technique de mécanique moléculaire est habituellement limitée à la détermination de la géométrie moléculaire, des grandeurs thermodynamiques et parfois des propriétés vibrationnelles des molécules pour lesquelles les effets des électrons π ne sont pas déterminants pour la conformation. Elle concerne essentiellement la molécule isolée, à l'état gazeux, et à la température zéro absolue.

Les étapes essentielles de cette technique sont:

- la formulation de la fonction énergie potentielle.
- la paramétrisation de cette fonction.
- la minimisation de l'énergie de la molécule.

Il existe de nombreux programmes de mécanique moléculaire, utilisant des modèles d'énergie potentielle et des algorithmes de minimisation plus ou moins proches [14,15].

II.4.b.β Champ de forces de mécanique moléculaire

L'énergie stérique d'une molécule dépend de la position relative de ses atomes. A partir d'une géométrie dite d'équilibre correspondante au minimum d'énergie moléculaire par rapport à l'ensemble des coordonnées internes indépendantes r_α , la fonction énergie potentielle peut s'écrire:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}_e) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial r_{\alpha}} \right)_e dr_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \right)_e dr_{\alpha} dr_{\beta} + \dots \quad (3)$$

Le troisième terme correspond au potentiel de mouvements infinitésimaux autour de la conformation d'équilibre qui est solution des équations:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_\alpha}\right)_e = 0 \quad (4)$$

Si on prend

$$V(\mathbf{r}_e) = 0 \quad (5)$$

et les constantes de forces

$$f_{\alpha,\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{r}_\alpha \partial \mathbf{r}_\beta}\right)_e \quad (6)$$

la fonction énergie potentielle devient :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha,\beta} \partial \mathbf{r}_\alpha \partial \mathbf{r}_\beta \quad (7)$$

pour les faibles déplacements atomiques.

Les différents champs de forces moléculaires peuvent être séparés en deux groupes: les champs de forces de mécanique moléculaire et les champs de forces spectroscopiques. Nous nous contentons dans ce chapitre de la description du premier type de champ de forces quant au deuxième, il sera traité explicitement dans le chapitre suivant .

***Champs de forces de mécanique moléculaire**

La fonction énergie potentielle en mécanique moléculaire est exprimée comme la somme de différentes contributions:

$$V_{MM} = V(\mathbf{r}) + V(\theta) + V(\mathbf{d}) + V_{el} \quad (8)$$

où les quatre premiers termes tiennent compte respectivement des longueurs de liaison, des déformations des angles de valence, de la variation des angles de torsion, des interactions entre atomes non liés et enfin des interactions d'origine électrostatique.

Des termes croisés, ainsi que d'autres termes d'énergie, peuvent être ajoutés suivant la nature du problème.

*Paramétrisation

1- Termes dépendants des longueurs et des angles de liaison

Dans l'approximation harmonique, ces termes sont écrits:

$$V(r) = \frac{1}{2} \sum_i K_{r_i} (r_i - r_i^{\circ})^2 \quad (9)$$

et

$$V(\theta) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{\theta_{ij}} (\theta_{ij} - \theta_{ij}^{\circ})^2 \quad (10)$$

La sommation se réfère aux liaisons. Notons aussi que les longueurs et les angles de liaison à l'équilibre r_{α}^e et θ_{ij}^e sont remplacés ici par r_{α}° et θ_{ij}° longueurs et angles de liaison de référence.

Les valeurs de ces derniers sont souvent différentes de celles à l'équilibre car la structure à l'équilibre correspond au minimum d'énergie par rapport à toutes les contributions à l'énergie potentielle.

L'approximation harmonique n'est pas convenable, spécialement pour les grandes variations des longueurs de liaison. Ainsi, le potentiel peut être amélioré en ajoutant des termes cubiques, d'où l'expression générale:

$$V(r) = \frac{1}{2} \sum_i [K_{r_i} (r_i - r_i^{\circ})^2 + K'_{r_i} (r_i - r_i^{\circ})^3] \quad (11)$$

L'addition d'un terme croisé traduisant le couplage élongation-déformation, apparaît nécessaire pour certains systèmes tendus, car lorsque les valeurs des angles de liaison sont plus petites que les valeurs usuelles, on assiste à une augmentation des longueurs de liaison correspondantes par rapport à leurs valeurs usuelles également.

$$V(\mathbf{r}, \theta) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{r\theta,ij} (r_i - r_i^\circ + r_j - r_j^\circ)(\theta_{ij} - \theta_{ij}^\circ) \quad (12)$$

2-Energie potentielle de torsion

La torsion d'une molécule autour d'une liaison peut avoir une amplitude si large que l'approximation harmonique s'estompe.

$V(\varphi)$ est souvent développé sous forme d'une série de Fourier:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_i [v_{1i}(1 + \cos \varphi_i) + v_{2i}(1 + \cos 2\varphi_i) + \dots + v_{ki}(1 + \cos k\varphi_i) + \dots] \quad (13)$$

Les paramètres v_{ki} mesurent l'empêchement à la rotation interne autour d'une liaison donnée.

3-Interaction entre atomes non liés

Ces interactions, desquelles résulte le potentiel dit de Van der Waals, ne peuvent être ignorées car elles jouent un rôle important dans l'établissement de la géométrie d'équilibre.

Souvent, ces interactions intramoléculaires sont supposées être similaires à leurs homologues intermoléculaires. C'est la raison pour laquelle certaines contributions, type atome-atome, à ce potentiel, sont utilisées. Leurs expressions sont comme suit:

*Potentiel de Lennard-Jones "n-6"

$$V(d) = \frac{n\epsilon}{n-6} \left[\frac{6}{n} \left(\frac{d^\circ}{d}\right)^n - \left(\frac{d^\circ}{d}\right)^6 \right] \quad (14)$$

avec $n=12$ ou $n=9$

*Potentiel de Buckingham "exp-6"

$$V(d) = \left[A \exp\left(-B\left(\frac{d^\circ}{d}\right)^n\right) - C\left(\frac{d^\circ}{d}\right)^6 \right] \quad (15)$$

d° la somme des rayons de Van der Waals (VW), et ϵ qui représente la profondeur du puits de potentiel correspondant, sont des paramètres de l'énergie. d étant évidemment la distance internucléaire.

Notons que dans ce potentiel, les interactions à longue distance, les interactions simultanées entre plusieurs atomes et les contributions anisotropiques sont négligées

Le premier type de potentiel a été utilisé avec succès depuis relativement longtemps dans l'analyse conformationnelle des molécules tendues [16,17].

4- Terme électrostatique

Il dérive de la polarité des liaisons chimiques qui peut être importante, spécialement lorsque la molécule contient des hétéroatomes.

Si ϵ , dans ce cas, est la constante diélectrique du milieu et q_i la charge partielle de l'atome i , l'énergie électrostatique sera:

$$V_{el} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\epsilon d_{ij}} \quad (16)$$

Les différents paramètres abordés sont ajustés à l'aide de données expérimentales (cristallographie, spectroscopie,...).

II.4.b.γ Minimisation d'énergie

Afin d'obtenir la structure d'équilibre par minimisation d'énergie, il faut trouver toutes les coordonnées qui rendent minimale la fonction énergie potentielle empirique de la molécule considérée, c.à.d les coordonnées par rapport auxquelles, les dérivées premières de cette fonction sont nulles simultanément. Cette entreprise reste compliquée en raison du nombre important des degrés de liberté et de la non linéarité de la fonction.

Par ailleurs, le résultat de la minimisation dépend de la forme analytique de la fonction énergie potentielle. Si celle-ci n'est pas correcte, d'importantes défaillances peuvent être observées.

II.4.b.δ Algorithmes de minimisation

Le minimum est atteint par des méthodes de minimisation itératives, utilisant soit les dérivées premières, soit les dérivées secondes.

*Méthodes aux dérivées premières

Les méthodes les plus utilisées sont: la méthode du 'Steepest Descent' (SD) [18] et celle du gradient conjugué (CG) [19,20]. Elles permettent l'élimination rapide des mauvais contacts. La première de ces méthodes conduit rapidement au minimum le plus proche, mais possède une faible convergence à proximité de celui-ci. La seconde, permettant d'optimiser une étape tout en tenant compte des étapes précédentes, donne une convergence plus rapide que la première.

*Méthodes aux dérivées secondes.

Elles offrent la possibilité d'augmenter le taux de convergence, lorsque la fonction énergie potentielle est une fonction quadratique du déplacement à partir du minimum.

Les algorithmes les plus connus sont ceux de la méthode de Newton-Raphson et ses différentes variantes [15].

Le plus souvent, la minimisation est le résultat d'une succession de méthodes aux dérivées premières, éliminant les mauvais contacts, suivi d'une méthode aux dérivées secondes permettant une convergence très rapide.

A l'encontre des autres méthodes de modélisation, les programmes de mécanique moléculaire effectuent une consommation très modérée des ressources informatiques. Parmi ces programmes, nous citons: CCF de Lifson et al [22], QCFF/ π - MCA de Warshel [22], MM2/MMP2 d'Allinger [23], MM3 du même auteur [24].

II.4.b.ε Application de la mécanique moléculaire aux hydrocarbures

Plusieurs programmes peuvent s'appliquer aux hydrocarbures, toutefois les plus appropriés sont ceux d'Allinger qui n'a cessé d'améliorer les potentiels empiriques depuis plus

d'une vingtaine d'années. Ses programmes les plus connus sont **MM2** et **MM3** qui ne se distinguent que par quelques différences rarement majeures.

Hormis l'addition de quelques termes caractéristiques de chaque programme, pour approcher le mieux possible les données expérimentales, la forme générale du potentiel reste pratiquement la même que celle décrite précédemment.

Grâce à ces programmes, la contribution à l'énergie de chaque paire d'atomes, en interaction de **VW**, peut être évaluée. Ce qui est très utile dans une analyse structurale.

II.4.b.ζ Limitation

Malheureusement, l'optimisation ne donne comme résultat que le minimum local, qui reste proche de la conformation initiale entrée, au lieu d'aboutir au minimum principal, appelé aussi "minimurum". Aussi un balayage de l'espace configurationnel est-il nécessaire.

II.4.c Dynamique moléculaire

Elle consiste à simuler les mouvements internes de la molécule tout en tenant compte de son environnement moléculaire.

II.4.c.α Principe

Connaître les positions atomiques ainsi que les vitesses de chacun de ces atomes revient à résoudre les équations classiques du mouvement (équations de Newton) [25] ayant une fonction énergie potentielle et un champ de forces qui lui est associé. Ces équations sont de la forme:

$$F_i = m_i \Gamma_i = -\nabla_i V \quad (17)$$

Γ étant l'accélération.

Soit, en fonction de la masse et de la position d'un atome i

$$m_i \left(\frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} \right) = -\nabla_i (V(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)) \quad (18)$$

$V(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)$ est la fonction énergie potentielle empirique dépendant des positions des N particules du système. L'intégration numérique en fonction du temps de ces équations permet

de déterminer $r_i(t)$ et $\vartheta_i(t)$. On obtient ainsi une description complète du mouvement de tous les atomes, donc des trajectoires de la molécule.

La simulation de dynamique moléculaire est constituée de différentes étapes [26] qui seront expliquées de façon succincte.

II.4.c.β Suivi d'une simulation

* Point de départ

Avant de commencer une étude dynamique, il faut avoir une structure de départ qui n'est pas loin de la configuration réelle. Cette structure provient, soit de la radiocristallographie, soit de la minimisation d'énergie quand la molécule est très flexible. Une technique qui élimine les mauvais contacts électrostatiques ou les contraintes locales (distorsion des liaisons et / ou des angles de valence) est aussi utilisée.

* Thermalisation

Elle consiste à équilibrer le système avec ajustement de la température. Le système à simuler est constitué dans ce cas de la molécule à étudier entourée d'au moins deux couches de ses semblables ou de molécules de solvant.

* Equilibrage

Il correspond au moment où on cherche à stabiliser le système pour qu'il atteigne son état d'équilibre.

* Dynamique

C'est la période durant laquelle les trajectoires de chaque atome sont calculées. Elle se déroule lorsque le système est considéré comme stable. C'est cette période qui sera sujette à l'analyse, fournissant ainsi les propriétés dynamiques de la molécule (évolution de la vitesse, de la position, et des différents paramètres structuraux au cours de la simulation), les grandeurs thermodynamiques, les amplitudes quadratiques moyennes r.m.s (Root Mean Square), etc...

II.4.c.γ Limitation de la méthode

Les calculs de dynamique moléculaire sont de gros consommateurs de temps machine. En effet, la dynamique doit être effectuée sur plusieurs centaines de milliers de pas de temps qui sont de l'ordre de la femtoseconde.

Par ailleurs, ces temps de calcul ainsi que les champs de forces utilisés ne garantissent pas obligatoirement un balayage total de l'espace conformationnel de la molécule, ce qui limite l'analyse conformationnelle de celle-ci.

II.5 CONCLUSION

Si les méthodes de la chimie quantique restent limitées à des systèmes moléculaires de tailles relativement réduites, le développement des méthodes de mécanique moléculaire et de dynamique moléculaire a permis d'appréhender les systèmes macromoléculaires dans leur comportement statique et dynamique, seuls, en interaction ou dans leur environnement.

Le choix d'une méthode ou d'une autre parmi celles citées ci-dessus reposent sur différents critères: la nature d'étude entamée c.à.d le degré de rigueur souhaité, les limitations de chacune de ces méthodes et évidemment le matériel informatique mis à la disposition de chaque groupe de recherche.

III RESULTAT ET DISCUSSION

III.1 PROCEDURE

C'est le programme **MM2** que nous avons utilisé pour l'étude de notre série d'octanes ramifiés.

Les conformations les plus stables dépendent, essentiellement de la configuration de leurs groupements terminaux, ainsi nous avons étudié l'influence de la rotation de chacun de ces groupements sur l'énergie de la molécule. Ceci nous a permis aussi de nous affranchir du problème des minima locaux. En effet, l'optimisation d'une structure d'une molécule donnée ne conduit pas forcément à la structure la plus stable ç.à.d celle ayant l'énergie stérique la plus faible possible. Aussi faut-il optimiser plusieurs structures initiales. Nous avons choisi d'effectuer une rotation de 360° sur les groupements terminaux de chaque molécule par pas de 10° . Pour une position donnée d'un groupement terminal ç.à.d pour une valeur donnée de l'angle de torsion correspondant, nous avons évalué l'énergie stérique initiale. Par la suite, l'optimisation nous a permis d'évaluer l'énergie stérique finale. Ainsi, nous avons tracé des courbes d'énergie stérique initiale et finale qui décrivent l'évolution de ces deux grandeurs d'énergie en fonction de la rotation de chaque groupement terminal [27].

Grâce à l'utilisation de la technique de relaxation complète, et à l'optimisation sans aucune contrainte de symétrie, les courbes d'énergie stérique finale présentent des paliers d'énergie dont chacun correspond à une conformation spécifique. A ces conformations sont associés des puits de potentiel. L'écart entre les fonds de ces puits n'est autre que l'enthalpie de l'équilibre conformationnel correspondant.

Par ailleurs, des courbes des différentes contributions à l'énergie stérique - aussi bien initiale que finale - peuvent également être établies. Nous avons constaté qu'avant l'optimisation, l'énergie d'élongation, l'énergie de déformation et celle du couplage élongation-déformation sont insensibles à la position des groupements en rotation. Quant à la contribution de torsion, bien qu'elle dépende de l'angle de torsion, elle garde la même forme pour toutes les molécules, elle est donc indépendante de la nature des groupements en rotation. La contribution la plus caractéristique est donc celle correspondant à l'énergie d'interaction de VdW. En effet, la courbe correspondante a la même forme que celle établie pour l'énergie stérique initiale. Par conséquent, cette dernière est un moyen direct pour localiser le gêne stérique dans une structure avant l'optimisation. Nous avons constaté, par ailleurs, que contrairement à l'énergie stérique initiale, les différentes contributions à l'énergie stérique finale sont sensibles à la position des

groupements en rotation. Ceci montre bien que la structure obtenue, après minimisation, est celle pour laquelle les différents termes d'énergie sont optimisés et non seulement l'énergie d'interaction de VdW comme on pourrait le penser.

III.2 DETERMINATION DES CONFORMATIONS STABLES [29]

III.2.a Le 2,2,3-triméthyle pentane

La conformation du squelette carboné de cette molécule peut être décrite par les deux angles de torsion $\tau_1=C_1C_2C_3C_4$ et $\tau_2=C_2C_3C_4C_5$ comme le montre la figure 1. Les positions initiales des groupements terminaux sont celles pour lesquelles la chaîne principale $C_1C_2C_3C_4C_5$ est totalement trans.

L'angle τ_1 , qui correspond à la rotation du groupement tertio-butyle, est positif si en regardant de C_2 vers C_3 , C_4 est dans le sens des aiguilles d'une montre par rapport à C_1 (¹).

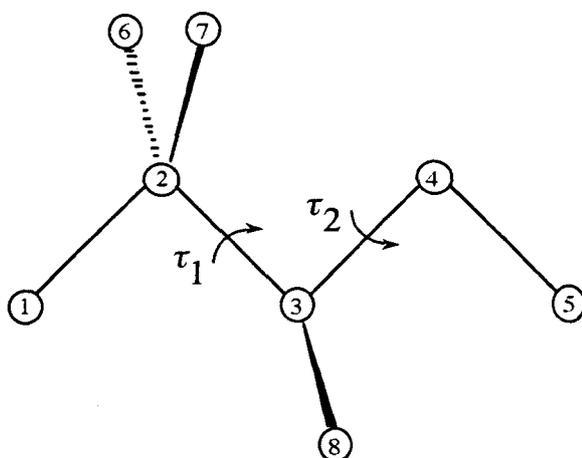


Figure 1

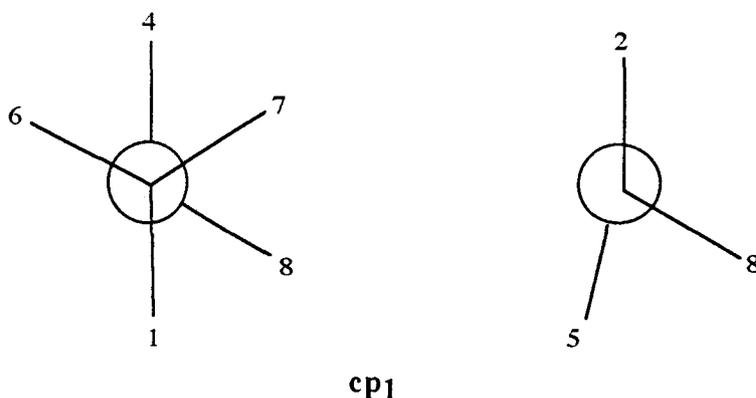
(1) Tous les angles de torsion abordés dans ce chapitre sont définis de la même façon.

III.2.a.α Rotation du groupement tertiobutyle

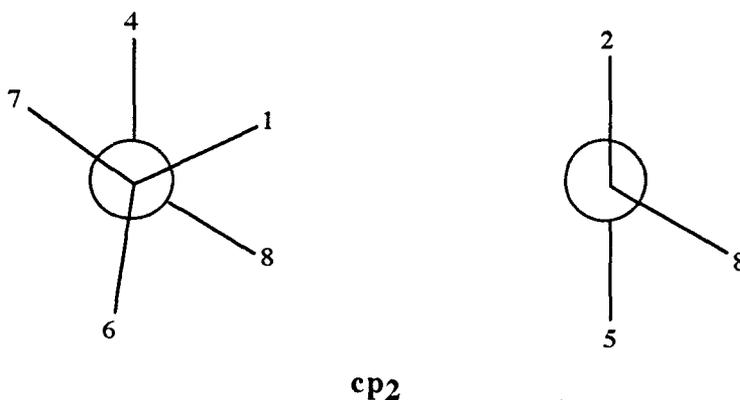
A cause de la symétrie locale de type C_{3V} de ce groupement, toutes les conformations sont reproductibles par une rotation de 120° . Ainsi, nous nous sommes contenté de l'étude de l'effet de sa rotation dans un intervalle de longueur 120° .

A l'observation de l'évolution de l'énergie stérique initiale en fonction de τ_1 (Fig 2a, p. 65), nous constatons que les conformations les plus stables sont celles pour lesquelles le groupement tertiobutyle est en position décalée, c.à.d les conformations, où un des trois méthyles de ce groupement est en position trans par rapport à la chaîne principale, et les deux autres sont à $\pm 60^\circ$ par rapport à celle-ci. En effet, ce sont les conformations pour lesquelles l'interaction, du groupement tertiobutyle avec les groupements à sa proximité est minimale. Les maxima correspondent à des conformations obtenues par rotation de 60° par rapport aux minima. En outre, la courbe présente une symétrie par rapport à ces maxima. Ceci est dû aux interactions, comparables de part et d'autre, de ces maxima.

La courbe (Fig. 2b, p. 65), obtenue après l'optimisation, confirme bien la configuration favorable du groupement tertiobutyle obtenue initialement. En effet, la courbe présente deux paliers, d'énergies très proches, correspondant à deux conformations⁽²⁾ légèrement différentes et qui sont facilement représentées à l'aide des projections de Newman, ce qui donne:



(2) En ce qui concerne les atomes d'hydrogène, l'optimisation ne modifie que légèrement leurs positions initiales, prises comme étant décalées.



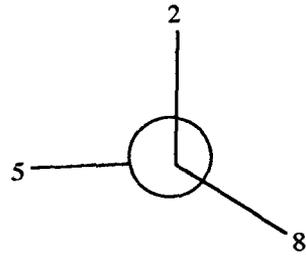
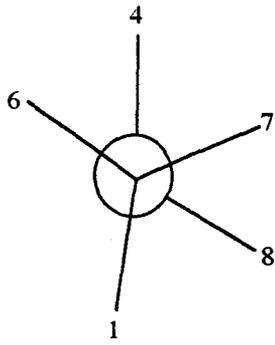
III.2.a.β Rotation du groupement méthyle C₅

Connaissant la configuration favorable du groupement tertio-butyle, déterminons celle du méthyle C₅.

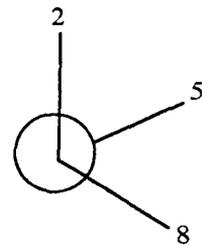
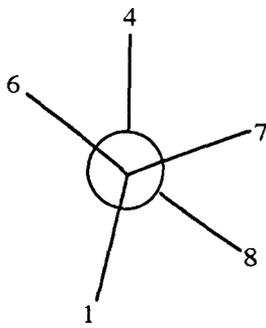
La variation de l'énergie stérique initiale en fonction de τ_2 (Fig. 3a, p. 66) montre que l'instabilité conformationnelle initiale est due principalement à l'interaction entre les groupements terminaux. En effet, l'énergie stérique est minimale pour une position presque trans du méthyle C₅, soit une valeur de τ_2 de -170° . Deux minima secondaires⁽³⁾ sont obtenus par rotation de 140° et 200° par rapport au minimum principal. Il y a également trois maxima dont le principal correspond à la valeur $\tau_2 = 0^\circ$ et les deux autres, s'écartent de $\pm 50^\circ$ de celui-ci.

La courbe d'énergie stérique finale en fonction de τ_2 (Fig. 3b, p. 66) présente une série de six paliers. Les deux plus bas sont identiques à ceux rencontrés précédemment, donc ils correspondent aux mêmes conformations. Quant aux autres, bien qu'ils aient des énergies pratiquement comparables, leurs conformations spécifiques sont complètement différentes. Elles ont comme projection de Newman:

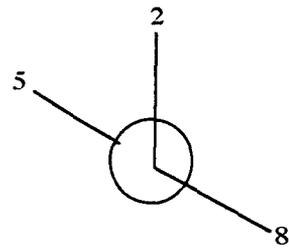
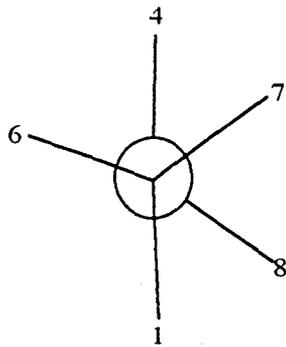
⁽³⁾ Pour des raisons de simplicité, nous n'évoquerons pas pour les autres molécules, aussi bien les minima secondaires que les maxima, qu'on peut déduire facilement des courbes d'énergie stérique finale.



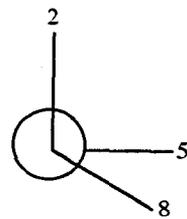
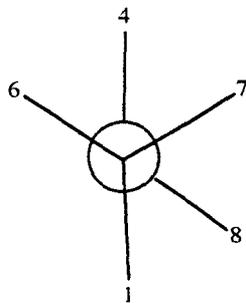
cp'3



cp'4



cp'5



cp'6

III.2.a.γ Conclusion

L'analyse de la variation des énergies stériques -aussi bien initiales que finales- en fonction de τ_1 et τ_2 montre que la conformation la plus stable de la molécule du 2,2,3-triméthyle pentane est celle pour laquelle la chaîne principale est presque totalement trans.

Par ailleurs, la surface d'énergie potentielle présente deux puits de potentiels:

-le plus bas "contient" des conformations comparables à cp_1 et cp_2 .

-le second "contient" des conformations comparables à cp'_3 , cp'_4 , cp'_5 et cp'_6 .

L'écart énergétique entre les fonds des deux puits est de l'ordre de 1,6 kcal/mol.

III.2.b Le 2,2,4-triméthyle pentane ou l'iso-octane

La configuration initiale, la numérotation des atomes de carbone et les deux angles centraux de torsion de cette molécule reportés sur figure suivante:

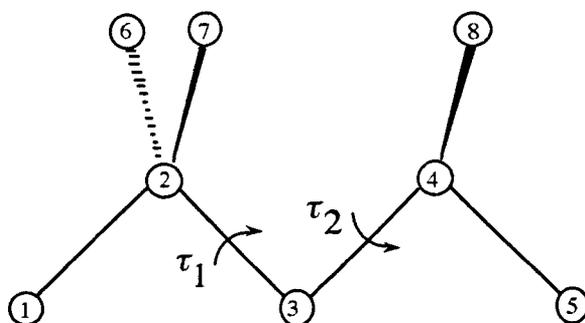
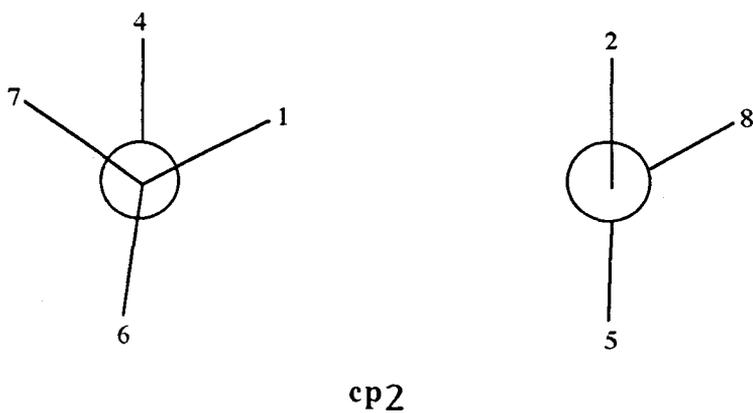
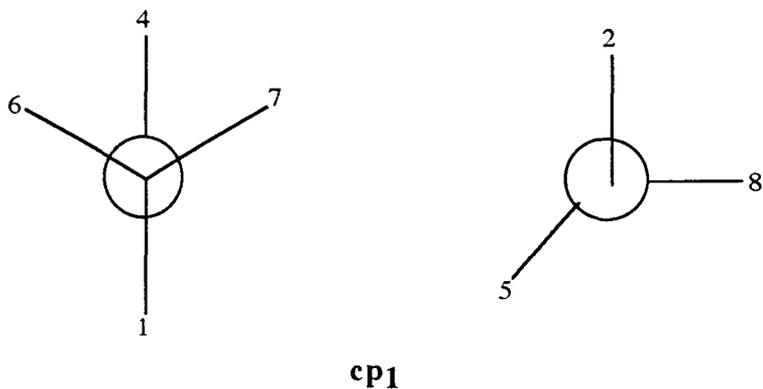


Figure 4

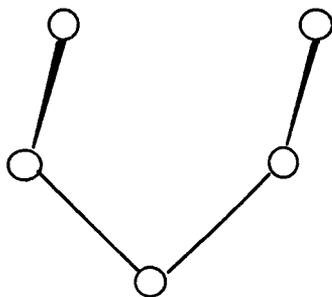
III.2.b.α Rotation du groupement tertiobutyle

Comme le montre la courbe (Fig. 5a, p. 67), la position la plus favorable du groupement tertiobutyle est celle obtenue par une rotation de 90° par rapport à la conformation initiale (Fig. 4). Cependant, l'optimisation favorise la position décalée ou presque décalée de ce groupement. En effet, les deux paliers d'énergie obtenus, pratiquement comparables comme le

montre la courbe (Fig. 5b, p. 67), correspondent à deux conformations dont les projections de Newman sont:



Le fait que cette dernière conformation, c.à.d CP₂ est stable met en doute la règle dite "du pentane" qui exclut toute conformation du type :



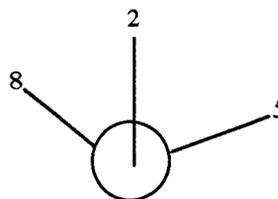
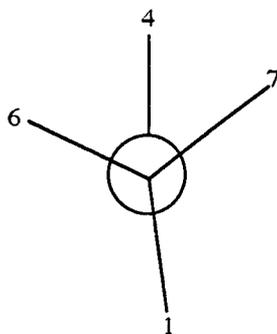
En réalité, cette règle n'est valable que pour les alcanes normaux. A titre d'exemple, les isomères G⁺G⁻ et G⁻G⁺ du pentane (§ Chapitre IV, tab I) ont une énergie qui excède de 2,5 kcal/mol celle de l'isomère TT, d'où leur grande instabilité. Pour ce type d'alcanes, cette règle va dans le même sens que les résultats obtenus par l'évaluation de l'énergie stérique finale. Ce qui n'est pas toujours le cas pour les alcanes ramifiés. En effet, les structures de ces derniers sont trop complexes pour être régies par des règles simplistes, telle que celle-ci. Seule l'optimisation de l'énergie stérique permet de tenir compte de toutes les contributions et de chercher par conséquent, l'arrangement atomique d'énergie globale moindre.

III.2.b.β Rotation du groupement isopropyle

Avec une position décalée du groupement tertiobutyle, la conformation d'angle de torsion $\tau_2=60^\circ$ a un plan de symétrie. De ce fait, toutes les possibilités de rotation sont décrites par une révolution de 180° par rapport à cette conformation.

Suite à la rotation du groupement isopropyle de 60° par rapport à la conformation totalement trans (la conformation pour laquelle la chaîne principale est totalement trans), il semble y avoir le minimum d'interaction avec le groupement tertiobutyle. En effet, la courbe d'énergie stérique initiale (Fig. 6a, p. 68) en est une confirmation.

Par ailleurs, la courbe obtenue après optimisation (Fig 6b, p. 68), présente trois paliers. Les deux plus bas sont les mêmes que ceux rencontrés lors de la rotation du groupement tertiobutyle. La conformation $cp_1=cp'_1$ n'est pas très différente de la conformation du minimum principal déduit de la courbe (Fig. 6a). La conformation la moins stable a comme projection de Newman :



cp'3

III.2.b.γ Conclusion

Par l'analyse des courbes d'énergie stérique finale en fonction de la rotation des groupements terminaux, nous avons montré que la conformation la plus stable de l'iso-octane est comparable à cp₁. Toutefois, la conformation cp₂ presque totalement trans n'a une énergie stérique que légèrement supérieure.

Dans le cas de cette molécule aussi, la surface d'énergie potentielle présente deux puits de potentiels:

- le plus bas correspond à des conformations comparables à cp₁ et cp₂
- le second correspond à des conformations comparables à cp'₃

L'écart énergétique entre les fonds des deux puits est de l'ordre de 2.63 kcal/mol.

III.3.c Le 2,3,3-triméthyle pentane

La configuration de départ, la numérotation des atomes de carbone ainsi que les angles de torsion mis en jeu sont reportés figure 7.

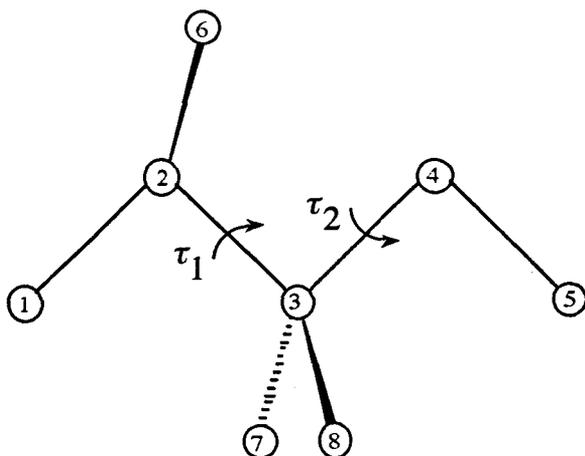


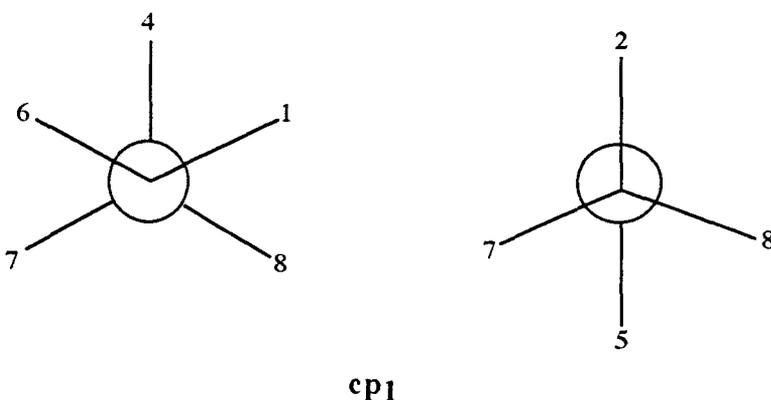
Figure 7

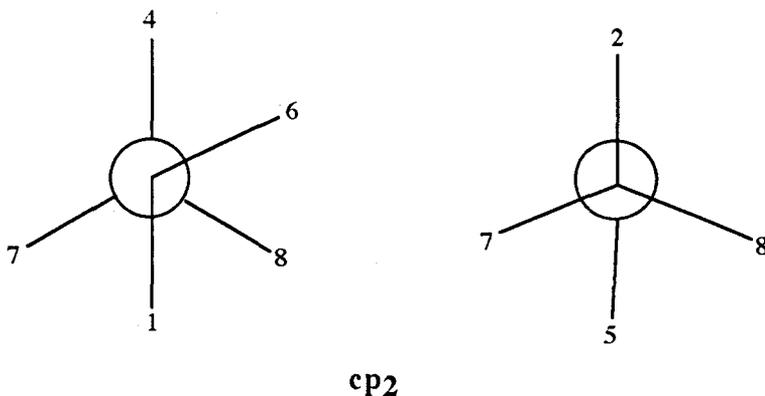
III.2.c.α Rotation du groupement isopropyle 1-2-6

Du fait que la molécule possède un plan de symétrie pour la conformation dont l'angle de torsion $\tau_1=120^\circ$, nous nous sommes contenté de l'étude de l'effet de la rotation de ce groupement dans un intervalle de longueur 180° .

Le calcul de l'énergie stérique initiale (Fig 8a, p. 69) montre que les positions favorables de l'isopropyle sont celles qui conduisent à la conformation totalement trans et à la conformation obtenue par rotation de 120° par rapport à celle ci.

Le même résultat est confirmé après l'optimisation. En effet, la courbe (Fig 8b, p. 69) présente deux paliers dont les conformations spécifiques sont:





avec une légère instabilité de la conformation presque totalement trans.

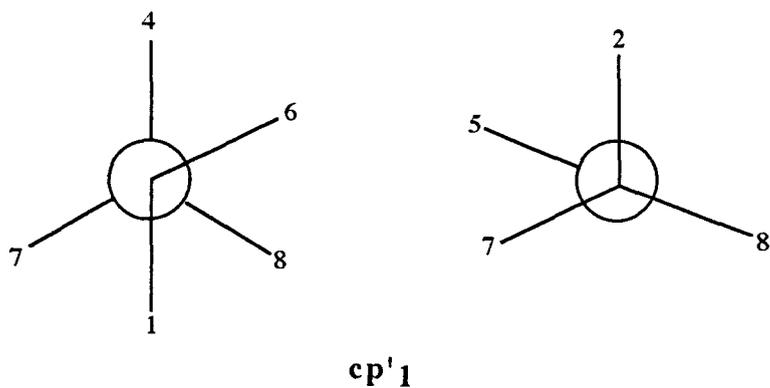
III.2.c.β Rotation du groupement méthyle C₅

Après avoir mis en évidence les positions favorables du groupement isopropyle terminal, déterminons celles du groupement méthyle C₅. A cette fin, nous allons étudier l'effet de la rotation de ce dernier sur l'énergie stérique de la molécule pour chacune de ces deux positions.

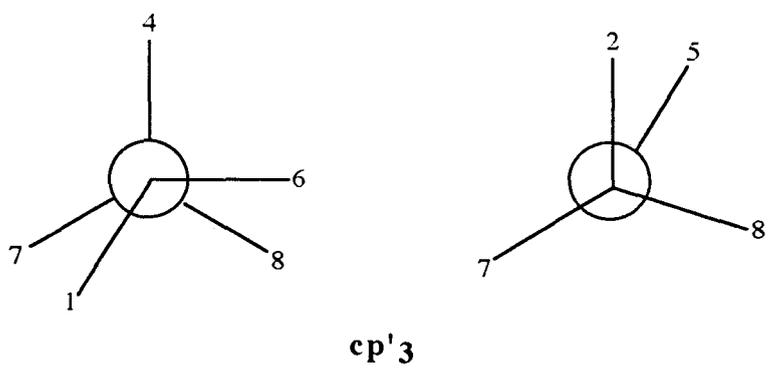
Dans les deux cas, l'instabilité conformationnelle initiale lors de la rotation de ce groupement est due principalement à son interaction avec l'isopropyle terminal.

*pour $\tau_1=180^\circ$

La courbe d'énergie stérique initiale (Fig 9a, p. 70) montre que la position favorable pour le groupement méthyle est celle pour laquelle $\tau_2=180^\circ$ ou $\tau_2 \approx -60^\circ$. Toutefois, seule cette dernière valeur correspond au palier le plus bas, donc à la conformation la plus stable après l'optimisation (Fig 9b, p. 70) et dont la projection de Newman est:



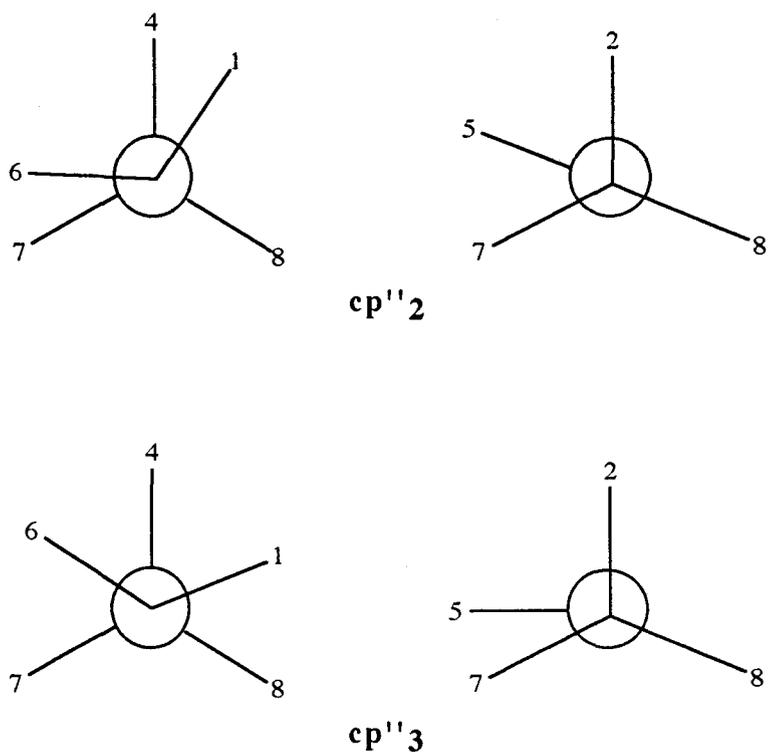
Si le second palier P'_2 a pour conformation spécifique celle de P_2 , rencontrée précédemment, le palier le plus haut correspond à la conformation suivante:



*pour $\tau_1 = -60^\circ$

Le calcul initial mis en graphe (Fig. 10a, p. 71) montre que la position la plus stable dans ce cas est celle pour laquelle $\tau_2 = 180^\circ$.

La courbe des énergies stériques finales (Fig. 10b, p. 71) confirme ceci, puisque le palier P''_1 ayant l'énergie la plus faible, dans ce cas, est le même que P_1 . La même figure présente également deux paliers moins stables P''_2 et P''_3 dont les conformations correspondantes sont:



Nous remarquons que même si cette dernière conformation est totalement différente de cp''_3 , leurs paliers respectifs ont la même valeur d'énergie.

III.2.c.γ Conclusion

Suite à tous ces résultats et en comparant les valeurs d'énergie des différents paliers, nous concluons que la conformation la plus stable est celle pour laquelle le couple $(\tau_1, \tau_2) \approx (-180^\circ, -60^\circ)$.

Par ailleurs, si on représente la surface d'énergie potentielle par deux puits de potentiel, le fond du plus bas correspondra à cette conformation, quant à celui du second, il lui sera attribué la conformation cp''_2 . L'écart énergétique entre ces deux conformations est de l'ordre de 1.54 kcal/mol.

III.2.d Le 2,3,4-triméthyle pentane

La configuration de départ, la numérotation des atomes de carbone ainsi que les angles de torsion mis en jeu sont reportés figure 11.

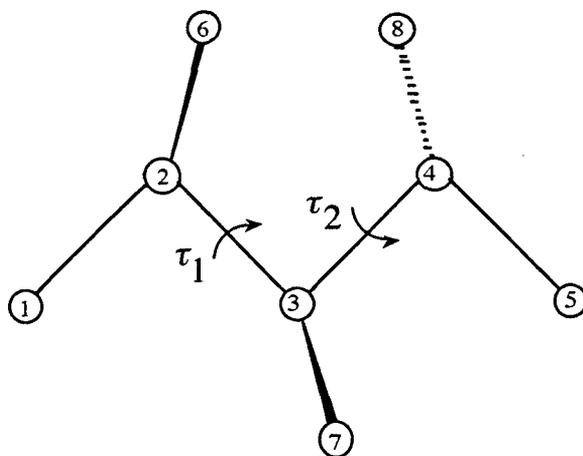
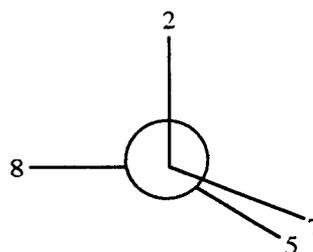
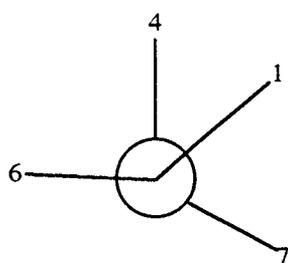


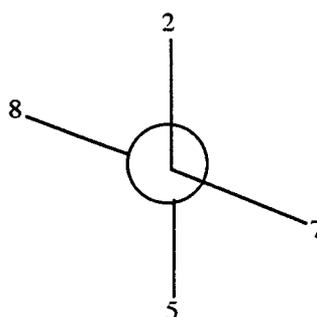
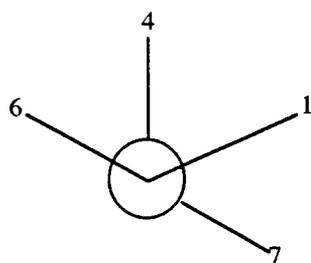
Figure 11

III.2.d.α Rotation du groupement isopropyle 1-2-6

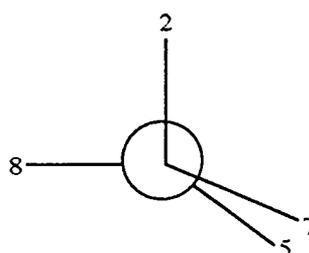
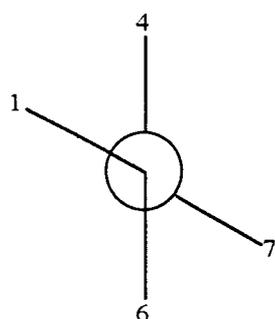
L'instabilité conformationnelle initiale est due principalement à l'interaction entre les deux groupements isopropyle. Ainsi, la conformation la plus stable correspondra à une orientation relative de ces groupements, telle que leur interaction sera moindre. En effet, la courbe (Fig. 12a, p. 72) montre que c'est la conformation totalement trans qui est la plus stable. Elle correspond au palier le plus bas, après l'optimisation, comme le montre la courbe (Fig. 12b, p. 72). La même figure présente également trois autres paliers d'énergies plus élevées. Les conformations correspondantes ont comme projections de Newman:



cp2



cp3

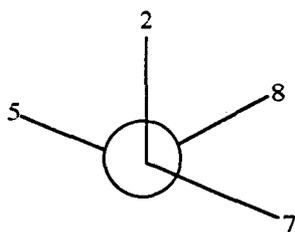
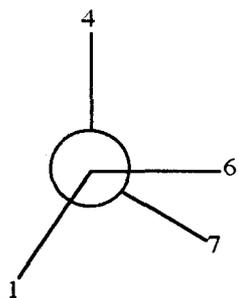


cp4

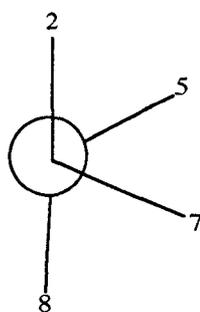
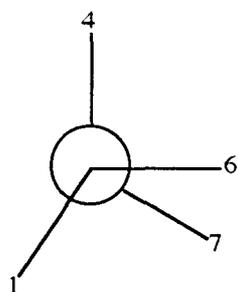
III.2.d.β Rotation du groupement isopropyle 5-4-8

La position la plus favorable pour le groupement isopropyle 1-2-6 est celle pour laquelle $\tau_1=180^\circ$. Pour cette position, l'évolution de l'énergie stérique -aussi bien initiale que finale- (Fig 13a - 13b, p. 73) en fonction de la rotation du groupement isopropyle 5-4-8 montre que la conformation la plus stable, dans ce cas aussi, est la conformation totalement trans.

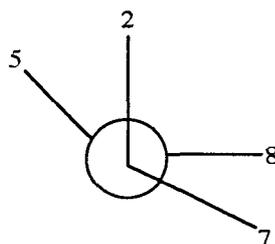
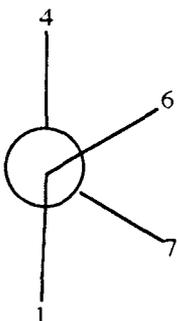
D'autres conformères correspondants à des paliers d'énergies supérieures apparaissent également. Leurs projections de Newman sont:



cp'2

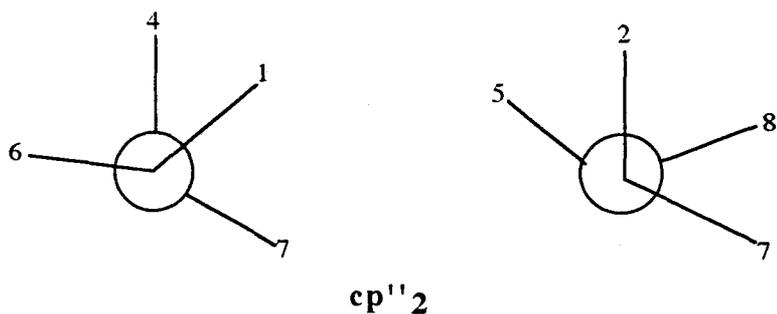


cp'3



cp'4

Pour les autres positions du groupement isopropyle 1-2-6 ($\tau_1 \approx \pm 60^\circ$) qui correspondent aux paliers P₂, P₃ et P₄ présentés figure 12b (p. 72), les courbes d'énergie stérique finale en fonction de τ_2 (Fig. 14 - Fig. 15, p. 74) ne présentent pas de paliers d'énergies inférieures à celles déjà cités. Au palier de plus grande énergie, correspond la conformation ayant comme projection de Newman:



III.2.d.γ Conclusion

La conformation la plus stable du 2,3,4-triméthyle pentane est la conformation totalement trans.

La surface d'énergie potentielle présente probablement plusieurs puits de potentiel, les deux plus bas correspondent respectivement à la conformation totalement trans et à des conformations comparables à cp'_2 et cp'_3

L'écart énergétique entre ces deux puits est de l'ordre de 1.1 kcal/mol.

III.2.e Le 2,2-diméthyle hexane

La configuration de départ, la numérotation des atomes de carbones ainsi que les angles de torsion mis en jeu sont reportés figure 16.

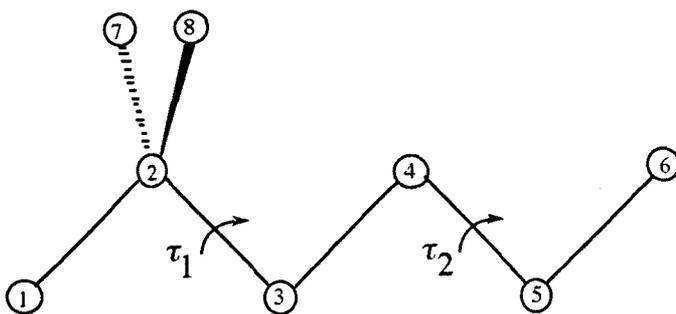


Figure 16

La conformation la plus stable de cette molécule dépend essentiellement de la configuration des groupements en bout de chaîne [30,31,32]. C'est pourquoi, nous avons étudié, dans ce cas aussi, l'effet de leurs rotations respectives sur l'énergie de la molécule.

III.2.e.α Rotation du groupement tertibutyle

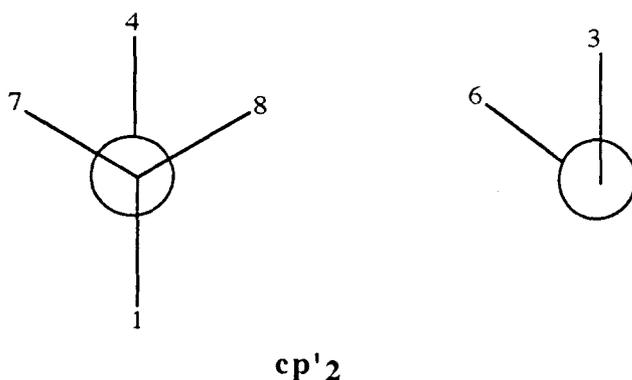
En plus de la périodicité due à la symétrie locale C_{3V} de ce groupement, la conformation totalement trans a une symétrie globale de type C_s . De ce fait, toutes les possibilités de rotation sont décrites par une révolution de 60° par rapport à cette conformation.

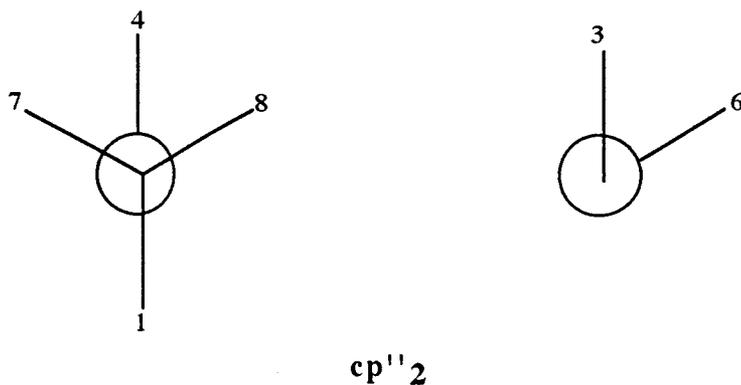
Aussi bien la courbe d'énergie stérique initiale que finale (Fig. 17a - Fig. 17b, p. 75) montre que la conformation totalement trans est la plus stable.

III.2.e.β Rotation du groupement méthyle C_6

Dans ce cas, toutes les positions du méthyle sont reproductibles par une rotation de 180° par rapport à la conformation totalement trans. Cette dernière est, dans ce cas aussi, la conformation la plus stable comme l'indiquent les figures 18a et 18b (p. 76).

Un autre palier d'énergie supérieure est également obtenu. Il correspond à deux conformations énergétiquement équivalentes à cause de la symétrie de la molécule. Leurs projections de Newman sont:





III.2.e.γ Conclusion

La conformation la plus stable du 2,2-diméthyle hexane est la conformation totalement trans. Elle correspond donc au puits le plus bas de la surface d'énergie potentielle. Le second puits correspond à cp'_2 et cp''_2 .

L'écart énergétique entre ces deux puits est de l'ordre de 0.92 kcal/mol.

III.2.f Le 2,5-diméthyle hexane

La conformation initiale, la numérotation des atomes de carbone ainsi que les angles de torsion mis en jeu sont reportés figure 19.

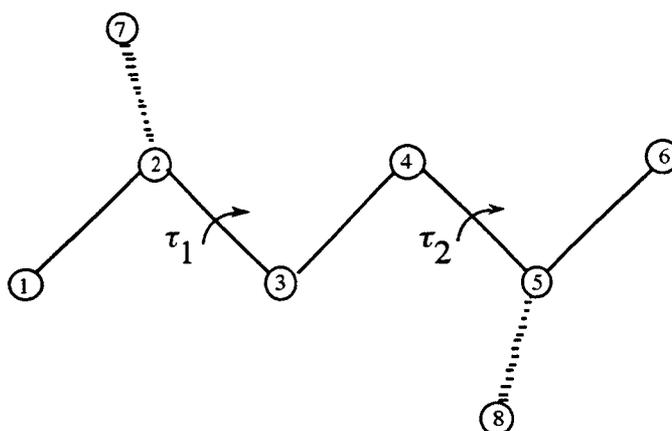
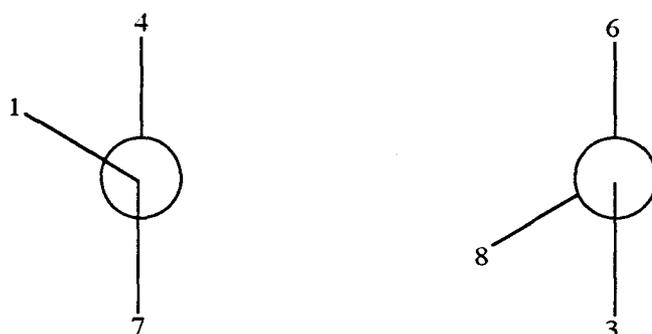


Figure 19

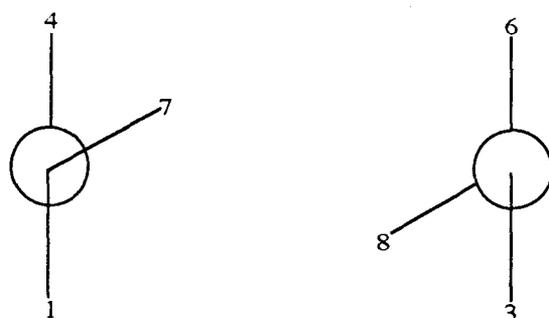
III.2.f.α Rotation du groupement isopropyle 1-2-7

La courbe d'énergie stérique en fonction de τ_1 (Fig. 20a, p. 77) présente trois minima, les deux plus stables correspondent aux valeurs de $\tau_1=80^\circ$ et 160° quant au moins stable à $\tau_1=-60^\circ$.

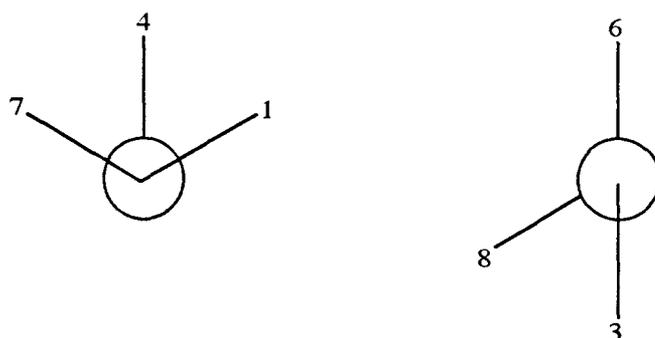
Ces trois conformères sont proches de ceux obtenus après optimisation (Fig. 20b, p. 77). En effet, les trois paliers, que présente la courbe, correspondent à des conformations dont les projections de Newman sont:



cp1



cp2



cp3

La légère différence entre les deux paliers correspondants aux conformations les plus stables est due à la contribution de déformation et aux interactions de VW (autre que 1,4) qui varient légèrement d'un palier à l'autre.

III.2.f.β Rotation du groupement isopropyle 6-5-8

Pour chacune de ces trois positions favorables de l'isopropyle 1-2-7, cherchons celles de l'isopropyle 6-5-8.

$$*\underline{\tau_1=180^\circ}$$

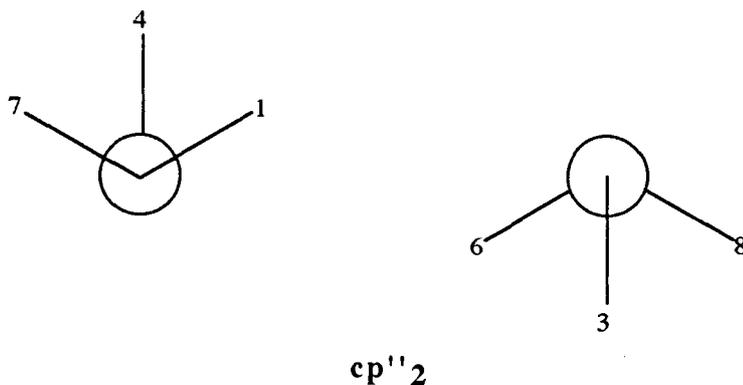
Pour des raisons de symétrie, la rotation dans ce cas donne des configurations équivalentes à celles résultantes de la rotation de l'isopropyle 1-2-7, donc les mêmes conclusions que précédemment

$$*\underline{\tau_1=60^\circ}$$

Les minima et les paliers (Fig. 21a - Fig. 21b, p. 78) correspondent à des conformations équivalentes à celles trouvées ci dessus.

$$*\underline{\tau_1=-60^\circ}$$

L'instabilité de cette position, par comparaison aux deux précédentes, se reflète directement dans les courbes d'énergie stérique finale (Fig. 22a - Fig. 22b, p. 79). En effet, les valeurs d'énergie sont plus élevées. Un nouveau palier d'énergie supérieure apparait, sa conformation spécifique a comme projection de Newman:



III.2.f.γ Conclusion

Les conformations les plus stables de cette molécule sont comparables à cp_1 et cp_2 avec une légère instabilité de cette dernière. Elles correspondent donc au puits de potentiel le plus bas. Deux autres puits moins stables correspondent respectivement aux conformations cp_3 et cp''_2 . Leurs écarts énergétiques respectifs avec le conformère le plus stable sont de l'ordre de 0.75 kcal/mol et de 1.5 kcal/mol.

III.3 DETERMINATION DES VALEURS DES ANGLES DE VALENCE CCC ET DES LONGUEUR DE LIAISON CC

III.3.a Introduction

Les molécules d'alcane ramifiés sont soumises à de fortes interactions stériques dues à la présence de groupements latéraux, tel que le méthyle. Il en résulte une répulsion entre tous les groupements encombrants, ce qui a pour effet, d'augmenter ou de diminuer les valeurs de certains paramètres structuraux. Les variations les plus importantes concernent les longueurs de liaison CC et les angles de valence CCC, leurs valeurs hypothétiques initiales sont respectivement: 1.54 Å et 109.47°.

La détermination des variations de ces paramètres structuraux est aussi un moyen permettant la localisation de l'effet stérique et son estimation.

III.3.b Valeurs des angles de valence CCC et des longueurs de liaison CC

III.3.b.α Le 2,2,3-triméthyle pentane

Nous avons constaté l'augmentation de la longueur de la liaison C_2C_3 de 0.02 Å. Elle est due aux interactions du groupement tertiobutyle avec son environnement immédiat.

Les mêmes interactions augmentent l'angle $C_2C_3C_4$ de 5° . Par ailleurs, quand les interactions entre les groupements terminaux sont maximales, les angles $C_2C_3C_4$ et $C_3C_4C_5$ subissent une ouverture d'environ 8° .

III.3.b.β Le 2,2,4-triméthyle pentane

La procédure d'optimisation ne conduit à aucune variation notable des longueurs de liaisons. Ceci est dû à l'absence de groupements intermédiaires.

Cependant, l'importance des interactions entre groupements terminaux a pour conséquence une variation des angles de valence. En effet, l'angle central $C_2C_3C_4$ s'ouvre de 7° à 14° suivant l'intensité de ces interactions. En outre, quand cette dernière est maximale, les angles $C_3C_4C_5$ et $C_3C_4C_8$ s'ouvrent d'environ 5° .

III.3.b.γ Le 2,3,3-triméthyle pentane

Une augmentation de 0.02 Å de la longueur de la liaison C_2C_3 est obtenue après optimisation. Elle est due à la forte interaction entre l'isopropyle terminal et son environnement immédiat.

La même interaction conduit à une ouverture des angles $C_1C_2C_3$ et $C_6C_2C_3$ de 5° . En outre, la valeur de l'angle $C_3C_4C_5$ augmente de 7° à 9° suivant que le groupement méthyle terminal est en interaction avec l'isopropyle terminal ou central.

III.3.b.δ Le 2,3,4-triméthyle pentane

Il n'y a pas de changement significatif des longueurs de liaison de cet isomère à cause de la relative faiblesse des interactions mettant en jeu le méthyle central C₇.

Le changement structural le plus important est celui de l'angle central, sa valeur augmente de 7° à 8° quand l'interaction entre les deux isopropyles est intense.

III.3.b.ε Le 2,2-diméthyle hexane

Le seul changement structural important concerne les angles C₂C₃C₄ et C₄C₅C₆. Une ouverture du premier de l'ordre de 7° est due à l'interaction du tertio-butyle avec le groupement méthylène C₄, quand au deuxième, l'interaction du méthyle terminal avec le méthylène C₃ l'ouvre de 4°.

III.3.b.ζ Le 2,5-diméthyle hexane

Le seul changement structural remarquable, dans ce cas, est celui des deux angles centraux C₂C₃C₄ et C₃C₄C₅ qui s'ouvrent de 5° à 6°.

IV CONCLUSION

Ainsi que nous le constatons, la modélisation moléculaire nous a été indispensable pour établir les conformations les plus stables des alcanes ramifiés faisant l'objet de cette étude. Celles-ci ne sont pas nécessairement totalement trans comme c'est le cas pour les alcanes normaux. En effet, les effets d'interactions stériques, dues aux groupements encombrants dont ils sont porteurs, ne les favorisent pas obligatoirement. Comme nous l'avons d'ailleurs montré, le 2,2,4- et le 2,3,3-triméthyle pentane sont de bons exemples de confirmation.

La modélisation nous a permis également de déterminer les différentes possibilités d'existence d'autres conformères moins stables. Ceci nous a été rendu possible par l'étude des variations d'énergie stérique en fonction des positions des groupements à l'origine des conformations.

Par ailleurs, l'optimisation d'énergie nous a permis de constater qu'il ne faut pas se fier aux résultats des énergies stériques initiales. Cependant, ces derniers permettent la localisation des effets stériques importants au sein de chaque molécule. L'observation des valeurs de certains paramètres structuraux tels que les longueurs des liaisons CC et les angles de valence CCC va aussi dans le même sens.

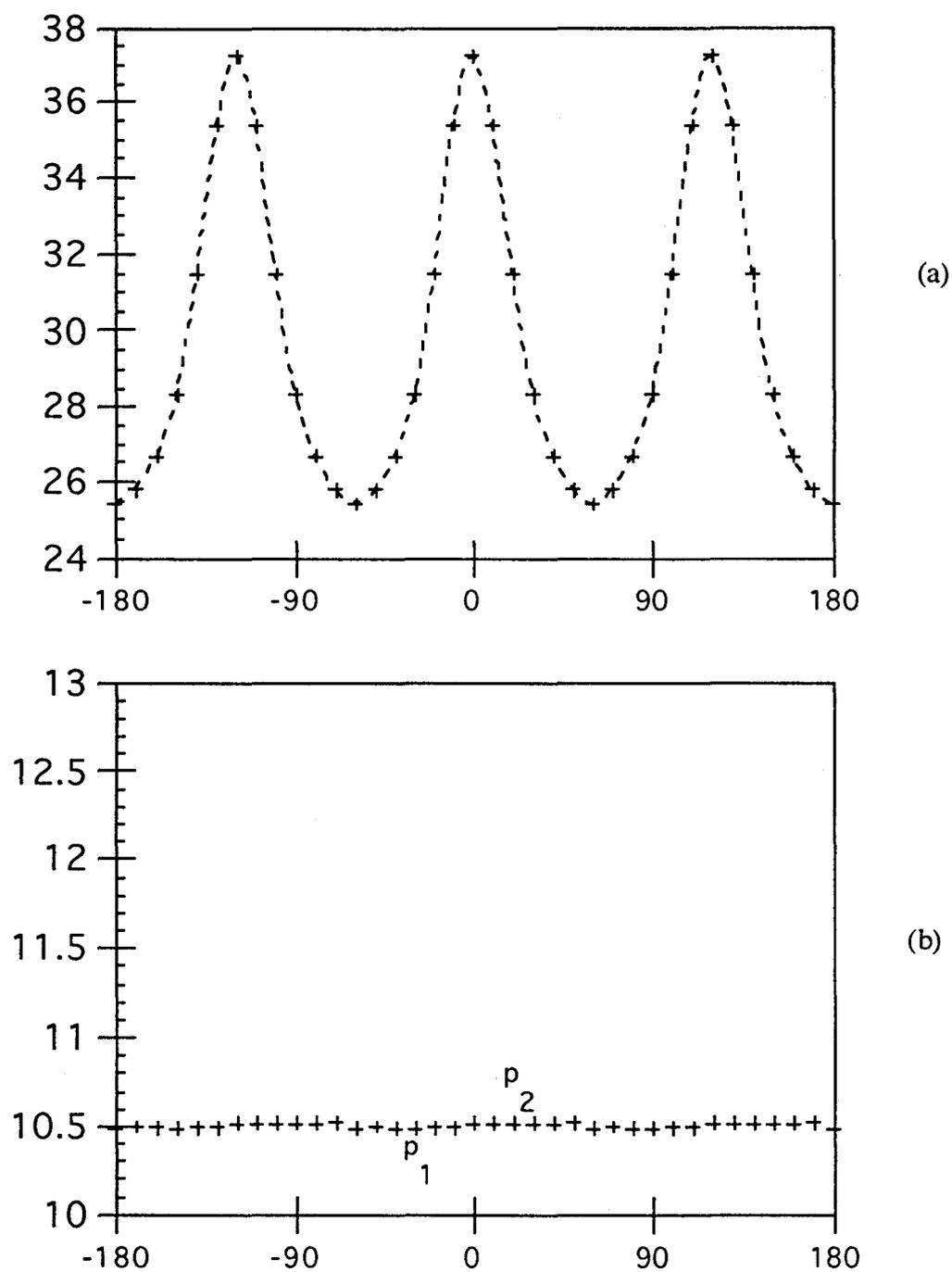


Figure 2: Effet de la rotation du groupement tertio-butyle (τ_1) sur l'énergie stérique du 2,2,3-triméthyle pentane ($\tau_2=180^\circ$).
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation (4) .

(4) Nous avons conservé le même axe des abscisses (valeurs initiales de l'angle de torsion) pour les deux courbes (a) et (b), et cela afin de pouvoir superposer les deux courbes, et donc pouvoir comparer les deux types de résultats.

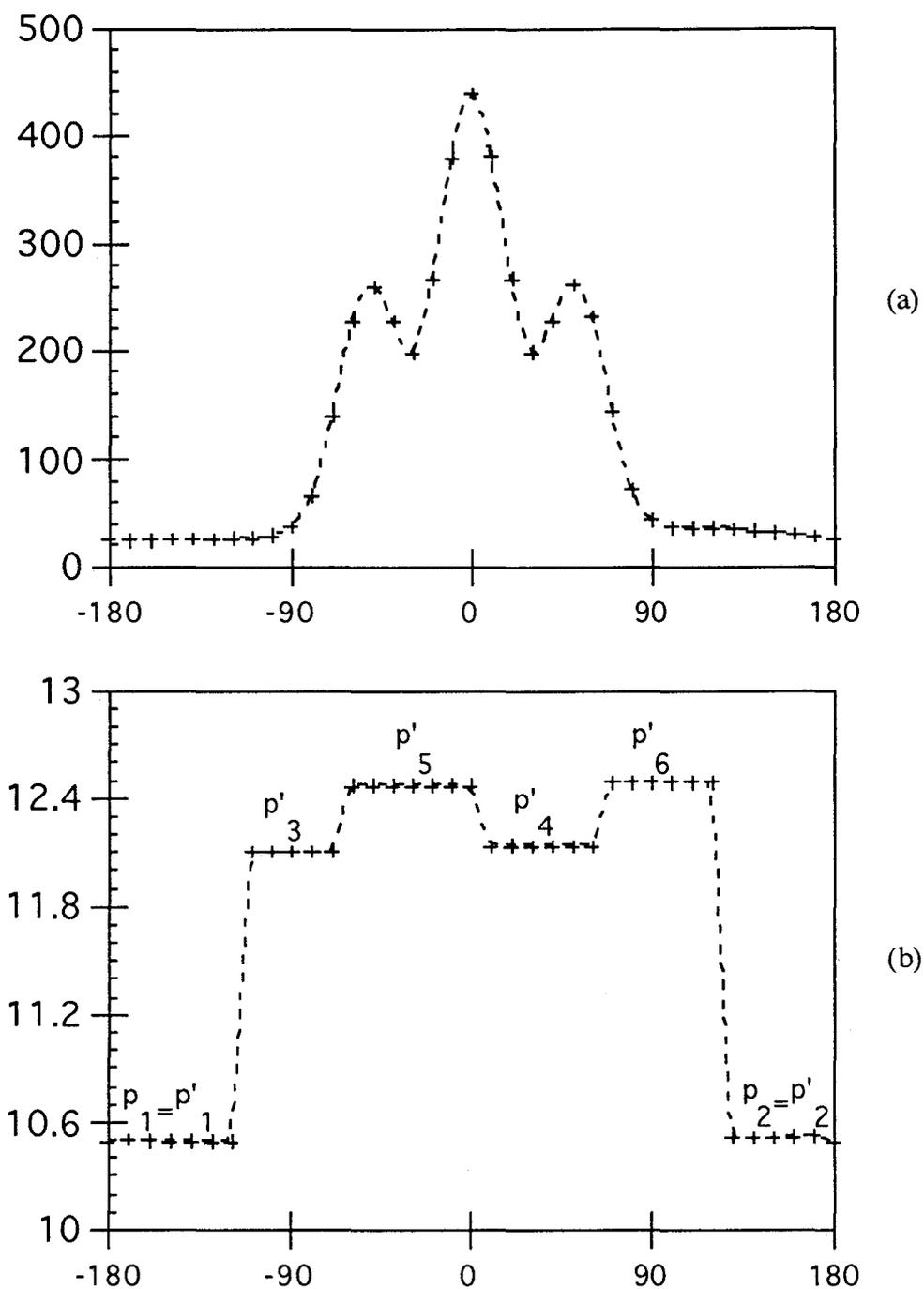


Figure 3: Effet de la rotation du groupement méthyle (τ_2) sur l'énergie stérique du 2,2,3-triméthyle pentane. ($\tau_1 = 180^\circ$).
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation .

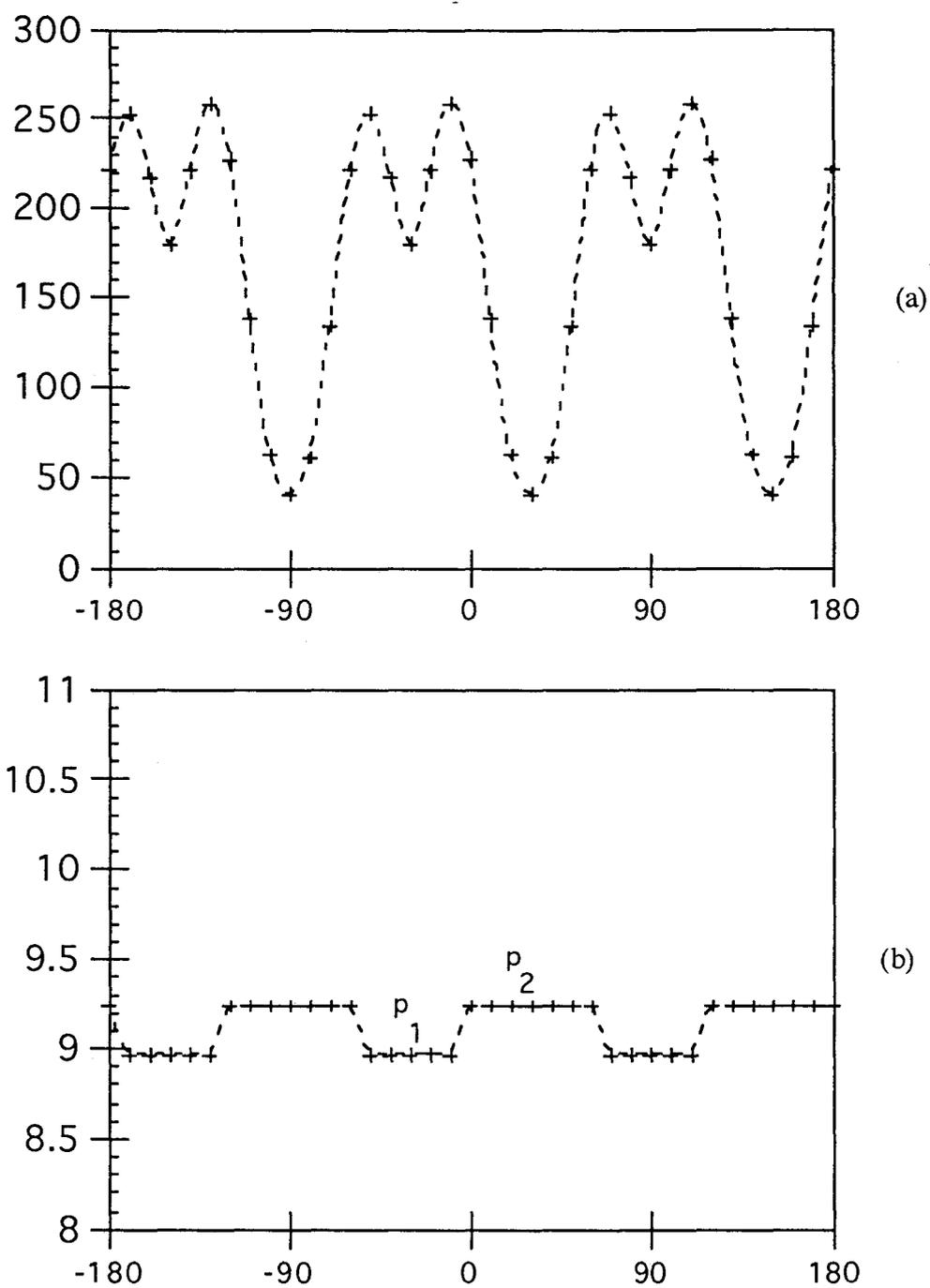


Figure 5: Effet de la rotation du groupement tertio-butyle (τ_1) sur l'énergie stérique du 2,2,4-triméthyle pentane. ($\tau_2=180^\circ$).
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation.

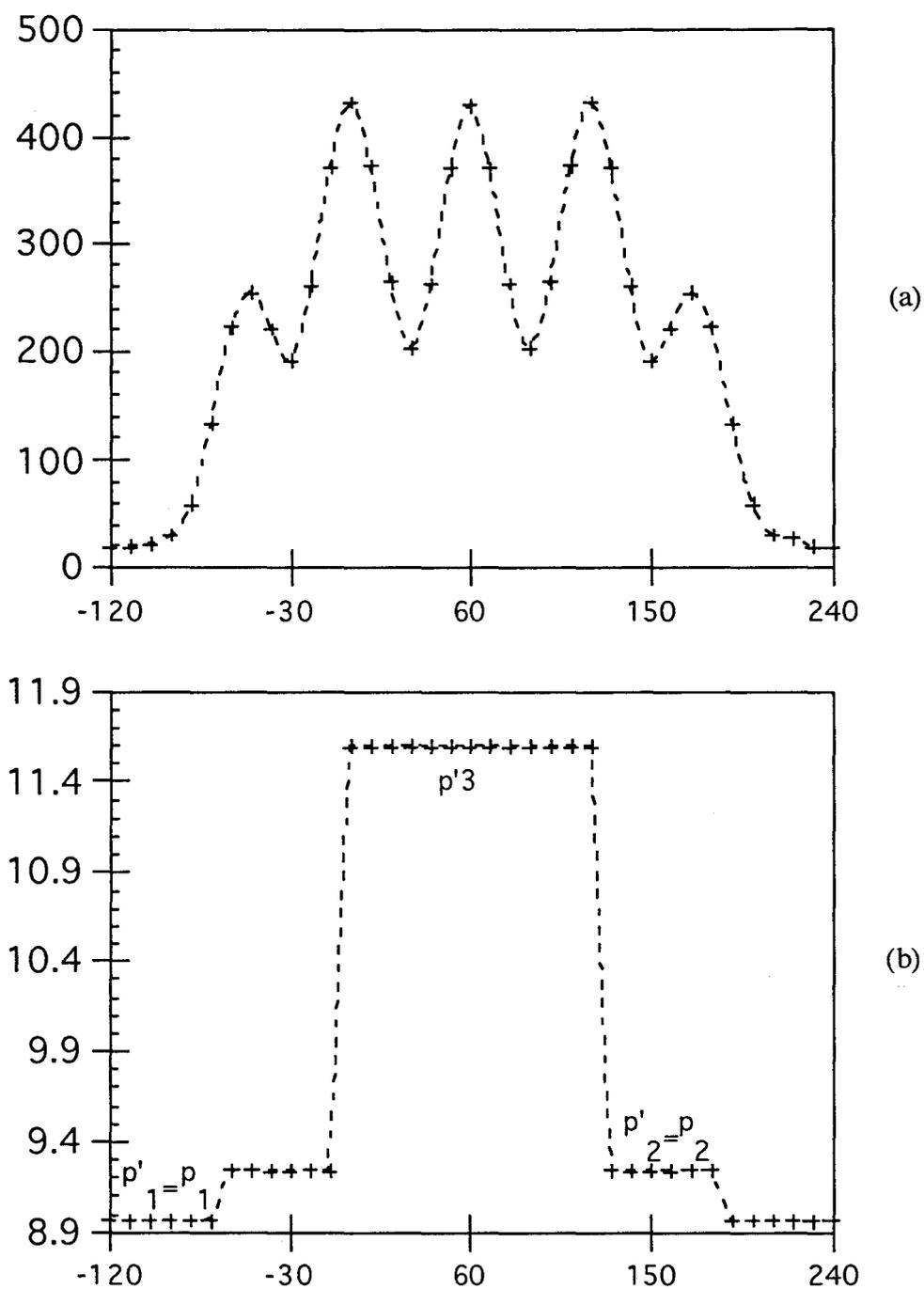


Figure 6: Effet de la rotation du groupement isopropyle (τ_2) sur l'énergie stérique du 2,2,4-triméthyle pentane ($\tau_1 = 180^\circ$).
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation .

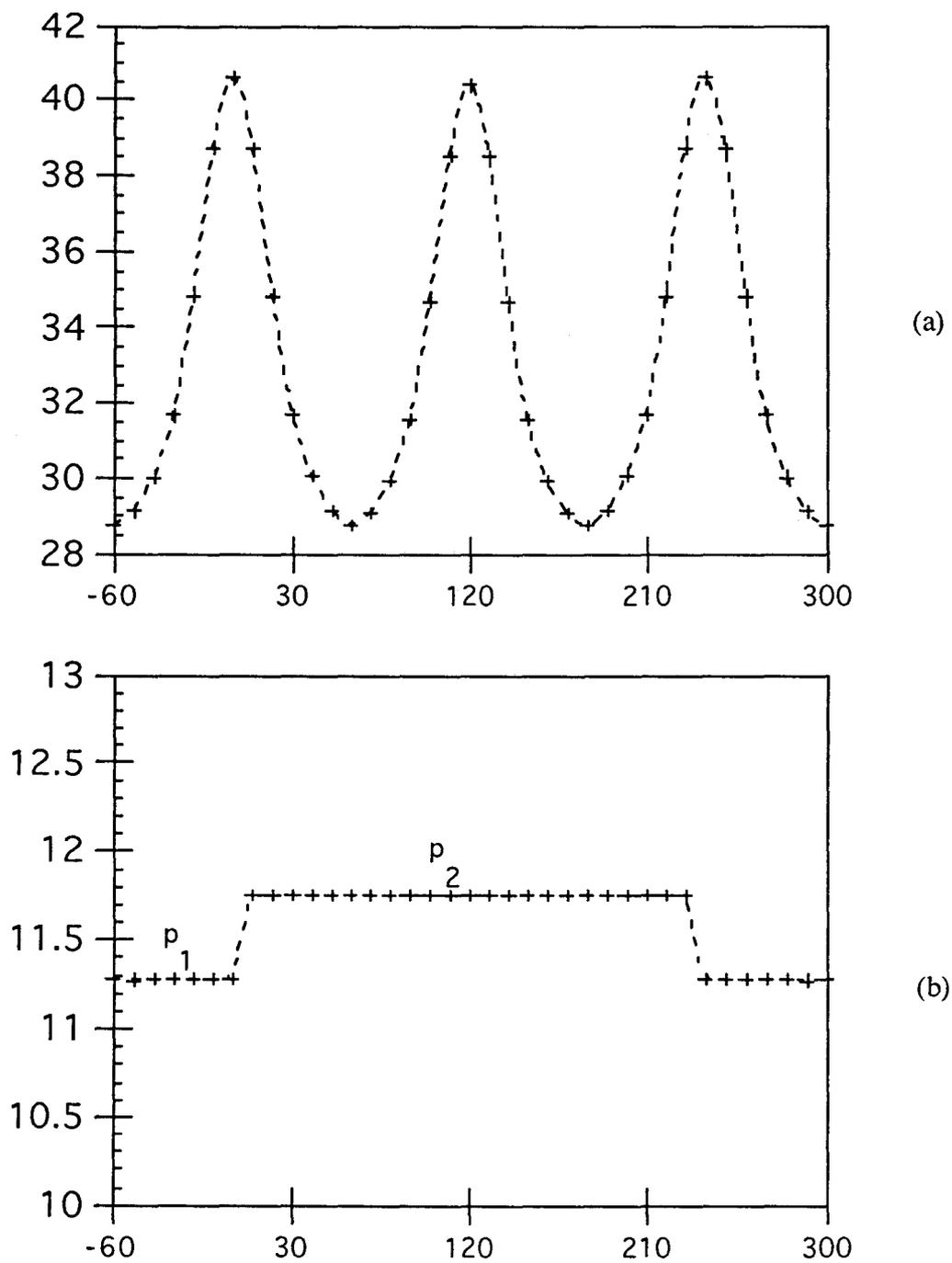


Figure 8: Effet de la rotation du groupement isopropyle (τ_1) sur l'énergie stérique du 2,3,3-triméthyle pentane ($\tau_2=180^\circ$).
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation .

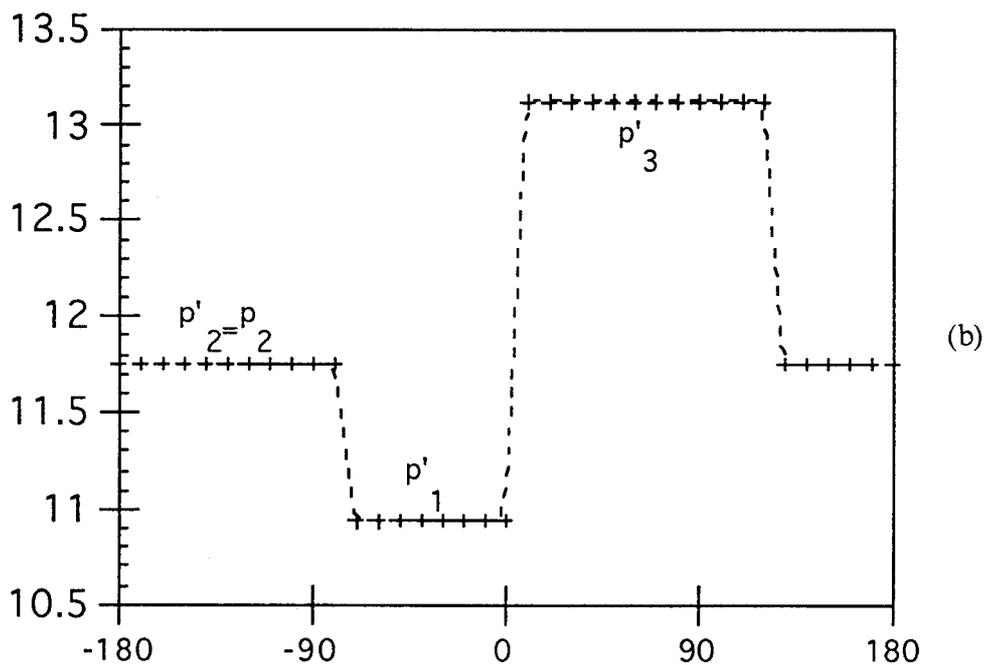
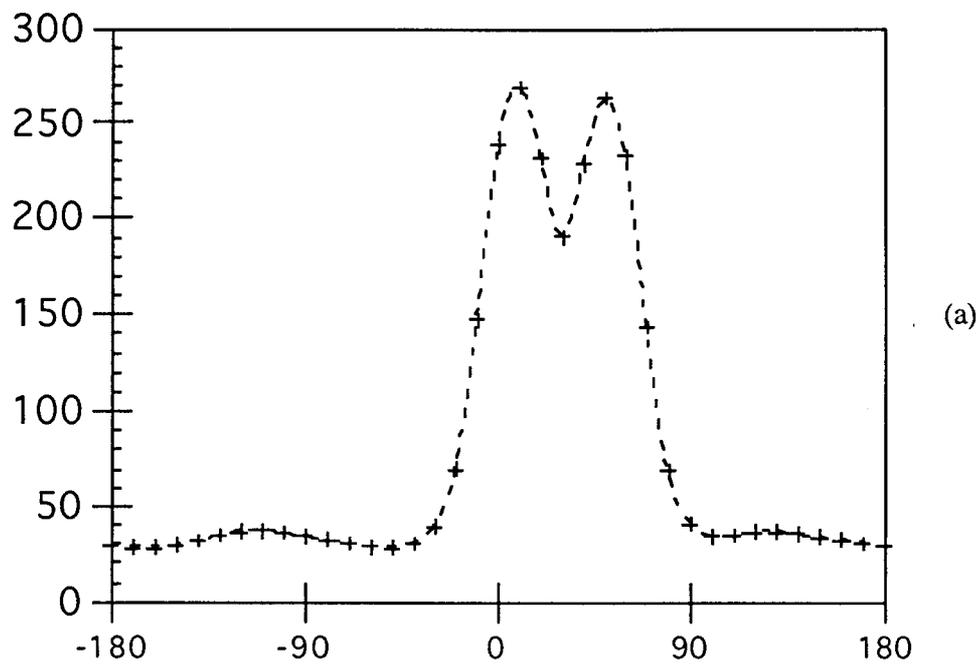


Figure 9: Effet de la rotation du groupement méthyle (τ_2) sur l'énergie stérique du 2,3,3-triméthyle pentane ($\tau_1=180^\circ$).
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation .

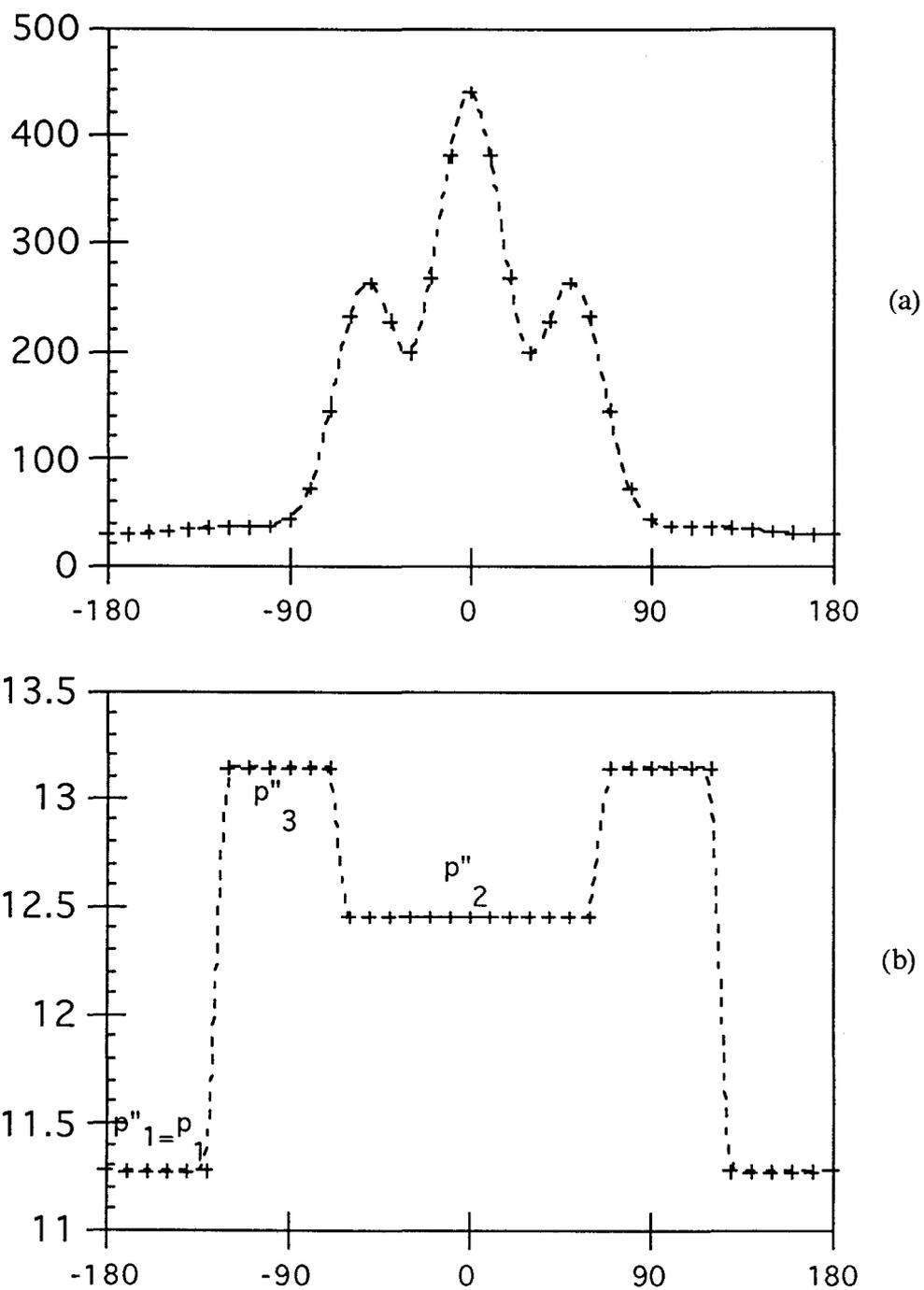


Figure 10: Effet de la rotation du groupement méthyle (τ_2) sur l'énergie du 2,3,3-triméthyle pentane ($\tau_1 = -60^\circ$)
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation .

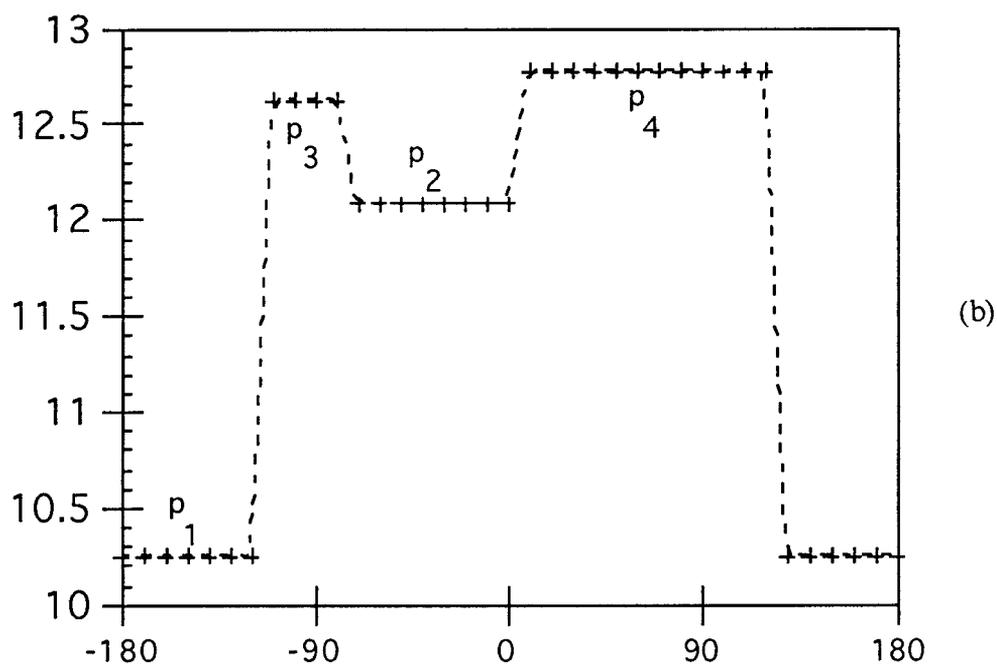
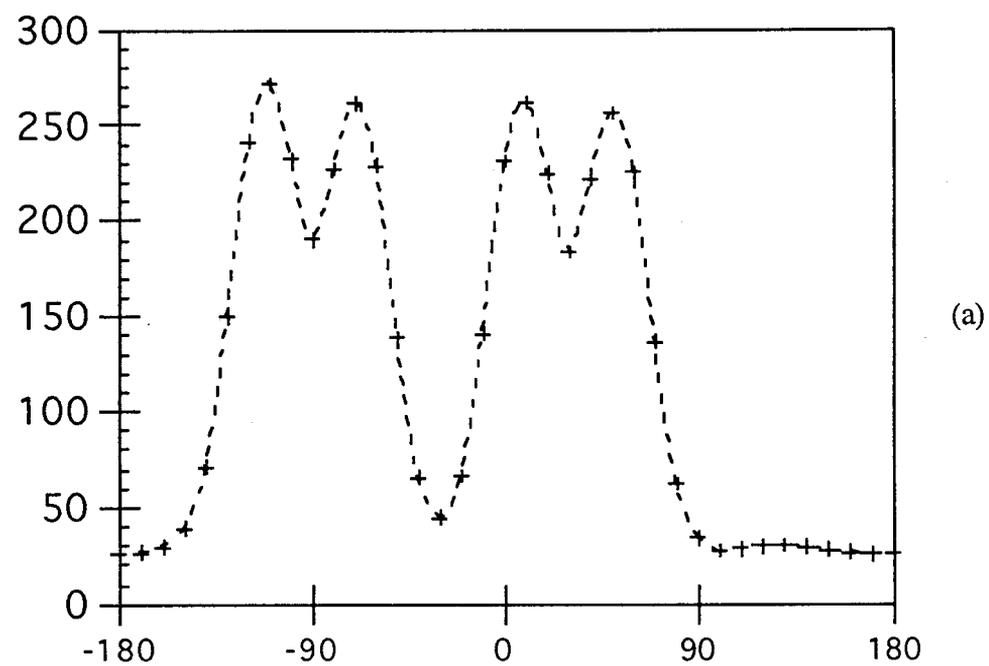


Figure 12: Effet de la rotation du groupement isopropyle 2-1-6 (τ_1) sur l'énergie stérique du 2,3,4-triméthyle pentane ($\tau_2=180^\circ$)
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation .

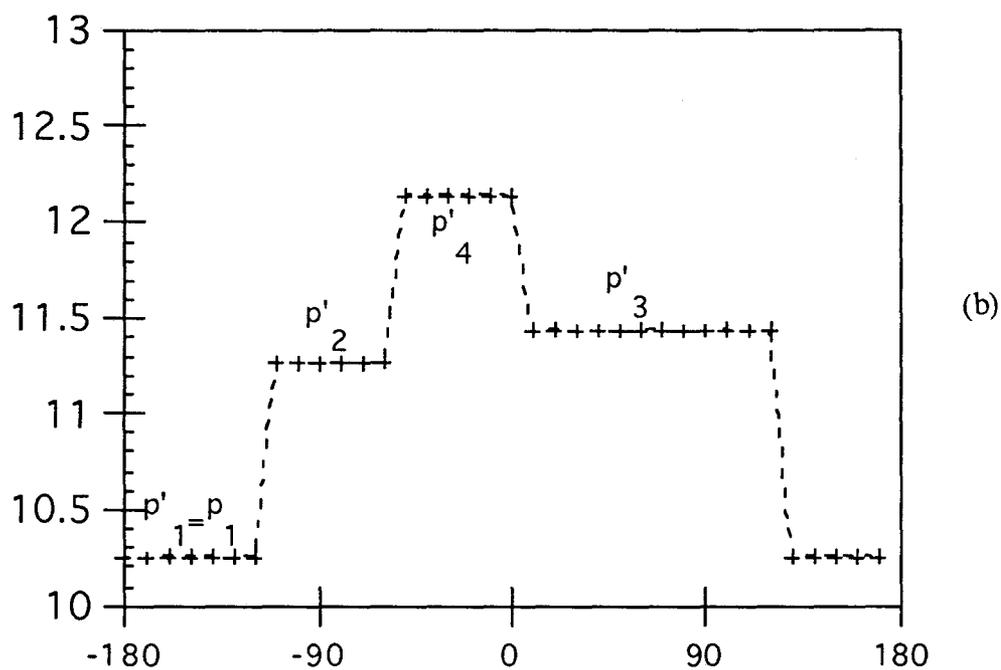
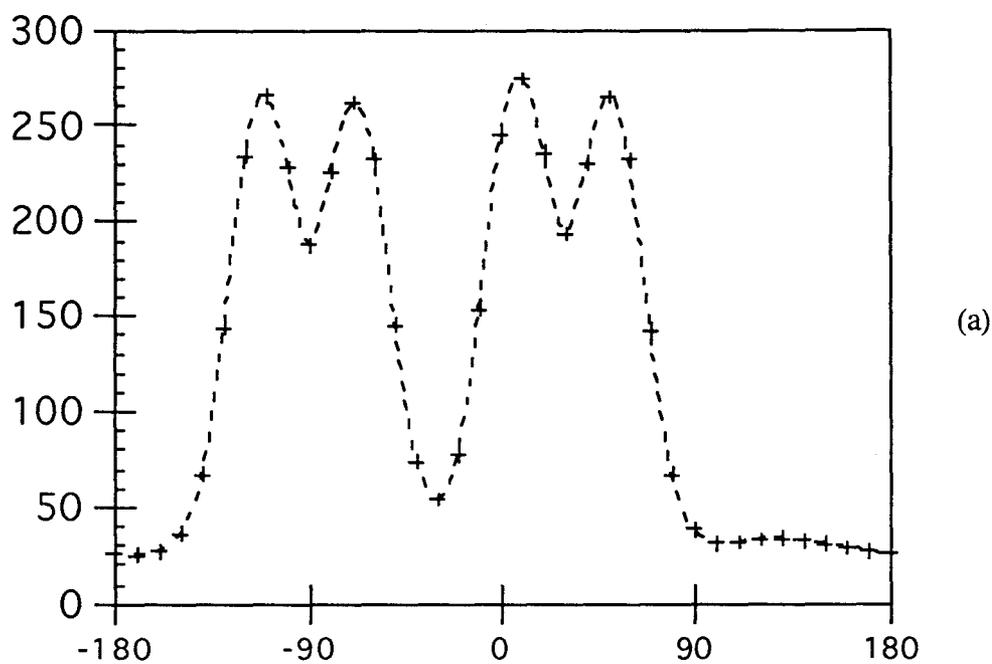


Figure 13: Effet de la rotation du groupement isopropyle 4-5-8 (τ_2) sur l'énergie stérique du 2,3,4-triméthyle pentane ($\tau_1=180^\circ$)
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation .

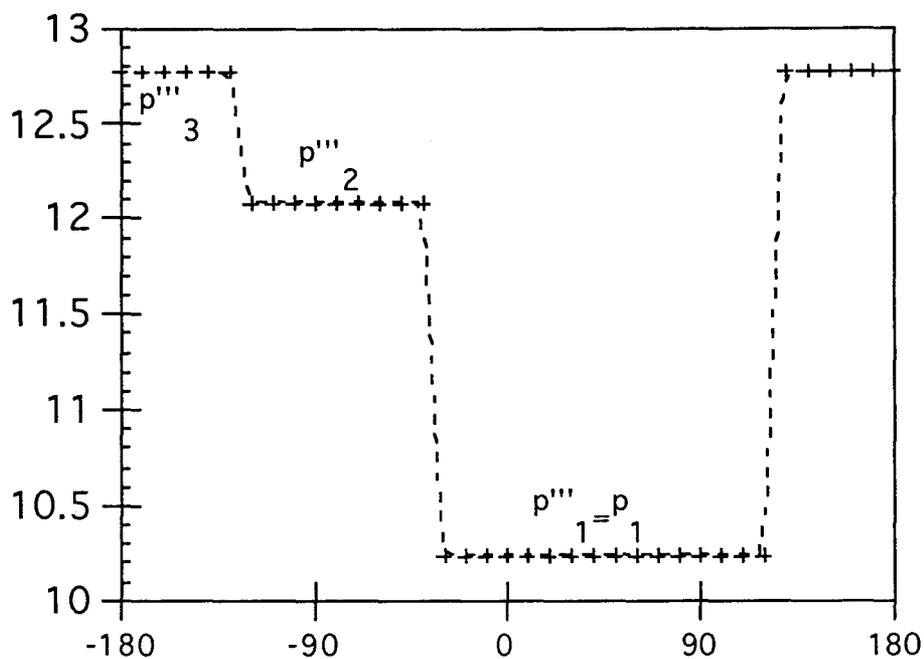


Figure 14: Effet de la rotation du groupement isopropyle 4-5-8 (τ_2) sur l'énergie stérique finale du 2,3,4-triméthyle pentane. ($\tau_1 = 60^\circ$).

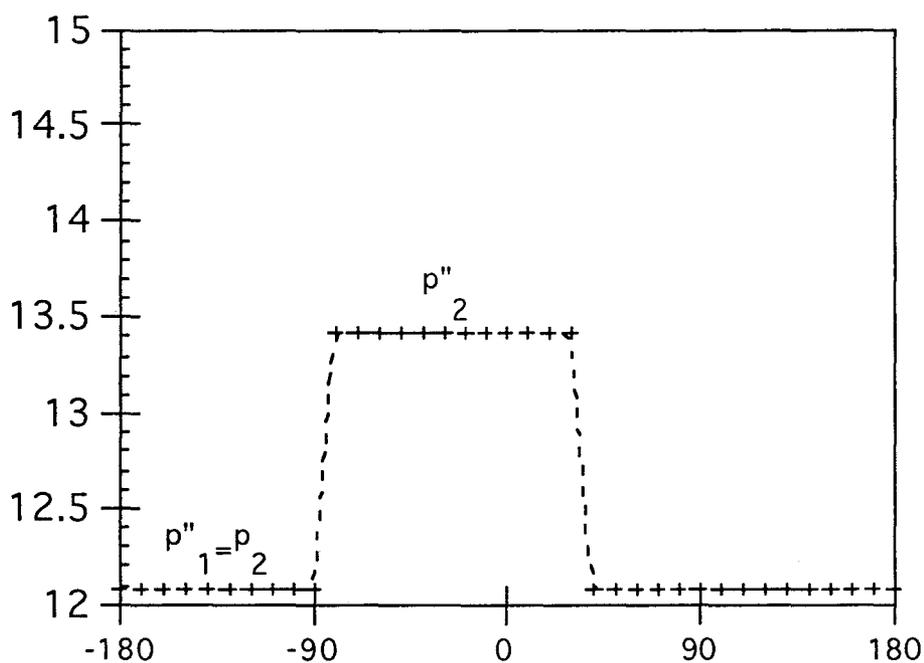


Figure 15: Effet de la rotation du groupement isopropyle 4-5-8 (τ_2) sur l'énergie stérique finale du 2,3,4-triméthyle pentane ($\tau_1 = -60^\circ$).

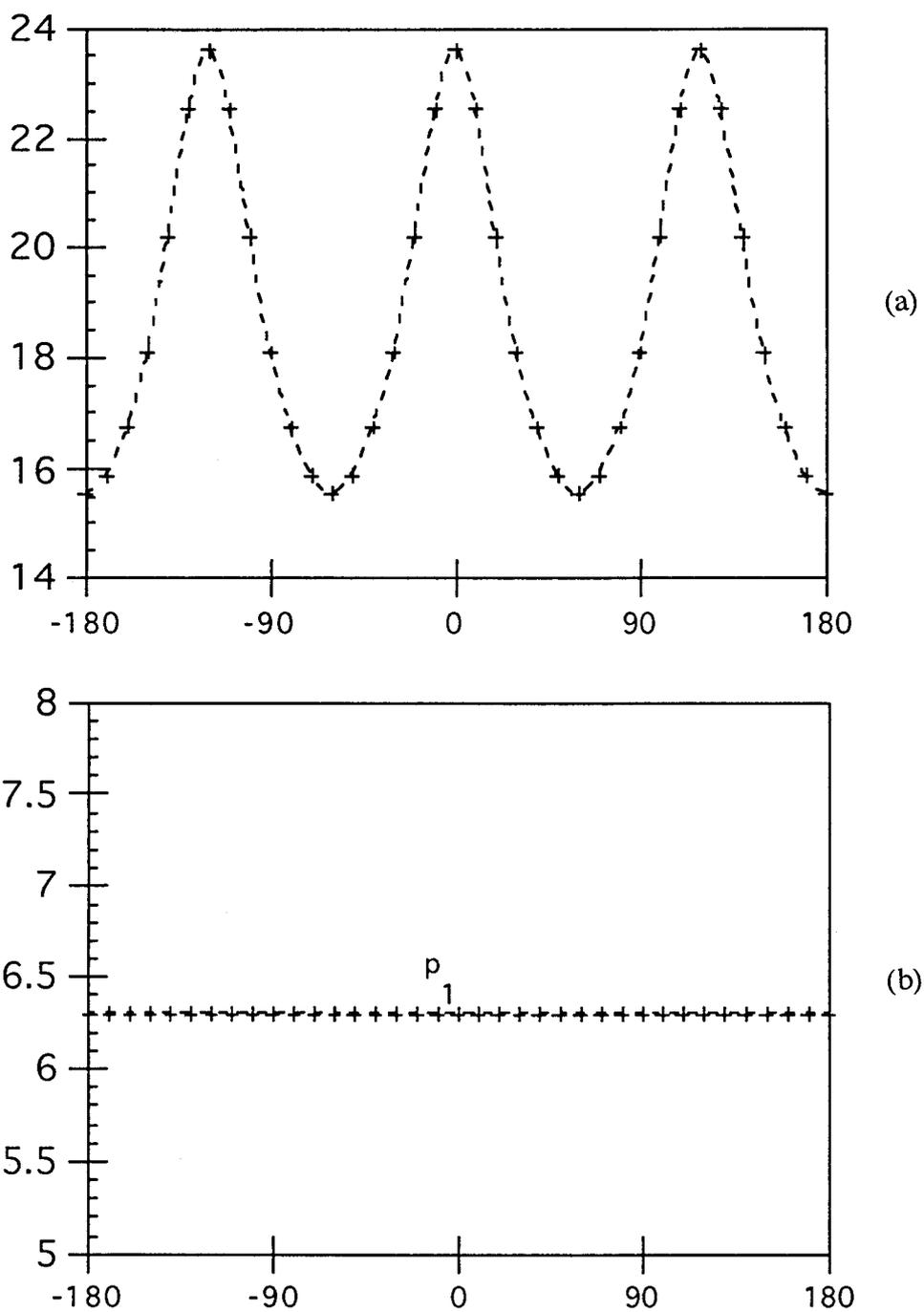


Figure 17: Effet de la rotation du groupement tertibutyle (τ_1) sur l'énergie stérique du 2,2-diméthyle pentane ($\tau_2 = 180^\circ$)
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation.

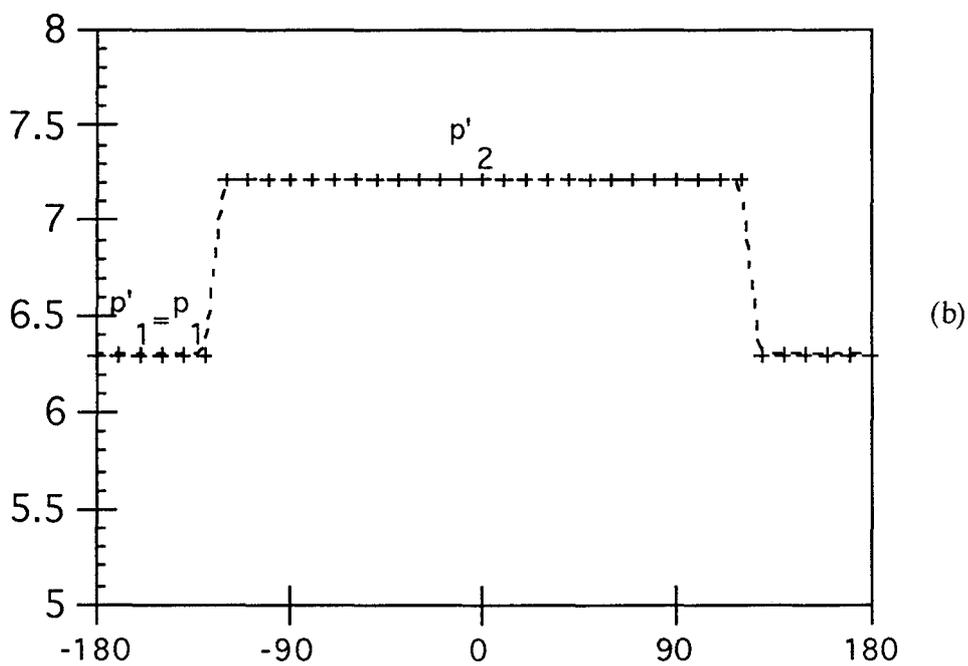
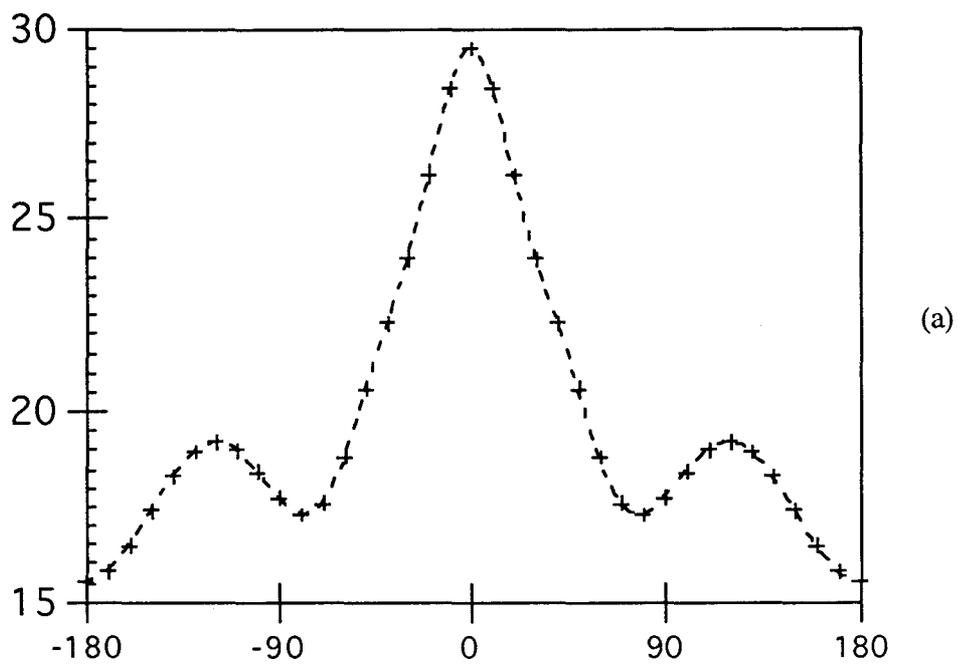


Figure 18: Effet de la rotation du groupement méthyle (τ_2) sur l'énergie stérique du 2,2-diméthyle pentane ($\tau_1=180^\circ$)
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation .

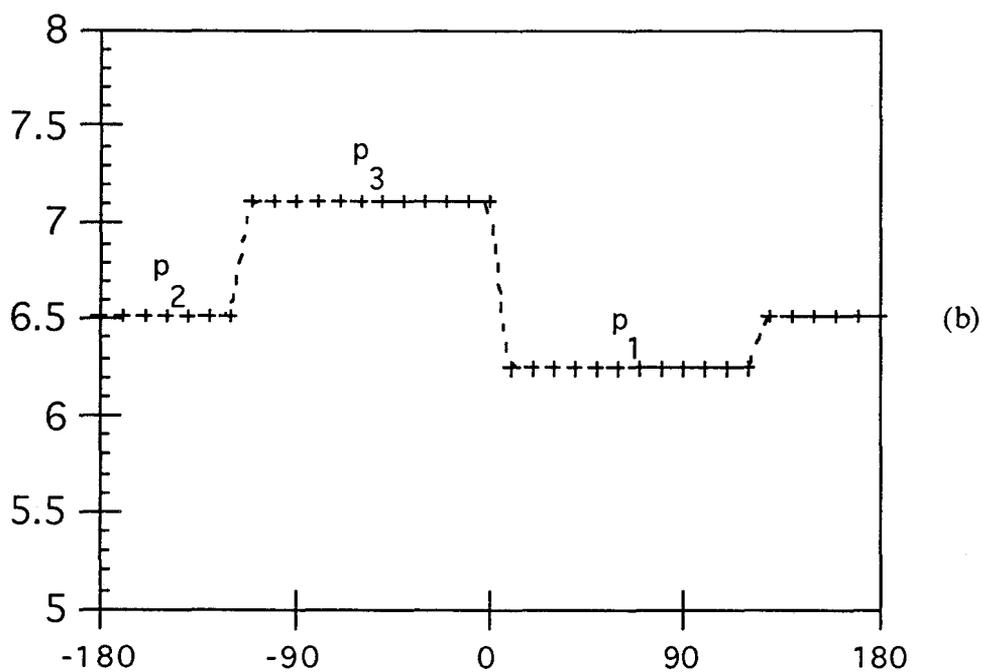
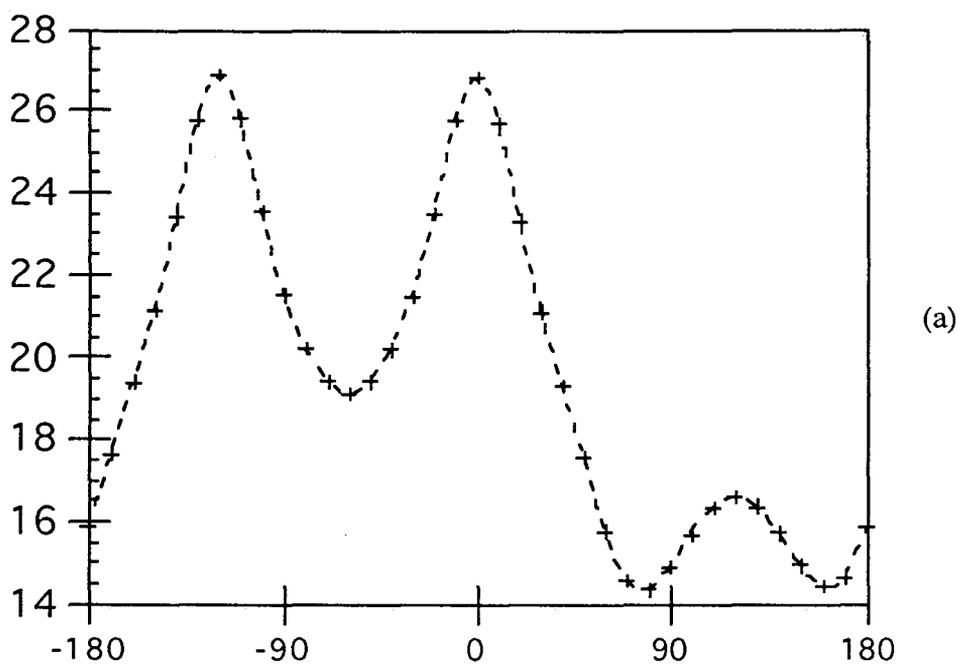


Figure 20: Effet de la rotation du groupement isopropyle 2-1-7 (τ_1) sur l'énergie stérique du 2,5-diméthyle hexane ($\tau_2=180^\circ$)
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation .

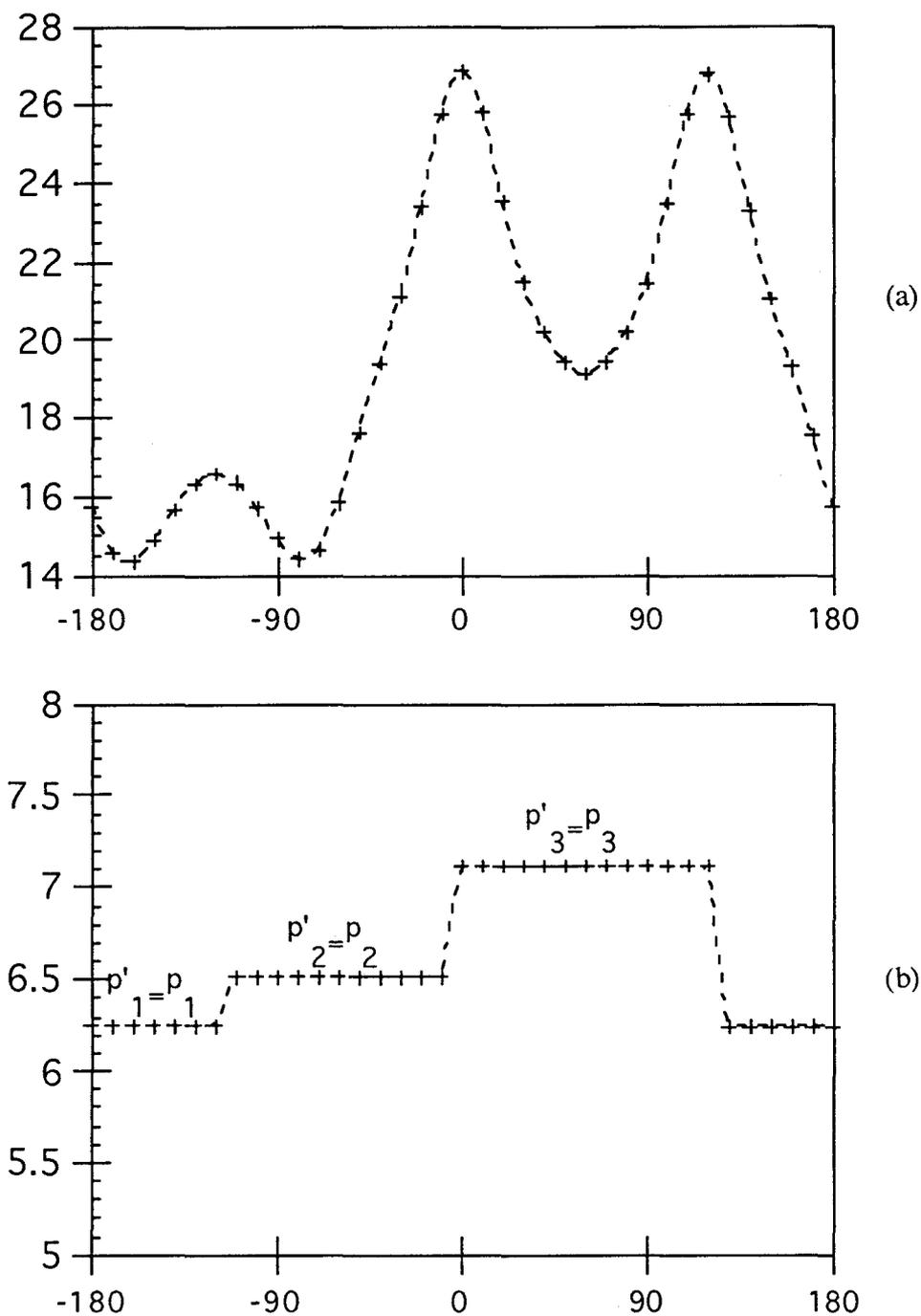


Figure 21: Effet de la rotation du groupement isopropyle 5-6-8 (τ_2) sur l'énergie stérique du 2,5-diméthyle hexane ($\tau_1 = 60^\circ$)
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation .

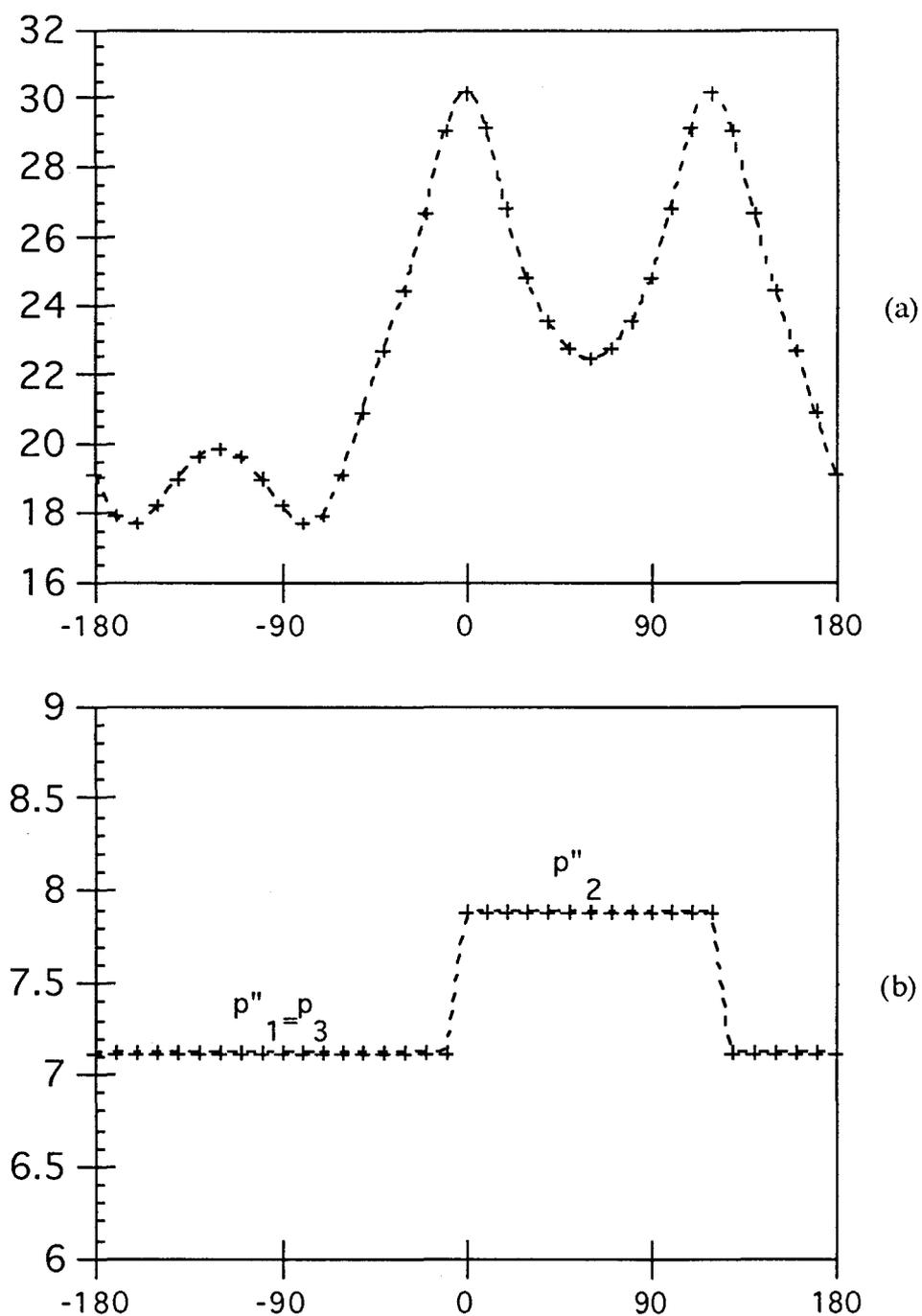


Figure 22: Effet de la rotation du groupement isopropyle 5-6-8 (τ_2) sur l'énergie stérique du 2,5-diméthyle hexane ($\tau_1 = -60^\circ$)
 (a) énergie stérique initiale. (b) après optimisation .

BIBLIOGRAPHIE

- 1- J. L. Rivail , Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes (Paris: Editions du CNRS, 1989).
- 2- E. Schrödinger , Ann. Physik., **79**, 361 (1926).
- 3- M.Born and J.R.Oppenheimer, Ann.Physik, **84**, 457 (1927).
- 4- D.R.Hartree , Proc. Cambridge Phil. soc., **24**, 89 (1928).
- 5- V.Fock , Z. Physik., **61**, 126 (1930).
- 6- J. P. Daudey et J.P.Malrieu , Modern Aspects of Quantum Chemistry (Carbo ed.,1981);
Lect. Phys. Theor. Chem., **21**, 35 (1982).
- 7- N. H. March and J. F. Mucci, Chemical Physics of Free Molecules (New York: Plenum Press, 1993), Chap. IV.
- 8- P. Pulay , Molecular Physics, **17**, 197 (1969).
- 9- J.A.Pople, D.P.Sautry et G.A.Segal, J. Chem. Pys., **43**, 5129 (1965).
- 10- M.J.S.Dewar and W.Thiel, J. Am. Chem. Soc., **99**, 4899 (1977).
- 11-M.J.S.Dewar, E.G.Zobisch, E.F.Healy and J.J.P.Stewart, J. Am. Chem. Soc.,**107**,
3902 (1985).
- 12- J.A.Pople and G.A.Segal, J. Chem. Pys., **44**, 3298 (1966).
- 13- J.A.Pople, D.L.Beveridge and P.A.Dobosh, J. Chem. Pys., **47**, 2026 (1967).
- 14- K.Rasmussen, Potentiel Energy Function in Conformational Analysis,
Lecture notes in chemistry , vol. 37 (Springer-Verlag, 1985).
- 15- U.Burkert and N. L. Allinger, Molecular Mechanics (Washington D. C.: ACS Monograph
177, 1982), Chap. III.
- 16- J.B.Hendrickson, J. Am. Chem. Soc., **83**,4537 (1961).
- 17- J.B.Hendrickson, J. Am. Chem. Soc., **95**, 8526 (1964).
- 18- K.Wiberg, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1070 (1965).
- 19- J. William , P.Stang and P.Schleyer , Am. rev. Phys. chem., **19**, 531(1968).
- 20- W. Van Gunsteren and M. Karplus, Macromolecules, **15**, 1528 (1982).

- 21- S. Lifson , A. Warshel, J. Chem. phys., **49**, 5116 (1968).
- 22- A. Warshel, Computers and Chemistry,**1**, 195 (1977).
- 23- N.L.Allinger, J. Am. Chem. Soc., **99**, 8127 (1977).
- 24- N.L.Allinger, Y.H.Yuh and J.Lii, J. Am. Chem. Soc., **111**, 8551 (1989).
- 25- M.P.Allen and D.J.Tildesley, Computer Simulation of Liquids (Oxford: Clarendon Press, 1987).
- 26- M. Dauchez, Thèse, n° 592, Université des sciences et technologies de Lille, France (1990).
- 27- A. Adil , Thèse , n° 126, Université des sciences et technologies de Lille, France (1987).
- 28- A. Aboulmouhajir and G. Turrell, J. mol. structure, **293**, 31 (1993).
- 29 - P. J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules (New York: John Wiley and Sons, 1969).
- 30- Mizushima, Internal rotation (New York: Academic press, 1974).
- 31 - A. Adil, G. Turrell, G. Vergoten and R. G. Snyder, Chem. Phys., **146**, 13 (1990).

CHAPITRE III

ANALYSE DES MODES NORMAUX ET DETERMINATION DU CHAMP DE FORCES MOLECULAIRES

I. INTRODUCTION

Les spectres vibrationnels dépendent des paramètres structuraux. Ils peuvent donc constituer un moyen de confirmation des structures proposées, dans le chapitre précédent, pour la série d'octanes ramifiés étudiée. Comme la relation entre spectres et structures n'est pas directe, il est donc nécessaire de développer un formalisme de calcul [1,2].

II. DETERMINATION THEORIQUE DES MODES NORMAUX DE VIBRATION

II.1 SEPARATION DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES

Les mouvements des noyaux résultent de la superposition des mouvements "d'ensemble" de la molécule (translation et rotation) et des mouvements de vibration qui n'apparaîtraient pas si la molécule était rigide.

Afin d'étudier ces vibrations, on repère la molécule dans un trièdre mobile qui la suit dans son mouvement de translation-rotation. Ce trièdre doit remplir les deux conditions dites d'Eckart-Sayvetz [3,4], et qui sont:

- durant une vibration moléculaire, le centre de masse ne doit pas se déplacer.

- le moment angulaire est nul lorsque tous les noyaux sont à leur position d'équilibre.

Dans ces conditions, la séparation de l'énergie cinétique en énergie de translation pure, de rotation pure et de vibration pure, est possible à condition que les interactions de Coriolis soient négligeables.

II.2 SYSTEMES DE COORDONNEES ET PROBLEME VIBRATIONNEL

La détermination des mouvements vibrationnels d'une molécule nécessite la connaissance de deux types d'énergie: l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Leurs expressions varient avec le système de coordonnées choisi. Le système le plus convenable est celui dans lequel les matrices les représentant sont diagonales et s'expriment de manière simple.

II.2.a Base de coordonnées cartésiennes et cartésiennes pondérées

Si la molécule étudiée contient N atomes α , ils sont repérés par les 3N coordonnées cartésiennes x_i (vecteur X) de leur déplacement d_α par rapport à leurs positions d'équilibre. Si l'on se place dans la base des coordonnées cartésiennes pondérées, on définit un vecteur colonne q dont les trois éléments correspondants à l'atome α s'écrivent:

$$q_i = \sqrt{m_\alpha} x_i \quad (1)$$

Dans ce système, l'énergie cinétique totale de la molécule s'écrit:

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (2)$$

ou en notation matricielle

$$2T = \dot{q}^+ \dot{q} \quad (3)$$

avec \dot{q} vecteur dérivé de q par rapport au temps et \dot{q}^+ son transposé.

De même, nous allons exprimer l'énergie potentielle. Dans l'hypothèse des faibles déplacements autour de la position d'équilibre, il est possible de la développer en une série de Taylor au voisinage de cette position d'équilibre,

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots \quad (4)$$

Le premier terme V_0 du développement, étant indépendant des coordonnées de déplacement, est choisi nul; le deuxième terme est lui aussi nul puisque la molécule est au minimum de l'énergie potentielle dans sa configuration d'équilibre. Si l'on se place dans l'approximation harmonique, alors le quatrième terme (terme cubique) et ceux d'ordres supérieurs sont négligés.

Les constantes de forces quadratiques sont définies par:

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (5)$$

et la fonction d'énergie potentielle s'écrit alors:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j \quad (6)$$

soit en notation matricielle

$$2V = \mathbf{q}^T \mathbf{f} \mathbf{q} \quad (7)$$

Par ailleurs, le système mécanique que constitue la molécule vérifie l'équation de Lagrange qui, pour chaque coordonnée q_i , s'écrit:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (8)$$

$L = T - V$ est la fonction de Lagrange. Ce qui nous conduit à un ensemble de $3N$ équations différentielles du second ordre:

$$\ddot{q}_i + \sum_j f_{ij} q_j = 0 \quad (9)$$

Pour ce système d'équations, on cherche des solutions particulières périodiques du type:

$$q_i = A_i \cos(\sqrt{\lambda} t + \phi) \quad (10)$$

A_i étant, à un facteur multiplicatif près, l'amplitude de l'oscillation, ϕ est un facteur de phase, $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$ et ν est le nombre d'onde que l'on nomme par abus de langage la fréquence, exprimée en cm^{-1} .

Ce qui nous conduit aux équations:

$$-A_i \lambda + \sum_j f_{ij} A_j = 0 \quad (11)$$

Le déterminant séculaire correspondant, sous forme condensée, s'écrit :

$$|f - \lambda E| = 0 \quad (12)$$

E étant la matrice identité. Si λ^k est une des solutions de cet équation et K^k le vecteur colonne des amplitudes correspondantes, le système d'équations aux amplitudes donne une équation aux valeurs propres, qui s'écrit sous forme matricielle:

$$(f - \lambda^k E) K^k = 0 \quad (13)$$

ou encore:

$$fK = K\Lambda \quad (14)$$

où Λ rassemble toutes les valeurs propres λ^k et K tous les vecteurs propres K^k .

La résolution de l'équation (12), dite équation séculaire, nous conduit, pour une molécule isolée, à $3N$ fréquences parmi lesquelles, six sont nulles, et qui correspondent aux trois translations et aux trois rotations de l'ensemble de la molécule. Les $3N-6$ autres correspondent aux modes normaux de vibration, dont la combinaison linéaire définit le mouvement vibrationnel de la molécule autour de sa position d'équilibre.

Dans ce système de coordonnées, la matrice énergie potentielle n'est pas chimiquement significative. Pour pallier ce problème, une autre base de coordonnées, dites internes, peut être utilisée. En effet, dans cette base, les constantes de forces peuvent être corrélées aux propriétés chimiques de la molécule comme la longueur de liaison, l'ionicté, l'énergie d'activation et de formation, etc.

II.2.b Base de coordonnées internes

L'espace des coordonnées internes permet de décrire les modifications des longueurs de liaisons, des angles de valence et des angles de torsion entre les liaisons chimiques de la molécule, donc du mouvement interne de celle-ci. Le problème de définition d'une série complète de coordonnées internes a été traité par Decius[5].

Si R est le vecteur des coordonnées internes et B la matrice de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes (matrice rectangulaire déterminée par la géométrie de la molécule), on a:

$$R = BX \quad (15)$$

Si l'on tient compte des six coordonnées externes, la matrice B est rendue carrée et dans le cas où elle est non singulière, son inverse est calculable (dans ce cas, on suppose que toutes les coordonnées internes sont indépendantes) et on obtient:

$$X = B^{-1}R \quad (16)$$

(les éléments de B sont calculés par la méthode du vecteur S de Wilson [1])

La matrice énergie cinétique s'écrit ainsi:

$$2T = \dot{\mathbf{q}}^T \dot{\mathbf{q}} = \dot{\mathbf{X}}^T M \dot{\mathbf{X}} = \dot{\mathbf{R}}^T (\mathbf{B}^{+^{-1}} M \mathbf{B}^{-1}) \dot{\mathbf{R}} \quad (17)$$

où M est une matrice diagonale dont les éléments sont les masses des atomes, ou encore

$$2T = \dot{\mathbf{R}}^T \mathbf{G}_R^{-1} \dot{\mathbf{R}} \quad (18)$$

avec

$$\mathbf{G}_R = \mathbf{B} M^{-1} \mathbf{B}^+ \quad (19)$$

une matrice carrée symétrique, non diagonale et qui dépend, en plus des masses, de la géométrie de la molécule. De même, l'énergie potentielle devient:

$$2V = \mathbf{R}^T \mathbf{F}_R \mathbf{R} \quad (20)$$

avec

$$\mathbf{F}_R = \mathbf{B}^{+^{-1}} \mathbf{f}_x \mathbf{B}^{-1} \quad (21)$$

où

$$\mathbf{f}_x = M \mathbf{f} \quad (22)$$

Les éléments de \mathbf{F}_R sont évidemment les constantes de forces dans la base des coordonnées internes¹.

¹ Il est à noter que les six coordonnées de translation et de rotation sont introduites dans le vecteur \mathbf{R} seulement pour définir l'inverse de la matrice \mathbf{B} . Elles ne seront donc pas prises en considération dans ce qui suit de la résolution du problème vibrationnel.

Si on tient compte de ces expressions dans l'équation (14), on trouve:

$$G_R F_R L = L \Lambda \quad (23)$$

où

$$L = BK \quad (24)$$

C'est la formulation originale de Wilson, encore appelée méthode de la matrice GF. La résolution directe de cette équation n'est pas très pratique car elle nécessite la diagonalisation d'une matrice non symétrique bien qu'elle est produit de matrices symétriques.

Afin de s'affranchir de ce problème, Miyazawa [6] a proposé de diagonaliser, dans un premier temps, la matrice G_R par une transformation orthogonale, ce qui conduit à la matrice des valeurs propres Λ_G et vecteurs propres L_G tel que:

$$L_G^+ G_R L_G = \Lambda_G \quad (25)$$

G_R peut s'écrire:

$$G_R = WW^+ \quad (26)$$

avec

$$W = L_G \Lambda_G^{1/2} \quad (27)$$

L'équation (23) donne donc:

$$W^+ F_R W (W^{-1} L) = (W^{-1} L) \Lambda \quad (28)$$

qu'on peut écrire sous la forme:

$$HC = CA \quad (29)$$

avec

$$H = W^+ F_R W \quad (30)$$

matrice symétrique et réelle,

et

$$C = W^{-1} L \quad (31)$$

Trouver les matrices des valeurs et vecteurs propres du produit $G_R F_R$ revient donc à trouver celles de H.

$$L = WC \quad (32)$$

Vu sa simplicité, cette méthode est souvent utilisée. Elle a aussi l'avantage d'aboutir facilement à L^{-1} .

$$L^{-1} = C^+ \Lambda_G^{-1} W^+ \quad (33)$$

Dans les bases de coordonnées déjà citées, la matrice énergie potentielle n'est pas diagonale. Ceci empêche la séparation du problème vibrationnel en $3N-6$ problèmes distincts, ce qui n'est possible que lorsque les deux matrices énergie cinétique et énergie potentielle sont diagonales. Cette séparation est possible dans la base des coordonnées dites normales.

II.2.c Base de coordonnées normales

Les éléments Q_i de cette base peuvent être déterminés à partir des coordonnées internes R_i par la relation:

$$R = LQ \quad (34)$$

Dans cette base, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle s'écrivent simultanément de manière simple:

$$2T = \dot{Q}^+ \dot{Q} = \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 \quad (35)$$

$$2V = Q^+ \Lambda Q = \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda^k Q_k^2 \quad (36)$$

La base des coordonnées normales semble alors idéale, pour décrire les modes de vibration d'une molécule. Cependant, ces coordonnées ne sont connues qu'une fois le problème vibrationnel résolu. Par ailleurs, l'intérêt de définir un espace de travail convenable est l'obtention de valeurs numériques correctes pour les constantes de forces, qui pourront être transférables à d'autres molécules représentant, du point de vue chimique, des similitudes avec le système étudié. L'espace des modes normaux ne possède pas cette qualité puisque les coordonnées normales sont très spécifiques du cas particulier étudié.

Il est donc plus intéressant de travailler dans la base des coordonnées de symétrie puisqu'elle nous permet de nous servir de cette propriété de transférabilité.

II.2.d Base de coordonnées de symétrie

Dans cette base, les coordonnées constituent un vecteur S lié aux coordonnées internes par la relation:

$$S = UR \quad (37)$$

où U , la matrice de passage des coordonnées internes aux coordonnées de symétrie, est orthogonale, ce qui donne:

$$R = U^+S \quad (38)$$

Lorsque l'on considère les formes des matrices énergie cinétique et énergie potentielle, il vient que:

$$2V = R^+F_R R = S^+(UF_R U^+)S = S^+F_S S \quad (39)$$

avec

$$F_S = UF_R U^+ \quad (40)$$

et

$$2T = \dot{R}^+G_R^{-1}\dot{R} = \dot{S}^+(UG_R^{-1}U^+)\dot{S} = \dot{S}^+G_S^{-1}\dot{S} \quad (41)$$

avec

$$G_S = UG_R U^+ \quad (42)$$

et le produit $G_S F_S$ donne donc:

$$G_S F_S = UG_R F_R U^+ \quad (43)$$

ce qui traduit que $G_S F_S$ et $G_R F_R$ sont semblables, donc ont les mêmes valeurs propres:

$$L_S^{-1} G_S F_S L_S = \Lambda \quad (44)$$

et les vecteurs propres L_S sont tels que:

$$L = U^+ L_S \quad (45)$$

Cette base permet aussi de réduire le problème vibrationnel puisque F_S et G_S sont des matrices diagonales par bloc. Pour que la résolution de ce problème soit plus rapide, la méthode de Miyazawa peut être appliquée dans ce cas également.

Pour que l'ensemble des constantes de forces moléculaires, dit champ de forces soit transférable, les coordonnées de symétrie doivent vérifier certaines propriétés décrites par Shimanouchi [7].

Il existe deux types de coordonnées de symétrie: les coordonnées de symétrie locale et les coordonnées de symétrie moléculaire.

II.2.d.α Coordonnées de symétrie locale

Elles sont définies, pour chacun des groupements présents dans la molécule, sous forme de combinaison linéaire de coordonnées internes et elles possèdent la symétrie du groupement. Elles sont obtenues par la méthode de l'opérateur de projection [1,2] que nous décrivons ici très succinctement.

L'espace des coordonnées internes se divise en sous-espaces de coordonnées internes symétriquement équivalents. Chaque coordonnée interne R_i se transforme par une opération de symétrie en une coordonnée R_i' du même sous-espace. Dans le cas de symétrie non dégénérée, la coordonnée de symétrie locale sera de la forme:

$$S^{(\gamma)} = N \left[\sum_{\mathcal{R}} X_{\mathcal{R}}^{(\gamma)} \mathcal{R} \right] R_i \quad (46)$$

où $S^{(\gamma)}$ est la coordonnée de symétrie du type γ , N est un facteur de normalisation, $X_{\mathcal{R}}^{(\gamma)}$ le caractère de l'opération \mathcal{R} dans la représentation irréductible Γ^γ . L'opérateur entre crochets est appelé opérateur de projection. Nous obtenons ainsi des coordonnées de symétrie locale qui sont, comme nous l'avons déjà signalé, des combinaisons linéaires des coordonnées internes, elles sont également appelées coordonnées de groupe. Dans le cas d'une dégénérescence double ou triple, il faut utiliser successivement deux ou trois coordonnées internes équivalentes. Nous obtiendrons pour la même espèce de symétrie doublement ou triplement dégénérée, respectivement deux ou trois coordonnées de symétrie différentes, lesquelles seront orthogonales entre elles.

II.2.d.β coordonnées de symétrie moléculaire

Pour la plus part des molécules, se pose un problème supplémentaire résidant dans le fait que leurs symétries sont différentes de celles des groupements qui les composent. Dans ce cas, on définit d'autres coordonnées qui dépendent de la symétrie de la molécule. Les coordonnées de symétrie des différents groupements moléculaires, équivalents par symétrie, forment un sous-espace et des combinaisons linéaires des coordonnées de symétrie locale de cet sous-espace permettent d'accéder à des coordonnées dites "de symétrie moléculaire". ces combinaisons linéaires sont déterminées par la même méthode décrite précédemment.

$$S'^{(\gamma)} = N \left[\sum_{\mathcal{R}} X_{\mathcal{R}}^{(\gamma)} \mathcal{R} \right] S_i \quad (47)$$

II.2.e Problème des redondances

Les conditions d'Eckart-Sayvetz établissent qu'un édifice à N atomes possède $3N-6$ degrés de liberté de vibration, ce qui détermine la dimension de l'espace final des coordonnées normales. Or, la première approche du problème est une description géométrique de la molécule dans l'espace cartésien pondéré par $3N$ coordonnées. Il y a donc surabondance de données et les six relations liants ces coordonnées sont des relations de redondance. Il en est de même pour des relations liants linéairement les coordonnées internes. En effet, la dimension de l'espace des coordonnées internes dépasse généralement $3N-6$. Ceci a pour avantage d'aboutir à un champ de force physiquement significatif et de pouvoir se servir de la symétrie moléculaire dans la réduction du problème vibrationnel. Dans ce cas, il est impératif de déterminer ces relations de redondance et de les éliminer par la suite pour que la matrice énergie cinétique reste non singulière; la résolution du problème vibrationnel donne donc $3N-6$ solutions non nulles.

II.2.f Conclusion

Le calcul des fréquences (matrice diagonale des valeurs propres) et des modes normaux (matrice orthogonale des vecteurs propres) s'effectue à partir de données cinématiques (matrice G) et de données dynamiques (matrice F). La résolution du problème séculaire vibrationnel peut s'effectuer dans différentes bases de coordonnées. La base de coordonnées de symétrie possède une propriété fondamentale qu'est la transférabilité. Pour les réseaux cristallins dans lesquels il y a des couplages inter- et intra-moléculaires, et où il faut tenir compte du déphasage entre les diverses molécules dans la maille, il est plus commode d'effectuer les calculs en coordonnées cartésiennes.

Les différentes bases et les expressions des énergies cinétique et potentielle sont données dans le tableau suivant:

Tableau I: Systèmes de coordonnées et expressions des énergies cinétique et potentielle dans ces bases.

Energies	Coordonnées			
	cartésiennes	internes	de symétrie	normales
	X	R	S	Q
		$R=BX$	$S=UR$	$Q=L_S^{-1}S$
$2T =$	$\dot{X}^+M\dot{X}$	$\dot{R}^+G_R^{-1}\dot{R}$	$\dot{S}^+G_S^{-1}\dot{S}$	\dot{Q}^+Q
		$G_R=BM^{-1}B^+$	$G_S=UG_RU^+$	$E=L_S^{-1}G_SL_S^{-1+}$
$2V =$	$X^+\Gamma_X X$	$R^+F_R R$	$S^+F_S S$	$Q^+\Lambda Q$
			$F_S=UF_RU^+$	$\Lambda=L_S^+F_SL_S$
			→ Equation séculaire $G_S F_S L_S = L_S \Lambda$	

II.3 RAFFINEMENT DES CONSTANTES DE FORCES.

Jusqu'à présent, nous avons considéré la matrice F comme étant une donnée. Pourtant, la difficulté dans le calcul vibrationnel est d'avoir un bon champ de forces de départ et de l'améliorer par itération, jusqu'à la reproduction de l'ensemble des observables du système étudié [8].

Plusieurs programmes conventionnels utilisent le raffinement par moindre carrée. Cependant, et comme le nombre d'observables est souvent inférieur à celui des constantes de forces, l'exécution du calcul se heurte au problème de convergence. Bien qu'il demande beaucoup de temps, le raffinement manuel des constantes de forces permet de pallier ce problème et de réduire considérablement l'écart $v_i^{obs} - v_i^{cal}$. Celui-ci est lié à la variation des constantes de forces par la relation:

$$\Delta v_i = \frac{\partial v_i}{\partial k_j} \Delta k_j \quad (48)$$

ou sous forme matricielle

$$\Delta v = J \Delta F \quad (49)$$

(valable seulement pour de petits changements de F)

J étant la matrice jacobienne².

La contribution partielle des constantes de forces à chaque mode de vibration définit la matrice PEF 'Potential Energy Distribution for Forces Constants'.

$$(PEF)_{ij} = \frac{J_{ij} K_j}{v_i} \cdot 200 \quad (50)$$

La matrice J aussi bien que la matrice PEF peuvent être utilisées pour orienter le raffinement. Il est à noter que le résultat du raffinement n'est pas unique et que pour une molécule contenant N atomes, il existe 2^N champ de forces tous capables de reproduire les fréquences vibrationnelles avec une marge d'erreur donnée. Cependant, et pour qu'ils aient une signification physique au lieu d'être de simples paramètres spectroscopiques, on peut avoir recours à des substitutions isotopiques et des calculs d'intensité de diffusions optiques [9] ou neutroniques [10].

Après avoir résolu le problème vibrationnel, on peut également attribuer les différents modes normaux obtenus et cela grâce à la matrice PED 'Potential Energy Distribution' qui représente une lecture directe de la contribution partielle des coordonnées de symétrie à chaque mode de vibration.

² Il ne faut pas perdre de vue que les v_{cal} sont harmoniques quant à celles observées, elles sont anharmoniques.

$$(\text{PED})_{ij} = \frac{(L_{ij})(F_s)}{\lambda_j} \cdot 100 \quad (51)$$

II.4 MODELES DE CHAMPS DE FORCES

Plusieurs modèles existent suivant les termes d'énergie potentielle et les approximations considérées. Il est bien évident que la construction de la matrice F dépend non seulement de la base des coordonnées utilisée, mais aussi de la forme du champ de forces considéré.

II.4.a Champ de forces central (CFF)

La fonction énergie potentielle correspondante à ce modèle s'écrit en fonction des longueurs de liaison et des distances inter-atomiques seulement.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} (\Delta r_{ij})^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} F_{i,j} (\Delta q_{ij})^2 \quad (52)$$

où $F_{i,j}$ est la constante de force relative à la distance inter-atomique Δq_{ij} entre deux atomes i et j non liés.

II.4.b Champ de forces de valence (VFF) [2,7]

Il se développe en fonction des variations des coordonnées internes de la molécule comme suit:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} (\Delta r_{ij})^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} H_{ijk} (\Delta \Phi_{ijk})^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} Y_{ijkl} (\Delta \tau_{ijkl})^2 \quad (53)$$

où K , H et Y correspondent respectivement aux élongations des liaisons Δr , aux variations des angles de valence $\Delta\Phi$ et des angles de torsion $\Delta\tau$. Ce champ, comme le précédent, donne en général un mauvais ajustement des fréquences de vibration.

II.4.c Champ de forces de valence généralisé (GVFF)

En plus des termes diagonaux, il prend en compte, à la différence de VFF, tous les termes non diagonaux. Les constantes de forces sont transférables de manière satisfaisante [2], toutefois ce champ de forces n'est valable que pour les petites molécules, car dans le cas contraire, il présente plus de constantes de forces que l'on a de fréquences.

II.4.d Champ de forces de valence généralisé simplifié (SGVFF) [11]

Comme son nom l'indique, c'est une forme simplifiée de GVFF. Il contient le minimum de constantes d'interactions compatibles avec un bon ajustement du spectre. Tous les termes d'interactions, ayant de faible influence sur les fréquences vibrationnelles, sont négligés. Il constitue l'un des champs les plus puissants, c'est la raison pour laquelle, il a été utilisé pour plusieurs analyses vibrationnelles.

II.4.e Champ de forces d'Urey-Bradley (UBFF) [7,12]

Urey et Bradley ont attribué les termes non diagonaux du champ de forces de valence généralisé aux interactions entre atomes non liés. Ce modèle s'exprime de la façon suivante:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} (\Delta r_{ij})^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} H_{ijk} (\Delta\Phi_{ijk})^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} Y_{ijkl} (\Delta\tau_{ijkl})^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} F_{i,j} (\Delta q_{ij})^2 + \text{termes linéaires} . \quad (54)$$

$F_{i,j}$ est la constante de forces de répulsion entre atomes non liés. La difficulté de reproduire les fréquences de vibration des atomes d'hydrogène est une des limites de ce champ.

II.4.f Champ de forces d'Urey-Bradley modifié (mUBFF)

Des essais ont été fait pour améliorer le champ de forces UBFF et cela en lui ajoutant des constantes d'interactions de GVFF qui ont une influence spécifique sur les fréquences faiblement ajustées.

Un modèle a été utilisé par Shimanouchi pour ajuster les fréquences des groupements CH₃ et CH₂ [7,13].

II.4.g Champ de forces de symétrie locale (LSFF) [14]

Le point de départ de ce champ de forces peut être SGVFF ou mUBFF. Sa description est liée à la symétrie locale de chaque groupement au sein de la molécule. Les valeurs numériques des constantes de forces ainsi obtenues peuvent être transférées à des groupements similaires dont l'environnement moléculaire immédiat est le même que celui du groupement considéré.

II.5 CONCLUSION

Bien que le formalisme de l'analyse des modes normaux de vibration soit assez compliqué, les moyens informatiques actuels permettent d'envisager des systèmes moléculaires de taille très importante.

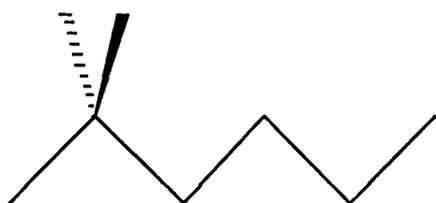
La connaissance des constantes de forces permet de prévoir les fréquences de vibration. Ainsi, la prédiction des spectres renforce la puissance de la spectroscopie optique en tant qu'outil d'analyse structurale.

III CONDITIONS DU CALCUL

III.1 STRUCTURES UTILISEES

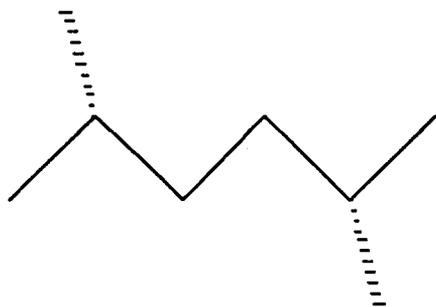
Les structures utilisées dans l'analyse des modes normaux des octanes ramifiés que nous avons étudiés sont celles correspondant aux conformères les plus stables. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, ces géométries sont proches de celles reportées ci-dessous.

- Pour le 2,2-diméthyle hexane



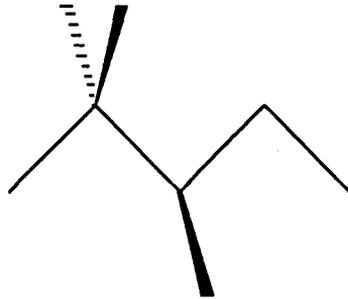
de symétrie C_s

-Pour le 2,5-diméthyle hexane



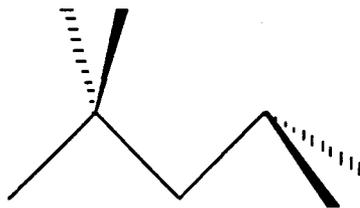
de symétrie C_2

- Pour le 2,2,3-triméthyle pentane



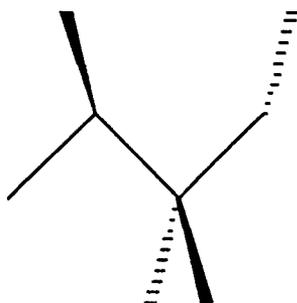
de symétrie C_1

- Pour le 2,2,4-triméthyle pentane



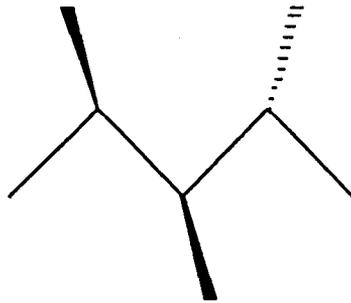
de symétrie C_s

- Pour le 2,3,3-triméthyle pentane



de symétrie C_2

- Pour le 2,3,4-triméthyle pentane



de symétrie C_1

III.2 COORDONNEES INTERNES

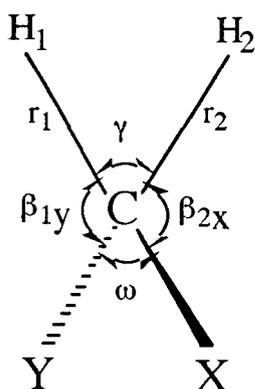
Toutes les molécules sont des isomères de C_8H_{18} et possèdent par conséquent le même nombre total de 80 coordonnées internes réparties en 18 coordonnées d'élongation CH, 7 coordonnées d'élongation CC, 48 coordonnées angulaires correspondant aux déformations angulaires HCH, HCC et CCC (le nombre de chaque type d'angle varie d'un isomère à un autre) et enfin 7 coordonnées de torsion .

III.3 COORDONNEES DE SYMETRIE

Comme les coordonnées normales, les coordonnées de symétrie sont au nombre de 72. L'écart entre le nombre de coordonnées internes et le nombre de coordonnées de symétrie nous donne évidemment le nombre de redondances.

	-(hors du plan)	$DD' = (\Delta\Lambda_{13} - \Delta\Lambda_{12}) / \sqrt{2}$	E
Rotation dégénérée:	-(dans le plan)	$DR = (2\Delta\Omega_1 - \Delta\Omega_2 - \Delta\Omega_3) / \sqrt{6}$	E
	-(hors du plan)	$DR' = (\Delta\Omega_2 - \Delta\Omega_3) / \sqrt{2}$	E
Relation de redondance		$RED = (\Delta\Lambda_{12} + \Delta\Lambda_{13} + \Delta\Lambda_{23} + \Delta\Omega_1 + \Delta\Omega_2 + \Delta\Omega_3) / \sqrt{6}$	A ₁

* Le méthylène CH₂ de symétrie C_{2v}



Le signe des vibrations de rotation, balancement ou de torsion du groupement -CH₂- sera positif si lorsqu'on regarde le groupement XCH₂Y dans une direction perpendiculaire au plan HCH, l'atome X étant le plus proche de l'observateur, le groupement HCH tourne dans le sens des aiguilles d'une montre pour la rotation, les atomes H s'éloignent de l'atome X en accroissant les angles XCH pour le balancement ou l'atome H situé à droite s'approche de l'observateur tandis que l'atome H de gauche s'en éloigne pour la torsion.

Dans ces conditions, les coordonnées de symétrie s'écrivent:

Elongation symétrique: $ss = (\Delta r_1 + \Delta r_2) / \sqrt{2}$ A₁

Elongation asymétrique: $as = (\Delta r_1 - \Delta r_2) / \sqrt{2}$ B₂

Cisaillement ou "scissoring": $sc = (4\Delta\gamma - \Delta\beta_{1x} - \Delta\beta_{2x} - \Delta\beta_{1y} - \Delta\beta_{2y}) / \sqrt{20}$ A_1

Balancement ou "wagging": $wa = (\Delta\beta_{1x} + \Delta\beta_{2x} - \Delta\beta_{1y} - \Delta\beta_{2y}) / 2$ B_1

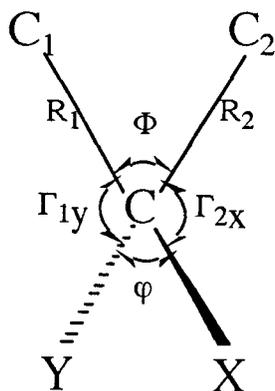
Torsion ou "twisting": $tw = (\Delta\beta_{1x} - \Delta\beta_{2x} - \Delta\beta_{1y} + \Delta\beta_{2y}) / 2$ A_2

Rotation ou "rocking": $ro = (\Delta\beta_{1x} - \Delta\beta_{2x} + \Delta\beta_{1y} - \Delta\beta_{2y}) / 2$ B_2

Déformation XCY: $defXCY = (5\Delta\omega - \Delta\beta_{1x} - \Delta\beta_{2x} - \Delta\beta_{1y} - \Delta\beta_{2y} - \Delta\gamma) / \sqrt{30}$ A_1

Relation de redondance $red = (\Delta\gamma + \Delta\beta_{1x} + \Delta\beta_{2x} + \Delta\beta_{1y} + \Delta\beta_{2y} + \Delta\omega) / \sqrt{6}$ A_1

*** Isopropyle CC_2 de symétrie C_{2v}**



on trouve de la même façon que pour CH_2 :

Elongation symétrique: $SS = (\Delta R_1 + \Delta R_2) / \sqrt{2}$ A_1

Elongation asymétrique: $AS = (\Delta R_1 - \Delta R_2) / \sqrt{2}$ B_2

Cisaillement ou "scissoring": $SC = (4\Delta\Phi - \Delta\Gamma_{1x} - \Delta\Gamma_{2x} - \Delta\Gamma_{1y} - \Delta\Gamma_{2y}) / \sqrt{20}$ A_1

Balancement ou "waging": $WA = (\Delta\Gamma_{1x} + \Delta\Gamma_{2x} - \Delta\Gamma_{1y} - \Delta\Gamma_{2y}) / 2$ B_1

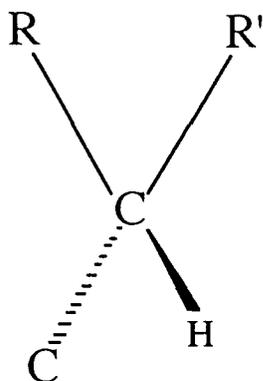
Torsion ou "twisting": $TW = (\Delta\Gamma_{1x} - \Delta\Gamma_{2x} - \Delta\Gamma_{1y} + \Delta\Gamma_{2y}) / 2$ A_2

Rotation ou "rocking": $RO = (\Delta\Gamma_{1x} - \Delta\Gamma_{2x} + \Delta\Gamma_{1y} - \Delta\Gamma_{2y}) / 2$ B_2

Déformation XCY: $DEF\ XCY = (5\Delta\varphi - \Delta\Gamma_{1x} - \Delta\Gamma_{2x} - \Delta\Gamma_{1y} - \Delta\Gamma_{2y} - \Delta\Phi) / \sqrt{30}$ A_1

Relation de redondance $RED = (\Delta\Phi + \Delta\Gamma_{1x} + \Delta\Gamma_{2x} + \Delta\Gamma_{1y} + \Delta\Gamma_{2y} + \Delta\varphi) / \sqrt{6}$ A_1

*** Carbone tertiaire interne**



Ce groupement est de symétrie C_1 , par conséquent ses coordonnées de symétrie se confondent avec ses coordonnées internes. Ceci ne pose aucun problème pour les coordonnées d'élongations; par contre, en ce qui concerne les coordonnées angulaires, on doit définir cinq coordonnées parmi les six présents et une relation de redondance du même type que précédemment.

III.3.b Coordonnées de pseudosymétrie locale

L'environnement immédiat de chaque groupement moléculaire peut changer d'une structure à l'autre. Ce qui modifie plus ou moins sa symétrie locale. Dans ce cas, on utilise les coordonnées de pseudosymétrie locale car elles sont spécifiques de chaque groupement et sensibles à son environnement moléculaire.

Le programme, que nous avons utilisé pour déterminer ces coordonnées à partir des coordonnées de symétrie locale et les relations de redondances est celui d'Ogawa [15]. Nous l'avons appliqué à chaque atome de carbone pour chaque structure, ce qui nécessite un effort de calcul considérable. Les coefficients des combinaisons linéaires des coordonnées internes définissant les coordonnées de symétrie se trouvent plus ou moins variés pour donner les coordonnées de pseudosymétrie locale. A titre d'exemple, les coordonnées de pseudosymétrie du méthylène du 2,3,3-triméthyle pentane sont données dans le tableau II.

Tableau II: Coordonnées de pseudosymétrie du méthylène du 2,3,3- triméthyle pentane

PROGRAM REDUNDANCY
 REDONDANCE TETRA C4
 C4 sym c2v

CARTESIAN COORDINATES

ATOM	X	Y	Z
1	.08533000	3.94394000	2.52834000
2	-.97018000	3.99076000	1.11036000
3	1.12939000	4.29411000	.67692000
4	.00434000	2.04746000	1.44021000
5	.01077000	3.60137000	1.46892000

U-MATRIX BEFORE ORTHOGONALIZATION

	ANGLE	(1,2)	(1,3)	(1,4)	(2,3)	(2,4)	(3,4)
1	REDUNDAN =	.36096214	.40070079	.40832226	.40980301	.41742752	.44747504
2	SCI =	4.00000000	-1.00000000	-1.00000000	-1.00000000	-1.00000000	0.00000000
3	WAG =	0.00000000	1.00000000	-1.00000000	1.00000000	-1.00000000	0.00000000
4	TW =	0.00000000	1.00000000	-1.00000000	-1.00000000	1.00000000	0.00000000
5	RO =	0.00000000	1.00000000	1.00000000	-1.00000000	-1.00000000	0.00000000
6	CCC =	-1.00000000	-1.00000000	-1.00000000	-1.00000000	-1.00000000	5.00000000

U-MATRIX AFTER ORTHOGONALIZATION

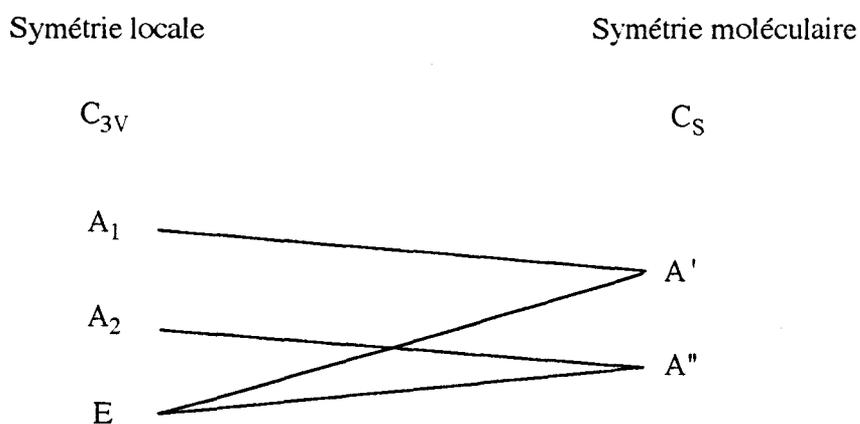
	ANGLE	(1,2)	(1,3)	(1,4)	(2,3)	(2,4)	(3,4)
1	REDUNDAN =	.36096214	.40070079	.40832226	.40980301	.41742752	.44747504
2	SCI =	4.54306907	-1.00447328	-1.00243505	-1.00203905	-1.00000000	0.00000000
3	WAG =	0.00000000	1.00000000	-1.00226882	1.00023267	-1.00203608	0.00000000
4	TW =	0.00000000	1.00000045	-1.00000000	-1.00000008	1.00000044	0.00000000
5	RO =	0.00000000	1.00023023	1.00000000	-1.00243263	-1.00266296	0.00000000
6	CCC =	-1.00000000	-1.13575830	-1.13345367	-1.13300591	-1.13070036	4.95056620

U-MATRIX IS ORTHOGONAL

III.3.c Coordonnées de symétrie moléculaire

Comme nous l'avons indiqué auparavant, certaines structures envisagées dans le cadre de notre étude, ont une symétrie moléculaire (C_s ou C_2) autre que C_1 . On peut donc envisager de relier ces coordonnées et celles à nature locale. Cependant, elles ne sont pas nécessaires pour la description des modes normaux pour des chaînes non cycliques, telles que les nôtres. Nous nous contentons de déterminer ces coordonnées seulement pour le 2,2-diméthyle hexane de symétrie C_s . Pour les autres, le procédé reste le même.

Les schémas de corrélation entre la symétrie locale et la symétrie moléculaire pour cette structure sont les suivantes:



et

Symétrie locale

Symétrie moléculaire

C_{2v}

C_s

A_1

A_2

B_1

B_2

A'

A''

Les coordonnées de symétrie moléculaire sont aussi au nombre de 72 et réparties en 45 de type A' et 27 de type A'' . Si on suppose que le schéma de corrélation reste valable pour les coordonnées de pseudosymétrie locale, des combinaisons linéaires appropriées de ces dernières donnent les coordonnées de symétrie moléculaire (§ tableau III).

Tableau III: Coordonnées de symétrie moléculaire du 2,2-diméthylehexane

Bloc A'

$S_1 = ts_1$	$S_{24} = ss_3$
$S_2 = ds_1$	$S_{25} = sc_3$
$S_3 = sd_1$	$S_{26} = wa_3$
$S_4 = dd_1$	$S_{27} = \text{def } C_2C_3C_4$
$S_5 = dr_1$	$S_{28} = ss_4$
$S_6 = ts_7 + ts_8$	$S_{29} = sc_4$
$S_7 = ds_7 + ds_8$	$S_{30} = wa_4$
$S_8 = ds'_7 - ds'_8$	$S_{31} = \text{def } C_3C_4C_5$
$S_9 = sd_7 + sd_8$	$S_{32} = ss_5$
$S_{10} = dd_7 + dd_8$	$S_{33} = sc_5$
$S_{11} = dd'_7 - dd'_8$	$S_{34} = wa_5$
$S_{12} = dr_7 + dr_8$	$S_{35} = \text{def } C_4C_5C_6$
$S_{13} = dr'_7 - dr'_8$	$S_{36} = st C_2C_3$
$S_{14} = ts_6$	$S_{37} = st C_3C_4$
$S_{15} = ds_6$	$S_{38} = st C_4C_5$
$S_{16} = sd_6$	$S_{39} = st C_5C_6$
$S_{17} = dd_6$	$S_{40} = to C_1C_2$
$S_{18} = dr_6$	$S_{41} = to C_2C_3$
$S_{19} = TS_2$	$S_{42} = to C_3C_4$
$S_{20} = DS_2$	$S_{43} = to C_4C_5$
$S_{21} = SD_2$	$S_{44} = to C_5C_6$
$S_{22} = DD_2$	$S_{45} = to C_2C_7 - to C_2C_8$
$S_{23} = DR_2$	

Bloc A "

$S_{46} = ds'_1$	$S_{60} = DS'_2$
$S_{47} = dd'_1$	$S_{61} = DD'_2$
$S_{48} = dr'_1$	$S_{62} = DR'_2$
$S_{49} = ts_7 - ts_8$	$S_{63} = as_3$
$S_{50} = ds_7 - ds_8$	$S_{64} = ro_3$
$S_{51} = ds'_7 + ds'_8$	$S_{65} = tw_3$
$S_{52} = sd_7 - sd_8$	$S_{66} = as_4$
$S_{53} = dd_7 - dd_8$	$S_{67} = ro_4$
$S_{54} = dd'_7 + dd'_8$	$S_{68} = tw_4$
$S_{55} = dr_7 - dr_8$	$S_{69} = as_5$
$S_{56} = dr'_7 + dr'_8$	$S_{70} = ro_5$
$S_{57} = ds'_6$	$S_{71} = tw_5$
$S_{58} = dd'_6$	$S_{72} = to_{C_2C_7} + to_{C_2C_8}$
$S_{59} = dr'_6$	

Il nous a été plus commode de conserver les mêmes notations des coordonnées de symétrie locale décrites auparavant (§ p. 101 - p. 105) pour les coordonnées de pseudosymétrie locale. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que ces coordonnées sont différentes; st CC et to CC correspondent respectivement à l'élongation et la torsion de la liaison CC.

III.4 CHOIX DU MODELE DU CHAMP DE FORCES

Nous avons réalisé notre analyse vibrationnelle en premier lieu avec SGVFF. Ainsi, nous avons décrit la surface d'énergie potentielle de toutes les structures étudiées par les mêmes paramètres que ceux définis par Snyder pour les alcanes [11,16,17].

Cependant, les valeurs numériques proposées par Snyder et Schachtschneider ne nous ont pas permis de reproduire les spectres et leur amélioration a été confrontée au problème de transférabilité. L'explication nous a été donnée par Snyder lui même: le champ de forces en question n'approche pas très correctement les forces de répulsion existantes entre atomes non liés, telles forces qui deviennent très fortes lors d'un empêchement stérique important, ce qui

est souvent le cas pour les octanes ramifiés, surtout lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale est inférieure à six.

Vu sa propriété de transférabilité, nous avons repris l'analyse vibrationnelle avec, cette fois-ci, le champ de forces de symétrie locale. Les valeurs numériques de départ ont été prises d'un travail comparable sur les nonanes ramifiés [18]. Nous avons amélioré ces constantes de forces, et ajouté d'autres constantes de forces en vue d'une bonne reproduction des spectres.

IV RESULTATS ET DISCUSSION

Les calculs, que nous avons entrepris, nous ont conduit à une analyse des modes normaux du conformère le plus stable de chaque molécule d'une part, et à une description empirique de la surface d'énergie potentielle d'autre part. Nous avons réalisé cette description par l'évaluation des valeurs numériques des constantes de forces diagonales et d'interactions dans le concept du champ de forces de symétrie locale. Les résultats de l'analyse des modes normaux sont reportés en détail dans les tableaux IV, V, VI, VII, VIII et IX (p. 122 - p. 133) qui correspondent respectivement aux 2,2-DH; 2,5-DH; 2,2,3-TMP; 2,2,4-TMP; 2,3,3-TMP et 2,3,4-TMP³.

Nous avons listé, dans chaque tableau, ensemble les fréquences calculées et les fréquences observées. Nous avons décrit chaque mode normal, en plus de la valeur de sa fréquence, par l'évaluation de la contribution des coordonnées de symétrie qui y sont prépondérantes. Par ailleurs, nous avons mentionné l'intensité des bandes observées. Malgré la présence, dans certains cas d'un écart qui exède 10 cm^{-1} , entre les fréquences calculées et les fréquences observées, nous avons trouvé que la déviation standard moyenne (r.m.s) ne dépasse pas 6 cm^{-1} . Ce qui confère à nos résultats une certaine fiabilité, et cela tout en tenant compte des limites du modèle choisi qui est caractérisé par le fait que la molécule est à l'état isolé, et par

³ Seules les fréquences observées correspondantes aux conformères les plus stables sont prises en considération

l'approximation de l'oscillateur harmonique. En effet, le dédoublement de bandes, que nous avons parfois constaté dans les basses fréquences et qui s'accroît en refroidissant ne peut pas être interprété dans le cadre de ce modèle. Ce dédoublement est dû probablement à une levée de dégénérescence qui résulte d'un changement de symétrie de la molécule, provoqué par les interactions intermoléculaires. En outre, le modèle ne peut expliquer également le dédoublement de la bande de la déformation symétrique du méthyle (§ Chap. I). De même l'interaction entre l'harmonique, ou une combinaison linéaire des déformations du méthyle et du méthylène, et les élongations CH de même symétrie ne peut pas être prise en compte.

Par ailleurs, aucun essai n'a été fait pour interpréter en détail les élongations CH du même type et cela en distinguant les hydrogènes par des constantes de forces diagonales différentes ainsi que des constantes de forces d'interactions élongation - élongation différentes. De ce fait, nous avons ignoré les fréquences observées dues à ce phénomène.

D'une manière générale, nous avons réalisé une attribution comparable à celle de la littérature pour les groupements connus et dont les fréquences ont été identifiées. Ceci concerne les groupements méthyles, méthylènes et partiellement les groupements de ramification. En outre, l'utilisation du concept de la symétrie locale, nous a permis d'identifier avec plus de précision, les vibrations des groupements caractéristiques des alcanes ramifiés.

Nous permettant de connaître si la bande est polarisée ou pas c.a.d si le mode correspondant est symétrique ou pas, l'acquisition de spectres Raman en lumière polarisée nous a aidés également.

Ayant déjà une description détaillée des modes normaux, nous ne citerons ici que les attributions les plus remarquables.

Les groupements tertio-butyle et isopropyle interne $C(CH_3)_2$ possèdent une vibration d'élongation symétrique très intense et très polarisée en Raman. Elle varie d'un composé à l'autre. Pour le 2,2-DH, nous l'avons observée à 750 cm^{-1} et calculée à 745 cm^{-1} ; pour le 2,2,3-TMP, nous l'avons observée à 714 cm^{-1} et calculée à 706 cm^{-1} ; pour le 2,2,4-TMP, nous l'avons observée à 743 cm^{-1} et calculée à 746 cm^{-1} et enfin pour le 2,3,3-TMP, nous l'avons observée à 672 cm^{-1} et calculée à 665 cm^{-1} .

Les groupements isopropyle externes $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ possèdent aussi une vibration du même type. La position et le nombre de bandes correspondantes varient d'une structure à l'autre. Le spectre Raman du 2,5-DH présente deux bandes: la plus intense observée à 841 cm^{-1} et calculée à 836 cm^{-1} , l'autre observée à 779 cm^{-1} et calculée à 776 cm^{-1} . Le spectre Raman du 2,3,4-TMP présente trois bandes. La plus intense est observée à 750 cm^{-1} et calculée à 741 cm^{-1} , les deux autres observées à 886 cm^{-1} et 810 cm^{-1} et calculées respectivement à 885 cm^{-1} et à 809 cm^{-1} . La multiplicité des bandes, dans ce cas, est due au fait que la structure contient plus d'un groupement isopropyle externe.

Nous avons constaté également que lorsque les deux types de groupements sont présents comme c'est le cas pour le 2,2,4-TMP ou le 2,3,3-TMP, les deux types de bandes sont observées également mais la bande propre au groupement isopropyle externe est plus faible que celle du groupement tertio-butyle ou isopropyle interne. Notons que nous avons observé également à proximité de ces bandes, d'autres raies d'intensités plus faibles que nous avons attribuées aux conformères secondaires.

Nous remarquons également que les élongations dégénérées du groupement tertio-butyle ou les élongations asymétriques des groupements isopropyles donnent lieu à des bandes d'intensités moyennes ou faibles en Raman et en infra-rouge. Nous observons les premières pour le 2,2-DH, à titre d'exemple, à 1252 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} , et 933 cm^{-1} . Par le calcul, nous les avons situées à 1244 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} , 1187 cm^{-1} , et 931 cm^{-1} . Il faut noter cependant que la détermination du champ de forces moléculaires attribue ces bandes à des modes où plusieurs coordonnées de symétrie sont mêlées avec une contribution importante des élongations C-C des groupements ramifiés. De manière générale, les élongations C-C donnent naissance, avec la "complicité" d'autres coordonnées de symétrie telles que le balancement du méthylène ou la rotation du méthyle, à des bandes dans la région $1300 \text{ cm}^{-1} - 900 \text{ cm}^{-1}$. Par contre, entre 900 cm^{-1} et 650 cm^{-1} , les bandes correspondantes sont quasiment pures.

Les fréquences plus basses, situées en dessous de 600 cm^{-1} , sont dues essentiellement aux déformations angulaires engendrées par les groupements de ramification et par le reste du squelette carbonné. Cette région peut être considérée comme étant l'empreinte digitale de chaque composé puisqu'elle diffère d'un composé à un autre. La déformation totalement symétrique du

groupement tertiobutyle donne naissance à une bande relativement intense et étroite en Raman, observée à 528 cm^{-1} et calculée à 517 cm^{-1} pour le 2,2,3-TMP, observée à 506 cm^{-1} et calculée à 498 cm^{-1} pour le 2,2,4-TMP et une bande d'intensité relativement faible, observée à 468 cm^{-1} et calculée à 463 cm^{-1} pour le 2,2-DH. Pour le même groupement, la déformation et la rotation dégénérées (hors du plan), notées respectivement DD' et DR', contribuent le plus, par comparaison aux autres coordonnées de symétrie, à une bande d'intensité relativement faible en Raman, observée à 393 cm^{-1} et calculée à 413 cm^{-1} pour le 2,2,3TMP, observée à 417 cm^{-1} pour le 2,2,4-TMP et le 2,2-DH et calculée à 429 cm^{-1} et 412 cm^{-1} respectivement.

Par ailleurs, nous avons montré par le calcul que les fréquences de déformation angulaire les plus faibles concernent les angles centraux $C_2C_3C_4$ et $C_3C_4C_5$ pour le 2,2-DH et le 2,5-DH et l'angle central $C_2C_3C_4$ pour le reste de la série. Ces fréquences varient entre 100 cm^{-1} et 200 cm^{-1} . On les observe en Raman avec une très faible intensité. Nous avons également remarqué que la rotation dégénérée dans le plan (DR) du groupement tertiobutyle, contribue légèrement à ces fréquences.

De même, les vibrations de torsion n'apparaissent qu'à de très basses fréquences et ont des intensités extrêmement faibles. Les fréquences calculées pour les torsions des liaisons C-CH₃ sont situées à 200 cm^{-1} , et celles des torsions des autres liaisons CC du squelette sont situées entre 100 cm^{-1} et 50 cm^{-1} .

En ce qui concerne les groupements CH₃ et CH₂, nous avons fait les constatations suivantes:

- * Pour le groupement méthyle
 - les déformations dégénérées sont soit pures, soit couplées avec le scisaillement du méthylène, c.à.d contribue au même mode normal que celui-ci.
 - les déformations symétriques du méthyle sont pratiquement pures.
 - les rotations dégénérées sont situées entre 1150 cm^{-1} et 900 cm^{-1} ; elles sont couplées dans la plupart des cas à des élongations C-C.

- * Pour le groupement méthylène

Le balancement du méthylène se couple le plus souvent avec les élongations CC; il est situé entre 1150 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} . Pour les alcanes normaux, Snyder et Schachtschneider ont trouvé que la torsion et le rotation du méthylène peuvent apparaître simultanément dans deux régions: $1311\text{ cm}^{-1} - 1170\text{ cm}^{-1}$ et $1061\text{ cm}^{-1} - 721\text{ cm}^{-1}$. Nos calculs pour les octanes ramifiés, ont conduit à des résultats légèrement différents. En effet, la torsion apparait dans la région $1350\text{ cm}^{-1} - 1100\text{ cm}^{-1}$, et la rotation dans la région $1100\text{ cm}^{-1} - 720\text{ cm}^{-1}$. Nous avons constaté, qu'en plus du couplage avec les coordonnées de symétrie de même nature des autres groupements méthylènes à proximité, la torsion et le rotation se couplent également avec les élongations C-C et les rotations dégénérées du groupement méthyle.

V CONCLUSION

Nous avons pu, à l'aide de ce travail, interpréter les spectres de vibration d'une série de six octanes ramifiés. Le champ de forces que nous avons établi est transférable à d'autres séries d'alcanes ramifiés ne présentant pas de très fortes gênes stériques.

"L'architecture" spectrale dans la région $650\text{ cm}^{-1} - 900\text{ cm}^{-1}$, propre aux élongations totalement symétriques, et plus particulièrement dans la région en dessous de 600 cm^{-1} propre aux déformations angulaires du squelette, est caractéristique de chaque composé. Ceci peut être d'une grande importance dans l'analyse des mélanges d'hydrocarbures à cause des limites que peuvent avoir les méthodes d'analyses classiques purement chimiques.

La présence dans ces régions de bandes pour lesquelles nous n'avons pas pu attribuer aux modes normaux des structures les plus stables d'une part et qui, pour certains composés sont très sensibles à la température d'autre part, nous a laissé croire que ces bandes correspondent aux conformations secondaires. L'étude de la variation des intensités intégrées de ces bandes

par rapport à celles des conformations les plus stables en fonction de la température est un bon moyen pour effectuer une analyse conformationnelle; c'est l'objet du chapitre suivant.

Constantes de forces diagonales et d'interactions dans le même groupement

* Méthyle CH₃

$f(ds) = f(ds') = 4.6680$
 $f(ts) = 4.7280$
 $f(sd) = 0.5641$
 $f(dd) = f(dd') = 0.5787$
 $f(dr) = f(dr') = 0.6660$
 $f(cc) = 4.3373$
 $f(cc, sd) = -.4015$

* Méthylène CH₂

$f(ss) = 4.5383$
 $f(as) = 4.5970$
 $f(sc) = 0.6116$
 $f(wa) = 0.5714$
 $f(ro) = 0.7552$
 $f(tw) = 0.6602$
 $f(defccc) = 0.9930$
 $f(ccc, sc ; \text{même carbone}) = 0.0414$
 $f(ccc, sc) = f(sc, ccc) = 0.0299$
 $f(cc, ccc ; \text{cc commun}) = 0.1854$
 $f(sc, cc) = f(cc, sc) = -.1818$
 $f(ccc, wa) = -f(wa, ccc) = -.0774$
 $f(cc, cc) = 0.16$
 $f(ccc, ccc ; \text{cc commun}) = 0.0325$
 $f(cc, wa) = -f(wa, cc) = -.2492$

* CH tertiaire

$f(CH) = 4.6079$
 $f(HCC) = 0.6893$
 $f(CCC) = 1.0837$
 $f(HCC, HCC) = 0.0124$
 $f(HCC, CCC ; \text{CC commun}) = -.0314$
 $f(HCC, CC ; \text{CC commun}) = 0.3328$
 $f(HCC, CC ; \text{C commun}) = 0.0743$
 $f(CCC, CCC) = -.0408$
 $f(CCC, CCC ; \text{CC commun}) = 0.40$

* Tertiobutyle R-C(CH₃)₃

$f(TS) = 4.71$
 $f(DS) = f(DS') = 4.6372$
 $f(SD) = 1.1150$
 $f(DD) = f(DD') = 1.0856$
 $f(DR) = f(DR') = 1.0456$
 $f(DS, DD) = f(DS', DD') = -.4170$
 $f(DS, DR) = f(DS', DR') = 0.4170$
 $f(TS, SD) = 0.2949$
 $f(CC, SD) = -.5107$

*** Isopropyle externe R-CH(CH₃)₂**

f(SS) = 4.3868
f(AS) = 4.3868
f(SC) = 1.0897
f(WA) = 0.8877
f(RO) = 0.8533
f(TW) = 0.9162
f(HCC) = 0.6970
f(HCC,CC ; CC commun) = 0.1183
f(HCC,SS) = -.2188
f(HCC,SC) = -.0168
f(HCC,WA) = 0.0646
f(SS,SC) = 0.2671
f(AS,TW) = 0.1186
f(CC,SC) = -.2216
f(CC,WA) = -.3384
f(SS,WA) = -.0075
f(SC,WA) = 0.0918
f(AS,RO) = 0.4711
f(RO,TW) = -.2588

*** Isopropyle interne R-C(CH₃)₂-R'**

f(SS) = 4.3372
f(AS) = 4.3372
f(SC) = 1.0856
f(WA) = 1.0856
f(RO) = 1.0856
f(TW) = 0.9856
f(CCC) = 0.9856
f(CC,SC) = -.1865
f(SS,SC) = 0.3297
f(AS,SC) = 0.0659
f(SS,WA) = -.1474
f(AS,WA) = -.4423
f(CC,RO) = -f(RO,CC)=-.4170
f(SS,RO) = 0.1474
f(AS,RO) = 0.4474
f(SS,TW) = 0.4423
f(CC,CCC) = 0.2323
f(CC,WA) = -f(WA,CC)=-.3170

***Interaction méthyle-tertiobutyle auquel appartient ce méthyle**

f(sd,DR)_{trans} = 0.0187
f(sd,DR)_{gauche} = f(sd,DR)_{gauche'} = -.0093
f(sd,DR')(g=-g') = -.0162
f(dr,DR)_t = 0.0250
f(dr,DR)(g=g') = 0.1690
f(dr,DR')(g=-g') = -.0292
f(dr',DR')_t = -.02
f(dr',DR')_g = 0.0506
f(dr',DR')_{g'} = -.09
f(dr',DR)_t = 0.0675
f(dr',DR)(g=g') = 0.0880

$f(dr,DD')(g=-g') = -.0292$
 $f(sd,TS) = -.2318$
 $f(sd,DS)_t = -.3278$
 $f(sd,DS)(g=g') = 0.1639$
 $f(sd,DS')(g=-g') = 0.2639$
 $f(sd,SD) = -.0093$
 $f(sd,DD)_t = -.0187$
 $f(sd,DD)(g=g') = 0.0093$
 $f(sd,DD')(g=-g') = 0.0162$
 $f(dr,SD)_t = -.0675$
 $f(dr,SD)(g=g') = 0.0337$
 $f(dr,DD)_t = 0.0337$
 $f(dr,DD)(g=g') = 0.0320$
 $f(dr,DD')_t = 0.1012$
 $f(dr',SD) = 0.0584$
 $f(dr',DD) = -.0292$
 $f(dr',DD')_g = 0.0506$
 $f(dr',DD')_{g'} = -.0840$

***Interaction méthyle-isopropyle externe auquel appartient ce méthyle**

$f(sd,SC)_{\text{dans le plan}} = f(sd,SC)_{\text{hors du plan}} = 0.0272$
 $f(dr,SC)(dp=hp) = -.0445$
 $f(sd,WA)(dp=hp) = -.0379$
 $f(sd,RO)(dp=-hp) = -.0097$
 $f(sd,TW)(dp=-hp) = -.0326$
 $f(sd,AS)(dp=-hp) = -.2839$
 $f(sd,SS)(dp=hp) = -.2839$
 $f(dr,WA)(dp=-hp) = -.0657$
 $f(dr,RO)_{dp} = 0.0115$
 $f(dr,RO)_{hp} = -.0348$
 $f(dr,TW)(dp=hp) = -.0711$
 $f(dr',SC)_{dp} = 0.0750$
 $f(dr',SC)_{hp} = -.0811$
 $f(dr',WA)_{dp} = -.0469$
 $f(dr',WA)_{hp} = -.0669$
 $f(dr',RO)_{dp} = -.0569$
 $f(dr',RO)_{hp} = -.0469$
 $f(dr',TW)_{dp} = -.0469$
 $f(dr',TW)_{hp} = 0.0681$
 $f(dr,HCC)_{dp} = -.0012$
 $f(dr,HCC)_{hp} = 0.0043$
 $f(dr',HCC)_{dp} = 0.0084$
 $f(dr',HCC)_{hp} = -.0052$
 $f(sd,HCC)(dp=hp) = -.0035$

***Interaction méthyle-isopropyle interne auquel appartient ce méthyle**

$f(sd,SS)(g=g') = -.2839$
 $f(sd,AS)(g=-g') = -.2839$
 $f(sd,SC)(g=g') = 0.0102$

$f(\text{dr,SC})(g=g') = 0.0924$
 $f(\text{sd,WA})(g=-g') = 0.0229$
 $f(\text{dr,WA}')(g=-g') = -.0413$
 $f(\text{dr',RO})(g=g') = 0.0716$
 $f(\text{dr',TW})(g=-g') = 0.0716$
 $f(\text{sd,CCC})(g=g') = -.0125$

***Interaction méthyle-carbone tertiaire auquel est lié ce méthyle**

$f(\text{CC}) = 4.3372$
 $f(\text{sd,HCC}) = -.0053$
 $f(\text{sd,HCC ; C commun}) = -.0476$
 $f(\text{dr,HCC}) = -.0027$
 $f(\text{dr,HCC ; C commun}) = 0.1133$
 $f(\text{dr',HCC}_g) = -f(\text{dr',HCC}_{g'}) = -.0065$
 $f(\text{sd,CCC ; C commun}) = 0.0115$
 $f(\text{dr,CCC ; C commun}) = -.0665$
 $f(\text{dr',CCC ; C commun}) = -.0716$

Interaction entre groupements voisins

*** Tertiobutyle-carbone tertiaire**

$f(\text{CC}) = 4.5335$
 $f(\text{SD,HCC}) = 0.0229$
 $f(\text{DR,HCC}) = -.0413$
 $f(\text{DR',HCC}) = -.0716$
 $f(\text{SD,HCC}) = 0.0254$
 $f(\text{DR,CCC}) = 0.0089$
 $f(\text{DR',CCC}) = -.0254$

*** Tertiobutyle-CH₂**

$f(\text{CC}) = 4.3372$
 $f(\text{SD,sc}) = -.0102$
 $f(\text{SD,wa}) = 0.0108$
 $f(\text{DR,sc}) = 0.0185$
 $f(\text{DR,wa}) = -.02$
 $f(\text{DR',ro}) = -.0716$
 $f(\text{DR',tw}) = -.0716$
 $f(\text{SD,CCC}) = -.0121$
 $f(\text{DR,CCC}) = -.0012$

*** Isopropyle externe-CH₂**

$f(\text{CC}) = 4.3372$
 $f(\text{SC,CCC}) = -.0667$
 $f(\text{WA,CCC}) = -.0450$
 $f(\text{RO,CCC}) = -.0007$
 $f(\text{TW,CCC}) = -.0007$
 $f(\text{SC,sc}) = -.0083$
 $f(\text{SC,wa}) = -.0008$
 $f(\text{SC,ro}) = -.0113$
 $f(\text{SC,tw}) = 0.0613$

f(WA,sc) = 0.0056
f(WA,wa) = 0.0425
f(WA,ro) = 0.0253
f(WA,tw) = -.0353
f(RO,sc) = 0.0113
f(RO,wa) = 0.0253
f(RO,ro) = -.0278
f(RO,tw) = 0.0511
f(TW,sc) = 0.0113

*** Isopropyle externe-carbone tertiaire**

f(CC) = 4.3372
f(SC,HCC(g=g')) = 0.0089
f(WA,HCC(g=g')) = 0.0199
f(RO,HCC(g=-g')) = -.0058
f(TW,HCC(g=-g')) = 0.0059
f(SC,HCC ; C commun) = 0.0225
f(WA,HCC ; C commun) = -.0545
f(HCC,HCC) = 0.0092
f(HCC,HCC ; CC commun) = -.1346 (les deux hydrogènes étant gauches).
f(RO,CCC) = 0.0109 (CCC appartient à la chaîne principale)
f(TW,CCC) = 0.0109 (CCC appartient à la chaîne principale)
f(HCC,CCC ; CC commun) = -.0477

*** Isopropyle externe-isopropyle interne**

f(CC) = 4.3373
f(TW,CCC) = 0.015
f(WA,CCC) = 0.01
f(RO,WA) = -.0054
f(WA,RO) = 0.0054
f(TW,WA) = -.0054
f(WA,WA) = -.0051

*** Isopropyle interne-CH₂**

f(CC) = 4.3373
f(SC,sc) = -.0004
f(SC,wa) = -.0408
f(WA,sc) = -.0008
f(WA,wa) = -.02

*** CH₃-CH₂**

f(sd,sc) = 0.0237
f(sd,wa) = -.0423
f(dr,sc) = 0.0254
f(dr,wa) = -.0514
f(dr',ro) = -.0890
f(dr',tw) = -.0985
f(CCC,sd) = 0.0402
f(CCC,dr) = 0.19
f(CCC,CC CC commun) = 0.2323
f(CC,CC) = 0.29

*** CH₂-CH₂**

$$\begin{aligned}f(\text{sc,sc}) &= 0.0119 \\f(\text{wa,wa}) &= -.0301 \\f(\text{ro,ro}) &= -.0546 \\f(\text{tw,tw}) &= 0.0789 \\f(\text{wa,sc}) &= -f(\text{sc,wa}) = 0.0006 \\f(\text{tw,ro}) &= -f(\text{ro,tw}) = 0.0329\end{aligned}$$

*** CH₂-carbone tertiaire**

$$\begin{aligned}f(\text{CC}) &= 4.3372 \\f(\text{sc,HCC}) &= 0.0106 \\f(\text{sc,HCC ; C commun}) &= -.0397 \\f(\text{wa,HCC}) &= 0.0279 \\f(\text{wa,HCC ; C commun}) &= 0.0455 \\f(\text{ro,HCC}) &= 0.029 \quad (\text{C appartient à la chaîne principale}) \\f(\text{ro,HCC ; C commun}) &= 0.0629 \\f(\text{tw,HCC}) &= 0.02 \quad (\text{C appartient à la chaîne principale}) \\f(\text{tw,HCC ; C commun}) &= 0.0696 \\f(\text{CCC,HCC}) &= -.0083 \quad (\text{C appartient à la chaîne principale}) \\f(\text{CCC,HCC}) &= 0.0086 \\f(\text{CCC,HCC ; CC commun}) &= -.072 \\f(\text{CCC,CCC ; CC commun}) &= 0.0089\end{aligned}$$

*** Torsions**

$$\begin{aligned}f(\text{to}) &= 0.0980 \quad \text{si } N_{\text{H}} = 2,3,4 \text{ ou } 5 \quad N_{\text{H}} \text{ étant le nombre d'hydrogènes de la liaison CC} \\f(\text{to}) &= 0.0820 \quad \text{si } N_{\text{H}} = 0 \text{ ou } 1\end{aligned}$$

Les unités sont la mdyne/A° pour les constantes diagonales de valence et d'interactions valence' - valence, la mdyne pour les constantes d'interactions valence - déformation, et enfin la mdyne.A° aussi bien pour les constantes diagonales de déformation et de torsion que pour les constantes d'interactions déformation - déformation

Tableau IV: Fréquences calculées et observées du 2,2-DH

Fréquences calculées	Attribution (°° PED)	Fréquences observées	
		Raman	Infra-rouge
2963	100 ds	2961 tF	2954 tF ⁴
2962	97 ds	2961 tF	2954 tF
2962	100 ds	2961 tF	2954 tF
2962	100 ds	2961 tF	2954 tF
2960	100 ds	2961 tF	2954 tF
2960	100 ds	2961 tF	2954 tF
2958	100 ds	2961 tF	2954 tF
2958	100 ds	2961 tF	2954 tF
2942	98 as	2939 tF	2930 tF
2937	98 as	2939 tF	2930 tF
2933	99 as	2939 tF	2930 tF
2878	100 ts	2886 tF	2890 F
2877	100 ts	2878 tF	2873 F
2877	100 ts	2878 tF	2873 F
2875	100 ts	2878 tF	2873 F
2859	98 ss	2865 tF	2863 F
2854	99 ss	2865 tF	2863 F
2850	99 ss	2848 F	2843 m
1477	61 sc, 46 dd	1468 F	1474 F
1475	54 sc, 36 dd	1468 F	1474 F
1469	84 dd, 10 dr	1468 F	1470 F
1468	54 sc, 40 dd	1468 F	1470 F
1466	80 dd, 9 sc, 8 dr	1468 F	1470 F
1465	90 dd, 9 dr	1468 F	1470 F
1464	89 dd, 8 dr	1468 F	1470 F
1462	47 sc, 46 dd, 5 dr	1468 F	1470 F
1461	91 dd, 7 dr	1468 F	1470 F
1460	91 dd, 7 dr	1468 F	1470 F
1451	85 sc, 13 dd	1452 F	1460 m
1388	86 sd, 7 tw	1367 tf	1392 m
1381	95 sd	1367 tf	1380 m
1373	95 sd	1367 tf	1380 m
1365	93 sd	1367 tf	1364 F
1352	57 tw, 18 sd, 13 DS	1344 tf	1340 f
1312	42 wa, 38 stCC	1318 f	1315 f
1296	60 tw, 16 DS, 6 dr	1305 tf	1297 f
1276	30 stCC, 25 wa, 15 dr, 8 SD, 7 TS, 7 dd	1271 tf	1269 f
1244	33 wa, 22 DS, 12 dr, 8 stCC	1252 m	1250 m
1206	36 DS, 25 wa, 15 dr, 6 stCC	1206 f	1205 f
1187	36 DS, 31 tw, 12 dr	1190 tf	non obs.
1156	78 wa, 7 dr	non obs.	non obs.
1111	50 tw, 11 dr, 9 ro	1106 m	1105 f
1095	31 wa, 30 stCC, 19 CCC, 14 dr	1097 f	1092 f
1068	35 ro, 30 tw, 27 dr	1067 f	1065 f
1038	46 stCC, 27 dr, 15 wa	1033 tf	non obs.
1015	77 stCC, 11 dr, 8 wa	1015 tf	1011 f
993	51 dr, 37 stCC, 9 wa	991 tf	non obs.

⁴ Aussi bien en Raman qu'en infra-rouge, l'intensité choisie comme référence est celle de la bande attribuée à la déformation dégénérée du groupement méthyle et au scisaillement du méthylène

971	76 dr, 8 DS, 6 dd	non obs.	non obs.
959	90 dr, 7 dd	non obs.	non obs.
937	71 dr, 14 DS, 5 dd	non obs.	932 f
931	63 dr, 25 DS	933 m	932 f
909	44 dr, 26 stCC, 10 TS, 8 DS, 8 CCC	913 m	908 f
892	39 stCC, 38 dr, 7 CCC, 6 wa	896 m	894 f
878	70 ro, 11 tw, 9 dr, 6 DS	877 m	873 f
795	81 ro, 8 torsion	787 tf	789 f
760	54 ro, 32 dr, 8 tw	non obs.	non obs.
745	65 TS, 24 stCC, 8 CCC	750 tF	non obs.
498	41 CCC, 18 DR, 11 SD, 11 dr, 8 DD	492 f	493 f
463	47 SD, 26 CCC, 7 stCC, 7 dr, 5 DR	468 f	469 f
412	45 DR, 41 DD	417 tf	418 tf
374	66 DD, 19 CCC, 9 dr	379 tf	380 tf
339	48 DD, 37 DR, 8 dr	338 f	345 tf
283	21 CCC, 20 stCC, 19 SD, 19 DR, 11 DD	306 m	300 tf
268	45 CCC, 29 DR, 10 dr, 8 SD	267 tf	270 tf
242	96 torsion	237 tf	non obs.
231	100 torsion	237 tf	non obs.
230	96 torsion	237 tf	non obs.
228	100 torsion	237 tf	non obs.
131	92 torsion	138 tf	/ ⁵
122	70 CCC, 21 DR	non obs.	/
81	92 torsion	96 tf	/
58	91 torsion	non obs.	/

⁵ La série des symboles "/" indique que la région spectrale considérée n'a pas été enregistrée à cause de limites expérimentales.

Tableau V: Fréquences calculées et observées du 2,5-DH

Fréquences calculées	Attribution (°° PED)	Fréquences observées	
		Raman	Infra-rouge
2960	99 ds	2959 tF	2955 tF
2960	100 ds	2959 tF	2955 tF
2958	100 ds	2959 tF	2955 tF
2958	100 ds	2959 tF	2955 tF
2958	100 ds	2959 tF	2955 tF
2958	100 ds	2959 tF	2955 tF
2955	100 ds	2959 tF	2955 tF
2955	100 ds	2959 tF	2955 tF
2938	98 as	2939 tF	2928 F
2931	98 as	2922 tF	2928 F
2909	97 stCH	2905 tF	2915 F
2908	98 st CH	2905 tF	2915 F
2873	100 ts	2871 tF	2871 m
2873	100 ts	2871 tF	2871 m
2873	100 ts	2871 tF	2871 m
2873	100 ts	2871 tF	2871 m
2857	99 ss	2853 tF	2850 m
2851	99 ss	2853 tF	2850 m
1476	68 dd, 11 sc, 8 dr	1466 F	1469 F
1476	74 dd, 12 dr, 6 sc	1466 F	1469 F
1472	86 dd, 8 dr	1466 F	1469 F
1472	85 dd, 8 dr	1466 F	1469 F
1465	89 dd, 8 dr	1466 F	1469 F
1465	90 dd, 7 dr	1466 F	1469 F
1463	91 dd, 7 dr	1466 F	1469 F
1463	88 dd, 8 dr	1466 F	1469 F
1461	79 sc, 17 dd	1466 F	1469 F
1452	86 sc, 11 dd	1454 F	non obs.
1374	92 sd	1385 tf	1384 m
1372	91 sd	1385 tf	1384 m
1372	93 sd	1385 tf	1384 m
1369	97 sd	1369 tf	1369 F
1351	25 stCC, 22 HCC, 13 wa, 11 WA, 8 dd, 6 sd	non obs.	non obs.
1340	35 HCC, 17 WA, 13 stCC, 9 dd, 7 dr	1340 m	1339 m
1319	64 tw, 8 sd	1310 f	1316 m
1297	33 wa, 15 stCC, 11 AS, 9 RO, 8 HCC, 5 WA	1295 f	1294 m
1255	26 RO, 12 wa, 11 TW, 8 AS, 8 stCC, 8 dr, 5 SS	1261 tf	1264 m
1224	36 RO, 28 TW, 10 wa, 7 dr	1230 tf	1222 m
1206	40 AS, 17 wa, 12 TW, 9 tw, 9 dr	non obs.	non obs.
1188	37 AS, 12 stCC, 9 CCC, 8 HCC, 8 dr, 7 TW, 6 wa	1174 m	1172 m
1165	35 tw, 16 RO, 14 TW, 7 HCC, 5 stCC	non obs.	non obs.
1142	49 wa, 18 AS, 12 dr, 5 HCC	1150 m	non obs.
1127	27 HCC, 16 wa, 9 stCC, 7 AS	non obs.	non obs.
1114	34 tw, 24 HCC, 15 dr, 14 stCC	1093 tf	1092 m
1057	28 dr, 15 SS, 12 RO, 10 ro, 7 TW, 6 WA	1052 f	non obs.
1036	38 dr, 12 SS, 8 RO, 7 TW, 5 WA, 5 stCC	1040 tf	1037 f
1021	40 stCC, 18 dr, 13 RO, 11 wa	1015 tf	non obs.

963	78 dr, 5 AS	962 m	non obs.
960	79 dr	962 m	non obs.
943	73 dr, 16 AS	946 f	949 f
940	67 dr, 15 AS	937 f	non obs.
931	52 dr, 20 stCC, 9 SS, 7 RO	937 f	non obs.
918	39 dr, 22 stCC, 8 CCC, 7 AS, 7 SS, 6 TW	922 tf	920 f
886	55 ro, 17 dr, 6 tw	882 tf	non obs.
837	44 SS, 15 dr, 14 CCC, 12 stCC, 5 ro	841 F	non obs.
804	70 ro, 9 SS, 8 torsion	804 f	806 f
776	55 SS, 6 ro	779 m	758 f
488	26 CCC, 24 WA, 18 TW, 11 RO, 9 dr	491 tf	494 tf
462	23 WA, 21 CCC, 13 SC, 12 dr, 8 stCC, 6 TW	453 f	448 tf
418	37 SC, 22 WA, 9 HCC, 6 dr	430 f	non obs.
398	55 SC, 11 WA, 10 TW, 7 HCC, 5 dr	399 tf	395 tf
381	31 SC, 30 WA, 11 dr, 10 TW, 5 RO	381 tf	non obs.
305	30 TW, 20 RO, 18 WA, 11 stCC	313 f	non obs.
256	27 CCC, 23 SC, 18 torsion, 14 stCC	266 f	non obs.
235	94 torsion	non obs.	240 tf
229	98 torsion	non obs.	non obs.
229	99 torsion	non obs.	non obs.
223	84 torsion, 7 CCC	210 tf	non obs.
152	45 CCC, 37 torsion, 6 WA	135 tf	/
99	60 torsion, 26 CCC, 8 RO	non obs.	/
68	83 torsion, 10 ro	non obs.	/
45	97 torsion	non obs.	/

Tableau VI: Fréquences calculées et observées du 2,2,3-TMP

Fréquences calculées	Attribution (°° PED)	Fréquences observées	
		Raman	Infra-rouge
2964	100 ds	2959 tF	2964 tF
2963	100 ds	2959 tF	2964 tF
2963	100 ds	2959 tF	2964 tF
2963	100 ds	2959 tF	2964 tF
2960	100 ds	2959 tF	2964 tF
2960	100 ds	2959 tF	2964 tF
2959	100 ds	2959 tF	2964 tF
2957	100 ds	2959 tF	2964 tF
2956	100 ds	2959 tF	2964 tF
2954	100 ds	2959 tF	2964 tF
2936	96 as	2930 tF	2935 m
2903	98 stCH	2901 tF	2905 f
2877	100 ts	2872 tF	2872 m
2876	100 ts	2872 tF	2872 m
2875	100 ts	2872 tF	2872 m
2875	100 ts	2872 tF	2872 m
2874	100 ts	2872 tF	2872 m
2855	98 ss	2863 tF	non obs.
1480	70 dd, 15 dr, 7 stCC	1464 F	1471 F
1470	80dd, 9 dr, 5 sc	1464 F	1471 F
1470	82 dd, 11 dr	1464 F	1471 F
1468	82 dd, 9 dr	1464 F	1471 F
1465	89 dd, 9 dr	1464 F	1471 F
1464	88 dd, 8 dr	1464 F	1471 F
1462	86 dd, 8 dr	1464 F	1457 m
1460	89 dd, 8 dr	1464 F	1457 m
1459	89 dd, 7 dr	1464 F	1457 m
1458	84 dd, 7 dr	1464 F	1457 m
1452	79 sc, 15 dd	1447 F	1457 m
1387	95 sd	1393 tf	1392 m
1383	88 sd	1393 tf	1380 m
1379	90 sd	1378 tf	1380 m
1375	93 sd	1378 tf	1380 m
1369	87 sd	1378 tf	1365 F
1346	28 stCC, 26 HCC, 11sd, 8 dd, 6 tw	1345 f	non obs.
1316	57 HCC, 14 stCC, 5 tw, 6 dr	1327 f	1330 f
1302	20 HCC, 15 stCC, 12 DR, 8 DS, 7 TS, 7 SD, 6 dd, 6 wa, 5tw	1302 f	1310 f
1274	31 wa, 24 stCC, 10 dr, 7DS, 5 tw	1268 tf	1274 f
1248	38 tw, 16 wa, 10 HCC, 9 DS, 8 dr, 6 stCC	1241 m	1248 f
1228	48 DS, 17 dr, 6 DD, 6 dd, 5 DR	1216 m	1221 f
1209	45 DS, 13 dr, 8 HCC, 5 tw	1196 m	1200 m
1129	34 stCC, 22 dr, 10 HCC, 8 wa, 8 ro	1146 tf	1152 m
1107	28 dr, 20 wa, 16 stCC, 12 ro, 8 tw	1115 tf	1119 f
1065	44 dr, 18 stCC, 17 HCC,	1078 m	1084 m
1026	47 dr, 33 stCC, 7 tw	1026 m	1031 f
1005	60 dr, 25 stCC	1013 f	1016 f
993	46 dr, 23 stCC, 9 tw, 6 HCC	998 tf	1003 m
976	72 dr, 10 stCC	973 m	976 m
968	86 dr, 7 dd	973 m	963 m
962	71 dr, 5 stCC	973 m	963 m

937	67 dr, 24 DS	924 F	925 f
932	59 dr, 33DS	924 F	925 f
906	54 dr, 31 stCC, 9 TS	888 F	non obs.
840	31 dr, 29 TS, 27 stCC	826 f	non obs.
761	49 ro, 29 dr, 6 TS	778 tf	779 f
706	29 stCC, 26 TS, 15 dr, 13 CCC, 6 ro	714 tF	718 f
517	28 SD, 18 CCC, 13 dr, 12 stCC, 9 DR, 7 TS	528 F	527 f
457	27 CCC, 26 DR, 25 DD, 7 stCC	458 tf	465 f
413	24 DR, 22 DD, 17 SD, 16 CCC, 7 dr	393 f	395 tf
346	64 DD, 12 DR, 5 stCC, 5 dr	350 f	non obs.
330	54 DD, 17 DR, 12 CCC, 11 dr	338 f	non obs.
304	42 CCC, 27 SD, 10 dr, 9 stCC, 6 DD	308 tf	non obs.
250	74 torsion, 13 DR	266 tf	non obs.
234	86 torsion, 6 CCC	non obs.	non obs.
233	94 torsion	non obs.	non obs.
228	100 torsion	non obs.	non obs.
225	94 torsion	non obs.	non obs.
210	32 CCC, 28 DR, 27 torsion	208 tf	non obs.
165	39 DR, 31 CCC, 14 HCC	non obs.	/
122	34 CCC, 25 HCC, 25 torsion, 12 stCC	non obs.	/
76	52 torsion, 21 HCC, 14 CCC, 7 stCC	non obs.	/
52	96 torsion	non obs.	/

Tableau VII: Fréquences calculées et observées du 2,2,4-TMP

Fréquences calculées	Attribution (°/° PED)	Fréquences observées	
		Raman	Infra-rouge
2964	100 ds	2952 tF	2956 tF
2962	100 ds	2952 tF	2956 tF
2962	100 ds	2952 tF	2956 tF
2960	100 ds	2952 tF	2956 tF
2960	100 ds	2952 tF	2956 tF
2960	100 ds	2952 tF	2956 tF
2959	100 ds	2952 tF	2956 tF
2958	100 ds	2952 tF	2956 tF
2958	100 ds	2952 tF	2956 tF
2958	100 ds	2952 tF	2956 tF
2933	99 as	2933 tF	2936 f
2909	98 stCH	2904 tF	2901 m
2875	100 ts	2868 tF	2870 m
2875	100 ts	2868 tF	2870 m
2874	100 ts	2868 tF	2870 m
2874	100 ts	2868 tF	2870 m
2873	100 ts	2868 tF	2870 m
2855	99 ss	2843 F	2845 f
1478	74 dd, 14 dr	1458 F	1471 F
1474	80 dd, 9 dr	1458 F	1471 F
1470	86 dd, 10 dr	1458 F	1471 F
1469	89 dd, 8 dr	1458 F	1471 F
1467	87 dd, 9 dr	1458 F	1471 F
1466	91 dd, 8 dr	1458 F	1471 F
1465	90 dd, 8 dr	1458 F	1459 m
1462	90 dd, 7 dr	1458 F	1459 m
1462	92 dd, 7 dr	1458 F	1459 m
1461	90 dd, 7 dr	1458 F	1459 m
1447	79 sc, 15 dd	1449 F	1459 m
1382	90 sd	1384 tf	1394 m
1382	87 sd	1384 tf	1384 m
1376	94 sd	1384 tf	1369 F
1372	87 sd	1361 tf	1369 F
1368	95 sd	1361 tf	1369 F
1343	35 HCC, 19 stCC, 15 WA, 9 sd	1350 f	1350 m
1314	24 tw, 16 DS, 15 stCC, 9 wa, 7 dd, 7 sd	1300 tf	non obs.
1285	19 wa, 13 DS, 13 stCC, 12 tw, 7 HCC, 6 dr, 5 WA	1281 f	1283 f
1251	31 wa, 13 DS, 13 dr, 9 stCC, 7 SD, 5 TS	1245 m	1254 m
1212	40 DS, 15 dr, 9 wa, 5 DD	1204 m	1206 m
1194	28 AS, 23 DS, 11 tw, 11 dr, 6 ro	1166 f	1172 m
1165	37 RO, 25 TW, 8 AS, 7 dr, 5 sd	1166 f	non obs.
1115	28 AS, 12 tw, 12 dr, 7 wa, 7 stCC, 6 TW, 5 SS	1109 f	non obs.
1111	23 stCC, 15 tw, 13 HCC, 13 dr, 9 AS, 7 SS, 6 SC	1097 f	non obs.
1073	36 dr, 16 RO, 13 TW, 7 SS	non obs.	non obs.
1015	82 dr	1016 tf	1015 f
980	74 dr, 5 DS	977 tf	979 m
970	87 dr, 7 dd	977 tf	979 m
968	90 dr, 7 dd	977 tf	979 m

951	80 dr, 5 AS	951 f	non obs.
946	69 dr, 11 stCC, 9 DS	951 f	non obs.
937	64 dr, 21 DS	926 m	929 f
935	64 dr, 23 DS	926 m	929 f
910	49 dr, 18 stCC, 12 SS, 11 TS	897 F	non obs.
824	26 SS, 19 ro, 16 dr, 12 stCC, 5 CCC	824 m	non obs.
814	44 ro, 16 SS, 12 AS, 7 stCC, 6 dr	824 m	non obs.
745	61 TS, 17 stCC, 8 CCC	743 tF	non obs.
498	27 SD, 18 CCC, 10 stCC, 8 SC, 6 DR, 5 SS	506 F	510 tf
445	24 SD, 20 WA, 14 SC, 15 DR, 7 DD	456 tf	453 f
429	35 DR, 14 DD, 10 TW, 8 SC, 8 torsion, 6 RO, 6 ro	417 f	415 tf
403	41 SC, 27 DD, 8 DR, 7 WA	non obs.	non obs.
384	62 DD, 10 TW, 8 dr, 6 RO	non obs.	non obs.
347	38 DD, 18 DR, 16 WA, 9 dr	356 f	345 tf
299	40 DR, 18 DD, 14 TW, 10 RO, 5 SD, 5 dr	300 m	non obs.
287	21 DR, 18 SD, 16 SC, 12 DD, 12 stCC, 8 WA	267 tf	non obs.
215	88 torsion, 5 DR	197 tf	/
211	99 torsion	197 tf	/
209	99 torsion	197 tf	/
208	100 torsion	197 tf	/
208	98 torsion	197 tf	/
152	33 DR, 38 CCC, 8 torsion, 6 WA	non obs.	/
69	85 torsion, 8 ro	non obs.	/
46	98 torsion	non obs.	/

Tableau VIII: Fréquences calculées et observées du 2,3,3-TMP

Fréquences calculées	Attribution (°° PED)	Fréquences observées	
		Raman	Infra-rouge
2963	100 ds	2959 tF	2962 tF
2963	100 ds	2959 tF	2962 tF
2962	99 ds	2959 tF	2962 tF
2960	100 ds	2959 tF	2962 tF
2960	100 ds	2959 tF	2962 tF
2958	100 ds	2959 tF	2962 tF
2957	100 ds	2959 tF	2962 tF
2957	100 ds	2959 tF	2962 tF
2957	100 ds	2959 tF	2962 tF
2956	100 ds	2959 tF	2962 tF
2932	98 as	2939 tF	2933 m
2908	99 stCH	2908 tF	2907 m
2876	100 ts	2880 tF	2876 m
2876	100 ts	2880 tF	2876 m
2876	100 ts	2880 tF	2876 m
2875	100 ts	2880 tF	2876 m
2875	100 ts	2871 tF	2876 m
2855	98 ss	non obs.	2860 f
1476	74 dd, 15 sc, 9 dr	1473 F	1463 F
1475	79 dd, 11 dr	1473 F	1463 F
1473	83 dd, 5 dr	1473 F	1463 F
1469	85 dd, 9 dr	1473 F	1463 F
1468	86 dd, 9 dr	1473 F	1463 F
1467	89 dd, 8 dr	1463 F	1463 F
1466	86 dd, 9 dr	1463 F	1463 F
1463	89 dd, 9 dr	1463 F	1463 F
1462	89 dd, 9 dr	1463 F	1463 F
1460	90 dd, 8 dr	1463 F	1463 F
1440	78 sc, 17 dd	1443 F	non obs.
1395	85 sd, 6 dd	1391 f	1390 m
1384	84 sd	1391 f	1381 F
1381	93 sd	1391 f	1381 F
1378	95 sd	1391 f	1381 F
1370	93 sd	1391 f	1366 m
1335	32 stCC, 12 WA, 9 HCC, 6 dd, 6 tw, 5 sd, 5 SS	1333 f	non obs.
1317	29 HCC, 9 stCC, 9 AS, 9 SS, 7 sd, 6 WA	1321 f	non obs.
1282	30 AS, 13 stCC, 10 RO, 8 tw, 6 dr, 6 sd, 6 HCC	1288 f	1290 f
1251	26 wa, 24 tw, 14 stCC, 12 HCC, 9 WA	1230 m	non obs.
1202	36 wa, 15 AS, 13 dr, 8 WA, 7 stCC	1208 m	1211 f
1175	29 tw, 20 AS, 14 dr, 8 stCC	1186 f	1187 m
1159	49 AS, 18 dr, 5 stCC, 5 tw	1149 tf	1156 m
1118	50 dr, 18 SS, 9 SC	1107 f	1104 m
1096	45 RO, 35 TW, 9 sd	1084 m	1087 m
1036	57 dr, 24 stCC, 6 ro	1045 m	1048 m
1031	70 dr, 6 stCC, 5 HCC	1033 tf	1035 f
992	40 stCC, 34 dr, 7 wa, 7 ro	1011 m	1004 m
985	77 dr, 5 tw	988 tf	non obs.
975	81 dr, 7 dd, 5 stCC	non obs.	non obs.
952	76 dr, 8 AS	953 f	non obs.

946	71 dr, 10 AS, 5 TW	953 f	non obs.
942	64 dr, 17 AS, 5 RO, 5 TW	953 f	non obs.
932	55 dr, 17 SS, 10 stCC, 8 AS	926 F	931 f
891	44 dr, 24 SS, 21 stCC	892 m	895 tf
861	38 SS, 33 dr, 14 stCC	826 tf	non obs.
786	62 ro, 15 dr, 7 SS, 5 AS	774 tf	777 m
665	42 stCC, 30 SS, 10 WA, 6 dr	672 tF	non obs.
529	30 WA, 24 CCC, 11 RO, 10 AS, 6 stCC	536 f	540 f
469	20 CCC, 14 TW, 12 RO, 10 SC, 10 SS, 8 WA, 5 AS	480 m	471 tf
427	44 SC, 18 WA, 7 stCC, 7 RO, 6 TW	427 f	425 tf
402	19 CCC, 17 SC, 17 TW, 14 RO, 11 stCC, 6 WA	373 m	372 tf
328	62 SC, 9 CCC, 8 WA, 7 dr	330 tf	non obs.
312	35 SC, 23 TW, 14 WA, 10 torsion, 5 CCC	300 tf	299 tf
260	28 WA, 22 torsion, 16 TW, 13 RO, 8 CCC	non obs.	260 tf
241	56 torsion, 20 TW, 10 WA, 6 RO	240 tf	242 tf
232	89 torsion	240 tf	242 tf
230	98 torsion	240 tf	242 tf
225	90 torsion	220 tf	220 tf
219	67 torsion, 18 TW, 6 CCC	220 tf	220 tf
206	34 RO, 32 torsion, 11 WA, 6 TW, 5 CCC, 5 HCC	220 tf	220 tf
170	58 CCC, 15 torsion, 9 RO, 8 TW	non obs.	/
85	88 torsion	120 tf	/
52	97 torsion	non obs.	/

Tableau IX: Fréquences calculées et observées du 2,3,4-TMP

Fréquences calculées	Attribution (°° PED)	Fréquences observées	
		Raman	Infra-rouge
2964	100 ds	2967 tF	2962 tF
2963	100 ds	2967 tF	2962 tF
2963	100 ds	2967 tF	2962 tF
2962	100 ds	2967 tF	2962 tF
2960	100 ds	2967 tF	2962 tF
2958	100 ds	2954 tF	2962 tF
2957	100 ds	2954 tF	2962 tF
2957	100 ds	2954 tF	2962 tF
2955	100 ds	2954 tF	2962 tF
2954	100 ds	2954 tF	2962 tF
2909	98 stCH	2904 tF	2911 m
2908	99 stCH	2904 tF	2911 m
2901	99 stCH	2904 tF	2911 m
2876	100 ts	2866 tF	2877 m
2875	100 ts	2866 tF	2877 m
2875	100 ts	2866 tF	2877 m
2875	100 ts	2866 tF	2877 m
2874	100 ts	2866 tF	2877 m
1475	84 dd, 7 dr	1458 F	1470 F
1471	85 dd, 7 dr	1458 F	1470 F
1469	87 dd, 8 dr	1458 F	1470 F
1468	88 dd, 8 dr	1458 F	1470 F
1467	87 dd, 9 dr	1458 F	1470 F
1464	89 dd, 9 dr	1458 F	1470 F
1463	89 dd, 8 dr	1458 F	1470 F
1462	86 dd, 7 dr	1458 F	1455 F
1458	86 dd, 8 dr	1458 F	1455 F
1457	87 dd, 8 dr	1458 F	1455 F
1394	80 sd, 7 RO	1383 f	1387 F
1392	82 sd, 6 RO	1383 f	1387 F
1381	93 sd	1383 f	1380 F
1376	90 sd	1383 f	1380 F
1372	95 sd	1363 f	1368 m
1341	60 HCC, 9 sd	1346 f	non obs.
1320	51 HCC, 26 stCC	1315 m	1321 f
1310	43 HCC, 26 stCC, 14 WA, 7 SS	1289 f	1297 f
1251	44 HCC, 18 stCC, 14 WA, 7 SS	1264 tf	1270 f
1223	27 AS, 20 stCC, 14 HCC, 8 dr, 7 SS, 6 RO	1236 tf	1236 f
1181	39 AS, 14 HCC, 13 dr, 5 SS, 5 SC	1181 f	1187 f
1154	44 AS, 17 dr, 8 HCC, 7 stCC, 6 SS	1156 m	1160 f
1132	21 TW, 21 HCC, 17 RO, 10 dr, 5 SS, 5 SC, 5 sd	non obs.	non obs.
1120	21 RO, 21 TW, 20 HCC, 9 sd, 5 SS, 5 SC	1119 tf	1124 m
1112	33 RO, 19 TW, 13 AS, 8 HCC, 7 sd, 6 dr	1119 tf	non obs.
1092	30 dr, 25 stCC, 6 RO, 5 AS, 5 WA, 5 HCC, 5 CCC	non obs.	1099 f
1069	55 dr, 19 HCC, 6 SS, 5 stCC	1071 tf	1075 f
1034	65 dr, 8 HCC	1035 tf	1038 m
1002	65 dr, 20 stCC	993 m	997 f
965	72 dr, 16 HCC	966 tf	973 m
938	73 dr, 8 TW, 6 RO, 5 AS	951 f	non obs.

937	72 dr, 15 AS	926 f	non obs.
936	78 dr, 8 AS	926 f	non obs.
932	65 dr, 12 AS, 8 TW, 6 RO	926 f	non obs.
914	64 dr, 13 SS, 10 stCC	non obs.	919 f
885	40 dr, 39 SS, 12 stCC	886 m	890 f
808	58 SS, 16 stCC, 15 dr	810 tf	812 f
741	38 stCC, 23 SS, 12 dr, 9 WA, 6 CCC	749 TF	754 f
575	33 WA, 24 CCC, 17 HCC, 12 dr, 6 stCC	570 m	575 f
478	20 SC, 19 CCC, 14 TW, 8 stCC, 7 AS, 6 SS, 6 RO, 5 WA	472 F	475 tf
417	50 SC, 17 WA, 8 TW, 6 dr	417 f	415 tf
399	51 SC, 15 WA, 11 HCC, 8 dr	397 f	400 tf
362	33 TW, 22 RO, 20 SC, 6 stCC	358 tf	355 tf
304	37 SC, 29 WA, 15 stCC	318 f	313 tf
249	66 torsion, 13 WA, 11 CCC	286 tf	281 tf
240	93 torsion	237 tf	236 tf
226	96 torsion	237 tf	236 tf
222	62 torsion, 16 CCC	237 tf	236 tf
219	96 torsion	237 tf	236 tf
215	84 torsion, 8 WA	200 tf	non obs.
167	33 CCC, 24 HCC, 14 RO, 11 TW, 6 torsion	non obs.	/
96	41 CCC, 35 HCC, 15 stCC	non obs.	/
67	87 torsion, 7 HCC	non obs.	/
51	97 torsion	non obs.	/

BIBLIOGRAPHIE

- 1- E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular Vibrations*(New York: McGraw-Hill, 1955).
- 2- S. Califano, *Vibrational States* (New York: John Willey and Sons, 1976).
- 3- C. Eckart, *Phys. Rev.*, **45**, 552 (1935).
- 4- A. Sayvetz, *J. Chem. Phys.*, **7**, 583 (1939).
- 5- J. C. Decius, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1315 (1949).
- 6- T. Miyazawa, *J. Chem. Phys.*, **29**, 246 (1958).
- 7- T. Shimanouchi, *Physical Chemistry an Advanced treatiese*, Vol 4 (London: Academic Press, 1970), Chap. VI.
- 8- G. Turrell, *Infrared and Raman Spectra of Crystals* (London: Academic Press, 1972).
- 9- P. Derreumaux, P. Lagant and G. Vergoten, *J. Mol. Struct.*, **295**, 223 (1993).
- 10- H. Jobic and H. J. Lauter, *J. Chem. Phys.*, **88** 5450 (1988).
- 11- R. G. Snyder and J. H. Schachtschneider, *Spectrochim. Acta.*, **19**, 117 (1963).
- 12- H. Urey and C. Bradley, *Phys. Rev.*, **38**, 1969 (1931).
- 13- T. Shimanouchi, *Pure Appl. Chem.*, **7**, 131 (1963).
- 14- G. Vergoten, Thèse, n° 388, Université des sciences et technologies de lille, France (1977).
- 15- G. Vergoten, Personal Communication.
- 16- R. G. Snyder and J. H. Schachtschneider, *Spectrochim Acta.*, **19**, 85 (1963).
- 17- R. G. Snyder and J. H. Schachtschneider, *Spectrochim Acta.*, **20**, 853 (1964).
- 18- A. Adil, THèse, n° 126, Université des sciences et technologies de lille, France (1987).

CHAPITRE IV

ISOMERIE ROTATIONNELLE ET EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LES EQUILIBRES ENTRE CONFORMERES

I INTRODUCTION

Le concept de l'isométrie rotationnelle a été proposé pour la première fois par Kohlraush et coll. [1] pour expliquer leur observation sur la présence de plus de bandes dans les spectres Raman des molécules type C_3H_7X et C_4H_9X , où X est un halogène, que ne le permettent les règles de sélection. N'ayant pu attribuer ces bandes à des modes harmoniques ou de combinaison, ils ont expliqué le surplus de bandes par le fait que ces molécules possèdent des isomères de rotation ou conformères. Bien que ces derniers aient des modes de vibration en commun donc des bandes de fréquences similaires, ils ont également des modes de vibration qui leur sont caractéristiques. L'étude des spectres infra-rouge des éthanes halogéno-disubstitués [2,3] a confirmé cette proposition, parce que les spectres de ces molécules sont remarquablement sensibles à la température. En effet, les intensités de certaines bandes diminuent lorsque la température de l'échantillon décroît. Ceci est dû à une dépopulation du conformère le moins stable.

Pitzer et coll. [4,5], sur la base de mesures calorimétriques, ont été les premiers à proposer pour la molécule d'éthane, un modèle de rotation empêchée autour de la liaison CC. Ce modèle est exprimé par une fonction potentielle de la forme:

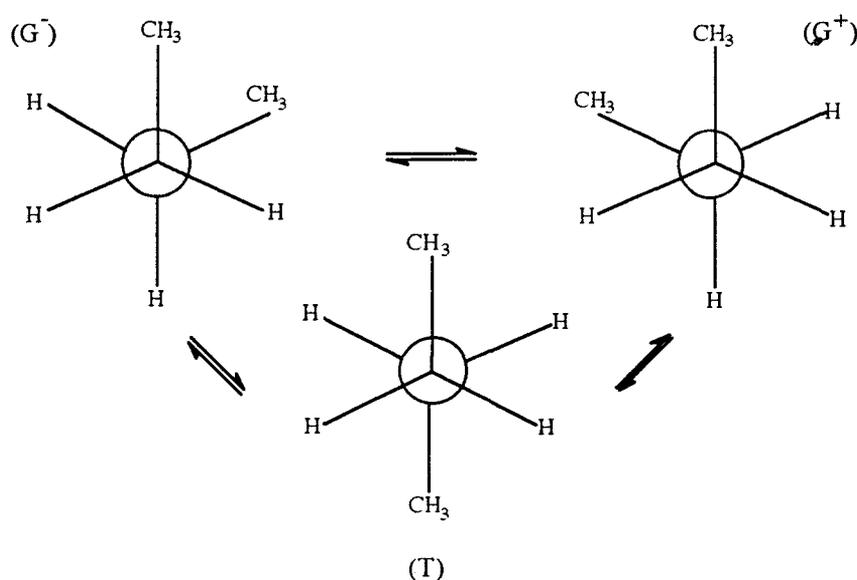
$$V = \frac{V_0}{2}(1 - \cos 3\tau) \quad (1)$$

où V_0 est égale à 3150 cal/mol et τ est l'angle de rotation d'un groupement CH_3 par rapport à l'autre. Cet angle est choisi égal à zéro lorsque la conformation de l'éthane est décalée.

Les premières études d'équilibres conformationnels dans les alcanes en vue d'obtenir certaines grandeurs thermodynamiques caractéristiques du passage d'un conformère à un autre sont dues à Sheppard [6,7] et Mizushima [8,9].

II ISOMERIE ROTATIONNELLE DANS LES ALCANES

La rotation d'une partie de la molécule par rapport à une autre partie autour d'une liaison simple est accompagnée par un changement de l'énergie potentielle de cette molécule. Ce qui donne naissance au phénomène de l'isomérisation rotationnelle. La molécule existe ainsi sous forme d'un mélange de deux ou plusieurs conformères en équilibre. Un des exemples classiques est celui du butane. Il possède trois conformères stables dénommés: Trans(T), Gauche⁻(G⁻) et Gauche⁺(G⁺) que l'on peut présenter à l'aide de la projection de Newman de la façon suivante:



La courbe donnant l'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation (Fig. 1) présente trois puits correspondants à ces trois formes stables.

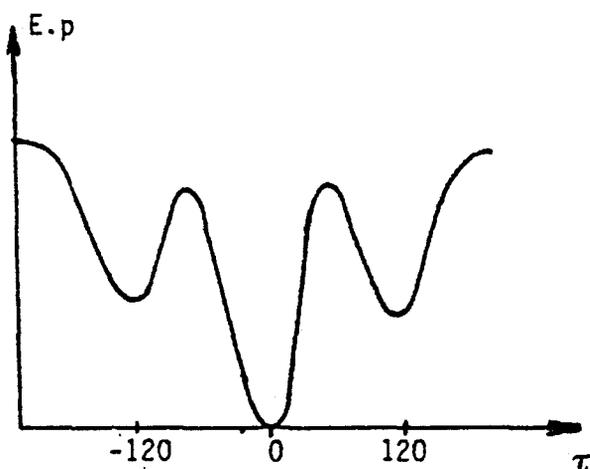


Figure 1: Courbe d'énergie potentielle du butane

Comme le montre la courbe ¹, la forme trans possède l'énergie la plus faible et, par conséquent, elle est la forme la plus stable. Les formes "gauche" possèdent la même énergie en raison de la symétrie de la molécule. La différence d'énergie entre deux minima consécutifs peut être identifiée à l'enthalpie de la transition de la forme trans à la forme gauche. Quant à la différence d'énergie entre un minimum et le maximum qui lui est proche, elle n'est autre que la barrière de potentiel à la rotation interne (cf. § IV).

Pour les alcanes normaux supérieurs, le nombre de conformations possibles s'accroît rapidement avec la longueur de la chaîne. Parmi n liaisons CC que possède la molécule, $n-2$ liaisons donnent lieu chacune à une possibilité d'existence de trois conformères. Par conséquent, le nombre total de conformères stables est de 3^{n-2} . Ainsi, lorsque le nombre de carbone est important, l'alcane à l'état gazeux ou liquide se présente sous forme d'un mélange

¹ Dans ce cas, l'optimisation est faite avec relaxation de tous les degrés de liberté sauf l'angle de torsion τ . La contrainte appliquée sur cet angle peut être une source d'erreur dans la recherche des configurations stables, plus particulièrement chez les alcanes présentant un effet stérique important.

de plusieurs conformères avec des pourcentages différents dépendants des écarts énergétiques entre eux.

Pour une chaîne à cinq atomes de carbones (Tab. 1), le nombre de conformères, d'énergies différentes et en quantités notables, est de trois. Il atteint le nombre de six lorsque la chaîne carbonnée comporte six atomes. On ne peut plus alors parler de la différence entre forme trans et forme gauche, mais on doit préciser tout d'abord la forme gauche dont il est question puisqu'il en existe plusieurs.

molécule	3^{n-2}		Pourcentage(*)
n-pentane	9	TT	38.4
		TG ⁺ , TG ⁻ , G ⁺ T, G ⁻ T	52.7
		G ⁺ G ⁺ , G ⁻ G ⁻	9.0
		G ⁺ G ⁻ , G ⁻ G ⁺	0.0
n-hexane	27	TTT	24.5
		TTG ⁺ , TTG ⁻ , G ⁺ TT, G ⁻ TT	33.6
		TG ⁺ T, TG ⁻ T	16.8
		TG ⁺ G ⁺ , TG ⁻ G ⁻ , G ⁺ G ⁺ T, G ⁻ G ⁻ T	11.6
		TG ⁺ G ⁻ , TG ⁻ G ⁺ , G ⁺ G ⁻ T, G ⁻ G ⁺ T	0.0
		G ⁺ TG ⁺ , G ⁻ TG ⁻	5.8
		G ⁺ TG ⁻ , G ⁻ TG ⁺	5.8
		G ⁺ G ⁺ G ⁺ , G ⁻ G ⁻ G ⁻	2.0
		G ⁺ G ⁺ G ⁻ , G ⁻ G ⁻ G ⁺ , G ⁻ G ⁺ G ⁺ , G ⁺ G ⁻ G ⁻	0.0
		G ⁺ G ⁻ G ⁺ , G ⁻ G ⁺ G ⁻	0.0

Tableau 1: Conformères du n-pentane et du n-hexane.

(*) calculé par Bartell et Kohl [10]; avec $\Delta E=610$ cal/mol pour une rotation de 120° à 287K. Le poids statistique des conformères contenant G⁺G⁻ a été supposé nul.

Pour le cas des alcanes ramifiés, et à cause de l'importance de l'effet stérique par comparaison avec celui de leurs homologues normaux, l'énergie nécessaire à un groupement

pour qu'il puisse effectuer une rotation, est supérieure à celle nécessaire à un groupement d'une chaîne linéaire c.à.d que l'empêchement à la rotation ou encore la barrière de rotation devient plus importante. En outre, les écarts énergétiques, entre conformères stables et moins stables sont souvent plus grands chez les alcanes ramifiés que chez les alcanes normaux, ce qui donne une population de conformères secondaires nettement inférieure que dans le cas des chaînes normales. Ceci peut être déduit de la loi de distribution de Boltzmann de deux conformères A et B en équilibre:



$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{g_B}{g_A} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (2)$$

N_A et N_B sont le nombre de molécules sous forme A et B respectivement. ΔE est la différence d'énergie entre les deux conformères en cal/mol. T est la température absolue, g_A et g_B sont les poids statistiques de ces conformères.

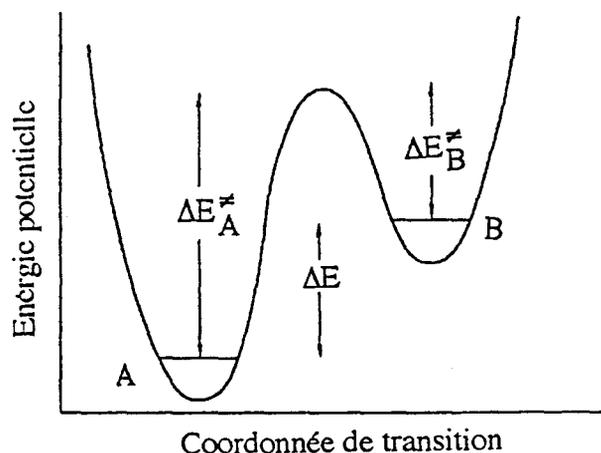


Figure 2: Isomérisation rotationnelle d'un système à deux états conformationnels

On remarque bien que l'augmentation de la différence d'énergie s'accompagne d'une diminution du nombre de molécules sous forme B et d'une augmentation du nombre de celles sous forme A. La forme A correspond évidemment au conformère le plus stable.

Différentes méthodes physiques sont utilisées pour la détermination de la différence d'énergie entre isomères rotationnels. Parmi ces méthodes, on trouve:

- les méthodes calorimétriques [11,12].
- les spectroscopies infra-rouge et Raman.
- la détermination du moment dipolaire moyen en fonction de la température [13].
- les méthodes de relaxation [14,15].
- la technique de diffraction électronique valable pour l'étude des gaz [16,17].

Dans nos travaux, nous avons utilisé les spectroscopies infra-rouge et Raman qui sont des techniques parmi les plus adaptées à l'analyse conformationnelle.

III DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ENTHALPIES DES EQUILIBRES CONFORMATIONNELS EN PHASE LIQUIDE

III.1 PRINCIPE DE LA METHODE

Soient deux conformères A et B en équilibre. Les populations des deux conformères peuvent être données également par la relation:

$$\frac{N_B}{N_A} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (3)$$

où ΔG est la différence d'énergie libre de Gibbs entre les deux conformères à l'état standard.

Comme l'indique la relation (3), la population du conformère B diminue avec la diminution de la température. Le rapport $\frac{N_B}{N_A}$ n'est autre que la constante d'équilibre K du système et ΔG est reliée à la différence d'enthalpie ΔH et à la différence d'entropie ΔS par la relation:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

De (2) et (3), on déduit:

$$\ln K^{-1} = \ln \frac{N_A}{N_B} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{cste} = \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{cste}' \quad (5)$$

où la relation liant K et ΔH correspond à la loi dite de Van't Hoff. Dans le cas où la transition conformationnelle n'est accompagnée ni d'un changement de volume, ni de pression, alors la différence d'énergie ΔE est égale à ΔH .

En portant $\ln K^{-1}$ en fonction de $1/T$ dans un intervalle où ΔH est supposée indépendante de la température, on trouve une droite dont la pente est $\frac{\Delta H}{R}$, d'où l'on déduit facilement la valeur de ΔH qu'on peut comparer avec ΔE déduite des méthodes de calcul. La constante d'équilibre K est proportionnelle au rapport des nombres totaux de molécules de A et de B. Or ces quantités sont inconnues, donc une relation de proportionnalité entre intensité et nombre total de molécules s'avère très utile pour s'affranchir du problème. Cependant, l'intensité, pour une bande déterminée, ne représente pas directement la totalité des molécules de l'isomère correspondant. Elle ne peut le devenir que si elle est multipliée par un terme correctif. Ceci est dû, comme nous le démontrerons par la suite, au fait que la molécule sous forme d'un isomère donné se trouve aussi dans des états vibrationnels excités [18]. Dans ces conditions, la constante d'équilibre devient proportionnelle au rapport entre intensités corrigées. Il faut admettre, pour calculer ΔH , qu'une telle proportionnalité est indépendante de la température, au moins dans une gamme de température où ΔH reste pratiquement constante.

III.2 INTENSITE D'UNE BANDE DE DIFFUSION RAMAN

L'intensité Raman diffusée dépend de la variation des éléments du tenseur de polarisabilité de la molécule au cours d'une vibration donnée. Pour un liquide ou un gaz, la distribution spatiale est aléatoire, il faut donc tenir compte de toutes les orientations moléculaires en prenant la valeur moyenne de cette variation. On démontre que, pour une transition d'un niveau vibrationnel v à un niveau vibrationnel $v+1$, l'intensité diffusée par unité d'angle solide, pour une configuration de mesure du type VV (le premier indice V est lié à la verticalité du champ exciteur et le deuxième V à la composante verticale du champ diffusé), a pour expression [18,19,20,21]:

$$I_{v+1 \leftarrow v} \propto (\nu_0 - \nu)^4 \left\{ 45 \left(\frac{\delta \bar{\alpha}}{\delta Q} \right)_{Q=0} + 4 \bar{\gamma}_s^{-2} \right\} \langle \Phi_{v+1}(Q) | Q | \Phi_v(Q) \rangle^2 N_v \quad (6)$$

expression dans laquelle ν_0 est la fréquence excitatrice, ν est la fréquence diffusée, N_v est le nombre de molécules occupant le niveau vibrationnel v , Φ est la fonction d'onde vibrationnelle et les termes entre crochets expriment successivement la partie isotrope et anisotrope symétrique.

La valeur de l'intégrale $\langle \Phi_{v+1}(Q) | Q | \Phi_v(Q) \rangle$ est égale, dans l'hypothèse harmonique, à:

$$\left(\frac{v+1}{2a} \right)^{1/2} \quad (7)$$

avec

$$a = \frac{4\pi^2 c \nu m}{h} \quad (8)$$

où m est la masse réduite, et l'intensité devient:

$$I_{v+1 \leftarrow v} = F \frac{(\nu_0 - \nu)^4}{\nu} (v+1) N_v \quad (9)$$

où F est un facteur de proportionnalité. En principe, l'intensité d'une bande Raman Stokes (pour une fonction d'onde type oscillateur harmonique) est la somme des intensités des transitions $1 \leftarrow 0$; $2 \leftarrow 1$; $3 \leftarrow 2$; ... A la température ambiante, les niveaux vibrationnels excités sont peuplés. Leur population suit la loi de distribution de Boltzmann, ce qui donne:

$$I = F \frac{(\nu_0 - \nu)^4}{\nu} N_{\text{tot}} \frac{\sum_v (v+1) e^{-\frac{h\nu}{kT} \cdot v}}{\sum_v e^{-\frac{h\nu}{kT} \cdot v}} \quad (10)$$

A partir des développements:

$$\sum_v (v+1) e^{-\frac{h\nu}{kT} \cdot v} = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} + e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-2} \quad (11)$$

et

$$\sum_v e^{-\frac{h\nu}{kT} \cdot v} = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} \quad (12)$$

on déduit que l'intensité d'une bande Raman Stokes s'exprime par la relation:

$$I = F \frac{(\nu_0 - \nu)^4}{\nu} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} N_{\text{tot}} \quad (13)$$

Donc la relation entre le nombre total des molécules de l'isomère A et l'intensité de la bande correspondante est:

$$N_A = \text{cste } B(\nu_{k,T}) \cdot I_A \quad (14)$$

avec

$$B(\nu_{k,T}) = 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (15)$$

comme facteur de Boltzmann, ou encore

$$N_A \propto I_A^* \quad (16)$$

I_A^* étant l'intensité corrigée de la bande de diffusion Raman. Si on reporte l'équation (16) dans l'équation (5), nous obtenons la relation:

$$\ln \frac{I_A^*}{I_B^*} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{cste} \quad (17)$$

III.3 INTENSITE D'UNE BANDE D'ABSORPTION INFRA-ROUGE

Considérons un ensemble de molécules dans un état quantique décrit par le vecteur $|i\rangle$. En cas d'interaction avec un photon de fréquence ν , il y a possibilité d'induire des transitions de l'état $|i\rangle$ vers d'autres états $|f\rangle$ lorsque la fréquence de la radiation absorbée est égale à:

$$\nu_{fi} = \frac{E_f - E_i}{hc} \quad (18)$$

En appliquant le résultat bien connu de la théorie de perturbation dépendante du temps, la probabilité par unité de temps, pour que la transition ait lieu, est donnée par la relation [22,23,24]:

$$P_{f \leftarrow i}(\nu) = \frac{\pi}{2\hbar^2} |\langle f | \mathbf{E}_0 \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 \{ \delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega) \} \quad (19)$$

ou \mathbf{E}_0 est l'amplitude du champ électrique de la radiation et $\boldsymbol{\mu}$ l'opérateur moment dipolaire total. La fonction de dirac δ en $(\omega_{fi} - \omega)$ et $(\omega_{fi} + \omega)$ est due au fait que le vecteur champ électrique peut s'écrire sous la forme d'une somme:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t = \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (20)$$

avec $\omega = 2\pi\nu$. Lors d'une absorption classique, on mesure la fraction d'énergie absorbée $-E_{\text{rad}}$ de la radiation plutôt que $P_{f \leftarrow i}$. Elle est donnée par:

$$-E_{\text{rad}} = \sum_i \sum_f \hbar \omega_{fi} P_{f \leftarrow i} \quad (21)$$

soit:

$$-E_{\text{rad}} = \frac{\pi}{2\hbar} \sum_f \sum_i \omega_{fi} \rho_i |\langle f | \mathbf{E}_0 \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 \{ \delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega) \} \quad (22)$$

où ρ_i est la probabilité de trouver les molécules à l'état $|i\rangle$.

Puisque les sommations d'indices i et f concernent tous les états quantiques des molécules, nous pouvons interchanger ces indices, ce qui donne, en utilisant $\omega_{fi} = -\omega_{if}$:

$$-E_{\text{rad}} = \frac{\pi}{2\hbar} \sum_f \sum_i \omega_{fi} (\rho_i - \rho_f) |\langle f | \mathbf{E}_0 \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (23)$$

Les niveaux supérieurs sont peuplés et leurs populations obéissent à la loi de distribution de Boltzmann, ce qui donne:

$$\rho_f = \rho_i e^{-\frac{\hbar\omega_{fi}}{kT}} \quad (24)$$

L'équation devient:

$$-E_{\text{rad}} = \frac{\pi}{2\hbar} \omega \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) \sum_i \sum_f \rho_i |\langle f | \mathbf{E}_0 \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (25)$$

où ω_{fi} est remplacé par ω en raison de la conservation d'énergie par la fonction δ . Pour obtenir la partie absorption de la constante diélectrique $\epsilon''(\omega)$, nous diviserons par ω et par la densité moyenne d'énergie \bar{E}_{rad} du champ de la radiation:

$$\bar{E}_{\text{rad}} = \frac{E_0^2}{8\pi} \quad (26)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{-E_{\text{rad}}}{\omega \bar{E}_{\text{rad}}} \quad (27)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{4\pi^2}{\hbar} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) \sum_i \sum_f \rho_i |\langle f | \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (28)$$

où \mathbf{e} est un vecteur unitaire de même sens que le champ électrique. Connaissant $\epsilon''(\omega)$, le profil de la bande $I(\omega)$ est:

$$I(\omega) = \frac{3\hbar\epsilon''(\omega)}{4\pi^2 \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right)} \quad (29)$$

donc

$$I(\omega) = 3 \sum_i \sum_f \rho_i |\langle f | \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (30)$$

Si l'on somme sur le nombre total des molécules de l'isomère A, on trouve:

$$I_A(\nu) \propto \left[1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right]^{-1} \cdot N_A \quad (31)$$

En posant dans ce cas également

$$I_A^*(\nu) = I_A(\nu) \cdot B(k,T)$$

on peut écrire:

$$N_A \propto I_A^*$$

identique à celle obtenue pour l'intensité de diffusion Raman (équation 16). Il en est de même pour l'équation (17)

$$\ln \frac{I_A^*}{I_B^*} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{cste}$$

III.4 RESULTATS ET DISCUSSION

III.4 a Résultats antérieurs

La majeure partie des travaux sur les alcanes en vue de la détermination des différences d'énergie entre conformères a été réalisée sur les alcanes normaux, en particulier le n-butane et le n-pentane. Les premières études ont été faites depuis longtemps (entre 1940 et 1950). Parmi les plus récentes, on trouve celles de Zerbi et coll., Snyder et coll. également. Sur la base de la dépendance des intensités des bandes d'absorption infra-rouge de la température, les premiers ont trouvés $\Delta H=571 \pm 109$ cal/mol pour l'enthalpie du passage de la forme trans à la forme gauche pour le butane en phase liquide et $\Delta H=497 \pm 74$ cal/mol pour le passage de la forme TT à la forme TG(GT) pour le pentane en phase liquide également [25]. Quant aux seconds, ils se sont intéressés à la sensibilité du spectre Raman du butane en phase liquide de la température et ont trouvé $\Delta H=557 \pm 13$ cal/mol [26]. De la même façon, Maissara et coll. ont trouvé $\Delta H=575 \pm 19$ cal/mol pour le pentane normal et ses dérivés monodeutériés [27]. Ils ont également évalué la variation du volume molaire pour le pentane, et cela, en étudiant l'effet de la pression sur les bandes de diffusion Raman .

Auparavant, des travaux sur le butane, en phase gazeuse, ont donné $\Delta H=966\pm 54$ cal/mol [28]. Cependant cette augmentation de l'enthalpie de la transition conformationnelle, quand on passe du liquide au gaz, a été jugée trop importante par Snyder. Pour les alcanes normaux à longues chaînes, Snyder s'est basé sur la forte dépendance en phase liquide, de l'intensité des bandes associées au mode acoustique longitudinal de la température [29]. Cette dépendance a été mesurée pour $n=11$ à 14 et lui a permis de déterminer une valeur moyenne $\overline{\Delta E}=508\pm 50$ cal/mol: la différence d'énergie entre la forme trans et la forme gauche de la liaison C-C.

Par ailleurs, il a proposé, il y a deux ans seulement, une nouvelle méthode pour déterminer ΔE [30]. Elle repose sur le calcul direct des spectres Raman isotropiques, avec un champ de force et un modèle d'intensité bien établis. Dans ce cas, ΔE est considérée comme un paramètre. Le tracé du rapport d'intensités calculées des conformères appropriés en fonction de ΔE donne une droite à partir de laquelle on détermine la bonne valeur de ΔE , celle donnant un rapport d'intensités calculées, qui coïncide avec celui des intensités observées.

Pour les alcanes ramifiés, une attention particulière a été réservée au 2-méthyle butane et au 2,3-diméthyle butane. Cependant, une grande divergence des résultats a été constatée [28,31,32].

Pour le 2,2,5-triméthyle hexane, l'étude de l'évolution, en fonction de la température, en infra-rouge et en Raman, des intensités intégrées des deux bandes à 497 cm^{-1} et 545 cm^{-1} , respectivement spécifiques des conformations de symétrie C_1 et C_s , a donné des valeurs de $\Delta H=1157$ cal/mol (Raman) et $\Delta H=1183$ cal/mol (infra-rouge). La même étude réalisée, mais en Raman seulement, sur les intensités intégrées des bandes à 518 cm^{-1} et 562 cm^{-1} , respectivement spécifiques des conformations de symétrie C_s et C_2 du 2,3,3,4-tetraméthyle pentane, a donné $\Delta H=1330$ cal/mol [33].

A notre connaissance, aucun essai dans ce sens n'a été fait pour les octanes ramifiés, d'où l'intérêt que nous avons porté à ces molécules.

III.4.b Détermination des enthalpies conformationnelles, en phase liquide, des octanes ramifiés étudiés et leur confrontation avec les résultats de la mécanique moléculaire

Comme nous l'avons pu démontrer dans le chapitre II, chaque molécule de la série étudiée d'octanes ramifiés présente un ensemble de conformères plus ou moins stables résultant de la rotation interne autour des liaisons centrales CC. Grâce à l'analyse des modes normaux du conformère le plus stable ², nous avons relevé sur les spectres infra-rouge et Raman des bandes que nous n'avons pas pu attribuer à ce conformère, et que nous avons attribuées par conséquent aux conformères secondaires. Une confirmation d'une telle proposition nous a été rendue possible en suivant l'évolution de ces bandes en fonction de la température. En effet, leurs intensités diminuent, lorsque l'on abaisse la température, au dépend évidemment de celles des bandes propres au conformère le plus stable.

Les paires de bandes utilisées, en vue de déterminer ΔH c.à.d celles qui sont sensibles à la température, ne sont pas si abondantes pour les molécules que nous avons étudiées, comme c'est le cas pour le butane par exemple. Aussi avons - nous suivi l'évolution, en fonction de la température, des intensités intégrées, même les faibles parmi elles, de toutes ces bandes. Malgré une incertitude relative sur les intensités intégrées allant jusqu'à 20 % pour les bandes de faible intensité, nous avons évalué ΔH avec des précisions raisonnables.

III.4.b.α Le 2,2,3-triméthyle pentane

En suivant l'évolution du spectre Raman, dans la région en dessous de 600 cm^{-1} , en fonction de la température, T variant de 293K à 163K (Fig. 3, p. 164), nous avons noté un effet de cette dernière sur les intensités relatives des bandes situées à 392 cm^{-1} et 372 cm^{-1} . En effet, par refroidissement ³, l'intensité de la bande à 392 cm^{-1} augmente et celle à 372 cm^{-1} diminue. La première bande correspond donc au conformère qui subsiste à basse température, c.à.d au conformère le plus stable, il est donc comparable à cp_1 ou cp_2 (§ Chap II). Quant à la

² En cas où le puit de potentiel le plus bas contient plus qu'un conformère, nous avons choisi celui qui a l'énergie stérique moindre

³ Il est à noter que le refroidissement provoque, de manière générale, un rétrécissement des bandes et parfois un léger déplacement de leurs fréquences.

seconde, elle ne peut être attribuée qu'à un conformère moins stable, donc de la famille (cp'_3 , cp'_4 , cp'_5 , cp'_6). Cette dernière attribution peut être confirmée par l'analyse des modes normaux de ces derniers conformères. La même analyse appliquée à cp_1 nous a permis d'attribuer la bande à 392 cm^{-1} à un mode auquel contribuent la déformation dégénérée et la rotation dégénérée du groupement tertiobutyle. La pente de la droite $\ln K^{-1} = f(1/T)$, K étant la constante d'équilibre entre ces deux familles de conformères et T variant de 293K à 198K (Tab. 2 / Fig 6a, p. 167 / p. 168), nous a donné une différence d'enthalpie $\Delta H = 1144 \pm 110$ cal/mol, en phase liquide.

Nous avons observé également en Raman une bande à 679 cm^{-1} de très faible intensité, même à la température ambiante. Nous pensons qu'elle est due à l'élongation symétrique du groupement tertiobutyle chez les conformères secondaires puisqu'elle est très proche de celle correspondante au même type de vibration chez les conformères les plus stables. Une autre bande observée à 590 cm^{-1} est aussi de très faible intensité et disparaît entièrement à 213K .

Nous avons également étudié l'effet de la température, de 298K à 171K , sur le spectre infra-rouge entre 200 cm^{-1} et 600 cm^{-1} . Seule la paire de bandes étudiée ci dessus y est sensible. Cependant, la faiblesse des intensités de ces bandes était à l'origine de l'impossibilité d'exploiter ce travail.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, l'écart énergétique entre les deux familles de conformères stables du 2,2,3-triméthyle pentane est de l'ordre de 1610 cal/mol. Ce qui donne un écart de 356 cal/mol par rapport à la valeur de 1144 ± 110 cal/mol déterminée expérimentalement. Un tel écart n'est, cependant, pas surprenant puisque le modèle utilisé dans nos calculs considère la molécule à l'état isolé, ce qui est loin d'être le cas en phase liquide. Ceci montre bien la sensibilité des équilibres conformationnels à l'environnement moléculaire. L'effet de celui-ci a été supposé auparavant dû uniquement aux interactions électrostatiques, jusqu'à ce que Chandler et coll [34,35,36]. aient mis l'accent sur l'importance de l'effet des interactions intermoléculaires d'origine stérique, en phase liquide. Ces interactions jouent un rôle important dans le déplacement des équilibres conformationnels de molécules pratiquement apolaires, telles que les nôtres, par rapport à leurs positions en phase gazeuse.

En effet, la variation de la constante d'équilibre, due au passage de l'état gazeux à l'état liquide, est fonction, non seulement de la température, mais aussi de la densité du milieu liquide, laquelle est liée aux interactions intermoléculaires. Ceci se traduit par la relation suivante:

$$\left[\frac{\partial \Delta \ln K}{\partial T^{-1}} \right]_P = -T^2 \left[\left(\frac{\partial \Delta \ln K}{\partial T} \right)_\rho - \rho \alpha \left(\frac{\partial \Delta \ln K}{\partial \rho} \right)_T \right] \quad (32)$$

avec,

$$\Delta \ln K = \ln K_{\text{liq}} - \ln K_{\text{gaz}} \quad (33)$$

ρ étant la densité du milieu liquide et α est le coefficient de dilatation thermique.

Le terme:

$$k_B T^2 \rho \alpha \left(\frac{\partial \Delta \ln K}{\partial \rho} \right)_T \quad (34)$$

représente ainsi la contribution, à l'état liquide, de l'effet stérique intermoléculaire à ΔH .

Une autre façon, de montrer l'importance de l'effet de l'environnement moléculaire, est de comparer la structure des molécules d'un soluté dans différents solvants. A titre d'exemple, des différences notables existent entre la structure du n-butane liquide et celui-ci dissous dans CCl_4 liquide également. D'une manière générale, il existe un phénomène de balance entre les forces inter- et intramoléculaires pour établir la différence d'énergie entre conformères.

De tout ce qui précède, nous concluons que la valeur de $\Delta E = 1610$ cal/mol semble être plus proche de l'enthalpie de l'équilibre conformationnel en phase gazeuse et à faible pression, puisque les interactions stériques intermoléculaires dans ce cas sont faibles.

III.4.b.β Le 2,2-diméthyle hexane

Nous avons suivi l'évolution du spectre Raman en dessous de 800 cm^{-1} , et infra-rouge entre 200 cm^{-1} et 600 cm^{-1} , dans un intervalle de température de 298K à 153K (Fig. 7, p. 169) pour le premier et de 298K à 171K pour le second (Fig. 15, p. 180).

Nous avons constaté une forte sensibilité à la température de plusieurs bandes en Raman. Par abaissement de la température, l'intensité de la bande à 336 cm^{-1} , que nous avons attribuée, par le calcul du champ de force du conformère "totalement trans", à un mode auquel contribuent la déformation dégénérée et la rotation dégénérée du groupement tertio-butyle, augmente au détriment de l'intensité d'une bande proche, située à 344 cm^{-1} , probablement de même nature de vibration, mais pour des conformères moins stables. De la pente de la droite $\ln k^{-1} = f(1/T)$, nous avons déduit $\Delta H = 700 \pm 103\text{ cal/mol}$ (Tab. 3 / Fig. 12a, p. 174 / P. 175).

Nous avons observé le même phénomène pour la paire de bandes (492 cm^{-1} , 499 cm^{-1}) dont l'étude nous a donné $\Delta H = 862 \pm 108\text{ cal/mol}$ (Tab. 4 / Fig. 13a, p. 176 / p. 177). Ces bandes résultent du couplage entre la déformation $C_2C_3C_4$ et la rotation dégénérée du groupement tertio-butyle.

La bande intense, située à 747 cm^{-1} , correspondant à l'élongation totalement symétrique du groupement tertio-butyle, présente de part et d'autre de celle-ci, deux épaulements situés à 731 cm^{-1} et 759 cm^{-1} . Les intensités intégrées des bandes correspondantes à ces épaulements diminuent lorsque la température décroît, au dépend de l'intensité intégrée de la bande centrale (Fig. 7, p. 169). L'étude, en fonction de $1/T$, de l'évolution de l'intensité intégrée de cette dernière par rapport, aussi bien à celle de chacune des deux autres bandes, qu'à la somme de leurs intensités intégrées (Tab. 5 / Fig. 14a, p. 178 / p. 179), nous a conduit à des valeurs de ΔH comparables et qui sont de l'ordre de $734 \pm 50\text{ cal/mol}$. De ces différentes valeurs de ΔH , nous déduisons une valeur moyenne $\overline{\Delta H} = 765 \pm 87\text{ cal/mol}$.

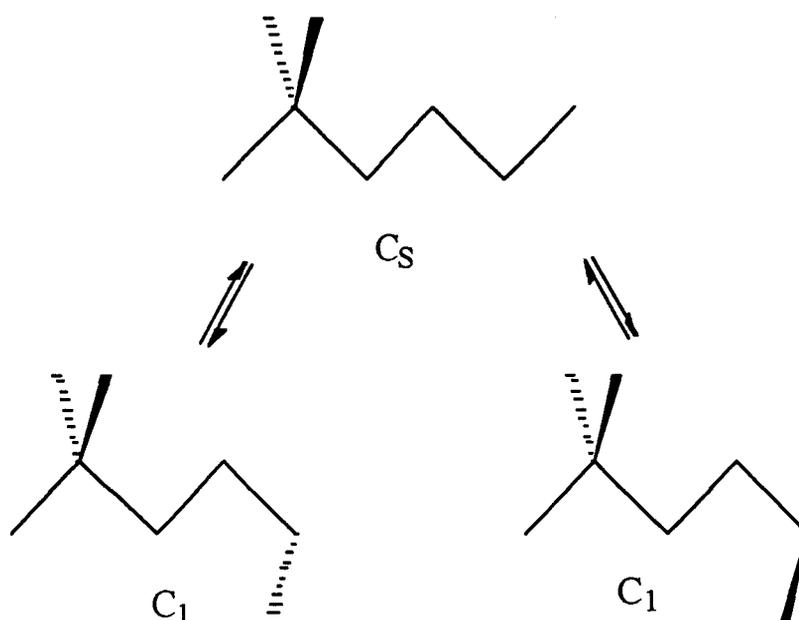
Lors de l'étude de l'effet de la température sur le spectre infra-rouge, nous avons constaté une diminution remarquable de l'intensité d'une bande à 439 cm^{-1} , inactive en Raman, au détriment de deux autres bandes situées à sa proximité, l'une à 418 cm^{-1} et l'autre à 468 cm^{-1} .

(Fig. 15, p. 180), et que nous avons attribuées respectivement au couplage entre la déformation dégénérée et la rotation dégénérée du groupement tertio-butyle, et entre la déformation symétrique du tertio-butyle et la déformation $C_3C_4C_5$. Si le rapport des intensités intégrées de ces dernières reste constant en fonction de la température, ceux de leurs intensités intégrées, par rapport à l'intensité intégrée de la bande des conformères moins stables, nous donnent deux valeurs voisines de ΔH . En effet, l'étude de la variation relative des intensités intégrées des bandes à 418 cm^{-1} et 439 cm^{-1} en fonction de T donne $\Delta H=725\pm 156\text{ cal/mol}$ (Tab. 6 / Fig. 17, p. 182 / p. 183), et celle de la variation relative des intensités intégrées des bandes à 439 cm^{-1} et à 468 cm^{-1} donne $\Delta H=672\pm 85\text{ cal/mol}$ (Tab 7 / Fig 18, p. 182 / p. 184) Nous déduisons ainsi une valeur moyenne $\overline{\Delta H}=699\pm 120\text{ cal/mol}$.

En ce qui concerne les deux paires de bandes (499 cm^{-1} , 492 cm^{-1}) et (338 cm^{-1} , 345 cm^{-1}), observées en Raman, elles présentent, en infra-rouge, le même phénomène lié au changement conformationnel. Toutefois le large recouvrement entre les bandes de la première paire et la grande faiblesse des intensités des bandes de la seconde ne nous ont pas permis de déterminer la valeur de ΔH .

Les valeurs proches de ΔH obtenues par les deux méthodes spectroscopiques infra-rouge et Raman témoignent bien de leur complémentarité.

Par comparaison avec la valeur de la différence d'énergie stérique entre conformères stables et moins stables, trouvée par calcul et égale à 920 cal/mol , nous pouvons attribuer la valeur de ΔH , déterminée expérimentalement, à l'enthalpie - en phase liquide - du passage du conformère de symétrie C_s , le plus stable, aux deux conformères de symétrie C_1 qui sont moins stables. Un tel passage s'effectue par la rotation du groupement méthyle terminale C_6



Suivant notre attribution, les deux épaulements déjà cités, correspondent à des conformères secondaires, ils ne peuvent donc être attribués qu'aux deux conformères de symétrie C_1 . Etant équivalents pour des raisons de symétrie, ces derniers devraient, en principe, vibrer de la même façon. Un seul épaulement, propre à l'élongation totalement symétrique de leurs groupements tertio-butyle devrait alors apparaître.

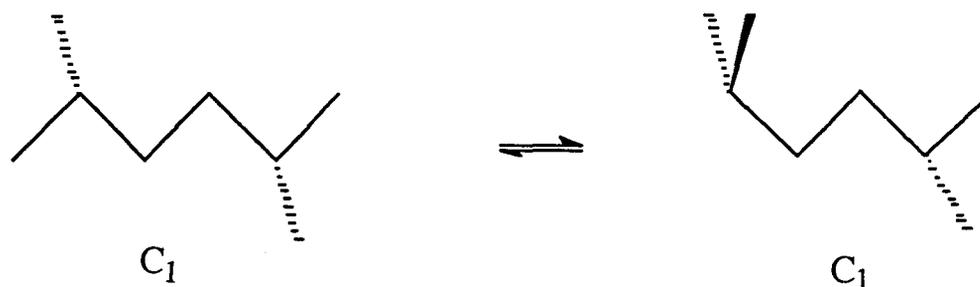
En réalité, la surface d'énergie potentielle pour cette molécule, présente, en plus du puits de potentiel correspondant au conformère C_s , deux autres puits de potentiel équivalents. Ces deux puits, qui forment ensemble un puit dit : à double minimum, "contiennent" chacun un de ces deux conformères secondaires, et pour passer de l'un à l'autre, il faut franchir une barrière de rotation. Lorsque celle-ci n'est pas très élevée, on assiste à un couplage entre les niveaux vibrationnels, de même énergie, des deux puits, ce qui provoque un éclatement de ces niveaux d'énergie. Un tel éclatement, donc l'écart entre les niveaux vibrationnels dédoublés, est d'autant plus important que la barrière de rotation est faible. C'est ce dédoublement des niveaux vibrationnels qui est à l'origine, dans ce cas, des deux épaulements mentionnés ci dessus.

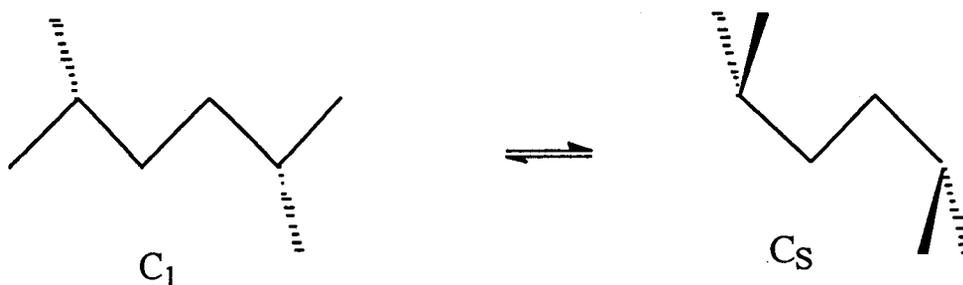
Selon le même concept, Townes and Schawlow [37] ont expliqué le mouvement d'inversion de NH_3 , le mouvement de rotation du méthyle dans CH_3OH et dans CH_3CF_3 .

III.4.b γ Le 2,5-diméthyle hexane

Pour ce composé, nous avons suivi, uniquement, l'effet de la température de 298K à 183K par effet Raman seulement (Fig. 19, p. 185). Nous avons constaté la sensibilité à la température de deux paires de bandes. Lors de la diminution de T, l'intensité de la bande à 803 cm^{-1} due à la rotation ou "rocking" des deux groupements méthylène augmente, quant à celle de la bande à 793 cm^{-1} , elle diminue. L'étude de la variation relative des intensités intégrées de ces deux bandes en fonction de la température nous a conduits à $\Delta H = 1375 \pm 115$ cal/mol (Tab. 8 / Fig. 22, p. 188 / p. 189). De la même façon, nous avons suivi l'évolution relative de l'intensité intégrée de la bande très intense située à 838 cm^{-1} et qui correspond à l'élongation totalement symétrique des deux groupements isopropyles par rapport à celle située à 825 cm^{-1} qui constitue un épaulement pour la première. La variation d'enthalpie, dans ce cas est $\Delta H = 1190 \pm 56$ cal/mol (Tab. 9 / Fig 23a, p. 190 / p. 191), d'où une valeur moyenne $\overline{\Delta H} = 1283 \pm 86$ cal/mol.

Nous avons montré grâce aux calculs de mécanique moléculaire, que nous avons réalisés pour le 2,5-diméthyle hexane, que le conformère le plus stable est de symétrie C_1 . Ce composé présente également deux conformères moins stables de symétrie C_1 et C_s et dont l'écart énergétique par rapport au premier est de 870 cal/mol et 1600 cal/mol respectivement.





Comme les deux groupements isopropyles sont énergétiquement équivalents, ils doivent contribuer de la même façon à la rotation interne, d'où, des deux équilibres conformationnels précédents, seul le dernier a une réalité physique. La valeur de ΔH déterminée expérimentalement en est la confirmation. C'est donc l'enthalpie, en phase liquide, de l'équilibre entre le conformère le plus stable et le conformère de symétrie C_s .

III.4.b.δ Le 2,3,3-triméthyle pentane

En refroidissant de 293K jusqu'à 173K et de 298K jusqu'à 178K, nous avons enregistré respectivement des spectres Raman en dessous de 600 cm^{-1} et des spectres infra-rouge entre 200 cm^{-1} et 600 cm^{-1} . Une seule paire de bandes est sensible à la température. Cependant, elle a la forme d'un massif peu intense et large, situé à 230 cm^{-1} , que nous n'avons pas pu analyser en vue de déterminer ΔH .

III.4.b.ε Le 2,3,4-triméthyle pentane

En refroidissant de 293K jusqu'à 163K et de 298K à 185K, nous avons enregistré respectivement des spectres Raman en dessous de 600 cm^{-1} et des spectres infra-rouge entre 200 cm^{-1} et 600 cm^{-1} . Dans ce cas aussi, nous n'avons pas pu déterminer ΔH , vu la faible sensibilité des bandes à la température dans cette région spectrale, à l'exception d'une bande située à 517 cm^{-1} mais dont l'intensité est extrêmement faible.

III.4.b.ζ Le 2,2,4-triméthyle pentane

Le refroidissement de 293K jusqu'à 183K de ce composé ne nous a permis de relever aucune particularité due au changement conformationnel dans le spectre Raman en dessous de 600 cm^{-1} . De plus, le spectre infra-rouge entre 200 cm^{-1} et 600 cm^{-1} ne présente pas de bandes qui ne soient pas actives en Raman, donc l'étude de l'évolution de ce spectre en fonction de la température est sans intérêt.

L'absence pour ces trois derniers composés d'une évolution remarquable des spectres en fonction de la température est due, très probablement, à la valeur élevée de l'écart énergétique entre les conformères stables et moins stables, comme c'est le cas pour le 2,2,4-triméthyle pentane, puisque la différence d'énergie entre les conformères (cp_1 , cp_2) de la même famille et le conformère cp'_3 (§ chap II) est de l'ordre de 2630 cal/mol. Elle peut être due aussi, tout simplement, au fait que les différents conformères vibrent aux mêmes fréquences et ont donc des bandes communes, même dans la région des basses fréquences.

III.5 EFFET D'UN ECHAUFFEMENT AU DELA DE LA TEMPERATURE AMBIANTE SUR L'EQUILIBRE CONFORMATIONNEL

Après avoir étudié l'effet du refroidissement en dessous de la température ambiante sur les spectres Raman et infra-rouge, nous avons voulu savoir ce qui se passe quand on chauffe au delà de celle ci, toujours en phase liquide. Ainsi, nous avons suivi l'évolution en Raman des paires de bandes caractérisées précédemment par leur sensibilité à la température, pour le 2,2,3-triméthyle pentane (Fig. 4, p. 165), le 2,2- (Fig. 8, p. 170) et le 2,5-diméthyle hexane (Fig. 20, p. 186) entre la température ambiante et 378K.

Dans ce cas aussi, quand la température augmente, l'intensité de la bande associée au conformère le plus stable diminue et celle associée au conformère le moins stable augmente. Le graphe $\ln K^{-1} = f(1/T)$, lors de cet échauffement, est aussi une droite de même pente que celle obtenue lors du refroidissement, et cela jusqu'à 348K pour le 2,2,3-triméthyle pentane (Tab. 2 /

Fig 6b, p. 167 / p. 168). En revanche, on observe un changement de pente à partir de la température ambiante, pour le 2,2- et le 2,5-diméthyle hexane. En effet, l'étude pour le 2,2-diméthyle hexane de l'évolution des intensités intégrées de la paire de bandes (336 cm^{-1} , 344 cm^{-1}) d'une part et de la bande située à 741 cm^{-1} ainsi que des deux épaulements qu'elle présente d'autre part, donne deux valeurs comparables de ΔH qui sont: $\Delta H=2181\pm 300\text{ cal/mol}$ pour le premier cas (Tab. 3 / Fig. 12b, p. 174 / p. 175) et $\Delta H=2044\pm 98\text{ cal/mol}$ pour le deuxième (Tab. 5 / Fig. 14b, p. 178 / p. 179), lorsque T varie de 298K à 378K. Quant à l'étude de la paire de bandes (492 cm^{-1} , 499 cm^{-1}), elle conduit à $\Delta H=1581\pm 220\text{ cal/mol}$ (Tab. 4 / Fig. 13b, p. 176 / p. 177).

En ce qui concerne le 2,5-diméthyle hexane, nous avons obtenu une valeur de ΔH de l'ordre de $2200\pm 79\text{ cal/mol}$ par l'étude de l'évolution des intensités intégrées de la paire de bandes (826 cm^{-1} , 838 cm^{-1}) (Tab. 9 / Fig. 23b, p. 190 / p. 191). Nous avons également suivi, dans ce cas aussi, l'évolution de la paire de bandes (794 cm^{-1} , 804 cm^{-1}). Malheureusement, au fur et à mesure que l'on chauffe au delà de la température ambiante, la bande à 804 cm^{-1} devient très large et son intensité devient très faible. Par conséquent, la détermination de la valeur de son intensité intégrée est entachée d'erreurs très significatives.

Pour ces deux derniers composés, nous avons été frappés par le changement brusque de pente quand on augmente ou diminue la température par rapport à la température ambiante. Nous avons d'abord pensé au départ que cela était dû à une différence entre les deux types de manipulations que nous avons effectuées dans des conditions différentes. En effet, quand on utilise un cryostat, c.à.d quand on refroidit, il est plus commode d'enregistrer les spectres Raman selon la technique de retro-diffusion (les faisceaux incident et diffusé font un angle de 180°), ce qui n'est pas le cas lors de l'échauffement - réalisé à l'aide d'une platine chauffante - pour lequel nous avons enregistré les spectres de manière classique c.à.d les faisceaux incident et diffusé font un angle de 90° . Nous avons donc refait quelques manipulations dans les mêmes conditions expérimentales, avec cependant toujours le même résultat. Etant très attentifs à ce que les échantillons soient en équilibre thermodynamique pour chaque température choisie et ayant obtenu des résultats reproductibles après plusieurs essais, nous sommes convaincus que

ces changements de pente traduisent un phénomène physique que nous avons tenté d'expliquer et cela en tenant compte de deux types de contributions:

Quand on chauffe un système moléculaire, son énergie thermique augmente. Par conséquent, les conformères d'énergies stériques fortes, donc instables, deviennent plus abondants. De nouveaux équilibres entre ces conformères et ceux qui sont plus stables s'établissent.

En outre, l'agitation thermique modifie également l'environnement local des molécules. Les interactions intermoléculaires deviennent plus importantes. Comme nous l'avons signalé auparavant, les effets stériques résultants de ces interactions peuvent donc modifier, de façon significative, la structure interne de la molécule et donc son énergie interne.

En ce qui concerne la discontinuité des courbes, nous pensons qu'elle est due à l'importante différence entre les interactions intermoléculaires mises en jeu dans chacun des deux intervalles de température.

Une compréhension de ce phénomène, qui entre dans un cadre plus large qui est la recherche des liens existants entre les propriétés de la matière et les forces intermoléculaires, nécessite cependant de réaliser d'autres études, aussi bien théoriques qu'expérimentales. Jusqu'à présent, seul un travail dans ce sens a été fait pour les espèces monoatomiques, les petites molécules. Ce qui est loin d'être le cas pour les molécules de taille relativement grande, plus particulièrement celles qui sont flexibles [38].

IV BARRIERES DE ROTATION

Comme nous l'avons déjà défini, la barrière de rotation est la différence d'énergie potentielle entre un minimum et un maximum de potentiel, qui sont à proximité l'un de l'autre.

- si la hauteur ΔE^\ddagger d'une telle barrière est faible par rapport à RT (600 cal/mol à 25°C), la rotation interne sera quasiment libre. La rotation des groupements méthyles dans le diméthylacétylène en est un bon exemple.

- puisque en général, ΔE^\ddagger est supérieure à RT , la rotation interne autour de la liaison simple est empêchée, elle est remplacée par des vibrations torsionnelles. Pour rendre possible cette rotation, donc franchir la barrière de rotation, une énergie d'activation doit être fournie au système.

Par ailleurs, si cette barrière de rotation n'est pas largement supérieure à RT , un équilibre thermodynamique entre les conformères stables s'établit [39]. La position de cet équilibre est définie par son enthalpie libre ΔG , quant à la vitesse d'interconversion conformationnelle, elle est définie par l'enthalpie libre d'activation ΔG^\ddagger . En effet, la constante de vitesse de la transition $A \rightarrow B$ est donnée par:

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (35)$$

Or, comme la variation d'entropie accompagnant la rotation interne est généralement faible [40], on peut écrire:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger \quad (36)$$

On peut accéder à ces grandeurs par différentes méthodes spectroscopiques telles que les spectroscopies infra-rouge, Raman, résonance magnétique nucléaire (RMN), et micro-onde, comme par des mesures thermodynamiques [41]. Cependant, pour des molécules complexes, ayant plusieurs possibilités de rotation interne puisqu'elles comportent un grand nombre d'angle de torsion, la technique la plus appropriée est certainement la RMN [42,43,44,45]. Une estimation de la barrière de rotation par voie théorique est aussi possible. Nous ne l'avons pas réalisé pour différentes raisons:

D'une part, si on ne tient pas compte de la rotation des groupements méthyles, une molécule comme le 2,2,4-triméthyle pentane, à titre d'exemple, a deux possibilités de rotation et cela autour des deux liaisons centrales: une rotation du groupement tertio-butyle et une rotation du groupement isopropyle. Or, comme ces deux rotations ne peuvent s'effectuer indépendamment l'une de l'autre, le concept unidimensionnel de la barrière de rotation n'est plus valable. Pour déterminer celle-ci, il faut donc décrire tout le "relief" de la surface d'énergie potentielle, et cela en évaluant l'énergie potentielle pour chaque couple de valeurs des deux angles de torsion centraux. Ceci demande un énorme travail de calcul et nécessite des logiciels appropriés.

D'autre part, même si on ne tient pas compte d'une telle rigueur, et que l'on détermine l'énergie potentielle en fonction de chacun des deux angles de torsion indépendamment de l'autre, le logiciel MM2, dont nous disposons, donne des résultats satisfaisants pour les hydrocarbures simples, mais sous-estime la barrière de rotation pour les hydrocarbures présentant un empêchement stérique important.

V CONCLUSION

L'objet de ce travail était de déterminer, quand cela est possible, par spectroscopies infrarouge et Raman, les différences d'enthalpie entre conformères stables et moins stables, en phase liquide, de la série étudiée d'octanes ramifiés. Dans ce but, nous avons été amené à étudier l'effet de la température sur les spectres vibrationnels. Cette étude nous a permis de localiser les bandes caractéristiques des conformères moins stables sans aucune ambiguïté.

La confrontation des valeurs expérimentales de ΔH avec celles calculées, en dessous de la température ambiante, montre parfois quelques différences (c'est le cas du 2,2,3-triméthyle pentane) que nous avons interprétées comme étant dues à l'effet du milieu. Les premières

valeurs sont toujours inférieures aux secondes. Ces dernières, qui sont plus proches de ΔH en phase gazeuse et à faible pression, constituent cependant un bon moyen pour estimer l'ordre de grandeur de ΔH , en phase liquide, pour le 2,2- et le 2,5-diméthyle hexane, d'où leur utilité, plus particulièrement, quand ΔH est difficile à déterminer expérimentalement.

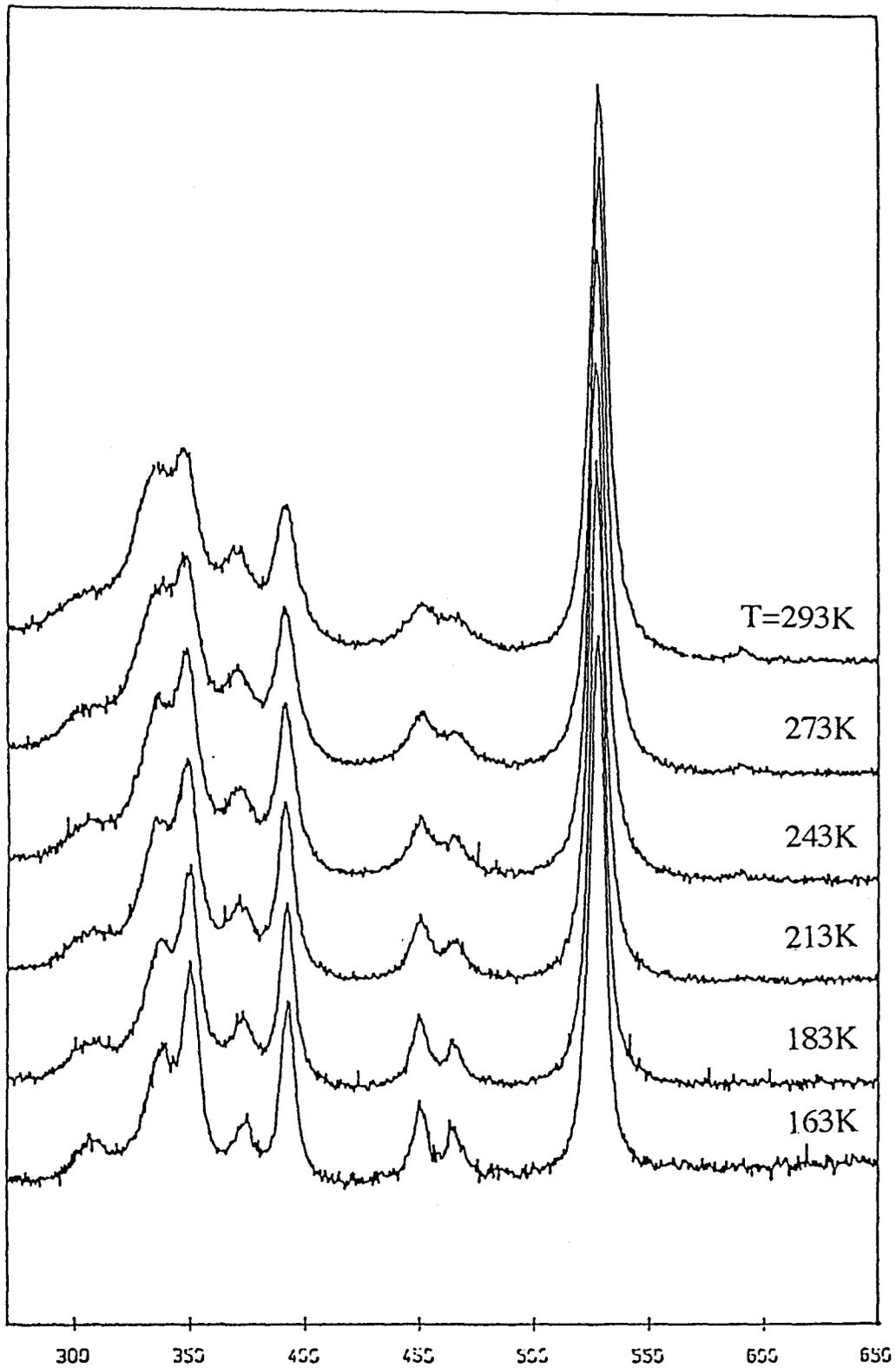


Figure 3: Evolution des bandes de diffusion Raman du 2,2,3- triméthyle pentane en fonction de la température (T variant de 293K à 163K).

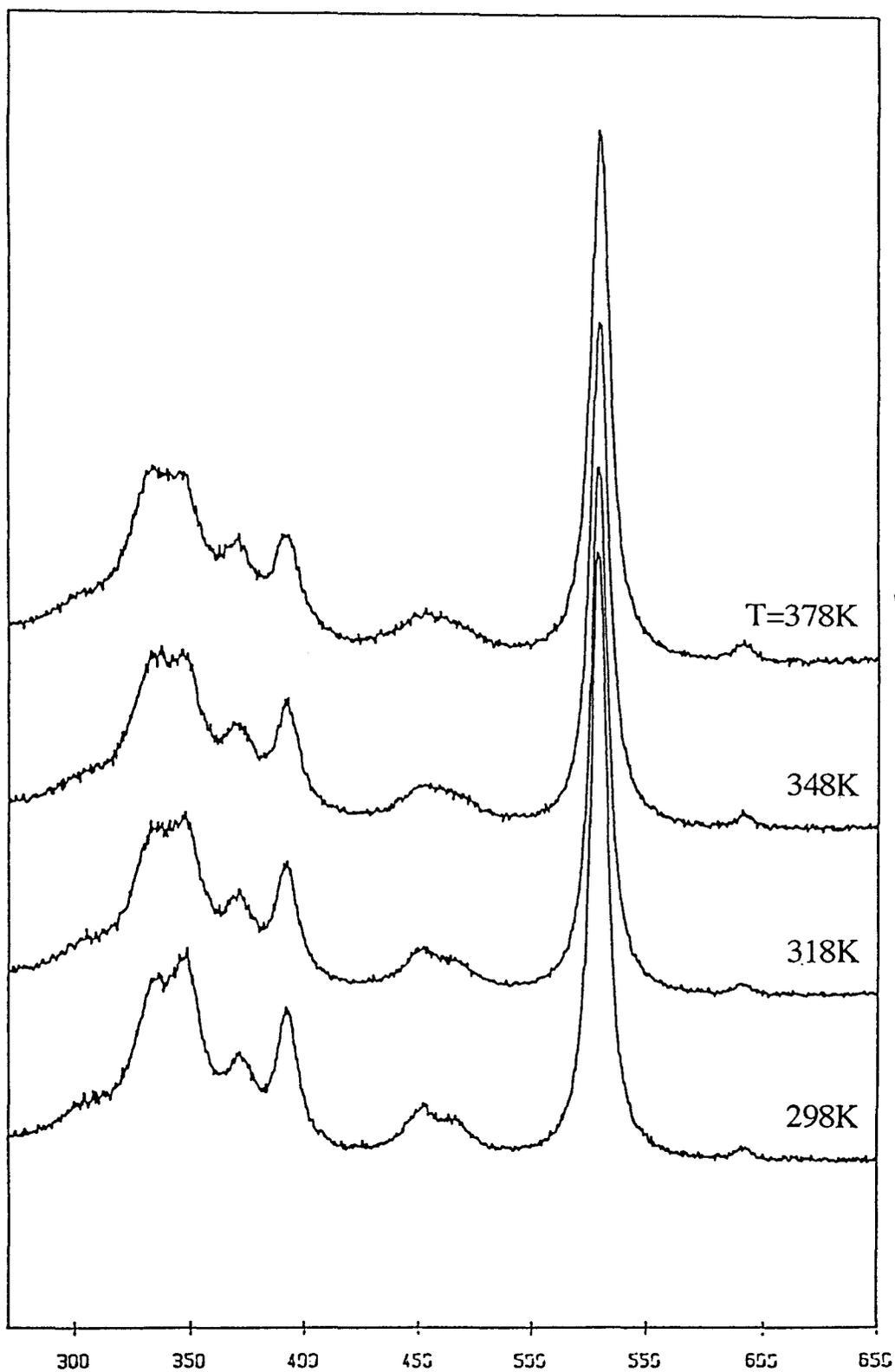


Figure 4: Evolution des bandes de diffusion Raman du 2,2,3- triméthyle pentane en fonction de la température (T variant de 298K à 378K).

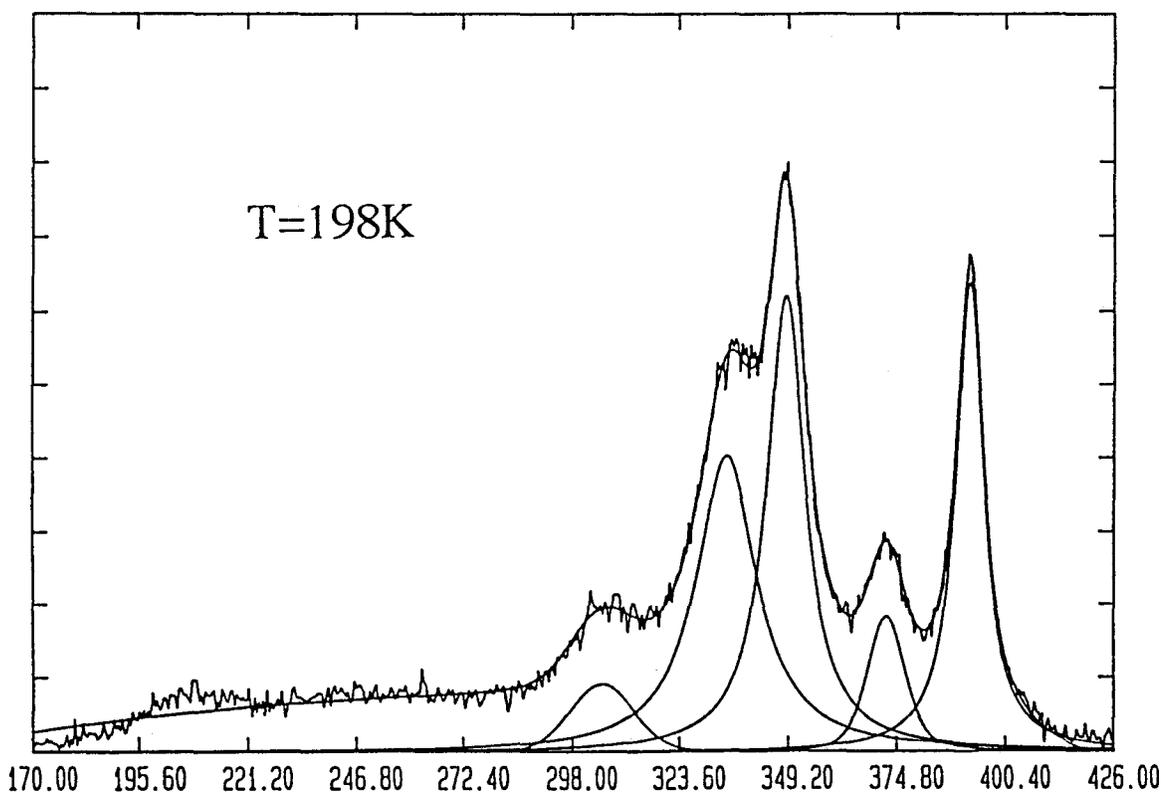
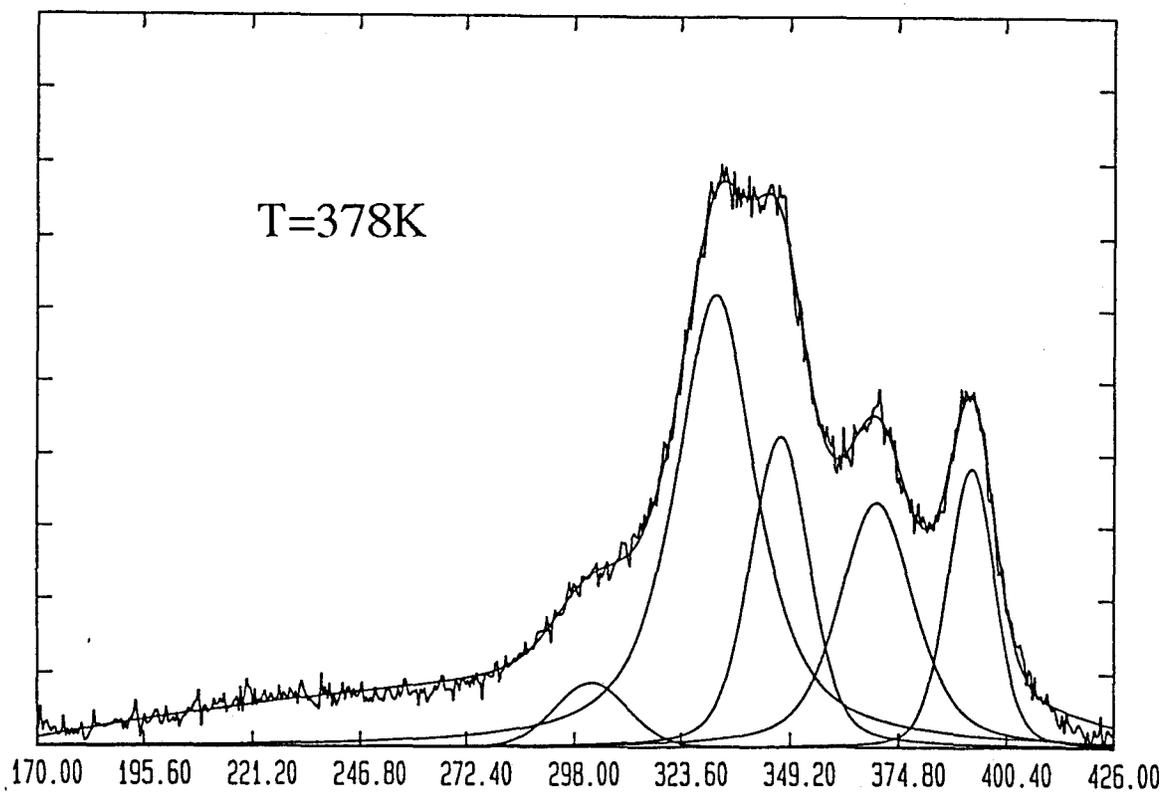


Figure 5: Ajustement du profil Raman expérimental du 2,2,3- triméthyle pentane (de 170 cm^{-1} à 426 cm^{-1}).

T(K)	$10^5 1/T$	I_{372}	I_{392}	I^*_{372}	I^*_{392}	$\text{Ln } R^*$ ($R^*=I^*_{392}/I^*_{372}$)
378	265	2998	1972	2271.2	1528.9	-.396
363	275	2587.6	2075.6	1993	1634.7	-.198
348	287	2192.8	2254.4	1720.2	1806.9	0.049
333	300	2223.1	2451.5	1776.2	1999.2	0.118
318	314	2134.9	2561.1	1736.6	2124.4	0.202
298	336	2192	2861.7	1828.5	2430.6	0.285
293	341	9056.1	11934	7593.9	10186.3	0.294
273	366	8014.4	12537	6882.3	10942.2	0.464
258	388	1693.3	3116.2	1480.7	2766	0.625
243	411	5478.7	12267	4870.3	11056	0.820
228	439	1203.5	3184.2	1088.4	2915.7	0.985
213	469	4431	12873	4070.2	11956.4	1.078
198	505	998.6	3392.9	932.7	3195.7	1.231

Tableau 2: Rapport ⁴ des intensités intégrées des bandes observées à 372 cm⁻¹ et 392 cm⁻¹ sur le spectre Raman du 2,2,3-triméthyle pentane.
(*): après la correction des intensités intégrées

⁴ Lors de ces travaux (Tab 2 - Tab 9), nous avons focalisé notre attention, du point de vue expérimentale, sur la variation relative de l'intensité intégrée d'une bande par rapport à une autre, et non pas de la variation des intensités intégrées de la même bande, en fonction de la température.

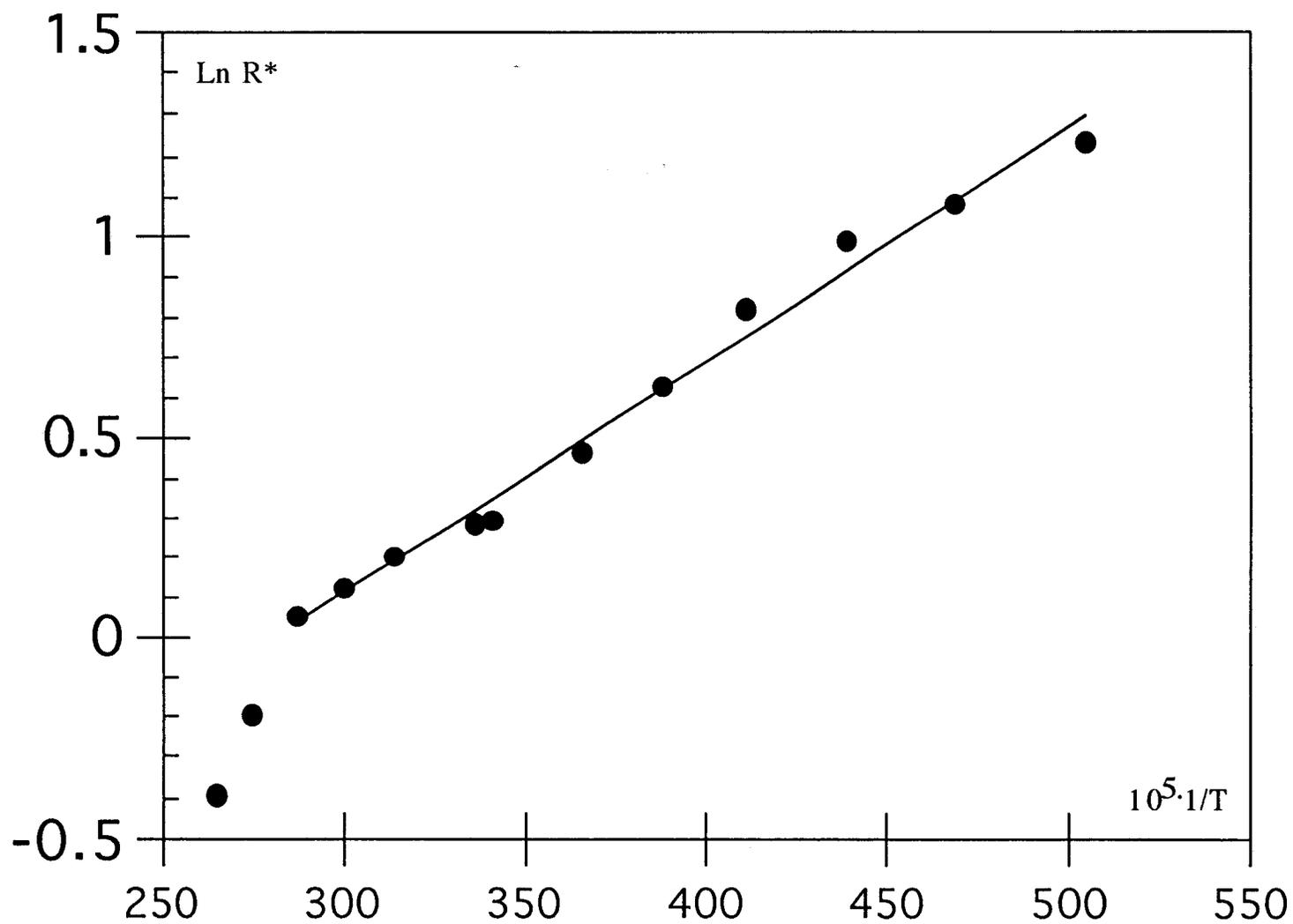


Figure 6: Effet de la température sur les intensités relatives des bandes centrées à 372 cm⁻¹ et 392 cm⁻¹ du 2,2,3-TMP en Raman
 R*: Rapport des intensités intégrées corrigées

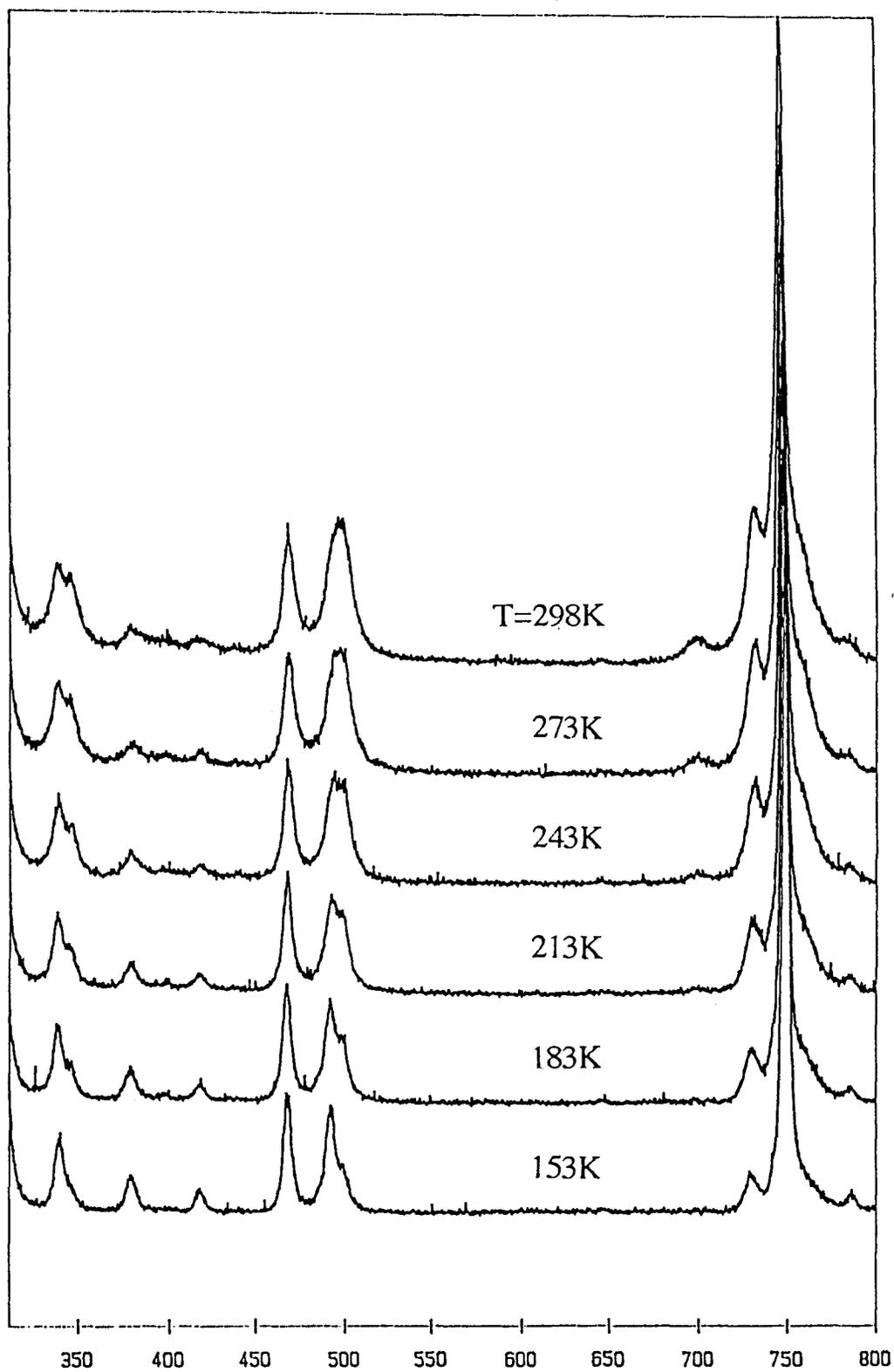


Figure 7: Evolution des bandes de diffusion Raman du 2,2- diméthyle hexane en fonction de la température (T variant de 298K à 153K).

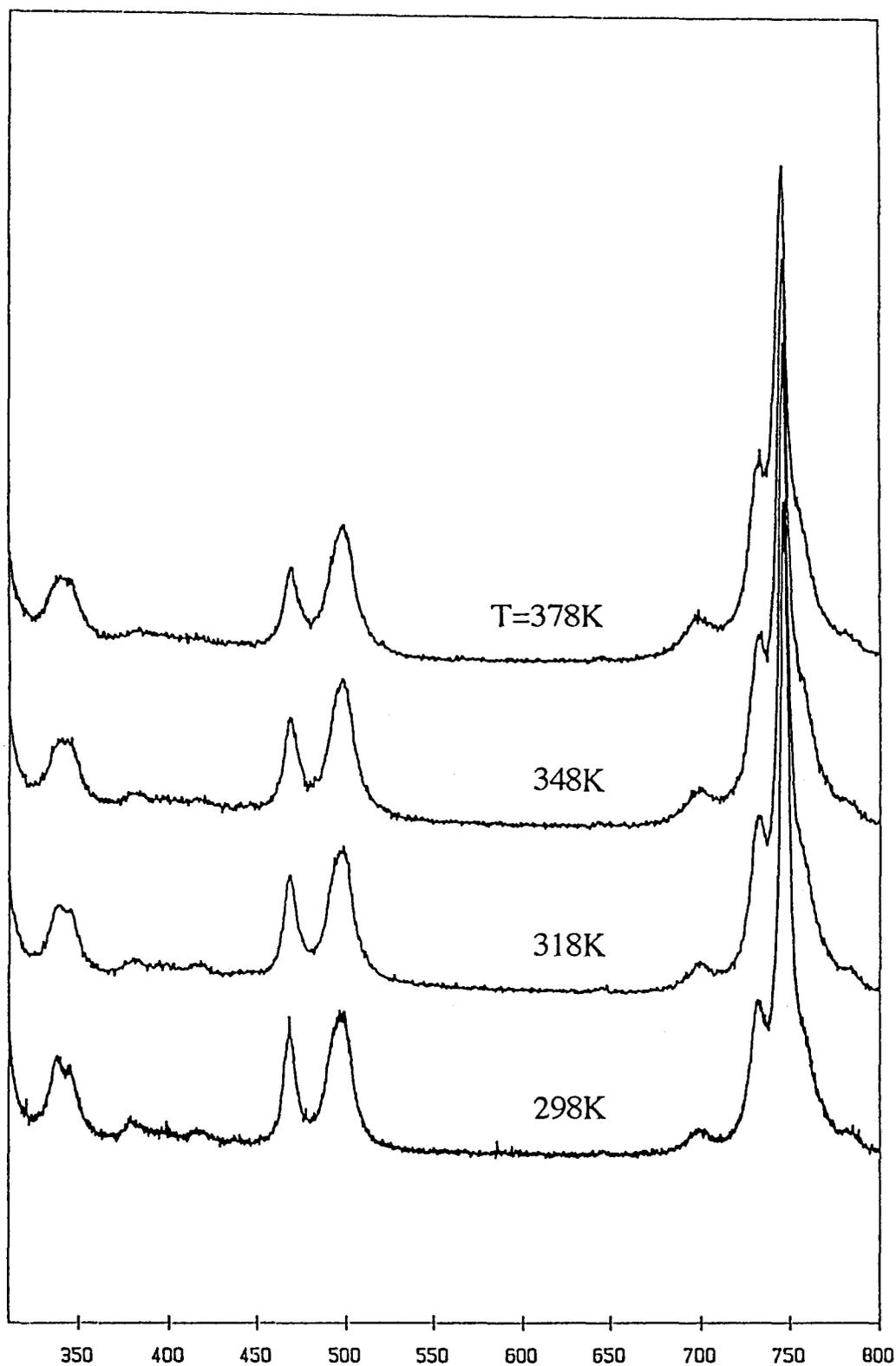


Figure 8: Evolution des bandes de diffusion Raman du 2,2- diméthyle hexane en fonction de la température (T variant de 298K à 378K).

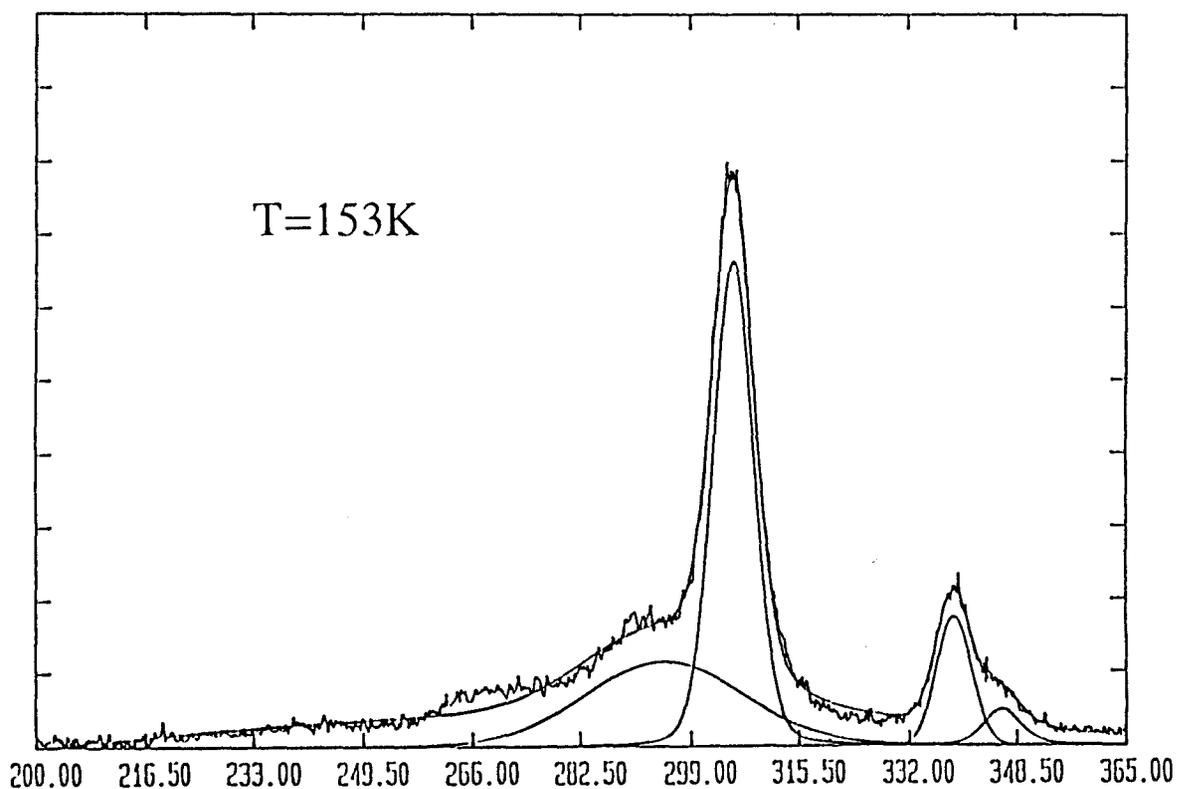
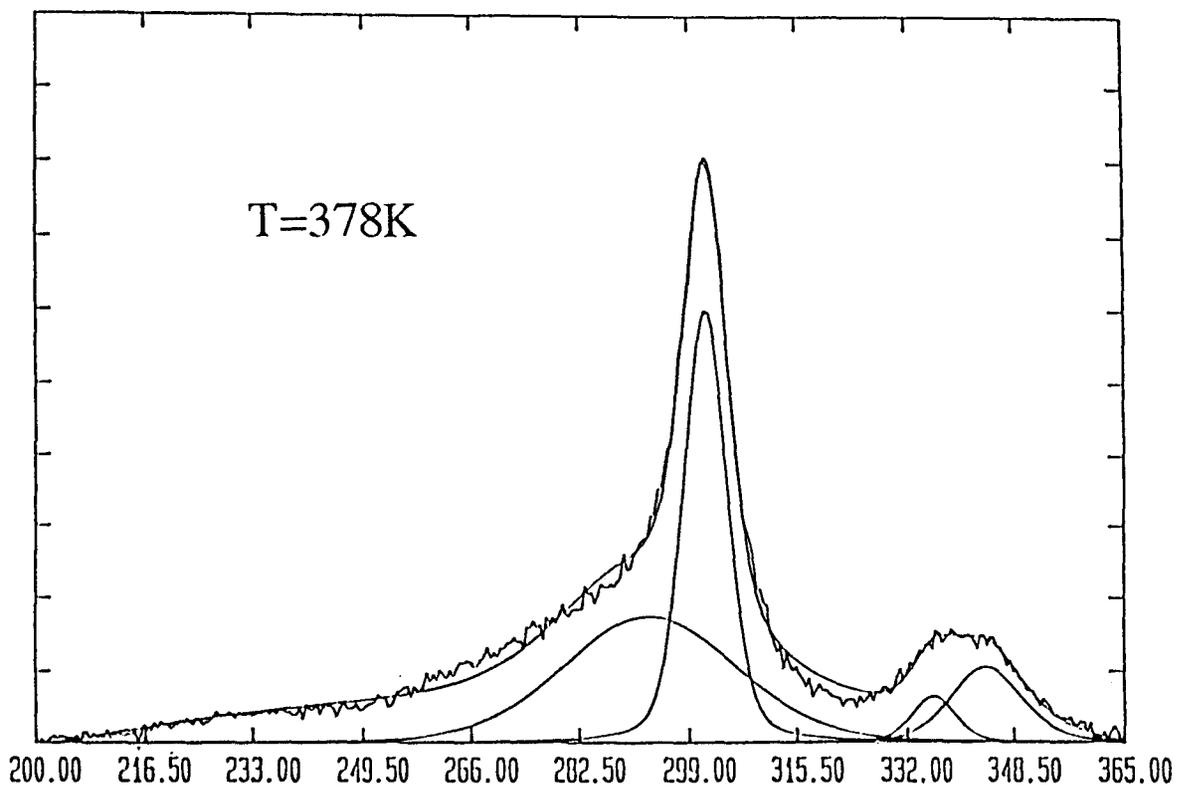


Figure 9: Ajustement du profil Raman expérimental du 2,2- diméthyle hexane (de 200 cm⁻¹ à 365 cm⁻¹).

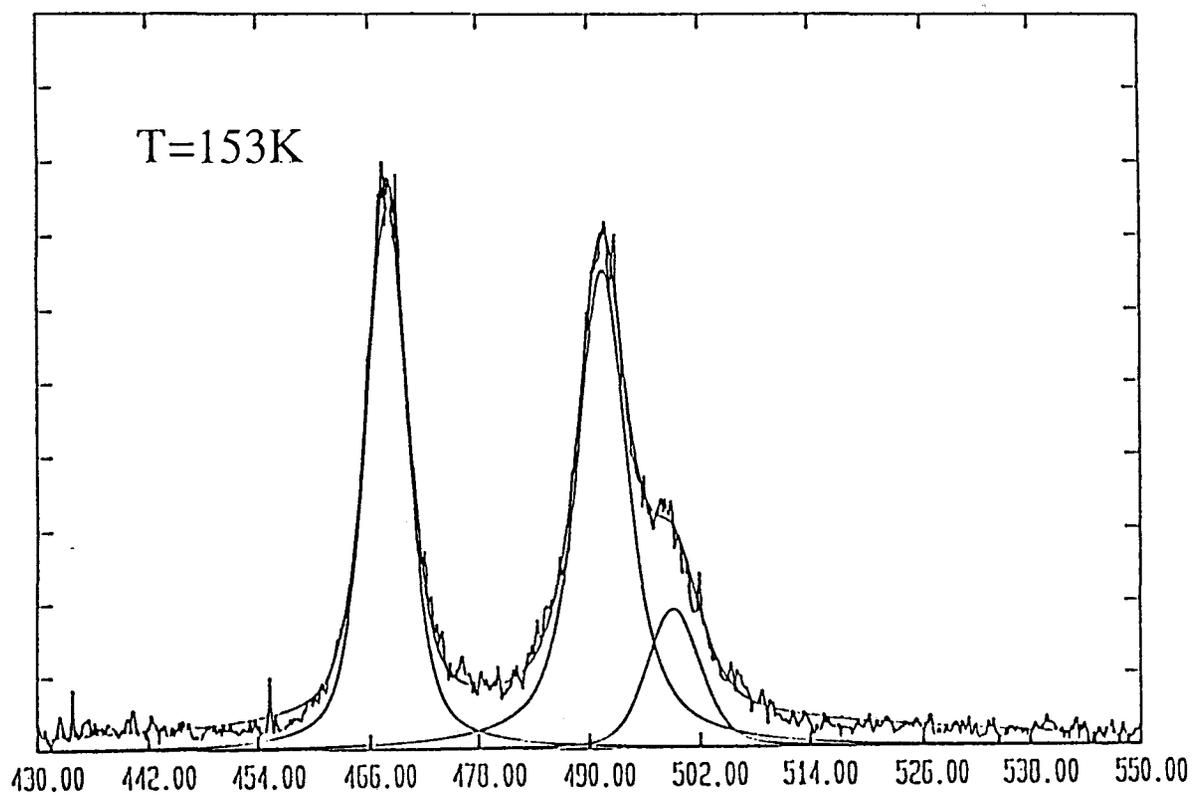
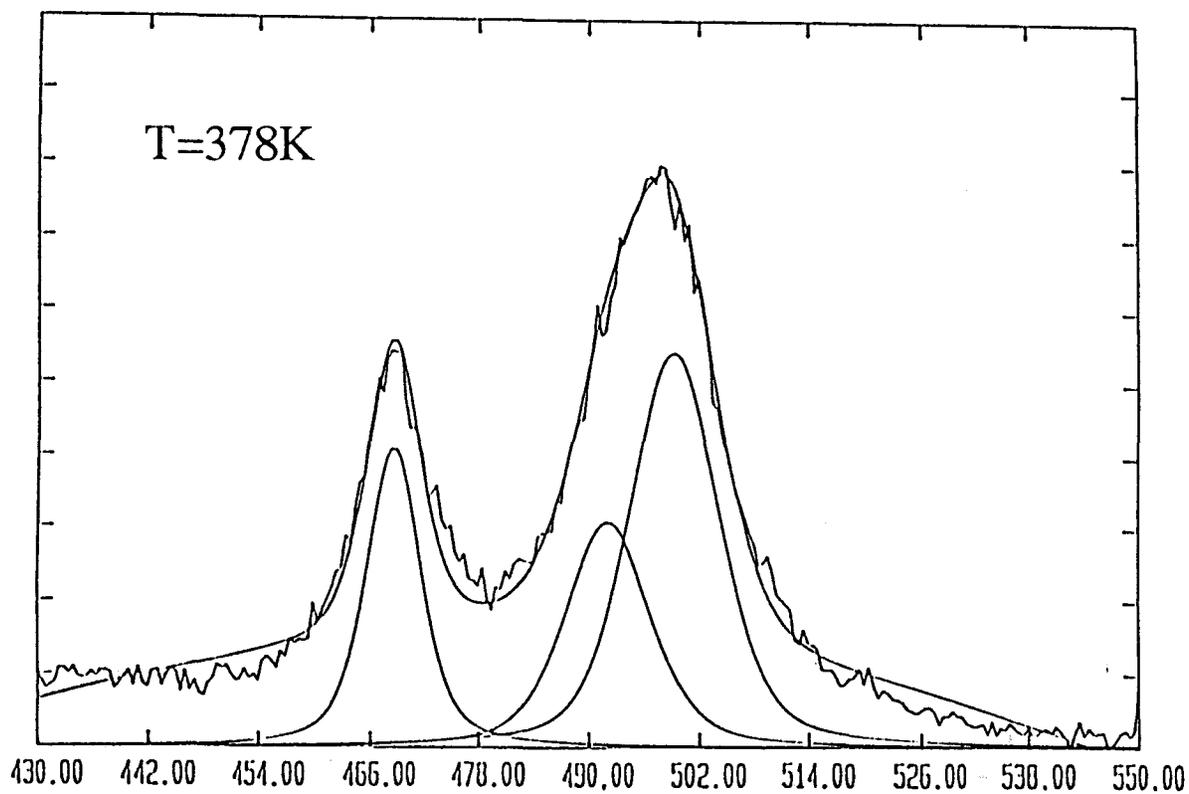


Figure 10: Ajustement du profil Raman expérimental du 2,2- diméthyle hexane (de 430 cm^{-1} à 550 cm^{-1}).

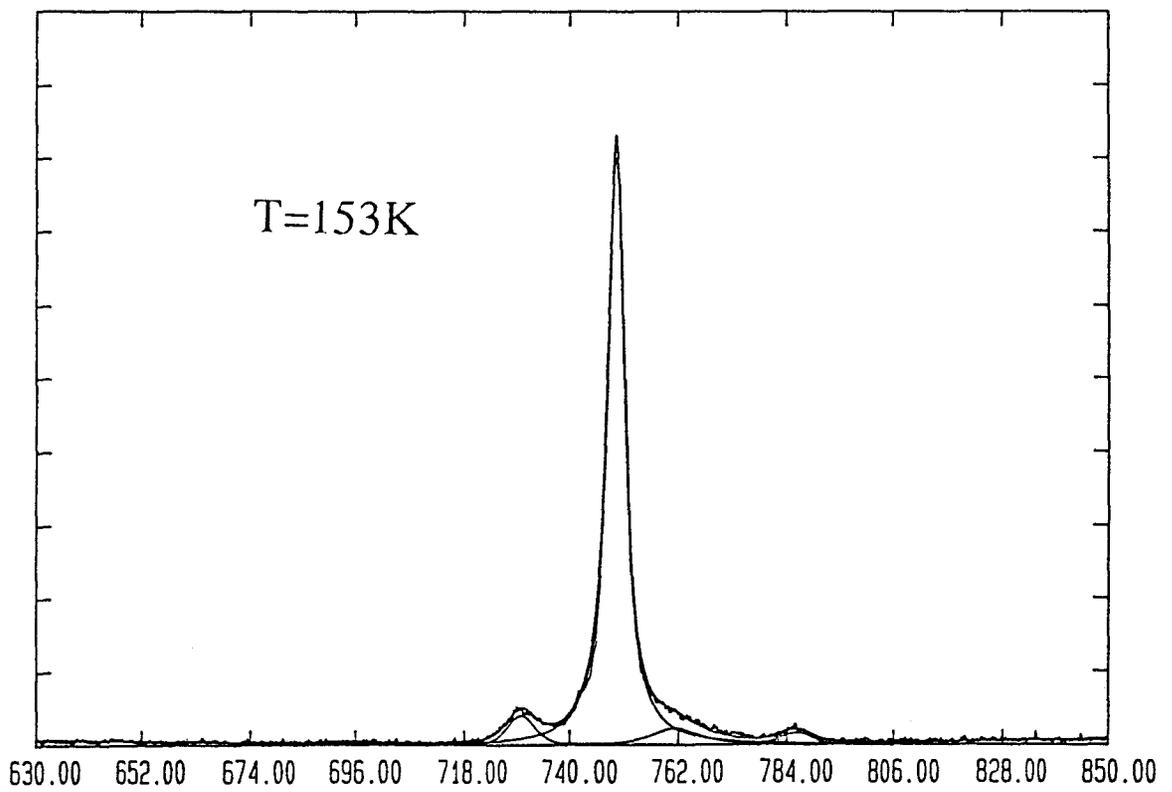
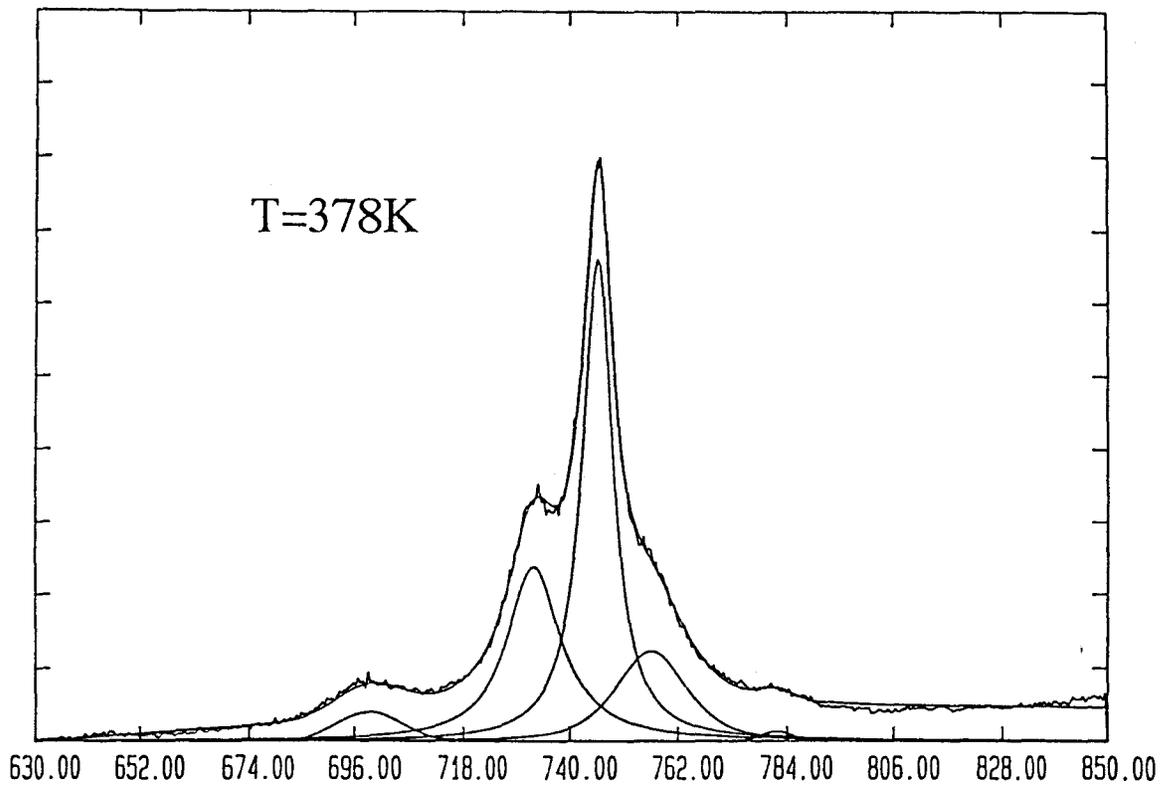


Figure 11: Ajustement du profil Raman expérimental du 2,2- diméthyle hexane (de 630 cm^{-1} à 850 cm^{-1}).

T(K)	$10^5 1/T$	I_{336}	I_{344}	I^*_{336}	I^*_{344}	$\text{Ln } R^*$ ($R^*=I^*_{336}/I^*_{344}$)
378	265	543.41	1426	393.04	1042.85	-.976
363	275	508.15	1267	374.19	943.05	-.924
348	287	486.05	1043.7	365.16	792.26	-.775
333	300	561.06	1076.9	430.03	832.96	-.661
318	314	502.49	821.93	392.93	684.73	-.502
303	330	569.49	783.83	454.50	631.26	-.329
298	336	459.85	544.89	369.66	441.94	-.179
273	366	434.83	462.38	361.09	356.95	0.012
258	388	455.07	408.92	385.33	348.99	0.099
243	411	439.87	363.71	379.89	301.93	0.230
228	439	430.37	320.46	379.14	284.13	0.288
213	469	435.13	291.05	390.34	262.62	0.396
198	505	470.32	267.48	429.66	245.62	0.559
183	546	440.91	222.81	409.67	207.95	0.678
163	613	435.37	185.35	413.08	176.43	0.851
153	653	423.05	156.82	405.21	150.67	0.989

Tableau 3: Rapport des intensités intégrées des bandes observées à 336 cm^{-1} et 344 cm^{-1} sur le spectre Raman du 2,2-diméthyle hexane.
(*): après la correction des intensités intégrées.

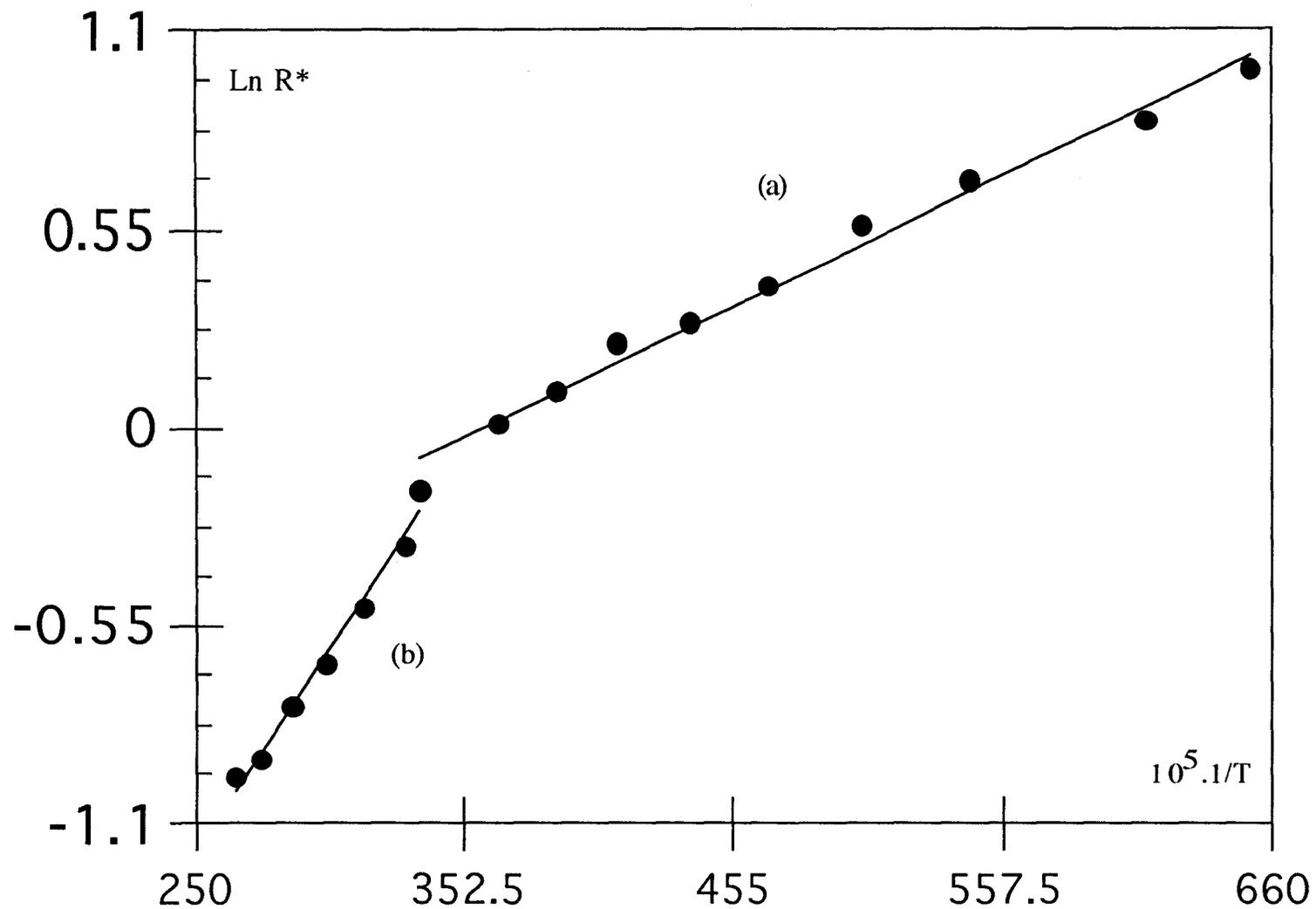


Figure 12: Effet de la température sur les intensités relatives des bandes centrées à 336 cm^{-1} et 344 cm^{-1} du 2,2-DH en Raman
 R^* : Rapport des intensités intégrées corrigées. $T \leq 298 \text{ K}$ (a), $T \geq 298 \text{ K}$ (b)

T(K)	$10^5 1/T$	I_{492}	I_{499}	I^*_{492}	I^*_{499}	$\text{Ln } R^*$ ($R^*=I^*_{492}/I^*_{499}$)
378	265	1465.6	2645.9	1241.06	2251.27	-.596
363	275	1399.1	2277.8	1199.4	1961.61	-.492
348	287	1458.4	2282.4	1267.19	1991.72	-.452
333	300	1383.4	1989.8	1217.97	1758.97	-.368
318	314	1373.4	1658.1	1224.66	1484.15	-.192
303	330	1457	1605.8	1316.10	1455.62	-.101
298	336	1102.5	1113.5	1000.32	1013.75	-.013
273	366	914.83	823.68	846.26	764.19	0.102
258	388	907.12	779.85	848.94	731.76	0.149
243	411	890.85	690.76	842.30	654.65	0.252
228	439	879.07	558.25	839.77	534.38	0.452
213	469	904.02	492.61	871.34	475.63	0.605
198	505	951.40	456.12	924.74	443.98	0.734
183	546	893.57	363.35	874.84	356.14	0.899
163	613	936.83	304.71	924.611	300.975	1.122
153	653	930.53	239.94	921.39	237.733	1.355

Tableau 4: Rapport des intensités intégrées des bandes observées à 492 cm^{-1} et 499 cm^{-1} sur le spectre Raman du 2,2-diméthyle hexane.
(*): après la correction des intensités intégrées.

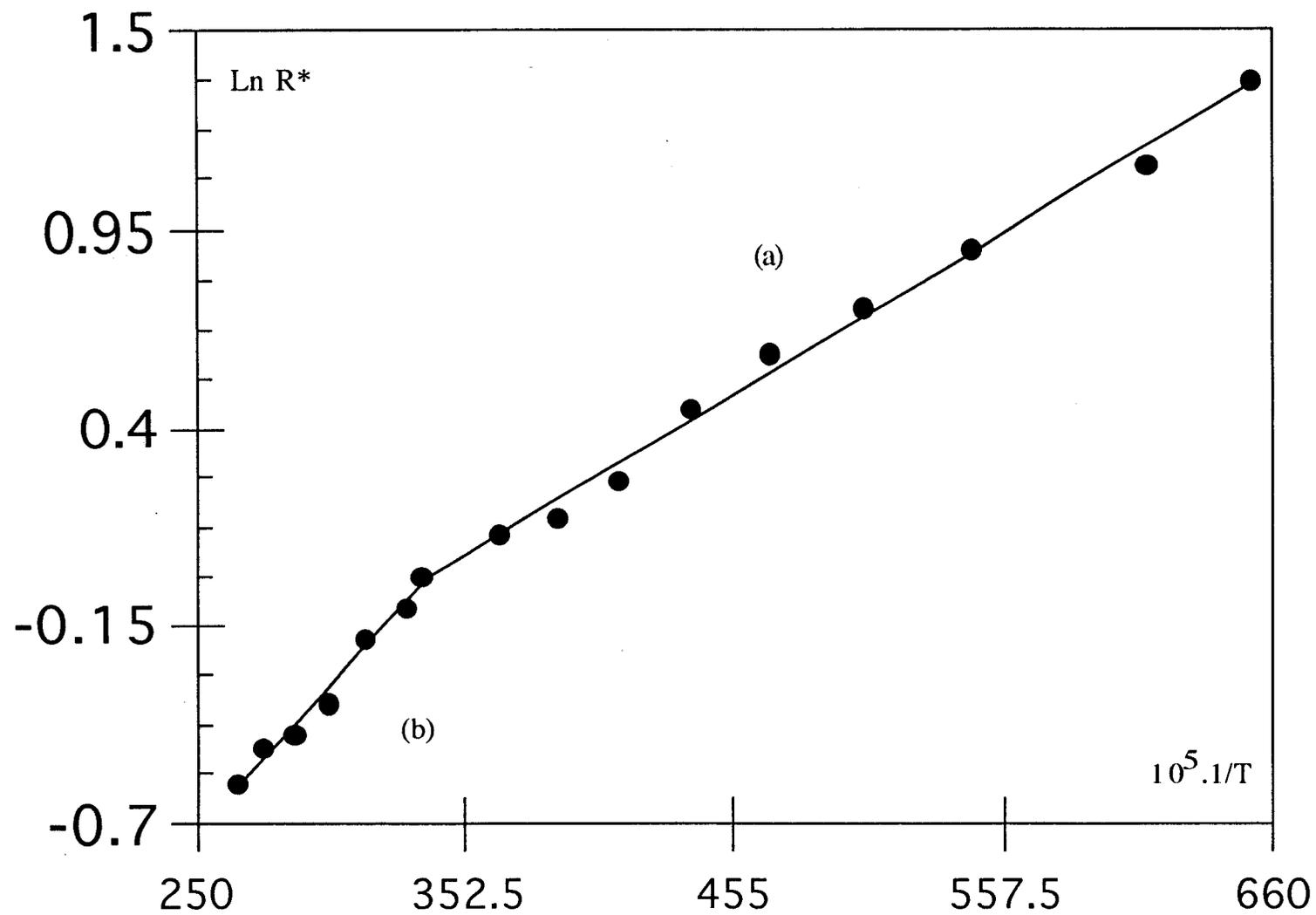


Figure 13: Effet de la température sur les intensités relatives des bandes centrées à 492 cm^{-1} et 499 cm^{-1} du 2,2-DH en Raman
 R^* : Rapport des intensités intégrées corrigées. $T \leq 298 \text{ K}$ (a), $T \geq 298 \text{ K}$ (b).

T(K)	$10^5 1/T$	I_{731}	I_{747}	I_{759}	I_{731}^*	I_{747}^*	I_{759}^*	$\text{Ln } R^*$ ($R^* = I_{747}^* / (I_{731}^* + I_{759}^*)$)
378	265	6461.1	9936.5	3722.8	6063.5	9360.89	3516.74	-.023
363	275	5805.8	9897.9	3655.6	5484.33	9382.96	3474.19	0.046
348	287	5176.7	9615	3518.1	4924.07	9175.3	3364.96	0.102
333	300	4560.4	9503.1	3283.8	4366.30	9125.21	3159.78	0.193
318	314	3854.8	9300.4	2634.6	3713.20	8982.24	2549.20	0.361
303	330	3041.9	10733	2668.6	2947.48	10423.85	2595.97	0.631
298	336	1568	5890	1374.5	1522.31	5730.94	1339.46	0.694
273	366	1345.2	5586.7	1185.5	1316.61	5477.42	1163.72	0.792
258	388	1156.9	5401.9	1077.8	1137.39	5318.49	1062.23	0.883
243	411	989.07	4975.8	948.50	975.98	4915.80	937.84	0.943
228	439	833.50	4659.9	849.35	825.28	4618.31	842.32	1.019
213	469	743.89	4478.1	778.57	738.54	4449.15	773.92	1.079
198	505	607.27	4610.8	680.73	604.28	4590.56	677.99	1.275
183	546	493.40	4127.5	546.02	491.73	4115.84	544.62	1.379
163	613	402.43	4378.6	435.09	401.79	4372.58	434.55	1.654
153	653	299.60	4362	334.02	299.29	4358.10	333.75	1.929

Tableau 5: Rapport de l'intensité intégrée de la bande observée à 747 cm^{-1} et la somme des intensités intégrées des bandes observées à 731 cm^{-1} et 759 cm^{-1} sur le spectre Raman du 2,2-diméthyle hexane.
(*): après la correction des intensités intégrées

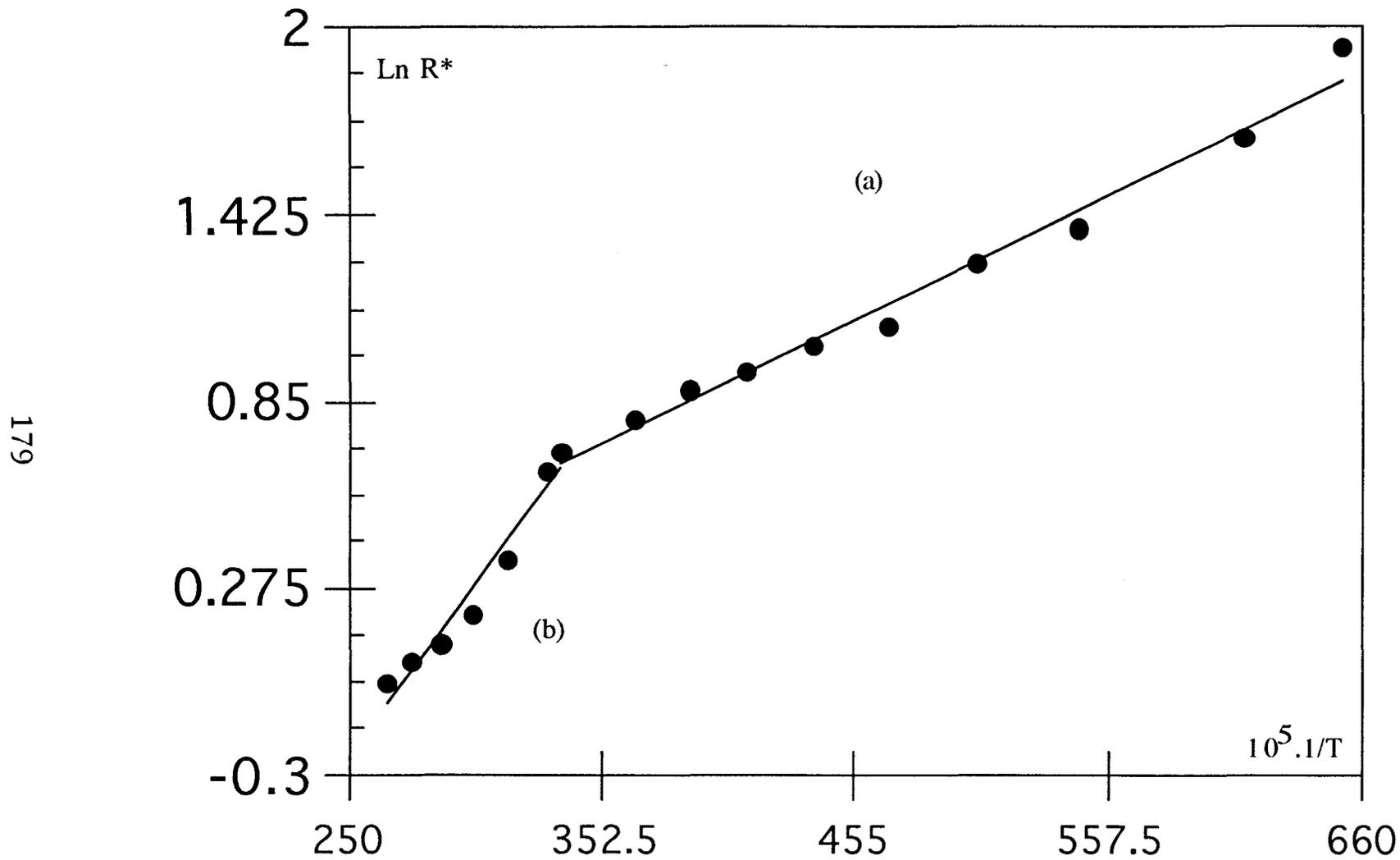


Figure 14: Effet de la température sur l'intensité relative de la bande centrée à 747 cm⁻¹ et la somme des intensités des bandes centrées à 731 cm⁻¹ et 759 cm⁻¹ du 2,2-DH en Raman
 R*: Rapport des intensités intégrées corrigées. T ≤ 298 K (a), T ≥ 298 K (b)

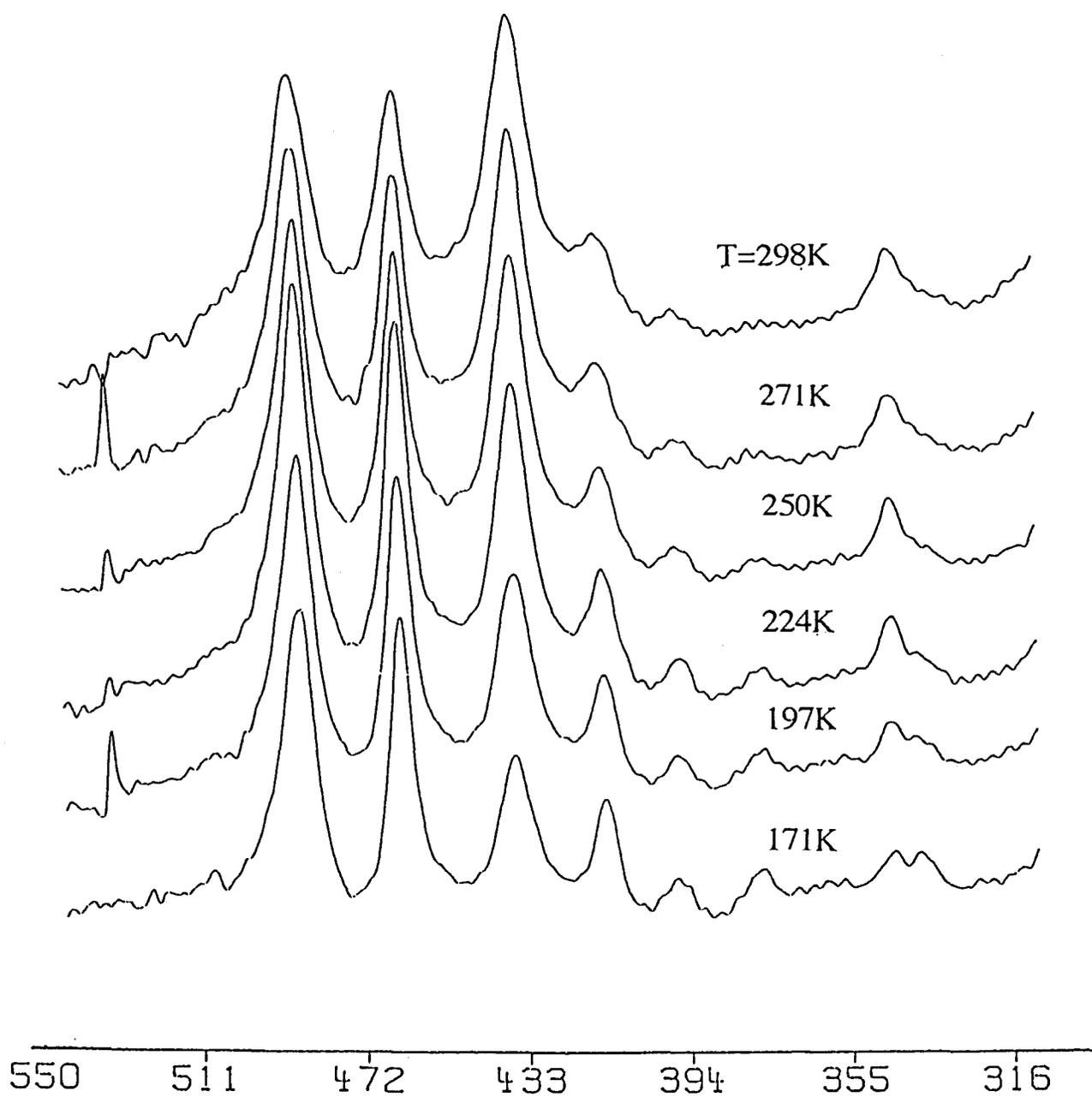


Figure 15: Evolution des bandes d'absorption Infra-rouge du 2,2- diméthyle hexane en fonction de la température (T variant de 298K à 171K).

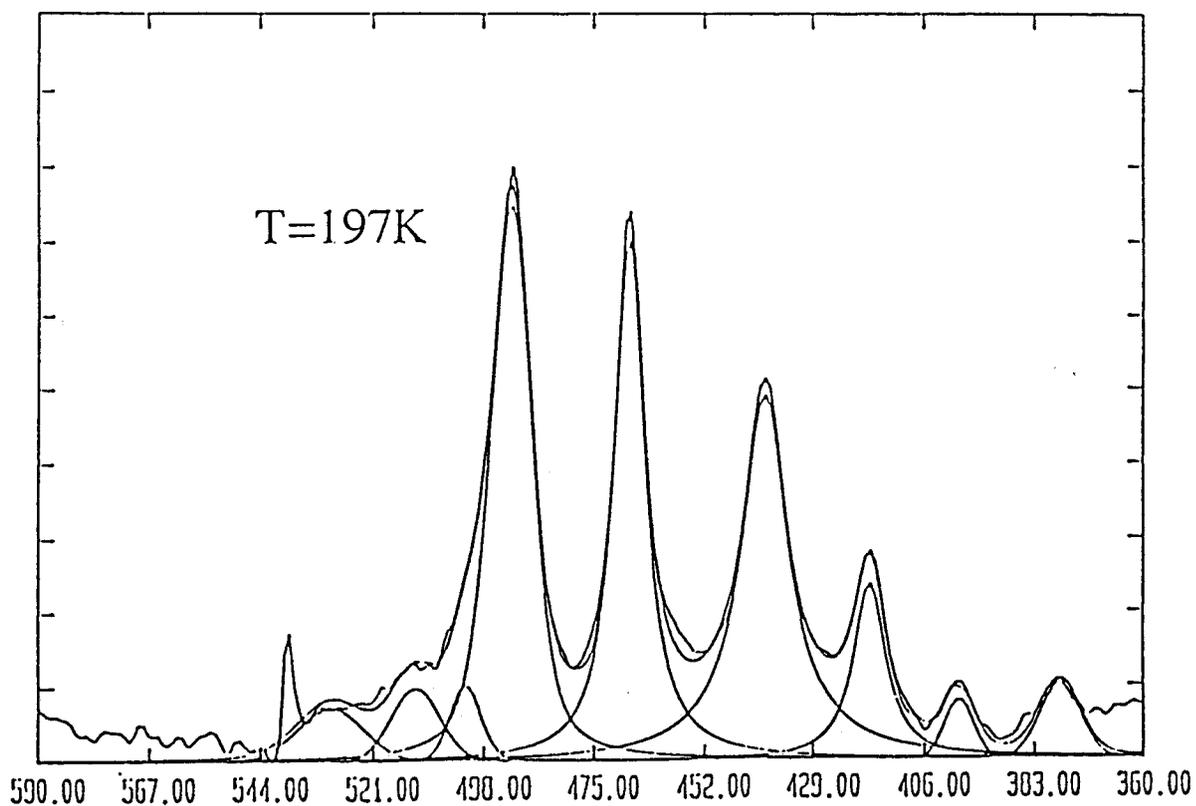
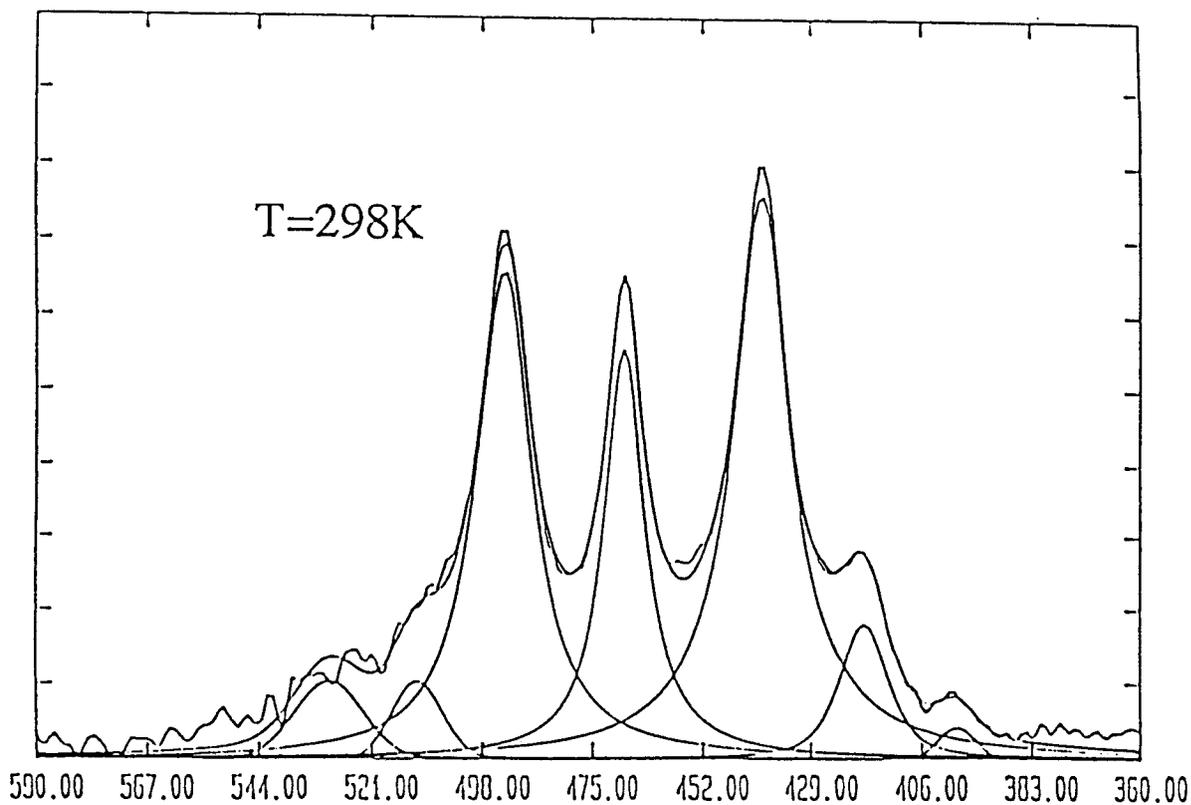


Figure 16: Ajustement du profil Infra-rouge expérimental du 2,2- diméthyle hexane (de 360 cm^{-1} à 590 cm^{-1}).

T(K)	$10^5 1/T$	$10^2 I_{418}$	$10^2 I_{439}$	$10^2 I^*_{418}$	$10^2 I^*_{439}$	$\text{Ln } R^*$ ($R^*=I^*_{418}/I^*_{439}$)
298	336	146.20	863.42	126.78	760.13	-1.791
271	369	155.93	790.52	138.94	713.75	-1.636
250	400	157.79	709.91	143.52	653.23	-1.515
224	447	168.50	638.48	157.01	600.61	-1.342
197	508	173.7	560.33	165.49	537.72	-1.178
171	585	131.59	306.45	127.67	298.12	-.848

Tableau 6: Rapport des intensités intégrées des bandes observées à 418 cm^{-1} et 439 cm^{-1} sur le spectre Infra-rouge du 2,2-diméthyle hexane.
(*): après la correction des intensités intégrées

T(K)	$10^5 1/T$	$10^2 I_{439}$	$10^2 I_{468}$	$10^2 I^*_{439}$	$10^2 I^*_{468}$	$\text{Ln } R^*$ ($R^*=I^*_{468}/I^*_{439}$)
298	336	863.42	425.08	760.13	380.83	-.691
271	369	790.52	428.78	713.75	393.04	-.597
250	400	709.91	452.73	653.23	422.10	-.437
224	447	638.48	484.55	600.61	460.66	-.265
197	508	560.33	494.05	537.72	477.90	-.118
171	585	306.45	354.91	298.12	348	0.155

Tableau 7: Rapport des intensités intégrées des bandes observées à 439 cm^{-1} et 468 cm^{-1} sur le spectre Infra-rouge du 2,2-diméthyle hexane.
(*): après la correction des intensités intégrées

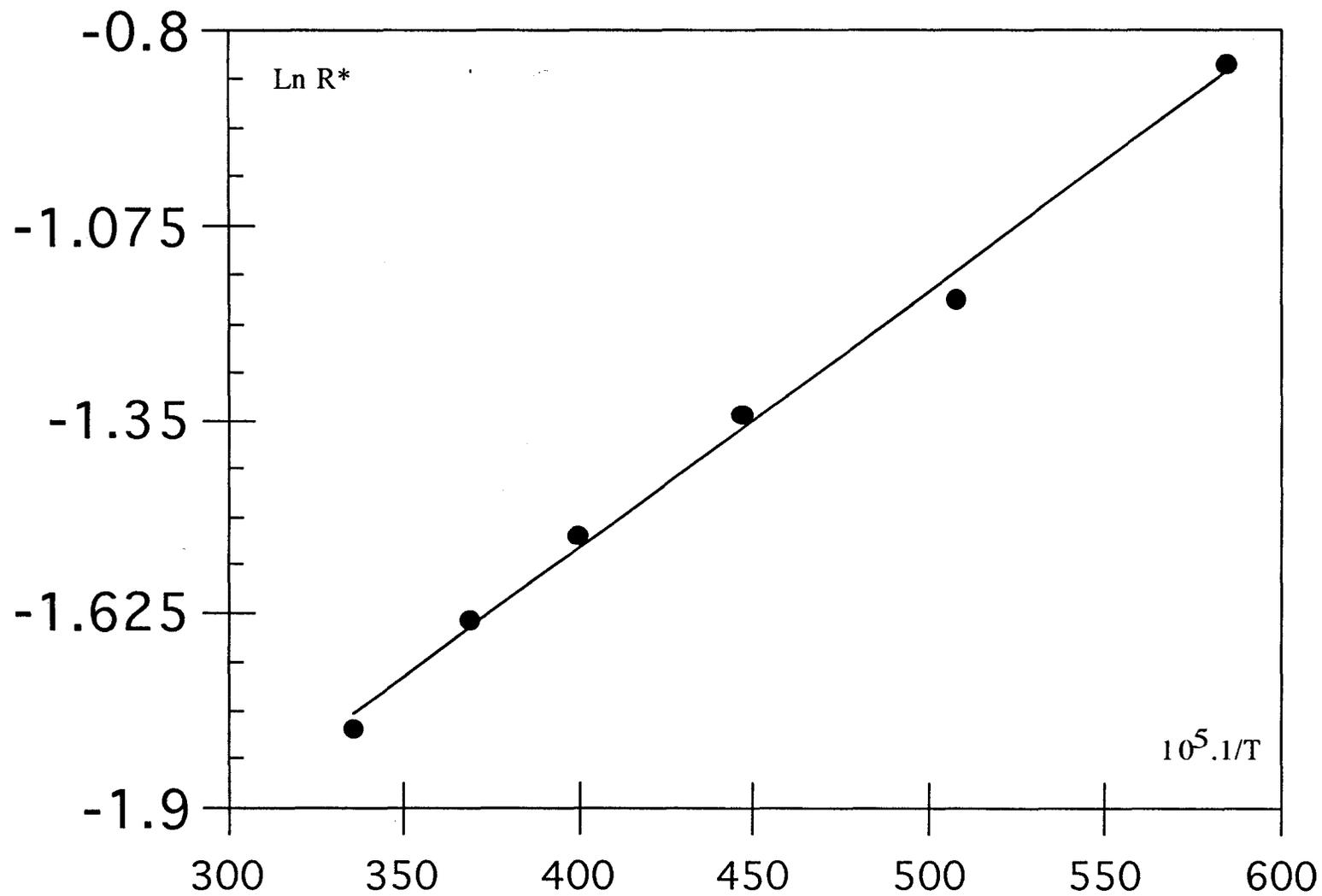


Figure 17: Effet de la température sur les intensités relatives des bandes centrées à 418 cm^{-1} et 439 cm^{-1} du 2,2-DH en Infra rouge
 R^* : Rapport des intensités intégrées corrigées. $T \leq 298 \text{ K}$

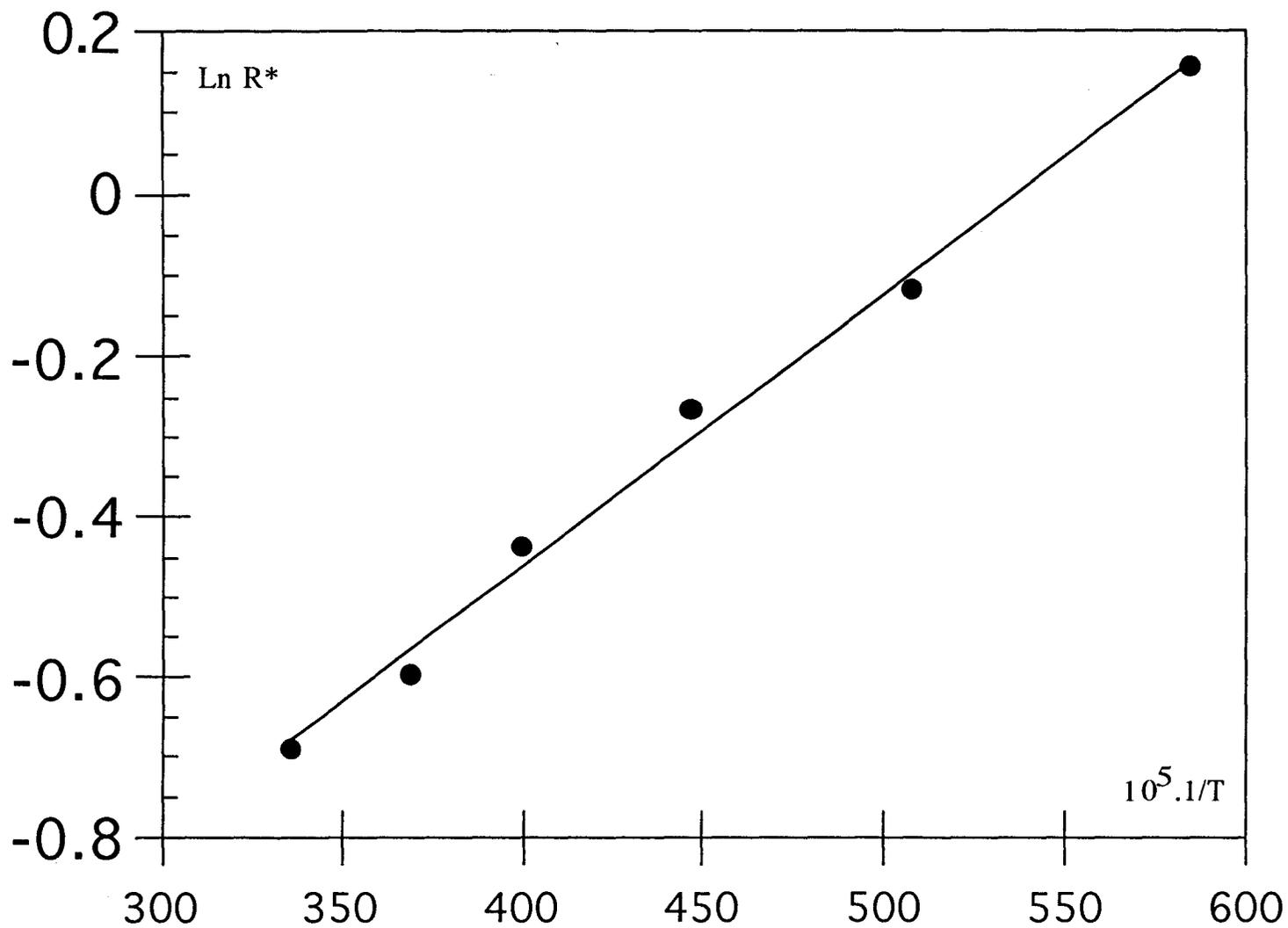


Figure 18: Effet de la température sur les intensités relatives des bandes centrées à 439 cm^{-1} et 468 cm^{-1} du 2,2-DH en Infra-rouge
 R^* : Rapport des intensités intégrées corrigées. $T \leq 298 \text{ K}$

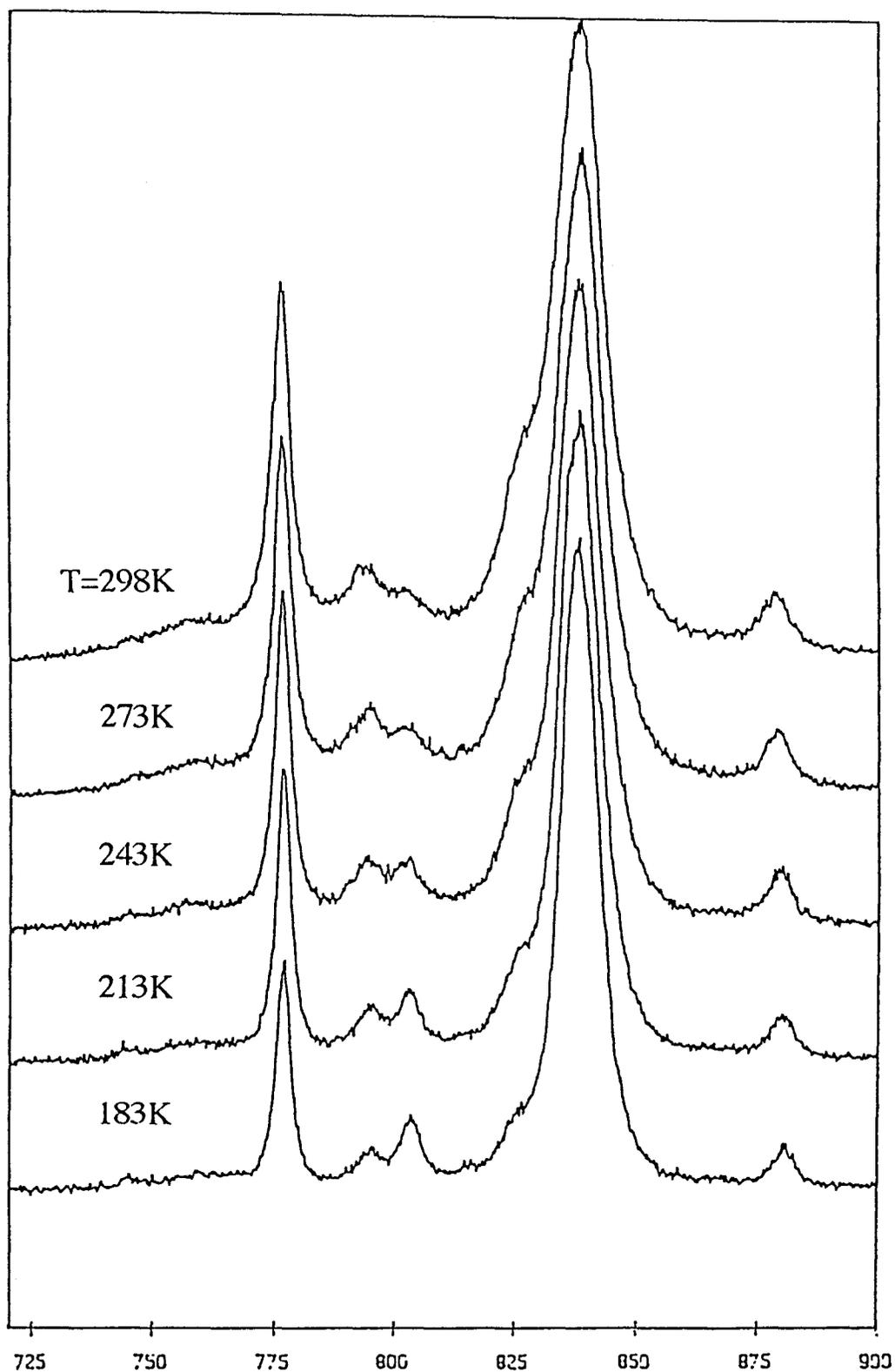


Figure 19: Evolution des bandes de diffusion Raman du 2,5- diméthyle hexane en fonction de la température (T variant de 298K à 183K).

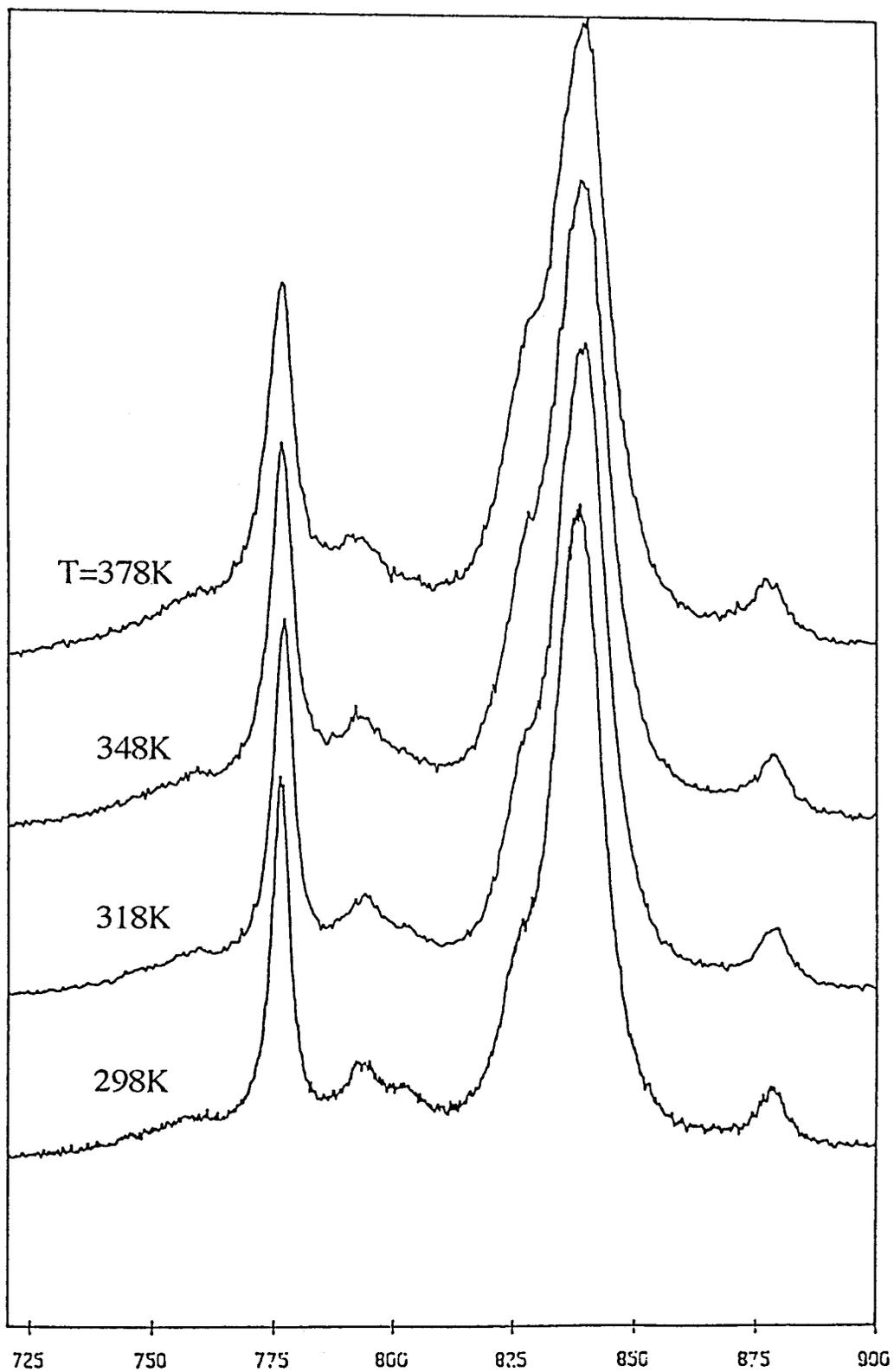


Figure 20: Evolution des bandes de diffusion Raman du 2,5- diméthyle hexane en fonction de la température (T variant de 298K à 378K).

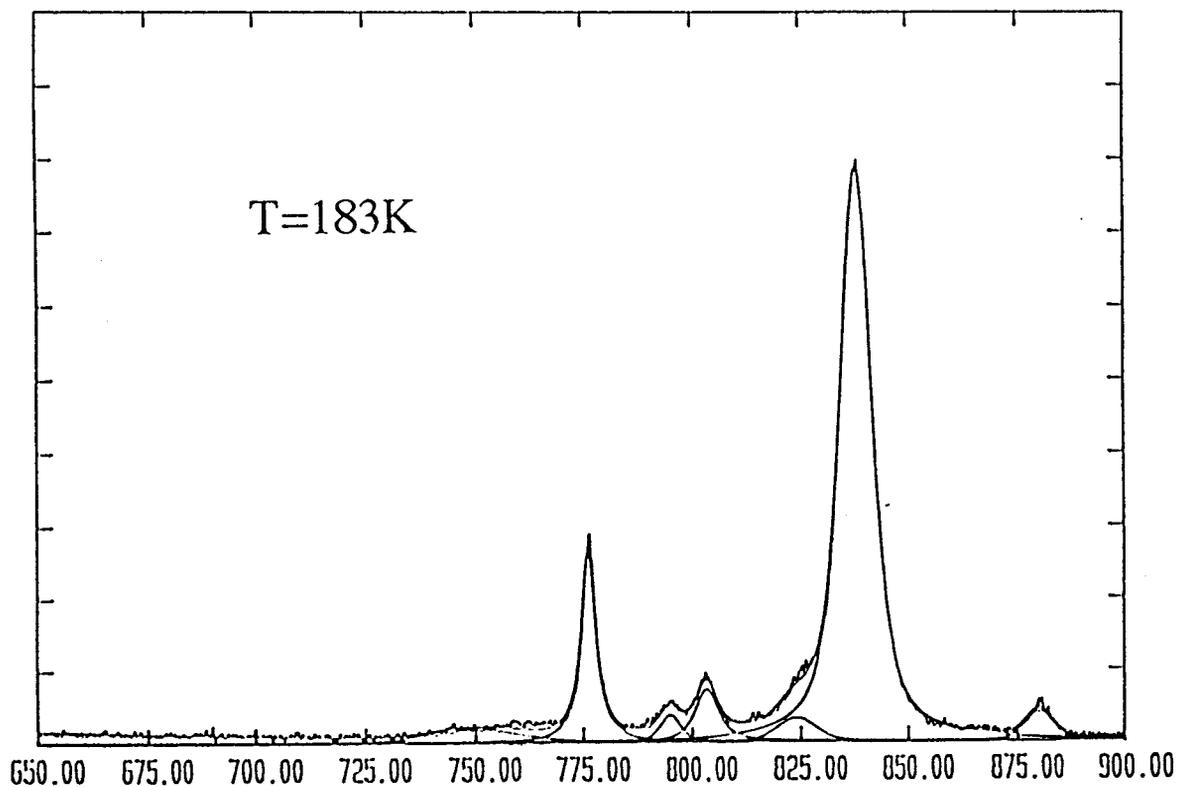
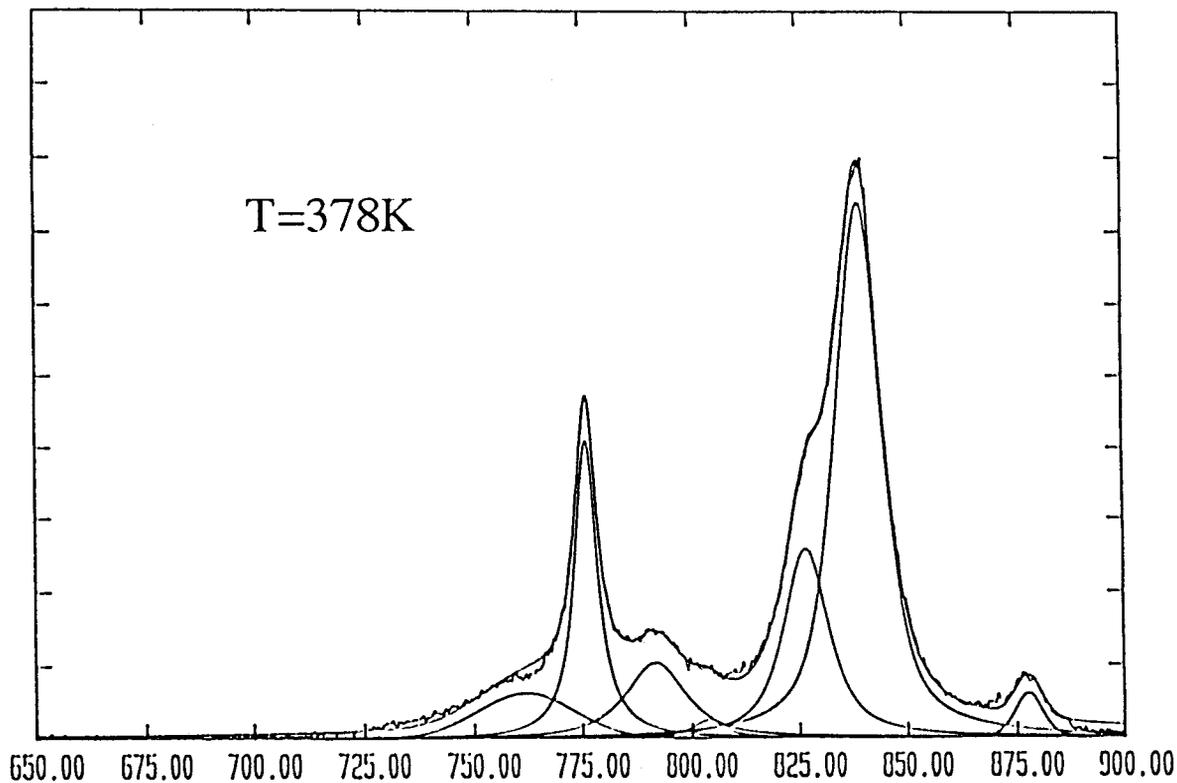


Figure 21: Ajustement du profil Raman expérimental du 2,5- diméthyle hexane (de 650 cm^{-1} à 900 cm^{-1}).

T(K)	$10^5 1/T$	I_{793}	I_{803}	I^*_{793}	I^*_{803}	$\text{Ln } R^*$ ($R^*=I^*_{803}/I^*_{793}$)
298	336	895.45	507.74	876.12	497.29	-.567
273	366	739.83	448.81	728.49	442.28	-.450
258	388	718.62	528.12	710.05	522.16	-.307
243	411	563.93	565.83	558.76	560.94	0.004
228	439	432.94	519.13	430.06	515.88	0.182
213	469	348.92	484.44	347.26	482.30	0.329
198	505	292.04	502.35	291.12	500.88	0.543
183	546	222.06	504.01	221.62	503.09	0.820

Tableau 8: Rapport des intensités intégrées des bandes observées à 793 cm^{-1} et 803 cm^{-1} sur le spectre Raman du 2,5-diméthyle hexane.
(*): après la correction des intensités intégrées

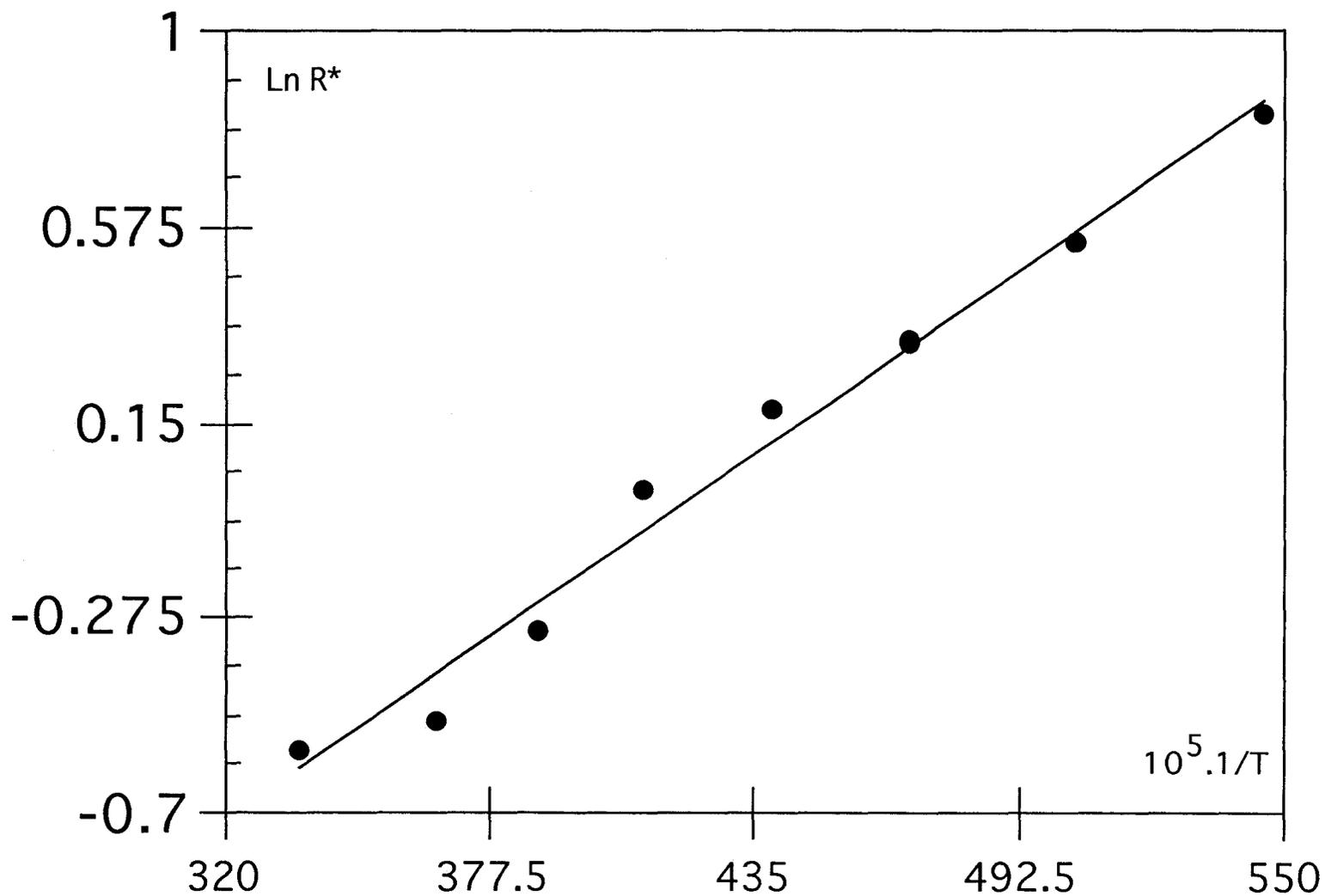


Figure 22: Effet de la température sur les intensités relatives des bandes centrées à 793 cm^{-1} et 803 cm^{-1} du 2,5-DH en Raman
 R^* : Rapport des intensités intégrées corrigées. $T \leq 298 \text{ K}$

T(K)	$10^5 1/T$	I_{826}	I_{838}	I^*_{826}	I^*_{838}	$\text{Ln } R^*$ ($R^*=I^*_{838}/I^*_{826}$)
378	265	4545.5	12877	4350.27	12350.48	1.044
363	275	4058.8	13266	3904	12785.22	1.186
348	287	3335.8	12888	3225.48	12483.87	1.353
333	300	2889	12698	2807.12	12357.62	1.482
318	314	2484.7	12673	2425.07	12386.08	1.631
303	330	2216	13116	2172.02	12871.18	1.779
298	336	1364.3	8578.9	1339.09	8429.95	1.840
273	366	977.14	7900.2	964.50	7804.68	2.091
258	388	945.82	8515.3	936.40	8436.35	2.198
243	411	812.84	7720.3	806.68	7666.06	2.252
228	439	699.57	7714.8	695.77	7676.14	2.401
213	469	505.50	7110.7	503.58	7085.89	2.644
198	505	374.36	6973.4	373.51	6957.64	2.925
183	546	305.04	6799.4	304.57	6790.02	3.104

Tableau 9: Rapport des intensités intégrées des bandes observées à 826 cm⁻¹ et 838 cm⁻¹ sur le spectre Raman du 2,5-diméthyle hexane.
(*): après la correction des intensités intégrées

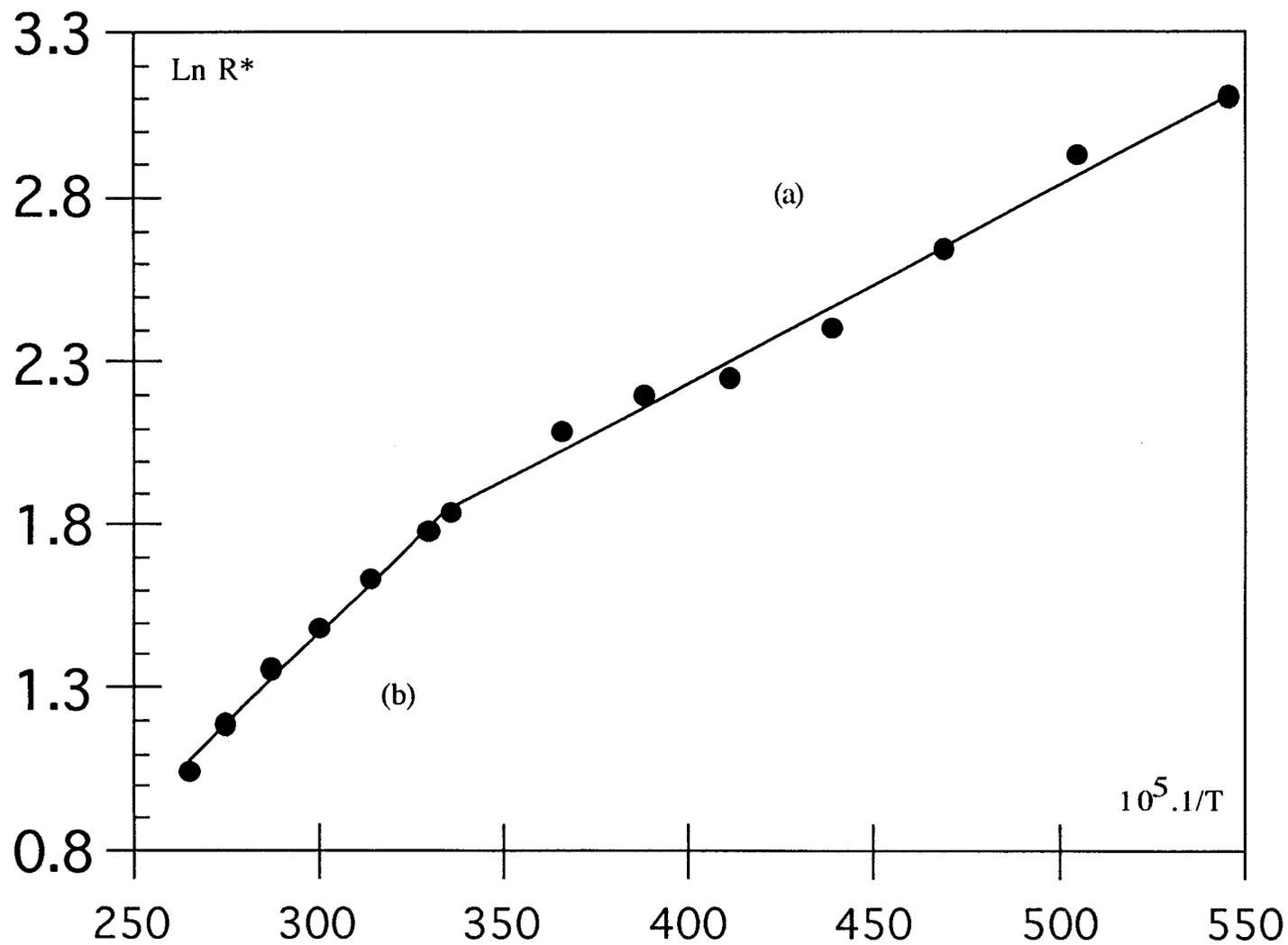


Figure 23: Effet de la température sur les intensités relatives des bandes centrées à 826 cm^{-1} et 838 cm^{-1} du 2,5-DH en Raman
 R^* : Rapport des intensités intégrées corrigées. $T \leq 298 \text{ K}$ (a), $T \geq 298 \text{ K}$ (b)

BIBLIOGRAPHIE

- 1- K.W.Kohlrauch, Z. Physik. Chem. (Leipzig), **B18**, 61 (1932).
- 2- T.Shimanouchi, H.Turuta and S. Mizushima, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **42**(1173), 165 (1946).
- 3- S. Mizushima, Y. Morino, I. Watanabe and T.Shimanouchi, J. Chem. Phys, **17**(7), 663 (1949).
- 4- J. D. Kemp and K. S. Pitzer, J. Chem. Phys, **4**, 749 (1936).
- 5- J. D. Kemp and K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc, **59**, 276 (1937).
- 6- G. J. Szasz, N. Sheppard and D. H. Rank, J. Chem. Phys, **16**, 704 (1948).
- 7- G. J. Szasz, N. Sheppard, J. Chem. Phys, **17**, 93 (1949).
- 8- S. Mizushima, Y. Morino and Nakamura, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **37**, 205 (1940).
- 9- S. Mizushima and H. Okazaki, J. Am. Chem. Soc, **21**, 3411 (1949).
- 10- L. S. Bartell and D. A. Kohl, J. Chem. Phys. **39**, 3097 (1963).
- 11- D. W. Scott, J. P. McCullough, K. D. Williamson, and G. Waddington, J. Am. Chem. Soc, **73**, 1707 (1951).
- 12- G. Waddington, J. C. Smith, D. W. Scott, and H. M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc, **71**, 3902 (1949).
- 13- C. P. Smith, Dielectric Behaviour and Structure (New York: McGraw-Hill, 1955), Chap. II.
- 14- S. M. Walker, Molecular Acoustics and Conformational Behaviour (London: John Wiley and Sons, 1972), Chap. IX.
- 15- J. H. Chen and A. A. Petrauskas, J. Chem. Phys, **30**, 304 (1959).
- 16- T.Shimanouchi, Y. Abe and K. Kuchitsu, J. Mol. Struct, **2**(1), 82 (1968).
- 17- Y. Abe, K. Kuchitsu and T.Shimanouchi, J. Mol. Struct. **4**(2-4), 245 (1969).

- 18- M. Maïssara ,Thèse, n° 1636, Université de Bordeaux I, France (1981).
- 19- E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C Cross, Molecular Vibrations (New York: McGraw-Hill, 1955)
- 20- J. A. Koningstein, Introduction to the Raman Effect, D. Reidel Publishing Company, (Dortrecht , 1970).
- 21- J. R. Scherer, S. Kint and G. F. Bailey, J. Mol. Spectrosc, **39**, 146 (1971).
- 22- R. G. Gordon, Advances in Magnetic Resonance **3** (New York: Academic Press Inc, 1968)
- 23- P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112A**, 661 (1926); **114A**, 243 (1927).
- 24- L. Pauling and E. B. Wilson Jr, Introduction to Quantum Mechanics (New York: McGraw-Hill, 1935) , p. 294.
- 25- L. Colombo et G. Zerbi, J. Chem. Phys, **73**, 2013 (1980).
- 26- S.Kint, J. R. Scherer and R. G. Snyder, J. Chem. Phys, **73**, 2599 (1980).
- 27- M. Maïssara, J. C. Cornut, J. Devaure and J. Lascombe, Spectros. Int. J, **2**, 104 (1983).
- 28- L. Verma, W. F. Murphy, and H. J. Berstein, J. Chem. Phys, **60**, 1540 (1979).
- 29- J. R. Scherer and R. G. Snyder, J. Chem. Phys, **72**(11), 5798 (1980).
- 30- R. G. Snyder, J. Chem. Soc. Faraday Trans, **88**, 1823 (1992).
- 31- K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **8**, 711 (1940).
- 32- G. J. Szasz and N. Sheppard, J. Chem. Phys, **17**, 93 (1949).
- 33- A. Adil, G. Turrell, G. Vergoten and R. G. Snyder, Chem. Phys, **146**, 13 (1990).
- 34- D. Chandler and L. R. Pratt, J. Chem. Phys, **65**, 2925 (1976).
- 35- L. R. Pratt, C. S.Hsn and D. Chandler, J. Chem. Phys, **68**, 4202 (1978)
- 36- D. Chandler, 66th General Discussion of the Faraday Society, Canterbury, **66**, 184 (1978).
- 37- C. H. Townes and A. L. Schawlow, Microwave Spectroscopy (New York: Dover Publications, Inc., 1975) Chap. III, Chap. XII.
- 38- G. CMaitland, M. Rigby, E. B. Smith and W. A. Wakeham, Intermolecular Forces (Oxford: Clarendon Press, 1981).

- 39- A. Finch, P. N. Gates, K. Radcliffe, F. N. Dickson and F. F. Bentley, *Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy* (London and New York: Academic Press, 1970), chap IV.
- 40- E. Osawa, H. Shirama, and T. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 17 (1979).
- 41- N. L. Owen, *Restricted Rotation in Molecules*, *Sci. Prog, Oxf.* **55**, 453 (1967).
- 42- J. A. Brunelle, C. H. Bushweller and A. D. English, *J. Phys Chem.*, **80**, 23 (1976).
- 43- C. H. Bushweller, W.G. Anderson, M. J. Goldberg, M. W. Gabriel, L. R. Gillion and K. Mislow, *J. Org. Chem.*, **45**, 3880 (1980).
- 44- J. E. Anderson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, **2**, 299 (1991).
- 45- D. Bougeard, C. Bremard, R. DeJeager and Y. Lemmouchi, *J. Phys Chem.*, **96**, 22 (1992).

CONCLUSION



Illustration extraite de "Une biographie".

Par Chumy Chumez paru aux éditions Solin.

CONCLUSION

Nous avons réussi, dans le cadre de ce travail, à interpréter les spectres de vibration d'une série de six octanes ramifiés, en phase liquide, ceci nous a été possible grâce à l'analyse des modes normaux de ces molécules.

Nous avons obtenu ainsi, un champ de force commun à toute la série, facilement transférable à d'autres alcanes ramifiés ne présentant pas de très fortes gênes stériques: c'est le champ de force de symétrie locale.

Les structures de ces octanes ramifiés étaient inconnues, leur détermination s' est avérée donc une étape nécessaire pour effectuer un calcul de champ de force proprement dit. Pour cela, nous avons fait appel aux calculs de mécanique moléculaire. Par une utilisation judicieuse de ceux-ci , nous avons pu connaître les conformations les plus stables de ces molécules sans aucune ambiguïté, et aussi déterminer les différentes possibilités d'existence d'autres conformères moins stables. Ces calculs consistaient à étudier les variations d'énergie stérique, avant et après optimisation, en fonction des positions des groupements à l'origine de ces conformations.

Enfin, nous avons déterminé, quand c'est possible, par spectroscopie infra-rouge et Raman, les différences d'enthalpie entre conformères stables et moins stables. Nous avons été amenés, dans ce but, à étudier l'effet de la température sur les spectres. Cette étude nous a permis de localiser les bandes caractéristiques des conformères moins stables sans ambiguïté. L'estimation expérimentale des différences d'enthalpie a été possible pour trois composés. Dans le cas du 2,2-diméthyle hexane, nous avons pu établir la valeur ΔH par les deux méthodes spectroscopiques. Par contre, seule la diffusion Raman l'a permis dans le cas du 2,2,3-triméthyle pentane et du 2,5-diméthyle hexane.

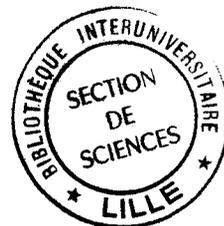
La confrontation de ces valeurs avec celles obtenues par les calculs de mécanique moléculaire montre parfois quelques différences que nous avons associées à l'effet du milieu. Ces dernières valeurs, plus proches de ΔH en phase gazeuse et à faible pression, ont été cependant un bon moyen d'estimation de l'ordre de grandeur de ΔH , en phase liquide, pour le 2,2- et le 2,5-diméthyle hexane, d'où l'importance des estimations par calcul, plus particulièrement quand ΔH est difficile à déterminer expérimentalement.

Comme nous l'avons signalé auparavant, nous nous sommes contentés de l'analyse des modes normaux des conformères les plus stables, compte tenu de l'abondance des conformères secondaires et de l'énormité de la tâche que nécessite cette analyse qui représente une suite logique du travail que nous avons entrepris.

En outre, l'étude de l'évolution des intensités des bandes infra-rouge et Raman en fonction de la pression est aussi un bon moyen pour enrichir l'analyse conformationnelle des alcanes ramifiés. Une telle étude s'avère donc intéressante à réaliser ultérieurement. Dans ce cas, c'est la proportion du conformère qui a le volume le plus grand qui diminue quand la pression augmente.

Enfin, la compréhension de l'effet des interactions intermoléculaires - et leur variation en fonction de la température et de la pression - sur les structures des alcanes ramifiés constitue également une bonne perspective.

RESUME



L'objectif de ce travail est de réaliser une attribution complète des bandes observées sur les spectres infra-rouge et Raman d'une série de six octanes ramifiés: le 2,2,3 triméthyle pentane, le 2,2,4-triméthyle pentane, le 2,3,3-triméthyle pentane, le 2,3,4-triméthyle pentane, le 2,2-diméthyle hexane et le 2,5-diméthyle hexane.

Seule une analyse des modes normaux permet une telle attribution. A l'issue de cette analyse, nous avons établi un champ de force de symétrie locale commun à toute la série, et facilement transférable à d'autres alcanes ramifiés ne présentant pas de gênes stériques importantes.

Or, l'analyse vibrationnelle de ces octanes nécessite une connaissance préalable de leurs structures. Celles-ci ne peuvent être facilement déterminées comme c'est le cas pour les alcanes normaux, et cela en raison de l'empêchement stérique dû aux groupements encombrants dont elles sont porteuses. Aussi fallait-il trouver une issue dans une des méthodes de calcul.

Par une utilisation judicieuse des calculs de mécanique moléculaire, nous avons pu connaître sans aucune ambiguïté les conformations les plus stables, déterminer les différentes possibilités d'existence d'autres conformations moins stables, ainsi que les écarts énergétiques entre les deux types de conformations.

Enfin, nous avons déterminé, quand c'est possible, par spectroscopie infra-rouge et Raman, les différences d'enthalpie entre conformères stables et moins stables. Nous avons été amenés, dans ce but, à étudier l'effet de la température sur les spectres. Cette étude nous a permis de localiser les bandes caractéristiques des conformères moins stables. L'estimation expérimentale des différences d'enthalpie a été possible pour trois composés. Dans le cas du 2,2-diméthyle hexane, nous avons pu établir la valeur ΔH par les deux méthodes

spectroscopiques. Par contre, seule la diffusion Raman l'a permis dans le cas du 2,2,3-triméthyle pentane et du 2,5-diméthyle hexane.

La confrontation de ces valeurs avec celles obtenues par les calculs de mécanique moléculaire montre parfois quelques différences que nous avons attribuées à l'effet du milieu. Ces dernières valeurs, plus proches de ΔH en phase gazeuse et à faible pression, ont été cependant un bon moyen d'estimation de l'ordre de grandeur de ΔH , en phase liquide, pour le 2,2- et le 2,5-diméthyle hexane, d'où l'importance des estimations par calcul, plus particulièrement quand ΔH est difficile à déterminer expérimentalement.