

# ETUDE STRUCTURALE CRISTALLINE EXPERIMENTALE A PARTIR DE LA DIFFRACTION X ET THEORIQUE (DFT) DE L'IODODURENE (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>I)

A. N. HAMDOUNI<sup>1</sup>, B. A. BOUDJADA<sup>1</sup>, AND C. J. MEINNEL<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Cristallographie, Université Mentouri, Constantine, Algérie

<sup>2</sup>LCSIM, UMR 6511 CNRS- Université de Rennes 1, France

Reçu le 10/01/2013 – Accepté le 24/02/2015

## Résumé

Dans cette étude nous présentons d'une part la structure cristalline du 1-iodo-2,3,5,6-tétraméthylbenzène (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>I) aussi connu comme iododurène à partir de la diffraction des rayons X à température ambiante et d'autre part la conformation moléculaire de ce même composé à partir des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce composé cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> et Z=4. L'empilement moléculaire se fait suivant le plus court axe cristallographique a. Les résultats de calcul de la mécanique quantique en utilisant la chaîne de programme Gaussian03 (DFT) avec deux fonctionnelles B3LYP et MPW1PW91 et le jeu de base DGDZVP ont conduit à deux conformations différences de symétrie C<sub>2v</sub> et C<sub>s</sub> avec des énergies de formation minimales voisines. En prenant en compte les résultats de calcul de la fonctionnelle MPW1PW91/DGDZVP comparés à l'expérience on trouve que les écarts sont compris entre  $\pm 0.103^\circ$  pour les angles de liaison et  $\pm 0.001 \text{ \AA}$  pour les longueurs de liaison. Le programme permet également d'obtenir en plus du calcul d'optimisation de prédire les modes normaux de vibrations internes de l'iododurène. Ainsi, l'attribution des modes donne un très bon accord entre les fréquences calculées et observées.

**Mots clés :** Diffraction, DFT, Modes de vibrations, Structure Cristalline.

## Abstract

In this study, we present on the one hand the crystalline structure of 1-iodo-2,3,5,6-tetramethylbenzene also known as iododurene (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>I) from the x-rays' diffraction at ambient temperature and on the other hand the molecular conformation of this compound from the calculations of density functional theory (DFT). This compound crystallizes in the orthorhombic system, space group P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> and Z = 4. The molecular packing is done along the shortest crystallographic a axis. The calculation's results of the quantum mechanics using the Gaussian03 program chain (DFT) with two functional B3LYP and MPW1PW91 and the basic set DGDZVP led to two different conformations of symmetry C<sub>2v</sub> and C<sub>s</sub> with neighbouring minimum formation energies. By taking into account the calculation's results of the functional MPW1PW91 / DGDZVP compared to the experience we find that the differences are between  $\pm 0.103^\circ$  for bond angles and  $\pm 0.001 \text{ \AA}$  for bond lengths. The program also allows obtaining besides the optimization's calculation to predict the normal modes of internal vibrations of iododurene. Thus, the assignment of the modes give a very good agreement between the calculated and the observed frequencies.

**Keywords:** Diffraction, DFT, Vibration modes, Crystal Structure.

## ملخص

في هذه الدراسة، اهتمنا من جهة بمعرفة البنية البلورية لـ 1-ايودو-2,3,5,6-تيترامثيل بنزان (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>I) المعروف أيضا باسم ايودوديران من خلال انعراج الأشعة السينية عند درجة الحرارة الغرفة ومن جهة أخرى، قمنا بحسابات اعتمادا على نظرية وظيفية الكثافة (DFT) وذلك لإيجاد الامتثال الجزيئي لنفس المركب. وقد بينت التجربة أن هذا المركب يتبلور في مجموعة الفضاء P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> للنظام المعيني متعامد المحاور بأربع جزيئات في خلية الوحدة. و تتم التعبئة الجزيئية وفقا لأقصر محور بلوري a. باستخدام البرنامج Gaussian03 (DFT) واعتمادا على وظائف الكثافة (B3LYP) و (91PW1MPW) و القاعدة DGDZVP، أعطت حسابات ميكانيك الكم إمتتالات مختلفة تملك تناظر C<sub>2v</sub> و C<sub>s</sub> و لها طاقات تكوين دنيا متقاربة. عند الأخذ بعين الاعتبار النتائج المحصل عليها باستخدام وظيفية الكثافة PW1PW91/DGDZVP ومقارنتها بالنتائج التجريبية نجد فارق يتراوح ما بين  $\pm 0.103^\circ$  بالنسبة لزوايا الربط وما بين  $\pm 0.001 \text{ \AA}$  بالنسبة لأطوال الربط. بالإضافة الى حساب التحسين فان البرنامج يسمح بمعرفة الأنماط العادية للاهتزازات الداخلية الخاصة بليودوديران. و يعطي الإسناد الخاص بهذه الأنماط توافقا كبيرا بين الترددات المحسوبة و الملاحظة.

**الكلمات المفتاحية:** الانعراج، DFT، أنماط الاهتزازات، البنية البلورية.

## I. INTRODUCTION

Les études structurales cristallines des produits benzéniques  $C_{10}H_{13}X$  substitués par des méthyles et des halogènes ( $X=Cl, Br, I...$ ) appelés 1-halogéno-2,3,5,6-tétraméthylbenzène ou halogénodurène ont fait l'objet de plusieurs études cristallographiques par notre groupe du laboratoire de cristallographie de l'université des Frères Mentouri (Constantine) en collaboration avec l'équipe dirigée par le professeur J. Meinnel de l'université de Rennes 1 (France).

Parmi ces produits halogéno-méthyle-benzène, nous présentons une étude de la structure cristalline de 1-iodo-2,3,5,6-tétraméthylbenzène ( $C_{10}H_{13}I$ ) aussi connu comme iododurène (ID) établie par la diffraction des rayons X à 293 (k) pour des molécules empilées dans un cristal. Nous aurons alors l'information au sujet des interactions entre le rotor méthyle, le squelette auquel il est lié et l'influence du champ cristallin sur la configuration du méthyle. La structure de cette molécule observée par les rayons X à la température ambiante sera comparée à la conformation moléculaire trouvée par les calculs de la DFT.

En parallèle à ce travail d'optimisation géométrique (DFT) et cristallographique (expérimental) de l'iododurène, nous avons mené une étude spectroscopique IR et Raman que nous avons comparé aux résultats expérimentaux. Il est connu que les techniques de la DFT utilisant les fonctionnelles d'échange corrélation et les jeux de base disponibles conduisent à des prédictions de la conformation moléculaire à partir de l'optimisation de la géométrie des longueurs et angles de liaison avec des précisions acceptables comparées aux résultats expérimentaux.

## II. ETUDE EXPERIMENTALE

### A. La structure cristalline de l'iododurène (ID)

Les mesures de diffraction des rayons X sur un monocristal de type  $C_{10}H_{13}I$  ont été réalisées sur un diffractomètre à quatre cercles de type X Calibur. La structure cristalline de ce composé a été résolue à partir des méthodes directes grâce au programme WINGX [1], SIR92 [2], puis les affinements des facteurs de structure ont été menés par affinements des moindres carrés avec le programme CRYSTALS [3].

Notre groupe (2015) [4] a montré à partir de la diffraction des rayons X à 293(k) que la structure de l'iododurène cristallise dans le système orthorhombique ( $P2_12_12_1$ ) avec quatre molécules par maille et les paramètres :

$$a = 5.5099(3) \text{ \AA} \quad b = 11.8839(5) \text{ \AA} \quad c = 15.1704(6) \text{ \AA}$$



Figure. 1. Conformation moléculaire de l'ID à 293 K avec des ellipsoïdes de déplacements atomiques représentés à 50% de probabilité donnant les longueurs et les angles de liaison intramoléculaires.

L'expérience montre que la conformation est principalement caractérisée par une distorsion significative des angles endocycliques du cycle benzénique :  $125.0(3)^\circ$  en face de l'atome d'iode contre  $117.4(4)^\circ$  en moyenne pour les angles en face des groupes méthyles. Les angles exocycliques sont :  $117.5(3)^\circ$  et  $117.6(3)^\circ$  pour  $C_{ar}-C_{ar}-I$  et  $117.0^\circ$  et  $118.0^\circ$  pour  $C_{ar}-C_{ar}-H_{41}$  et on trouve que  $C_6-C_5-C_9 = C_5-C_6-C_{10} = 121.2(4)^\circ$ ,  $C_3-C_2-C_7 = C_2-C_3-C_8 = 121.3(4)^\circ$  et  $C_1-C_6-C_{10} = C_1-C_2-C_7 = 121.5(4)^\circ$ .

La longueur de la liaison carbone-iodo a été trouvée égale à  $2.139(3) \text{ \AA}$ , la moyenne des distances carbone-carbone du noyau benzénique est de  $1.400(6) \text{ \AA}$ , et la moyenne des distances carbone (méthyle)-carbone (benzène) est de  $1.498(7) \text{ \AA}$ . Toutes ces valeurs correspondent aux valeurs habituellement trouvées dans la littérature "Figure.1" "Tableau I".

TABLEAU. I: PARAMETRES GEOMETRIQUES ( $^\circ, \text{\AA}$ ) DE L'IODODURENE OBTENUS PAR LA DRX A 293K

Angles	Valeurs( $^\circ$ )	Angles	Valeurs( $^\circ$ )
$I_1-C_1-C_6$	117.5 (3)	$C_3-C_4-H_{41}$	118.0
$C_2-C_1-C_6$	125.0 (3)	$C_5-C_4-H_{41}$	117.0
$C_1-C_2-C_3$	117.2 (4)	$C_2-C_7-H_{71}$	109.0
$C_2-C_3-C_4$	117.6 (4)	$C_2-C_7-H_{72}$	109.0
$C_3-C_4-C_5$	125.4 (4)	$C_2-C_7-H_{73}$	110.0
$C_4-C_5-C_6$	117.6 (4)	$C_3-C_8-H_{81}$	111.0
$C_1-C_6-C_5$	117.3 (3)	$C_3-C_8-H_{82}$	109.0
$C_1-C_2-C_7$	121.5 (4)	$C_3-C_8-H_{83}$	110.0
$C_3-C_2-C_7$	121.3 (4)	$C_5-C_9-H_{91}$	109.0
$C_2-C_3-C_8$	121.3 (4)	$C_5-C_9-H_{92}$	109.0
$C_4-C_3-C_8$	121.1 (4)	$C_5-C_9-H_{93}$	110.0
$C_4-C_5-C_9$	121.2 (4)	$C_6-C_{10}-H_{101}$	111.0
$C_6-C_5-C_9$	121.2 (4)	$C_6-C_{10}-H_{102}$	109.0
$C_1-C_6-C_{10}$	121.5(4)	$C_6-C_{10}-H_{103}$	110.0
Longueurs	Valeurs( $\text{\AA}$ )	Longueurs	Valeurs( $\text{\AA}$ )
$C_1-C_2$	1.397 (6)	$C_7-H_{72}$	0.950
$C_1-C_6$	1.401 (5)	$C_7-H_{73}$	0.960
$C_2-C_3$	1.416 (6)	$C_8-H_{81}$	0.960
$C_3-C_4$	1.386 (7)	$C_8-H_{82}$	0.950
$C_4-C_5$	1.392 (7)	$C_8-H_{83}$	0.970
$C_5-C_6$	1.410 (6)	$C_9-H_{91}$	0.960
$C_2-C_7$	1.517 (8)	$C_9-H_{92}$	0.950
$C_3-C_8$	1.488 (7)	$C_9-H_{93}$	0.960
$C_5-C_9$	1.487 (7)	$C_{10}-H_{101}$	0.970
$C_6-C_{10}$	1.500 (7)	$C_{10}-H_{102}$	0.950
$C_4-H_{41}$	0.940	$C_{10}-H_{103}$	0.960

Nous avons calculé par affinement des moindres carrés le meilleur plan moyen passant à travers tous les atomes, les atomes d'hydrogène non compris, avec le sous-programme MOLAX de CRYSTALS [3]. L'angle entre la normale à ce plan moléculaire est de 50.14° par rapport à l'axe *a*, 44.82° par rapport à l'axe *b* et 74.47° par rapport à l'axe *c*. Il apparaît que l'atome de l'iode I est significativement hors du plan 0,100 (5) Å comparé aux dix atomes de C [écart maximal = 0,018(6) Å]. L'empilement des molécules se fait parallèlement entre elles suivant le plus court axe cristallographique *a* donc suivant la direction [100] "Figure.2".

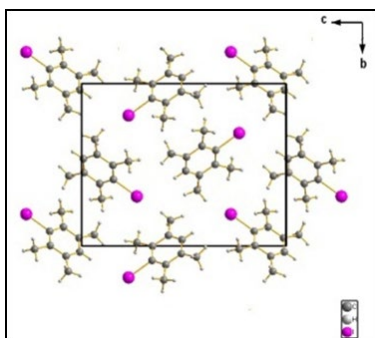


Figure. 2. Empilement de la structure moléculaire de l'ID selon la direction [100] à 239(k).

### B. Spectroscopie expérimentale infrarouge et Raman de l'iododurène (ID)

Dans cette partie du travail, il sera présenté essentiellement les résultats expérimentaux relatifs à la spectroscopie IR et Raman de l'iododurène.

Le spectre d'absorption infrarouge sur des échantillons de l'iododurène a été enregistré sur un spectromètre IR à transformée de Fourier de type Jasco (FT/IR-6300) au laboratoire de cristallographie à l'université des Frères Mentouri Constantine (LCUFMC) dans la région 600-3500 cm<sup>-1</sup>. Chaque bande est caractérisée par sa valeur de *v* au maximum d'absorption.

Le spectre Raman de ce composé a été obtenu au (LCUFMC) avec un spectromètre de type Bruker Senterra à température ambiante. Les spectres obtenus sont reproduits en partie dans les "figures 3.a et 3.b". Les données brutes collectées à partir des spectromètres sont analysées et traitées par le programme ORIGIN [5].

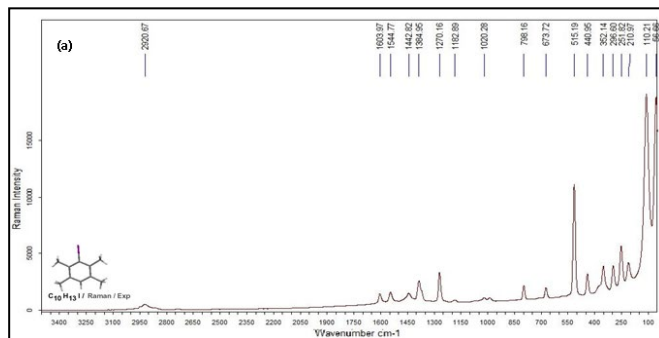
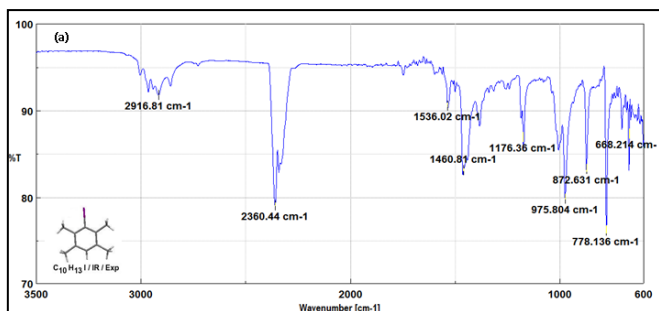


Figure. 3. Illustration des spectres expérimentaux de l'ID: "(a) "spectre IR, " (b) "spectre Raman.

Chaque type de mouvement est caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie. C'est donc dans le but d'identifier les différents mouvements atomiques et moléculaires que nous avons réalisé des mesures d'absorption infrarouge et de diffusion Raman sur des monocristaux de l'iododurène.

### III. ETUDE THEORIQUE

Composé	Iododurène (C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> I)				
Type de calcul	Optimisation				
Méthode	B3LYP				
Jeu de Base	DGDZVP				
Figure	I	II	III	IV	V
E[ a.u]	-7308.79828	-7308.79762	-7308.79677	-7308.79528	-7308.79526
Symétrie	C <sub>2v</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>2v</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>
Figure	VI	VII	VIII	IX	X
E[ a.u]	-7308.79460	-7308.79441	-7308.79218	-7308.79217	-7308.79191
Symétrie	C <sub>s</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>2v</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>2v</sub>

Nous avons fait une série de calculs en méthode DFT pour déterminer les conformations moléculaires probables adoptées par la molécule isolée de 1-iodo-2, 3, 5, 6-tétraméthylbenzène (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>I). L'ensemble des calculs a été réalisé à l'aide du programme Gaussian03 [6] (DFT) avec deux fonctionnelles d'échange corrélation B3LYP [7] et MPW1PW91 [8] et le jeu de base DGDZVP, qui peuvent conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs de liaisons. Le programme permet également d'obtenir en plus du calcul d'optimisation de prédire les modes normaux de vibrations internes de ce composé.

Les résultats de calcul ont conduit à des conformations de symétrie C<sub>2v</sub> et symétrie C<sub>s</sub> avec des énergies de formation minimales voisines "figure.4".

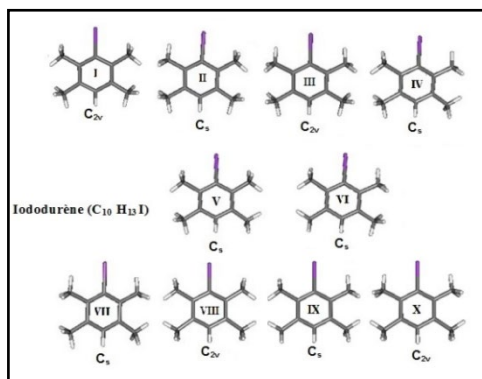


Figure.4: Les différents conformations moléculaires possibles de  $C_{10}H_9I$  obtenues à partir de la DFT (B3LYP/ DGDZVP; MPW1PW91/DGDZVP).

Les calculs ont confirmé que la conformation moléculaire de symétrie  $C_{2v}$  obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91/ DGDZVP est la forme la plus stable de cette molécule avec une énergie de conformation égale - 7309.12565669 a.u alors que calculée à partir de la fonctionnelle B3LYP/ DGDZVP elle a une énergie minimale de -7308.79828073 a.u "Tableau. II et III".

TABLEAU. II: Energies minimales de formation obtenues à partir des calculs de la DFT (MPW1PW91/DGDZVP) correspondant aux différentes géométries moléculaires de l'iodobenzène.

Composé	Iodobenzène ( $C_{10}H_9I$ )				
Type de calcul	Optimisation				
Méthode	MPW1PW91				
Jeu de Base	DGDZVP				
Figure	I	II	III	IV	V
E[ a.u]	-7309.12567	-7309.12488	-7309.12387	-7309.12263	-7309.12259
Symétrie	$C_{2v}$	$C_s$	$C_{2v}$	$C_s$	$C_s$
Figure	VI	VII	VIII	IX	X
E[ a.u]	-7309.12182	-7309.12161	-7309.11947	-7309.11944	-7309.11918
Symétrie	$C_s$	$C_s$	$C_{2v}$	$C_s$	$C_{2v}$

TABLEAU. III: Energies minimales de formation obtenues à partir des calculs de la DFT (B3LYP/DGDZVP) correspondant aux différentes géométries moléculaires de l'iodobenzène.

## A. Description de la conformation moléculaire de l'ID calculée avec la DFT

Dans les calculs de la conformation de symétrie  $C_{2v}$ , donné par les deux fonctionnelles B3LYP/DGDZVP et MPW1PW91/DGDZVP, nous avons observé que le périmètre du cycle aromatique obtenu à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 est 8.402 Å et est légèrement plus petit que celui trouvé par la B3LYP 8.436 Å "Figure.5".

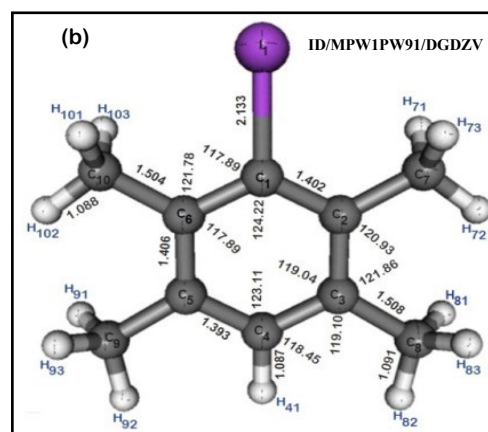
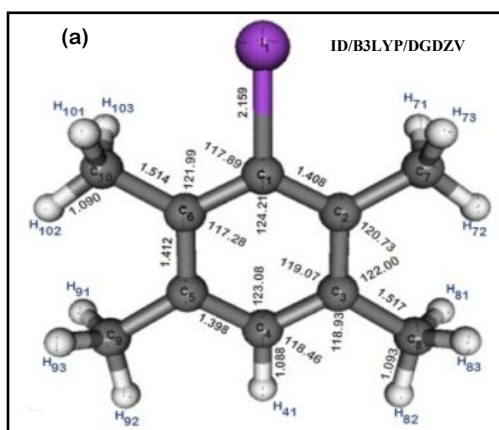


Figure.5: Conformation moléculaire de l'ID (symétrie  $C_{2v}$ ) obtenue à partir de calcul de la DFT : " (a) " B3LYP/ DGDZVP; " (b) " MPW1PW91/ DGDZVP.

Les valeurs moyennes des longueurs de liaison  $C_{ar}-C_{ar}$  et  $C_{ar}-C_m$  sont respectivement de 1.406 Å et 1.516 Å pour la conformation obtenue par la B3LYP. Ces mêmes valeurs sont légèrement supérieures à celles trouvées pour la conformation obtenue par la MPW1PW91 (1.400 Å et 1.506 Å) "Figure.5", la longueur de liaison  $C_1-I_1 = 2.133$  Å obtenue par la MPW1PW91 est légèrement plus courte que celle trouvée par la B3LYP ( $C_1-I_1 = 2.159$  Å. Ces valeurs sont très proches des celles prévues dans la littérature. Dans le groupe méthyle, il est trouvé une petite différence entre les longueurs de liaison C-H éclipsées et déclinées obtenues à partir de chacune des deux fonctionnelles:  $C_8-H_{82} = C_9-H_{92} = 1.093$  Å et  $C_2-H_{72} = C_{10}-H_{102} = 1.090$  Å dans la B3LYP et sont égales à 1.091 et 1.088 Å respectivement dans la MPW1PW91.

Aussi les résultats de calcul obtenus à partir des deux fonctionnelles prouvent que le plus grand angle endocyclique en face du carbone lié à l'atome d'iode est  $124.21^\circ$  dans la B3LYP et  $124.22^\circ$  dans la PW1PW91. Un accroissement des angles adjacents  $C_2-C_3-C_8 = C_5-C_6-C_{10}$  de  $120.73^\circ$  à  $120.93^\circ$  compensé par la diminution des angles  $C_2-C_3-C_8 = C_6-C_5-C_9$  de  $122.00^\circ$  à  $121.86^\circ$  "Figure.5".

## B. Comparaison de conformations moléculaires obtenues par la DFT de l'ID avec les résultats expérimentaux

Les géométries optimisées de  $C_{10}H_9I$  sont comparées à celle de la structure caractérisée expérimentalement par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les paramètres géométriques trouvés par les calculs de la DFT et les résultats de la diffraction des rayons X sont rassemblés dans les "TABLEAUX. IV et V".

TABLEAU. IV: Longueurs de liaison (en Å) calculées par la DFT (B3LYP et MPW1PW91) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 293 (k) pour la molécule de l'iodobenzène.



C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> I (C <sub>2v</sub> )			
Distances (Å)	EXP.	B3LYP	MPW1PW91
I <sub>1</sub> - C <sub>1</sub>	2.139 (3)	2.159	2.133
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	1.397 (6)	1.408	1.402
C <sub>1</sub> - C <sub>6</sub>	1.401 (5)	1.408	1.402
C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub>	1.416 (6)	1.412	1.406
C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	1.386 (7)	1.398	1.393
C <sub>4</sub> - C <sub>5</sub>	1.392 (7)	1.398	1.393
C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	1.410 (6)	1.412	1.406
C <sub>2</sub> - C <sub>7</sub>	1.517 (8)	1.514	1.504
C <sub>3</sub> - C <sub>8</sub>	1.488 (7)	1.517	1.508
C <sub>5</sub> - C <sub>9</sub>	1.487 (7)	1.517	1.508
C <sub>6</sub> - C <sub>10</sub>	1.500 (7)	1.514	1.504

TABLEAU. V: Les angles de liaison en (°) calculées par la DFT (B3LYP et MPW1PW91) et celles obtenues par la diffraction des rayons X à 293 (k) pour la molécule de l'iododurène.

C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> I (C <sub>2v</sub> )			
Angles (°)	EXP.	B3LYP	MPW1PW91
Angles endocycliques			
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	125 (3)	124,21	124,22
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	117,2 (4)	117,28	117,30
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	117,6 (4)	119,07	119,04
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	117,6 (4)	119,07	119,04
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	117,3 (3)	117,28	117,30
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	125,4 (4)	123,08	123,11
Angles exocycliques			
C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -I <sub>1</sub>	117,6 (3)	117,89	117,89
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -I <sub>1</sub>	117,5 (3)	117,89	117,89
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	121,5 (4)	121,99	121,78
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	121,3 (4)	120,73	120,93
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub>	121,3 (4)	122,00	121,86
C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub>	121,1 (4)	118,93	119,10
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	121,2 (4)	118,93	119,10
C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	121,2 (4)	122,00	121,86
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	121,2 (4)	120,73	120,93
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	121,5	121,99	121,78

Les résultats obtenus montrent que les longueurs et les angles de liaisons calculées avec la fonctionnelle B3LYP/ DGDZVP sont plus longs par rapport à celles obtenues par la fonctionnelle MPW1PW91/ DGDZVP comparés à ce qui est trouvé à partir de la cristallographie "TABLEAU. IV".

Les plus courtes longueurs de liaison C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub> du cycle aromatique sont adjacentes à la liaison C<sub>ar</sub>-H<sub>41</sub> et correspondent à C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>= C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> = 1.398 Å pour la B3LYP et 1.393 Å pour la MPW1PW91 mais elles sont légèrement plus longues à celles trouvées expérimentalement 1.386 (7) Å et 1.392 (7) Å "TABLEAU. IV". Concernant les angles de liaison, on trouve que les angles de liaison calculés avec les deux fonctionnelles sont légèrement plus grands à ceux trouvés expérimentalement "TABLEAU.V".

Donc les paramètres géométriques montrent seulement de petites fluctuations, bien que nous observions une variation plus importante pour les angles de liaison que pour les longueurs de liaison. Les légers écarts qui existent entre les valeurs expérimentales moyennes et celles obtenues à partir de la mécanique quantique peuvent être attribués aux interactions intermoléculaires.

Parmi les conformations prédites par les calculs de la mécanique quantique, la conformation de l'iododurène proche de la symétrie C<sub>2v</sub>, obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base DGDZVP correspond à l'énergie de

formation la plus faible et donc donne la conformation la plus stable "TABLEAU. II". En conséquence, le calcul des modes normaux sera entrepris à partir de cette fonctionnelle "Figure.5.b".

### C. Modes internes de vibration de l'ID calculés à partir de la DFT

La méthode de DFT permet de calculer les fréquences de vibration, les intensités IR, les activités Raman et donc de les comparer avec les résultats expérimentaux. Les calculs ont été faits en utilisant la chaîne de programme GAUSSIAN03 et la fonctionnelle MPW1PW91 et le jeu de base DGDZVP. Chaque type de mouvement est caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie. Les spectres obtenus sont reproduits en partie dans les "figures 6 et 7".

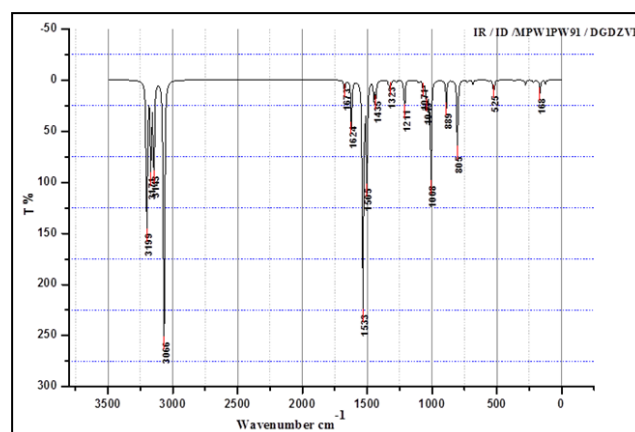


Figure.6: Illustration du spectre IR calculé par la DFT (MPW1PW91/DGDZVP).

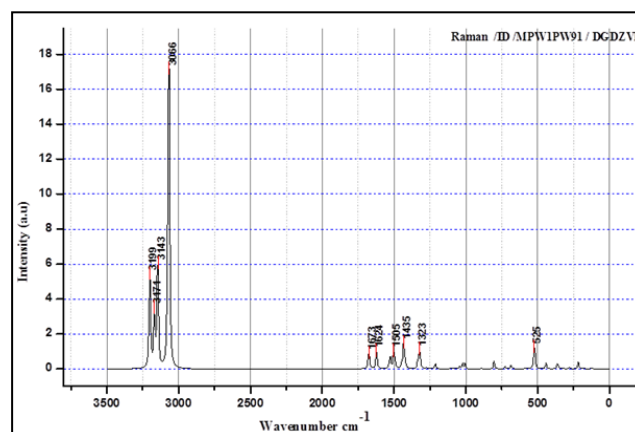


Figure.7: Illustration du spectre Raman calculé par la DFT (MPW1PW91/DGDZVP).

La molécule de l'ID est constituée de 24 atomes, c'est-à-dire 66 modes propres de vibration. Parmi les 66 modes de vibration, 41 modes sont dans le plan et les 25 autres sont hors du plan. Les modes de vibration dans le plan sont spécifiés par des symétries A<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>, c'est-à-dire les mouvements tangentiels et d'étirement *mouvements contenus dans le plan moyen de la molécule* et les modes de vibration hors du plan par A<sub>2</sub> et B<sub>1</sub>:  $\Gamma_{3N-6} = 21A_1 + 20B_2 + 11A_2 + 14B_1$ .

Les données spectroscopiques ont montré que dans la région 73 à 166  $\text{cm}^{-1}$  on trouve à la fois des excitations d'origine torsionnelle des groupes méthyles, des modes de réseau et quelques modes internes de vibration moléculaire. Ces excitations d'origines diverses ne facilitent pas leurs attributions ainsi que leur couplage, en particulier entre les rotateurs méthyles et les vibrations moléculaires ou cristallines.

Dans la région 259 - 1676  $\text{cm}^{-1}$ , plusieurs modes des vibrations sont trouvés par le calcul de la DFT et observés en IR et Raman et correspondent à la fois au balancement (wagging) du  $\text{CH}_3$ , respiration (breathing) du noyau benzénique, d'élongation (stretching)  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{I}$ , bending  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$  ainsi qu'un mouvement de parapluie des groupements méthyles et déformation du cycle aromatique.

Selon la littérature relative aux composés hexaméthylhalogéno-benzène il est rapporté que le mouvement d'élongation *stretching vibrations* de la liaison C-H du groupement  $\text{CH}_3$  et le mouvement de parapluie (umbrella) se fait autour de 2900  $\text{cm}^{-1}$ , dans notre cas, le mouvement d'élongation anti-symétrique est localisé dans la gamme des fréquences 3145-3198  $\text{cm}^{-1}$  et le mouvement symétrique de parapluie est localisé dans la gamme des fréquences 3065-3074  $\text{cm}^{-1}$ . Ce mouvement est observé entre 3000  $\text{cm}^{-1}$  en Raman et entre 2400 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  en IR. Les fréquences calculées par la DFT sont globalement intenses et supérieures à celles observées expérimentalement. Pour pouvoir observer toutes les fréquences obtenues à partir de la DFT, des expériences à basse température sont nécessaires en spectroscopie IR, Raman et la diffusion inélastiques des neutrons.

Les 66 modes de vibrations (dans le plan et hors du plan) de l'iodurène sont illustrés dans les "figures 8 et 9".

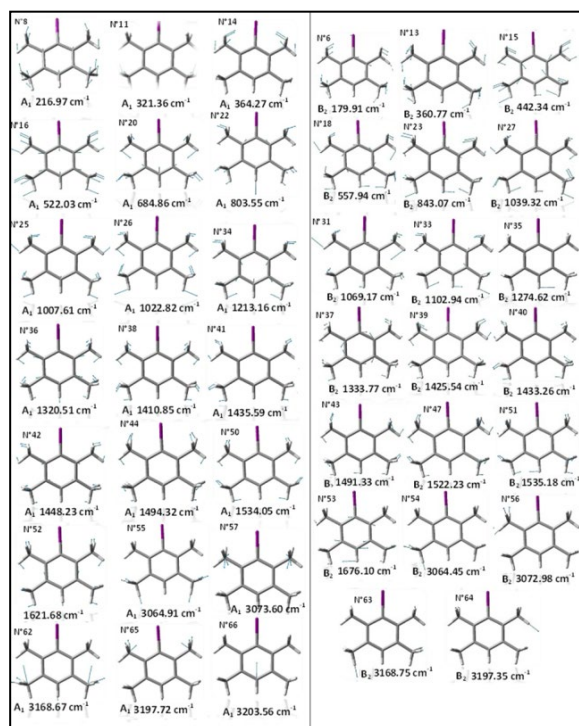


Figure.8: Illustration de 41 mouvements de vibrations dans le plan de la molécule de l'iodurène obtenus par la MPW1PW91/DGDZVP. Les modes de vibration dans le plan sont spécifiés par les symétries  $A_1$  et  $B_2$ .

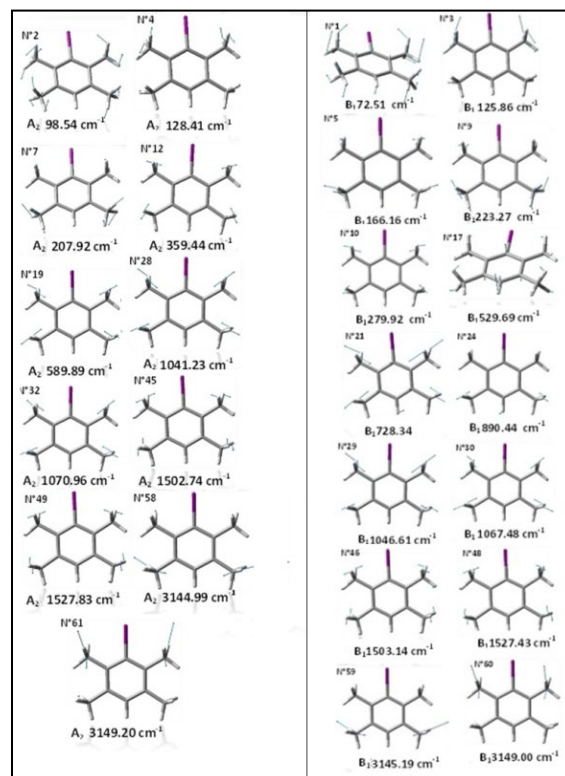


Figure.9: Illustration de 25 mouvements hors du plan de la molécule de l'ID obtenus par la MPW1PW91/DGDZVP. Les modes de vibration hors du plan sont spécifiés par les symétries  $B_1$  et  $A_2$ .

#### IV. CONCLUSION

Le présent travail rentre dans le cadre d'une étude systématique du comportement du groupement méthyle ( $\text{CH}_3$ ) dans des produits benzéniques  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{X}_1$  substitués par des méthyles et des halogènes ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I} \dots$ ) et qui présentent une grande symétrie.

La structure cristalline de 1-iodo -2, 3, 5, 6-tétraméthylbenzène aussi connu comme iodurène (ID) a été déterminée à 293K par la diffraction des rayons X. Elle est orthorhombique ( $\text{P}2_12_12_1$ ,  $Z=4$ ). L'empilement moléculaire se fait suivant le plus court axe cristallographique  $a$ .

La structure plane des molécules constituant l'unité asymétrique de l'iodurène a été confirmée par la diffraction des rayons X comparée avec celles des produits iso types (produits benzéniques substitués par des halogènes et des méthyles) déjà trouvées dans la littérature.

Parallèlement, nous avons utilisé les possibilités du programme Gaussian03 et de calcul basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour déterminer les conformations probables adoptées par la molécule isolée de l'iodurène.

Les calculs à partir de deux fonctionnelles différentes la B3LYPet la MPW1PW91et le jeu de base DGDZVP proposent deux conformations moléculaires possibles  $\text{C}_{2h}$  et  $\text{C}_s$  d'égale stabilité.

Toutes les géométries optimisées à partir de la chimie quantiques sont planes. Néanmoins, la stabilité de la conformation de l'ID obtenue à partir de la fonctionnelle MPW1PW91/DGDZVP correspond à la plus basse énergie de formation.

Expérimentalement la structure de l'ID est beaucoup plus proche de la conformation de symétrie  $\text{C}_{2v}$  obtenues à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base DGDZVP. En

conséquence, les calculs des modes de vibration interne ont été entrepris à partir de cette fonctionnelle.

Les résultats de calcul de la DFT ont permis l'attribution des 66 modes internes de la molécule l'iododurène. Ils ont montré que la théorie de la fonctionnelle de la densité permet de faire une bonne suggestion sur le domaine de fréquences avec des intensités raisonnables IR et Raman.

L'attribution des modes donne un bon accord entre les fréquences calculées et observées à la fois pour les modes de vibration dans le plan et les modes de vibration hors du plan de la molécule de l'iododurène.

## REFERENCES

- [1] L.J. Furrugia, *J. App. Cryst.* 32, 837, 1999.
- [2] G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D.Siliqi, M.C. Burla, G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* 38, 381-388, 2005.
- [3] D. J. Watkin, C.K. Prout, J.R. Carruthers, P. W. Betteridge, *J. Appl. Cryst.* 36, 1487, 2003.
- [4] N.Hamdouni, "Spectroscopy, theoretical conformation and crystal structure of some compounds of halogenodurene", S.D. thesis, Dpt. Physical. Frères Mentouri, Univ., Constantine, Algeria, 2015.
- [5] Origin, Microsoft Software, INS One Rounthouse Palse Nothempton 1110160 USA.
- [6] Gaussian 03 (Revision A.5), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [7] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648, 1993.
- [8] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785, 1998.