

CENTRE UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire

Présenté par

Nadjia LATELLI

Pour obtenir le titre de

MAGISTER EN CHIMIE

1^{er} ~~SP~~ CH 704
Option : SPECTROCHIMIE

Thème



06/443

Étude théorique et expérimentale des propriétés structurales des molécules organiques biologiquement actives par spectroscopie FT-IR

Sous la direction de :

Dr. Houcine SAADI

Devant le jury composé de :

D. BELKACEMI
H. SAADI
A. FERHATI
K. LAAMARA

Maître de conférence, C.U.oum El Bouaghi
Maître de conférence, Université de M'sila
Maître de conférence, Université de Batna
Maître de conférence, C.U.oum El Bouaghi

Président
Rapporteur
Examinateur
Examinateur

Soutenu le 20/ Mai /2003

06/A
20

A mes parents

A mes frères et sœurs

A mes amies

Il suffit de regarder une liste des gagnants récents du prix Nobel (John Pople et Walter Kohn en 1998, Rudolph Marcus en 1992, Kenichi Fukui et Roald Hoffmann en 1981) pour se rendre compte que, au seuil des années 2000, la présence de la chimie théorique s'est fait sentir plus que jamais dans le domaine de la chimie.

Au moins deux facteurs ont contribué à la position actuelle de la chimie théorique dans la chimie :

- ⌚ La croissance de la puissance de calcul des ordinateurs,*
- ⌚ Le développement des nouvelles théories et des méthodes de calculs.*

Grâce à ces développements les chimistes théoriciens sont aujourd'hui capables d'élucider des processus de plus en plus complexes.

Notre présent travail peut être considéré comme une contribution aux démarches entreprises dans cette direction.

Liste d'abréviations courantes (anglaises) utilisées

RHF	Restricted Hartree-Fock
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
AM1	Austin Method 1
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap
CNDO/S	Complete Neglect of Differential Overlap
PM3	Parametric Method 3
GTO	Gaussian Type Orbital
STO	Slater Type Orbital
MO	Molecular Orbitals
SCF	Self Consistent Field
LCAO	linear combination of atomic orbitals
ZPE	Zero point energy
NLC	nematic liquid crystals

Sommaire

	Page
Introduction	01
Chapitre I Présentation et fondements théoriques	
I. Les calculs d'orbitales moléculaires	03
I.1. Principe des calculs	03
I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	03
I.1.2. Méthode de Hartree Fock	05
I.1.3. Approximation SCF	05
I.1.3.1. Intérêt des calculs SCF	06
I.1.4. Les bases des fonctions gaussiennes	06
I.2. Les méthodes de calculs énergétiques	08
I.2.1. Les méthodes ab initio	08
I.2.2. La Qualité des résultats ab initio	08
I.2.2.1. La géométrie	08
I.2.2.2. Les Fréquences vibrationnelles	08
I.2.3. Les méthodes semi-empiriques	09
I.2.4. La théorie d'OM ab initio et le facteur de graduation	09
I.3. Logiciels de modélisation moléculaire	10
I.3.1. Hyperchem	11
I.3.2. Gamess	11
I.3.2.1. Bases de données des coordonnées moléculaires	11
I.4. Spectrométrie IR	12
I.4.1. Introduction	12
I.4.2. Spectrométrie FT-IR	12
I.4.3. Avantage de la spectrométrie FT-IR	14
I.4.4. La manipulation de l'échantillon	14
I.4.4.1. Les liquides	14
I.4.4.2. Les solides	14
I.4.5. Dénombrement des vibrations moléculaires fondamentales	15
I.5. Les benzaldéhydes	16
I.6. Les stéroïdes	16
I.6.1. Les caractéristiques constrictives	16
I.6.2. La stéréochimie des stéroïdes	17
I.6.3. Le cholestérol	19
I.6.4. Les Cholestéryl alkanoates	20
I.6.4.1. La chaîne alkyle	20
I.6.4.2. Le groupement cholestérique	22

Chapitre II**Résultats et discussions**

II.1. Spectres IR et construction du 3,4-hydroxybenzaldehyde	23
II.1.1. Etude de la molécule 4-hydroxybenzaldehyde	23
II.1.2. Etude de l'Oxanion 4-hydroxybenzaldehyde	25
II.1.3. Etude de La molécule 3-hydroxybenzaldehyde	27
II.1.4. Etude de l'Oxanion 3-hydroxybenzaldehyde	29
II.2. Construction des molécules	30
II.2.1. La Molécule et l'oxanion de 4-hydroxybenzaldehyde	31
II.2.2. La Molécule et l'oxanion de 3-hydroxybenzaldehyde	33
II.3. Mécanismes des produits synthétisés	37
II.3.1. Le benzylidene acétone	37
II.3.2. Le dibenzylidene acétone	39
II.3.3. Etude de la Molécule du benzylidene acétone	41
II.3.4. Etude de la Molécule du dibenzylidene acétone	44
II.3.5. La Structure du benzylidene acétone	47
II.3.6. La Structure du dibenzylidene acétone	47
II.4. Les cholestéryl alkanoates	50
II.4.1. Le Cholestéryl formate	50
II.4.2. Le Cholestéryl acétate	54
II.4.3. Etude vibrationnelle des liaisons C-H des cholestéryl alkanoates	58
II.4.3.1. Spectres des modes d'élongation des liaisons C-H	58
II.4.3.2. Détermination des fréquences des différents modes	61
II.4.4. Comportement vibrationnel de la double liaison C=O des cholestéryl alkanoates	62
II.4.4.1. Influence de la longueur de la chaîne alkyle sur le déplacement du $\nu_{C=O}$	62
II.4.4.2. Influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la conformation du cholestéryl alkanoates	70

Chapitre III

Étude Expérimentale

III.1. Préparation de benzylidene acétone	73
III.2. Préparation de dibenzylidene acétone	73
III.3. Analyses des spectres	74
III.3.1. Préparation des échantillons	74
III.3.2. Enregistrement des spectres	74
III.4. Les calculs	75
III.5. Les produits analysés	75
III.6. Le solvant ZLI-1695	76
Conclusion générale	78
Bibliographie	81

Introduction

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'étude des propriétés structurales des molécules organiques est un sujet initialement expérimentale, mais le développement important des moyens informatiques et des méthodes de calculs théoriques (ab initio, semi-empirique..) permettent d'interpréter les phénomènes expérimentaux en se basant sur les variations de structure des molécules.

La spectroscopie vibrationnelles (spectrométrie IR) est parmi les méthodes physiques utilisées pour étudier les propriétés structurales et vibrationnelles des molécules organiques.

Dans les années récentes, les calculs des fréquences vibrationnelles et des intensités infrarouges en utilisant des méthodes ab initio ou semi-empiriques sont largement répandues et généralement appliqués dans les études des spectres pour un grand nombre des molécules organiques et ions, dont des études des fréquences par des méthodes ab initio a montré des erreurs de l'ordre de 10%.

Le but du présent travail est de suivre les variations qui ont lieu dans les spectres IR et les propriétés structurales d'un ensemble des molécules organiques (4-hydroxybenzaldehyde, 3- hydroxybenzaldehyde, benzylidene acétone, dibenzylidene acétone et les cholestéryl alkanoates) à partir des spectres FT-IR.

Ce manuscrit s'articule autours de trois chapitres dont le contenu est brièvement résumé ci-dessous :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes de calculs, spectroscopie FT-IR et les propriétés des molécules organiques étudiées.

Dans le deuxième chapitre nous avons calculé les fréquences vibrationnelles des molécules 4-hydroxybenzaldehyde, 3-hydroxybenzaldehyde et leurs oxanions. Les résultats théoriques (ab initio/HF6-31G) ont été comparés avec des résultats expérimentaux. L'excellent résultat nous a permet d'utiliser la même méthode pour étudié les deux composés synthétisés (benzylidene acétone et dibenzylidene acétone).

Ainsi, qu'une étude des propriétés structurales pour ces deux composés synthétisés a été faite.

Les cholestéryl alkanoates sont des macromolécules, nous avons essayé d'étudier les fréquences vibrationnelles des deux cas les plus simples des cholestéryl alkanoates ($n=1$, $n=2$) en utilisant la méthode semi-empirique AM1 et comparer les résultats obtenus avec les spectres IR réalisés. Nous avons aussi étudié l'effet de la longueur de la chaîne alkyle dans les cholestéryl alkanoates sur les propriétés vibrationnelles de la double liaison C=O.

Toutes les expériences et les spectres IR réalisées dans ce travail seront regroupés au troisième chapitre.

Enfin, nous terminant notre travail par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE

I

**PRESENTATION
ET
FONDEMENTS THEORIQUES**

I. Les calculs d'orbitales moléculaires

I.1 principe des calculs

La chimie quantique est la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique. L'équation centrale dans la mécanique quantique est l'équation de Schrödinger, qui s'écrit pour les états stationnaires.

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

Où H est l'hamiltonien qui incorpore tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (énergie cinétique et potentielle) que ceux apportés par les électrons. ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système. E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'ondes correspondantes sont les fonctions propres associées. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire donc les stabilités relatives (études de conformations), les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadrupolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telle que les charges atomiques. Toutefois compte tenu de la remarque qui suit, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable avec la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut pas être résolue exactement pour les systèmes moléculaires, on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations [1].

I.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

La première étape effectuée en appliquant l'équation de Schrödinger à un problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer [2]. Ceci est rendu possible car les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et peuvent ajuster rapidement leur distribution lorsque les noyaux, plus lourds, changent de positions. Cela revient donc à

résoudre les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixes. L'équation (1) devient :

$$H_{el} \psi_{el}(r,R) = E_{eff}(R) \psi_{el}(r,R) \quad (2)$$

Où H_{el} est l'hamiltonien électronique, $\psi_{el}(r,R)$ la fonction d'onde électronique qui dépend des coordonnées des électrons r aussi bien que des coordonnées des noyaux R et $E_{eff}(R)$ est l'énergie effective qui dépend des coordonnées des noyaux. L'hamiltonien défini ci-dessous, équation(3), est pour une molécule contenant n électrons ayant une masse m_e et N noyaux avec les indices i et α respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

$$H_{el} = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{8\pi^2 m_e}}_{\text{E cinétique des électrons}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}}}_{\text{attraction électrons-noyaux}} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{Répulsion électrons-électrons}} \quad (3)$$

C'est le dernier terme qui empêche la séparation de l'équation de Schrödinger en n équations à un électron qui seraient plus simples à résoudre.

L'équation (3) peut s'exprimer d'une façon plus simple en introduisant les unités atomiques :

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

I.1.2. Méthode Hartree-Fock (HF)

A partir de l'Hamiltonien électronique, équation (4), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode variationnelle. Dans cette méthode, la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater [3] ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock [4]. Chaque électron est décrit par une fonction d'onde monoélectronique, appelée orbitale moléculaire, traduisant la probabilité de présence de cet électron dans l'espace. L'équation de Hartree-Fock permet de calculer la fonction Ψ_i correspondant à chaque électron ; elle s'écrit :

$$F\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (5)$$

Où F est l'opérateur de Fock, ε_i une valeur propre de cet opérateur. F étant une fonction de Ψ_i , on peut résoudre l'équation de Hartree-Fock par une procédure itérative dite « procédure du champ autocohérent » ou SCF.

I.1.3. Approximation SCF

A partir d'un jeu d'orbitales de départ, le programme calcule F , résout ensuite les équations $F\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$ et fournit un nouveau jeu d'orbitales Ψ_i . L'opération est renouvelée à partir des orbitales Ψ_i obtenues jusqu'à l'obtention de Ψ_i et ε_i stables par rapport à un critère de convergence donnée [5].

Les orbitales moléculaires Ψ_i seront exprimées comme une combinaison linéaire de N fonctions monoélectroniques atomiques.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (6)$$

Le problème pour trouver une orbitale moléculaire a été réduit à la détermination d'un jeu de coefficients d'un système linéaire fini pour chaque orbitale moléculaire au lieu de la description complète de la fonction tridimensionnelle Ψ_i . Le développement est appelé combinaison linéaire d'orbitales atomiques [1] (LCAO : linear combination of atomic orbitals).

I.1.3.1 Intérêt des calculs SCF

Les méthodes autocohérentes ouvrent des domaines de recherche inaccessibles aux calculs Huckel.

- La prise en compte explicite de la répulsion électronique permet une description plus réaliste des systèmes chargés.
- Les calculs Huckel sont en pratique limités aux molécules dans leur état fondamental singulet. Pour les molécules de multiplicité différente ou des systèmes non représentables par une configuration, il vaut mieux faire appel aux méthodes SCF.
- L'optimisation de l'énergie autorise les études structurales. On peut calculer les longueurs et angles de liaison, les angles dièdres, les configurations les plus stables [6].

I.1.4 Les bases des fonctions gaussiennes

Il y a deux sortes de fonctions de base qui sont d'un usage courant. Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater qui sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-\zeta r)$ où ζ est une constante déterminant la taille de l'orbitale.

Le second type de bases est formé de gaussiennes. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-\alpha r^2)$, α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que l'utilisation des bases de Slater soient moins commodes pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques. Les bases gaussiennes, par contre, ont une représentation des orbitales atomiques assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonctions gaussiennes contractées [2].

Il y a bon nombre de différentes bases de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul SCF. Les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al [7]. La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valences sont représentées par deux fonctions qui sont composées des nombres de gaussiennes données dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base.

Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour une des fonctions représentant l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour l'autre fonction. L'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. Pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G*; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G(d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(p, d) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

L'utilisation des bases de fonctions gaussiennes permet de calculer toutes les intégrales dans les calculs SCF sans autres approximations que celles inhérentes à la méthode elle-même de tels calculs portent le nom de calculs ab initio.

I.2. Les méthodes de calcul énergétique

I.2.1 Les méthodes ab initio

On entend par méthode ab initio un certain nombre de techniques permettent de déterminer la structure électronique d'une assemblée d'atomes a priori quelconque. Ces techniques trouvent un domaine d'application grandissant en chimie du fait de l'amélioration constante des puissances de calcul. Par opposition aux méthodes dites empiriques et semi-empiriques, les calculs ab initio ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés: Elles reposent en effet sur un certain nombre d'approximations qui sont plus ou moins bien contrôlées selon les différents cas. Les méthodes ab initio prennent en compte la totalité des électrons mis en jeu par chaque atome et calculent explicitement tous les éléments de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock. Ainsi la précision du résultat obtenu dépend de la base d'orbitale atomique employée par la méthode ab initio. Toutefois, si elles donnent des résultats précis, ces méthodes ont pour inconvénient de nécessiter des temps de calcul très longs et leur application est donc limitée à des systèmes comportant un nombre peu important d'atomes [8].

I.2.2 La Qualité des résultats ab initio

I.2.2.1 La géométrie

En ce qui concerne la géométrie d'équilibre, HF et MP2 même avec les ensembles modestes de base (fonction de base) mènent à d'excellent résultats. Actuellement, HF/6-31G* ou MP2/6-31G* sont considérés comme de bonnes et fiables méthodes pour la détermination de la géométrie des molécules organiques. Dans beaucoup de cas les ensembles de base plus petits tel que 3-12G ou STO-3G donnent des résultats utiles [9-11].

I.2.2.2 Les Fréquences vibrationnelles

En raison de la disponibilité du deuxième dérivé analytique de la fonction d'onde HF, le calcul des fréquences vibrationnelles et des modes normales des molécules organiques est devenu presque une question courante [12]. Il s'avère que les résultats, même avec une base minimale, sont tout à fait bons.

1.2.3 Les Méthodes semi-empiriques

Les méthodes ab initio sont limitées dans leur applicabilité aux petits systèmes (molécules moyennes, contenant peu d'atomes) en raison de leur forte demande du temps. Les méthodes semi-empiriques permettent d'aborder de plus gros systèmes grâce à deux approximations. La première à ne prendre en compte que la couche de valence. La deuxième consiste à négliger la plupart des intégrales de répulsions électroniques. Ces approximations sont alors compensés par la mise en jeu de grandeurs physiques expérimentales.

Les méthodes semi-empiriques utilisent des programmes «paramétrés» qui permettent d'optimiser la géométrie et d'évaluer certaines grandeurs physiques des molécules. Les méthodes semi-empirique les plus employés aujourd'hui sont (MNDO,AM1, PM3) et si elles perdent en précision par rapport aux méthodes ab initio, ces méthodes nécessitent des temps de calculs plus courts [7].

1.2.4 La théorie d'OM ab initio et le facteur de graduation

La théorie d'orbitale moléculaire ab initio est maintenant largement répandue pour les calculs des fréquences vibrationnelles. Des études d'initiation ont été effectuées au niveau HF[13] et l'efficacité à été considérablement améliorée en 1979 par l'introduction des techniques de deuxième dérivée analytique [14]. Les calculs ont menés aux constantes harmoniques de force et ont associé des fréquences. En comparaison avec des fréquences fondamentales expérimentales, des fréquences harmoniques théoriques (HF) sont généralement de 10-15% trop hautes, en partie, en raison de la négligence des effets anharmoniques et en partie à cause des limitations inhérentes de la théorie de (HF). Cependant, l'application d'un facteur de graduation uniforme aux fréquences harmoniques de Hartree Fock a mené à un accord assez satisfaisant avec des principes observés.

En 1993, J. A. Pople et ces collègues ont présenté une nouvelle étude, et nouveaux facteurs de graduation ont été déterminés pour obtenir des fréquences vibrationnelles fondamentales à partir des fréquences harmoniques calculées au niveau HF/6-31G* et MP2 /6-31G*.

Les facteurs de graduation ont été dérivés d'une comparaison d'un total de 1066 fréquences calculées pour 122 molécules avec des valeurs expérimentales correspondantes [15].

Tableau I.1 Les facteurs de graduation recommandés pour obtenir des fréquences fondamentales.

niveau	fondamental	ZPE
HF/6-31G*	0.8929	0.9135
MP2 /6-31G*	0.9427	0.9646

I.3. Logiciels de modélisation moléculaire

Au milieu des années 1950, l'outil informatique a été mis en œuvre dans le domaine de la chimie dans le but de la modélisation des structures moléculaires. Depuis cette époque, l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs a permis à la modélisation moléculaire de s'appliquer à des structures de plus en plus complexes, de manière de plus en plus rigoureuse et réaliste. Le développement important des moyens informatiques (mémoire, processeur, algorithme de calcul, ...) au cours de ces dernières années a permis au chimiste de s'enrichir d'un outil informatique spécialement dédié à l'analyse structurale des molécules chimiques et biologiques.

Les programmes les plus utilisés pour effectuer les calculs au niveau *ab initio* ou semi-empirique sont : Gaussian 98, Gamess, Hyperchem...

Dans cette étude nous utilisons une version améliorée de Gamess et Hyperchem professionnel version 6.0.

I.3.1 HyperChem

C'est le plus connu des logiciels de la modélisation moléculaire. Il est connu par sa flexibilité, sa qualité et sa facilité d'emploi. Il est utilisé essentiellement pour la construction et la visualisation des molécules organiques, inorganiques, organométalliques et pour les peptides. Ses méthodes de calculs vont du Huckel étendu, a des méthodes bien plus efficaces telles que les méthodes PM3 ou MNDO. Il permet ainsi d'optimiser la géométrie d'un édifice chimique, de visualiser les surfaces électrostatiques, de calculer les spectres IR et les vibrations correspondantes et de chercher les états de transition [16].

I.3.2 GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System)

GameSS a été formé à partir de HONDO5 et d'autres programmes au département de ressources nationales de l'énergie pour des calculs en chimie (E.N.R.C.C) vers la fin des années 1970 [17]. Plusieurs Nouvelles possibilités et améliorations algorithmiques ont été mis en application pendant ce temps.

GameSS est un logiciel général de calcul *ab initio* de structures moléculaires diverses. Il a été développé par « Mark Gordon's quantum theory group » à l'université d'Iowa [18].

I.3.2.1 Bases de données des coordonnées moléculaires

Pour effectuer un calcul, il faut commencer par introduire les coordonnées des différents atomes qui constituent la molécule. On peut fournir soit des coordonnées internes, soit des coordonnées cartésiennes.

Une optimisation en coordonnées internes est souvent plus rapide, mais il y a le risque qu'une coordonnée angulaire ou dièdre évolue de telle façon que le repère interne devient dégénéré, l'optimisation en coordonnées cartésiennes est plus sûre. Si la molécule possède une symétrie, il est préférable de fournir des coordonnées adaptées à cette symétrie [19].

I.4 Spectroscopie infrarouge

I.4.1 Introduction

L'infrarouge analytique regroupe plusieurs méthodes d'identification et de dosages non-destructifs basées sur l'étude de l'absorption (ou de la réflexion), par l'échantillon. Les radiations infrarouges se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La région limitée entre 4000 et 400 cm^{-1} est la plus utile du point de vue pratique pour le chimiste organicien. La partie la plus riche en information et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge. Les absorptions, dans ce domaine qui constitue une sorte d'empreinte digitale des composés examinés, permettent de déduire les particularités des structures. Pour effectuer ces analyses, on dispose de spectromètre classique de type dispersif ou à transformée de Fourier.

I.4.2. Spectroscopie FT-IR

La spectrométrie IR à transformée de Fourier (FT-IR) s'est fort développée depuis ces dernières années et elle offre un certain nombre d'avantages. La spectrométrie FT-IR a modifié profondément l'IR traditionnel en lui donnant une nouvelle dimension, tant par les possibilités de traitement des spectres, que par ses applications dans l'analyse des micro-échantillons structurés (microanalyse infrarouge). La radiation contenant toutes les longueurs d'ondes IR (5000-400 cm^{-1}) est divisée en deux faisceaux (figure I.1). Un des faisceaux a une trajectoire fixe, l'autre doit parcourir une distance variable (miroir mobile). Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde, on parle d'interférence constructive; une interférence destructive apparaît quand cette différence est un multiple entier impair d'un quart de la longueur d'onde. Le résultat d'une variation des intensités est une série oscillante de combinaisons destructives ou constructives: un interférogramme. La transformation de Fourier convertit cet interférogramme se trouvant dans le domaine du temps en un spectre dans le domaine des fréquences, qui est une forme plus familière. Une faible variation continue de la longueur du piston ajuste la position du miroir B est fait varier la longueur du faisceau B; La transformée de Fourier en des points successifs tout au long de la variation donne naissance au spectre IR complet [20].

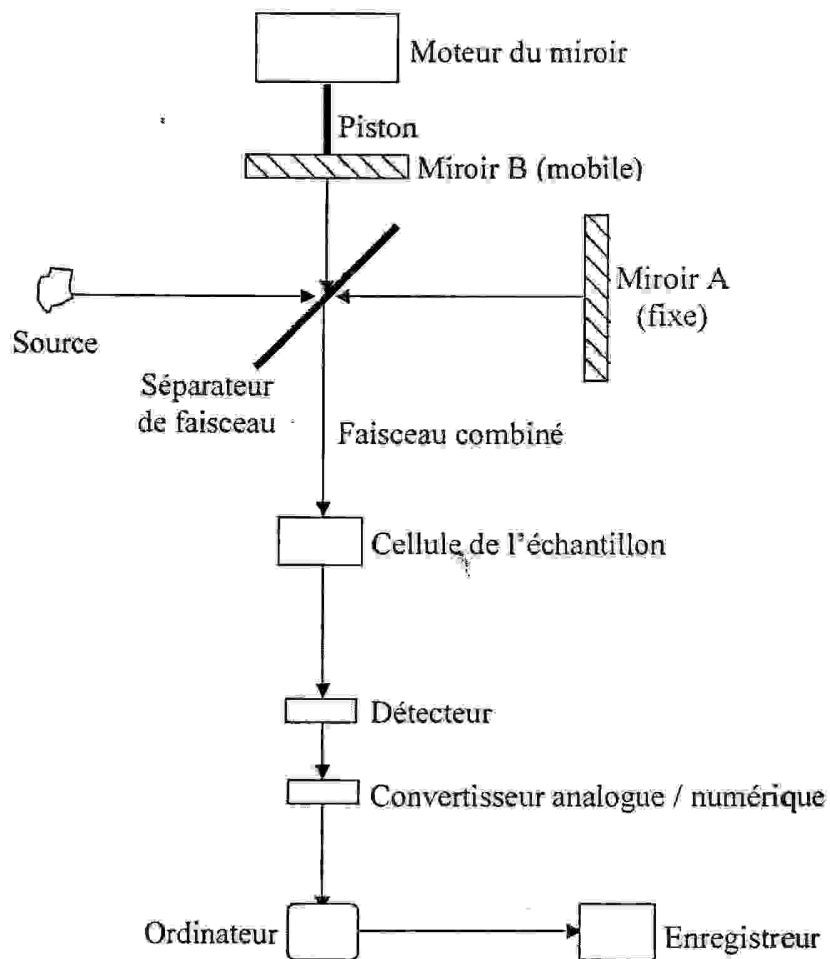


Figure I.1. schéma d'un spectrométrie FT-IR.

I.4.3. Avantages de la spectroscopie FT-IR

Parmi les avantages de la FT-IR [21] par rapport à la spectrométrie IR classique nous citons :

- La gamme complète des radiations qui passent à travers l'échantillon simultanément, d'où un gain de temps appréciable.
- Les instruments FT-IR possèdent un très haut pouvoir de résolution (pour FTIR-8300/8700 il est de 0.5 cm^{-1} à 16 cm^{-1}).
- De plus, comme les données subissent une conversion analogique-digital, les résultats sont faciles à traiter.

I.4.4. La manipulation de l'échantillon

On peut obtenir un spectre infrarouge à partir de gaz, de liquides ou de solides. Le spectre du gaz ou de liquide à bas point d'ébullition, peut être obtenu par l'expansion de l'échantillon dans une cellule sous vide.

I.4.4.1 Les liquides

Les liquides peuvent être examinés purs ou en solution. Les liquides purs sont examinés entre deux fenêtres de sel habituellement apposées l'une sur l'autre. En comprimant un échantillon liquide entre deux fenêtres, on obtient un film de 0.01 mm d'épaisseur. Le solvant sélectionné doit être sec et transparent dans la région observée. Lors de l'observation du spectre complet, on doit utiliser plusieurs solvants. La paire de solvant la plus utilisée est le tétrachlorure de carbone (CCl_4) et le disulfure de carbone (CS_2).

I.4.4.2 Les solides

Les solides examinés sous forme de pâte, de disque pressé (pastille) ou de film vitreux. Les pâtes sont préparées en broyant 2 à 5 mg de solide dans un mortier. La technique de la pastille (disque pressé) dépend du fait que la bromure de potassium sec en poudre peut être tassé sous pression dans un moule pour former un disque transparent.

L'échantillon (de 0.5 à 1.0 mg) est mélangé intimement avec environ 100 mg de poudre sèche de KBr. Le mélange se fait par un broyage minutieux dans un mortier lisse en agate puis il est soumis à une pression allant de 10000 à 15000 psi pour former un disque transparent. La qualité du spectre dépend de la qualité du mélange et de la taille réduite (à 2 μm ou moins) des particules suspendues. Enfin, si le solide peut être mis en solution, on est ramené au cas général de l'examen d'un liquide [22].

I.4.5. Dénombrement des vibrations moléculaires fondamentales

Une molécule a autant de degrés de liberté que la somme des degrés de liberté de chacun de ses atomes. Chaque atome a trois degrés de liberté correspondant aux coordonnées cartésiennes (x,y,z) nécessaires pour décrire sa position dans la molécule, par rapport aux autres atomes. Une molécule de n atomes a donc 3n degrés de liberté. Pour les molécules non-linéaires, trois degrés de liberté décrivent la rotation et trois autres décrivent la translation ; Les 3n-6 degrés restants sont les degrés de libertés de vibration ou encore les vibrations fondamentales, (n-1) vibrations de valence et (2n-5) vibrations de déformations. Les vibrations fondamentales n'impliquent aucune variation au niveau du centre de gravité de la molécule.

1.5. Les benzaldéhydes

Au milieu du 20^{ème} siècle, plusieurs études ont été abordées sur les spectres IR des benzaldéhydes et des tableaux de corrélations vibrationnelles ont été établis. Ces tableaux montrent les intervalles où apparaissent les différentes bandes avec l'évaluation proportionnelle de leurs surfaces [23]. Mais les premières études empiriques d'analyse qualitative à partir de la spectroscopie vibrationnelle ont débutées en 1948 par Flett [24].

Les benzaldéhydes ont été étudiés expérimentalement à partir des spectres IR [25-31] et théoriquement [29,32]. Les études semi-empiriques (AM1,CNDO/S) pour les composés hydroxy (méthoxy) benzaldéhyde [33] et l'étude de la construction géométrique de ces molécules en utilisant des méthodes ab initio [34,35] sont les plus intéressantes.

Velcheva [36] a fait une étude des composés 4-hydroxybenzaldehyde, 3-hydroxybenzaldehyde et a suivi les variations dans la construction des molécules ainsi que le champ de force au cours de leur transformation aux oxanions à partir des spectres IR dans le solvant DMSO/DMSO-d₆.

1.6. Les stéroïdes

Les stéroïdes existent chez tous les êtres vivants, animaux et végétaux, mais les plus importants d'entre eux sont d'origine animale et certains jouent un rôle biologique essentiel. Les stéroïdes les plus connus sont : Le cholestérol, les acides biliaires, les hormones sexuelles [37].

1.6.1 Les caractéristiques constructives

La structure commune entre les stéroïdes est la présence d'une squelette tétracyclique A, B, C, D (cyclopentano-perhydrophenanthrène) figure (I.2).

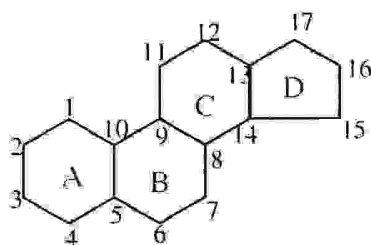


Figure I.2 cyclopentano-perhydrophenantrène.

Dans la plus part des composés stéroïdes, on a deux catégories de substituant sur le noyau gonane :

- i) deux groupements méthyles accolés aux carbones (10) et (13) numérotés successivement (19) et (18).
- ii) une chaîne alkyle latérale sur le carbone (17).

I.6.2. La stéréochimie des stéroïdes

Dans ces molécules, les trois cycles A, B et C sont accolés selon le mode *trans-trans* ou selon le mode *cis-trans*.

La présence d'un groupe méthyl en position (10), fréquent dans les composés biologiques, permet de s'en servir comme repère pour distinguer les isomères substitués de ces noyaux condensés. La position des substituant est repérée par les lettres α et β en se basant sur les critères suivants :

- α : si le substituant est placés en *trans* par apport au méthyl (10).
- β : si le substituant est placés en *cis* par apport au méthyl (10).

- **Enchaînement *trans-trans***

Les composés qui répondent à cette configuration sont dits de la série *allo*.

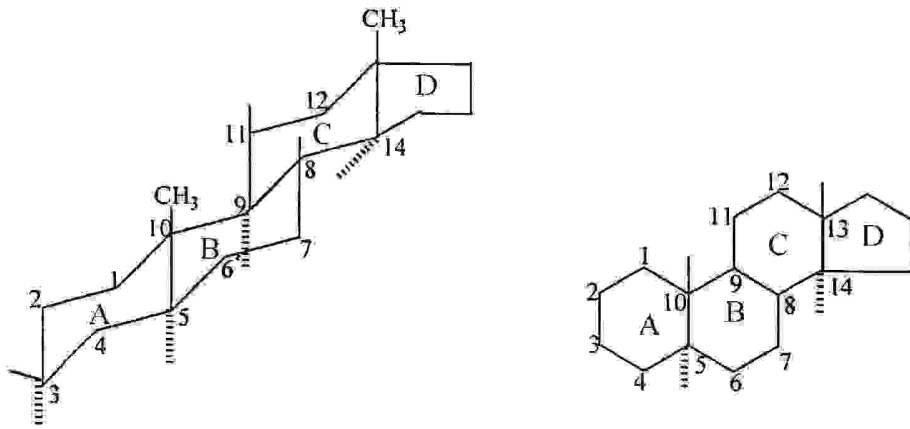


Figure I.3 Schéma général du squelette stéroïde (configuration *trans-trans*).

- **Enchaînement *cis-trans***

Les composés qui répondent à cette configuration sont dits de la série *normale*.

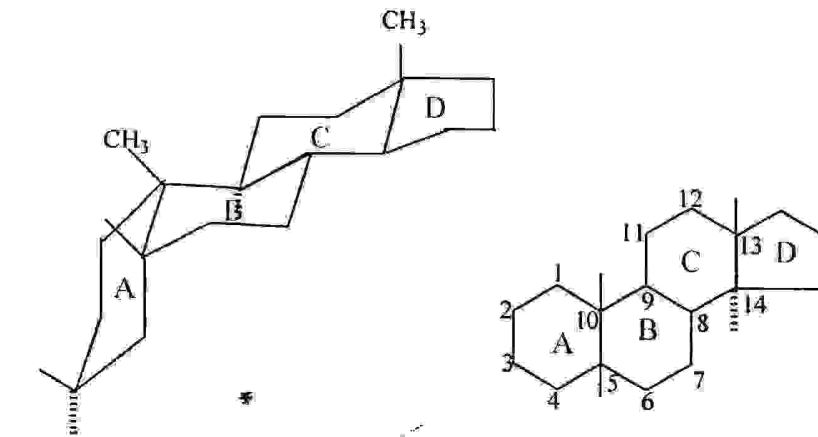


Figure I.4 Schéma général du squelette stéroïde (configuration *cis-trans*).

I.6.3. Le cholestérol

Le cholestérol est un alcool secondaire qui se cristallise en tablettes brillantes. Le composé naturel (série *allo*) est le principal constituant des calculs biliaires. C'est en 1928 qu'Adolf Windaus a signalé cette contribution aux premiers travaux sur les stéroïdes [38].

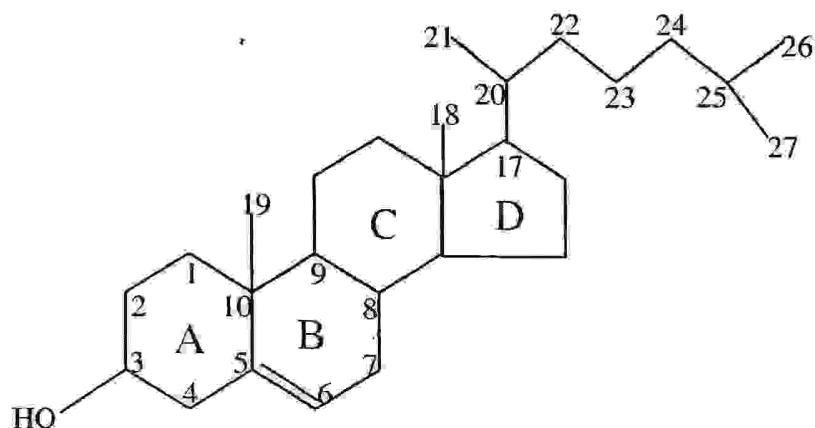


Figure I.5 Le cholestérol.

La représentation spatiale du cholestérol est différente de celle du perhydrophénantrène en raison de l'insaturation du cycle B.

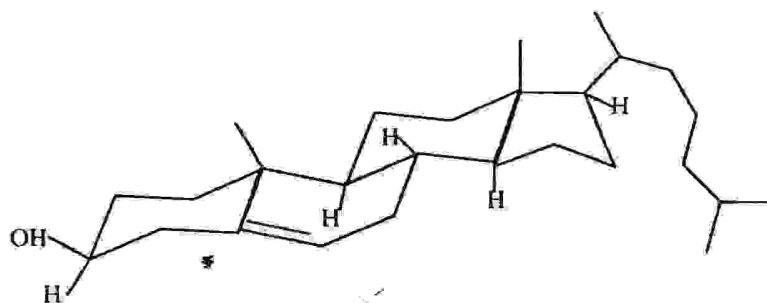


Figure I.6 Représentation dans le plan du cholestérol.

I.6.4. Les Cholestéryl alkanoates

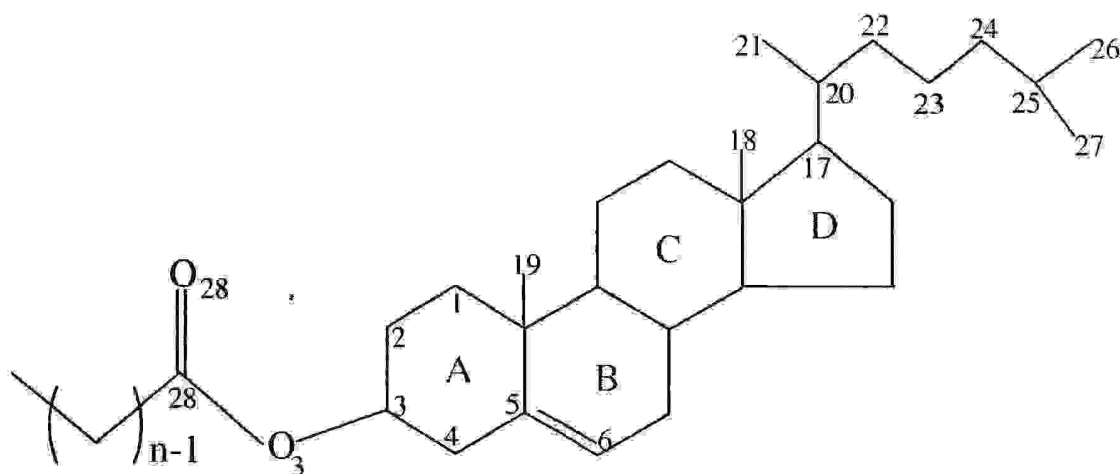


Figure I.7 Schéma général du cholestéryl alkanoates.

Dans ce stéroïde, nous pouvons également remarquer l'existence d'une double liaison $C_5=C_6$. Dans les cholestéryl alkanoates, la double liaison $C=C$ est unique et se situe dans le cycle B saturé appartenant au corps de la molécule. Etant donné sa position dans la structure compacte et lourde du squelette, nous pouvons supposer que cette double liaison est peu sensible à l'environnement. Elle pourrait servir de référence pour des comparaisons ultérieures, par exemple lors d'études des comportements vibrationnels d'autres liaisons beaucoup plus sensibles à l'environnement.

I.6.4.1. La chaîne alkyle

Les cholestéryl alkanoates habituellement utilisés ont des chaînes alkyles pour n allant de 1 à 22. La nomenclature de ces produits est donnée par le tableau (I.2). C'est le nombre n d'atomes de carbone qui fixe le nom du cholestéryl alkanoates.

Tableau I.2 : Noms et formules brutes des cholestéryl alkanoates.

n	C _x H _y O _z	NOM (nom usuel)
1	28 46 2	Cholestéryl méthanoate (formate)
2	29 48 2	Cholestéryl acétate
3	30 50 2	Cholestéryl propanoate
4	31 52 2	Cholestéryl butanoate (butyrate)
5	32 54 2	Cholestéryl pentanoate (valérate)
6	33 56 2	Cholestéryl hexanoate
7	34 58 2	Cholestéryl heptanoate (enantate)
8	35 60 2	Cholestéryl octanoate (caprylate)
9	36 62 2	Cholestéryl nonanoate (perlagonate)
10	37 64 2	Cholestéryl décylate (caprate)
11	38 66 2	Cholestéryl undécanoate
12	39 68 2	Cholestéryl dodécanoate (laurate)
13	40 70 2	Cholestéryl tridécanoate
14	41 72 2	Cholestéryl tétradécanoate (myristate)
15	42 74 2	Cholestéryl pentadécanoate
16	43 76 2	Cholestéryl hexadécanoate (palmitate)
17	44 78 2	Cholestéryl heptadécanoate
18	45 80 2	Cholestéryl octadécanoate (stéarate)
19	46 82 2	Cholestéryl nonadécanoate
20	47 84 2	Cholestéryl eicosanoate (arachidate)
21	48 86 2	Cholestéryl uncósanoate
22	49 88 2	Cholestéryl docosanoate (béhénate)

I.6.4.2. Le groupement charnière

L'unique double liaison C=O des cholestéryl alkanoates se situe dans le groupement charnière $O_3-C_{28}=O_{28}$. La place particulière de la double liaison $C_{28}=O_{28}$ dans la molécule semble indiquer qu'elle subira probablement, en même temps, l'influence de la chaîne alkyle et du squelette stéroïde et qu'éventuellement son comportement en sera affecté.

Des études ont été réalisées par spectroscopie RAMAN sur les cholestéryl alkanoates. Pour $n < 2$ ils ont étudié le comportement vibrationnel de la double liaison C=O et l'influence de la polarisation du champ électronique incident. Pour $n > 2$ des études ont été réalisées pour comprendre l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur les propriétés vibrationnelles de la double liaison C=O et ils ont montré que le comportement vibrationnelles de cette double liaison est dû essentiellement à la masse de la chaîne alkyle. Ainsi, ils sont arrivés à partager les différents cholestéryl alkanoates étudiés à des groupes suivant le nombre de carbone de la chaîne alkyle [39].

CHAPITRE

II

RESULTATS ET DISCUSSIONS

II.1. Spectre IR et construction du 3- et 4-hydroxybenzaldehyde et leurs oxanions

Le but de cette étude est de suivre les variations dans la construction et le champ de force des molécules 4-hydroxybenzaldehyde et 3-hydroxybenzaldehyde qui ont lieu pendant leur transformation aux anions à partir des spectres IR expérimentaux et les calculs MO ab initio.

II.1.1. Etude de la molécule 4-hydroxybenzaldehyde

Les données théoriques et expérimentales des spectres IR pour cette molécule et la comparaison entre ces données sont présentées dans le tableau (II.1). L'accord entre les fréquences théoriques et expérimentales est excellent. La différence moyenne entre les valeurs théoriques et expérimentales est de 15.38 cm^{-1} , cette valeur est spécialement dans l'intervalle valable $15\text{-}27 \text{ cm}^{-1}$ pour les molécules contenant un groupement carbonyle et/ou nitrile [40-49]. Les pics de vibration de valence pour ν_{OH} mesuré dans CDCl_3 montrent qu'il y a un groupement OH libre (3587 cm^{-1}) et aussi des groupements OH liés (3313 cm^{-1}).

Pour le noyau phényle on observe un grand accord entre la théorie et l'expérience à propos de l'intensité des pics du mouvement de valence ν_{CH} . Le doublet caractéristique du mouvement de valence pour le groupement aldéhyde $\nu_{\text{C-H}}$ dans l'expérimental, apparaît à 2820 et 2743 cm^{-1} (intensité moyenne et faible). Par contre dans la théorie, on n'observe qu'un seul pic $\nu_{\text{C-H}}$ à 2859 cm^{-1} avec une intensité moyenne.

Pour le pic du groupement carbonyle de 4-hydroxybenzaldehyde, il apparaît fortement à 1685 cm^{-1} en excellent accord avec la théorie.

Pour la fréquence $\nu_{\text{C-O}}$, dans le tableau (II.1), on remarque une petite différence entre les fréquences théoriques N°14,15 ($1254, 1240 \text{ cm}^{-1}$) et expérimentales ($1287, 1243 \text{ cm}^{-1}$). Dans cette intervalle on trouve les fréquences du mouvement de valence $\nu_{\text{C-O}}$ pour le phénol substitué sur la position Para [50,51], pour le 4-hydroxynitrobenzène, les pics sont à $1256 \text{ cm}^{-1}, 1243 \text{ cm}^{-1}, 1270 \text{ cm}^{-1}, 1293 \text{ cm}^{-1}$. Pour le 4-hydroxybenzonnitrile ils sont à $1259 \text{ cm}^{-1}, 1291 \text{ cm}^{-1}$, un peu plus élevées par rapport à 1249 cm^{-1} , mesurée par Pinchas pour les phénols non substitués dans l'eau ($\text{O}^{16}/\text{O}^{18}$) [52].

Tableau II.1 : Données IR théoriques (ab initio HF/6-31G) et expérimentales (DMSO/DMSO-d₆) du 4-hydroxybenzaldehyde.

N°	ab initio champ de force				résultat expérimental ^b	
	ν [cm ⁻¹]	ν^a [cm ⁻¹]	A [Km/mol]	Description ^c	ν [cm ⁻¹]	A [Km/mol]
1.	4044	3610	94.3	ν_{OH}	$\left\{ \begin{array}{l} 3587^d \\ 3313 \end{array} \right.$	$>100^f$
2.	3417	3051	3.4	ν_{CH}	3065	w
3.	3393	3030	0.1	ν_{CH}	3026	w
4.	3372	3011	15.2	ν_{CH}	3013	w
5.	3348	2989	12.7	ν_{CH}	2954	w
6.	3202	2859	93.2	ν_{C-H}	2803 $\left\{ \begin{array}{l} 2820 \\ 2743 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 33.0 \\ 8.2 \end{array} \right.$
7.	1887	1685	268.0	$\nu_{C=O}$	1685	122.6
8.	1816	1621	157.9	ν_{CC}, δ_{CCC}	1601	125.5
9.	1777	1586	108.0	ν_{CC}, δ_{HCC}	1584	81.0
10.	1700	1517	55.5	δ_{HCC}, ν_{CC}	1514	25.2
11.	1605	1433	0.5	δ_{HCC}	1456	51.9
12.	1554	1387	10.4	δ_{H-CC}	1390	20.1
13.	1483	1324	55.5	δ_{HCC}, ν_{CC}	1312	sh
14.	1405	1254	6.9	ν_{C-O}	1287	82.1
15.	1389	1240	57.7	ν_{C-O}, ν_{CC}	1243	32.7
16.	1346	1201	70.0	ν_{C-C}, δ_{HCC}	1215	59.9
17.	1308	1167	75.8	δ_{HCC}	1157	45.7
18. ^e	1259	1124	275.1	δ_{HOC}	1104	8.2

^a graduée par 0.8929, facteur* de Pople [15].^b Ref [36].^c modes de vibration : ν , valence ; δ , déformation.^d mesurée dans CDCl₃.^e suivi par 21 fréquences.^f groupement OH liée (3313 cm⁻¹).

II.1.2. Étude de l'oxanion 4-hydroxybenzaldehyde

Les données expérimentales et théoriques des spectres IR pour l'oxanion 4-hydroxybenzaldehyde sont présentés dans le tableau (II.2). Il y a un accord excellent entre les fréquences théoriques et expérimentales, l'écart est de 11.1 cm^{-1} . Cette valeur est au dessous des bornes $14\text{-}28 \text{ cm}^{-1}$, pour les anions contenant des groupements carbonyles et/ou nitriles [40,43,45,47,49,53].

Velcheva [36] a montré que les spectres IR de l'oxanion 4-hydroxybenzaldehyde avec l'anion opposé K^+ ou Na^+ dans DMSO sont identiques aux spectres de l'oxanion comme anion libre dans le solvant.

Théoriquement, $\nu_{\text{C-O}}$ est délocalisé dans l'anion. Pour la vibration N° 8 la valeur calculée est 1534 cm^{-1} , celle mesurée est de 1529 cm^{-1} de même pour la vibration N° 11 la valeur calculée est 1390 cm^{-1} , celle mesurée est de 1440 cm^{-1} tableau (II.2). Ce décalage de $\nu_{\text{C-O}}$ vers les fréquences plus hautes est dû à la force de la liaison C-O qui intervient dans la transformation de 4-hydroxybenzaldehyde à l'oxanion. Selon les calculs, $\nu_{\text{C-O}}$ se trouve dans les vibrations normales avec des fréquences de plus de 1500 cm^{-1} . Par exemple, pour l'oxanion de 4-hydroxynitrobenzène on a 1552 cm^{-1} (valeur mesurée) [51], et 1518 cm^{-1} pour l'oxanion de 4-hydroxybenzonitrile [54].

Tableau II.2 : Données IR théoriques (ab initio HF/6-31G) et expérimentales
(DMSO/DMSO-d₆) de l'oxanion du 4-hydroxybenzaldehyde.

N ^o	ab initio champ de force				résultat expérimental ^b	
	ν [cm ⁻¹]	ν^a [cm ⁻¹]	A [Km/mol]	Description ^c	ν [cm ⁻¹]	A [Km/mol]
1.	3368	3007	32.6	ν_{CH}	3029	w
2.	3360	3000	59.1	ν_{CH}	2990	sh
3.	3341	2973	9.7	ν_{CH}	2970	sh
4.	3300	2946	44.9	ν_{CH}	2939	w
5.	3103	2770	216.4	ν_{C-H}	2756	$\left\{ \begin{array}{l} 2818 \\ 2718 \end{array} \right.$ 23.5 37.4
6.	1824	1629	61.4	$\nu_{C=O}$	1644	106.3
7.	1760	1572	1153.3	ν_{CC}	1576	297.6
8.	1719	1534	596.9	ν_{C-O}, δ_{HCC}	1529	154.3
9.	1663	1485	97.5	ν_{CC}, δ_{HCC}	1515	112.9
10.	1627	1453	291.4	ν_{CC}, δ_{HCC}	1455	49.1
11.	1557	1390	123.8	δ_{HCC}, ν_{C-O}	1440	30.2
12.	1544	1379	241.4	δ_{H-CC}	1379	114.3
13.	1453	1298	117.5	δ_{HCC}, ν_{CC}	1306	57.8
14.	1395	1246	72.2	$\nu_{CC}, \delta_{HCC}, \nu_{C-C}$	1241	29.0
15.	1375	1226	102.9	$\nu_{CC}, \delta_{HCC}, \nu_{C-C}$	1229	48.2
16.	1280	1142	395.8	δ_{HCC}	1142	128.4
17 ^e .	1217	1086	9.2	$\delta_{HCC}, \delta_{CCC}$		

^{a-c} voir tableau (II.1).

^e suivi par 19 fréquences. *

La transformation du 4-hydroxybenzaldehyde à l'oxanion est suivie des variations :

- i) Diminution de la fréquence du mouvement de valence pour le groupement carbonyle $\nu_{C=O}$: mesurée 41 cm^{-1} , calculée 56 cm^{-1} .
- ii) Diminution de l'intensité du pic $\nu_{C=O}$: mesurée 1.2 fois, calculée 4.3 fois.

II.1.3. Etude de la molécule 3-hydroxybenzaldehyde

Les fréquences IR théoriques et expérimentales pour 3-hydroxybenzaldehyde sont présentées dans le tableau (II.3). A partir d'une comparaison entre ces fréquences, la différence moyenne entre les valeurs théoriques et expérimentales est de 15.1 cm^{-1} , valeur dans l'intervalle $15-27 \text{ cm}^{-1}$ pour les molécules contenant le groupement carbonyle ou nitrile.

Conformément à l'isomère Para (4-hydroxybenzaldehyde), les pics d'absorption à 3590 cm^{-1} et 3378 cm^{-1} dans le spectre IR expérimental de 3-hydroxybenzaldehyde explique l'existence des groupements OH libre et lié respectivement.

Pour les fréquences de valence ν_{C-H} du noyau de benzène, les pics sont faibles théoriquement et empiriquement. En ce qui concerne le doublet caractéristique du mouvement du groupement ν_{C-H} aldéhyde, il apparaît à 2827 cm^{-1} et 2733 cm^{-1} avec une intensité moyenne.

Dans le spectre IR le pic du mouvement de valence du groupement carbonyle est le plus intense, en bon accord avec la théorie.

Les calculs théoriques du mouvement de valence de la liaison C-O (vibration N°14) sont en accord avec la fréquence mesurée ν_{C-O} (1272 cm^{-1}) dans un état de doublet avec l'autre fréquence de valence (1286 cm^{-1}). Voir tableau (II.3).

Tableau II.3 : Données IR théoriques (ab initio HF/6-31G) et expérimentales (DMSO/DMSO-d₆) de 3-hydroxybenzaldehyde.

N°	ab initio champ de force				résultat expérimental ^b	
	ν [cm ⁻¹]	ν^a [cm ⁻¹]	A [Km/mol]	Description ^c	ν [cm ⁻¹]	A [Km/mol]
1.	4047	3613	80.1	ν_{OH}	$\left\{ \begin{array}{l} 3590^d \\ 3378 \\ 3065 \end{array} \right.$	$>77^f$
2.	3416	3050	4.8	ν_{CH}		w
3.	3408	3043	1.8	ν_{CH}	3031	w
4.	3371	3009	11.8	ν_{CH}	3000	w
5.	3354	2994	11.9	ν_{CH}	2953	w
6.	3218	2873	70.7	ν_{C-H}	$2786 \left\{ \begin{array}{l} 2827 \\ 2733 \end{array} \right.$	20.2
7.	1896	1693	232.9	$\nu_{C=O}$		1694
8.	1825	1630	11.2	ν_{CC}	1600	26.5
9.	1792	1600	107.2	ν_{CC}	1586	29.7
10.	1668	1489	24.8	δ_{HCC}, ν_{CC}	1486	10.6
11.	1642	1466	2.0	$\delta_{CCC}, \delta_{H-CC}$	1461	38.5
12.	1552	1386	9.7	δ_{H-CC}	1393	3.4
13.	1473	1315	30.7	δ_{HCC}	1313	9.2
14.	1424	1272	28.9	ν_{C-O}	$\left\{ \begin{array}{l} 1286 \\ 1272 \end{array} \right.$	62.1
15.	1396	1246	108.6	ν_{CC}		1243
16.	1312	1171	15.4	$\delta_{HCC}, \delta_{HOC}$	1167	13.0
17.	1286	1148	78.0	δ_{HCC}, ν_{C-C}	1146	13.1
18 ^e	1256	1121	145.8	δ_{HOC}	1135	sh

^a graduée par 0.8929, facteur de Pople [15].^b Ref [36].^c modes de vibration : ν , valence ; δ , déformation.^d mesurée dans CDCl₃.^e suivi par 21 fréquences.^f groupement OH lié (3378 cm⁻¹).

II.1.4. Etude de l'oxanion 3-hydroxybenzaldehyde

Les données théoriques et empiriques de la spectroscopie IR pour l'oxanion 3-hydroxybenzaldehyde sont présentées dans le tableau (II.4), où on constate qu'il y a un accord entre les fréquences théoriques et expérimentales. La différence moyenne est de 17.5 cm^{-1} , proche des bornes inférieures de l'intervalle des anions analogues.

Tableau II.4 : Données IR théoriques (ab initio HF/6-31G) et expérimentales (DMSO/DMSO- d_6) de l'oxanion du 3-hydroxybenzaldehyde.

N°	ab initio champ de force			Description ^c	résultat expérimental ^b	
	ν [cm^{-1}]	ν^a [cm^{-1}]	A [Km/mol]		ν [cm^{-1}]	A [Km/mol]
1.	3384	3021	15.1	ν_{CH}	3048	w
2.	3351	2992	60.2	ν_{CH}	2963	sh
3.	3333	2976	36.4	ν_{CH}	2939	sh
4.	3300	2946	57.5	ν_{CH}	2908	w
5.	3166	2826	140.9	$\nu_{\text{C-H}}$	2794 { 2819 2717	107.1 35.1
6.	1862	1662	344.1	$\nu_{\text{C=O}}$	1681	134.2
7.	1765	1576	361.2	ν_{CC}	1577	97.5
8.	1733	1547	11.4	ν_{CC}	1549	19.5
9.	1667	1489	176.5	$\delta_{\text{HCC}}, \nu_{\text{C-O}}$	1480	89.7
10.	1603	1431	39.7	$\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{H-CC}}$	1443	65.3
11.	1545	1380	56.4	$\delta_{\text{HCO}}, \delta_{\text{CCC}}$	1391	27.6
12.	1511	1349	156.0	$\nu_{\text{C-O}}, \delta_{\text{HCC}}$	1336	81.1
13.	1454	1298	*71.3	δ_{HCC}	1294	29.9
14.	1345	1201	35.7	ν_{CC}	1240	3.7
15.	1304	1165	55.0	$\delta_{\text{HCC}}, \nu_{\text{C-C}}$	1168	21.8
16 ^e	1271	1136	25.4	$\delta_{\text{HCC}}, \nu_{\text{C-C}}$	1140	10.4

^{a-c} voir tableau (II.3).

^e suivi par 20 fréquences.

Expérimentalement, Velcheva [36] a déterminé que les spectres IR du 3-hydroxybenzaldehyde avec K^+ ou Na^+ dans DMSO sont identiques à l'oxanion quand il se trouve sous forme d'un anion libre dans le solvant.

La transformation du 3-hydroxybenzaldehyde en oxanion donne une variation qualitative dans le spectre IR théorique et empirique qui peut être expliquée de la façon suivante :

- i) Diminution de la fréquence de vibration du groupement carbonyle $\nu_{C=O}$: calculée 31 cm^{-1} , mesurée 13 cm^{-1} .
- ii) Augmentation de l'intensité du pic $\nu_{C=O}$: calculée 1.5 fois, mesurée 1.3 fois.

Théoriquement, $\nu_{C=O}$ est délocalisé dans l'anion, pour la vibration N° 12 la valeur calculée est 1349 cm^{-1} , celle mesurée est 1336 cm^{-1} et aussi dans la vibration N° 9 ; calculée 1489 cm^{-1} , mesurée 1480 cm^{-1} (tableau II.4).

La méthode théorique utilisée montre quelques différences dans les spectres de 4-hydroxybenzaldehyde et 3-hydroxybenzaldehyde à partir de leur transformation aux oxanions, qui se résument en :

- i) Diminution de la fréquence du groupement carbonyle, $\Delta\nu_{C=O}$ est grande pour 4-hydroxybenzaldehyde.
- ii) $\Delta A_{C=O}$ pour 3-hydroxybenzaldehyde varie vers les valeurs élevées, mais pour 4-hydroxybenzaldehyde elle varie vers les valeurs basses.

II.2. Construction des molécules

La construction chimique ou la nomenclature selon (IUPAC) des molécules étudiées est bien connue. Mais on essayera de montrer la structure stéréochimique et électronique pour ces molécules, ce qui nous permet de suivre les variations dans la construction de 4-hydroxybenzaldehyde et 3-hydroxybenzaldehyde qui vont se produire au cours de leurs transformations aux oxanions.

L'excellent accord entre les spectres IR théoriques et expérimentaux nous permet d'utiliser la méthode ab initio HF/6-31G comme une méthode idéale pour expliquer la construction de ces molécules.

II.2.1. La molécule et l'oxanion de 4-hydroxybenzaldehyde

La construction de 4-hydroxybenzaldehyde et son oxanion sont montrés dans la figure (II.1) et les paramètres structuraux sont présentés dans le tableau (II.5).

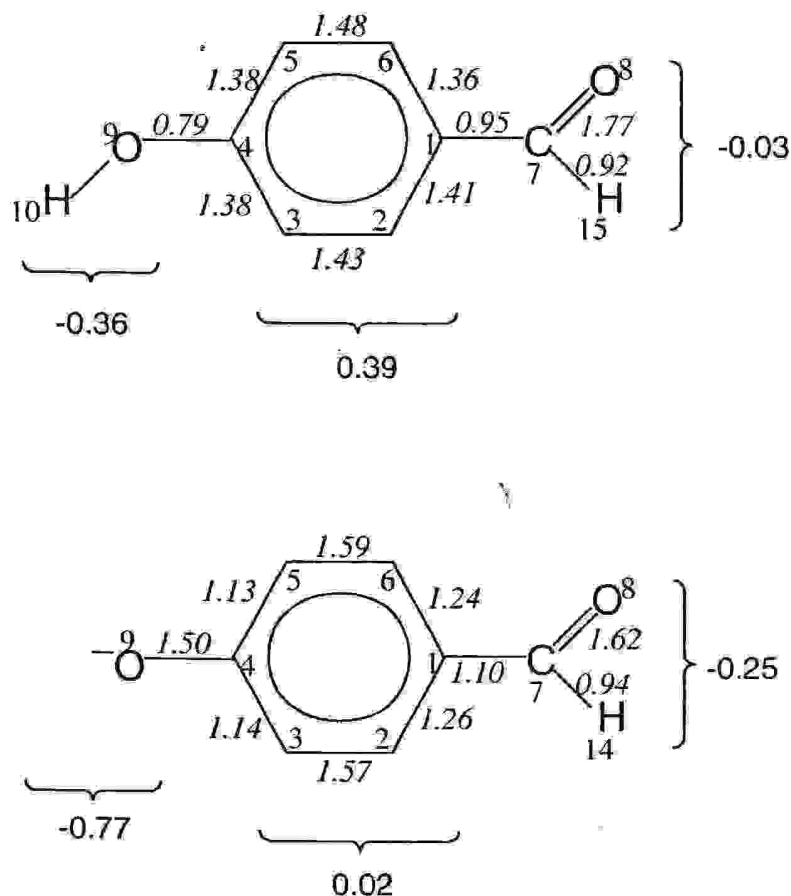


Figure II.1 : (ab initio HF/6-31G) Structure de 4-hydroxybenzaldehyde (au dessus) et son oxanion (en dessous).

-Ordre de liaison (en italique).

-Charge du fragment (en gras).

Tableau II.5: (ab initio HF/6-31G) les paramètres structuraux de 4-hydroxybenzaldehyde et son oxanion.

Distance ^a (Å)	molécule	oxanion	Angle (°)	molécule	oxanion
C ₁ -C ₇	1.466	1.424	C ₇ C ₁ C ₆	120.6	122.2
C ₇ =O ₈	1.218	1.240	C ₁ C ₆ C ₅	120.5	121.9
C ₇ -H _{15/14}	1.086	1.093	C ₁ C ₇ O ₈	124.6	127.5
C ₁ -C ₆	1.398	1.416	C ₁ C ₇ H _{15/14}	115.9	114.7
C ₁ -C ₂	1.394	1.413	C ₅ C ₄ C ₃	120.9	115.1
C ₆ -C ₅	1.380	1.361	C ₅ C ₄ O ₉	122.3	122.4
C ₅ -C ₄	1.391	1.445	C ₃ C ₄ O ₉	116.8	122.5
C ₄ -C ₃	1.387	1.443	C ₂ C ₃ C ₄	119.1	121.7
C ₃ -C ₂	1.385	1.363	C ₄ O ₉ H ₁₀	115.3	-
C ₄ -O ₉	1.369	1.264	C ₁ C ₆ H _{11/10}	119.0	117.6
O ₉ -H ₁₀	0.950	-	C ₆ C ₅ H _{12/11}	121.8	121.2
C ₆ -H _{11/10}	1.072	1.075	C ₄ C ₃ H _{13/12}	120.4	117.0
C ₅ -H _{12/11}	1.074	1.074	C ₃ C ₂ H _{14/13}	119.4	119.3
C ₃ -H _{13/12}	1.073	1.074			
C ₂ -H _{14/13}	1.074	1.079			

^a voir figure (II.1).

Selon les calculs, la transformation de 4-hydroxybenzaldehyde à l'oxanion se ramène à la variation de toutes les longueurs des liaisons, mais l'important est la diminution de la liaison C₄-O₉ en 0.10 Å (tableau II.5.,figure II.1). La grande variation se trouve au niveau de l'angle de valence C₅C₄C₃ (diminution de 5.8°), l'autre variation de l'angle de valence C₃C₄O₉ (augmentation de 5.7°), qui revient à l'absence du proton où on distingue l'égalité avec l'angle voisin C₅C₄O₉.

La transformation de 4-hydroxybenzaldehyde à l'oxanion se ramène à la variation de tous les angles du noyau aromatique, ceci est en accord avec ce qui est publiée sur la molécule de 4-hydroxynitrobenzène [51], (4-cyanophenyl) acetonitrile carbanion [44].

Les variations dans l'ordre des liaisons sont présentées dans la figure (II.1), on distingue une grande variation au niveau de l'ordre de liaison C-O (augmentation de 0.71 unité).

II.2.2. La molécule et l'oxanion de 3-hydroxybenzaldehyde

La construction de 3-hydroxybenzaldehyde et son oxanion sont présentés dans la figure (II.2). Les paramètres structuraux sont données dans le tableau (II.6).

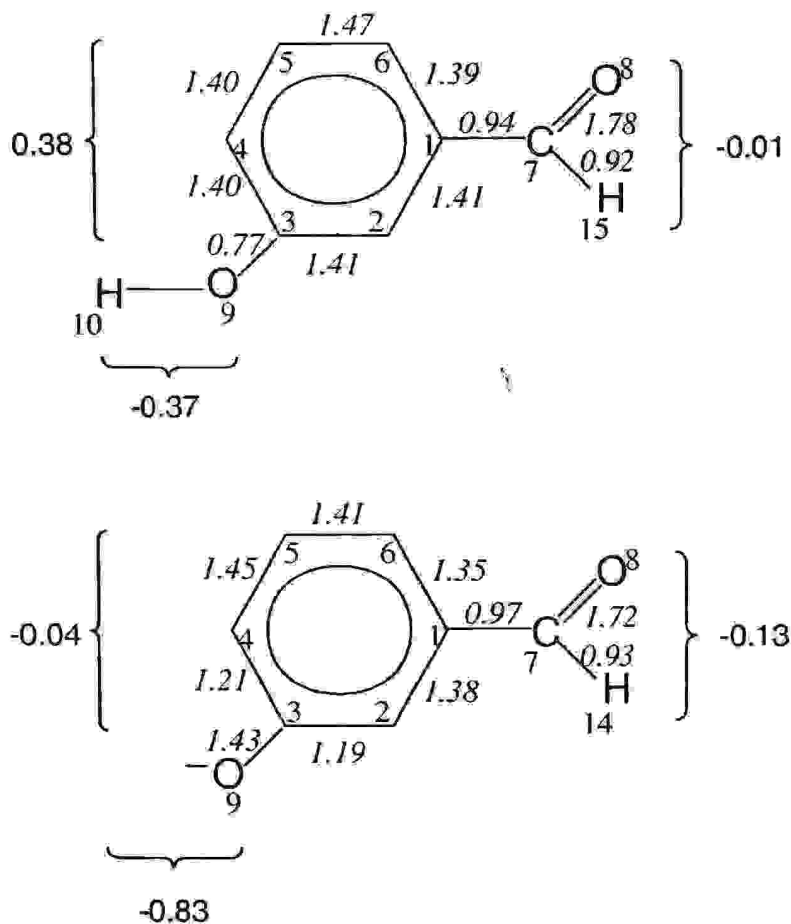


Figure II.2 : (ab initio HF/6-31G) Structure de 3-hydroxybenzaldehyde (au dessus) et son oxanion (en dessous).

-ordre de liaison (en italique).

-charge du fragment (en gras).

Tableau II.6: (ab initio HF/6-31G) les paramètres structuraux de 3-hydroxybenzaldehyde et son oxanion.

Distance ^a (Å)	molécule	oxanion	Angle (°)	Molécule	oxanion
C ₁ -C ₇	1.474	1.465	C ₇ C ₁ C ₆	120.5	120.8
C ₇ =O ₈	1.216	1.225	C ₁ C ₆ C ₅	119.5	117.4
C ₇ -H _{15/14}	1.085	1.089	C ₁ C ₇ O ₈	124.0	126.3
C ₁ -C ₆	1.394	1.397	C ₁ C ₇ H _{15/14}	116.1	115.1
C ₁ -C ₂	1.386	1.385	C ₅ C ₄ C ₃	119.7	122.6
C ₆ -C ₅	1.382	1.389	C ₄ C ₃ C ₂	120.3	114.0
C ₅ -C ₄	1.391	1.383	C ₄ C ₃ O ₉	122.8	123.3
C ₄ -C ₃	1.384	1.427	C ₂ C ₃ O ₉	116.9	122.7
C ₃ -C ₂	1.386	1.429	C ₃ O ₉ H ₁₀	115.0	-
C ₃ -O ₉	1.375	1.281	C ₁ C ₆ H _{14/13}	119.2	120.4
O ₉ -H ₁₀	0.950	-	C ₆ C ₅ H _{13/12}	120.1	119.2
C ₆ -H _{14/13}	1.071	1.072	C ₅ C ₄ H _{12/11}	120.0	120.4
C ₅ -H _{13/12}	1.072	1.077	C ₃ C ₂ H _{11/10}	118.7	116.9
C ₃ -H _{12/11}	1.074	1.074			
C ₂ -H _{11/10}	1.073	1.076			

^a voir figure (II.2).

Selon les calculs, la transformation de 3-hydroxybenzaldehyde à l'oxanion correspondant se ramène à la modification de toutes les longueurs des liaisons, mais ce qui est important est la diminution de la liaison C₃-O₉ en 0.09 Å (tableau II.6, figure II.2). La modification de l'angle de valence C₂C₃O₉ (augmentation de 5.8°) est due à l'absence de proton et l'égalité avec l'angle voisin C₄C₃O₉. Pour la modification au niveau de l'angle de valence C₄C₃C₂ (diminution de 6.3°). La transformation de 3-hydroxybenzaldehyde à l'oxanion se ramène à la modification de tous les angles du noyau aromatique, ce qui est en accord au 4-hydroxybenzaldehyde.

La construction de benzaldéhyde non substituée est déterminé par diffraction électronique [55]. Les quelques longueurs des liaisons sont les suivantes :

Pour l'aldéhyde r (C-H) $1.095 \pm 0.005 \text{ \AA}$; Pour le benzène r (C-C) $1.397 \pm 0.003 \text{ \AA}$; r (C₁-C₇) $1.49 \pm 0.004 \text{ \AA}$; r (C=O) $1.212 \pm 0.003 \text{ \AA}$; \angle C₁C₇O₈ $123.6 \pm 0.4^\circ$. Ces valeurs sont attribuées au 4-hydroxybenzaldehyde et 3-hydroxybenzaldehyde, mais la construction des oxanions est différente en raison de l'existence du substituant anion.

Les variations dans l'ordre des liaisons sont présentées dans la figure (II.2). On distingue la grande variation au niveau de l'ordre de liaison C-O (augmentation de 0.66 unité).

Les charges électriques q du fragment de la molécule 4-hydroxybenzaldehyde et l'oxanion sont présentées dans la figure (II.1) et celle du 3-hydroxybenzaldehyde dans la figure (II.2).

La différence entre les charges $\Delta q = q$ (oxanion) - q (molécule) nous donne plus d'informations sur la délocalisation de la charge anionique, le groupement aldéhyde, le noyau aromatique et l'oxanion (tableau II.7).

Tableau II.7: (ab initio HF/6-31G) les charges des fragments pour 4-hydroxybenzaldehyde et 3-hydroxybenzaldehyde et leur oxanions.

		Fragments		
		OH (O)	C ₆ H ₄	CHO
4-hydroxybenzaldehyde:	Molécule	-0.36	0.39	-0.03
	Anion	-0.77	0.02	-0.25
3-hydroxybenzaldehyde:	Molécule	-0.37	0.38	-0.01
	Anion	-0.83	-0.04	-0.13
Δq (4-hydroxybenzaldehyde)		0.41e	0.37e	0.22e
Δq (3-hydroxybenzaldehyde)		0.46e	0.42e	0.12e

L'énergie totale de 4-hydroxybenzaldehyde est - 418.115598 u.a et pour l'oxanion elle est de - 417.562086 u.a. L'énergie totale de 3-hydroxybenzaldehyde est - 418.118865 u.a et pour l'oxanion - 417.545034 u.a.

L'énergie correspondant pour déprotoniser est :

$$E^D (4\text{-hydroxybenzaldehyde}) = E^{\text{TOT}} (\text{oxanion}) - E^{\text{TOT}} (\text{molécule}) = 1468 \text{ KJ/mol.}$$

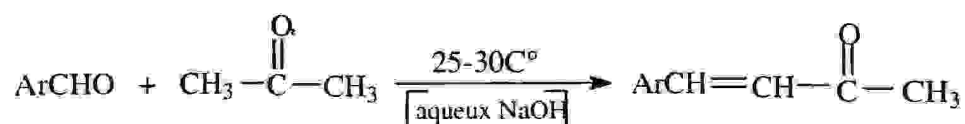
$$E^D (3\text{-hydroxybenzaldehyde}) = E^{\text{TOT}} (\text{oxanion}) - E^{\text{TOT}} (\text{molécule}) = 1506 \text{ KJ/mol.}$$

Ces valeurs sont faibles devant l'énergie de 4-hydroxyacétanélide (paracétamol) 1537 KJ/mol [50] et plus élevées que celle du 4-hydroxynitrobenzene 1442 KJ/mol [51].

II.3. Mécanismes des produits synthétisés

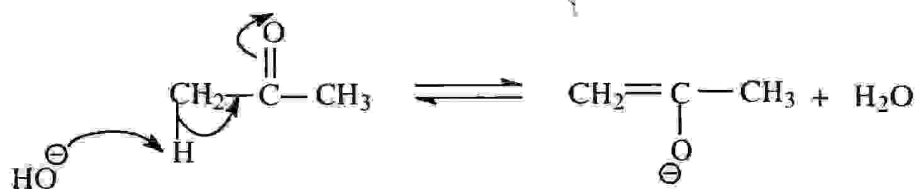
II.3.1. Le benzylidene acétone

La préparation de ce produit est faite selon la réaction de Claisen-Schmidt [56], qui consiste en une condensation des aldéhydes aromatique avec des aldéhydes, des cétones aliphatiques ou aromatique en milieu alcalin avec formation des aldéhydes ou des cétones α, β -insaturés :

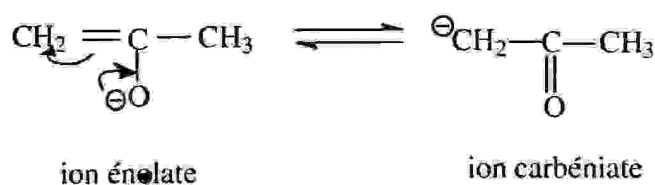


les mécanismes des différentes étapes peuvent être développés de la façon suivante :

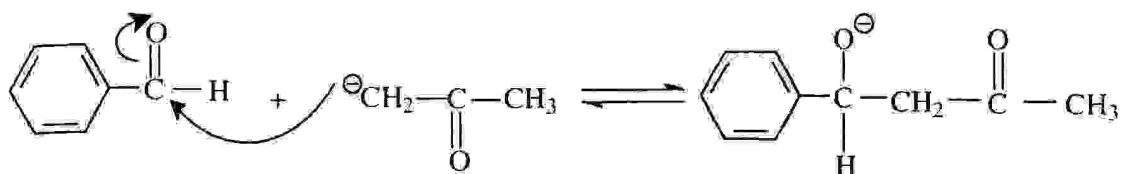
- v- Formation de β -cétol en milieu basique.
 - a- énolisation de la molécule d'acétone.



l'ion énolate possède une forme mésomère faisant apparaître une forte densité électronique en α du carbonyle



b- addition nucléophile du carbanion sur la molécule de benzaldéhyde.

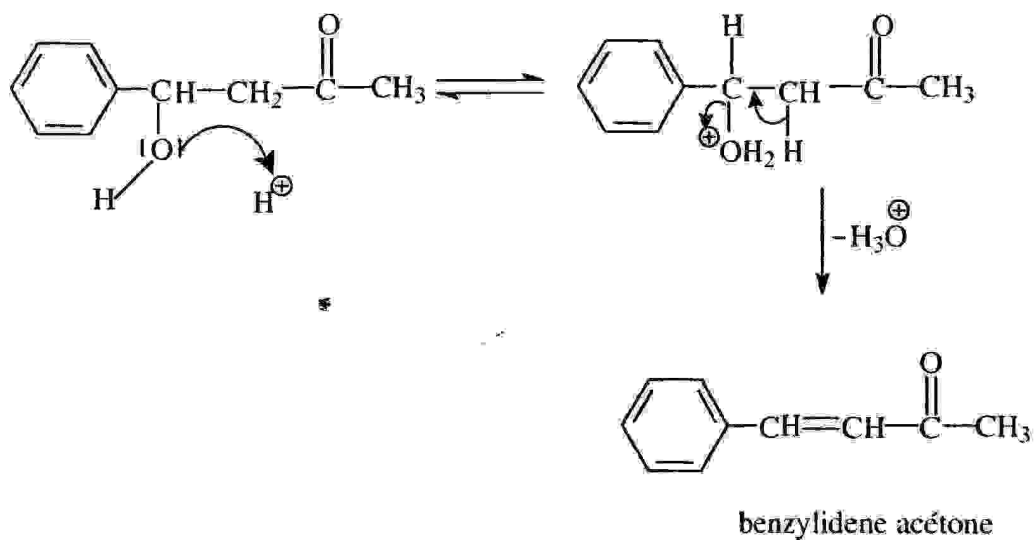


il existe dans le milieu une source de protons puisque l'acide faible HOH peut réagir avec l'alcoolate pour conduire au β -cétole suivant :

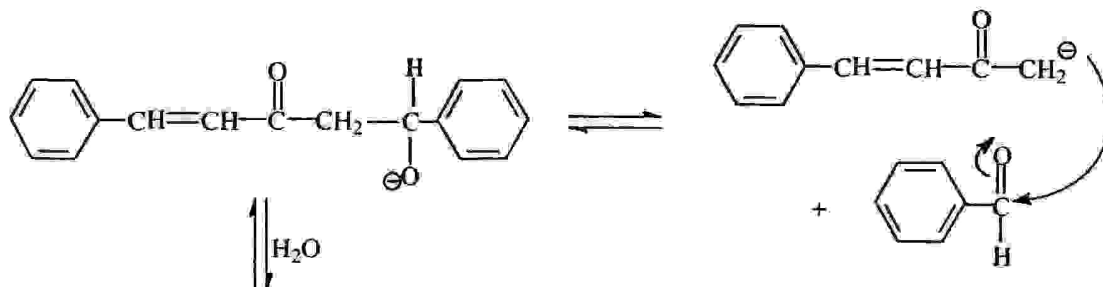
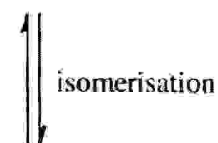
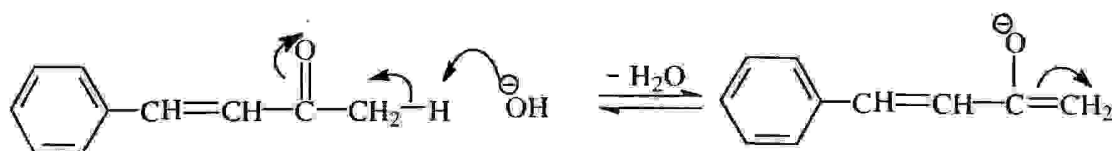
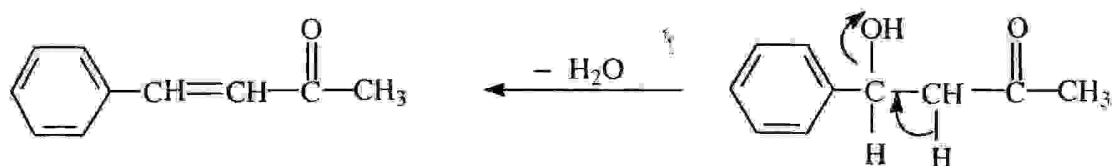
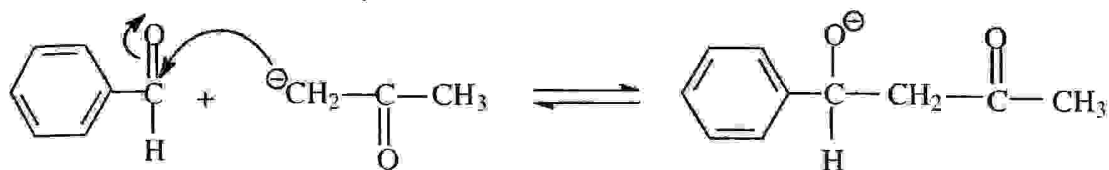
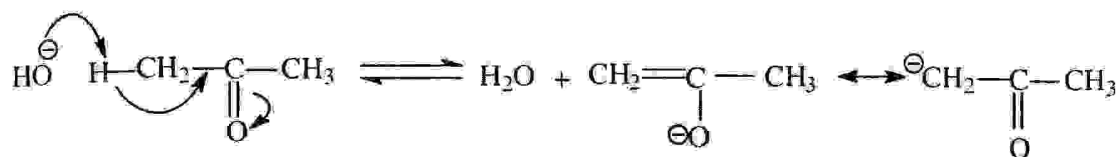


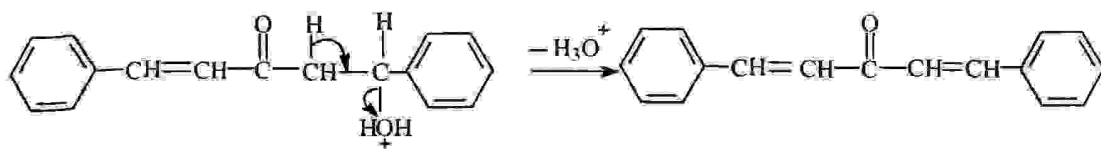
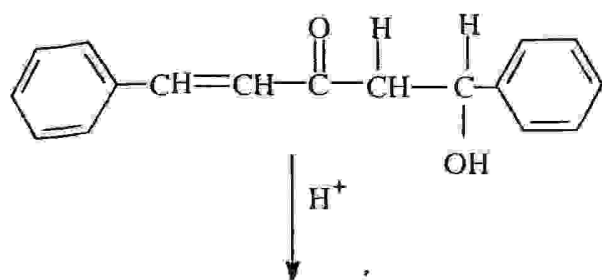
r- déshydratation du β -cétole

cette déshydratation est appelée crotonisation, c'est une réaction d'élimination d'eau en milieu acide



II.3.2. Le dibenzylidene acétone





dibenzylidene acétone

II.3.3. Etude de la molécule de benzylidene acétone (4-phenyl 3-butene-2-one)

Les données théoriques et expérimentales sont présentées dans le tableau (II.8).
Le spectre FT-IR de benzylidene acétone est présenté dans la figure (II.3).

Tableau II.8 : Données IR théoriques (ab initio HF/6-31G) et expérimentales de benzylidene acétone .

N°	ab initio champ de force				expérimentale	
	ν [cm ⁻¹]	ν^a [cm ⁻¹]	A [Km/mol]	Description ^b	ν [cm ⁻¹]	Inten. (ABS)
1.	3391	3027	5.6	ν_{C-H}	3030	0.55
2.	3268	2918	14.9	ν_{-CH_3}	2915	0.28
3.	1891	1688	135.8	$\nu_{C=O}$	1651	1.44
4.	1808	1614	30.3	$\nu_{C=C}$	1618	1.32
5.	1778	1587	22.7	$\nu_{C=C}$	1576	0.92
6.	1681	1501	28.1	$\nu_{C=C}$	1494	0.85
7.	1627	1450	8.0	$\nu_{C=C}$	1451	1.08
8.	1523	1359	50.2	δ_{-CH_3}	1359	1.25
9.	1409	1258	3.4	δ_{-CH_3}	1258	1.36
10.	1331	1188	0.2	δ_{-CH_3}	1185	1.35
11.	1088	971	0.3	δ_{CC-H}	977	1.39
12.	874	780	6.1	δ_{ph-H}	752	1.80
13 ^c .	703	627	3.5	δ_{ph-H}	696	1.92

^a graduée par 0.8929 , facteur de Pople [15].

^b mode de vibration : ν , valence ; δ , déformation.

^c suivi par 44 fréquences.

On peut distinguer un excellent accord entre les fréquences théoriques et expérimentales, la différence moyenne est de 13.2 cm^{-1} , cette valeur est proche de l'intervalle correspondant aux molécules contenant des groupements carbonyle ou nitrile $15\text{-}27 \text{ cm}^{-1}$ [57].

Le pic du mouvement de valence $\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$ est observé dans le spectre à 3030 cm^{-1} (mesurée), 3027 cm^{-1} (calculée).

Pour le pic du mouvement de valence du groupement carbonyle $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, il apparaît fortement à 1651 cm^{-1} (mesurée) et à 1688 cm^{-1} (calculée). Le décalage de pic revient à l'effet de résonance. Ainsi, pour les pics du mouvement de valence $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ l'accord est excellent entre la théorie et l'expérience.

En ce qui concerne les mouvements de valence $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ aromatiques on observe dans le spectre (fig II.3) trois pics moyens 1576 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} qui sont en accord avec les pics théoriques N°5, N°6 et N°7 (1587 cm^{-1} , 1501 cm^{-1} et 1450 cm^{-1}).

Pour les pics du mouvement de déformation, le groupement CH_3 apparaît à $1359\text{-}1188 \text{ cm}^{-1}$ (calculée) et de $1359\text{-}1185 \text{ cm}^{-1}$ (mesurée).

Selon les calculs, la position *trans* de $(-\text{CH}=\text{CH}-)$ est la plus stable, on justifie cette observation expérimentalement par l'apparition du pic à 977 cm^{-1} (mesurée) 971 cm^{-1} (calculée).

Les deux pics intenses observés dans le spectre à 752 et 696 cm^{-1} (fig II.3) sont caractéristiques du noyau phényle ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$) quand il est monosubstitué, ils sont en bon accord avec les pics théoriques N°12 et 13.

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,

M'sila University, Algeria.

Date: 04-11-02 13:16:45

Threshold: 0.1, Noise: 0.1, Current range selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (ABS)
1	696.3	1.929
2	752.2	1.801
3	977.8	1.396
4	1185.2	1.353
5	1258.5	1.367
6	1359.7	1.256
7	1451.3	1.087
8	1494.7	0.855
9	1576.7	0.922
10	1618.2	1.321
11	1651.9	1.444
12	2915.2	0.283
13	3030.0	0.554

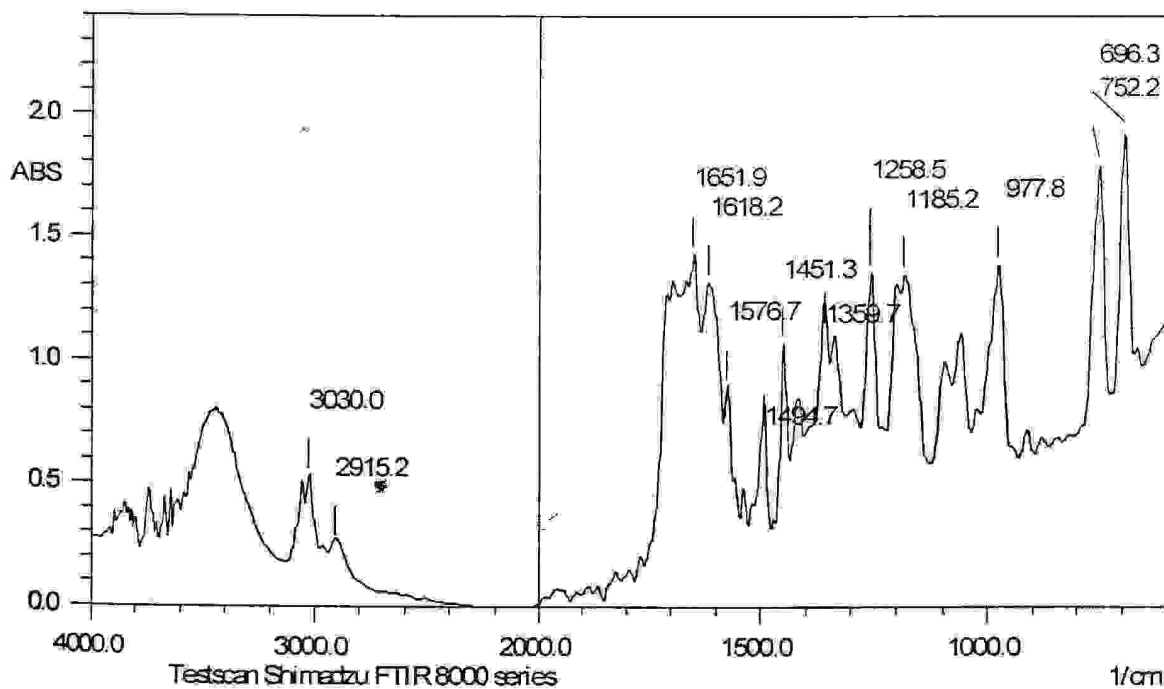


Figure II.3. Spectre FT-IR de benzylidene acétone (liquide).

II.3.4. Etude de la molécule du Dibenzylidene acétone (1,5-diphenyl -1,4-pentadien-3-one)

Le spectre FT-IR pour la molécule (1,5-diphenyl 1,4-pentadien -3-one) est présenté dans la figure (II.4), les données expérimentales et théoriques pour la même molécule sont présentées au tableau (II.9).

La différence moyenne entre les fréquences théoriques et expérimentales est de $11,5 \text{ cm}^{-1}$, cette valeur est en dessous de l'intervalle $15\text{-}27 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux molécules contenant des groupements carbonyle ou nitrile [47].

Pour le pic du mouvement de valence $\nu_{\text{C}=\text{C-H}}$, on distingue une différence de 27 cm^{-1} entre la théorie (3051 cm^{-1}) et l'expérience (3024 cm^{-1}).

Le mouvement de valence du groupement carbonyle $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, fait apparaître un pic intense dans le spectre (figure II.4) à 1649 cm^{-1} , 1682 cm^{-1} (valeur calculée). Les mouvements de valence de la liaison $\text{C}=\text{C}$ sont entre $1586\text{-}1454 \text{ cm}^{-1}$ (calculée), $1591\text{-}1446 \text{ cm}^{-1}$ (mesurée).

Les mouvements de déformation dans le plan de la liaison C-H varient entre $1347\text{-}1075 \text{ cm}^{-1}$ (calculée), $1340\text{-}1072 \text{ cm}^{-1}$ (mesurée).

Les fréquences théoriques du mouvement de déformation hors du plan de la liaison C-H du noyau phényl sont à 776 cm^{-1} et 677 cm^{-1} avec un petit décalage entre la théorie et l'expérience ($785, 694 \text{ cm}^{-1}$).

D'après les données théoriques et expérimentales et si on passe du spectre du benzylidene acétone au spectre du dibenzylidene acétone, on remarque quelques différences dans les spectres infrarouges qui se résument en :

- i) Diminution de la fréquence de vibration du groupement carbonyle $\nu_{\text{C}=\text{O}}$: calculée 6 cm^{-1} , mesurée 2 cm^{-1} .
- ii) Diminution de l'intensité du pic $\nu_{\text{C}=\text{O}}$: calculée 3.6 fois, mesurée 1.3 fois.
- iii) Une différence est observée au niveau de pic du mouvement de valence $\nu_{\text{C-H}}$: augmentation de 24 cm^{-1} (calculée), diminution de 6 cm^{-1} (mesurée).

L'énergie totale de benzylidene acétone est -459.18283 u.a. , et pour le dibenzylidene acétone est -726.49079 u.a. , ce qui explique la stabilité de la molécule par l'effet de conjugaison des doubles liaisons dont la différence énergétique entre les deux structures est de -267.30796 u.a.

Tableau II.9 : Données IR théoriques (ab initio HF/6-31G) et expérimentales (KBr) du dibenzylidene acétone

N°	ab initio champ de force				expérimentale	
	ν [cm ⁻¹]	ν^a [cm ⁻¹]	A [Km/mol]	Description ^b	ν [cm ⁻¹]	Inten. (ABS)
1.	3417	3051	41.4	ν_{CH}	3024	0.88
2.	1884	1682	37.2	$\nu_{\text{C=O}}$	1649	1.15
3.	1777	1586	50.0	$\nu_{\text{C=C}}$	1591	1.17
4.	1681	1492	5.1	$\nu_{\text{C=C}}$	1492	0.69
5.	1629	1454	29.7	$\nu_{\text{C=C}}$	1446	0.75
6.	1509	1347	6.7	δ_{CCH}	1340	0.85
7.	1333	1190	0.2	δ_{CCH}	1191	0.90
8.	1205	1075	4.2	δ_{CCH}	1072	0.55
9.	1115	995	2.5	$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CC-H}}$	981	0.99
10.	1048	935	0.2	δ_{CCC}	922	0.48
11.	982	876	0.2	δ_{CCH}	881	0.52
12.	938	837	0.5	δ_{CCH}	848	0.42
13.	870	776	14.0	$\delta_{\text{ph-H}}$	758	0.92
14 ^c .	759	677	6.8	$\delta_{\text{ph-H}}$	694	1.14

^a graduée par 0.8929, facteur de Pople [15].

^b mode de vibration : ν , valence ; δ , déformation.

^c suivi par 44 fréquences.

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,

M'sila University, Algeria.

Date: 11-11-02 13:30:45

Threshold: 0.1, Noise: 0.1, Current range selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (ABS)
1	694.4	1.1443
2	758.0	0.9266
3	848.8	0.4293
4	881.4	0.5283
5	922.0	0.4855
6	981.7	0.9956
7	1072.3	0.5588
8	1191.9	0.9007
9	1340.4	0.8518
10	1446.5	0.7551
11	1492.8	0.6904
12	1591.2	1.1728
13	1649.0	1.1554
14	3024.2	0.8817

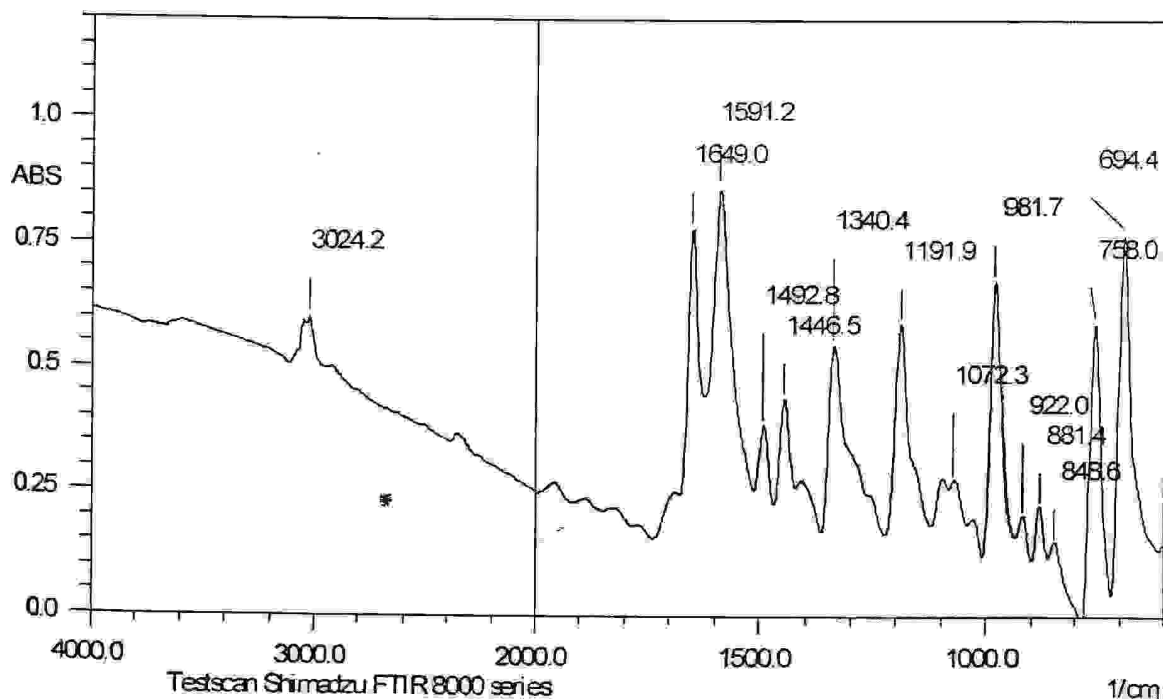


Figure II.4. Spectre FT-IR de dibenzylidene acétone en KBr.

II.3.5. La structure du benzylidene acétone

La structure du benzylidene acétone (4-phenyl-3 butène-2-one) est montrée dans la figure (II.5). Les paramètres de sa géométrie sont présentés dans le tableau (II.10).

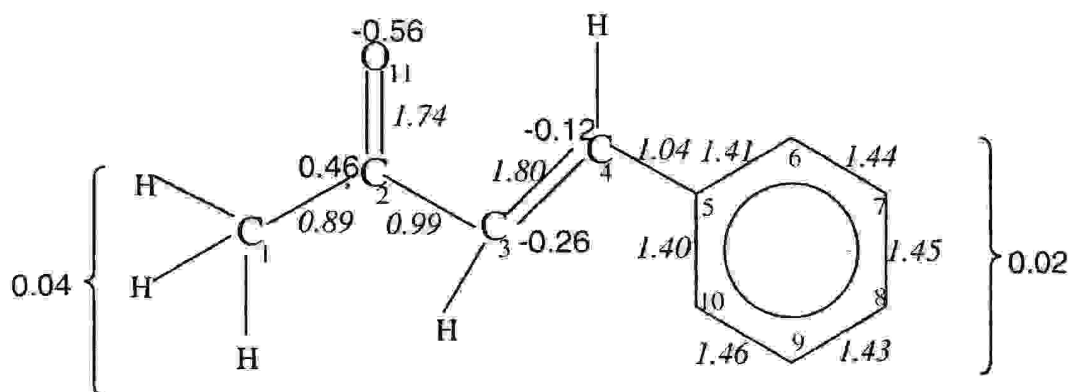


Fig II.5 : (ab initio HF/6-31G) structure de benzylidene acétone.
 - l'ordre de liaison (en italique)
 - charges (en gras)

II.3.6. La structure du dibenzylidene acétone

La structure du dibenzylidene acétone (1,5-diphényl-1,4-butadien-3-one) est donnée par la figure (II.6). Les paramètres géométriques sont présentés dans le tableau (II.11).

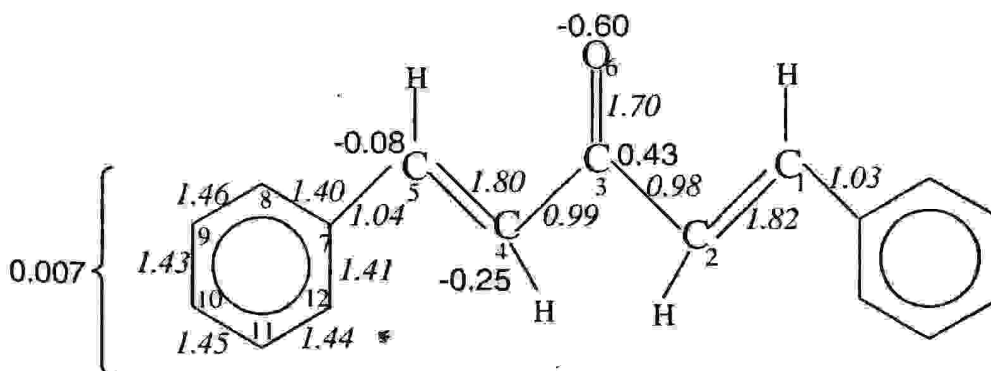


Fig II.6 : (ab initio HF/6-31G) structure du dibenzylidene acétone.
 - l'ordre de liaison (en italique)
 - charges (en gras)

Tableau II.10 : (ab initio HF/ 6-31G) paramètres structuraux du benzylidene acétone.

Distance de liaison ^a (Å)	6-13G	Angle (°)	6-31G
C ₂ =O ₁₁	1.224	C ₁ C ₂ O ₁₁	120.5
C ₂ -C ₁	1.505	C ₁ C ₂ C ₃	120.3
C ₂ -C ₃	1.473	O ₁₁ C ₂ C ₃	119.2
C ₃ =C ₄	1.332	C ₂ C ₃ C ₄	125.0
C ₄ -C ₅	1.472	C ₄ C ₅ C ₆	126.7
C ₅ -C ₁₀	1.397	C ₄ C ₅ C ₁₀	118.9
C ₅ -C ₆	1.394	C ₅ C ₁₀ C ₉	122.9
C ₆ -C ₇	1.387	C ₈ C ₉ C ₁₀	120.7
C ₇ -C ₈	1.386	C ₇ C ₈ C ₉	120.3
C ₈ -C ₉	1.389	C ₆ C ₇ C ₈	119.8
C ₉ -C ₁₀	1.383	C ₅ C ₆ C ₇	119.9
C ₃ -H ₁₅	1.072	C ₆ C ₅ C ₁₀	121.0
C ₄ -H ₁₆	1.075	C ₅ C ₄ H ₁₆	118.4

^a pour la numérotation des atomes voir figure (II.5).

Tableau II.11 : (ab initio HF/ 6-31G) paramètres structuraux du dibenzylidene acétone.

Distance de liaison ^a (Å)	6-13G	Angle (°)	6-31G
C ₃ =O ₆	1.231	O ₆ C ₃ C ₄	119.0
C ₃ -C ₄	1.474	C ₂ C ₃ C ₄	118.8
C ₄ =C ₅	1.339	C ₃ C ₄ C ₅	126.3
C ₅ =C ₇	1.469	C ₄ C ₅ C ₇	126.2
C ₇ -C ₈	1.395	C ₅ C ₇ C ₈	122.1
C ₈ -C ₉	1.381	C ₇ C ₈ C ₉	120.7
C ₉ -C ₁₀	1.389	C ₈ C ₉ C ₁₀	120.2
C ₁₀ -C ₁₁	1.386	C ₉ C ₁₀ C ₁₁	119.7
C ₁₁ -C ₁₂	1.387	C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	120.0
C ₁₂ -C ₇	1.395	C ₁₁ C ₁₂ C ₇	120.7

^a pour la numérotation des atomes voir la figure (II.6).

Les calculs d'optimisation de la géométrie au niveau HF/6-31G du benzylidene acétone et dibenzylidene acétone sont présentés dans les tableaux (II.10) et (II.11) respectivement. On remarque qu'il n'y a pas une grande différence dans les longueurs des liaisons si on passe de la structure du benzylidene acétone à la structure du dibenzylidene acétone. La différence entre les deux structures pour la liaison C=O est de 0.01 Å.

Les variations dans l'ordre de liaison de benzylidene acétone et dibenzylidene acétone sont présentées dans les figures (II.5) et (II.6) respectivement. On remarque au niveau de liaison C=O une différence de (0.04 unité).

II.4. Les Cholestéryl alkanoates

II.4.1. Le Cholestéryl Formate

Les données théoriques et expérimentales des spectres IR du cholestéryl formate sont présentées au tableau (II.12). Les spectres FT-IR correspondant sont présentées sur les figures (II.7) et (II.8).

Tableau II.12 Données IR théorique (semi-empirique AM1) et expérimentales (ZLI-1695, KBr)

N°	Semi-empirique AM1			Exp (KBr)		Exp (ZLI-1695)	
	ν [cm ⁻¹]	Inten. [Km/mol]	Description ^b	ν [cm ⁻¹]	Inten. (ABS)	ν [cm ⁻¹]	Inten. (ABS)
1.	2998	0.20	ν_{C-H}	2935	1.06	2921	0.52
2.	2985	1.85	ν_{CH}	2873	0.78	2851	0.49
3.	1888	0.57	$\nu_{C=O}$	1706	0.95	1725	0.18
4.	1448	0.56	δ_{C-H}	1463	0.42	1449	0.37
5.	1379	0.78	δ_{C-H}	1375	0.39	1376	0.13
6.	1338	0.65	δ_{C-H}	1336	0.12	-	w
7. ^a	1175	0.35	ν_{C-O}	1164	1.33	1175	0.17

^a suivi par 215 fréquences.

^b mode de vibration : ν , valence ; δ , déformation.

La différence moyenne entre les fréquences théoriques et expérimentales (KBr) est de 55.6 cm⁻¹. Ainsi, la différence moyenne entre les résultats expérimentaux (ZLI-1695) et théoriques est de 63.0 cm⁻¹, et celle entre les résultats expérimentaux est 13.5 cm⁻¹.

Les pics des mouvements de valence ν_{C-H} apparaissent dans le spectre (figure II.7) à 2921 cm⁻¹ et 2851 cm⁻¹ et dans le spectre (figure II.8) à 2935 cm⁻¹ et 2873 cm⁻¹. La différence est 14 cm⁻¹, 22 cm⁻¹ respectivement. Selon les calculs, ν_{C-H} apparaît à 2998 cm⁻¹ et 2985 cm⁻¹. Ce mouvement est en bonne coordination soit du côté théorique ou expérimental.

D'après la figure (II.7), le pic intense du mouvement de valence $\nu_{C=O}$ est observé à 1725 cm^{-1} . Le même pic est observé dans la figure (II.8) à 1706 cm^{-1} , on remarque une différence de 19 cm^{-1} (dûe à l'effet du solvant). La théorie nous donne un pic à 1888 cm^{-1} , les fréquences calculées ont des valeurs supérieures à celle obtenues par l'expérience, cela est dû à l'isolement du système moléculaire, dans l'expérience, l'influence intermoléculaire diminue la fréquence de vibration.

L'intervalle de $1336\text{-}1463\text{ cm}^{-1}$ (figure II.8) correspond aux pics de mouvement de déformation des liaisons C-H qui est en accord avec la théorie $1338\text{-}1448\text{ cm}^{-1}$.

Pour le mouvement de valence de la liaison C-O, on remarque les pics 1175 cm^{-1} et 1164 cm^{-1} . Les calculs nous donnent un pic à 1175 cm^{-1} . Ce pic est en excellent accord avec l'expérience (figure II.7).

D'après les résultats expérimentaux du cholestéryl formate dans le ZLI-1695 et avec le KBr, on remarque quelques différences dans les fréquences des pics et son intensité qui se résume en :

i) en présence du solvant, on observe un décalage des pics du mouvement de valence ν_{C-H} vers les fréquences les plus basses, 2921 cm^{-1} au lieu de 2935 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} au lieu de 2873 cm^{-1} .

ii) une augmentation de la fréquence du mouvement de valence $\nu_{C=O}$ en présence de ZLI en 19 cm^{-1} .

iii) en présence du solvant ZLI, on remarque l'absence de pic δ_{C-H} qui apparaît en KBr à 1336 cm^{-1} .

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,

M'sila University, Algeria.

Date: 31-10-02 12:50:54

Threshold: 0.1, Noise: 0.1, Current range selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (ABS)
1	894.91	0.1322
2	1175.53	0.1707
3	1376.11	0.1388
4	1449.41	0.3704
5	1725.21	0.1866
6	2239.20	0.2256
7	2851.56	0.4979
8	2921.00	0.5237

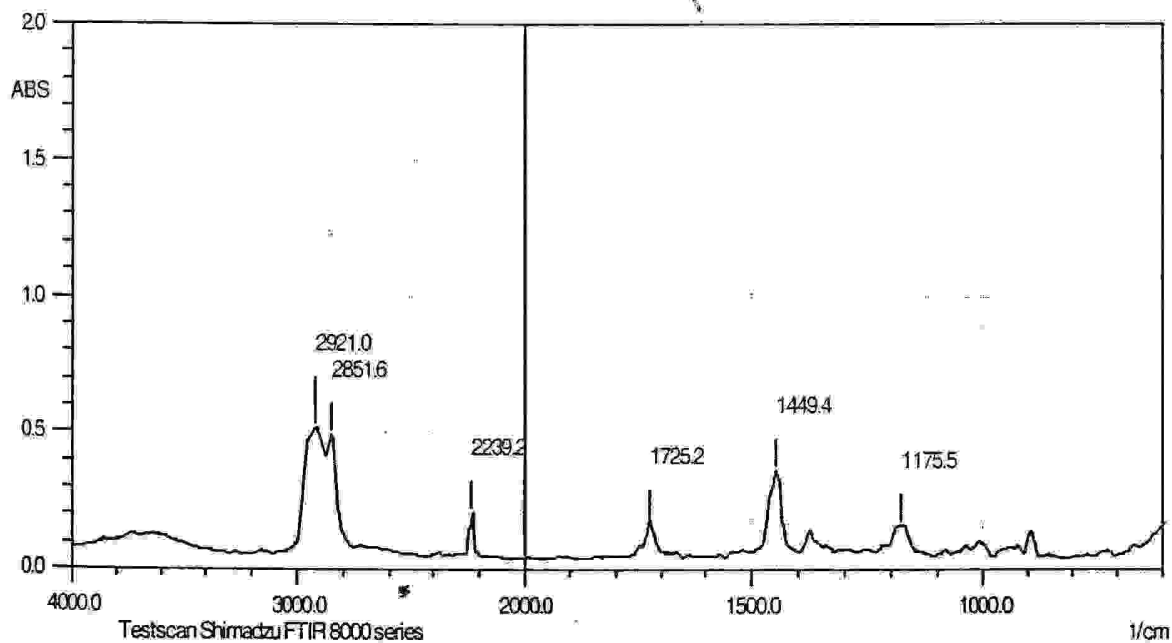


Figure II.7 Spectre FT-IR du cholestéryyl formate dans ZLI-1695.

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,
M'sila University, Algeria.

Date: 03-02-03 10:16:45

Threshold: 0.1, Noise: 0.05, Current range selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (ABS)
1	937.3	0.181
2	1001.0	0.213
3	1083.9	0.164
4	1164.9	1.133
5	1336.6	0.122
6	1375.2	0.396
7	1463.9	0.423
8	1706.9	0.954
9	2873.7	0.788
10	2935.5	1.064
11	3402.2	0.252

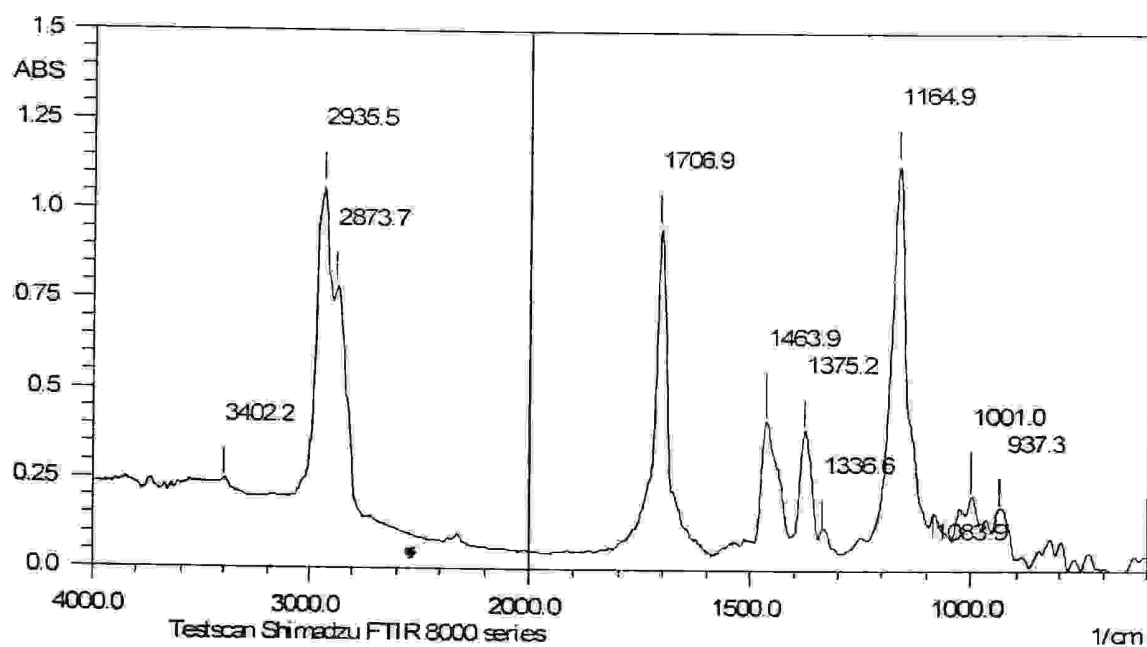


Figure II.8 Spectre FT-IR du cholestéryyl formate en KBr.

II.4.2. Le Cholestéryl acétate

Les données théoriques et expérimentales des spectres IR du cholestéryl acétate sont présentées au tableau (II.13). Les spectres FT-IR de la même molécule sont présentées dans les figures (II.9) et (II.10).

Tableau II.13 : Données IR théorique (semi-empirique AM1) et expérimentales (ZLI-1695, KBr) du Cholestéryl acétate.

N°	Semi-empirique AM1			Exp (KBr)		Exp (ZLI-1695)	
	ν [cm ⁻¹]	Inten. [Km/mol]	Description ^b	ν [cm ⁻¹]	Inten. (ABS)	ν [cm ⁻¹]	Inten. (ABS)
1.	2999	0.38	ν_{C-H}	2937	0.74	2910	2.24
2.	2973	0.07	ν_{C-H}	2868	0.58	2848	2.28
3.	1883	0.36	$\nu_{C=O}$	1735	0.66	1733	0.50
4.	1521	3.62	$\nu_{C=C}$	1652	w	-	-
5.	1449	0.34	δ_{C-H}	1463	0.31	1448	1.65
6.	1377	2.00	δ_{C-H}	1371	0.43	1377	0.48
7. ^a	1248	0.17	ν_{C-O}	1243	0.63	1243	0.83

^a suivi par 224 fréquences.

^b mode de vibration : ν , valence ; δ , déformation.

La différence moyenne entre les fréquences théoriques et expérimentales (KBr) est de 67.3 cm⁻¹. Ainsi, la différence moyenne entre les résultats expérimentaux (ZLI-1695) et théoriques est de 61.6 cm⁻¹, et celle entre les résultats expérimentaux est de 11.6 cm⁻¹.

Selon les calculs, les pics du mouvement de valence de la liaison C-H sont à 2999 cm⁻¹ et 2973 cm⁻¹. Ces mouvements apparaissent expérimentalement (KBr, ZLI-1695) à 2937 cm⁻¹ et 2868 cm⁻¹, 2910 cm⁻¹ et 2848 cm⁻¹ respectivement.

Pour le pic du mouvement de valence $\nu_{C=O}$, les résultats expérimentales (KBr) nous donnent un pic à 1735 cm⁻¹ et dans le ZLI-1695 le pic apparaît à 1733 cm⁻¹. Théoriquement, le pic du mouvement de valence $\nu_{C=O}$ est à 1883 cm⁻¹, une différence de 148 - 150 cm⁻¹ entre la théorie et l'expérience, voir Tableau (II.13).

Dans le spectre (fig II.10) on observe un pic de mouvement de valence de la liaison C=C à 1652 cm^{-1} avec une intensité faible. Mais dans le solvant ZLI (fig II.9), on remarque l'absence de ce pic. Théoriquement le pic de mouvement de valence $\nu_{\text{C=C}}$ est à 1521 cm^{-1} .

Les mouvements de déformation de la liaison C-H sont à 1463 cm^{-1} et 1371 cm^{-1} (fig II.10), 1448 cm^{-1} et 1377 cm^{-1} (fig II.9).

Pour le mouvement de valence de la liaison C-O, on remarque l'excellent accord entre les résultats expérimentaux (1243 cm^{-1}) et les résultats théoriques (1248 cm^{-1}).

D'après les résultats expérimentaux du cholestéryl acétate dans le ZLI-1695 et avec le KBr, on remarque quelques différences dans les fréquences et les intensités qui se résument en :

- i) un décalage des bandes du mouvement de valence $\nu_{\text{C-H}}$ dans le ZLI vers les fréquences les plus basses.
- ii) un bon accord entre les deux pics du mouvement de valence $\nu_{\text{C=O}}$ dans le ZLI et avec le KBr, dont les intensités des pics sont presque les mêmes.
- iii) généralement on observe une diminution d'intensité des pics en KBr par rapport au cas de ZLI.

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,

M'sila University, Algeria.

Date: 31-10-02 13:13:58

Threshold: 0.1, Noise: 0.1, Current range selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (ABS)
1	897.80	0.445
2	1034.74	0.471
3	1243.04	0.835
4	1377.08	0.489
5	1448.44	1.650
6	1733.89	0.506
7	2239.20	0.800
8	2848.67	2.288
9	2910.38	2.242

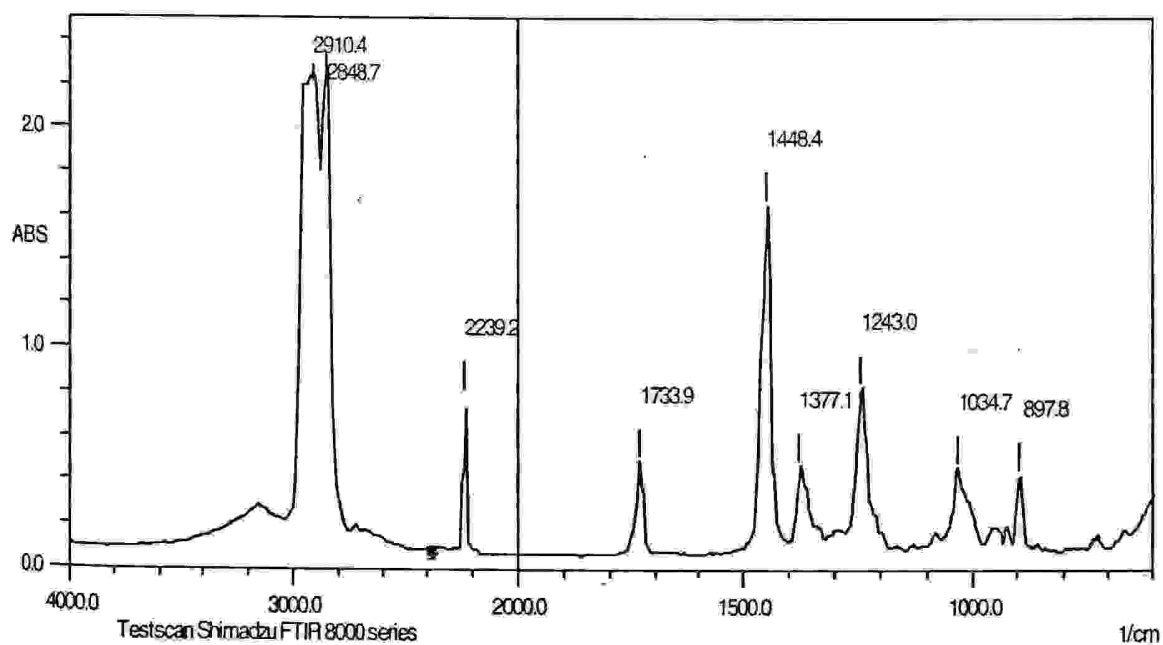


Figure II.9 Spectre FT-IR du cholestéryl acétate dans ZLI-1695.

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,

M'sila University, Algeria.

Date: 03-02-03 10:10:20

Threshold: 0.1, Noise: 0.05, Current range selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (ABS)
1	611.4	0.1562
2	802.3	0.1107
3	902.6	0.1464
4	956.6	0.1898
5	1029.9	0.4551
6	1136.0	0.1502
7	1243.1	0.6331
8	1369.4	0.4369
9	1438.8	0.3166
10	1463.9	0.3902
11	1735.8	0.6652
12	2868.0	0.5898
13	2937.4	0.7413
14	3454.3	0.2233

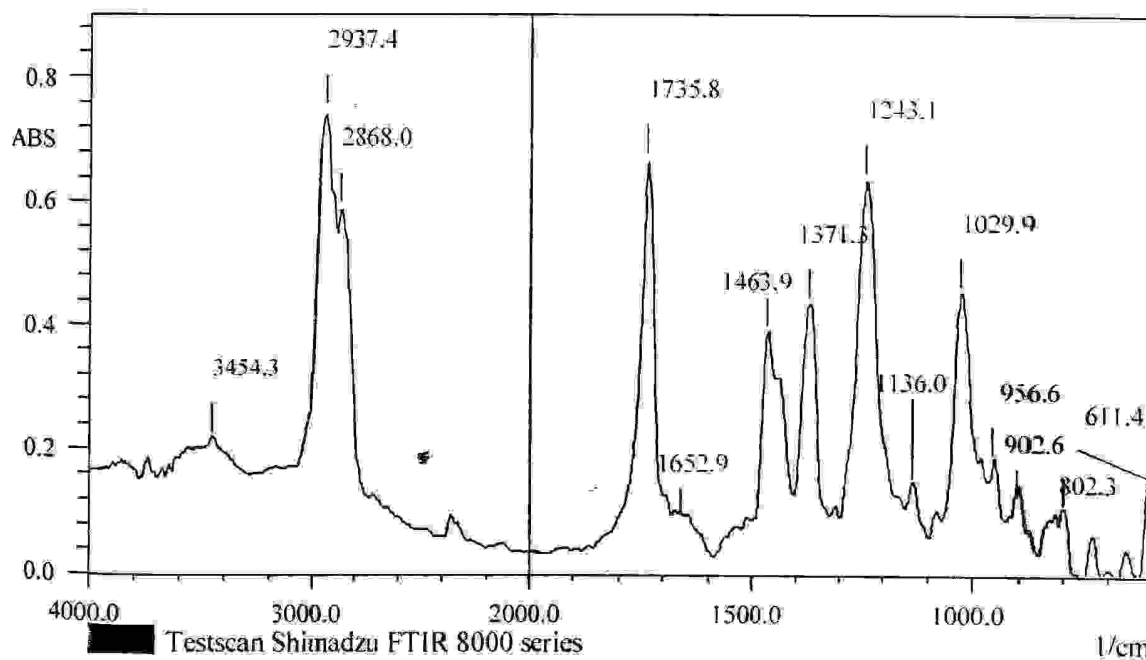


Figure II.10 Spectre FT-IR du cholestéryl acétate en KBr.

II.4.3. Etude vibrationnelle des liaisons C-H des cholestéryl alcanoates

Avant d'étudier les effets de la longueur de la chaîne alkyle sur la double liaison C=O, nous allons essayer d'évaluer ces mêmes effets sur les liaisons C-H des différents cholestéryl alcanoates. En effet nous avons analysé cinq cholestéryl alcanoates dans le ZLI-1695 (cristal liquide) et avec le KBr : formate (n=1), acétate (n=2), perlagonate (n=9), myristate (n=14), stéarate (n=18) (Fig I.7).

Nous allons d'abord déterminé les fréquences de vibration des différents modes d'élongation des liaisons C-H.

II.4.3.1. Spectres des modes d'élongation des liaisons C-H

Les spectres FT-IR des différents cholestéryl alcanoates étudiés sont montrés sur les figures (II.7, II.8, II.9, II.10, II.11, II.12, II.13).

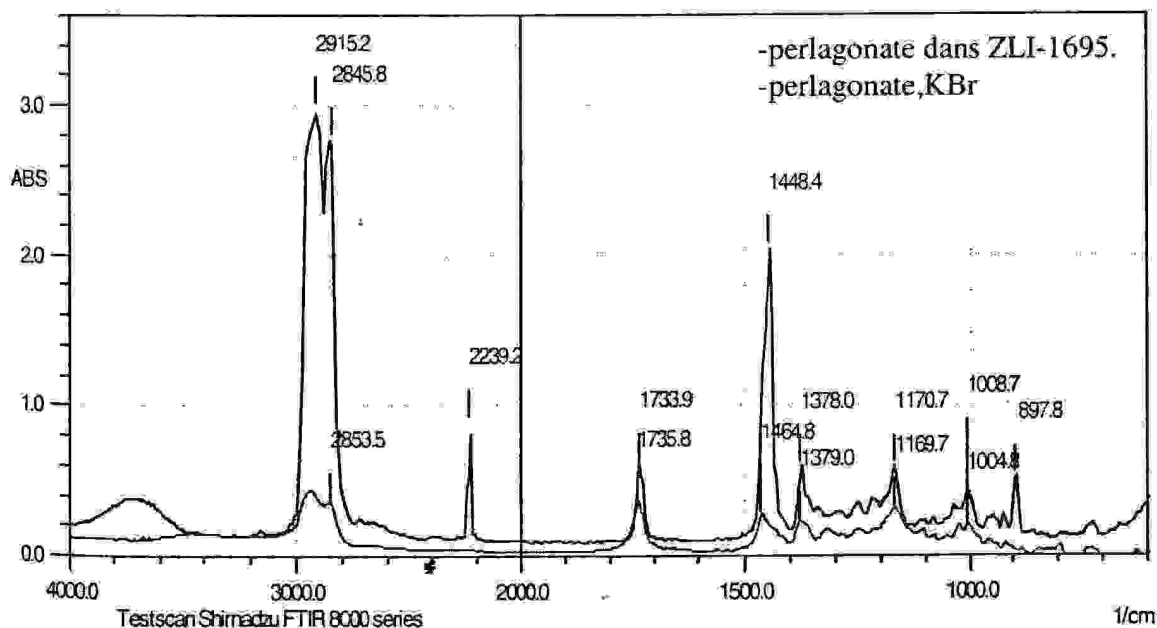


Figure II.11 Spectre FT-IR de cholestéryl perlagonate dans le ZLI-1695 et en KBr.

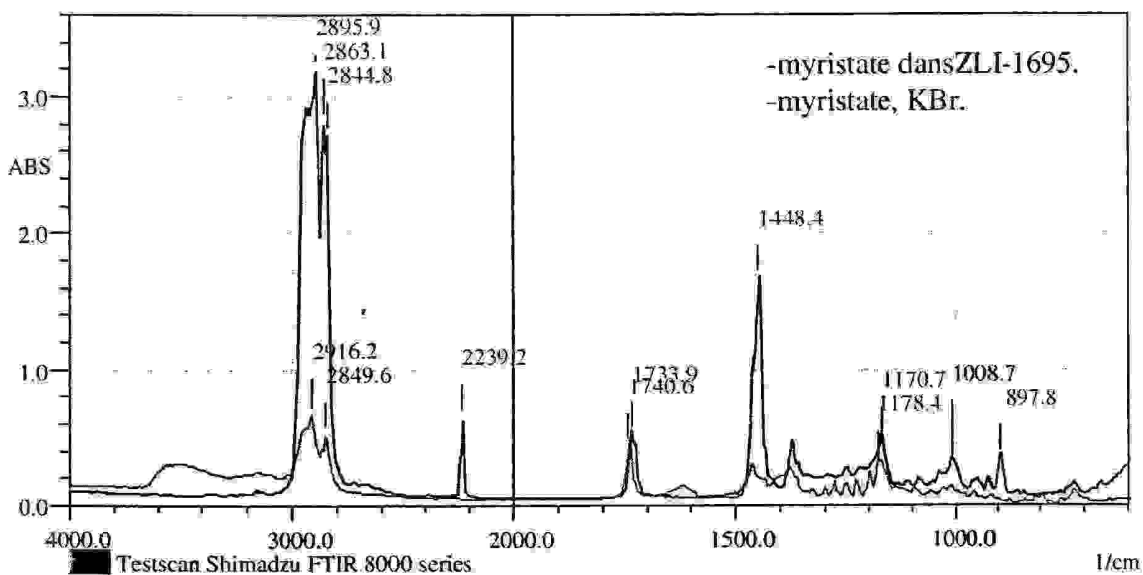


Figure II.12 Spectre FT-IR de cholestéryl myristate dans le ZLI-1695 et en KBr.

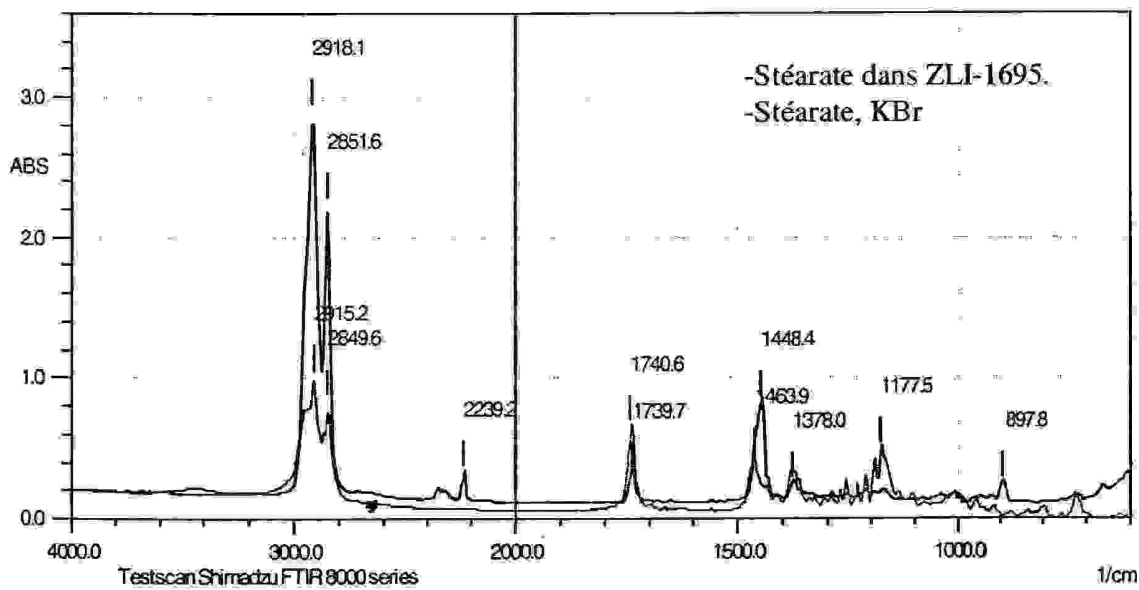


Figure II.13 Spectre FT-IR de cholestéryl stéarate dans le ZLI-1695 et en KBr.

Les spectres présentés permettent de déterminer les fréquences des différents modes de valence des liaisons C-H. Comme tous les échantillons appartiennent à la même famille de molécule, nous pouvons considérer qu'ils ont les mêmes modes vibrationnels de valences des liaisons C-H. Autrement dit, si un mode vibrationnel de valence des liaisons C-H est observé dans le spectre d'un échantillon, nous faisons l'hypothèse que ce mode doit exister dans le spectre des autres échantillons.

Toutes les valeurs des fréquences sont données dans le tableau (II.14).

Tableau II.14 : Valeurs des fréquences des modes vibrationnels de valences des liaisons C-H pour les cholestéryl alkanoates étudiés dans le ZLI-1695 et avec le KBr.

Cholestéryl alkanoates		$\nu_s \text{CH}_2$	$\nu_s \text{CH}_3$	$\nu_{as} \text{CH}_2$	$\nu_{as} \text{CH}_3$
Formate	ZLI-1695	2851	-	2921	-
	KBr	-	2873	2935	-
Acétate	ZLI-1695	2848	-	2910	-
	KBr	-	2868	2937	-
Perlagonate	ZLI-1695	2844	-	2915	-
	KBr	2853	-	2930	-
Myristate	ZLI-1695	2844	2863	2895	-
	KBr	2849	-	2916	-
Stéarate	ZLI-1695	2851	-	2918	-
	KBr	2849	-	2915	-
Fréquence moyenne		2848	2863	2919	-

II.4.3.2. Détermination des fréquences des différents modes

L'examen d'un grand nombre d'hydrocarbures aliphatiques contenant des groupes méthyles a montré, dans tous les cas, deux bandes distinctes apparaissant à 2962 cm^{-1} et 2872 cm^{-1} . La première d'entre elle résulte du mode d'élongation asymétrique ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$). La deuxième provient de l'élongation symétrique ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$). Pour les groupes méthylènes ($\text{R-CH}_2\text{-R}$), les élongations asymétriques ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) et symétriques ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) apparaissent respectivement vers 2926 et 2853 cm^{-1} . La position de ces bandes ne varie pas de plus de 10 cm^{-1} [20].

$$\begin{array}{ll} (\nu_{\text{as}}\text{CH}_3) & 2962 \pm 10\text{ cm}^{-1} & (\nu_{\text{as}}\text{CH}_2) & 2926 \pm 10\text{ cm}^{-1} \\ (\nu_{\text{s}}\text{CH}_3) & 2872 \pm 10\text{ cm}^{-1} & (\nu_{\text{s}}\text{CH}_2) & 2853 \pm 10\text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Les trois types de groupe méthyle se différencient par leur localisation dans les molécules. Il y en a un qui est lié au stéroïde, le deuxième intervient dans le groupe iso-octyl et le troisième est situé dans la chaîne alkyle. Il est donc raisonnable d'assigner les bandes de 2862 à 2882 cm^{-1} à des vibrations de valence symétriques des différents groupes méthyl et les bandes de 2952 à 2972 cm^{-1} à des vibrations de valence asymétriques de ces mêmes groupes. Nous pouvons, aussi supposer que les bandes de 2843 à 2863 cm^{-1} représentent les vibrations de valence symétriques du groupement méthylènes et que les modes de 2916 à 2936 cm^{-1} sont assignés à des modes vibrationnels de valence asymétriques des groupements méthylènes.

Le tableau (II.14), nous permet de distinguer deux régions spectrales : une région correspondant à des vibrations de valence des liaisons C-H symétriques et l'autre correspondant à des vibrations de valence des liaisons C-H asymétriques. La région symétrique entre 2844 cm^{-1} et 2873 cm^{-1} se décompose elle même en deux zones ; avant 2853 cm^{-1} nous avons les modes vibrationnels de valence symétriques de CH_2 et après 2853 cm^{-1} les modes vibrationnels de valence symétriques de CH_3 . La région asymétrique entre 2873 cm^{-1} et 2972 cm^{-1} suit la même décomposition ; avant 2937 cm^{-1} nous avons les modes vibrationnels de valence asymétriques de CH_2 et après 2937 cm^{-1} les modes vibrationnels de valence asymétriques de CH_3 . Cette décomposition spectrale est en accord avec la littérature [58]. La figure (II.14) résume cette décomposition spectrale.

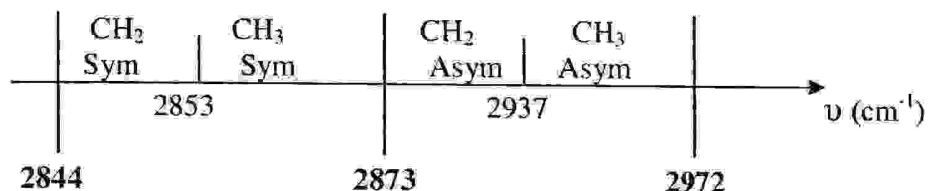


Figure II.14 Décomposition spectrale des modes de vibration de valence des liaisons C-H

II.4.4. Comportement vibrationnel de la double liaison C=O des cholestéryl alkanoates

Pour comprendre l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur les propriétés vibrationnelles de la double liaison C=O et sur le déplacement en fréquence du mode de vibration de la double liaison C=O, nous avons analysé huit cholestéryl alkanoates dans le solvant ZLI-1695 (cristal liquide) : formate ($n=1$), acétate ($n=2$), heptanoate ($n=7$), octanoate ($n=8$), perlagonate ($n=9$), tridécanoate ($n=13$), myristate ($n=14$), stéarate ($n=18$).

II.4.4.1. Influence de la longueur de la chaîne alkyle sur le déplacement du $\nu_{\text{C=O}}$

Dans cette étude nous voulons expliquer l'influence de la chaîne alkyle sur les déplacements en fréquences de la double liaison C=O. Les spectres FT-IR pour les différents cholestéryl alkanoates étudiés sont présentés dans les figures (II.9, II.15, II.16, II.17, II.18, II.19, II.20) et les valeurs des fréquences du mouvement de valence de la double liaison C=O sont données dans le tableau (II.15).

Tableau II.15: Valeurs des fréquences de vibration de la double liaison C=O pour les cholestéryl alkanoates.

n	2	7	8	9	13	14	18
Fréquence de vibration de C=O (cm ⁻¹)	1733.9	1732.0	1733.9	1733.9	1733.9	1733.9	1739.7

A partir du tableau (II.15), nous pouvons distinguer que pour $n=2,8,9,13,14$ le pic du mouvement de valence de la double liaison C=O apparaît à 1733.9 cm^{-1} . On remarque aussi une légère augmentation de la fréquence vibrationnel de la double liaison C=O pour le cas $n=18$. Si on compare les cas de $n=2,7,8,9,13,14,18$ avec le cas le plus simple des cholestéryl alkanoates qui est le cholestéryl formate ($n=1$, fig II.7) ou la fréquence vibrationnel de C=O est de 1725 cm^{-1} , nous pouvons remarquer que les fréquences vibrationnelles du mode de valence de la double liaison C=O augmentent en fonction de la longueur de la chaîne alkyle, mais ils restent pratiquement constant pour $n=2,8,9,13,14$. Des études déjà réalisées ont montré que la masse supportée par l'atome de carbone d'un groupement carbonyle est un facteur du déplacement en fréquence du mode vibrationnel de la double liaison C=O. Cependant, cet effet est limité, il diminue aussi rapidement que la masse supportée par l'atome de carbone du groupement carbonyle augmente [39]. C'est pourquoi, pour des longueurs faibles de la chaîne alkyle, par exemple entre $n=1$ et $n=2$, l'effet de masse est important alors que pour des valeurs plus fortes de $n=2$, l'effet de masse intervient très faiblement sur le mode vibrationnel de la double liaison C=O.

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,

M'sila University, Algeria.

Date: 31-10-02 13:20:53

Threshold: 0.1, Noise: 0.1, Current range selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (ABS)
1	734.83	0.127
2	799.44	0.156
3	897.80	0.348
4	957.59	0.206
5	1008.70	0.394
6	1171.68	0.817
7	1367.44	0.621
8	1449.41	1.589
9	1732.00	1.250
10	2239.20	0.451
11	2665.44	0.271
12	2869.88	1.779
13	2923.88	2.019
14	3786.97	0.304

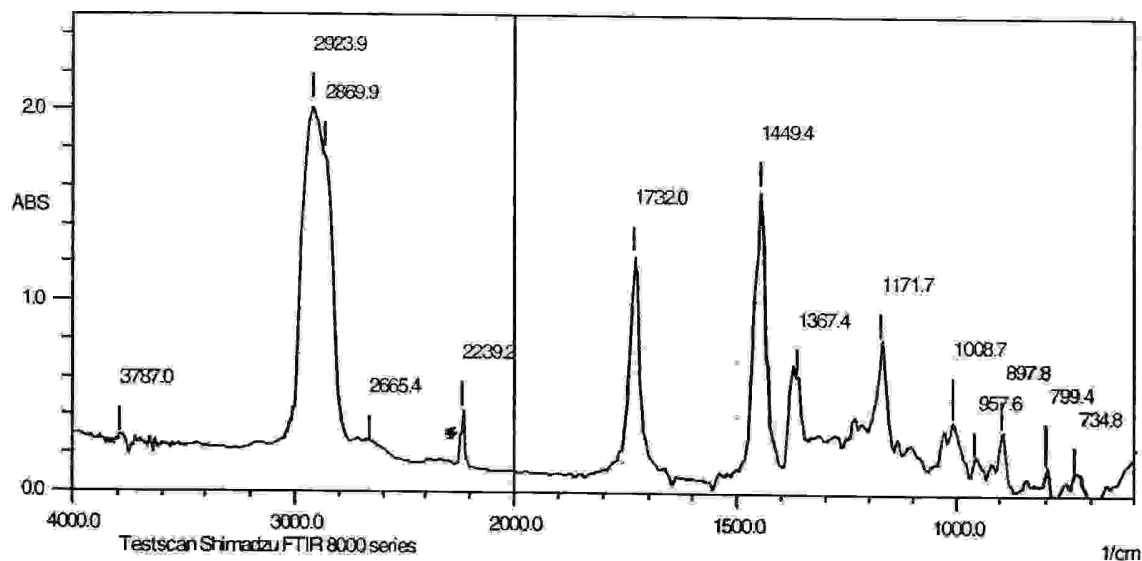


Figure II.10 Spectre FT-IR de cholestéryl heptanoate dans ZLI-1190

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,

M'sila University, Algeria.

Date: 31-10-02 13:45:53

Threshold: 0.1, Noise: 0.1, Current range selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (ABS)
1	897.80	0.393
2	1008.70	0.392
3	1170.71	0.662
4	1363.58	0.356
5	1378.04	0.527
6	1448.44	1.617
7	1733.89	0.683
8	2239.20	0.664
9	2845.77	2.690
10	2861.20	2.761
11	2901.70	3.005

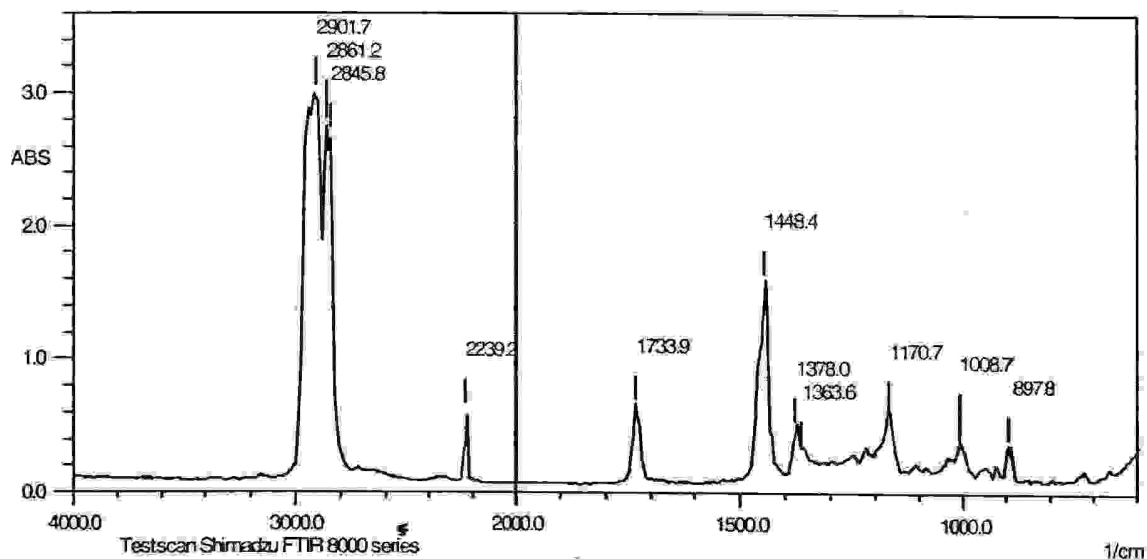


Figure II.16 Spectre FT-IR de cholestéryl octanoate dans ZLI-1695.

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,

M'sila University, Algeria.

Date: 31-10-02 14:02:41

Threshold: 0.1, Noise: 0.1, Current range selection

No. Pos. (1/cm) Inten. (ABS)

1	897.80	0.541
2	1008.70	0.443
3	1170.71	0.610
4	1378.04	0.609
5	1448.44	2.043
6	1733.89	0.634
7	2239.20	0.917
8	2845.77	2.761
9	2915.20	2.955

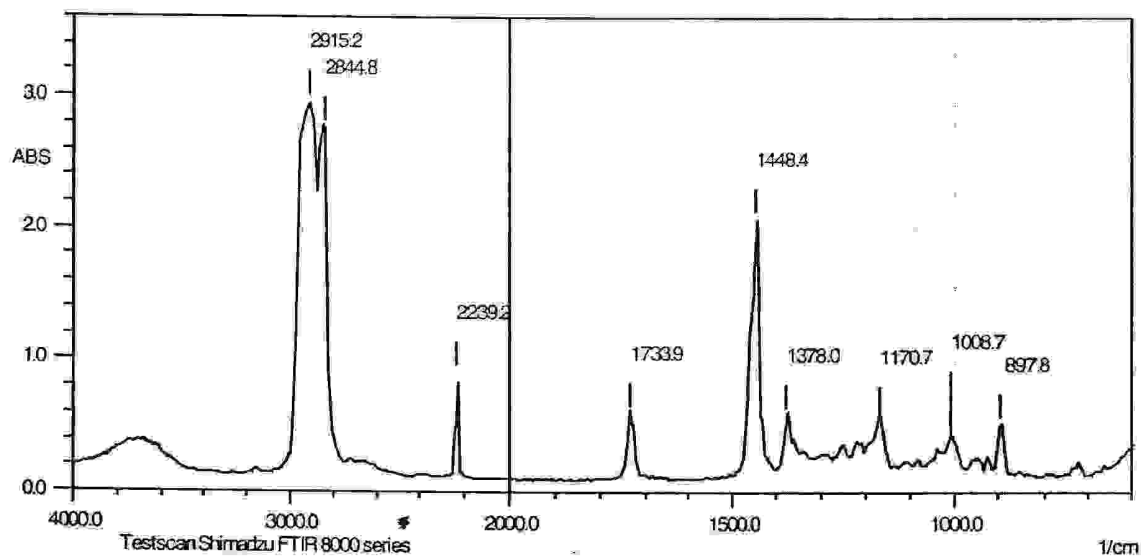


Figure II.17 Spectre FT-IR de cholestéryl perlongate dans ZLI-1695.

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,

M'sila University, Algeria.

Date: 31-10-02 14:23:33

Threshold: 0.1, Noise: 0.1, Current range selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (ABS)
1	897.80	0.399
2	1009.67	0.316
3	1170.71	0.417
4	1378.04	0.448
5	1448.44	1.619
6	1733.89	0.451
7	2239.20	0.705
8	2846.74	2.923
9	2858.31	2.955
10	2911.35	3.804

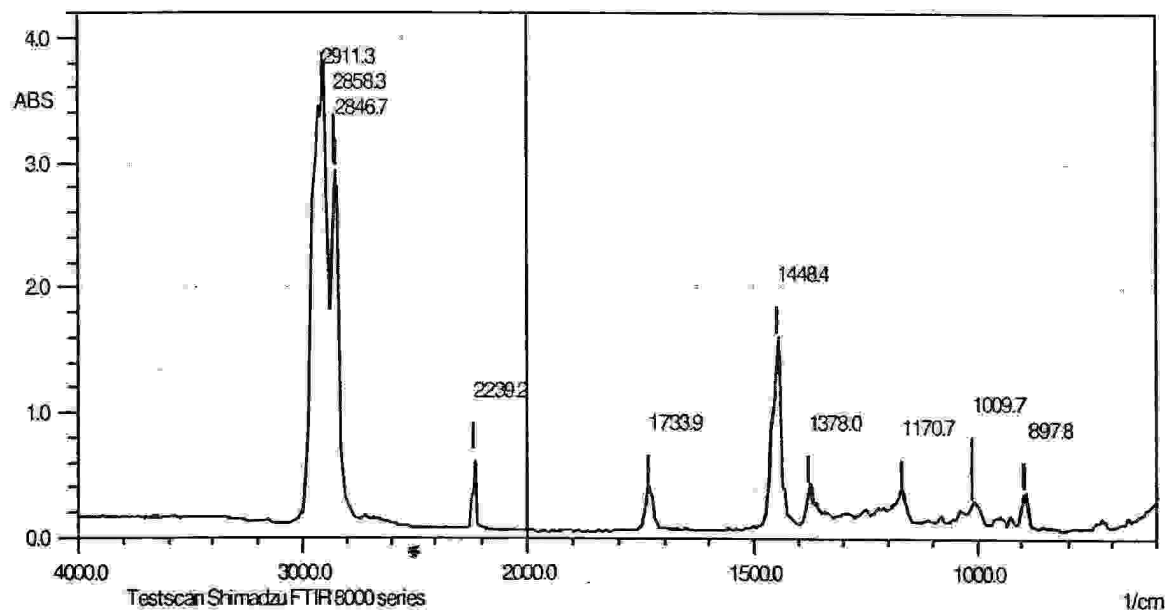


Figure II.18 Spectre FT-IR de cholestéryl tridécanoate dans ZLI-1695.

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,

M'sila University, Algeria.

Date: 31-10-02 13:36:50

Threshold: 0.1, Noise: 0.1, Current range selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (ABS)
1	897.80	0.398
2	1008.70	0.354
3	1170.71	0.534
4	1363.58	0.331
5	1378.04	0.496
6	1448.44	1.695
7	1733.89	0.567
8	2239.20	0.705
9	2844.81	2.725
10	2863.13	2.818
11	2895.92	3.197

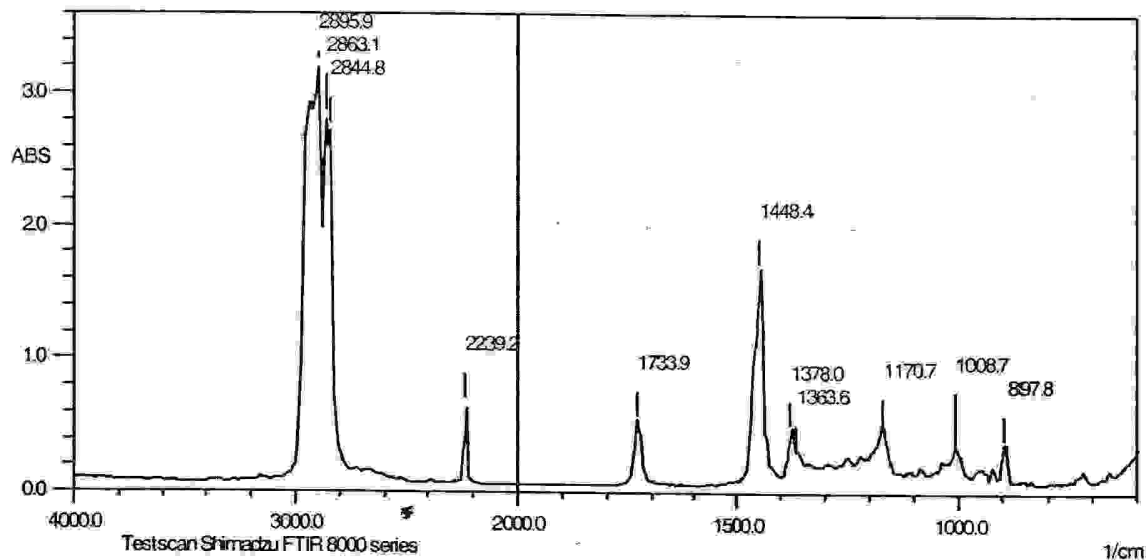


Figure II.19 Spectre FT-IR de cholestérylyl myristate dans ZLI-1695.

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,

M'sila University, Algeria.

Date: 31-10-02 14:12:45

Threshold: 0.1, Noise: 0.1, Current range selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (ABS)
1	897.80	0.281
2	1378.04	0.286
3	1448.44	0.862
4	1739.67	0.362
5	2239.20	0.370
6	2851.56	2.244
7	2918.10	2.904

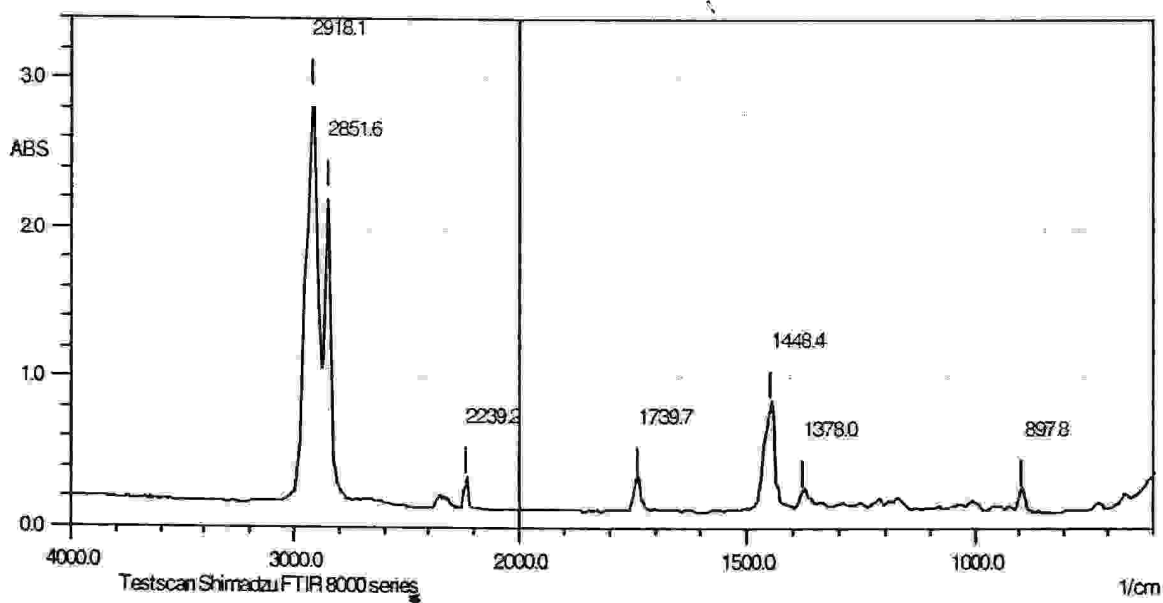


Figure II.20 Spectre FT-IR de cholestéry] stéarate dans ZLI-1695.

II.4.3.2 Influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la conformation du cholestéryl alkanoates

Dans cette étude nous voulons voir l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur les propriétés vibrationnelles de la double liaison C=O. Pour cela, nous avons analysé les huit spectres FT-IR dans la région spectrale 1600-1800 cm^{-1} figure (II.21).

Sur cette figure nous observons seulement un pic pour tous les cholestéryl alkanoates étudiés dans la région spectrale (1725-1739 cm^{-1}).

Des études ont été réalisées [39] montrent que les cholestéryl alkanoates ($n > 9$) existe sous deux conformations (cis, trans). Mais, d'après notre étude la seule cholestéryl alkanoate qui nous donne deux pics pour le mode vibrationnel de la double liaison C=O c'est le cholestéryl tridécanoate (1733.9, 1730.0 cm^{-1}) figure (II.22).

Donc, non seulement l'augmentation de n qui influe sur les propriétés vibrationnelles de la double liaison C=O. Ils restent d'autres variables qui influent sur les propriétés vibrationnelles de la double liaison C=O, sont telles que : l'influence de la polarisation du champ électrique incident, la disposition des molécules dans la structure cristalline qui seront étudiés ultérieurement.

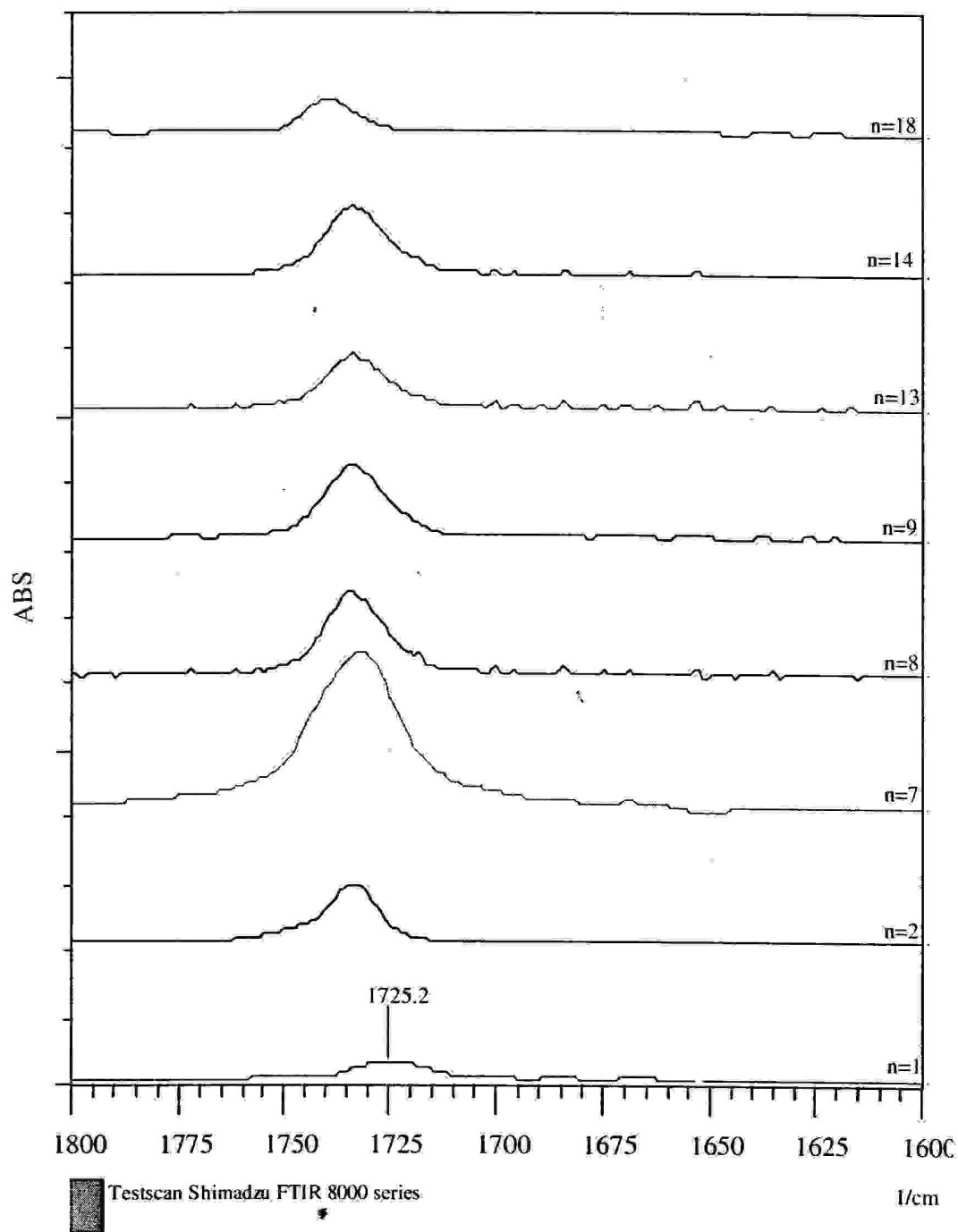


Figure II.21 Spectre FT-IR des huit choletéryll alkanoates dans la région Spectrale 1600-1800 cm^{-1} .

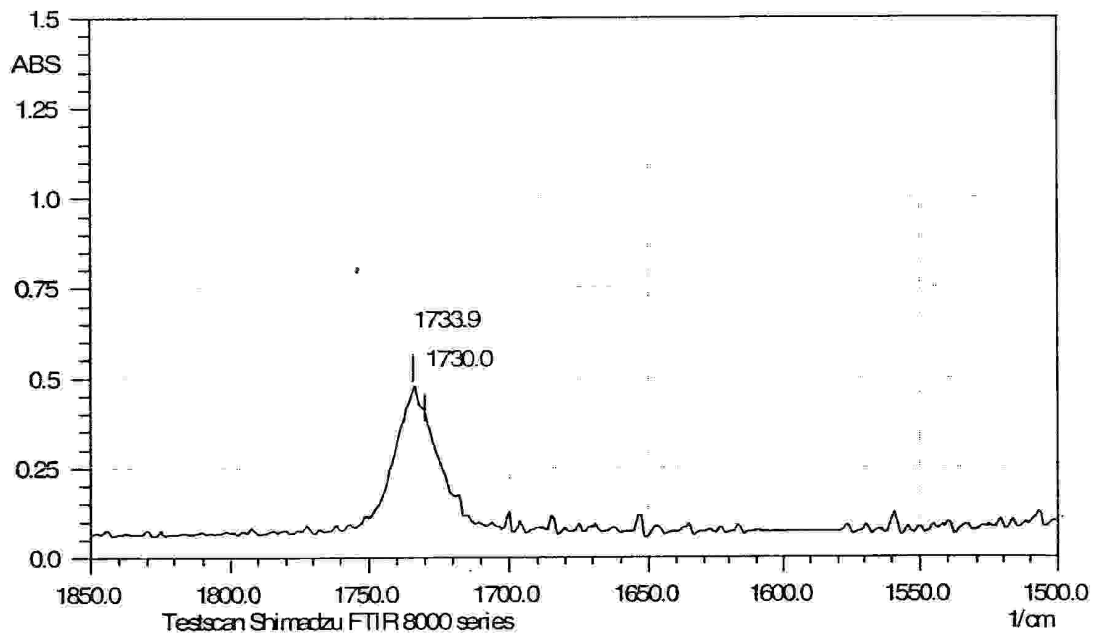
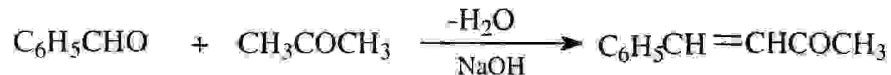


Figure II.22 Spectre FT-IR de cholestéryl tridécanoate, l'existence de deux pics pour la double liaison C=O.

CHAPITRE

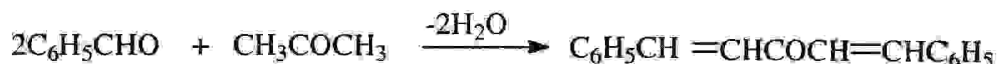
III

ETUDE EXPERIMENTALE

III.1 Préparation de benzylidene acétone (4-phenyl 3-butene 2-one).

On mélange 42.5 g (40.5 ml, 0.4 mol) de benzaldehyde pur avec 63.5 g (80 ml, 1.1 mol) d'acétone dans un flacon de 250 ml équipé d'un système d'agitation. Le flacon de la réaction doit être immergé dans un bain d'eau froide et on ajoute doucement, pendant 30 minutes à l'aide d'une ampoule à décanter 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium (10 %). Le taux d'addition est ajusté de sorte que la température demeure entre 25 et 30 °C. Le mélange est maintenu à la température ambiante pendant 2 heures. Le mélange devient acide par l'addition de l'acide chlorhydrique dilué.

Avec un entonnoir, on sépare la couche organique supérieure de la couche aqueuse inférieure. La couche organique jaune est lavée avec 20 ml d'eau. On ajoute un peu de sulfate de magnésium pour sécher le résidu. Le benzylidene acétone est distillé à 133-134°C /16 mm Hg, le point de fusion est 37°C [58].

III.2 Préparation de dibenzylidene acétone (1,5-déphenyl 1,4-pentadien-3-one)

Dans un flacon de 500 ml on met une solution à froid de 25 g d'hydroxyde de sodium dans 250 ml d'eau et 200 ml d'éthanol. Le flacon est immergé dans un bain d'eau équipé d'un système d'agitation. La température de solution est de 20-25 °C. On ajoute le moitié du mélange préparé au préalable 26.5 g (25.5 ml, 0.25 mol) d'aldéhyde benzoïque pur et 7.3 g (9.3 ml, 0.125 mol) d'acétone. Après 15 minutes, on ajoute le reste du mélange d'acétone et d'aldéhyde benzoïque et on continue l'agitation pendant 30 minutes encore. Le produit est filtré et lavé avec de l'eau froide. On sèche le solide à la température ambiante sur le papier filtre, le point de fusion est de 118-120°C [58].

III.3 Analyses des spectres

La réalisation de ce travail se présente sous forme de deux étapes :

III.3.1 Préparation des échantillons

Pour les solides, on prépare une poudre en broyant finement le produit solide (2 mg de produit) avec 100 mg de bromure de potassium KBr (chauffer à 120°C pendant 24 h). La poudre est ensuite placée dans un moule qui est inséré dans une presse avec laquelle le produit est comprimé sous forme de pastille, sous une pression de 80 KN pendant 5-10 minutes.

Pour les liquides, on prépare une solution à 20% et on la place dans une cellule en NaCl ou KBr (on a utilisé les deux cellules) placé dans le port échantillon de l'appareil FTIR-8300/8700 [21].

III.3.2 Enregistrement des spectres

En premier lieu, on commence par le calibrage de l'appareil FT-IR en enregistrant le spectre de solvant utilisé (ZLI-1695), c'est à dire, mettre en mémoire le spectre de solvant utilisé. Ensuite, on recommence en présence de l'échantillon.

Les spectres FT-IR de tous les composés étudiés dans ce travail ont été enregistrés en état solide (sauf le dibenzylidene acétone) dans ZLI-1695 et en KBr avec le spectrophotomètre FTIR /8300-8700 dans une région de 600-4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Tous les spectres ont été enregistrés à la température ambiante et scanner 20 fois.

III.4 Les calculs

Pour une meilleure précision, la plupart des systèmes étudiés dans ce travail ont été réalisés par des méthodes *ab initio*. Les calculs par Hyperchem 6 et GAMESS ont été réalisés sur un ordinateur PIII-1GHz.

Les calculs *ab initio* champ de force ont été réalisés en utilisant le programme GAMESS [18] (AIX version 1999). Tous les calculs semi-empiriques réalisés dans ce travail utilisent le programme AM1.

Tous les calculs *ab initio* présentés dans ce travail ont été effectués en deux étapes :

I. optimisation totale de la géométrie du système au niveau 6-31G et détermination de l'énergie totale du système dans sa géométrie optimisée.

- γ. à partir de la géométrie optimisée, on calcule des fréquences vibrationnelles au niveau 6-31G.

Il est bien connu que les fréquences obtenues par des calculs *ab initio* de champ de force soient toujours plus hautes que ceux obtenues expérimentalement. Ainsi, pour une meilleure comparaison entre ces valeurs, les résultats théoriques ont été modifiés en utilisant le facteur de graduation empirique, rapporté par Poole [15].

III.5 Les produits analysés

- En ZLI -1695 (NLC)
 - γ. Cholesteryl formate.
 - γ. Cholesteryl acétate.
 - γ. Cholesteryl Heptanoate.
 - ξ. Cholesteryl octanoate.
 - ο. Cholesteryl nonanoate (Perlagonate).
 - γ. Cholesteryl Tridécanoate.
 - ν. Cholesteryl tétradécanoate (myristate).
 - λ. Cholesteryl octadécanoate (stéarate).

• En KBr

1. Cholesteryl formate.
2. Cholesteryl acétate.
3. Cholesteryl myristate.
4. Cholesteryl Perlagonate.
5. Cholesteryl Stéarate.
6. Dibenzylidene acétone (1,5- diphenyl -1,4- butadien -3- one).

III.6. Le solvant ZLI-1695

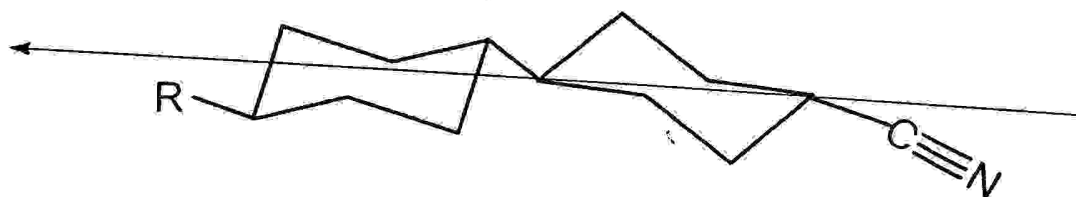


Figure III.1 schéma général du solvant ZLI-1695 (NLC).

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

Origin: Laboratory of Organic Chemistry,

M'sila University, Algeria.

Date: 03-11-02 14:37:05

Threshold: 0.1, Noise: 0.05, Current range selection

No.	Pos. (1/cm)	Inten. (ABS)
1	724.26	0.153
2	897.80	0.360
3	1006.80	0.166
4	1220.90	0.173
5	1378.04	0.261
6	1448.44	0.974
7	2239.20	0.390
8	2667.40	0.169
9	2851.56	1.407
10	2921.00	1.460

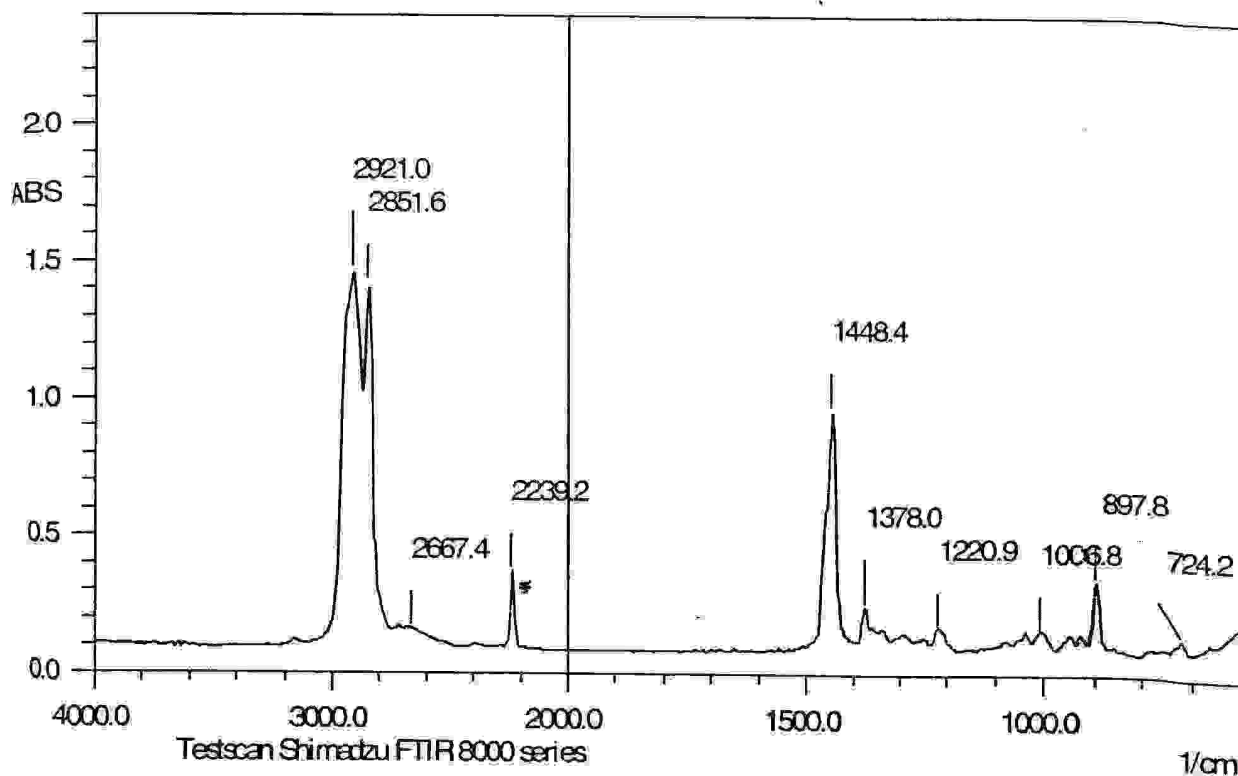


Figure III.1 : Spectre FT-IR de solvant ZLI-1695.

Conclusion

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le cadre de ce sujet, on a étudié les propriétés structurales et vibrationnelles des molécules organiques à partir des spectres FT-IR réalisées et des résultats théoriques obtenus en utilisant des méthodes de calculs ab initio et semi-empirique.

L'étude des propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques des molécules 4-hydroxybenzaldehyde et 3-hydroxybenzaldehyde pendant leurs transformations aux oxanions correspondant montre un excellent accord entre la théorie et l'expérience.

Les variations dans les fréquences vibrationnelles et les intensités pendant la transformation de la molécule à l'oxanion ont été recherchées en utilisant des calculs ab initio HF/6-31G les résultats obtenus sont :

La transformation de 4-hydroxybenzaldehyde à l'oxanion suivi de quelques variations :

- Diminution de la fréquence du mouvement de valence pour le groupement carbonyle $\nu_{C=O}$: mesurée 41 cm^{-1} , calculée 56 cm^{-1} .
- Diminution de l'intensité du pic $\nu_{C=O}$: mesurée 1.2 fois, calculée 4.3 fois.

La transformation de 3-hydroxybenzaldehyde à l'oxanion donne les variations suivants :

- Diminution de la fréquence de vibration du groupement carbonyle $\nu_{C=O}$: calculée 31 cm^{-1} , mesurée 13 cm^{-1} .
- Augmentation de l'intensité du pic $\nu_{C=O}$: calculée 1.5 fois, mesurée 1.3 fois.

La méthode théorique utilisée montre quelques différences dans les spectres de 4-hydroxybenzaldehyde et 3-hydroxybenzaldehyde à partir de leur transformation aux oxanions, qui se résument en :

- Diminution de la fréquence du groupement carbonyle, $\Delta\nu_{C=O}$ est grande pour 4-hydroxybenzaldehyde.
- $\Delta A_{C=O}$ pour 3-hydroxybenzaldehyde varie vers les valeurs élevées, mais pour 4-hydroxybenzaldehyde elle varie vers les valeurs basses.

Pour les deux produits synthétisés le benzylidene acétone et dibenzylidene acétone, des spectres FT-IR ont été réalisés. Ces résultats expérimentaux ont été comparés avec une étude théorique en utilisant la méthode ab initio HF/6-31G.

Les calculs ab initio, champ de force, donnent une excellente description pour les spectres IR et les propriétés structurales. Les fréquences calculées sont en excellent accord avec l'expérience. Les résultats obtenus sont :

- Diminution de la fréquence de vibration du groupement carbonyle $\nu_{C=O}$: calculée 6 cm^{-1} , mesurée 2 cm^{-1} .
- Diminution de l'intensité du pic $\nu_{C=O}$: calculée 3.6 fois, mesurée 1.3 fois.
- Une différence est observée au niveau de pic du mouvement de valence ν_{CH} : augmentation de 24 cm^{-1} (calculée), diminution avec 6 cm^{-1} (mesurée).

L'étude des cholestéryl alkanoates a été abordée suivant deux étapes:

Premièrement on a étudié le cholestéryl formate et le cholestéryl acétate avec une méthode semi-empirique AM1 et les résultats obtenus théoriquement sont comparés avec les résultats expérimentaux (ZLI, KBr) en utilisant la spectroscopie FT-IR.

D'après les résultats expérimentaux du cholestéryl formate dans le ZLI-1695 et en KBr, on remarque quelques différences en fréquences des pics qui se résument en :

- En présence du solvant, on observe un décalage des pics de mouvement de valence ν_{C-H} vers les fréquences les plus basses, 2921 cm^{-1} au lieu de 2935 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} au lieu de 2873 cm^{-1} .
- Une augmentation dans la fréquence du mouvement de valence $\nu_{C=O}$ en présence de ZLI en 19 cm^{-1} .
- En présence de solvant ZLI, on remarque l'absence de pic δ_{C-H} qui apparaît dans le KBr à 1336 cm^{-1} .

D'après les résultats expérimentaux du cholestéryl acétate dans le ZLI-1695 et avec le KBr, on remarque quelques différences en fréquences des pics qui se résument en :

- Un décalage des bandes de mouvement de valence ν_{C-H} dans le ZLI vers les fréquences les plus basses.
- Un bon accord entre les deux pics du mouvement de valence $\nu_{C=O}$ dans le ZLI et en KBr, dont les intensités des pics sont presque les mêmes.

- Généralement on observe une diminution d'intensité des pics en KBr par rapport au cas de ZLI.

Deuxièmement, l'étude de la zone $2800-3000\text{ cm}^{-1}$, nous a permis de déterminer les fréquences de nombreux modes de vibration des liaisons C-H et de départager les différentes régions spectrales recouvrant les symétries locales des CH_2 et CH_3 .

Avec une analyse en spectroscopie FT-IR, en étudiant pour les huit cholestéryl alkanoates l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur le comportement vibrationnel de la double liaison C=O. Nous avons montré que par un simple spectre FT-IR d'un cholestéryl alkanoates dans la zone spectrale $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ nous pouvons évaluer les caractéristiques générales de la structure.



Bibliographies

Bibliographie

- [1] J. R. Lalanne, *Structure Electronique et Liaison Chimique*, Eds. Masson, 167-169 (1992).
- [2] J. L. Rivail, *Eléments de Chimie Quantique a l'usage des Chimistes*, Eds. Masson, 297-313 (1994).
- [3] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930).
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge. Phil. Soc.*, **24**, 89 (1928).
- [5] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 393 (1980).
- [6] N. T. Anh, *Orbital frontières (Manuel pratique)*, Eds. Masson, 194 (1995).
- [7] W. J. Hehre, L. Radom, P. Von, R. Schleyer, J. A. Poole, *ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, (1986).
- [8] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, 317 (1986).
- [9] A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, 276-286 (1985).
- [10] J. A. Pople, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1894-1902 (1999).
- [11] D. Feller, E. R. Davidson, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry*, 1 - 43 (1990).
- [12] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (A Guide to Using Gaussian)*, (1993).
- [13] P. Pulay, *Mol. Phys.*, **17**, 197 (1969).
- [14] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **13**, 225 (1979).
- [15] J. A. Pople, P. A. Scott, M. W. Wong, L. Radom, *Isr. J. Chem.*, **33**, 345 (1993).
- [16] Hypercube, Inc. *Hyperchem Computational Chemistry Manual*, (1996).
- [17] M. Dupuis, D. Spangler, and J. J. Wendoloski., *National Resource for Computations in Chemistry Software Catalog*, University of California, Berkeley, CA, Program QG01, (1980).
- [18] M. W. Schmid, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S.T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupius, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).
- [19] J. A. Pople, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4253 (1967).
- [20] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, *Identification Spectrométrique des Composés Organiques*, DeBoeck Université, 98 (1998).
- [21] *Instruction Manual FTIR-8300/8700 (user system Guide) Shimadzu Fourier*

- Transform, Infrared Spectrophotometer*, 1-7 (1999).
- [22] F. Rouessac, *Analyse Chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes)*, Eds. Masson, 129 (1992).
- [23] P. G. Noel Roeges, *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*, Wiley, Chichester, (1994).
- [24] M. St. C. Flett, *Trans. Farad. Soc.*, **44**, 767 (1948).
- [25] R. A. Nyquist, *Appl. Spectrosc.*, **46**, 306 (1992).
- [26] D. Blattacharjee, A. Ghosh, T. N. Misra, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **68**, 5 (1995).
- [27] Y. M. Jung, J. S. Kang, S. H. Seo, M. S. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **17**, 2 (1996).
- [28] R. A. Nyquist, R. Streck, G. Jeschek, *J. Mol. Struct.*, **377**, 113 (1996).
- [29] G. P. Kushto, P. W. Jagodzinski, *Spectrochim. Acta, Part A*, **54**, 6 (1998).
- [30] I. Binev, P. Vassileva, *J. Mol. Struct.*, **114**, 375 (1984).
- [31] M. Berthelot, M. Chabanel, C. Laurence, *Spectrochim. Acta, Part A*, **32**, 1771 (1979).
- [32] R. J. Berry, R. J. Waltman, J. Pacansky, A. T. Hagles., *J. Phys. Chem.*, **99**, 10511 (1995).
- [33] A. I. Vokin, Y. L. Florov, S. A. Medvedev, S. G. Dyachkova, *Russ. Chem. Bull.*, **42**, 1680 (1993).
- [34] K. B. Borisenko, C.W. Bock, I. Hargittai, *J. Phys. Chem.*, **100**, 895 (1996).
- [35] T. G. Strand, M. A. Tafipolsky, L. V. Vilkov, H. V. Volden, *J. Mol. Struct.*, **443**, 16 (1998).
- [36] E. A. Velcheva, thèse de doctorat, Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences (2001).
- [37] J. H. Richard, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Elément de Chimie Organique*, 174 (1984).
- [38] P. Nivière, *Cours de Chimie Organique Fonction et Mécanismes Réactionnels*, Eds. Masson, 613-615 (1994).
- [39] F. Resson, Thèse de doctorat (nouveau régime), Université de Lens, (1998).
- [40] B. A. Stamboliyska, E. A. Velcheva, Y. I. Binev, I. N. Juchnovski, *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **42**, 69 (1994).
- [41] I. G. Binev, J. A. Tsenov, E. A. Velcheva, Y. I. Binev, I. N. Juchnovski, *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **48**, 65 (1995).
- [42] I. G. Binev, J. A. Tsenov, E. A. Velcheva, I. N. Juchnovski, *J. Mol. Struct.*, **344**, 205 (1995).

- [43] I.G. Binev, B. A. Stamboliyska, E. A. Velcheva, *Spectrochim. Acta, Part A*, **52**, 1135 (1996).
- [44] I.G. Binev, J. A. Tsenov, E. A. Velcheva, V.B. Radomireka, I. N. Juchnovski, *J. Mol. Struct.*, **378**, 133 (1996).
- [45] I. G. Binev, B. A. Stamboliyska, Y. I. Binev, *J. Mol. Struct.*, **378**, 189 (1996).
- [46] I. G. Binev, *Spectrochim. Acta, Part A*, **53**, 1795 (1997).
- [47] I. G. Binev, Y. I. Binev, B. A. Stamboliyska, I. N. Juchnovski, *J. Mol. Struct.*, **435**, 235 (1997).
- [48] I. G. Binev, Y. I. Binev, *J. Mol. Struct.*, **435**, 247 (1997).
- [49] I. N. Juchnovski, Y. I. Binev, B. A. Stamboliyska, I. G. Binev, *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **50**, 61 (1997).
- [50] I. G. Binev, P. J. Vassileva, Y. I. Binev, *J. Mol. Struct.*, **447**, 235 (1998).
- [51] I. G. Binev, R. R. Petrova, Y. I. Binev, *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **50** (1997).
- [52] S. Puchas, *Spectrochim. Acta, Part A*, **52**, 801 (1972).
- [53] I. G. Binev, B. A. Stamboliyska, Y. I. Binev, *Spectrochim. Acta, Part A*, **54**, 843 (1998).
- [54] A. A. Elagamey, A. A. Ghani, F. M. A. El-Taweel, M. A. Fathy, *Indian. J. Chem. Sect. B.*, **29**, 885 (1990).
- [55] K. B. Borisenko, C. W. Bock, I. Hargittai, *J. Phys. Chem.*, **100**, 7428 (1996).
- [56] R. Brucker, *Mécanismes Réactionnels en Chimie Organique, Méthodes Stéréochimie et Réaction Modernes*, DeBoeck Université, 416 (1999).
- [57] I. G. Binev, B. A. Stamboliyska, Y. I. Binev, *J. Mol. Struct.*, **444**, 135-245 (1998).
- [58] B. S. Furniss, A. J. Hannaford, V. Rogers, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 794-795 (1978).

Abstract

In this work we studied the vibrational and structural specifications of 4-Hydroxybenzaldehyde, 3-Hydroxybenzaldehyde and their oxo-anions using the *ab initio* HF/6-31G to follow the changes in the IR spectra as well as the electronic structures during the transformations from the molecule to the oxo-anion.

The same method was also used to study the vibrational specifications of the two synthesised compounds (benzylidene acetone and dibenzylidene acetone) then, the comparison of the theoretical with their experimental results obtained from FT-IR. For the cholesteryl alkanones we also studied their vibrational properties and the influence of the chain-length on the vibrational behaviour of the carbonyl groups and As well as a theoretical and experimental studies of cholesteryl formate and cholesteryl acetate were realised.

Key words: 4-hydroxybenzaldehyde, 3-hydroxybenzaldehyde, benzylidene acetone, dibenzylidene acetone, cholesteryl alkanones, FT-IR, *ab initio*, semi-empirical.

Résumé

Une étude des propriétés structurales et vibrationnelles a été réalisée pour les composés 4-hydroxybenzaldehyde, 3-hydroxybenzaldehyde et leurs oxo-anions en utilisant la méthode *ab initio* HF/6-31G. Nous avons suivi les variations sur les spectres IR et la construction électronique pendant les transformations de la molécule à l'oxo-anion. Avec la même méthode de calcul on a étudié les propriétés structurales et vibrationnelles de deux produits synthésés (benzylidene acetone et dibenzylidene acetone) et comparé ces résultats théoriques avec les résultats expérimentaux obtenus à partir des spectres FT-IR réalisés aux laboratoires. Pour l'ensemble des composés du cholesteryl alkanones, on a étudié leur propriétés vibrationnelles et l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur le comportement vibrationnelles du groupement C=O. Ainsi, une étude théorique et expérimentale pour le cholesteryl formate et cholesteryl acetate a été réalisée.

Mots clés : 4-hydroxybenzaldehyde, 3-hydroxybenzaldehyde, benzylidene acetone, dibenzylidene acetone, cholesteryl alkanones, FT-IR, *ab initio*, semi-empirique.

ملخص

تم دراسة الخصائص البنيوية و الاقترانية للمركبين 4- هيدروكسي بنزالدهيد، 3- هيدروكسي بنزالدهيد و اوكسيانيوناتهما باستخدام طريقة [6-31 HF/6-31] *ab initio* و جميع التغيرات على الهياكل تحت الحبراء وكذا البناء الإلكتروني عند الانتقال من الجزيئة إلى الأنيونات. اخذت نفس طريقة الحساب لدراسة الخصائص البنيوية و الاقترانية للمركبين المخلطين 2 بنزيليدان أسيتون و دي بنزيليدان أسيتون و مقارنة هذه النتائج النظرية مع النتائج التجريبية الحصل عليها باستخدام مطيافية تحت الحبراء بتحويل فورييه. لمجموعة مركبات الكوليستيريل الكالكوات ، تم دراسة الخصائص الاقترانية و تأثير طول سلسلة الألكيل على الخصائص الاقترانية لمجموعة C=O. و كذلك دراسة نظرية وتجريبية لكوليستيريل فورمات و كوليستيريل أسيتات.

الكلمات المفاتيح: 4- هيدروكسي بنزالدهيد، 3- هيدروكسي بنزالدهيد ، بنزيليدان أسيتون ، دي بنزيليدان أسيتون ، كوليستيريل الكالكوات، مطيافية تحت الحبراء بتحويل فورييه ، *ab initio* ، نصف تجريبية .