

CHAPITRE IV :
ETUDE CONFORMATIONNELLE
VIBRATIONNELLE
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La connaissance de la structure cristalline des molécules [1] est la base de la compréhension de leurs propriétés chimiques et physiques : chaleurs de fusion, enthalpie de formation, point de fusion, etc. Pour cette raison, la détermination de la structure cristalline des molécules a pris, au cours des 50 dernières années, une importance grandissante.

La modélisation d'un système consiste en l'établissement d'un modèle mathématique décrivant ce système, dans le but de trouver une solution analytique permettant de prévoir son comportement dans certaines conditions par l'introduction de paramètres. La simulation informatique utilise à cette fin des algorithmes de programmation, basés sur des relations arithmétiques et logiques, écrits dans des langages définis. Elle est aujourd'hui présente dans tous les domaines de recherche : physique, chimie, biologie, économie....

Plus particulièrement, la modélisation à l'échelle atomique et moléculaire permet d'explorer la matière, sa réactivité, ses propriétés thermodynamiques, structurales et mécaniques. Elle vise la compréhension et la prédiction du comportement de la matière sous différentes conditions de pression ou de température par exemple. Elle peut ainsi éviter de lourds travaux expérimentaux, apporter des éléments nouveaux de compréhension ou d'orientation de l'expérience. [2,3]

Dans cette partie, on se propose à déterminer la conformation la plus stable des molécules ainsi le réseau par mécanique moléculaire [4].

I - présentation des méthodes de calcul :

Nous avons effectué les calculs d'optimisation de la géométrie et de champ de force par la méthode de calcul ab-initio basé sur le programme MOPAC (molecular computation application) [5], c'est une application de calcul moléculaire qui comporte un certain nombre de méthodes employées couramment et semi-empiriques.

Avant d'effectuer les calculs il faut construire la molécule :

- la première étape est d'ouvrir un document dans la partie de **Chem Bio Draw Ultra** ;
- dessiner la structure chimique à l'aide des outils et des techniques de dessin généraux (outils de sélection, gomme, flèche, d'arc, symboles chimiques,...) ;
- sauver le document : **File >> Save As...** ;

- la deuxième étape est d'ouvrir la fenêtre **Chem Bio 3D Ultra**, pour récupérer le document (qu'on veut l'étudier) : File >> Open..., dans cette fenêtre la molécule est donnée en trois dimensions ;
- pour indiquer les symboles des atomes : le Droit –déclit >>Show Atom Symbol;
- pour indiquer la numérotation des atomes ou de la molécule : le Droit –déclit >>Show Serial Numbers ;

On peut aussi afficher le modèle sous forme des boules et bâtonnets, ruban, bâtonnets,...).

Une fois on a terminé la représentation en trois dimensions de la molécule (composé chimique), il nous reste de l'analyser (calculer les propriétés physicochimiques qu'on veut l'étudier).

I-1- Concept de calcul :

La chimie informatique est un champ de recherche pour expliquer les propriétés moléculaires à l'aide des ordinateurs quand la recherche réelle de laboratoire peut être inadéquate, impraticable, ou impossible.

Les domaines de la recherche informatique de chimie incluent :

- ❖ modéliser moléculaire.
- ❖ méthodes informatiques.
- ❖ conception Moléculaire Computer- Aided (CAMD).
- ❖ bases de données chimiques.
- ❖ conception organique de synthèse.

Un modèle moléculaire peut être considéré comme le compte rendu en 2D ou en 3D de la structure et des propriétés d'une molécule. Les méthodes informatiques, d'autre part, calculent la structure et les données de propriété nécessaires pour rendre le modèle. Dans un programme modélisant tel que Chem3D, des méthodes informatiques désigné sous le nom des moteurs de calcul, alors que les moteurs de la géométrie et les moteurs de graphiques rendent le modèle, pour ce logiciel il y'a un certain nombre de méthodes informatiques puissantes de chimie et d'options étendues de visualisation.

La chimie informatique entoure une variété de méthodes mathématiques qui entrent dans deux larges catégories :

a- Mécanique moléculaire : s'applique les lois de la physique classique aux atomes dans une molécule sans considération explicite des électrons.

b- La mécanique quantique : compte sur l'équation de Schrödinger pour décrire une molécule avec le traitement explicite de la structure électronique.

Les méthodes mécaniques de quantum peuvent être subdivisées en deux classes : ab-initio et semi-empirique, dans le cas présent les méthodes fournies sont :

Méthode		
mécanique moléculaire	MM2, MM3, AMBRE deMM3 (protéine, médicament,...)	Chem3D, Étameur ambulant D'Étameur ambulant Gaussien
semi-empirique	Hückel prolongé d'autres méthodes semi-empirique (AM1, MINDO/3, PM3,...)	Chem3D, MOPAC, MOPAC Gaussien, Gaussien
Ab-initio	RHF, fréquence ultra-haute, MP2,...	Gaussien, GAMESS

Les méthodes informatiques calculent les surfaces potentielles d'énergie (PES) des molécules. Le PES est l'incorporation des forces de l'interaction parmi des atomes dans une molécule. Du PES, des informations structurales et chimiques sur une molécule peuvent être dérivées. Les méthodes diffèrent de la manière que la surface est calculée et dans les propriétés moléculaires à dérivée de la surface d'énergie.

L'énergie d'une géométrie donnée des atomes dans un modèle, qui est la valeur du PES à ce point.

Optimisation de la géométrie :

Une modification systématique des coordonnées atomiques d'un modèle ayant pour résultat une géométrie où les forces sur chaque atome dans la structure est zéro. Un arrangement 3dimensional des atomes dans le modèle représentant un minimum local d'énergie (une géométrie moléculaire stable à trouver sans croiser une barrière d'énergie de conformation).

Calcul de propriété :

Prévoit certaines propriétés physiques et chimiques, telles que la charge, le moment de dipolaire, et la chaleur de la formation.

Les méthodes informatiques peuvent exécuter des fonctions plus spécialisées, telles que des recherches de conformationnel et des simulations moléculaires de dynamique.

I-2- Choix de la meilleure méthode :

Pour n'importe quelle application donnée, chaque méthode pose des avantages et des inconvénients. Le choix de la méthode dépend d'un certain nombre de facteurs, incluant :

- La nature et la taille de la molécule ;
- Le type d'information cherché ;
- La disponibilité des paramètres expérimentalement déterminés applicables (selon les exigences de quelques méthodes) ;
- Ressources d'informatique.

Les trois les plus importants des ces critères sont :

-La taille d'un modèle : peut être un facteur limitateur pour une méthode particulière.

Le nombre limiteur d'atomes dans une molécule augmente par approximativement un ordre de grandeur entre les classes de méthode ab-initio à la mécanique moléculaire ab-initio est limité aux dizaines d'atomes, semi-empirique aux centaines, et à la mécanique moléculaire aux milliers.

-Disponibilité De Paramètres : quelques méthodes dépendent des paramètres expérimentalement déterminés pour exécuter des calculs. Si le modèle contient les atomes pour lesquels les paramètres d'une méthode particulière n'ont pas été dérivés, cette méthode peut produire des prévisions inadmissibles.

-Ressources d'informatiques : Les conditions augmentent relativement à la taille du modèle pour chacune des méthodes.

Ab initio : le temps requis pour exécuter des calculs augmente sur l'ordre de N^4 , où N est le nombre d'atomes dans le modèle.

Semi-empirique: le temps requis pour le calcul augmente à mesure que N^3 ou N^2 , où N est le nombre d'atomes dans le modèle.

MM2 : le temps requis pour exécuter des calculs augmente à mesure que le N^2 , où N est le nombre d'atomes.

En général, les méthodes mécaniques moléculaires exigent moins de ressources d'informatique que des méthodes mécaniques de quantum.

I-3- Optimisation de la géométrie :

L'optimisation de la géométrie est employée pour localiser une conformation stable d'un modèle, et devrait être faite avant d'exécuter des calculs ou des analyses additionnels d'un modèle.

Les optimisations de la géométrie sont itératives et commencent à de la géométrie commençante comme suit :

1. le calcul simple d'énergie de point est exécuté sur la géométrie de départ ;
2. les coordonnées pour un certain sous-ensemble d'atomes sont changées et un autre calcul simple d'énergie de point est exécuté pour déterminer l'énergie de cette nouvelle conformation ;
3. le premier ou deuxième dérivé de l'énergie (selon la méthode) en ce qui concerne les coordonnées atomiques détermine comment grand et dans quelle direction le prochain incrément du changement de la géométrie devrait être ;
4. le changement est fait ;
5. après le changement par accroissement, l'énergie et les dérivés d'énergie sont de nouveau déterminés et le processus continue jusqu'à ce que la convergence soit réalisée, laquelle au point le processus de minimisation se termine.

I-4 – Prévision des spectres :

En plus de la création des molécules, des couleurs des composés il y a la prévision des spectres (UV, RMN et IR/Raman).

Pour calculer un spectre, aller à l'interface de Calculations>> GAMESS Interface et choisir le spectre que tu veux.

Pour regarder les spectres prévus, aller à la visionneuse de : View>>Spectrum.

Pour chaque prévision d'un composé donné, une nouvelle étiquette s'ouvrira dans la visionneuse de spectre.

II - Présentation des molécules :

L'étude porte sur des molécules bien connues et très utilisées, qui sont le styrène, l'agent réticulant l'HDDA et le photoamorceur le Darocur 1173. Ce sont des

molécules qui jouent un rôle important dans la synthèse des réseaux de polystyrène. Dans chacune de ces molécules, on peut classer les molécules selon trois autres catégories : le monomère, agent réticulant et le photoamorceur.

Nous commençons par présenter, dans ce premier paragraphe, les propriétés physicochimiques des molécules.

II-1-Styrène :

La structure chimique et le nom de la molécule et quelques propriétés physicochimiques sont indiqués comme suivant.

La molécule de styrène possède 8 atomes de carbone et 16 atomes d'hydrogène, distribuées de la façon suivante :

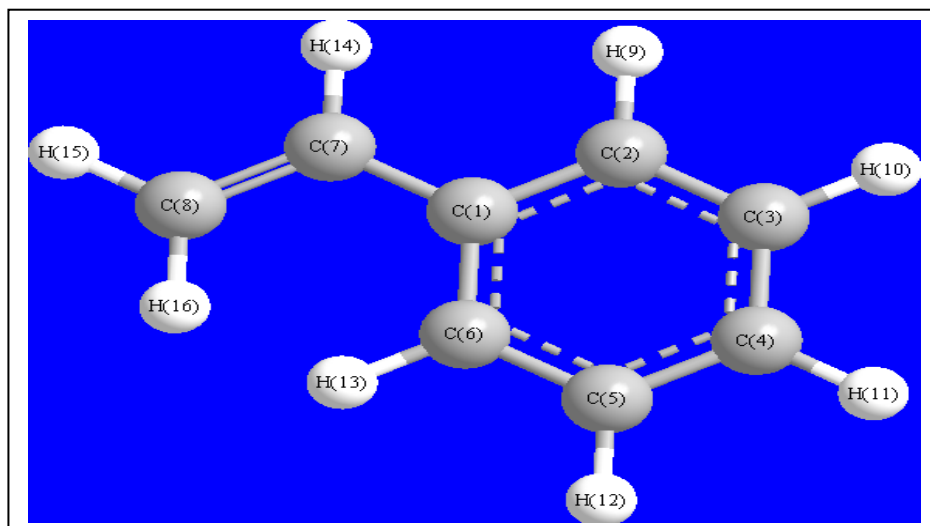


Figure (IV-1): La molécule styrène.

On utilisant le programme, on a obtenu les informations concernant notre molécule dont les valeurs sont mentionnées dans les tableaux (IV-1) et (IV-2).

Le moment dipolaire total de cette molécule est exprimé en Debye (0 Debye).

Les charges atomiques obtenues par la méthode de Mulliken de styrène sont données dans le tableau (IV-3).

Liaisons	Distances calculées	Liaisons	Distances calculées
C (8)-H (16)	1.1000	C (4)-C (5)	1.3370
C (8)-H (15)	1.1000	C (3)-H (10)	1.3370
C (7)-H (14)	1.1000	C (3)-C (4)	1.1000
C (7)-C (8)	1.3370	C (2)-H (9)	1.3370
C (6)-H (13)	1.1000	C (2)-C (3)	1.1000
C (5)-H (12)	1.1000	C (1)-C (7)	1.3370
C (5)-C (6)	1.3370	C (6)-C (1)	1.3370
C (4)-H (11)	1.1000	C (1)-C (2)	1.3370

Tableau (IV-1) : Les distances intramoléculaires exprimées en (Å^0).

Angles de valence	calculées	Angles de valence	calculées
H(16)-C(8)-H(15)	120.0000	C(5)-C(6)-C(1)	120.0000
H(16)-C(8)-C(7)	120.0000	H(12)-C(5)-C(6)	120.0000
H(15)-C(8)-C(7)	120.0000	H(12)-C(5)-C(4)	120.0000
H(14)-C(7)-C(8)	120.0000	C(6)-C(5)-C(4)	120.0000
H(14)-C(7)-C(1)	120.0000	H(11)-C(4)-C(5)	120.0000
C(8)-C(7)-C(1)	120.0000	H(11)-C(4)-C(3)	120.0000
H(13)-C(6)-C(5)	120.0000	C(5)-C(4)-C(3)	120.0000
H(13)-C(6)-C(1)	120.0000	H(10)-C(3)-C(4)	120.0000
		H(10)-C(3)-C(2)	120.0000

Tableau (IV-2) : Les angles de valences exprimées en ($^{\circ}$).

Le numéro atomique	La charge atomique
C (1)	-0.125512
C (2)	-0.198632
C (3)	-0.231438
C (4)	-0.241197
C (5)	-0.230367
C (6)	-0.203424
C (7)	-0.208680
C (8)	-0.408045
H (9)	0.235610
H (10)	0.236477
H (11)	0.236370
H (12)	0.237122
H (13)	0.247313
H (14)	0.235286
H (15)	0.211242
H (16)	0.207876

Tableau (IV-3) : Les charges atomiques de styrène en unité atomique.

On a fait de même pour les autres molécules choisies pour cette étude : les représentations des molécules ainsi que les valeurs des distances intermoléculaires, des angles de valences et des charges atomiques

II-2- Darocur :

La molécule de Darocur possède 10 atomes de carbone, 2 atomes d'oxygène et 12 atomes d'hydrogène, distribuées de la façon représentée sur la figure (IV-2).

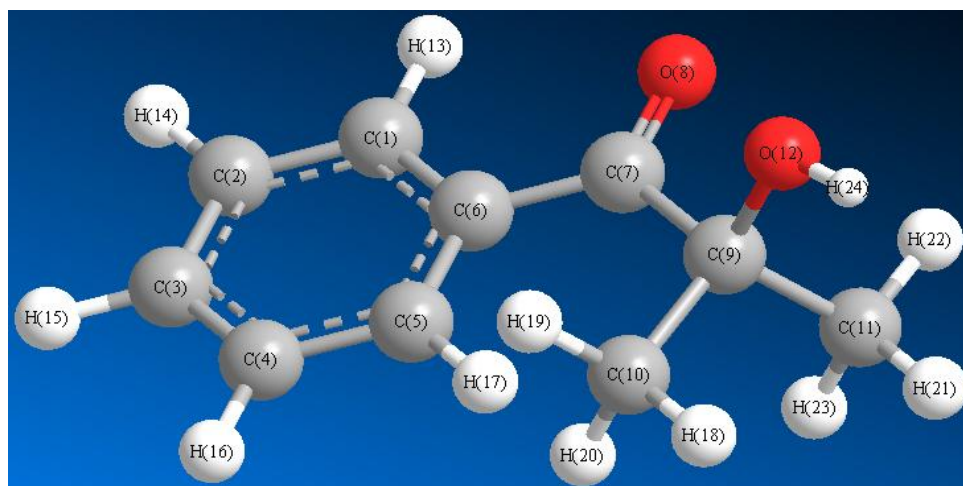


Figure (IV-2): La molécule Darocur.

Les informations obtenues concernant cette molécule dont les valeurs sont mentionnées dans les tableaux (IV-4) et (IV-5).

Liaisons	Distances calculées	Liaisons	Distances calculées
O (12)-H (24)	0.9420	C (6)-C (7)	1.3510
C (11)-H (23)	1.1130	C (5)-H (17)	1.1000
C (11)-H (22)	1.1130	C (5)-C (6)	1.3370
C (11)-H (21)	1.1130	C (4)-H (16)	1.1000
C (10)-H (20)	1.1130	C (4)-C (5)	1.3370
C (10)-H (19)	1.1130	C (3)-H (15)	1.1000
C (10)-H (18)	1.1130	C (3)-C (4)	1.3370
C (9)-O (12)	1.4020	C (2)-H (14)	1.1000
C (9)-C (11)	1.5230	C (2)-C (3)	1.3370
C (9)-C (10)	1.5230	C (1)-H (13)	1.1000
C (7)-C (9)	1.5090	C (6)-C (1)	1.3370
C (7)-O (8)	1.2080	C (1)-C (2)	1.3370

Tableau (IV-4) : Les distances intramoléculaires exprimées en (Å^0).

Angles de valence	calculées	Angles de valence	calculées
H (24)-O (12)-C (9)	120.0000	C (9)-C (7)-C (6)	120.0000
H (23)-C (11)-H (22)	109.5203	O (8)-C (7)-C (6)	120.0000
H (23)-C (11)-H (21)	109.4625	C (7)-C (6)-C (5)	120.0000
H (23)-C (11)-C (9)	109.4614	C (7)-C (6)-C (1)	120.0001
H (22)-C (11)-H (21)	109.4420	C (5)-C (6)-C (1)	119.9999
H (22)-C (11)-C (9)	109.4416	H (17)-C (5)-C (6)	119.9999
H (21)-C (11)-C (9)	109.4996	H (17)-C (5)-C (4)	120.0000
H (20)-C (10)-H (19)	109.5200	C (6)-C (5)-C (4)	120.0000
H (20)-C (10)-H (18)	109.4623	H (16)-C (4)-C (5)	120.0000
H (20)-C (10)-C (9)	109.4614	H (16)-C (4)-C (3)	120.0000
H (19)-C (10)-H (18)	109.4422	C (5)-C (4)-C (3)	120.0000
H (19)-C (10)-C (9)	109.4415	H (15)-C (3)-C (4)	120.0000
H (18)-C (10)-C (9)	109.5000	H (15)-C (3)-C (2)	120.0000
O (12)-C (9)-C (11)	109.5201	C (4)-C (3)-C (2)	120.0000
O (12)-C (9)-C (10)	109.4618	H (14)-C (2)-C (3)	120.0000
O (12)-C (9)-C (7)	109.4618	H (14)-C (2)-C (1)	119.9999
C (11)-C (9)-C (10)	109.4418	C (3)-C (2)-C (1)	120.0000
C (11)-C (9)-C (7)	109.4418	H (13)-C (1)-C (6)	120.0000
C (10)-C (9)-C (7)	109.5001	H (13)-C (1)-C (2)	120.0000
C (9)-C (7)-O (8)	120.0000	C (6)-C (1)-C (2)	120.0001

Tableau (IV-5) : Les angles de valences exprimés en ($^{\circ}$)

Le moment dipolaire total de cette molécule est 0 Debye.

Les charges atomiques obtenues par la méthode de Mulliken de styrène sont données dans le tableau (IV-6).

Le numéro atomique	La charge atomique	Le numéro atomique	La charge atomique
C (1)	-0.136055	H (13)	0.283903
C (2)	-0.250778	H (14)	0.239368
C (3)	-0.210124	H (15)	0.239107
C (4)	-0.265707	H (16)	0.222667
C (5)	-0.248493	H (17)	0.312468
C (6)	-0.246421	H (18)	0.199556
C (7)	0.644983	H (19)	0.282821
O (8)	-0.586041	H (20)	0.258827
C (9)	0.155567	H (21)	0.191249
C (10)	-0.685203	H (22)	0.249690
C (11)	-0.541482	H (23)	0.193989
O (12)	-0.700400	H (24)	0.396509

Tableau (IV-6) : Les charges atomiques en unité atomique.

II-3- HDDA :

La molécule de Darocur possède 12 atomes de carbone, 4 atomes d'oxygène et 18 atomes d'hydrogène, distribuées de la façon représentée sur la figure (IV-3).

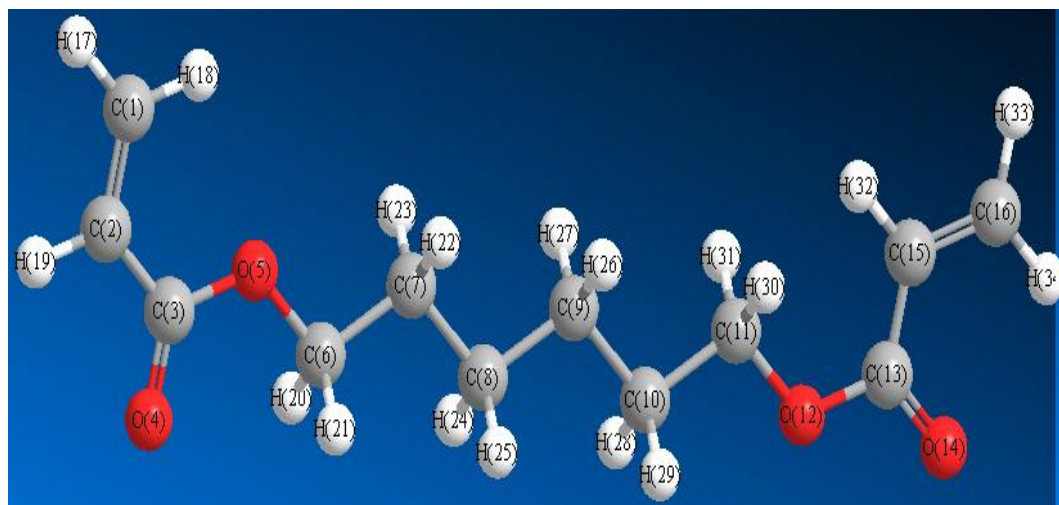


Figure (IV-3): La molécule HDDA.

Les informations obtenues concernant cette molécule dont les valeurs sont mentionnées dans les tableaux (IV-7) et (IV-8).

Liaisons	Distances calculées	Liaisons	Distances calculées
C (16)-H (34)	1.1000	C (8)-H (24)	1.1130
C (16)-H (33)	1.1000	C (8)-C (9)	1.5230
C (15)-H (32)	1.1000	C (7)-H (23)	1.1130
C (15)-C (16)	1.3370	C (7)-H (22)	1.1130
C (13)-C (15)	1.3510	C (7)-C (8)	1.5230
C (13)-O (14)	1.2080	C (6)-H (21)	1.1130
O (12)-C (13)	1.3380	C (6)-H (20)	1.1130
C (11)-H (31)	1.1130	C (6)-C (7)	1.5230
C (11)-H (30)	1.1130	O (5)-C (6)	1.4020
C (11)-O (12)	1.4020	C (3)-O (5)	1.3380
C (10)-H (29)	1.1130	C (3)-O (4)	1.2080
C (10)-H (28)	1.1130	C (2)-H (19)	1.1000
C (10)-C (11)	1.5230	C (2)-C (3)	1.3510
C (9)-H (27)	1.1130	C (1)-H (18)	1.1000
C (9)-H (26)	1.1130	C (1)-H (17)	1.1000
C (9)-C (10)	1.5230	C (1)-C (2)	1.3370
C (8)-H (25)	1.1130		

Tableau (IV-7) : Les distances intramoléculaires exprimées en (Å^0).

Angles de valence	calculées	Angles de valence	calculées
H (34)-C (16)-H (33)	120.0003	H (25)-C (8)-H (24)	109.5200
H (34)-C (16)-C (15)	120.0004	H (25)-C (8)-C (9)	109.4617
H (33)-C (16)-C (15)	119.9993	H (25)-C (8)-C (7)	109.4619
H (32)-C (15)-C (16)	120.0004	H (24)-C (8)-C (9)	109.4420
H (32)-C (15)-C (13)	120.0002	H (24)-C (8)-C (7)	109.4418
C (16)-C (15)-C (13)	119.9994	C (9)-C (8)-C (7)	109.4999
C (15)-C (13)-O (14)	119.9999	H (23)-C (7)-H (22)	109.5202
C (15)-C (13)-O (12)	119.9997	H (23)-C (7)-C (8)	109.4621
O (14)-C (13)-O (12)	120.0004	H (23)-C (7)-C (6)	109.4617
C (13)-O (12)-C (11)	119.9998	H (22)-C (7)-C (8)	109.4421
H (31)-C (11)-H (30)	109.5199	H (22)-C (7)-C (6)	109.4415
H (31)-C (11)-O (12)	109.4621	C (8)-C (7)-C (6)	109.4998
H (31)-C (11)-C (10)	109.4615	H (21)-C (6)-H (20)	109.5202
H (30)-C (11)-O (12)	109.4419	H (21)-C (6)-C (7)	109.4618
H (30)-C (11)-C (10)	109.4418	H (21)-C (6)-O (5)	109.4619
O (12)-C (11)-C (10)	109.5001	H (20)-C (6)-C (7)	109.4421
H (29)-C (10)-H (28)	109.5199	H (20)-C (6)-O (5)	109.4418
H (29)-C (10)-C (11)	109.4617	C (7)-C (6)-O (5)	109.4997
H (29)-C (10)-C (9)	109.4619	C (6)-O (5)-C (3)	119.9998
H (28)-C (10)-C (11)	109.4417	O (5)-C (3)-O (4)	120.0003
H (28)-C (10)-C (9)	109.4419	O (5)-C (3)-C (2)	120.0002
C (11)-C (10)-C (9)	109.5003	O (4)-C (3)-C (2)	119.9995
H (27)-C (9)-H (26)	109.5200	H (19)-C (2)-C (3)	120.0002
H (27)-C (9)-C (10)	109.4618	H (19)-C (2)-C (1)	120.0002
H (27)-C (9)-C (8)	109.4618	C (3)-C (2)-C (1)	119.9995
H (26)-C (9)-C (10)	109.4418	H (18)-C (1)-H (17)	120.0000
H (26)-C (9)-C (8)	109.4418	H (18)-C (1)-C (2)	120.0002
C (10)-C (9)-C (8)	109.5000	H (17)-C (1)-C (2)	119.9998

Tableau (IV-8) : Les angles de valences exprimées en ($^{\circ}$)

Le moment dipolaire total de cette molécule est 0 Debye.

Les charges atomiques obtenues par la méthode de Mulliken de styrène sont données dans le tableau (IV-9).

Le numéro atomique	La charge atomique	Le numéro atomique	La charge atomique
C(1)	-0.348034	H (18)	0.265614
C(2)	-0.378637	H (19)	0.279352
C(3)	0.936461	H (20)	0.212197
O(4)	-0.632604	H (21)	0.212220
O(5)	-0.759681	H (22)	0.213754
C(6)	-0.015504	H (23)	0.213773
C(7)	-0.438531	H (24)	0.209563
C(8)	-0.404757	H (25)	0.209581
C(9)	-0.407546	H (26)	0.202732
C(10)	-0.420727	H (27)	0.202743
C(11)	-0.039939	H (28)	0.226960
O(12)	-0.728542	H (29)	0.226986
C(13)	0.954579	H (30)	0.198009
O(14)	-0.619056	H (31)	0.198005
C(15)	-0.452396	H (32)	0.251543
C(16)	-0.314688	H (33)	0.232180
H(17)	0.231583	H (34)	0.282806

Tableau (IV-9) : Les charges atomiques en unité atomique.

III- Synthèse des réseaux :

La formation des réseaux de polymères nécessite quelques produits pour commencer le travail, cependant nous n'avons pas besoin d'un dispositif expérimental pour la préparation des solutions photoréactives mais la synthèse ce fait à l'aide d'un programme d'informatique (logiciel).

Les produits choisis (décrits dans le chapitre II) pour la réalisation de ces réseaux sont le styrène (monomère), HDDA (agent de réticulation) et Darocur (photoamorceur); ces composés sont utilisés de la manière suivante:

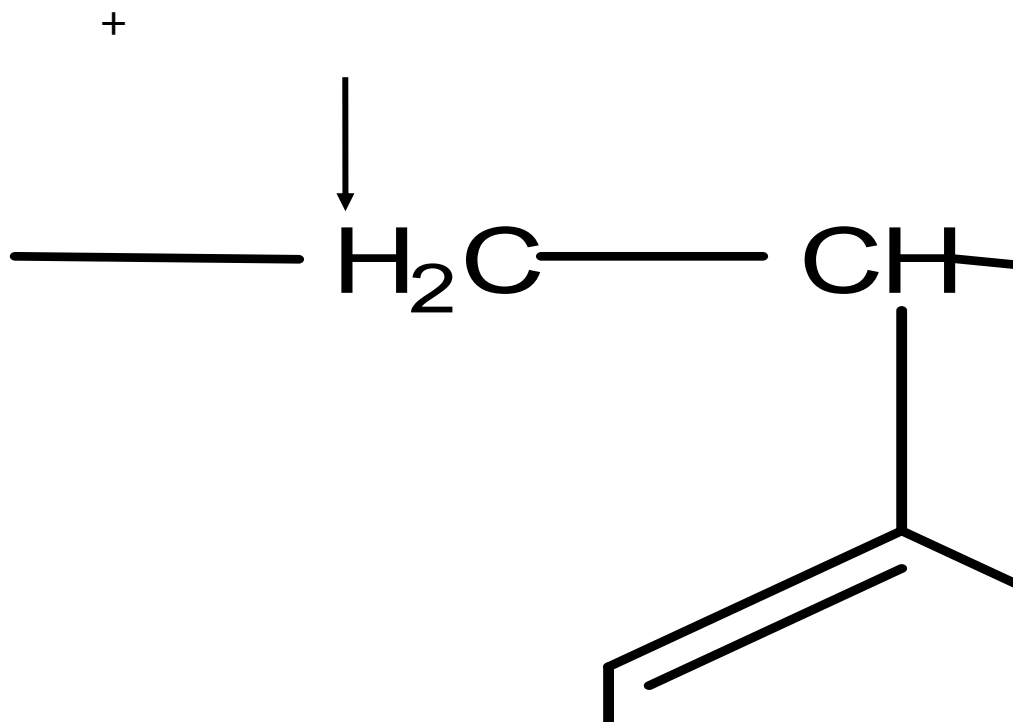


Figure (IV-4) : Représentation schématique de la synthèse des réseaux de polystyrène.

IV- Résultats et discussions :

L'analyse conformationnelle est une méthode qui permet de calculer l'énergie relative associée à la conformation d'une molécule [5].

La mécanique moléculaire nous permet de minimiser l'énergie calculée [6]. Le rôle de la minimisation est essentiellement de relaxer la structure initiale et d'éliminer les mauvais contacts interatomiques.

Les structures minimisées correspondent généralement au minimum local le plus proche de la structure de départ plutôt qu'au minimum global d'énergie.

La minimisation permet aussi de trouver le minimum d'énergie potentielle dans le champ de force étudié et sous les contraintes imposées. Ces méthodes autorisent généralement des changements de conformation plus importants grâce à la réduction du nombre et de la nature des variables ou la simplification du champ de force.

Les méthodes de minimisation sont basées sur le calcul des dérivées de la fonction d'énergie et utilisent des processus itératifs : à partir de l'énergie potentielle et du gradient, calculés pour un jeu de coordonnées, ces algorithmes génèrent un nouveau jeu de coordonnées correspondant à une énergie potentielle plus basse.

Dans cette partie, on se propose de déterminer la conformation la plus stable pour chacune de ces molécules.

IV-1- Analyse conformationnelle des monomères:

Cette étape consiste à modéliser les molécules c'est-à-dire les minimiser à l'aide du logiciel et à les stocker dans un fichier préalablement créé.

IV-1-1-Styrène :

La figure (IV-5) représente la structure de monomère de styrène, l'énergie totale ainsi que la longueur de ce monomère avant et après la minimisation.

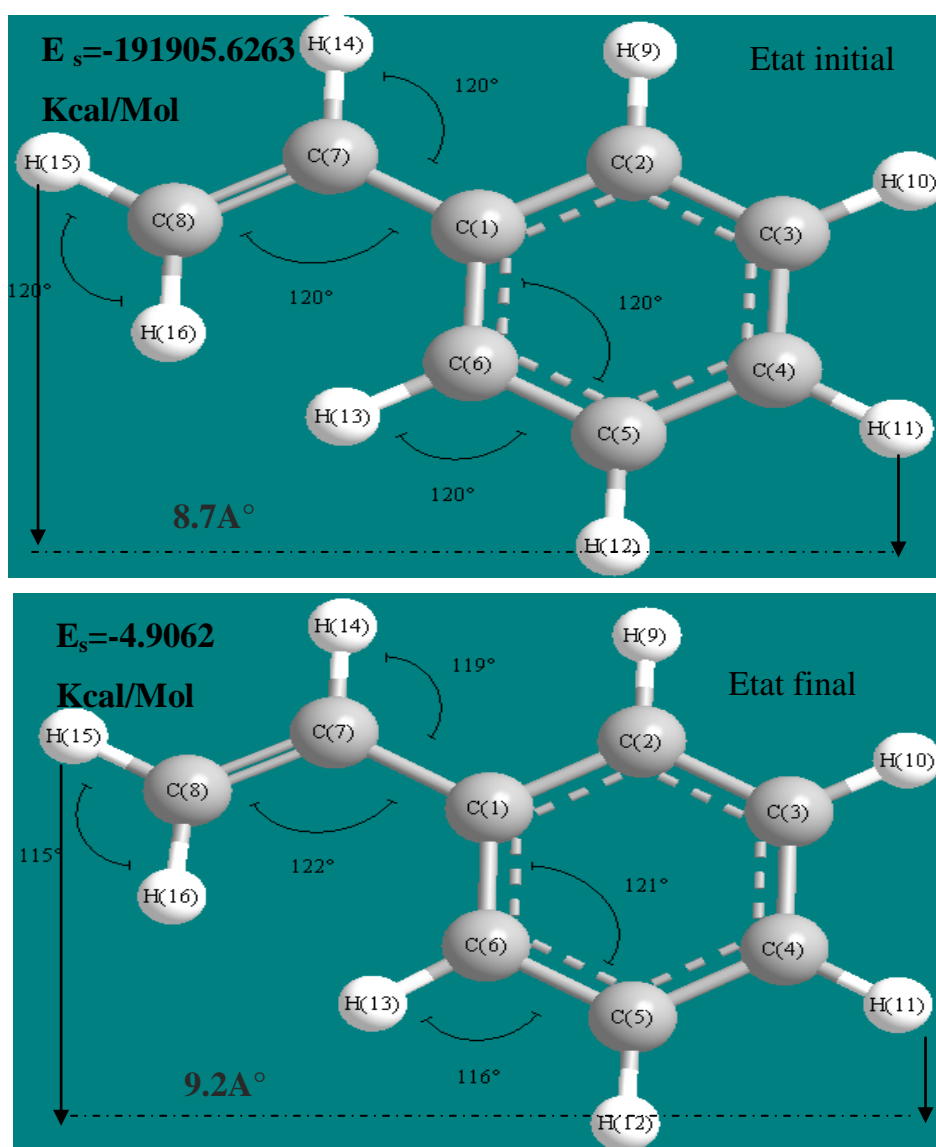


Figure (IV-5) : Conformation de styrène avant et après minimisation.

On remarque sur cette figure que la longueur initiale est inférieure de la longueur finale, les angles de valence entre les atomes C(8)H(16)H(15), C(6)C(5)H(13) et C(1)C(7)H(14) diminuent alors que les autres angles augmentent après la minimisation, on remarque aussi que l'énergie initiale augmente.

IV-1-2-Darocur :

La figure (IV-6) représente la structure de la molécule de Darocur, l'énergie totale ainsi que la longueur de ce monomère avant et après la minimisation.

On remarque que la longueur finale est supérieure de la longueur initiale, les angles de valence entre les atomes C(6)C(1)C(5), C(6)C(7)O(8), C(11)H(22)H(21) et C(9)O(12)H(25) diminuent alors que les autres angles augmentent après la minimisation, on remarque aussi que l'énergie initiale augmente.

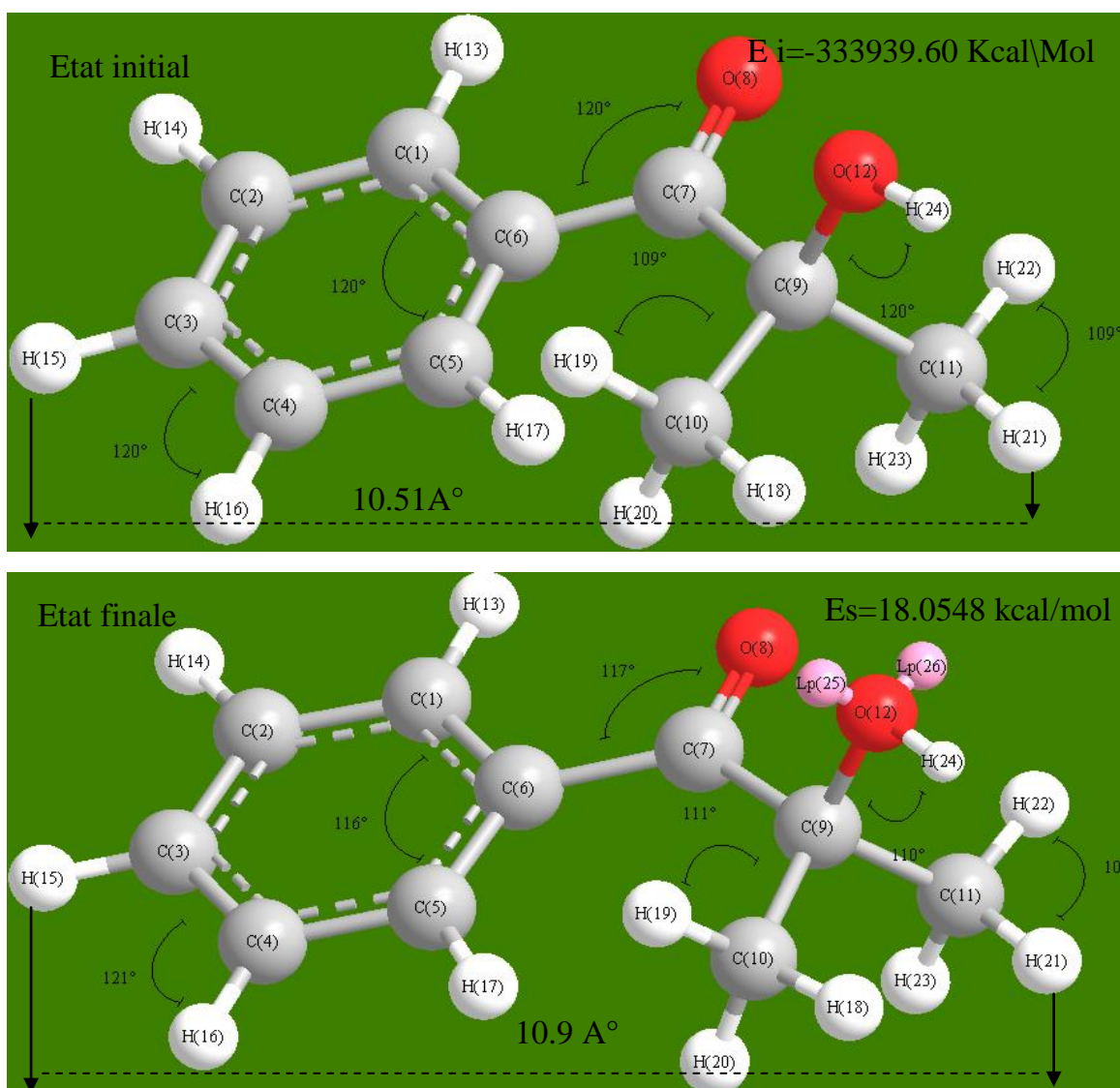


Figure (IV-6) : Conformation de Darocur avant et après minimisation.

IV-1-3-HDDA :

La figure (IV-7) représente la structure de monomère HDDA, l'énergie totale et la longueur de ce monomère avant et après la minimisation.

La longueur initiale est inférieure de la longueur finale, les angles de valence entre les atomes C(1)H(2)H(19), C(6)H(21)O(5) et C(8) H(24)H(25) diminuent alors que les autres angles augmentent après la minimisation et l'énergie initiale augmente.

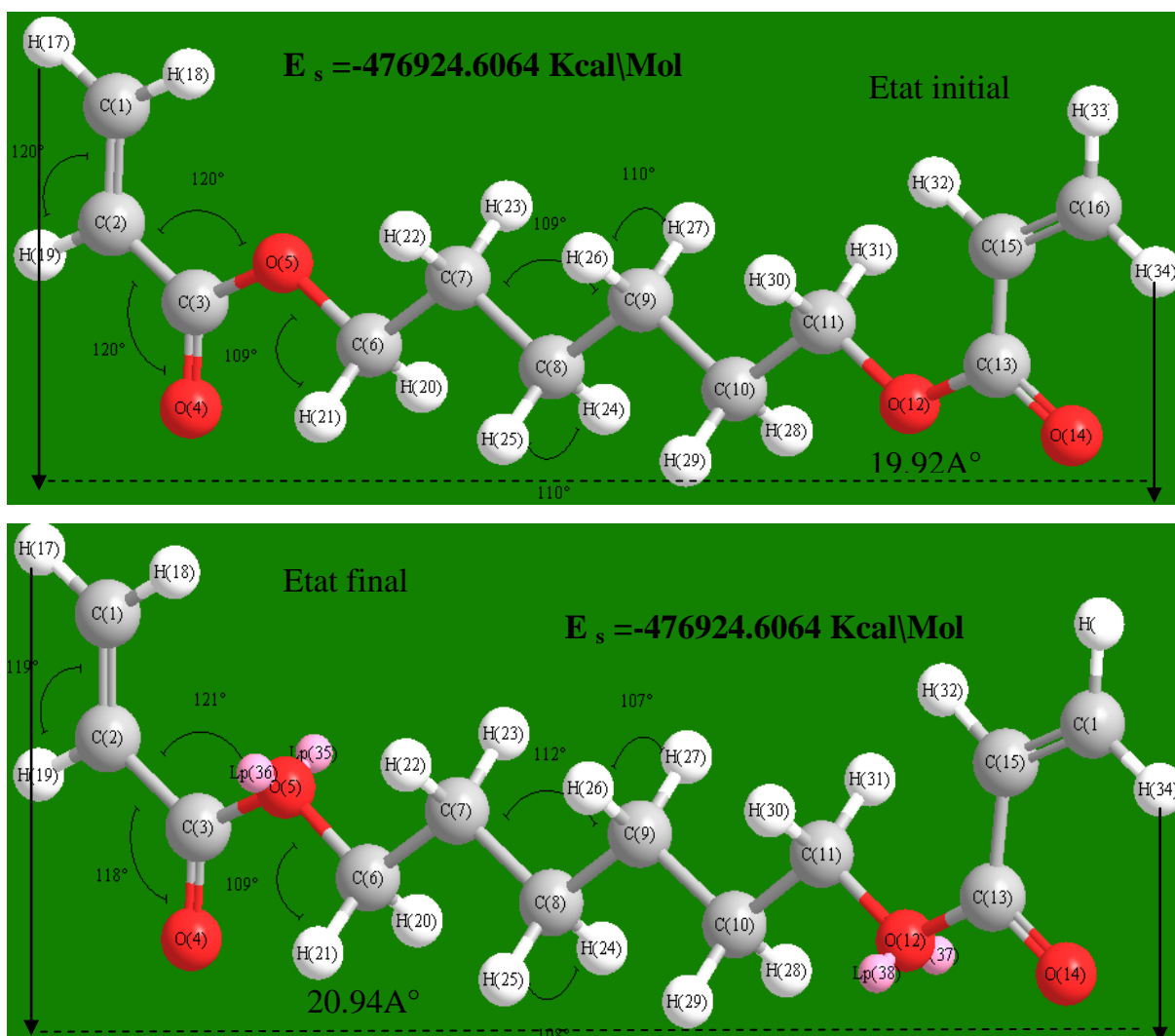


Figure (IV-7) : Conformation de HDDA avant et après minimisation.

IV-2- Analyse conformationnelle des réseaux:

Dans cette partie, on se propose d'étudier un réseau de polymère à base de monomère de styrène dans deux cas avec et sans photoamorceur par la mécanique moléculaire ;

IV-2-1- Chaînes de Styrène :

La figure (IV-8) représente la conformation des chaînes formées par les monomères de styrène seul, la figure (IV-9) représente la conformation des chaînes formées à

partir des monomères de styrène et une molécule de Darocur, et la figure (IV-10) représente la conformation des réseaux formés par deux chaînes de styrène avec une molécule de Darocur réticulées par deux molécules de HDDA.

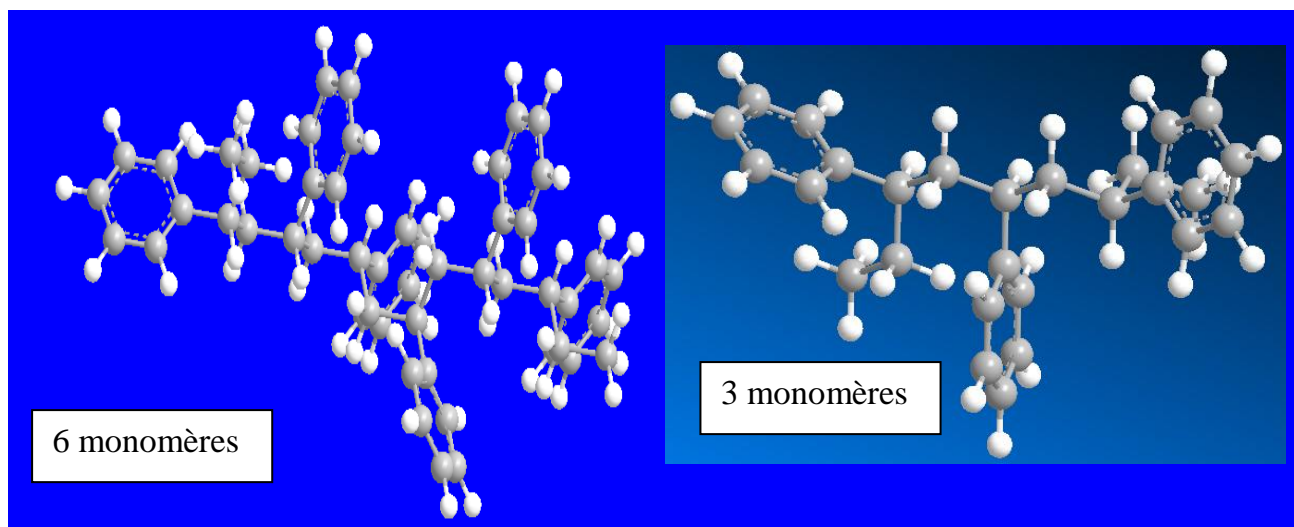


Figure (IV-8) conformation des chaînes de styrène.

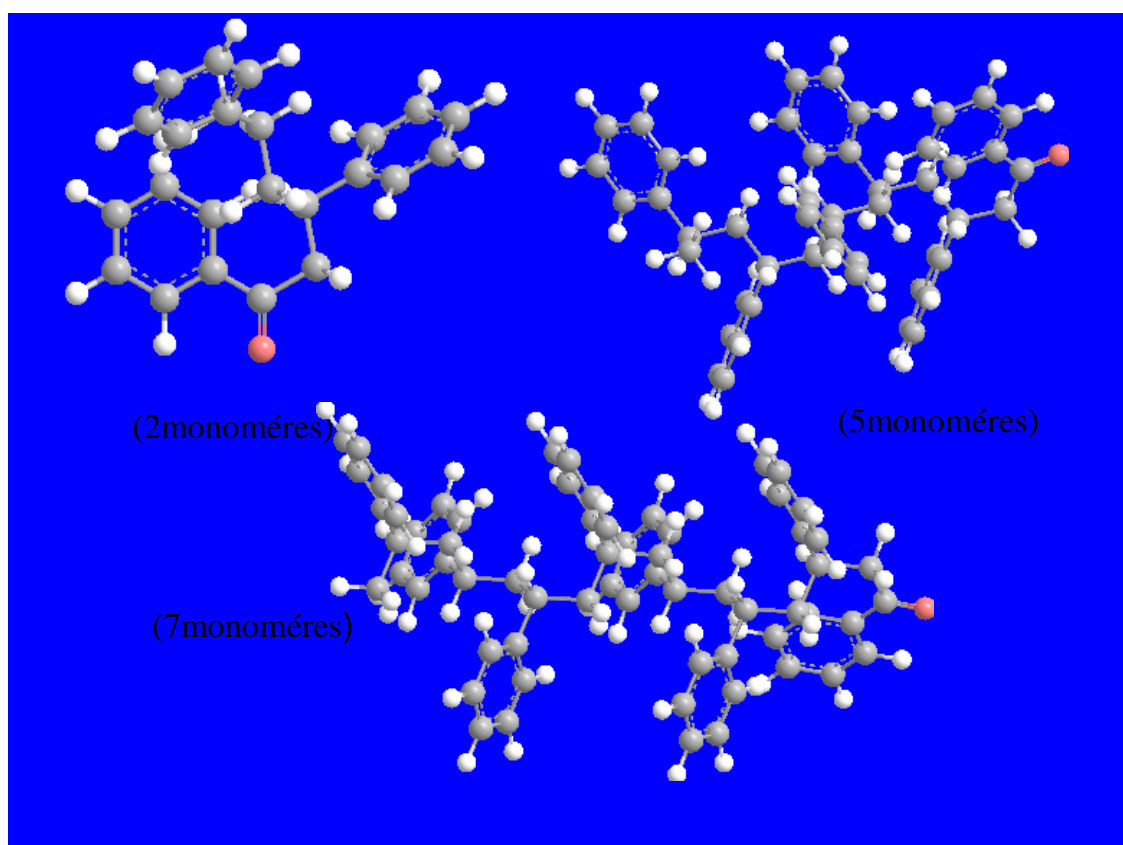


Figure (IV-9) : conformation des chaînes de styrène, Darocur.

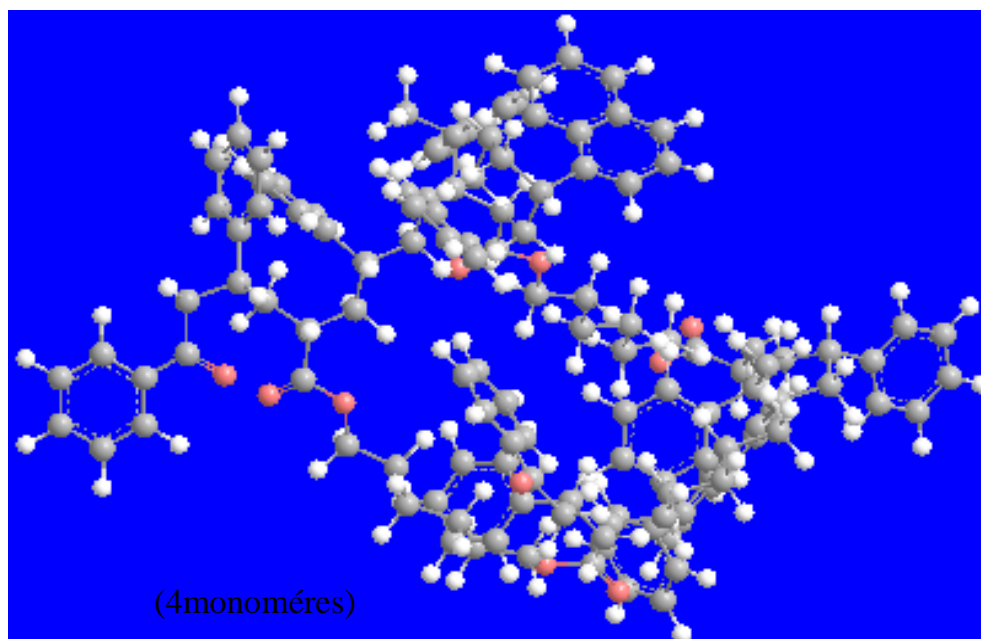


Figure (IV-10) : conformation des réseaux de styrène, Darocur et HDDA.

Après la minimisation de chaque chaîne et réseau, les résultats obtenus sont représentés sur les figures (IV-11) (IV-12) et (IV-13) qui donnent l'évolution de l'énergie stérique (après minimisation) en fonction du nombre de monomères.

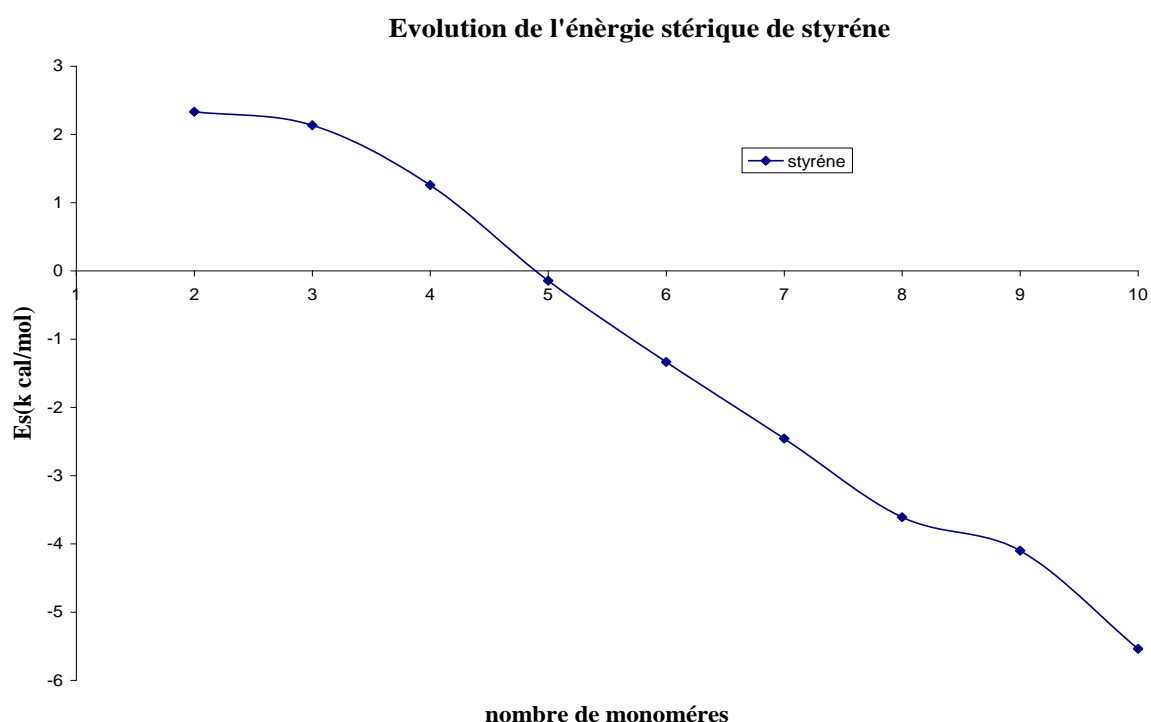


Figure (IV-11): Évolution de l'énergie stérique des chaînes de styrène en fonction de nombre de monomères.

Evolution de l'énergie stérique des chaînes de (styrène Darocur)

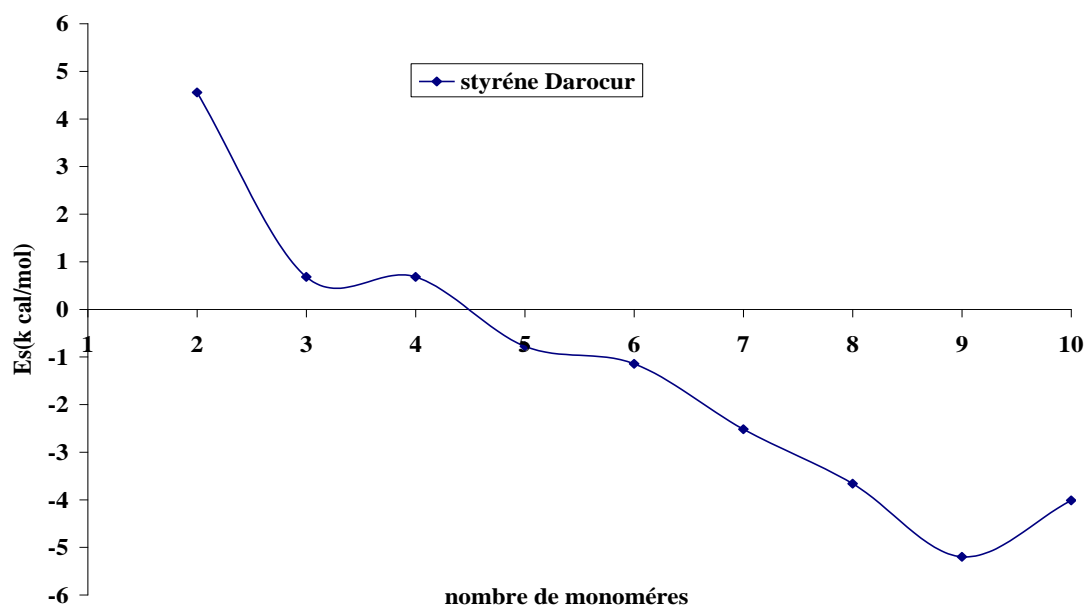


Figure (IV-12): Évolution de l'énergie stérique des chaînes (styrène, Darocur) en fonction de nombre de monomères.

Evolution d'énergie stérique des réseaux (Darocur , Styrene, HDDA)

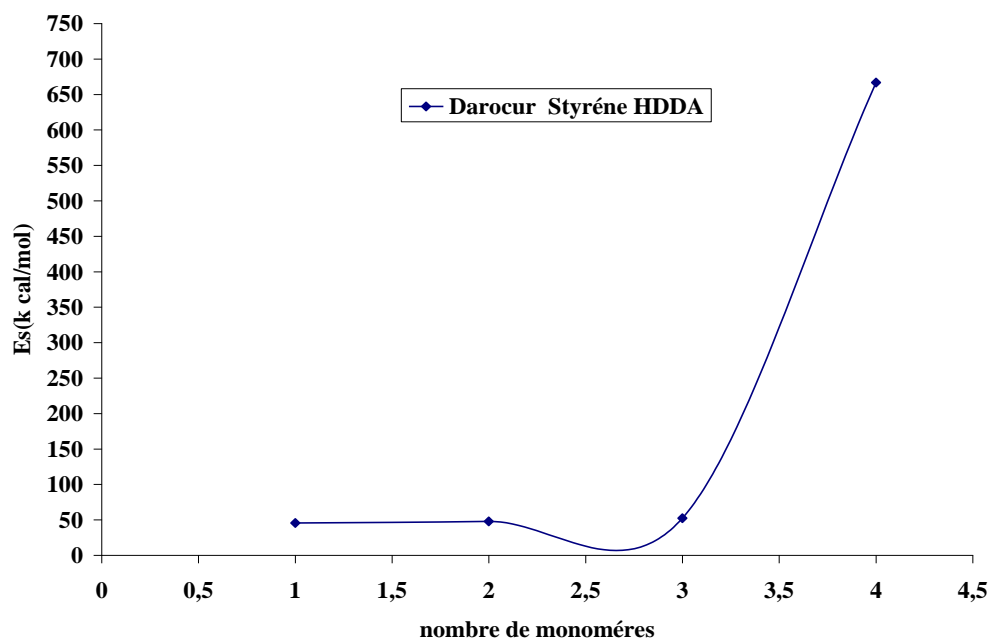


Figure (IV-13): Évolution de l'énergie stérique des chaînes (styrène, Darocur) en fonction de nombre de monomères.

On constate tout d'abord, d'après les deux premiers graphes de la figure (IV-11) et (IV-12), que l'énergie stérique des deux chaînes styrène et (Darocur, styrène) diminue lorsque le nombre de monomères augmente, selon les résultats présentés sur le graphe de la figure (IV-13), l'énergie stérique des réseaux (Darocur, styrène, HDDA) augmente lorsque le nombre de monomères augmente, donc la géométrie la plus stable des systèmes moléculaires correspond à l'énergie la plus basse du système, c'est-à-dire le réseau composé d'une seule molécule de styrène.

IV-2-2- optimisation géométrique des réseaux :

La figure (IV-14) représente un réseau composé de deux chaînes réticulées par les molécules de HDDA ; chacune est composée de deux monomères de styrène et une molécule de Darocur et la figure (IV-15) représente le même réseau mais après la minimisation de l'énergie stérique.

Pour ce réseau on a essayé de calculer les distances entre deux points de réticulation avant et après minimisation ; chaque réseau est constitué d'une petite maille de forme rectangulaire.

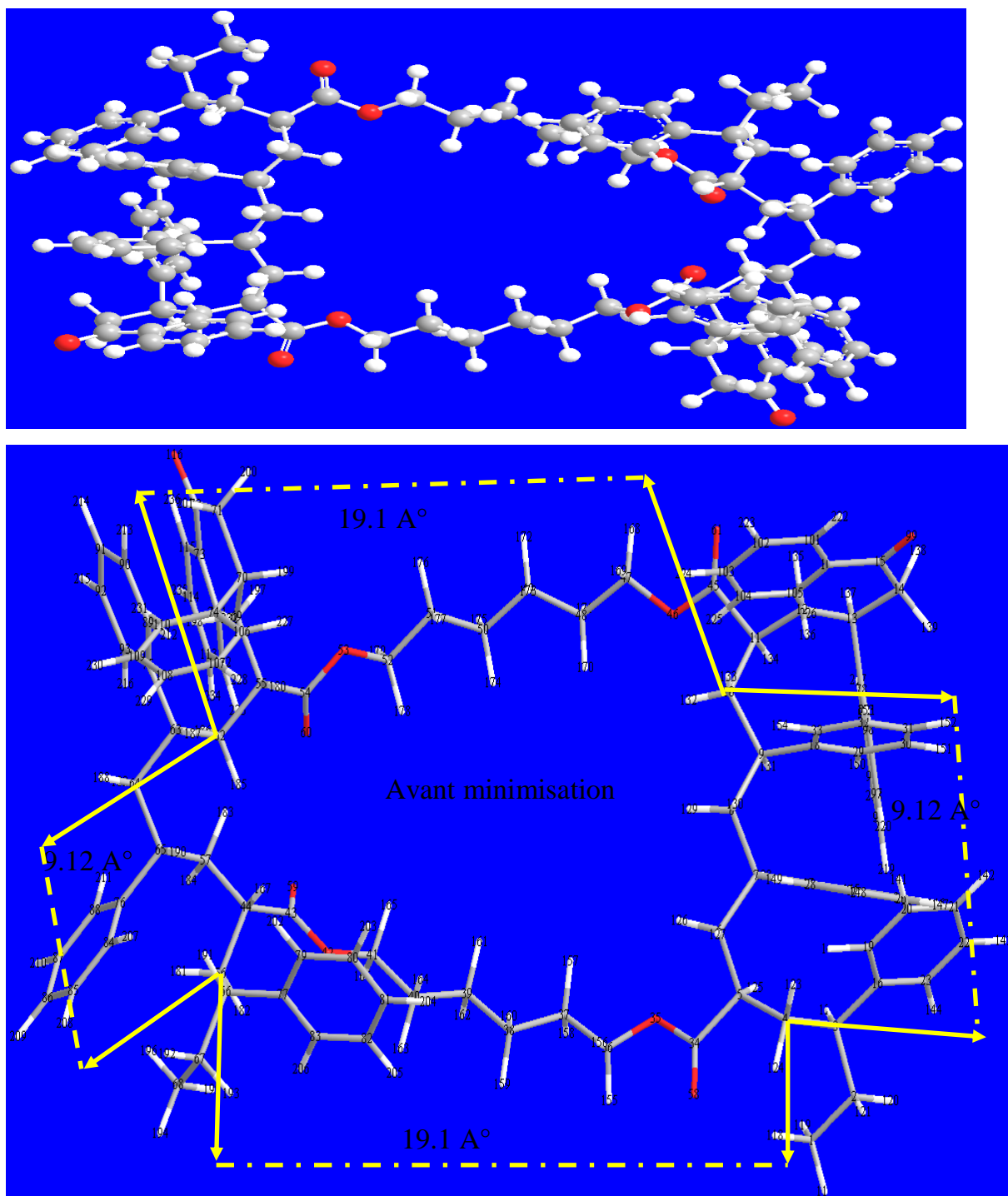


Figure (IV-14) : conformation d'un réseau de poly styrène à l'état initiale.

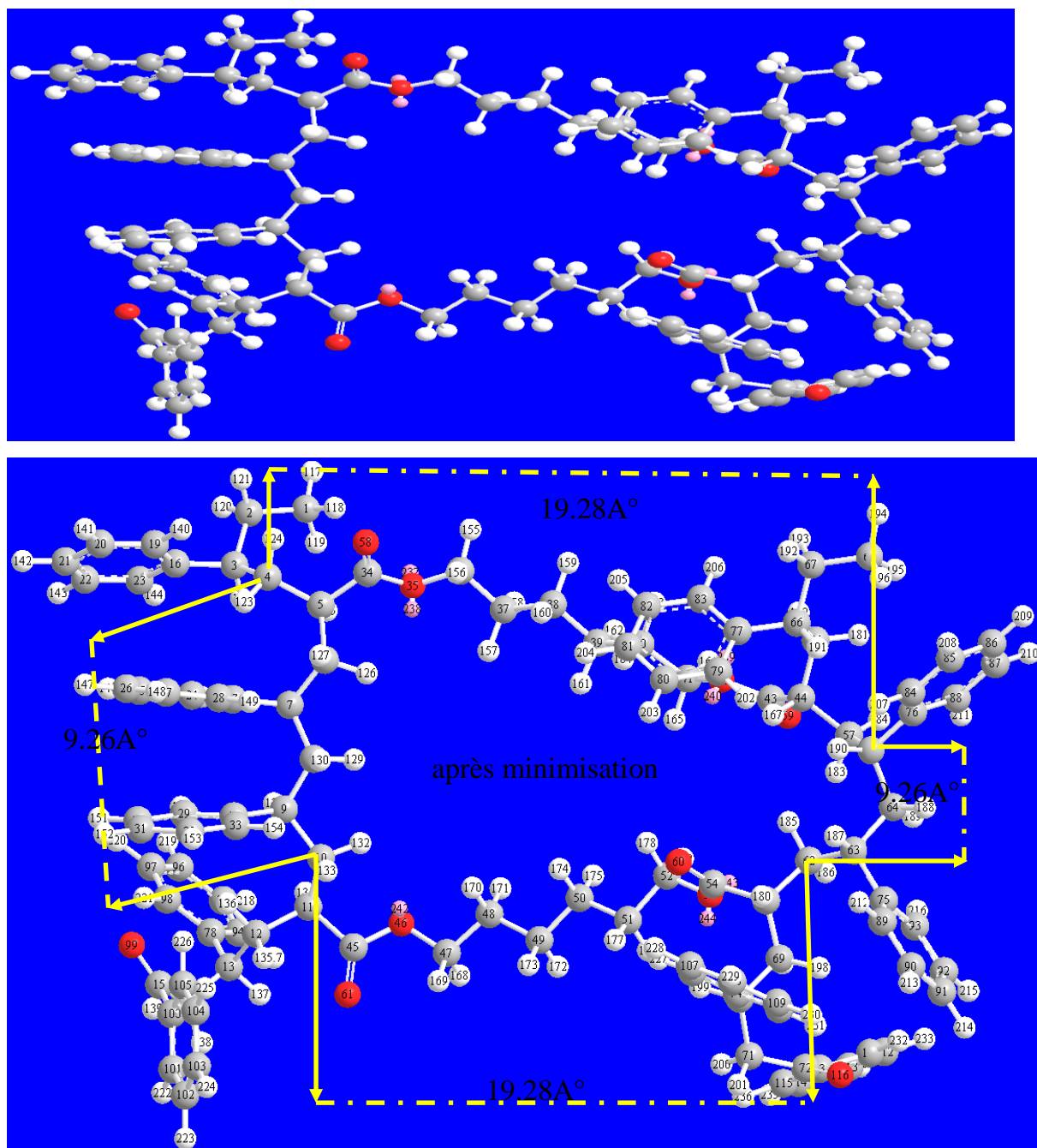


Figure (IV-15) : conformation d'un réseau de poly styrène à l'état finale.

Le tableau (IV-10) regroupe les résultats obtenus des deux réseaux avant et après minimisation.

	Dimension de la maille (rectangle) en Å°			
	Initial		final	
	Longueur	Largeur	Longueur	Largeur
Maille	19.1	9.12	19.28	9.26

Tableau (IV-10) : les dimensions des réseaux.

On remarque que les dimensions de la maille du réseau augmentent après la minimisation de l'énergie, le réseau à l'état initial a la conformation ; la plus stable les dimension grande de la mailles du réseau facilite la migration des molécules du solvant, ce qui permet d'atteindre des taux de gonflement élevés.

IV -3- Caractérisation des groupes fonctionnels par spectroscopie Infra Rouge :

Parallèlement aux calculs effectués de l'énergie stérique, la spectroscopie IR a été utilisée pour caractériser les groupes fonctionnels fixés et pour suivre l'avancement de la réaction de polymérisation. La fixation des groupes fonctionnels des réseaux est clairement confirmée par la spectroscopie IR.

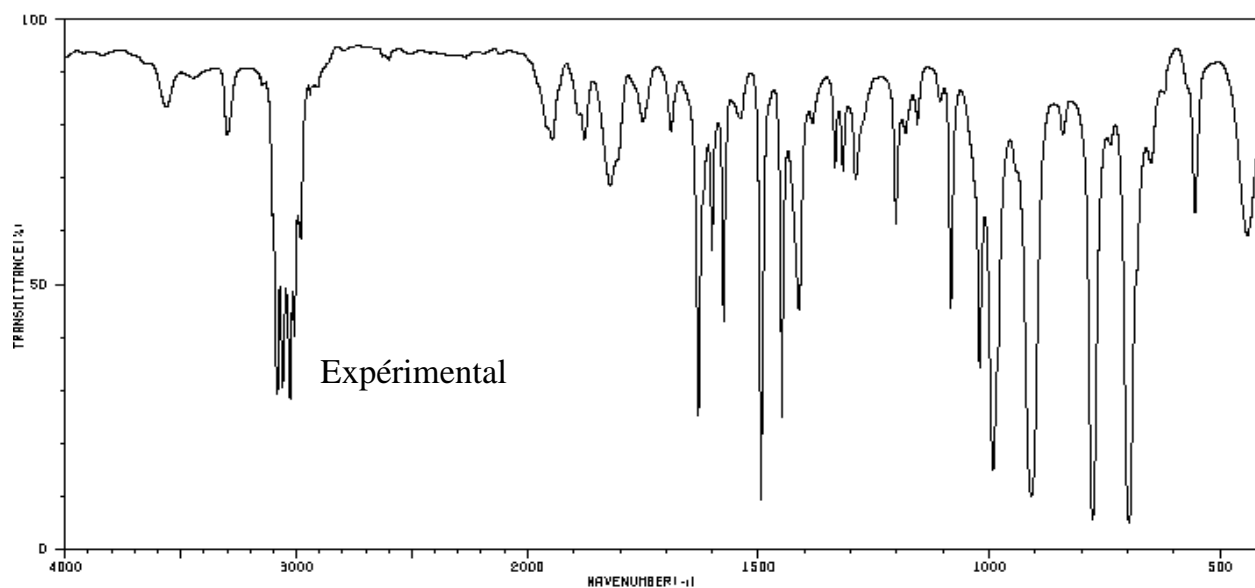
La figure (IV-16) représente les spectres de transmission IR du monomère de styrène le spectre théorique et le spectre expérimental (obtenu par l'outil informatique).

La superposition des deux spectres IR montre l'apparition des bandes caractéristiques du monomère traité :

- Une bande d'absorption de forte intensité située à 3000 cm^{-1} caractérise la fonction C-H (vibration de valence) ;

- Une bande d'absorption située à 1798 cm^{-1} caractérise la fonction C=C (vibration de valence) ;

- Une bande d'absorption située entre 900 et 1100 cm^{-1} est caractéristique du groupement $\text{CH}_2=\text{CH}$ (vibration de déformation).



100

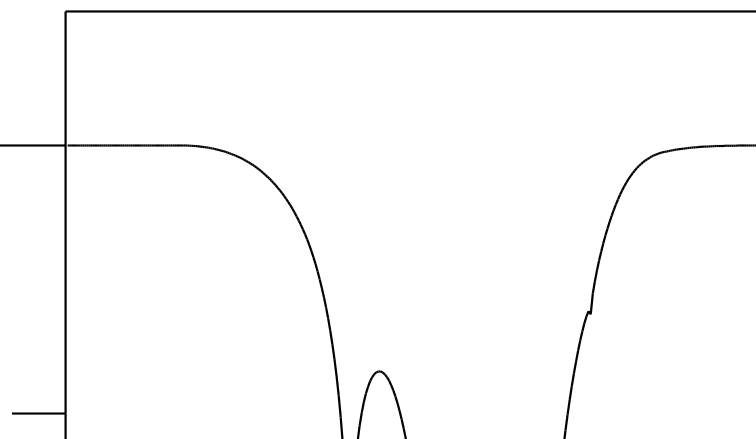


Figure (IV-16) : Spectres IR théorique et expérimental du styrène.

Nous avons également déterminé le spectre IR pour l'agent de réticulation HDDA et la figure (IV-17) montre les spectres IR expérimental et théorique .

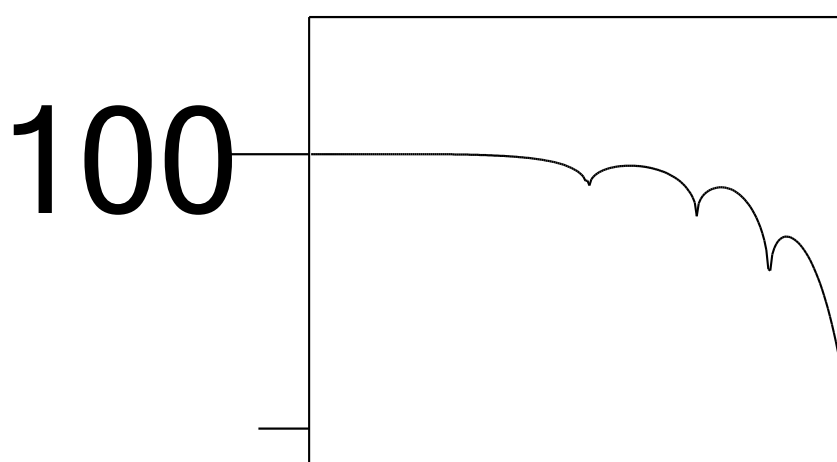
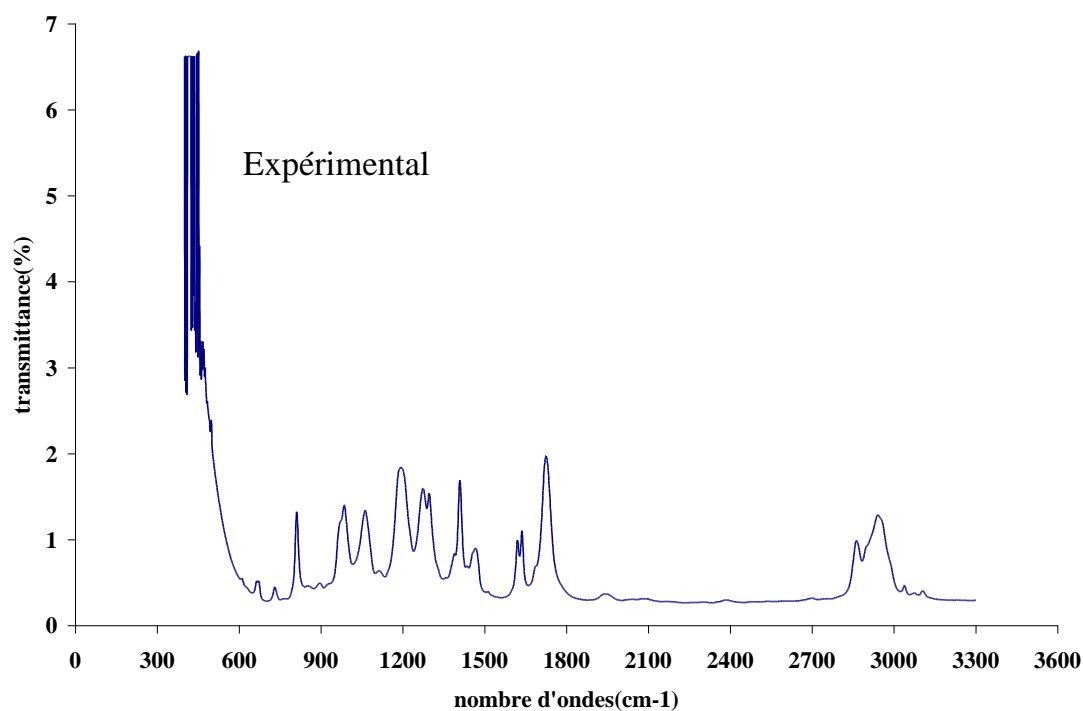


Figure (IV-17) : Spectres IR théorique et expérimentale du HDDA.

L'examen de ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption qui se présentent comme suit :

- Une bande observée à 1300 cm^{-1} caractéristique de la fonction C-O (vibration de valence)
- Une bande observée à 1500 cm^{-1} caractéristiques de la fonction CH₂ (vibration de déformation) ;

-Une bande d'absorption située entre 1600 et 1800 cm^{-1} caractéristique de la fonction C=C (vibration de valence) ;

-Une bande d'absorption située entre 1800 et 1900 cm^{-1} caractéristique de la fonction C=O (vibration de valence) ;

-Une bande d'absorption située à 3000 cm^{-1} caractéristique de la fonction O=CH (vibration de valence) ;

-Une bande d'absorption observée à 3500 cm^{-1} caractéristique de la fonction =CH (vibration de valence) ;

La figure (IV-18) représente le spectre théorique et expérimental de Darocur.

La superposition des deux spectres IR montre l'apparition des bandes caractéristiques du monomère traité :

-Une bande d'absorption observée à 900 cm^{-1} caractéristique de la fonction OH (vibration de déformation hors le plan) ;

-Une bande d'absorption située à 1100 cm^{-1} caractéristique de la fonction CH_3 (vibration de déformation) ;

-Une bande d'absorption située entre 1300 et 1400 cm^{-1} caractéristique de la fonction C-O (vibration de valence) ;

Une bande d'absorption observée à 3000 cm^{-1} caractéristique de la fonction OH (vibration de déformation dans le plan).

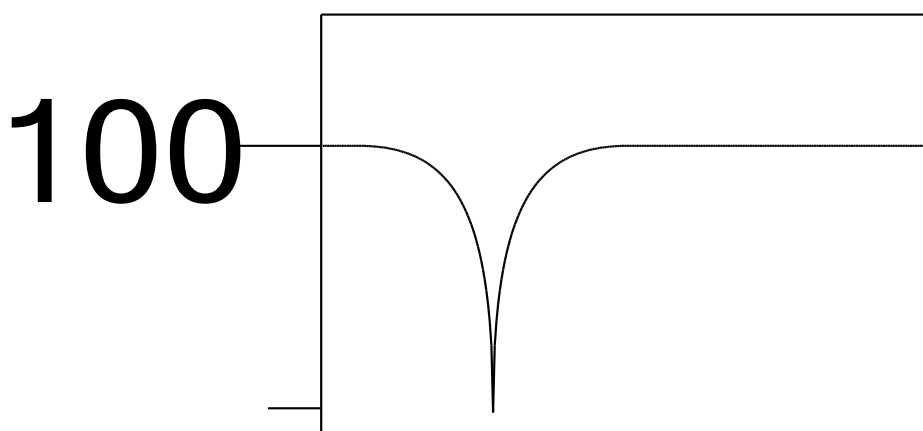
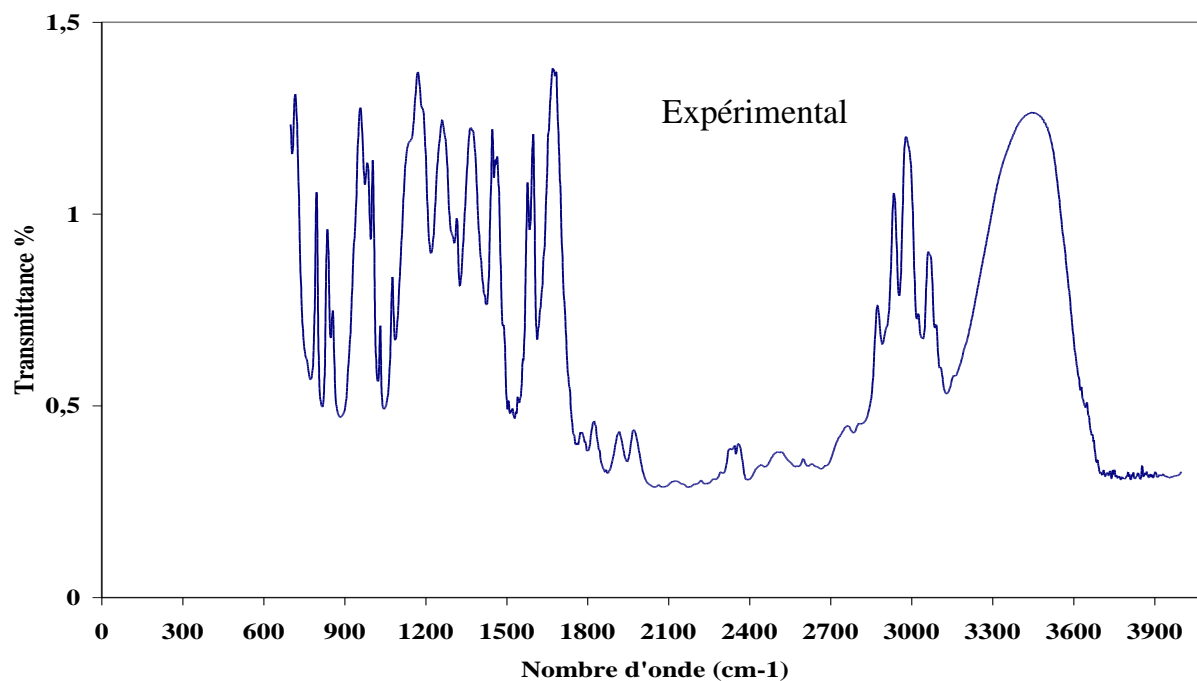


Figure (IV-18) : Spectres IR théorique et expérimentale du Darocur.

V- Conclusion :

La modélisation des polymères et l'étude de spectre IR ont été accomplis dans la présente étude. Les polymères ont été modélisés et testés par la mécanique moléculaire.

Nous avons commencé par la présentation des modèle de calcul et les principaux options de logiciel utilisé, nous avons aussi faire une étude très simple par la mécanique moléculaire sur les propriétés physicochimiques des molécules choisit pour ce travaille.

Nous avons comparés les propriétés des molécules, les chaînes et les réseaux de polymères à l'état initial et après la minimisation de l'énergie stérique de ces composés, ainsi la caractérisation des groupements fonctionnels par la spectroscopie Infrarouge ; ce travail nous a permis de suggérer les résultats suivants :

- ❖ les calculs de la mécanique moléculaire à partir des structures initiales des molécules (composés) pour chercher la conformation la plus stable correspondante à l'énergie la plus faible qu'adopte la molécule une fois formée,
- ❖ dans les réseaux de polymères la conformation la plus stable dépend du nombre de monomères constituant ce réseau,
- ❖ la molécule de styrène a l'énergie la plus basse (-4.9062 kcal/mol), donc présente une meilleure stabilité structurale par rapport aux deux autres molécules et d'après les résultats obtenus on peut proposer le classement suivant :

$$E_{\text{styrène}} < E_{\text{Darocur}} < E_{\text{HDDA}}$$

- ❖ la spectroscopie Infrarouge permet d'obtenir des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement permet aussi d'identifier les composés.

L'étude de ces structures par mécanique moléculaire nous renseigne sur la complexité d'obtention d'informations relatives à la stabilité.

REFERENCES:

- [1]:F.J.J. Leusen, S. Wilke, P. Verwer, G.E. Engel, *Computational Approaches to Crystal Structure and Polymorph Prediction in Implications of Molecular and Material Structure for New Technologies*, J. A. K. Howear et al editors, Kluwer Academic Publishers, 303, 214, (1999).
- [2]:D. Frenkel D., B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Academic Press, London, 2nd ed, (2002).
- [3]:A.R. Leach, *Molecular modeling. Principles and applications*. Prentice Hall, Harlow, 2nd ed, (2001).
- [4]:J. S. Lomas, *L'actualité chimique, la mécanique moléculaire, une méthode non quantique pour le calcul de la structure et de l'énergie d'entités moléculaire*, PP.7, (1986).
- [5]:Chem Office 6.0, CambridgeSoft.Com, Cambridge, MA, U.S.A ;(2008).
- [6]:H. Dugas, *Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratiques*, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, (1996).
- [7]:M. Baaden, *Outils pour étudier la structure et la dynamique des peptides et des protéines*, (Institut de Biologie Physico-chimique, PARIS) CNRS UPR9080, (2003), 36.