

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE.

Ministère De l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mouloud Mammeri de Tizi – Ouzou
FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine

Science de la matière

Mémoire de Master

Filière **chimie**

Spécialité

Chimie physique

Thème

**Etude théorique de la stabilité relative et de la structure des
isomères de dihalobenzènes**

Présenté par

Nabila MOKRANI

Mr. Amar SAAL	MCA	UMMTO	Président
Mme. Malika BENKHEMOU	MAA	UMMTO	Examinatrice
Mme. Nabila GUECHTOULI	MCA	UMMTO	Promotrice

2019/2020

Remerciements

*J'adresse mes sincères remerciements à Madame **Nabila GUECHTOULI** Maître de Conférences à l'UMMTO, pour la confiance qu'elle m'a accordé pendant ce travail, pour ses conseils permanents, sa disponibilité et ses encouragements. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je suis très honorée de l'avoir eu comme promotrice.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Amar SAAL**, Maître de Conférences à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il me fait d'acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Ma gratitude s'adresse à madame **Malika BENKHEMOU**, Maître assistant classe A à l'UMMTO qui m'a fait l'honneur de participer au jury en acceptant d'examiner ce travail.*

Je remercie tous les enseignants du département de chimie de l'UMMTO qui ont contribué à ma formation tout au long de ces cinq années (Licence et Master).



Dédicace

Je dédie mon travail :

A la mémoire de mon père

A ma chère maman

A mes frères.

A mes sœurs.

A toute ma famille.

A mes amies.

A toutes personnes qui me connaissent.

SOMMAIRE

Dédicaces

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale

Chapitre I : Généralités sur le benzène et ses dérivés

I.1. Le benzène	3
I.1.a. Historique	3
I.1.b. Structure de la molécule du benzène	4
I.1.c. Aromaticité : (loi de Huckel).....	4
I.1.d. Utilisations	5
I.1.e. Effets sur la santé	6
I.2. Chlorobenzène	8
I.2.a. Historique	9
I.2.b. Propriétés physico-chimiques	9
I.2.c. Utilisation	9
I.3. Fluorobenzène	9
I.4. Bromobenzène	10
I.5. Dichlorobenzène	10
I.5.1. Les isomères de dichlorobenzène	10
I.5.1.a. 1, 2-Dichlorobenzène.....	10
I.5.1.b. 1, 3-Dichlorobenzène	11
I.5.1.c. 1, 4- Dichlorobenzène.....	11
I.6. Dibromobenzène	11
I.6.1. Les isomères de dibromobenzène	11
I.6.1.a. 1, 2-Dibromobenzène	12
I.6.1.b. 1, 3-Dibromobenzène.....	12
I.6.1.c. 1, 4-Dibromobenzène.....	12

I.7. Difluorobenzène	12
I.7.1. Les isomères de difluorobenzène	12
I.7.1.a.1 ,2-Difluorobenzène	13
I.7.1.b.1, 3-Difluorobenzène.....	13
I.7.1.c.1 ,4-Difluorobenzène.....	13

Chapitre II : Méthodologie

I. Introduction	15
I.1. Equation de Schrödinger	15
I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	16
I.1.2. Aproximation des orbitales	16
I.2. Notion sur les fonctions des bases de calculs.....	17
I.2. Nomenclature de bases usuelles.....	17
I.3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	17
I.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	19
I.3.1.a. Le premier théorème	20
I.3.1.b. Le deuxième théorème.....	20
I.3.2. Les équations de Kohn et Sham.....	20
I.3.3. L'approximation de la fonctionnelle d'échange corrélation	21
I.3.3.a. Approximation de la densité locale	21
I.3.3.b. Méthodes de la densité non locale	22
I.3.3.c. Approximation des fonctionnelles hybrides	22
I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT).....	22

Chapitre III : Résultats et discussion

I. Introduction	25
II. Détails de calcul	25
III. Résultats et discussion.....	25
III.1. Etude de la stabilité.	27
III.2.Paramètres structuraux	29
A.Les fluorobenzène	31
B . Les chlorobenzène	32
C .Les bromobenzène	33
D . Les Dihalobenzène asymétriques	33
IV.Charge atomique	34
V.Moment dipolaire	35
CONCLUSION GENERALE.....	37

Liste des tableaux

Tableaux 1 : Energies totales (E_{tot}) et énergies relatives (E_{rel}) obtenues en DFT	26
Tableaux 2 : Angles de liaison calculés en DFT	29
Tableaux 3 : Longueurs de liaison	31
Tableaux 4 : Charges atomiques (NPA) calculées en DFT/B3LYP/6-311G*	34
Tableaux 5 : Moments dipolaires calculés en DFT/B3LYP.....	35

Liste des figures

Figure 1 : représentation du benzène	3
Figure 2 : Structures proposées pour le benzène	4
Figure 3 : organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique.....	19
Figure 4 : isomère possible des sites ortho, méta et para.....	25

LISTE DES ABREVIATIONS

DDT : Dichlorodiphényltrichloroéthane

PhF : Fluorobenzène

ODCB : Orthodichlorobenzène

PDCO : paradichlorobenzène

LSDA : Local Spin Density Approximation

DFT: Density Functional Theory

GGA: Generalized Gradient Approximation

LDA: Local Density Approximation

LYP: Lee-Yang-Parr

STO: Slater Type Orbital

UE : Union européenne

BO : Born – Oppenheimer

GTO : Great Teacher Onizuka

KS : Kohn et Sham

RG : Ringe –brut

Br : Brome

NPA : Charge atomique

D : Debye

Pm : Longueurs de liaisons

E_{tot}: Energie totale

E_{rel}: Energie relative

Introduction générale

Nous avons envisagé d'étudier le benzène et ses dérivés dihalogénés. Les halogènes considérés sont le fluor, le chlore et le brome. Chaque composé présente trois isomères de squelette selon l'occupation des positions ortho, méta et para par les halogènes considérés. Six séries ont été étudiées.

L'objectif de ce travail, est d'étudier la stabilité relative des formes isomériques des dihalobenzènes, au sein de la même série et entre les différentes séries, et de déterminer les facteurs qui la régissent.

L'étude est portée également sur l'influence de la substitution de deux atomes d'hydrogène par des halogènes sur les paramètres structuraux, énergétiques, électroniques et en particulier sur la déformation de la géométrie du noyau benzénique.

La réalisation de ce travail impose l'utilisation de calculs quantiques, ce qui s'avère impossible, vu les conditions actuelles (COVID 19). A cet effet, nous avons opté pour l'exploitation d'un travail dans le même contexte sous le titre: **Relative Stability and Molecular Structures of Isomeric Dihalobenzènes**, réalisé par **Esko Taskinen [1]**.

Ce mémoire est structuré comme suit :

Après une introduction générale, nous présentons un premier chapitre dans lequel nous décrivons le benzène et ses dérivés. Le deuxième chapitre est consacré à la méthode utilisée dans ce travail : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans le troisième chapitre, nous exploitons l'ensemble des résultats obtenus par Esko Taskinen [1]. Les résultats théoriques sont comparés à ceux expérimentaux disponibles. Nous terminerons par une conclusion générale dans laquelle nous résumons l'essentiel des résultats de ce travail et les perspectives ouvertes par celui-ci.

Chapitre I :

Généralités sur le benzène et ses dérivés

I. Le benzène

Le benzène est un composé organique de formule brute C_6H_6 , également noté **Ph-H**, ou encore **Φ -H**. Il appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques monocycliques, car le cycle formé par les six atomes de carbone est plan et comporte six électrons délocalisés. Dans les conditions usuelles, le benzène est un liquide incolore, d'odeur caractéristique, volatil, très inflammable et cancérigène.

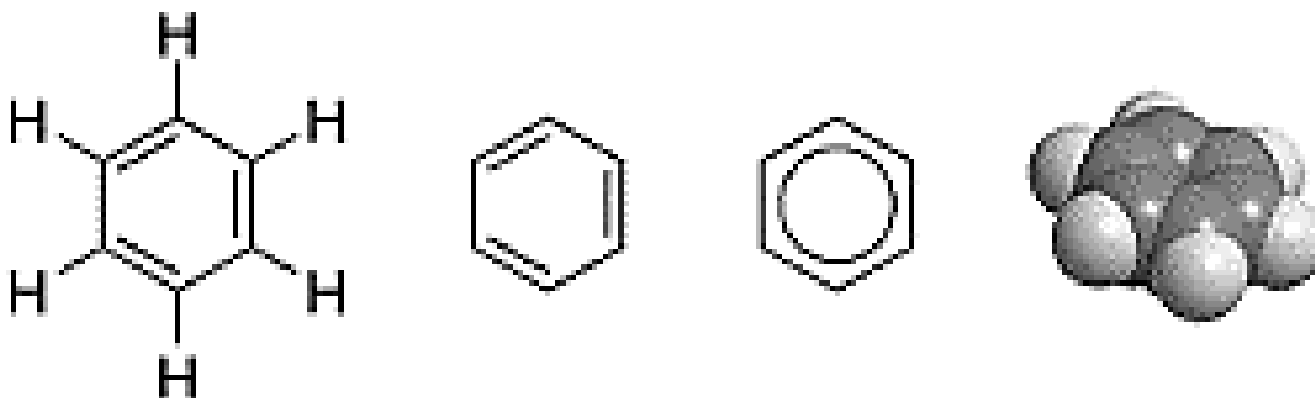


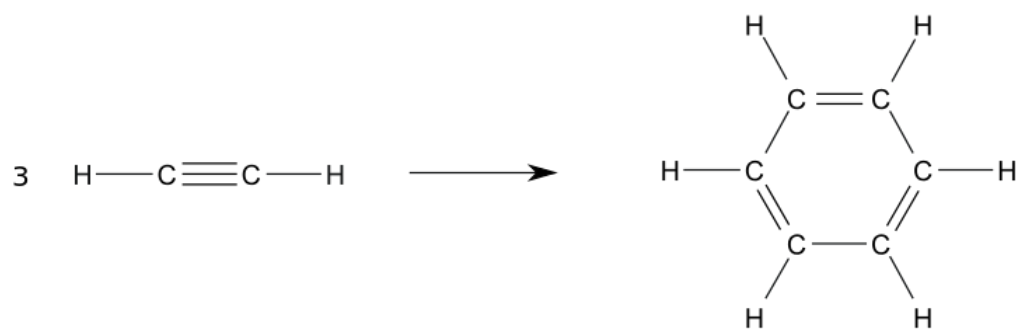
Figure 1. Représentation du benzène

I.1.a. Historique

En 1825, le scientifique britannique Michael Faraday isole, dans le liquide résiduel du fond des bouteilles d'éclairage, un composé qu'il nomme « bicarburet of hydrogène ». Il le caractérise, en déterminant son point d'ébullition ($80C^\circ$), son point de fusion ($5,5C^\circ$), les proportions massiques de carbone et d'hydrogène (12 :1) et en testant sa réactivité avec différents réactifs, tel que le dichlore, le diiode, le potassium, l'acide nitrique et l'acide sulfurique [2,3]. La première synthèse du benzène revient au chimiste allemand Einhard Mitscherlich qui le produit en 1833 par réaction de l'acide benzoïque et de la chaux [4]. Mitscherlich baptise ce composé « benzin » en référence à la gomme benjoin, dont il a extrait l'acide benzoïque, mais l'éditeur Liebig lui préfère le nom « benzol », la terminaison -ol faisant collusion à l'huile (Olé en allemand) ; le composé sera finalement dénommé « benzol » en allemand, mais « benzène » en français et « benzene » en anglais. Le chimiste français Auguste Laurent propose de son côté le nom « phène » (du grec ancien /pheino, « j'éclaire »), le composé étant issu de gaz d'éclairage ; cette racine restera dans le nom du radical phényle et dans celui de l'alcool dérivé, le phénol [5].

En 1845, le chimiste britannique Charles Mansfield, travaillant sous la direction d'Auguste Wilhelm Von Hofmann, l'isole dans le goudron de houille [6]. Quatre ans plus tard, il lance la première production de benzène à l'échelle industrielle à partir de goudron de houille [7,8].

Marcellin Berthelot le synthétise à son tour en 1868 par trimérisation de l'acétylène (ci-dessous) [9].



I.1.b. Structure de la molécule du benzène

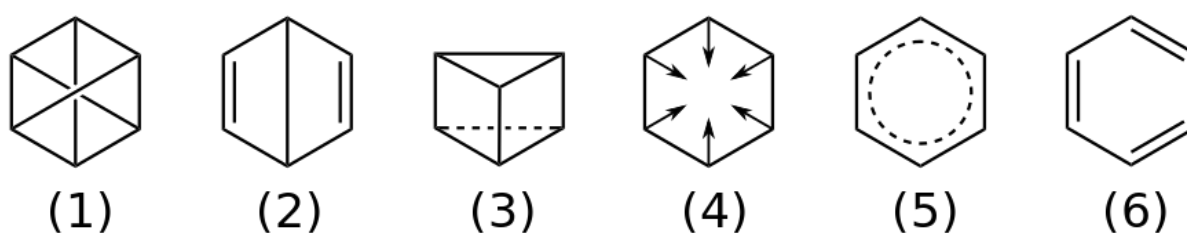


Figure 2. Structures proposées pour le benzène

Structures du benzène historiquement proposées par : (1) Claus (1867), (2) Dewar (1867), (3) Lauenburg (1869), (4) Armstrong (1887), (5) Thiele (1899) et (6) Kekulé (1865).

Des méthodes physiques telles que les rayons X ont permis de déterminer la structure de la molécule de benzène :

- C'est une molécule plane; les centres des noyaux des douze atomes se trouvent dans un même plan.
- La chaîne carbonée est cyclique.
- Les longueurs des liaisons carbones-carbone sont égales et mesurent 140 pm. La chaîne carbonée forme donc un hexagone régulier.
- Les longueurs des liaisons carbone-hydrogène sont égales et mesurent 105 pm.
- Tous les angles de liaison sont égaux à 120° .

I.1.c. Aromaticité (loi de Huckel)

Les composés plans cycliques ayant un système π possédant $4n+2$ électrons sont aromatiques (n , nombre entier).

Les composés plans cycliques ayant un système π avec $4n$ électrons sont anti aromatiques (n , nombre entier).

Les composés non plans ou acycliques ou n'ayant pas un système π contenant $4n+2$ électrons sont non aromatiques.

Le benzène possède 6 électrons π délocalisés donc il est aromatique.

I.1.d. Utilisations

Avant les années 1920, le benzène était fréquemment utilisé comme solvant industriel, particulièrement pour dégraisser les métaux. Lorsque sa toxicité devint évidente, il fut remplacé par d'autres solvants pour les applications nécessitant une exposition directe de l'utilisateur.

Le benzène est utilisé en majeure partie comme intermédiaire dans la synthèse d'autres composés chimiques. Les dérivés du benzène produits en grandes quantités sont le styrène, utilisé pour fabriquer des polymères et des plastiques, le phénol, utilisé pour fabriquer des résines et des adhésifs, et le cyclohexane, utilisé pour fabriquer le nylon. Des quantités moins importantes de benzène sont utilisées dans la fabrication de pneus, de lubrifiants, de colorants, de détergents, de médicaments, d'explosifs ou de pesticides. Dans les années 1980, les principaux composés produits à partir de benzène étaient l'éthylbenzène (intermédiaire pour la fabrication du styrène) avec 48%, le cumène 18%, le cyclohexane 15% et le nitrobenzène 7%.

En tant qu'additif à l'essence, le benzène permet d'augmenter l'indice d'octane, agissant donc comme antidétonant. De ce fait, jusqu'aux années 1950, l'essence contenait fréquemment quelques pour cent de benzène, quand il fut remplacé par le tétraéthylplomb dans les additifs antidétonants les plus utilisés. Cependant, le benzène a fait son retour dans de nombreux pays suite aux réglementations concernant la teneur en plomb de l'essence [10]. Aux États-Unis, les préoccupations concernant ses effets nocifs sur la santé et la possibilité de contamination des nappes phréatiques ont conduit à la mise en place d'une réglementation stricte concernant la teneur en benzène des carburants avec une limite voisine de 1%. En Europe, cette même limite de 1% a été fixée.

Le xylène est un solvant essentiellement utilisé dans la fabrication des peintures, des vernis, des colles, des encres d'imprimerie, mais également dans la synthèse des insecticides, des matières colorantes, dans l'industrie du caoutchouc et des produits pharmaceutiques [11]. Toutefois, dans le secteur des peintures, encres et vernis, de nombreux efforts ont déjà été réalisés pour réduire les composés organiques volatils. Par exemple, les fabricants de peintures décoratives utilisent aujourd'hui des solvants à base de white spirit désaromatisé. Le xylène n'est utilisé comme solvant que pour des peintures

contenant des plastifiants uniquement solubles dans des solvants aromatiques. La consommation mondiale de xylène s'est élevée en 1955 à environ 1,5 million de tonnes [12].

Le chlorobenzène est utilisé comme intermédiaire de synthèse en chimie, dont pour fabriquer des pesticides, notamment le **DDT** (Dichlorodiphényltrichloroéthane) obtenu par réaction avec du trichloroacétaldéhyde et des désherbants ou fongicides (antimite notamment) (le **DDT** est aujourd'hui interdit ou fortement réglementé). Il est très utilisé pour produire le phénol, l'aniline et comme solvant (nettoyage des graisses).

Le phénol est principalement utilisé en synthèse organique. Il constitue la matière première pour la production de bisphénol A (2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane) utilisé dans la fabrication des résines phénoliques, de caprolactame utilisé dans la fabrication du nylon, d'alkylphénols, d'acide salicylique, de diphényl-éthers de chlorophénols, et autres substances chimiques, telles que l'acide adipique, la phénolphtaléine, l'acide picrique. Il est également utilisé pour la désinfection, dans la fabrication de dissolvants pour peinture et vernis, dans la fabrication et dans l'industrie pharmaceutique.

Le nitrobenzène est un intermédiaire de synthèse important utilisé à grande échelle pour la fabrication d'un grand nombre de composés chimiques. Il est utilisé principalement dans la production de l'aniline et de ses dérivés comme le diisocyanate de diphénylméthylène.

Il est également utilisé pour la fabrication de caoutchouc synthétique, de pesticides, de colorants et de médicaments, ainsi que le vernis et le cirage. Il est utilisé dans la fabrication de paracétamol. Il est utilisé comme solvant dans des peintures et dans d'autres types de produits pour masquer les odeurs désagréables. Redistillé sous forme d'essence de mirbane, il a été utilisé comme parfum pour des savons. Toutefois, son utilisation dans le produit cosmétique a été interdite du fait de sa toxicité. Le nitrobenzène est utilisé pour moduler les rayons lumineux par effet Kerr-optique du fait de l'effet électro-optique important qu'il présente sous l'application d'une tension électrique.

I.1.e. Effets sur la santé

L'intoxication par le benzène seul porte le nom de benzénisme; celle par le benzène et /ou par ses dérivés (toluène, xylène...) porte le nom de benzolisme.

L'inhalation d'un taux très élevé de benzène peut causer la mort ; une exposition de cinq à dix minutes à un taux de benzène dans l'air de 2% environ suffit pour entraîner la mort.

Des taux moins élevés peuvent occasionner des somnolences, des vertiges, une accélération du rythme cardiaque, des maux de tête, des tremblements, la confusion ou la perte de connaissance. La dose létale par ingestion est de 50 mg/kg. L'ingestion de nourriture ou de boissons contenant des taux élevés de

benzène peut occasionner des vomissements, une irritation de l'estomac, des vertiges, des somnolences, des convulsions, une accélération du rythme cardiaque, voire la mort.

Le principal effet d'une exposition chronique au benzène serait l'endommagement de la moelle osseuse, diminution des cellules souches hématopoïétiques, ce qui peut occasionner une décroissance du taux de globules rouges dans le sang et une anémie aplasique ou une leucémie.

Il peut également occasionner des saignements et un affaiblissement du système immunitaire.

L'effet du benzène sur la fertilité de l'homme ou le bon développement du fœtus n'est pas connu mais une étude récente faite sur un échantillon de 271 femmes enceintes et non fumeuses a montré un risque accru de réduction du poids du bébé à la naissance et de son périmètre crânien si la maman a été exposée à du benzène et aux polluants souvent associés au benzène. Ces mamans avaient lors de leur 27^e semaine de grossesse porté un appareil dosant plusieurs polluants de l'air ambiant. Ils ont montré qu'elles avaient été exposés en moyenne à 1,8 µg / m³, avec des taux variant de 0,5 à 7,5 µg/m³. Cette étude a accessoirement montré que la limite de 5 µg/m³ proposée comme objectif par l'UE pour 2010a donc été dépassé dans 10% des cas.

Enfin, le benzène est reconnu comme cancérogène, en raison du fait qu'il se comporte comme un agent intercalant (c'est-à-dire qu'il se glisse entre les bases nucléotidiques des acides nucléiques, dont l'ADN, provoquant des erreurs de lecture et/ou de réplication). On connaît d'autres agents intercalant (comme le bromure d'éthidium, utilisé en biologie expérimentale pour marquer l'ADN notamment au cours des électrophorèses). Tous les composés plans ne sont toutefois pas cancérigènes. L'acide benzoïque, par exemple, très proche du benzène, et dont la base conjuguée est absolument plane, n'est pas cancérigène (il est utilisé comme conservateur dans divers types de soda). De même la phénylalanine, un acide aminé qui comporte un groupement phényle (un cycle benzénique), n'est pas cancérigène.

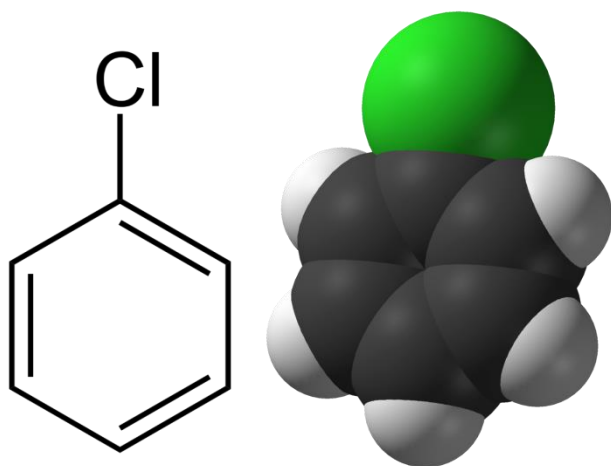
Le xylène a un effet nocif sur le cerveau. Des niveaux d'expositions élevés pour des périodes même courtes peuvent entraîner des maux de tête, un défaut de coordination des muscles, des vertiges, la confusion et des pertes du sens de l'équilibre. Des expositions à des taux élevés pendant de courtes périodes de temps peuvent également occasionner une irritation de la peau, des yeux, du nez et de la gorge, des difficultés de respiration, des problèmes pulmonaires, une augmentation des temps de réaction, des pertes de mémoires, des irritations d'estomac et des altérations du fonctionnement du foie et des reins. Des taux d'exposition très élevés peuvent entraîner la perte de conscience voire la mort. Des études sur des animaux ont montré que des concentrations de xylène élevées entraînent une augmentation du nombre d'animaux morts-nés, ainsi que des retards de croissance et de développement. Dans beaucoup de cas, ces mêmes concentrations ont également des effets négatifs sur la santé des mères. L'effet d'expositions de la mère à de faibles concentrations de xylène sur le fœtus n'est pas connu à l'heure actuelle. Il est toutefois

utilisé en médecine. Il entre dans la composition de gouttes auriculaires utilisées pour ramollir les bouchons de cérumen et faciliter leur expulsion par action mécanique (Jet d'eau) [13].

Les poumons et la muqueuse gastro-intestinale sont les principaux sites de métabolisation du phénol. Ceux-ci dépendent de la voie d'exposition. Le phénol se conjugue pour former des sulfo- et glucuro-conjugués. Le phénylsulfate est le principal métabolite (2/3 sont excrétés dans les urines en 24 heures). Cette sulfatation se réalise dans de nombreux tissus. Seule une petite fraction du phénol est transformée en catéchol ou en hydroquinone [14-20]. La formation de métabolites réactifs comme le 4,4-biphénol ou la diphénoquinone est rapportée lors d'études réalisées *in vitro* avec des neutrophiles humains activés ou des leucocytes [21]. Le phénol est essentiellement éliminé par voie urinaire [22-24]. On trouve du phénol normalement dans les urines des sujets sans exposition connue [25]. Cependant, il existe une corrélation entre les concentrations urinaires en phénol et l'exposition humaine.

Les principaux métabolites urinaires sont le phényl glucuronide, le phényl sulfate, 1,4-dihydroxybenzène glucuronide et le 1,4-dihydroxybenzène sulfate [26-28].

I.2. Chlorobenzène



Le chlorobenzène est un composé aromatique halogéné de formule chimique brute C_6H_5Cl , constitué d'un noyau benzénique substitué par un atome de chlore. Il se présente sous forme d'un liquide incolore d'odeur caractéristique [29]. Le chlorobenzène est rapidement absorbé par voie pulmonaire, de façon moindre par voie digestive. L'absorption gastro-intestinale est augmentée en présence de matières grasses. L'absorption percutanée est négligeable. Le produit se concentre dans le foie, les reins, les poumons et surtout le tissu adipeux. Il est rapidement métabolisé selon plusieurs voies, qui toutes passent par la formation d'un époxyde intermédiaire réactif, le 4-chlorobenzène-1,2-époxyde. Cet époxyde aboutira par conjugaison au glutathion (principale voie métabolique chez l'animal) à la formation de l'acide 4-chlorophénylmercapturique ; par oxydation (voie prédominante chez l'homme), au 4-chlorocatéchol, aux chlorophénols et à leurs dérivés sulfo –et glucuro-conjugués. Le métabolisme du

chlorobenzène est dépendant du système microsomal hépatique et pour certains auteurs plus particulièrement du cytochrome P450. Les inducteurs enzymatiques tels que le phénobarbital augmentent la toxicité du produit, tandis que, les inhibiteurs entraînent des effets inverses. Le chlorobenzène n'est pas lui-même un inducteur enzymatique. Il ne s'accumule pas dans l'organisme. Tous les métabolites sont éliminés par voie urinaire.

I.2.a. Histoire

Il a été préparé pour la première fois en 1851 par réaction du phénol et du penta chlorure de phosphore.

Dès 1960, sa production a décliné aux Etats Unis, au profit du cumène (utilisé pour synthétiser le phénol) et à la suite de l'abandon progressif du **DDT**.

I.2.b. Propriétés physico-chimiques

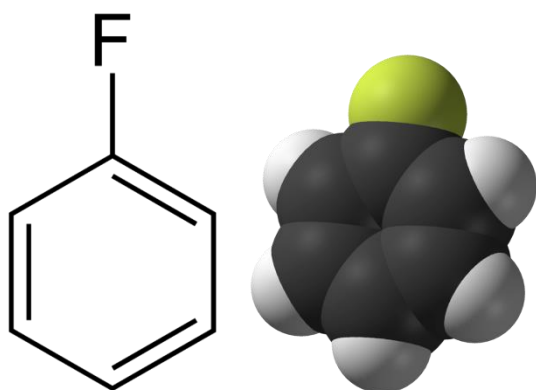
Ce liquide incolore, inflammable et nocif, est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans les produit organiques.

Sa température de vaporisation est de 132° C, mais il forme avec 28.4% d'eau.

I.2.c. Utilisation

Le chlorobenzène est utilisé comme intermédiaire de synthèse en chimie, notamment pour fabriquer des pesticides, dont le DDT obtenu par réaction avec du trichloroacétaldéhyde et des désherbants ou fongicides (antimite notamment) [30].

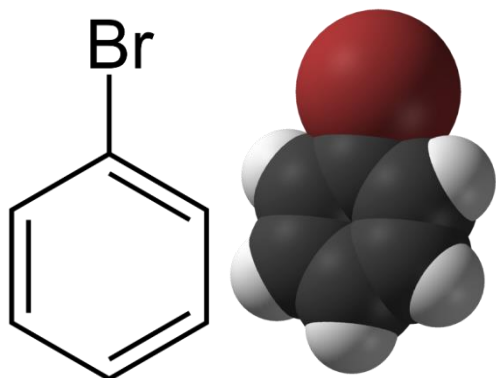
I.3. Fluorobenzène



Le fluorobenzène, couramment abrégé PhF, est un composé chimique de formule C_6H_5F .

Le fluorobenzène est un composé relativement inerte chimiquement en raison de sa liaison C-F, qui est une liaison très forte. C'est par conséquent un solvant apolaire pour espèces chimiques très réactives [32].

I.4. Bromobenzène



Le bromobenzène est un composé organique aromatique halogène de formule brute C_6H_5Br constitué d'un noyau benzénique substitué par un atome de brome. Le bromobenzène se présente sous la forme d'un liquide incolore d'odeur caractéristique [33].

I.5. Dichlorobenzènes

Le dichlorobenzène est un composé aromatique de formule brute $C_6H_4Cl_2$. Il est constitué de benzène substitué par deux atomes de chlore. Comme tous les benzènes disubstitués, il existe sous la forme de trois isomères structuraux, les composés ortho, méta et para, selon la position relative des deux substituants sur le cycle.

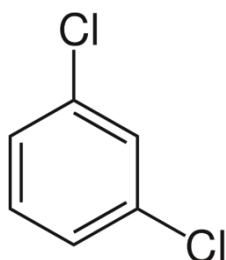
Les isomères de dichlorobenzènes sont :

- 1,2- Dichlorobenzène.
- 1,3-Dichlorobenzène.
- 1,4 -Dichlorobenzène.

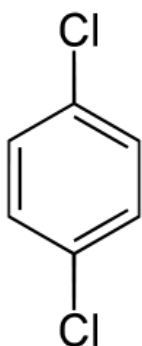
I.5.1. Les isomères de dichlorobenzènes

I.5.1.a. 1, 2- Dichlorobenzène

Le 1,2-dichlorobenzène ou orthodichlorobenzène (ODCB), est un composé organique aromatique de formule brute $C_6H_4Cl_2$. Constitué d'un cycle benzénique substitué par deux atomes de chlore adjacents, c'est l'un des trois isomères dichlorobenzène. Il se présente sous forme d'un liquide incolore à jaune pâle avec odeur aromatique plaisante [34].

I.5.1.b. 1, 3-Dichlorobenzène

Le 1,3-dichlorobenzène ou métadichlorobenzène, est un composé organique aromatique de formule brute $C_6H_4Cl_2$. Il se présente sous forme d'un liquide incolore, avec une odeur aromatique caractéristique [35].

I.5.1.c. 1, 4-Dichlorobenzène

Le 1,4 -dichlorobenzène ou paradichlorobenzène (PDCB) formule brute $C_6H_4Cl_2$. Il se présente sous la forme d'un solide cristallin blanc avec une odeur camphrée [36].

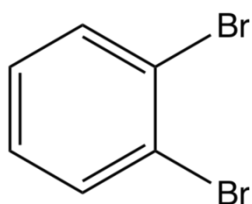
I .6. Dibromobenzène

Le dibromobenzène est un composé aromatique de formule brute $C_6H_4Br_2$. Il est constitué d'un cycle de benzène substitué par deux atomes de brome. Comme tous les benzènes disubstitués.

Les isomères de dichlorobenzène sont :

- 1,2- Dibromobenzène.
- 1, 3- Dibromobenzène.
- 1,4-Dibromobenzène.

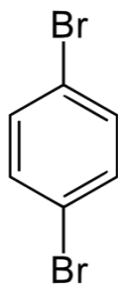
I.6.1. Les isomères du dibromobenzène

I.6.1.a. 1, 2- Dibromobenzène

Le 1,2-Dibromobenzène est un composé organique de formule brute $C_6H_4Br_2$. C'est un liquide incolore, bien que les échantillons impurs apparaissent jaunâtres.

I.6.1.b. 1, 3-Dibromobenzène

Le 1, 3-Dibromobenzène est un composé organique de formule brute $C_6H_4Br_2$.

I.6.1.c. 1, 4-Dibromobenzène

Le 1,4-dibromobenzène est un composé organique présent dans la pièce de formule brute $C_6H_4Br_2$.

I.7. Difluorobenzène

Le difluorobenzène est un composé de formule brute $C_6H_4F_2$. Il est constitué d'un cycle de benzène substitué par deux atomes de fluor.

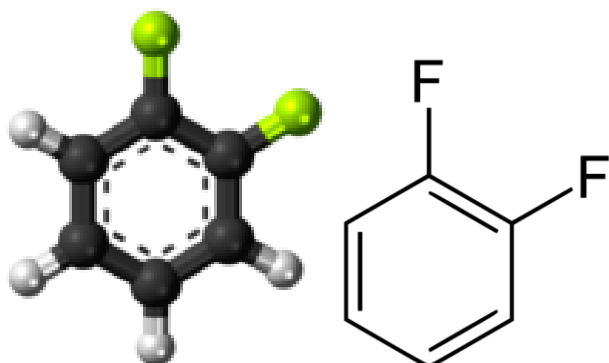
Les isomères du difluorobenzène sont :

-1,2- Difluorobenzène.

-1,3- Difluorobenzène.

-1,4- Difluorobenzène.

I.7.1. Les isomères du difluorobenzène

I.7.1.a. 1,2- Difluorobenzène

Le 1,2 –Difluorobenzène, également appelé ortho –difluorobenzène, est un composé chimique de formule brute $C_6H_4F_2$. Il s'agit d'un composé aromatique fluoré liquide et incolore utilisé comme solvant dans la recherche sur les propriétés électrochimique des complexes de métaux de transition.

I.7.1.b. 1, 3- Difluorobenzène

Le 1,3- Difluorobenzène est un composé chimique de formule brute $C_6H_4F_2$. Il s'agit d'un composé aromatique fluoré liquide et incolore utilisé comme solvant.

I.7.1.c. 1, 4- Difluorobenzène

Le 1,4-Difluorobenzène est un composé chimique de formule brute $C_6H_4F_2$, Il s'agit d'un composé aromatique fluoré.

Chapitre II :
Méthodologie

I. Introduction

La chimie théorique devient un support important dans de nombreux domaines, elle trouve toute sa place pour la résolution d'un problème complexe par des méthodes de calcul appliquées à un système moléculaire permettant d'obtenir des données importantes concernant ce système. Elles peuvent être d'ordre structural, énergétique, électronique, etc... Ces propriétés, dès lors qu'elles sont bien analysées, vérifiées et interprétées deviennent alors un complément précieux pour comprendre, et même anticiper la réactivité du système considéré.

La chimie théorique a fait l'objet de nombreux développements de logiciels qui permettent à un chimiste avisé de réaliser des calculs plus ou moins compliqués et surtout d'en tirer des résultats qui lui permettront une analyse affinée du système moléculaire étudié.

I.1. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste [37], toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans sa fonction d'onde Ψ du système. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger [38] suivante :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien décrivant les interactions entre les particules constituant le système étudié. E est l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde décrivant l'état du système.

L'opérateur Hamiltonien pour un système composé de charge ponctuelle de N noyaux et n électrons, l'hamiltonien non relativiste de ce dernier s'exprime :

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{EN}(r, R)$$

Dans cette expression \hat{T}_E et \hat{T}_N sont les opérateurs énergie cinétique respectivement des électrons et des noyaux, les termes \hat{V}_{EE} , \hat{V}_{NN} et \hat{V}_{EN} , sont les opérateurs énergie potentielle respectivement énergie de répulsion électronique entre électron (e-e), énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux (n-n), énergie d'attraction électron noyau (e-n), s'expriment tous dans l'expression de l'hamiltonien en (u.a) suivante :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2} - \sum_k^M \frac{\Delta_k}{2Mk} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{n_{ij}} + \sum_{K<L} \frac{ZkZl}{|Rk-Rl|} - \sum_{i<k} \frac{Zk}{|r_i-r_k|}$$

L'opérateur Hamiltonien et la fonction d'onde du système étant fonction des coordonnées électronique (r) et nucléaire (R) et du terme de la répulsion électronique $\hat{V}_{EE}(r)$ qui dépend des coordonnées des deux électrons i et j , cela rend la résolution de l'équation de Schrödinger très complexe pour les systèmes moléculaires. C'est pour cette raison que des approximations ont été introduites pour simplifier et résoudre cette dernière, telle que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale.

I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à remarquer que le mouvement des électrons est tellement plus rapide que celui des noyaux et que ces derniers apparaissent comme pratiquement immobiles vis-à-vis des électrons. La position et la dynamique des électrons dépendent bien sûr de la position des noyaux mais pas de leurs vitesses. Le mouvement des électrons étant ainsi découplé de celui des noyaux. On pourra donc, pour chaque géométrie d'une molécule, calculer une fonction d'onde purement électronique décrivant le mouvement des électrons dans un champ de potentiel des noyaux considérés comme fixes. L'énergie totale d'un système donné sera calculée comme l'énergie électronique augmentée de l'énergie d'interaction entre les noyaux.

Cette première simplification n'est cependant pas suffisante puisque nous avons encore à résoudre un problème à n corps. Il faut donc aller au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer [39].

I.1.2. Approximation orbitale

Cette approximation consiste à exprimer que la fonction d'onde électronique Ψ_e est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [40], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques. Pour un système à $2n$ électrons, la fonction d'onde polyélectronique s'écrira sous forme d'un produit de spin-orbitales normalisées. Pour un système polyélectronique, l'équation de Schrödinger électronique ne peut être résolue exactement à cause du terme de la répulsion électronique $V_{EE}(r)$ qui dépend des coordonnées des deux électrons i et j et qui empêche la séparation des variables, ce qui nous conduit à effectuer des approximations qui portent sur la simplification de l'hamiltonien électronique.

Deux catégories de méthodes quantiques sont distinguées :

- La première comprend La méthode HF.
- La seconde est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans la première catégorie, la détermination des propriétés électroniques de tout système moléculaire nécessite la connaissance de la fonction d'onde, alors que pour la seconde c'est la connaissance de la densité électronique qui détermine ces propriétés.

I.2. Notion sur les fonctions des bases de calculs

En chimie quantique, une base signifie un ensemble de fonctions orthonormées. Ces fonctions sont les orbitales atomiques des atomes de la molécule. Les premières bases utilisées dans les calculs étaient constituées d'orbitales atomiques de Slater notée par STO [41], avec des fonctions d'onde de la forme $\exp(-ar)$. Cependant il est très difficile de calculer analytiquement les intégrales requises. De ce fait, une nouvelle orbitale de type Gaussienne ou GTO [42] a été proposé ayant la forme $\exp(-ar^2)$, où la plus simple est la base STO-3G, appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

I.2.1. Nomenclature de bases usuelles

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par $n-n'n''\dots$ $(++)G(**)$

Avec : n désigne le nombre de gaussiennes de la couche interne.

$n' n'' \dots$ indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence.

$++$ (facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses.

$**$ (facultatif) désigne pour la première * des fonctions d sur les atomes de la deuxième période et des fonctions p sur H. Une notation équivalente est $(\dots) G(d, p)$.

Par exemple, la base très utilisée 6-31G** comporte, pour le carbone, 6 gaussiennes pour l'orbitale $1s$, un double ensemble de valence, $2s 2p$ décrit par 3 gaussiennes et $2s' 2p'$ décrit par 1 gaussienne, avec des orbitales de polarisation d (p sur les hydrogènes) .Ce code est reconnu par le programme GAUSSIAN.

I.3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (pour *Density Functional Theory*) forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) autant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra

attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [43].

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs. Tandis que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du dispositif), la densité est uniquement fonction de trois variables ; il s'agit par conséquent d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps (ou, à la rigueur, bi-corps si on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que l'unique densité électronique de l'état essentiel du dispositif détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer [44].

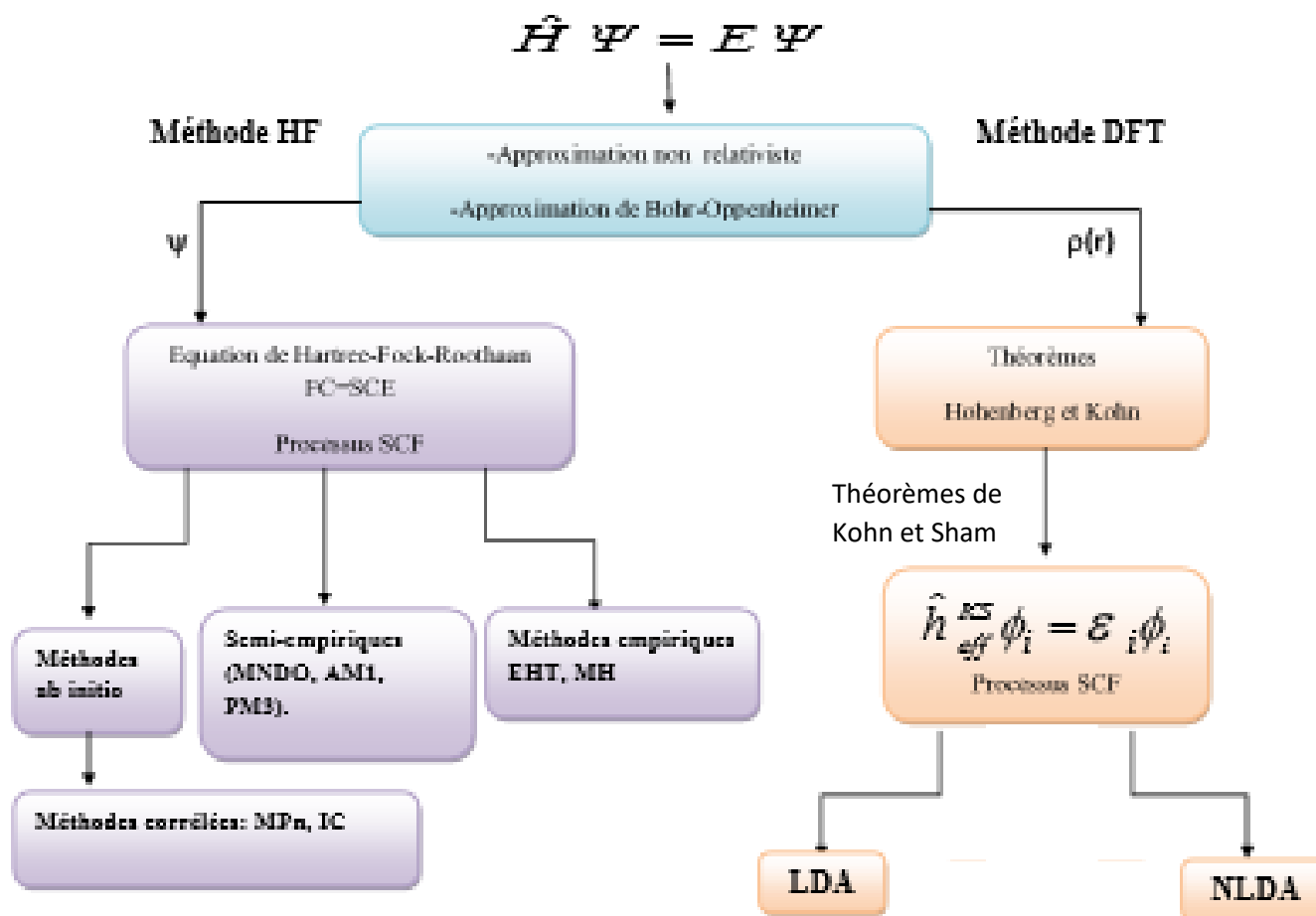


Figure 3. Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique.

I.3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un dispositif à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout dispositif de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn en 1964.

I.3.1.a. Le premier théorème

Pour tout dispositif de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est seulement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(r)$ de la particule dans son état fondamental.

I.3.1.b. Le deuxième théorème

Il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $n(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$. Pour chaque $V_{\text{ext}}(r)$ part l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $n(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $n_0(r)$ de l'état fondamental [45].

I.3.2. Les équations de Kohn et Sham (KS)

Kohn et Sham ont proposé une approche indirecte permettant de calculer exactement une grande partie de la fonctionnelle d'énergie cinétique $T[\rho]$ [46]. Leur approche est basée sur l'idée qu'un système interagissant à un électron peut être décrit par une équation exacte pour un système de n électrons non-interagissant. La fonctionnelle d'énergie $E[\rho(r)]$ s'écrit comme la somme des trois termes :

$$E[\rho(r)] = V[\rho(r)] + T[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)]$$

Où $V[\rho(r)]$ regroupe les interactions entre les électrons et les noyaux $[Z_A(r)]$ et les électrons entre eux $[J(r)]$.

$$V[\rho(r)] = E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] = \sum_A^M \int \frac{Z_A \rho(r)}{|r - R_A|} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr'$$

Le deuxième théorème $T[\rho(r)]$ correspond à l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interactions.

$$T[\rho(r)] = \frac{1}{2} \sum_i^n \int \phi_i^*(r) \Delta_r \phi_i(r) dr$$

Quant à $E_{xc}[\rho(r)]$, elle représente la contribution de l'échange (x) et de la corrélation (c), ainsi qu'un terme $-TS[\rho(r)]$ correspondant à la différence entre l'énergie cinétique du système réel en interaction et celle du système référence sans interaction. Cette quantité est centrale en

théorie de la fonctionnelle de la densité. En utilisant la condition de stationnarité de $[\rho(r)]$ par rapport à $[\rho(r)]$.

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = 0$$

On déduit les équations de KS :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_r - \sum_A^M \frac{Z_A}{|r - R_A|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right\} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

Que l'on peut écrire sous forme d'un problème aux valeurs propres :

$$\hat{F}_{KS} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

Ces équations se résolvent de manière auto-cohérente, tout comme les équations de HF en développant les orbitales nanoélectroniques $\{\phi_i(r)\} 1 \leq i \leq n$ sur une base d'orbitales atomiques $\{\chi_\mu(r)\} 1 \leq \mu \leq N$.

I.3.3. L'approximation de la fonctionnelle d'échange corrélation

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ peut être considérée comme la somme de deux termes, une énergie d'échange E_x et une énergie de corrélation E_c , chacune d'elles est exprimée en fonction d'énergie par particule, respectivement ε_x et ε_c .

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= E_x[\rho] + E_c[\rho] \\ &= \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho] dr + \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho] dr \end{aligned}$$

I.3.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation locale ou LDA (Local Density Approximation) est la plus largement utilisée. Elle est basée sur le comportement d'un gaz d'électron homogène.

L'approximation LDA peut être étendue de manière à tenir compte de la polarisation de spin et porte alors le nom de LSDA (Local Spin Density Approximation) [47].

Avec l'approximation LDA, les énergies de liaisons sont surestimées [48], par contre les longueurs de liaison et les fréquences vibrationnelles sont mieux reproduites.

Les méthodes locales sont à priori plus adaptées pour traiter les systèmes dans lesquels la densité électronique varie peu dans l'espace.

I.3.3.b. Méthodes de la densité non locale

Les méthodes de la densité non locale sont qualifiées de *non locales* dans le sens où la fonctionnelle d'échange et de corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi du module du gradient de sa dérivée. Il est préférable de les appeler les méthodes de gradient généralisé (GGA pour Generalised Gradient Approximation).

A l'heure actuelle, un bon nombre de fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été développées, en voici les plus récentes :

* Les fonctionnelles d'échange GGA : celle de Becke [45] notée B88, de Perdew et Wang [49], notée PW91 ; de Perdew- Wang modifiée par Adamo et Barone [50] notée MPW et celle de Gill [51] notée G96.

* Les fonctionnelles de corrélation : celle de Lee, Yang et Parr [52] qui inclue les termes locaux et non locaux, notée LYP ; Celle de Perdew et Wang [53], notée PW91; et celle de Becke [54] notée B96.

La combinaison d'une fonction d'échange et de corrélation définit la fonctionnelle globale utilisée. Par exemple, la fonctionnelle BLYP demande pour la fonctionnelle d'échange celle de Becke et comme fonctionnelle de corrélation, celle de LYP.

I.3.3.c. Approximation des fonctionnels hybrides

En 1993, Becke [55], proposa des fonctionnelles hybrides qui font intervenir la fonctionnelle d'échange Hartree-Fock avec la fonctionnelle d'échange type GGA et la fonctionnelle de corrélation somme d'un terme LSDA et une correction du gradient. Dans laquelle, la fonction de corrélation non locale est donnée par celle de LYP [50].

Les constantes A, B et C sont des paramètres déterminés par Becke et valent respectivement 0.8, 0.72 et 0.81.

Toutes ces différentes fonctionnelles sont utilisées dans la plupart des logiciels standards, tels que Gaussian09 [56].

I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT)

Théorie de la fonctionnelle densité en fonction du temps (TD-DFT) est théorie utilisée en physique et en chimie pour étudier les propriétés et la dynamique des systèmes à plusieurs corps en présence de potentiels dépendant du temps, tels que les champs électriques ou magnétiques. L'effet de ces champs sur des molécules et des solides peut être étudié avec TD-DFT pour

extraire des fonctionnalités telles que les énergies d'excitation, des propriétés de réponse dépendant de la fréquence, et les spectres de photoabsorption.

TD-DFT est une extension de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

La fondation officielle de TD-DFT est le théorème de **Runge-brut (RG)** (1984). Le théorème RG montre que, tenant compte de la fonction d'onde initiale, il existe une correspondance unique entre le potentiel externe en fonction du temps d'un système et sa densité en fonction du temps [57].

L'application la plus populaire de TD-DFT est dans le calcul des énergies des états excités des systèmes isolés et, moins fréquemment, des solides [58].

Chapitre III :

Résultats et discussion

I. Introduction

Une étude computationnelle [59] a montré que les stabilités relatives (énergies) des isomères géométriques d'éthers méthylvinyliques substitués par un a, b-dialkyle pourraient être estimée avec succès par des calculs DFT en niveau B3LYP/6-31G*. Dans ce travail, des calculs DFT ont été réalisés pour estimer les stabilités relatives des formes isomériques de six séries de dihalobenzène (halogène: F, Cl, Br), et d'étudier leurs structures, en particulier, la déformation de la géométrie idéale du noyau benzénique. L'aspect de ce travail est caractérisé par un manque de données expérimentales, sauf pour les dichloro- et difluorobenzène [60]. D'autre part, les calculs DFT en B3LYP/6-311G* pour les dichlorobenzènes ont déjà été publiés [61] et une étude sur la déformation de la géométrie du cycle benzénique induite par un substituant est également disponible [62].

II. Détails de calcul

Les calculs DFT [63–71] ont été effectués au moyen du logiciel Gaussian 94 [72] utilisant la méthode d'optimisation de Berny [73], en utilisant la fonctionnelle B3LYP et deux bases différentes 6-311G* et 6-31G*.

III. Résultats et discussion

Dans la figure 4, nous représentons les trois isomères de squelette possibles selon l'occupation des positions ortho, méta et para.

Les énergies totales des structures optimisées des composés étudiés sont présentées dans le tableau 1. Pour les dichlorobenzènes, les énergies totales en B3LYP/6-311G* [61] ont été également inclus. Des données structurales supplémentaires sont données dans le tableau 2 (angles de liaison sélectionnés) et tableau 3 (longueurs de liaison).

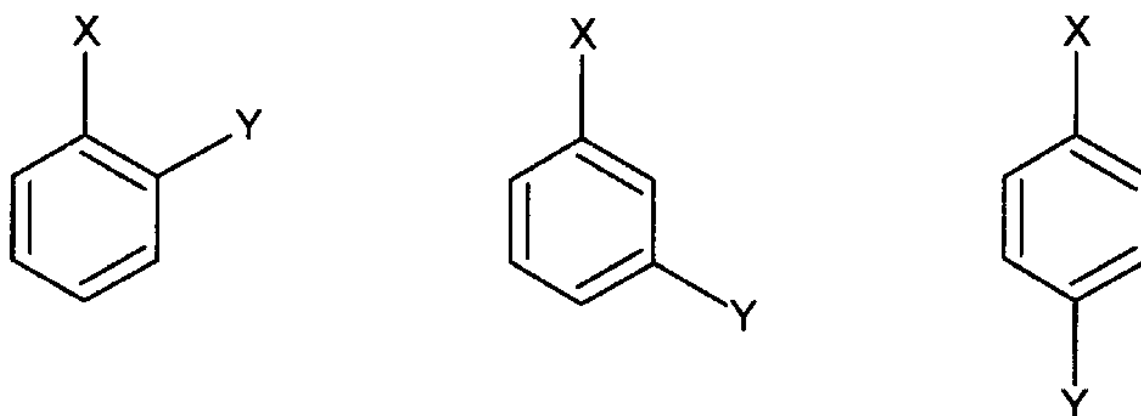


Figure 4. Isomères possibles selon l'occupation des sites ortho, méta et para.

Tableau 1. Energies totales et Energies relatives obtenues en DFT.

Substitution	Ensemble de base	E_{tot}	E_{rel}
1,2-DiF	6-31G*		16.6
	6-311G*		16.6
1,3-DiF	6-31G*		00.0
	6-311G*		00.0
1,4-DiF	6-31G*		02.9
	6-311G*		02.5
1,2-DiCl	6-31G*		10.0
	6-311G*		10.1
	6-311G*		10.6
1,3-DiCl	6-31G*		00.0
	6-311G*		00.0
	6-311G**		00.0
1,4-DiCl	6-31G*		-00.4
	6-311G*		-00.4
	6-311G**		-00.3
1,2-DiBr	6-311G*		12.0
1,3-DiBr	6-311G*		00.0
1,4-DiBr	6-311G*		-00.2
1-Cl-2-F	6-31G*		07.4
	6-311G*		08.4
1-Cl-3-F	6-31G*		00.0
	6-311G*		00.0
1-Cl-4-F	6-31G*		00.7
	6-311G*		00.6
1-Br-2-F	6-311G*		06.7
1-Br-3-F	6-311G*		00.0
1-Br-4-F	6-311G*		00.4
1-Br-2-Cl	6-311G*		10.8
1-Br-3-Cl	6-311G*		00.0
1-Br-4-Cl	6-311G*		-00.3
Composé supplémentaires :			
Fluorobenzène	6-31G*	-331.482298	
	6-311G*	-331.564125	
Chlorobenzène	6-31G*	-691.844987	
	6-311G*	-691.921643	
Bromobenzène	6-311G*	-2805.842158	
Benzène	6-31G*	-232.248690	
	6-311G*	-232.297907	

III.1. Etude de la stabilité

Dans les méta dihalobenzènes, ces interactions conjuguatives entre les atomes d'halogène, sont minimisées, sinon totalement absentes [74], et les interactions stériques respectives sont également petite. Ainsi, dans les six séries de dihalobenzènes étudiées, l'énergie totale calculée de chaque 1,3-dérivée, c'est-à-dire la position méta a été choisie comme valeur de référence en mettant E (méta) égale à 0 et les énergies des isomères ortho et para, sont calculées par rapport à cette dernière. Nous obtiendrons ainsi des énergies relatives E_{rel} . Ces dernières sont réparties dans le tableau 1.

Le tableau 1 montre que les stabilités relatives des formes isomériques étudiées ne dépendent pas essentiellement de l'ensemble de base utilisé. En effet, la plus grande différence trouvée est de $1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ entre les bases 6-311G* et 6-31G* pour l'isomère 1-chloro-2-fluorobenzène, par rapport à son isomère méta.

Dans chaque série de dihalobenzènes étudiés, l'isomère ortho s'est toujours avéré avoir l'énergie relative la plus élevée. En particulier, dans l'isomère 1,2-difluorobenzène, l'énergie relative élevée de $16,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ est remarquable. L'isomère 1,2-difluorobenzène est peu susceptible d'être principalement stérique vu sa petite taille.

L'interaction conjuguative p- π de chaque atome de fluor avec le cycle aromatique donne une charge négative aux positions ortho et para, qui donne une tendance opposée par l'effet conjuguatif de l'atome F voisin occupant la position ortho. Le même effet électronique, bien que considérablement réduit, est observé dans la stabilité de l'isomère para, quelque $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ inférieure que celle de la forme méta.

Les atomes Cl et Br sont plus grands de taille par rapport à l'atome F.

En raison de leur encombrement, ils sont moins enclins que le petit atome F pour une interaction conjuguative efficace avec le système π aromatique. En conséquence, les énergies relatives de l'ortho-substitué dibromo-, bromochloro- et dichlorobenzènes ($12,0$, $10,8$ et $10,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivement) semblent contrôlées principalement par les forces des interactions stériques répulsives, qui diminuent avec la diminution des rayons atomiques des halogènes en interaction.

Parmi les benzènes ortho dihalosubstitués, les chlorofluoro- et bromofluorobenzènes présentent les énergies relatives les plus basses de 7 à 8 kJ mol^{-1} . En conséquence, ces composés ortho substitués de manière asymétrique sont nettement plus stables que prévu sur la base des énergies relatives par rapport aux composés symétriques 1,2-difluoro-, 1,2-dichloro- et 1,2-dibromobenzènes.

En raison de la petite taille de l'atome F, les interactions stériques répulsives entre les atomes d'halogène ortho dans ces dihalocomposés asymétriques peuvent, à priori, être supposé petites. En fait, les données structurales (tableau 3) suggèrent qu'il peut y avoir des forces attractives entre les atomes d'halogène dans ces composés contenant du fluor.

De plus, la force de l'interaction p- π entre F et le système aromatique n'est pas prononcée à cause du faible pouvoir conjugatif des atomes voisins Br ou Cl; il est même possible que les halogènes plus gros peuvent servir à la fois de donateurs et d'accepteurs de charge [74, 75].

Dans le même contexte, une étude comparative des stabilités relatives des 1,2-dihaloéthènes, dans lesquels les isomères cis (à l'exclusion des paires Br-I et I-I) ont les stabilités les plus élevées [75]. Concernant les composés para, l'analyse du tableau I montre que le 1,4-difluorobenzène, le 1-chloro-4-fluorobenzène, et le 1-bromo-4-fluorobenzène sont moins stables que leurs méta-isomères (de 2,5, 0,6 et 0,4 kJ mol⁻¹, respectivement). Cela semble tout à fait raisonnable. En effet, dans les composés méta, les effets conjugatifs (p- π) des atomes d'halogène avec le fragment aromatique sont significatifs, contrairement aux cas des composés para, où ils sont mutuellement opposés.

Les stabilités relatives du difluoro et dichlorobenzènes peuvent être comparés aux données expérimentales. Les enthalpies de formation obtenus expérimentalement, en phase gazeuse de 1,2-, 1,3- et 1,4-difluorobenzènes valent $-293,8 \pm 0,9$, $-309,2 \pm 1,0$ et $-306,7 \pm 1,0$ kJ mol⁻¹ à 298,15 K [60], respectivement, conduisent aux enthalpies relatives de $15,4 \pm 1,9$ et $2,5 \pm 2,0$ kJ mol⁻¹ pour les isomères 1,2- et 1,4-. Ceci est en excellent accord avec les énergies calculées en DFT, qui sont de 16,6 et 2,5 kJ mol⁻¹. Cependant, pour les 1,2-, 1,3- et 1,4-dichlorobenzènes, les enthalpies de formation, en phase gazeuse sont de $30,2 \pm 2,1$, $25,7 \pm 2,1$, et $22,5 \pm 1,5$ kJ mol⁻¹, respectivement [60], suggérant ainsi que le para est plus stable de $3,2 \pm 3,6$ kJ mol⁻¹ et le ortho est moins stable de $4,5 \pm 4,2$ kJ mol⁻¹ que le méta. Alors que l'énergie relative calculée de $-0,4$ kJ mol⁻¹ pour le 1,4-dichlorobenzène est dans la limite de la valeur expérimentale.

L'énergie théorique relative de 10,1 kJ mol⁻¹ pour le 1,2-dichlorobenzène suggère un certain désaccord avec l'expérience.

Des calculs ab initio au niveau MP2/6-31G* et MP2/6-311G* ont été effectués également pour les isomères du difluorobenzènes afin d'estimer les énergies relatives des composés étudiés.

Au premier niveau de la théorie (B3LYP/6-31G*), les énergies relatives des isomères 1,2, 1,3 et 1,4 sont trouvées de 17,4, 0,0 et 2,6 kJ mol⁻¹, respectivement, et au deuxième niveau (B3LYP/6-311G**), elles sont de 17,0, 0,0, et 2,7 kJ mol⁻¹.

En comparant ces résultats aux valeurs expérimentales. Nous constatons que les calculs ab-initio sont moins fiables que les calculs DFT pour prédire les énergies relatives des isomères. En outre, les moments dipolaires donnés par les calculs ab-initio pour les isomères 1,2 et 1,3 du difluorobenzène sont nettement erronées; 3.10 et 3.16 D pour l'isomère 1,2 et 1,83 et 1,87 D pour l'isomère 1,3 en MP2/6-31G* et MP2/6-311G*, respectivement.

III.2. Paramètres structuraux

Les données structurales (longueurs de liaison et angles de liaison) des dihalobenzènes ainsi que des données pour le benzène et ses dérivés monohalogénés, calculées en B3LYP/6-311G* sont présentées dans les tableaux 2 et 3. Les résultats géométriques obtenus en B3LYP/6-31G* ne sont pas présentés du fait que les géométries produites par les deux ensembles de base étaient essentiellement similaires.

Pour les angles de liaison, on note généralement une différence de $\pm 0,18$, entre les deux bases utilisées. Par rapport aux longueurs de liaison, les distances C-C, C-H sont plus longues de 0,3 à 0,4 pm et 0,1 à 0,2 pm, respectivement, avec la base 6-31G*. D'autre part, les longueurs de liaison carbone-halogène calculées avec les deux bases considérées sont très similaires. A l'exception du monofluoro, 1,2-difluoro- et 1,4 difluorobenzènes, les distances C-F sont plus longues de 0,2 à 0,3 pm que celles données par la base la plus petite 6-31G*.

Les paramètres structuraux obtenus confirment la planéité des systèmes étudiés.

Tableau 2. Angles de liaison calculés en DFT/B3LYP/6-311G*

Substitution	C2—C1—C ₆	C1—C2—C3	C2—C3—C4	C3—C4—C5	C4—C5—C6	C5—C6—C1
1,2-DiF	120.4	120.4	119.4	120.2	120.2	119.4
1,3-DiF	122.5	117.4	122.5	118.3	121.0	118.3
1,4-DiF	122.0	119.0	119.0	122.0	119.0	119.0
1,2-DiCl	119.8	119.8	120.2	120.0	120.0	120.2
1,3-DiCl	121.6	118.2	121.6	118.8	120.9	118.8
1,4-DiCl	121.0	119.5	119.5	121.0	119.5	119.5
1,2-DiBr	119.7	119.7	120.2	120.0	120.0	120.2
1,3-DiBr	121.8	118.0	121.8	118.8	120.9	118.8
1,4-DiBr	121.1	119.5	119.5	121.1	119.5	119.5
1-Cl-2-F	119.5	121.0	119.4	120.0	120.2	119.9
1-Cl-3-F	121.6	117.8	122.5	118.3	121.0	118.8
1-Cl-4-F	121.1	119.4	119.1	121.8	119.1	119.4
1-Br-2-F	119.5	121.0	119.4	120.1	120.2	119.9
1-Br-3-F	121.7	117.7	122.5	118.3	121.0	118.8

1-Br-4-F	121.2	119.4	119.1	121.9	119.1	119.4
1-Br-2-Cl	119.8	119.7	120.3	120.0	120.0	120.2
1-Br-3-Cl	121.7	118.2	121.6	118.8	121.0	118.7
1-Br-4-Cl	121.1	119.5	119.5	121.1	119.5	119.5
Composé supplémentaires :						
Fluorobenzène	122.2	118.6	120.4	119.8	120.4	118.6
Chlorobenzène	121.4	119.0	120.5	119.7	120.5	119.0
Bromobenzène	121.5	118.9	120.5	119.8	120.5	118.9
Benzène	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0

Tableau3. Longueurs de liaisons calculées en DFT/B3LYP/6-311G*.

Substitution	$r(\text{C1}-\text{C2})$	$r(\text{C2}-\text{C3})$	$r(\text{C3}-\text{C4})$	$r(\text{C4}-\text{C5})$	$r(\text{C5}-\text{C6})$	$r(\text{C1}-\text{C6})$	$r(\text{C1}-\text{X})$	$r(\text{C2}-\text{X})$	$r(\text{C3}-\text{X})$	$r(\text{C4}-\text{X})$	$r(\text{C5}-\text{X})$	$r(\text{C6}-\text{X})$
1,2-DiF	139.2	138.5	139.4	139.2	139.4	138.5	134.5	134.5	108.4	108.4	108.4	108.4
1,3-DiF	138.7	138.7	138.7	139.4	139.4	138.7	134.8	108.3	134.8	108.3	108.5	108.3
1,4-Di F	138.7	139.2	138.7	138.7	139.2	138.7	135.2	108.4	108.4	135.2	108.4	108.4
1,2-DiCl	139.8	139.4	139.0	139.2	139.0	139.4	174.8	174.8	108.3	108.4	108.4	108.3
1,3-DiCl	139.1	139.1	139.1	139.2	139.2	139.1	175.6	108.2	175.6	108.3	108.4	108.3
1,4-DiCl	139.1	139.2	139.1	139.1	139.2	139.1	175.6	108.3	108.3	175.6	108.3	108.3
1,2-DiBr	139.8	139.5	139.1	139.2	139.1	139.5	191.0	191.0	108.3	108.5	108.5	108.3
1,3-DiBr	139.2	139.2	139.1	139.3	139.3	139.1	191.7	108.2	191.7	108.2	108.5	108.2
1,4-DiBr	139.1	139.4	139.1	139.1	139.4	139.1	191.6	108.3	108.3	191.6	108.3	108.3
1-Cl-2-F	139.2	138.6	139.2	139.3	139.2	139.2	174.7	134.3	108.4	108.4	108.4	108.3
1-Cl-3-F	139.1	138.7	138.7	139.2	139.3	139.1	175.7	108.2	134.8	108.3	119.5	108.3
1-Cl-4-F	139.2	139.2	138.7	138.7	139.2	139.2	175.8	108.3	108.4	134.9	108.4	108.3
1-Br-2-F	139.2	138.8	139.2	139.3	139.3	139.3	190.6	134.4	108.2	108.4	108.4	108.3
1-Br-3-F	139.1	138.8	138.8	139.3	139.3	139.2	191.8	108.2	134.8	108.3	108.4	108.2
1-Br-4-F	139.3	139.3	138.6	138.6	139.3	139.3	191.8	108.3	108.4	134.9	108.4	108.3
1-Br-2-Cl	139.8	139.5	139.0	139.2	139.0	139.5	190.9	174.9	108.3	108.5	108.5	108.3
1-Br-3-Cl	139.1	139.2	139.0	139.2	139.3	139.1	191.7	108.1	175.7	108.3	108.5	108.3
1-Br-4-Cl	139.1	139.3	139.1	139.1	139.3	139.1	191.7	108.3	108.3	175.7	108.3	108.3
Composé supplémentaires :												
Fluorobenzène	138.7	139.3	139.4	139.4	139.3	138.7	135.3	108.4	108.5	108.5	108.5	108.4
Chlorobenzène	139.1	139.3	139.4	139.4	139.3	139.1	176.1	108.3	108.5	108.4	108.5	108.3
Bromobenzène	139.1	139.4	139.3	139.3	139.4	139.1	139.1	192.3	108.5	108.5	108.5	108.3
Benzène	139.4	139.4	139.4	139.4	139.4	139.4	139.6	108.6	108.6	108.6	108.6	108.6

A. Les Fluorobenzène

Des études expérimentales des structures moléculaires comprennent des monofluoro-, 1,2-difluoro- et 1,3-difluorobenzènes obtenus par spectroscopie MW [76–78], ceux du fluorobenzène et 1,4-difluorobenzène par diffraction électronique [79,80], et celle du monofluorobenzène par RMN spectroscopie [81]. Les constantes de rotation expérimentales A, B et C du 1,2-difluorobenzène (3,263528, 2,227891 et 1,323858 GHz, respectivement) [77] sont en excellent accord avec ceux correspondant aux données de Stiefvater [78]. Ces valeurs sont entre 0,005, 0,27 et 0,15% pour A, B et C, respectivement avec les valeurs théoriques, en utilisant la base 6-311G*.

Quant aux longueurs de liaison, la différence la plus marquée entre la théorie et l'expérience est observée pour les liaisons C1-C2 (1,4 à 1,7pm), qui sont plus longues que les valeurs expérimentales [77,78]. Les autres longueurs de liaison concordent à $\pm 0,7$ pm. De plus, pour les angles de liaison, on note une correspondance entre l'expérimental et la théorie [77,78]. Dans le cas du 1,2-difluorobenzène, la différence est de $\pm 0,88$.

Même pour le composé 1,3-difluorobenzène, on remarque un bon accord entre l'expérience et la théorie. En effet, les constantes de rotation expérimentales, qui sont de 3,744223, 1,760532 et 1,197345

GHz [77] ne s'écartent pas de plus de 0,07, 0,44 et 0,26%, respectivement, de la valeur de calcul correspondante au niveau B3LYP/6-311G*.

Dans le 1,2-difluorobenzène, la déformation du la géométrie du noyau benzénique est assez petite, selon la spectroscopie MW [77,78]. Les angles de liaison (C1-C2-C3), (C2-C3-C4) et (C3-C4-C5) sont de 121,17, 118,59 et 120,3, respectivement. Les valeurs théoriques correspondantes (tableau II) valent 120,5, 119,2 et 120,38.

Une caractéristique remarquable concernant la géométrie du 1,2-difluorobenzène c'est l'angle de liaison (C1-C2-F), qui est plus petit d'environ 1,68 que l'angle (C3-C2-F). Cela suggère la présence de forces attractives entre les atomes ortho F, contrairement à la situation entre les atomes d'halogène les plus grands dans les autres 1,2-dihalobenzènes.

D'autre part, dans le 1,3-difluorobenzène, les valeurs expérimentales [77] / les valeurs théoriques des angles de liaison sont de 115,7°/117,28° pour (C1-C2-C3), 123,72°/122,68° pour (C2-C3-C4), 117,97°/118,38° pour (C3-C4-C5) et 120,9°/121,18° pour (C4-C5-C6). Ceci montre que le cycle benzénique de ce composé est nettement plus déformé.

La géométrie du cycle 1,4-difluorobenzène, est également déformée de manière significative: les deux angles expérimentaux sont de $123,5 \pm 0,18^\circ$ [80], et $122,08^\circ$, d'après les calculs B3LYP/6-311G*.

La longueur de liaison expérimentale C-F de 135,4 pm [80] est en accord avec la valeur théorique de 135,0 pm.

De même, les distances expérimentales C1-C2 et C2-C3 valent $138,8 \pm 0,3$ et $140,0 \pm 0,3$ pm, respectivement, sont cohérentes avec les valeurs théoriques correspondantes de 139,1 et 139,6 pm.

B. Les Chlorobenzènes

Une discussion approfondie des caractéristiques structurales des isomères de dichlorobenzènes, basée à la fois sur l'étude expérimentale et théorique (ab initio), a été déjà présentée [82] et ne sera pas répétée dans ce travail en détail. Généralement, les géométries du dichlorobenzènes optimisées en méthode DFT sont en très bon accord avec les travaux précédents.

La déformation du cycle benzénique est moins prononcée dans les chlorobenzènes que dans le fluorobenzène. Une caractéristique remarquable du 1,2-dichlorobenzène est la valeur de $121,58^\circ$ pour l'angle Cl-C2-C1, en comparaison avec celle à $118,98^\circ$ pour l'angle C3-C2-Cl. Cette constatation, précédemment observée dans une étude expérimentale [83, 84], suggère la présence de forces répulsives entre les deux atomes de Cl. D'autre part, les angles de liaison liés aux liaisons C3-H et C6-H pointent vers une attraction entre les atomes C1 et leurs hydrogènes en position ortho. Les constantes de rotation théoriques A, B et C pour le 1,2-dichlorobenzène s'écartent de -2,0, -0,7 et -1,2%, respectivement, de leurs valeurs expérimentales [85], cela peut être attribué aux grandes liaisons C-Cl.

Les paramètres structuraux du tableau 2 et du tableau 3 pour le 1,3-dichlorobenzène, à l'exception de la distance C-C1, sont en accord avec les valeurs expérimentales respectives [86]. En prenant en compte les incertitudes de l'expérimental, le seul écart significatif de 0,98 se trouve entre les valeurs expérimentales et théoriques de l'angle C3-C4-H. De même, les longueurs de liaison sont cohérentes aussi.

Les valeurs des constantes de rotation A, B et C qui valent 0,55, 1,2 et 1,0%, respectivement, sont plus petites que celles expérimentales [86].

Concernant les structures 1,4-dichlorobenzène [87] et chlorobenzène [30–32], une bonne concordance est trouvée également entre l'expérience et les calculs B3LYP à l'exception de la liaison C-Cl.

C. Les Bromobenzène

Dans la structure 1,4-dibromobenzène (tableau 3), la longueur de liaison théorique C-Br de 191,6 pm est plus longue de $2,6 \pm 0,3$ pm que la valeur expérimentale de 189,0 pm [91] et de $1,9 \pm 0,2$ pm que la valeur moyenne de la longueur de liaison C-Br du composé p-Br-C₆H₄COO déterminée par les rayons X [91].

Les angles internes expérimentaux dans le 1,4-dibromobenzène valent $121,8 \pm 0,28$ [91], et ils sont comparables avec la valeur calculée qui est de 121,18 (tableau 2).

D'autre part, l'angle expérimental du bromobenzène de $121,5 \pm 0,48$ [92], est en parfait concordance avec la valeur théorique (tableau 2).

On note une différence significative entre les valeurs de $122,2^\circ$ et $118,08^\circ$ des angles de liaison (C1-C2-Br) et (C3-C2-Br), respectivement. Ce résultat est justifié par la présence de forces répulsives marquées entre les atomes de Br du 1,2-dibromobenzène. Ces angles de liaison, sont comparables à ceux du 1,2-dichlorobenzène, qui valent $121,5^\circ$ et $118,78^\circ$. Ce résultat est logique compte tenu de la différence de taille des atomes Br et Cl.

D. Les Dihalobenzènes asymétriques

L'étude théorique et expérimentale de la structure ainsi que les caractéristiques des dihalobenzènes asymétriques ont été fait par Onda et al. [93] sur le 1-chloro-2-fluorobenzène. Les valeurs expérimentales des constantes de rotation sont de 2,91780197, 1,55212432 et 1,01302869 GHz, pour A, B et C, respectivement.

En moyenne, ces valeurs sont de 0,6% supérieures aux valeurs théoriques obtenues en B3LYP/6-311G*.

Les aspects structurels les plus intéressants de ces dihalobenzènes asymétriques sont les angles de liaison reflétant la nature de l'interaction entre les halogènes des structures ortho .

Les angles de liaison (tableau 2) révèlent que les halogènes du 1-bromo-2-chlorobenzène se repoussent clairement, mais dans le 1-bromo-2-fluorobenzène les angles de liaison indiquent une légère flexion de l'atome Br vers l'atome F. Cependant, Ce dernier, est décalé vers l'atome H voisin (sur C3). La situation est similaire dans le 1-chloro-2-fluorobenzène.

La structure d'équilibre du benzène a également été estimée par les calculs DFT. Les longueurs de liaison C-C et C-H calculées sont de 139,4 et 108,6 pm, respectivement. Elles sont en bon accord avec les longueurs de liaison expérimentales correspondantes de 139,7 et 108,4 pm [94], ainsi qu'avec les plus récentes valeurs de 139,2 et 108,6 pm [95].

D'autre part, la longueur de liaison rapportée de $110,1 \pm 0,5$ pm pour la liaison C-H du benzène [96] apparaît étonnamment longue, pour d'autres études théoriques récentes sur les longueurs de liaison du benzène [97].

IV- Charges atomiques

Les charges atomiques NPA sur les atomes d'halogène des composés étudiés sont réarrangées en Tableau 4 dans un modèle qui permet une visualisation facile de l'effet d'un atome d'halogène sur la charge sur un autre atome d'halogène en position ortho, méta ou para.

Tableau 4. Charges atomiques (NPA) calculées en DFT/B3LYP/6-31G*

Y	Ortho			méta			para		
	X=F	X=Cl	X=Br	X=F	X=Cl	X=Br	X=F	X=Cl	X=Br
H	-0.351	-0.014	0.049	-0.351	-0.014	0.049	-0.351	-0.014	0.049
F	-0.335	0.014	0.080	-0.345	-0.001	0.063	-0.349	-0.008	0.056
Cl	-0.336	0.019	0.086	-0.344	0.001	0.066	-0.346	-0.003	0.062
Br	-0.337	0.019	0.085	-0.344	0.000	0.065	-0.346	-0.003	0.06

Le remplacement d'un halogène Y par un atome d'hydrogène dans un halobenzène C₆H₅X diminue la charge négative sur X, qui est susceptible de se produire principalement par l'effet attracteur d'électrons de Y. La charge de X diminue avec l'augmentation de la distance (ortho < méta < para) entre X et Y. Tandis qu'elle augmente dans l'ordre X = F, Cl, Br, c'est-à-dire dans l'ordre décroissant d'électronégativité de X. Cela semble tout à fait raisonnable: abaisser l'électronégativité de X va faciliter le transfert de charge négative de X par l'effet attracteur d'électrons de Y. D'autre part, pour X = F, les déplacements induits par le substituant de la charge négative de X sont pratiquement indépendants de Y, mais pour X = Cl ou X = Br, le fluor a le plus petit effet sur la densité de charge sur X. Ceci est susceptible de provenir de l'effet conjugatif significatif de l'atome F, qui (contrairement à l'effet inductif)

donne une charge négative aux positions ortho et para, diminuant ainsi le transfert de charge négative de l'atome X, même s'il est dans la position méta.

V- Moment dipolaire

Les moments dipolaires obtenus dans ce travail (en B3LYP/6-31G* et B3LYP/6-311G*), ainsi que ceux théoriques trouvés dans la littérature (RHF/6-31G**//S-VWN/DZV) [98], et les données expérimentales [99] de certains mono- et dihalobenzènes sont illustrés dans le tableau 5.

Tableau 5. Moments dipolaires calculés en DFT / B3LYP .

Composé	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-311G*	RHF/6-31G**//S-VWN/DZVP	Expérimentale
Fluorobenzène	1.36	1.53	1.73	1.60
1,2-Difluorobenzene	2.28	2.54	2.92	2.46
1,3-Difluorobenzene	1.35	1.52	1.73	1.51
Chlorobenzène	1.93	1.99	2.09	1.69
1,2-Dichlorobenzene	2.78	2.84	3.07	2.50
1,3-Dichlorobenzene	1.81	1.86	1.96	1.72
1-Chloro-2-fluorobenzene	2.60	2.74		2.71
Bromobenzène		1.87		1.70

L'interprétation de ce tableau montre que dans l'ensemble, les résultats obtenus en méthode DFT sont plus cohérents avec les résultats expérimentaux, surtout dans le cas du fluor.

Pour les composés contenant le chlore, on obtient des résultats meilleurs avec la méthode B3LYP/6-31G*, bien que chacune des méthodes de calcul utilisées donne des valeurs de moments dipolaires trop élevées. Alors que, les résultats les moins satisfaisants sont produits par la méthode RHF/6-31G**//S-VWN/DZVP.

Conclusion générale

Conclusion général

Le présent travail montre que les calculs DFT aux niveaux B3LYP/6-31G* et B3LYP/6-311G* fournissent des résultats qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux sur les stabilités relatives, structures moléculaires et moments dipolaires des isomères dihalobenzènes.

Les résultats obtenus montrent que les isomères ortho sont toujours les moins stables, avec les plus grandes valeurs énergétiques. Tandis que les méta-isomères sont dans la plus part des cas, les plus stables possédant les énergies les plus basses.

Notons que, le 1,2-difluorobenzène de (16,6 kJ mol⁻¹) et le 1,4-difluorobenzène de (2,5 kJ mol⁻¹) sont moins stables que le 1,3-difluorobenzène. Pour les autres isomères dihalobenzènes, les différences en stabilité sont moins prononcées. Concernant les dibromo-, dichloro- et bromochloro benzènes, les isomères para ont été trouvés légèrement plus stables que leurs homologues méta.

La discussion sur les stabilités relatives des dihalobenzènes était basée sur les contributions probables des interactions électroniques et stériques seules. Cependant, les atomes d'halogène peuvent également provoquer des déformations importantes de la géométrie idéale du groupement benzénique.

Dans le difluorobenzène, la déformation de la géométrie du noyau benzénique est assez petite. Cela suggère la présence de forces attractives entre les atomes ortho F, contrairement à la situation entre les atomes d'halogène les plus grands dans les autres 1,2-dihalobenzènes (Cl et Br), s'expliquerait par la présence de forces répulsives entre les deux halogènes.

Les résultats géométriques et électroniques obtenus en utilisant les deux bases 6-31G* et 6-311G* sont presque similaires. Tandis que du point de vue énergétique, la base 6-31G* fournit de meilleurs résultats en comparaison les données expérimentales.

En s'appuyant sur les charges nettes obtenues, on constate que plus l'électronégativité de X diminue, plus est facilité le transfert de charge négative de X par l'effet attracteur de Y.

Les moments dipolaires, en particulier pour les composés contenant du fluor, se comparent favorablement aux valeurs expérimentales respectives.

Les paramètres structuraux obtenus confirment la planéité des systèmes étudiés.

Introduction général

[1]: Esko Taskinen, *Structural Chemistry*, 2000, 11, 5.

Chapitre I : Généralités sur le benzène et ses dérivés

[2] : Erwin Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molécules », *Phys. Rev*, décembre 1926,28, 1049.

[3] : Erwin Schrödinger, *Physik*, 1926, 79, 361.

[4] : M. Born, J.R. Oppenheimer, *Phys.*, 1927, 84,457.

[5] : Slater J.C, *phys. Rev*, 1930,35, 509, *ibid*, 1929, 34,1293.

[6] : Froese Fischer, Charlotte. "Programme général Hartree-Fock" *Physics Computer Communication*, 1987, 43 355.

[7] : Hinchliffe, Alan (2000). *Structures Modélisation Moléculaire (2e éd.)*. Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 1UD, Angleterre: John Wiley & Sons Ltd. p.186.

[8] : Szabo, A. Ostlund, NS (1996). *Moderne chimie quantique*. Mineola, New York: Dover Publishing.

[9] : Levine, Ira N. (1991). *Quantum Chemistry (4e éd.)*. Englewood Cliffs, New Jersey. Prentice Hall. p. 403.

[10] : J. Pople and D. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hil ,1970 .

[11] : doc.INERIS-DRC-01-25590-01DR027. Juin 2006,12, 6.

[12] : VIGNES J.L, André, G., Kapala, F. et al, 1998. Données, *industrielles, économiques, Géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux, benzène Toluène xylène*, *Société française de chimie*, 7ème édition, 1996,2005.

[13] : Lo Dico C, Caplan Y, Levine,. Smyth D.F., and Smialek J. (1989) - Phenol: tissue distribution in a fatality. *J Forensic Sci*, 34,1013.

[14] : Williams R.T. (1938) - Studies in detoxification. I. The influence of (a) dose and (b) o, m, p substitution on the sulfate detoxification of phenol in the rabbit. *Biochem J*, 32, 878.

[15] : Williams R.T. (1959) - Detoxication mechanisms. *Biochem J. New York*, Chichester, Brisbane, Toronto, pp. 237.

- [16] : Garton G.A. and Williams R.T. (1949) - Studies in detoxification 26. The fate of phenol, phenyl sulfuric acids and phenylglucuronide in the rabbit in relation to the metabolism of benzene. *Biochem J*, 45, 158.
- [17] : Bray H.G. Humphris B.G. Thorpe W.V. White K. and Wood P.B. (1952) – Kinetic studies of the metabolism of foreign organic compound. 3. The conjugation of phenol with glucuronic acid. *Biochem J*, 52, 416.
- [18] : Bray H.G. Humphris B.G. Thorpe W.V. White K. and Wood P.B. (1952) – Kinetic studies of the metabolism of foreign organic compound. 4. The conjugation of phenol with sulfuric acid. *Biochem J*, 52, 419.
- [19] : Bray H.G. Thorpe W.V. and White K. (1952) - Kinetic studies of the metabolism of foreign organic compound. 5. A mathematical model expressing the metabolic fate of phenols, benzoic acids and their precursors. *Biochem J*, 52, 423.
- [20] : Parke D.V. and Williams R.T. (1953) - Studies in detoxification. 54. The metabolism of benzene (a) formation of phenylglucuronide and phenylsulfuric acid from ¹⁴C benzene. (b) The metabolism of ¹⁴C phenol. *Biochem J*, 55, 337.
- [21] : Eastmond D.A. Smith M.T. Ruzo L.G. and Ross D. (1986) - Metabolic activation of phenol by human myeloperoxidase and horseradish peroxidase. *Mol Pharmacol*, 30, 6, 674,679.
- [22] : Deichmann W.B. (1944) - Phenols studies- V: The distribution detoxification and excretion of phenol in the mammalian body. *Arch Biochem*, 2, 345.
- [23] : Capel I.D., French M.R., Millburn P., Smith R.L. and Williams R.T. (1972) – Species variations in phenol metabolism. *Biochem J*, 25, 127.
- [24] : Capel I.D, French M.R, Millburn P, Smith R.L. and Williams R.T. (1972) – The fate of ¹⁴C phenol in various species. *Xenobiotica*, 2, 25.
- [25] : Bruce R.M. Santodonato J. and Neal N.W. (1987) - Summary review of the health effects associated with phenol. *Toxicol Ind Health*, 3, 4, 535,568.
- [26] : Capel I.D, French M.R, Millburn P, Smith R.L. and Williams R.T. (1972) – The fate of ¹⁴C phenol in various species. *Xenobiotica*, 2, 25.
- [27] : Tremaine L.M, Diamond G.L. and Quebbeman A.J. (1984) - In vivo quantification of renal glucuronide and sulfate conjugation of 1-naphthol and p-nitrophenol in the rat. *Biochem Pharmacol*, 33, 419.
- [28] : Wheldrake, J. F, Baudinette, R. V. and Hewitt, S. (1978) The metabolism of phenol in a desert rodent *Notomys alexis*. *Comp. Biochem. Physiol.*, 61, 103.
- [29]: CHLOROBENZENE, fiche (s) de sécurité du programme international sur la Sécurité des Substance Chimiques, consultée(s) le 9 mai 2009.
- [30] : Voir notamment les conventions internationales d’Aarhus, Genève et Stockholm).

[31] : Entrée « Fluorobenzène » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) (allemand anglais), accès le 13 avril 2013.

[32] : R. N. Perutz et T. Braun, « 1.26- Transition Metal –mediated C–F Bond Activation », *Comprehensive Organometallic Chemistry III Form Fundamentals to Applications* 2007, 758, 725.

[33] : BROMOBENZEN, fiche(s) de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, consultée(s) le 9 mai 2009.

[34] : « o- Dichlorbenzol » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) (allemand, anglais), accès le 6 janvier 2019.

[35] : « m-Dichlorbenzol » dans la base de données de produits chimique GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) (allemand, anglais), accès le 6 janvier 2019.

[36] : la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) (allemand, anglais), accès le 6 janvier 2019.

Chapitre II : Méthodologie

[37] : L .Radom, P.C .Haritharan, J.A .Pople, P .v.R .Schreyer, J .*Am,Chem Soc* ,1976, 98, 10.

[38] : K. Raghavachari, R .A . Whiteside, J .A .Pople, P.v.R .Schreyer J .*Am Chem.Soc.*1981, 103,5649.

[40] : Hartree. D. R, Proc. Cambridge Phil. Soc. 1928, 24, 89.

[41] : Pople. J, and D. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hil ,1970 .

[42] : Pople J. A, D. P. Santry and G. A. Segal, *Journal of Chemical Physics*, 1965, 43, 129,

[43] : Pople J. A and G. A. Segal, *Journal of Chemical Physic*, 1965,43, 136.

[44] : Baird N.C, and Dewar. M.J.S, *Chem. Phys*, 1969, 50, 1262.

[45] : Bingham. R.C, Dewar. M. J. S. and Lo. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975,97, 1285.

[46] : Dewar. M. J. S, Zoebisch. E. G, Healy. E. F, Stewart. J. J. P, *Chem. J. Am. Soc.* 1985,107.

[47] : Becke. A. D. *Phys. Rev. A.* 1988,38, 3098.

[48] : Robert G. Parr et Weitao Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford, University Press, 1989, 350.

[49] : Eberhard K.U. Gross et Reiner M. Dreizler, *Density Functional Theory*, Springer, 1995.

- [50] : Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira et Miguel Marques, *A primer in Density Functional Theory*, Springer, 2003, 256 p.
- [51] : Kohn .W, Sham.K.J, *Phys. Rev.*1965, *140*, 1133.
- [52] : Dirac P. A. M. Proc. Camb. Phil. Soc, 1930, 26,376 Kohn W, Sham, L, J. *Phys. Rev. A*, 1965, *140*, 1113.
- [53] : Becke A. D. *Phys. Rev*, 1988,*38*, 3098.
- [54] : Jensen F, *Introduction to computational chemistry (John Wiley & Sons)*, 1999.
- [55] : Perdew J. P. *Phys. Rev. B*, 1986, *33*, 7046, 1986,*33*, 8822.
- [56] : Adamo C. et Barone V. J. *Chem. Phys.* 1988,*108*, 664.
- [57] : Gill P. M. W. *Mol. Phys.* 1966,*69*, 433.
- [58] : Lee C, Yang W. et Parr R. G, *Phys. Rev. B*, 1988, *37*, 785.

Chapitre III : Résultats et discussion

- [59] : Taskinen, E. *Struct. Chem.*, 2000, *11*, 185.
- [60] : Pedley, J. B.; Naylor, R. D.; Kirby, S. P. *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd edn. Chapman and Hall: London, 1986.
- [61] : Cioslowski, J.; Liu, G.; Moncrieff, D. *J. Phys. Chem. A* 1997, *101*, 957.
- [62]: Domenicano, A. In *Accurate Molecular Structures*; Domenicano, A., Hargittai, I., eds. Oxford University Press: New York, 1992, Ch, 18.
- [63] : Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* 1964, *136*, 864.
- [64] : Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* 1965, *140*, 1133.
- [65] : Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
- [66] : Ziegler, T. *Chem. Rev.* 1991, *91*, 651.
- [67] : Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 1988, *38*, 3098.
- [68] : Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1992, *96*, 2155.
- [69] : Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1992, *97*, 9173.
- [70] : Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, *98*, 5648.
- [71] : Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. *Phys. Rev. B* 1988, *37*, 785.
- [72] : Frisch, M. J, Trucks, G. W, Schlegel, H. B, Gill, P. M. W, Johnson, B. G , Robb, M. A, Cheeseman, J. R, Keith, T, Petersson, G. A, Montgomery, J. A, Raghavachari, K,Al-Laham, M.A.;Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.;Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.;Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle,E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A, 1995.
- [73] : Schlegel, H. B. *J. Comput. Chem.* 1982, *3*, 214.

- [74] : Hine, J. *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry*. Wiley: New York, 1975, 3.
- [75] : Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of Organic Compounds*. Wiley: New York, 1994, P, 578.
- [76] : Nygaard, L.; Bojesen, I.; Pedersen, T.; Rastrup-Andersen, J. *J. Mol. Struct.* 1968, 2, 209.
- [77] : Doraiswamy, S.; Sharma, S. D. *J. Mol. Struct.* 1983, 102, 81.
- [78] : Stiefvater, O. L. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* 1988, 43, 147.
- [79] : Portalone, G.; Schultz, Gy.; Domenicano, A.; Hargittai, I. *J. Mol. Struct.* 1984, 118, 53.
- [80] : Domenicano, A.; Schultz, Gy.; Hargittai, I. *J. Mol. Struct.* 1982, 78, 97.
- [81] : Jokisaari, J.; Kuonanoja, J.; Pulkkinen, A.; V`a`an`anen, T. *Mol. Phys.* 1981, 44, 197.
- [82] : Zhou, X.; Pulay, P.; Fogarasi, G. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 1992, 277, 147.
- [83] : Onda, M.; Ueda, M.; Atsuki, M.; Yamaguchi, J.; Yamaguchi, I. *J. Mol. Struct.* 1986, 147, 77.
- [84] : Onda, M. *Nippon Kagaku Kaishi* 1986, 1476; *Chem. Abstr.* 1987, 107, 38824n.
- [85] : Onda, M.; Yamaguchi, I. *J. Mol. Struct.* 1976, 34, 1.
- [86] : Anderson, D. G.; Cradock, S.; Liescheski, P. B.; Rankin, D. W. H. *J. Mol. Struct.* 1990, 216, 181.
- [87] : Schultz, Gy.; Hargittai, I.; Domenicano, A. *J. Mol. Struct.* 1980,68, 281.
- [88] : Michel, F.; Nery, H.; Nosberger, P.; Roussy, G. *J. Mol. Struct.* 1976, 30, 409.
- [89] : Penionzhkevich, N. P.; Sadova, N. I.; Vilkov, L. V. *Zh. Strukt. Khim.* 1979, 20, 527.
- [90] : Cradock, S.; Muir, J. M.; Rankin, D. W. H. *J. Mol. Struct.* 1990, 220, 205.
- [91] : Schultz, Gy.; Kolonits, M.; Hargittai, I.; Portalano, G.; Domenicano, A. *J. Mol. Struct.* 1988, 176, 71.
- [92] : Almennigen, A.; Brunvoll, J.; Popik, M. V.; Sokolkov, S. V.; Vilkov, L. V., Samdal, S. *J. Mol. Struct.* 1985, 127, 85.
- [93] : Onda, M.; Odaka, T.; Miyazaki, H.; Mori, M.; Yamaguchi, I.; Niide, Y. *J. Mol. Spectrosc.* 1996, 176, 17.
- [94] : Stoichef, B. P. *Can. J. Phys.* 1954, 32, 339.
- [95] : Pliva, J.; Johns, J. W. C.; Goodman, L. *J. Mol. Spectrosc.* 1991,148, 427.
- [96] : Tamagawa, K.; Iijima, T.; Kimura, M. *J. Mol. Struct.* 1976, 30,243.
- [97] : Handy, N. C.; Murray, C. W.; Amos, R. D. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 4392.
- [98] : Hern´andez-Trujillo, J.; Vela, A. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 6524.
- [99] : *CRC Handbook of Physics and Chemistry*, 75th edn. Lide, D. R., ed. CRC: Boca Raton, 1994-1995.

Les mots clé :

Benzène –stabilité relative –structure - Isomères- chlorobenzène-
bromobenzéne – fluorobenzéne - dihalobenzènes – dihalogénés - halogène -
Molécule -atome -aromatique -dichlorobenzénes –difluorobenzène –
dibromobenzéne-DFT/ B 3LYP.

Résumé

Le benzène et ses dérivés dihalogénés (halogène F, Cl, Br) ont été étudiés par calculs DFT.

L'objectif de ce travail était d'estimer les stabilités relatives des isomères ortho, méta et para des six séries de dihalobenzènes étudiées. A cet effet, Les structures moléculaires, les énergies totales et les paramètres électroniques ont été calculées pour chaque isomère considéré.

Les résultats obtenus montrent que les isomères ortho sont toujours les moins stables. Avec les plus grandes valeurs énergétiques. Tandis que les méta-isomères sont dans la plus part des cas, les plus stables possédant les énergies les plus basses.

Notons que, le 1,2-difluorobenzène ($16,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) et le 1,4-difluorobenzène ($2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) sont moins stables que le 1,3-difluorobenzène. Pour les autres dihalobenzènes isomères, les différences en stabilité sont moins prononcées. Concernant les dibromo-, dichloro- et bromochloro benzènes, les isomères para sont trouvés légèrement plus stables que leurs homologues méta. Cette différence est estimée de $0,2$ à $0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La déformation de la géométrie idéale du cycle benzénique induite par un substituant halogène a été mise en évidence.

Les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales disponibles et discutés.

Summary

Benzene and its dihalogenated derivatives (halogen F, Cl, Br) were studied by DFT calculations.

The objective of this work was to estimate the relative stabilities of the Ortho, Meta and para isomers of the six series of dihalobenzenes studied. To this end, the molecular structures, the total energies and the electronic parameters were calculated for each isomer considered.

The results obtained show that the Ortho isomers are always the least stable, with the greatest energy values. While the meta-isomers are in most cases the most stable with the lowest energies.

Note that 1, 2-difluorobenzene (16.6 kJ mol^{-1}) and 1, 4-difluorobenzene (2.5 kJ mol^{-1}) are less stable than 1,3-difluorobenzene. For the other isomeric dihalobenzenes, the differences in stability are less pronounced. Regarding dibromo-, dichloro- and bromochloro benzenes, para isomers are found to be slightly more stable than their Meta counterparts. This difference is estimated to be 0.2 to 0.4 kJ mol^{-1} .

The deformation of the ideal geometry of the benzene ring induced by a halogen substituent has been demonstrated.

The results obtained are compared with the available experimental data and discussed.