

# INTERPRÉTATION MICROSCOPIQUE DE L'ÉMERGENCE DES VERRES MOLÉCULAIRES : UN PONT ENTRE L'EXPÉRIENCE ET LA SIMULATION

Par

Vincent St-Onge

Mémoire de maîtrise présenté au Département de chimie en voie de l'obtention du grade de  
Maître ès Sciences (M. Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Mars 2017

Le 31 mars 2017, le jury a accepté le mémoire de M. Vincent St-Onge dans sa version finale.

### Membres du jury

Professeur Armand Soldera

Directeur de recherche

Département de chimie

Professeur Jérôme Claverie

Président rapporteur et évaluateur interne

Département de chimie

Professeur Yves Dory

Évaluateur interne

Département de chimie

« "Ignorance is bliss" – but, that the  
bliss be real, the ignorance must be  
so profound as not to suspect itself  
ignorant. »

**Edgar Allan Poe**

*Fifty Suggestions*

#37

# Sommaire

Les verres moléculaires sont passionnants puisqu'ils soulèvent plusieurs interrogations quant à la nature même de leur existence. Comment expliquer l'émergence de la phase vitreuse au sein de petites molécules organiques d'une cinquantaine d'atomes ? Existe-t-il une explication moléculaire permettant de comprendre ce phénomène ou s'agit-il d'une propriété d'ordre supérieur régie par ses propres lois où une interprétation au niveau moléculaire ne suffit pas à expliquer la formation d'un matériau vitreux ? Est-il possible d'obtenir un modèle permettant de bien représenter la phase solide amorphe des verres moléculaires et prédire ses différentes propriétés physico-chimiques et mécaniques ? C'est ce que la recherche présentée dans ce mémoire tente de résoudre en apportant quelques éclaircissements.

Dans un premier temps, le lecteur sera plongé dans l'importance du projet avec un contexte littéraire actuel, un bref état de l'art de la recherche sur les verres moléculaires, ainsi qu'une brève présentation du chemin de pensée qui a mené à la création de ce projet de recherche sur les verres moléculaires.

Dans un deuxième temps, il se verra montrer les différents concepts théoriques des techniques utilisées, que sont la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire dynamique et l'analyse de ses bandes, ainsi que la simulation par calculs quantiques et par dynamique moléculaire, pour répondre aux questions précédentes.

Dans un troisième et dernier temps, le lecteur se verra expliquer les différents résultats et leurs conséquences quant à la résolution du mystère des verres moléculaires, ainsi que les travaux qui demeurent à effectuer sur le projet pour parvenir à obtenir un bon modèle de prédiction pour les propriétés désirées.

Les résultats obtenus au fil des travaux de recherche effectués et présentés en détail dans ce mémoire sont d'une grande importance pour la compréhension du phénomène de la phase vitreuse qui existe au sein des verres moléculaires. Entre autres, la quantification des énergies d'activation a permis de comprendre qu'en milieu solvaté, il faut avoir une énergie d'activation minimale d'environ 20kJ/mol pour une rotation d'angle dièdre pour qu'une phase vitreuse soit observée dans le matériau. De plus, les mesures ont montré que le modèle de simulation qui était utilisé avant le début de ces travaux de recherche n'était pas idéal pour bien représenter les mouvements au sein des verres moléculaires. Les mouvements en question incluent les oscillations des longueurs de liaisons, les oscillations des angles de valence et les rotations d'un angle dièdre autour d'une liaison. De nouveaux paramètres ont été obtenus par calculs quantiques et ils ont confirmé que les paramètres du champ de forces qui était utilisé n'étaient pas bons pour la simulation de verres moléculaires. Entre autres, les valeurs d'équilibre d'oscillations des longueurs de liaisons et des angles de valence n'étaient pas du tout les mêmes que celles définies dans le champ de forces utilisé.

Les concepts associés aux travaux réalisés ainsi que les résultats obtenus ont été présentés dans plusieurs congrès, entre autres, au « Canadian Society for Chemistry » en 2015 et en 2016, respectivement à Ottawa (ON, Canada) et à Halifax (NS, Canada), sous forme d'affiches. Ils ont aussi été présentés aux congrès du centre québécois sur les matériaux fonctionnels en 2015, sous forme d'affiche, et en 2016, en présentation à l'oral.

**Mots-clés :** verres moléculaires, triazine, transition vitreuse, température de transition vitreuse, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire dynamique, simulation, champ de forces, calculs quantiques.

# Remerciements

Je tiens à remercier le Pr Armand Soldera pour m’ avoir accueilli au sein de son laboratoire et m’ avoir permis de réaliser des études graduées, ainsi que les étudiants du laboratoire pour leur soutien. Je tiens aussi à le remercier pour les nombreux conseils en recherche qui m’ auront permis de mieux me développer en tant que scientifique ainsi que pour ses contributions à l’ évaluation de mon mémoire.

J’ aimerais aussi remercier les professeurs Jérôme Claverie et Yves Dory qui ont accepté de prendre de leur temps pour évaluer mon mémoire.

Je remercie aussi le Pr Serge Lacelle pour ses précieux conseils sur la RMN, qui m’ auront permis de mieux comprendre les expériences réalisées.

Je remercie Audrey Laventure pour sa collaboration et les nombreuses discussions concernant le projet.

J’ aimerais aussi remercier les professeurs Christian Pellerin, de l’ Université de Montréal, et Olivier Lebel, du Collège royal militaire du Canada à Kingston pour leur contribution au projet.

Je tiens à remercier le centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF), le conseil de recherches en sciences naturelles et en génie (CRSNG) et le fond de recherches du Québec–nature et technologies (FRQNT) pour le soutien financier.

# Table des matières

<b>Sommaire</b>	<b>iv</b>
<b>Remerciements</b>	<b>vi</b>
<b>Table des matières</b>	<b>viii</b>
<b>Table des figures</b>	<b>ix</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction au projet</b>	<b>1</b>
Mise en contexte . . . . .	1
Les verres moléculaires . . . . .	4
Simulation . . . . .	5
Revue de la littérature . . . . .	6
<b>Chapitre 1 : Théorie</b>	<b>7</b>
1.1 Conformères de rotation . . . . .	7
1.2 Thermodynamique et cinétique . . . . .	8
1.3 RMN dynamique . . . . .	13
1.4 Calculs quantiques et simulation atomistique . . . . .	16
1.4.1 La méthode DFT . . . . .	17
1.4.2 La méthode Hartree-Fock . . . . .	18
1.4.3 Les ensembles de bases . . . . .	19
1.4.4 Le champ de forces PCFF . . . . .	19
<b>Chapitre 2 : Résultats et analyses</b>	<b>26</b>
2.1 Validation du modèle de simulation par analyses RMN . . . . .	26

2.1.1	État de l'art du projet . . . . .	26
2.1.2	Hypothèses de travail . . . . .	27
2.1.3	Méthodologie de RMN dynamique . . . . .	28
2.1.4	Résultats de RMN . . . . .	33
2.2	Correction du modèle de simulation . . . . .	41
2.2.1	Hypothèses de travail . . . . .	41
2.2.2	Méthodes de calcul quantique des paramètres . . . . .	41
2.2.3	Résultats des calculs quantiques des nouveaux paramètres . . . . .	42
<b>Chapitre 3 : Perspectives et conclusions</b>		<b>52</b>
3.1	Perspectives . . . . .	52
3.1.1	Analyses expérimentales . . . . .	52
3.1.2	Analyses par simulation . . . . .	53
3.2	Conclusions . . . . .	54
<b>Bibliographie</b>		<b>57</b>
<b>Annexes</b>		<b>60</b>
	Annexe 1 : Spectres RMN des composés étudiés . . . . .	60
	Annexe 2 : Spectres préliminaires en RMN du solide (méthode CP-MAS et RINEPT)	72

# Table des figures

1	Schémas structuraux des états cristallins et amorphes . . . . .	1
2	Schéma d'un paysage énergétique possible . . . . .	2
3	Exemple de phase vitreuse : un pare-brise étoilé . . . . .	3
4	Exemple de phase visqueuse : un verre étant soufflé . . . . .	3
5	Structure générale des verres moléculaires étudiés (dans le cadre des études réalisées, Z = OMe ; X et Y = O, NH ou NMe) . . . . .	5
6	4 principaux conformères rotationnels possibles . . . . .	8
7	Graphe d'Eyring sous forme logarithmique . . . . .	11
8	Graphe d'Arrhenius sous forme logarithmique . . . . .	12
9	Précession de spin dans l'espace . . . . .	13
10	Précession de spin dans le plan XY (vu de haut) . . . . .	13
11	Puits de potentiel (en bleu) et ajustement harmonique du puits (en rouge pointillé)	20
12	Oscillation des liaisons . . . . .	21
13	Oscillation des angles . . . . .	22
14	Rotation des angles dièdres . . . . .	22
15	Schéma des forces de Van der Waals . . . . .	24
16	Schéma montrant l'éclatement des bandes attendu avec la variation de température	28
17	Éclatement des bandes RMN pour le verre OMe-O/NH . . . . .	34
18	Éclatement des bandes RMN pour le verre OMe-NMe/NMe . . . . .	35
19	Corrélation entre les énergies d'activation obtenues par RMN dynamique et par calculs quantiques . . . . .	37
20	Corrélation $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ en RMN du solide pour le verre OMe-O/NMe à 25°C . . .	39
21	Corrélation $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ en RMN du solide pour le verre OMe-O/NMe à 70°C . . .	40
22	Corrélation $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ en RMN du solide pour le verre OMe-O/NMe à 120°C . .	40

23	Courbe d'énergie potentielle définie dans le champ de force PCFF pour les liens triazine-« linkers » et « linkers »-groupes auxiliaires . . . . .	43
24	Comparaison entre les oscillations définies par le champ de forces PCFF (en noir) et les oscillations calculées quantiquement pour les liens triazine-« linkers N » . . . . .	44
25	Comparaison entre les oscillations définies par le champ de forces PCFF (en noir) et les oscillations calculées quantiquement pour les liens « linkers N »-groupes auxiliaires . . . . .	44
26	Angle d'intérêt . . . . .	46
27	Comparaison entre les oscillations définies par le champ de forces PCFF (en noir) et les oscillations calculées quantiquement pour les angles triazine-« linker N »-groupe auxiliaire . . . . .	47
28	Comparaison entre les oscillations définies par le champ de forces PCFF (en noir) et les oscillations calculées quantiquement pour les angles triazine-« linker O »-groupe auxiliaire . . . . .	47
29	Structure cible pré optimisation structurale . . . . .	49
30	Schématisation des interactions 1-4 . . . . .	50
31	Exemple des différences d'énergie potentielle pour la rotation de l'angle dièdre C-C-C-C du butane entre PCFF (ligne noire continue) et Gaussian 09 (ligne rouge pointillée) . . . . .	51

# Liste des tableaux

1	Populations relatives des conformères rotationnels accessibles pour les verres étudiés à -50°C . . . . .	36
2	Paramètres d'activation des verres moléculaires étudiés . . . . .	37
3	Comparaison des constantes de force de liaisons entre la triazine et les « linkers » définies dans le champ de forces (PCFF) et des valeurs obtenues par calculs quantiques (CQ) . . . . .	45
4	Comparaison des valeurs de constantes de force pour l'oscillation des angles de valence triazine-« linker »-groupe auxiliaire . . . . .	48
5	Valeurs des amplitudes pour les torsions obtenues par calculs quantiques . . . . .	51

# Introduction au projet

## Mise en contexte

La chimie est la branche de recherche qui étudie la matière qui nous entoure ainsi que les transformations qu'elle subit. Cette matière peut être classée selon son état. Il en existe plusieurs, mais les 3 plus connus sont sans aucun doute le solide, le liquide et le gaz.

L'état solide de la matière peut être décomposé en 2 phases : la phase cristalline et la phase amorphe. La phase cristalline est caractérisée par un motif répétitif dans l'empilement moléculaire, appelé *maille élémentaire*, qui définit la forme des cristaux. La phase amorphe est caractérisée par un empilement désordonné et aléatoire des molécules dans le matériau. Cette différence structurale est représentée à la figure 1. Un autre concept utile pour bien saisir la distinction entre le monde du cristal et celui de l'amorphe est le paysage énergétique. La figure 2 montre une version très simpliste d'une tranche d'un paysage énergétique en fonction d'une coordonnée quelconque ( $r$ ). Le pic le plus profond (pointé par un «  $c$  ») correspond à l'état le plus stable énergétiquement, l'état thermodynamiquement favorable : le cristal. Tous les autres puits correspondent à des états existants, mais moins stables. Si le système se retrouve dans l'un de ces autres puits et que l'énergie fournie au système ne suffit pas à lui faire franchir la barrière du

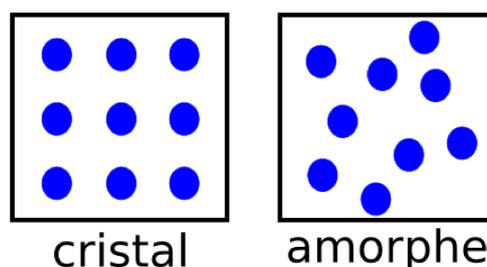


FIGURE 1 – Schémas structuraux des états cristallins et amorphes

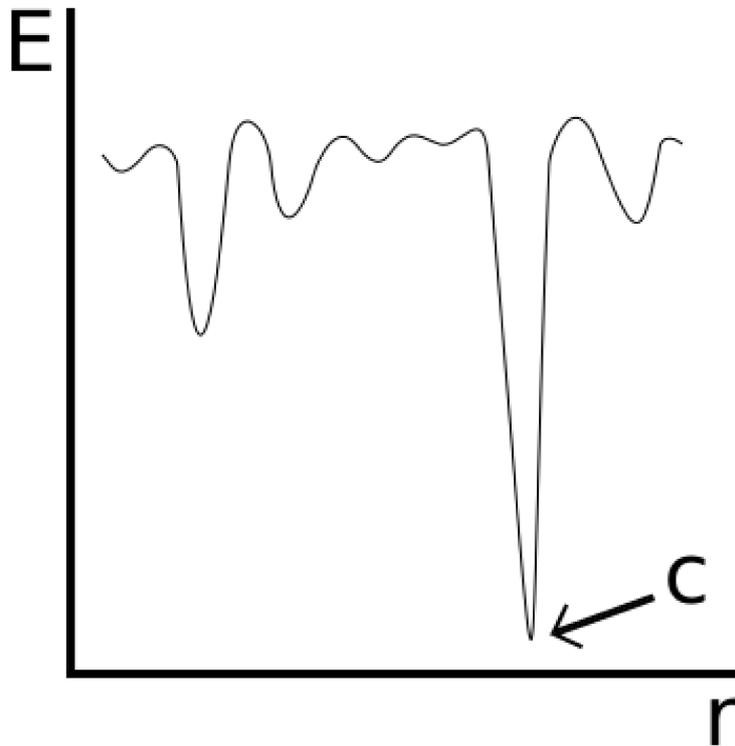


FIGURE 2 – Schéma d'un paysage énergétique possible

puits (une certaine énergie d'activation), le système observé demeure piégé dans le puits moins stable, ce qui permet l'obtention d'un état différent du cristal au sein d'un matériau : la phase amorphe.

Il existe 2 sous-catégories de phases amorphes : la phase vitreuse et la phase caoutchouteuse. Les principales différences entre ces 2 phases d'un matériau résident dans ses propriétés physiques et mécaniques. Dans la phase vitreuse, un matériau est cassant et extrêmement visqueux, comme une fenêtre ou un pare-brise (voir figure 3, à un point tel que le mouvement moléculaire à longue portée (principalement les translations et les rotations) est impossible, tandis que dans la phase caoutchouteuse, le matériau devient malléable et le mouvement moléculaire est permis, comme lorsque le verre est soufflé (voir figure 4. La transition entre ces 2 phases, appelée la *transition vitreuse*, se produit à une température caractéristique d'un matériau amorphe : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). La phase vitreuse se trouve dans le domaine de température sous la  $T_g$  et la phase visqueuse (parfois appelée phase caoutchouteuse) se trouve dans le domaine de température au-dessus de la  $T_g$ . Différentes techniques de mesure permettent d'obtenir cette température, dont la viscosimétrie, mesure de l'indice de réfraction, la dilatométrie ou encore



FIGURE 3 – Exemple de phase vitreuse : un pare-brise étoilé



FIGURE 4 – Exemple de phase visqueuse : un verre étant soufflé

plusieurs méthodes spectroscopiques. D'ailleurs, la dilatométrie est aussi utilisée en simulation pour obtenir les valeurs de  $T_g$  des matériaux simulés.

Dans l'industrie des polymères, la phase amorphe est très fréquemment utilisée. Son existence s'explique bien par l'enchevêtrement aléatoire des chaînes de polymères. La valeur de la  $T_g$  d'un polymère est particulièrement importante, puisqu'elle dicte les domaines de température d'utilisation des différents matériaux selon l'application voulue et les propriétés mécaniques recherchées. Par exemple, les sacs d'emballages pour l'épicerie sont faits généralement de polyéthylène et ils sont utilisés à température ambiante, ce qui correspond à une température au-dessus de la  $T_g$  du polyéthylène (environ  $-110^{\circ}\text{C}$ ) pour permettre aux sacs de se froisser sans éclater en morceaux. Un autre exemple est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), rendu célèbre sous la forme du Plexiglas<sup>®</sup>, qui est utilisé à température ambiante sous sa  $T_g$  ( $105^{\circ}\text{C}$ ), d'où sa nature cassante lorsqu'il est soumis à un stress soudain. Au niveau moléculaire, la  $T_g$  peut être vue comme la température à laquelle, lors d'une chauffe, le mouvement des chaînes polymériques est activé et devient possible.

Cependant, la phase vitreuse n'est pas uniquement accessible par des polymères. Depuis les années 70, l'existence de la phase vitreuse dans les métaux, lorsqu'ils sont refroidis très rapidement, est connue (1, 2) et a été expliquée par la présence d'un réseau de liaisons métal-métal qui

agit somme toute de manière similaire à un réseau de polymères, mais dont le mouvement des chaînes (métalliques) est beaucoup plus rapide et difficile à observer que dans les polymères. En 1979, ce même comportement a été observé par Cailleau, Baudour, Meinel, Dworkin, Moussa et Zeyen (3), un peu à leur insu, sur des composés polyphénoliques, puis en 1980 pour d'autres petites molécules organiques par Müller-Warmuth et Otte (4), ce qui sort du domaine habituel, puisque de façon générale, les molécules organiques de petite taille ont tendance à adopter un empilement cristallin au sein d'un matériau. Cette apparition de la phase solide amorphe n'est pas encore bien comprise et c'est ce pour quoi elle fait office du sujet des travaux de recherches présentées dans ce mémoire.

## Les verres moléculaires

Les verres moléculaires sont une catégorie de molécules organiques dont l'empilement spatial moléculaire n'est pas ordonné et qui donne naissance à une phase vitreuse. L'appellation *verres* fait référence au fait qu'on les utilise généralement dans leur phase vitreuse, donc à une température en dessous de leur  $T_g$ .

Les structures chimiques des différents verres organiques connus sont variées. Ceux découverts en 1980 avaient une structure d'*o*-terphényle (réputé pour sa capacité à former un verre) ou encore de benzophénone. Dans le cadre des travaux décrits dans ce mémoire, les verres étudiés sont ceux synthétisés dans le laboratoire du Pr Olivier Lebel, du *Royal Military College of Canada*, à Kingston, en Ontario. Ces verres possèdent une structure basée sur une triazine trisubstituée (voir la figure 5).

Il est intéressant de relever que les verres moléculaires ont quelques avantages comparativement aux polymères. Le principal avantage est certainement leur monodispersité, contrairement aux polymères qui sont polydisperses même lorsque leur synthèse est bien contrôlée. Justement, dû à cette monodispersité, leur synthèse est plus facile à contrôler, donc leur fonctionnarisation est plus aisée à réaliser. Ceci fait aussi en sorte qu'on peut former des matériaux parfaitement uniformes avec la même densité de matière en tout point, ce qui est très utile dans les applications comme la nanolithographie où on utilise un matériau à base de polymère atténuant la puissance

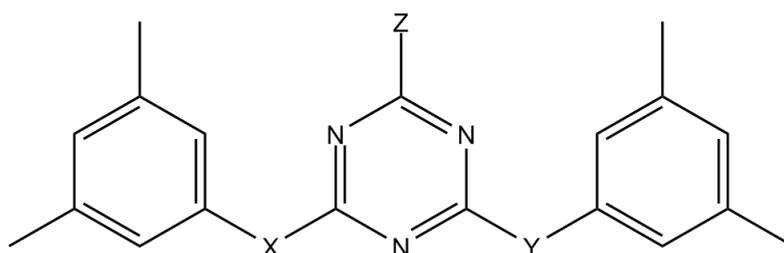


FIGURE 5 – Structure générale des verres moléculaires étudiés (dans le cadre des études réalisées, Z = OMe ; X et Y = O, NH ou NMe)

d'un laser pour l'inscription sur un autre matériau. Leur fonctionnarisation, qui n'implique pas de difficultés particulières, favorise leur utilisation dans la conception de matrices permettant le transport de charges.

Cependant, le but des travaux exposés dans ce mémoire n'est pas de démontrer le potentiel d'utilisation des verres moléculaires, mais bien de comprendre comment et pourquoi de telles molécules mènent à une phase vitreuse plutôt qu'à une phase cristalline, ainsi que de comprendre les processus intervenant lors de la transition vitreuse.

## Simulation

La simulation est un outil puissant pour chercher à prédire le comportement moléculaire d'un matériau ainsi que certaines propriétés physiques et mécaniques. D'ailleurs, plusieurs simulations atomistiques ont déjà été faites sur certains verres moléculaires (5).

Cependant, il est nécessaire d'avoir une confirmation expérimentale de toutes conclusions obtenues par simulation avant de pouvoir prétendre avoir un modèle atomistique représentatif de la réalité et poursuivre en évaluant différentes propriétés. C'est aussi le but des travaux effectués que de vérifier la validité des simulations déjà effectuées, dont certains des résultats sont présentés un peu plus loin dans ce mémoire.

Par ailleurs, quelques simulations de calcul quantique ont été effectuées à travers les différents

travaux pour obtenir des informations concernant l'énergie requise pour forcer la rotation autour de certains liens dans le but de corrélérer ces valeurs avec celles obtenues expérimentalement. La théorie derrière ces simulations va être montrée dans ce mémoire.

## **Revue de la littérature**

Pour pouvoir bien orienter le projet, il est important de faire une revue de la littérature afin de situer l'avancement des connaissances relatives aux verres moléculaires.

Il n'y a pas une grande quantité d'articles portant sur les verres moléculaires. Tel que mentionné précédemment, les premières études concrètes des verres moléculaires similaires à ceux étudiés dans ce mémoire ont été faites dans les années 1980 par Müller-Warmuth et Otte (4) et depuis, plusieurs groupes de recherche ont travaillé sur le sujet. Toutefois, il semble que les études initiales portaient plutôt à démontrer les différentes applications possibles, donc d'étudier certaines propriétés physiques, dont la capacité de transporter les charges (6, 7) et l'utilisation en tant que générateur de photocourant (courant induit par l'irradiation du matériau avec la lumière) (8).

Aucun groupe ne s'est encore intéressé à comprendre, au niveau moléculaire, ce qui permet à de petites molécules organiques d'accéder avec grande facilité à cet état amorphe vitreux, d'où l'originalité et la complexité du projet de recherche réalisé.

# Chapitre 1

## Théorie

### 1.1 Conformères de rotation

Les verres moléculaires étudiés possèdent une tête (Z), ainsi que deux « linkers » (X, Y) tels que montrés à la figure 5. Tout au long de ce mémoire, l'appellation des différents verres moléculaires suit la notation Z-X/Y. Ils sont sujets à des changements conformationnels de rotation. Ces changements dus à la rotation autour des liens entre la triazine (cycle aromatique à six atomes, dont trois atomes de carbone et trois atomes d'azote disposés en alternance) et les « linkers » sont observables lorsque les « linkers » ont un doublet électronique libre qui peut être délocalisé par résonance avec les systèmes  $\pi$  conjugués de la molécule, donnant un caractère de double liaison rigide aux liens avec les atomes de la triazine et/ou des groupes auxiliaires (les groupes 3,5-diméthylphényl attachés aux « linkers ») (9).

Ce caractère de double liaison apporte une résistance à la rotation. Chaque rotation autour de l'un des axes peut être caractérisée par certains paramètres thermodynamiques et cinétiques (10). Les différents conformères à l'équilibre sont montrés à la figure 6. Il est intéressant de noter que sur cette figure, les rotamères 2 et 3 sont identiques lorsque X et Y sont les mêmes.

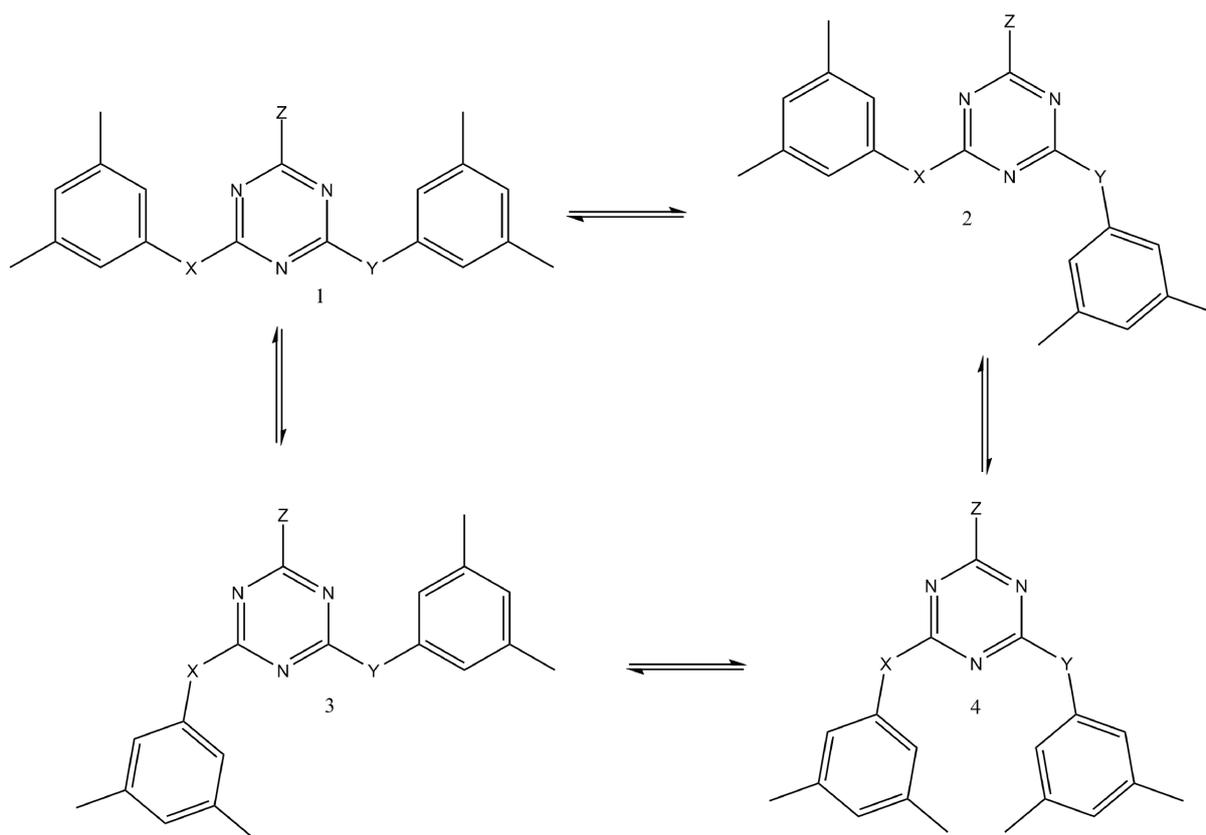
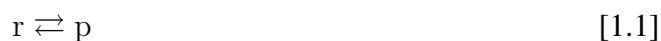


FIGURE 6 – 4 principaux conformères rotationnels possibles

## 1.2 Thermodynamique et cinétique

La thermodynamique et la cinétique réactionnelle sont deux concepts bien établis au sein de la communauté scientifique. Une des références pour l'apprentissage et la compréhension de ces concepts est sans nul doute le livre de chimie physique écrit par Levine (11). Tout ce qui est présenté dans cette section du mémoire a été tiré de ce livre et adapté pour que les concepts puissent s'appliquer aux verres moléculaires.

Un processus d'échange à l'équilibre implique que la vitesse de conversion des réactifs (notés  $r$ ) en produits (notés  $p$ ) est égale à la vitesse de conversion des produits en réactifs. Pour l'échange chimique entre deux sites (ou entre deux conformères rotationnels), le même principe est appliqué, à la seule différence que la nature chimique des réactifs est la même que celle des produits et il n'y a eu qu'une ou plusieurs rotations dans la molécule. Cela peut être représenté par l'équilibre chimique suivant ainsi que par les équations de cinétiques 1.2 et 1.3.



$$\frac{d[r]}{dt} = k_{p,r} \cdot [p] - k_{r,p} \cdot [r] \quad [1.2]$$

$$\frac{d[p]}{dt} = k_{r,p} \cdot [r] - k_{p,r} \cdot [p] \quad [1.3]$$

Tout processus d'échange à l'équilibre possède une énergie libre ( $\Delta G^0$ ) qui est relative aux différentes constantes de vitesse d'échange ( $k$ ), donc à la constante d'équilibre ( $K$ ), ainsi qu'aux concentrations ( $[ ]$ ) relatives des produits ( $p$ ) et des réactifs ( $r$ ). Pour un processus d'ordre 1, comme celui des changements conformationnels, l'équation 1.4 rapporte l'énergie libre de ce processus.

$$\Delta G^0 = -RT \ln (K_{eq}) = -RT \ln \left( \frac{k_{r,p}}{k_{p,r}} \right) = -RT \ln \left( \frac{[p]}{[r]} \right) \quad [1.4]$$

De cette équation découle deux égalités fort utiles, décrites par les équations 1.5 et 1.6, et qui sont réutilisées un peu plus loin dans la section sur la RMN.

$$\frac{k_{r,p}}{k_{p,r}} = \frac{[p]}{[r]} \quad [1.5]$$

$$k_{r,p} \cdot [r] = k_{p,r} \cdot [p] \quad [1.6]$$

On peut aussi choisir de considérer l'échange dans un seul des sens de l'équilibre. La théorie de l'état de transition expliquée par Eyring permet de bien décrire le phénomène en associant une énergie libre de transition ( $\Delta G^\ddagger$ ) à une constante d'échange pour une température donnée par l'équation 1.7.

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad [1.7]$$

Avec  $\kappa$  étant le coefficient de transmission associé à la symétrie de l'état de transition (unitaire pour les changements de conformères rotationnels),  $k_B$  étant la constante de Boltzmann,  $h$  étant la constante de Planck et  $R$  étant la constante des gaz parfaits. Il est aussi possible de décomposer l'énergie libre de transition dans ses composantes enthalpique ( $\Delta H^\ddagger$ ) et entropique ( $\Delta S^\ddagger$ ), tel que précisé à l'équation 1.8.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad [1.8]$$

Lorsque plusieurs valeurs de  $k$  à différentes températures sont obtenues, les données sont portées en graphique. En général, c'est un graphique logarithmique (voir figure 7) qui est tracé suivant l'équation 1.9.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{\kappa k_B}{h}\right) - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} = \underbrace{\ln\left(\frac{\kappa k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}}_{\text{ordonnée}} - \underbrace{\frac{\Delta H^\ddagger}{R}}_{\text{pente}} \cdot \frac{1}{T} \quad [1.9]$$

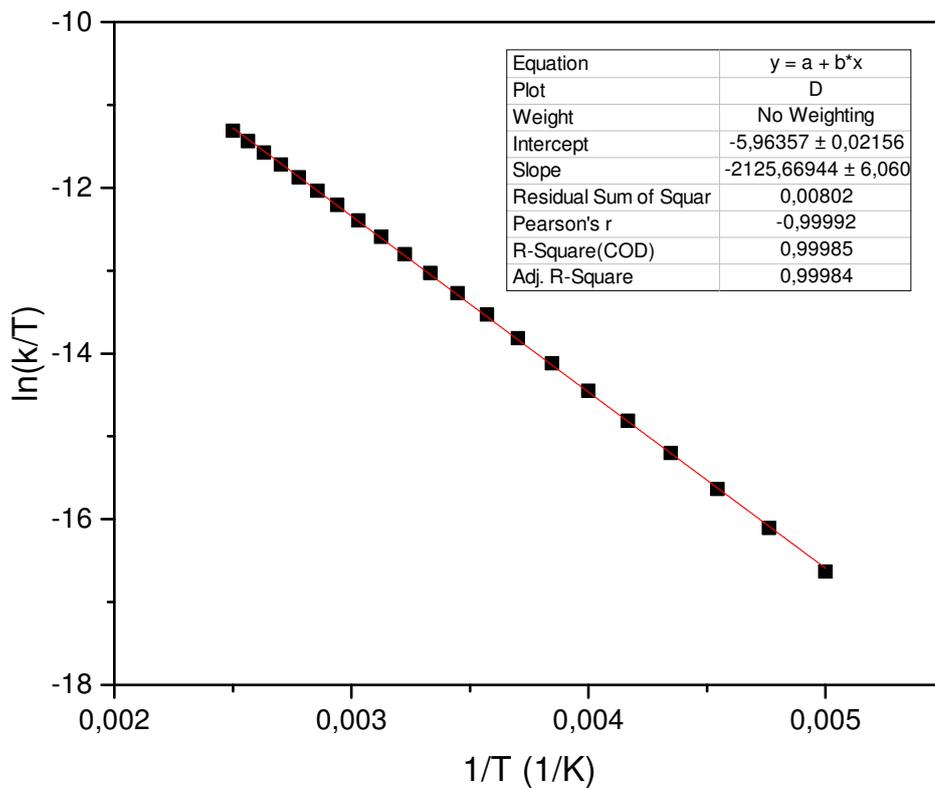


FIGURE 7 – Graphe d'Eyring sous forme logarithmique

L'ordonnée du graphique est associée au préfacteur et à l'entropie de transition, tandis que la pente est associée à l'enthalpie de transition, les deux à un facteur  $R$  près.

Un autre modèle très utile pour définir les paramètres d'activation, ou plus exactement l'énergie d'activation ( $E_a$ ), est le modèle d'Arrhenius, ainsi que sa forme logarithmique, qui peut aussi être portée en graphique (voir figure 8).

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [1.10]$$

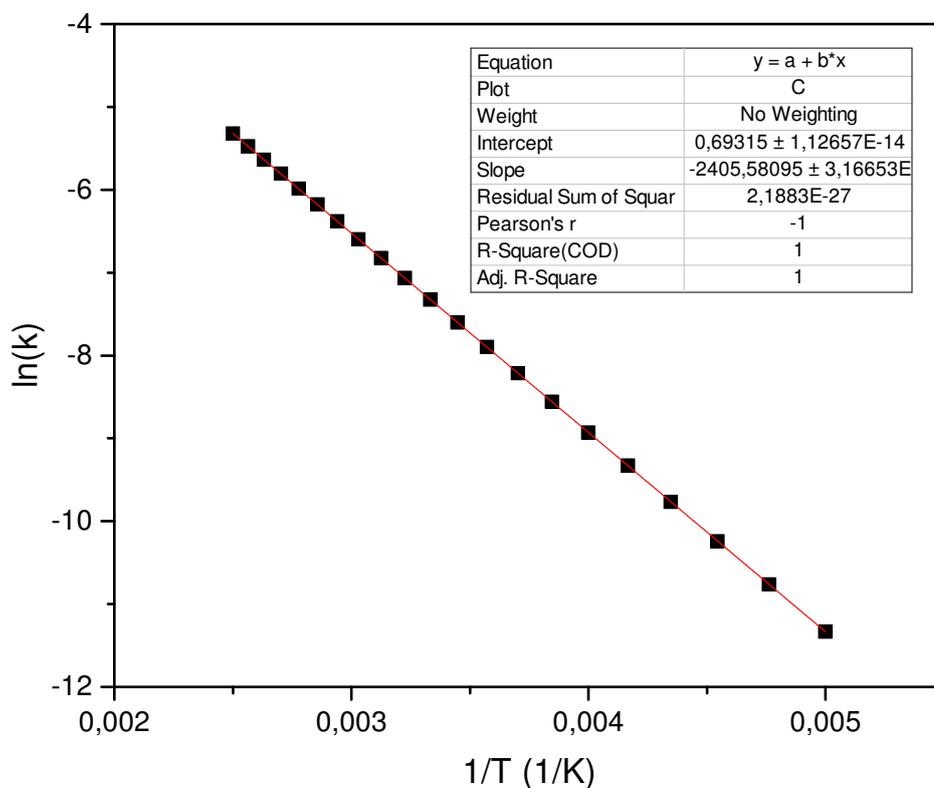


FIGURE 8 – Graphe d'Arrhenius sous forme logarithmique

$$\ln(k) = \underbrace{\ln(A)}_{\text{ordonnée}} - \underbrace{\frac{E_a}{R}}_{\text{pente}} \cdot \frac{1}{T} \quad [1.11]$$

La principale différence entre le modèle d'Eyring et celui d'Arrhenius réside dans la présence ou non de la contribution entropique à l'activation de la transition. Celle-ci est incluse dans la constante  $A$  pour le modèle d'Arrhenius, tandis qu'elle est considérée explicitement dans le modèle d'Eyring. Ainsi, pour bien décrire l'activation d'un processus comme l'échange conformationnel, il est pratique d'utiliser conjointement les 2 modèles.

### 1.3 RMN dynamique

La principale technique expérimentale employée pour étudier les conformères dans les verres moléculaires est la spectroscopie RMN dynamique. Cette technique consiste à faire l'acquisition de plusieurs spectres à différentes températures sur la plage de température où l'échange entre les conformères est affecté, puis à effectuer un ajustement des bandes spectrales pour extraire les différentes constantes de vitesse d'échange (12, 13). Ces constantes d'échange à différentes températures sont ensuite portées dans un graphe d'Arrhenius, tel que mentionné dans la section précédente. Les équations pour ajuster les spectres sont décrites dans le livre « Dynamic NMR Spectroscopy » de J. Sandström (14). Le processus d'analyse par RMN est montré aux figures 9 et 10.

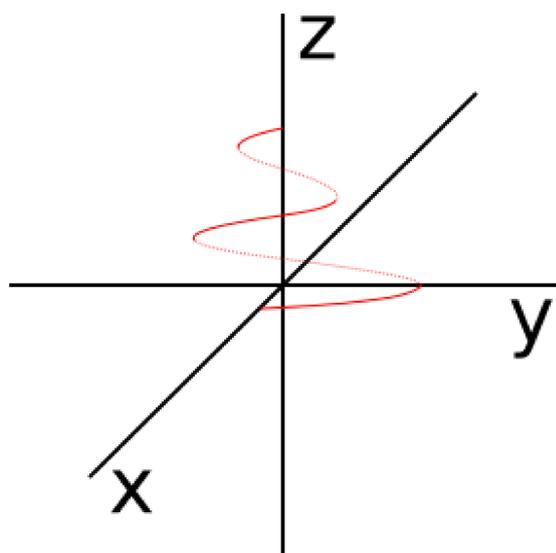


FIGURE 9 – Précession de spin dans l'espace

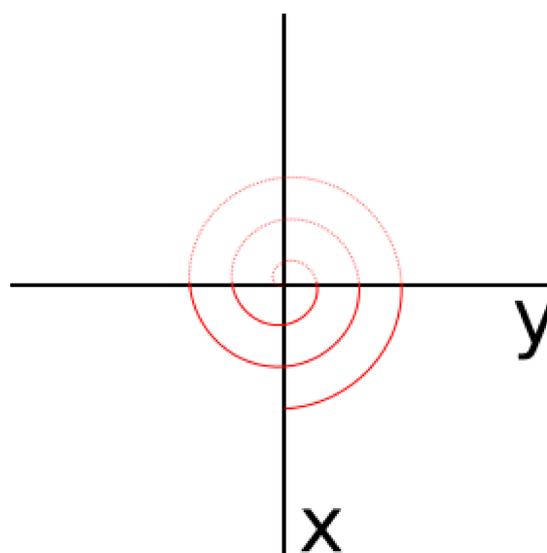


FIGURE 10 – Précession de spin dans le plan XY (vu de haut)

En spectroscopie RMN, les équations développées par Bloch (15) permettent de décrire le comportement de la magnétisation ( $M$ ), donc du signal acquis par l'appareil (équations 1.12, 1.13 et 1.14).

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y B_0 + \gamma M_z B_1 \sin(2\pi\nu t) - \frac{M_x}{T_2} \quad [1.12]$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x B_0 - \gamma M_z B_1 \cos(2\pi\nu t) - \frac{M_y}{T_2} \quad [1.13]$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma M_x B_1 \sin(2\pi\nu t) - \gamma M_y B_1 \cos(2\pi\nu t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad [1.14]$$

Dans ces équations,  $\gamma$  est le ratio gyromagnétique du noyau observé,  $B_0$  est le champ magnétique initial appliqué par l'appareil,  $B_1$  est le champ magnétique appliqué lors du pulse faisant basculer les spins,  $\nu$  est la fréquence (en Hz),  $t$  est le temps,  $T_1$  et  $T_2$  sont les temps de relaxation selon l'axe principal (z) et dans le plan xy respectivement et  $M_0$  est la magnétisation initiale (à  $t = 0$ ).

Les équations de Bloch peuvent être mises sous une forme différente en utilisant les variables présentées aux équations 1.15 et 1.16 (pour des raisons qui deviendront évidentes un peu plus loin).

$$M_x = u \cos(2\pi\nu t) - v \sin(2\pi\nu t) \quad [1.15]$$

$$M_y = -u \sin(2\pi\nu t) - v \cos(2\pi\nu t) \quad [1.16]$$

En appliquant les substitutions précédentes aux équations de Bloch, on obtient une version modifiée de ces équations (équations 1.17, 1.18 et 1.19).

$$\frac{du}{dt} = 2\pi v(\nu_0 - \nu) - \frac{u}{T_2} \quad [1.17]$$

$$\frac{dv}{dt} = -2\pi u(\nu_0 - \nu) - \frac{v}{T_2} - \gamma B_1 M_z \quad [1.18]$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} + \gamma B_1 v \quad [1.19]$$

L'évolution de la magnétisation ( $G$ ) dans le plan  $xy$  (donc en fonction de  $u$  et de  $v$ ) peut être représentée par l'équation 1.20.

$$G = u + i \cdot v \quad [1.20]$$

Il est utile de remarquer que cette expression de la magnétisation est formée d'une composante dispersive ( $u$ ) qui n'apparaît pas dans le spectre RMN ainsi que d'une composante d'absorption ( $v$ ) qui définit l'allure du spectre. C'est donc l'expression mathématique de cette composante qui est utilisée pour ajuster les spectres RMN.

Cette représentation de la magnétisation peut être adaptée pour prendre en compte les échanges chimiques ou les changements de conformations observables selon le système matriciel décrit par les équations 1.21 et 1.22.

$$G_{total} = \frac{\begin{bmatrix} iC_1 & \left(\frac{dG_1}{dt}, G_2\right) & \cdots \\ iC_2 & \left(\frac{dG_2}{dt}, G_2\right) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}}{\Delta} + \frac{\begin{bmatrix} \left(\frac{dG_1}{dt}, G_1\right) & iC_1 & \cdots \\ \left(\frac{dG_2}{dt}, G_1\right) & iC_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}}{\Delta} + \cdots \quad [1.21]$$

$$\Delta = \begin{bmatrix} \left( \frac{dG_1}{dt}, G_1 \right) & \left( \frac{dG_1}{dt}, G_2 \right) & \cdots \\ \left( \frac{dG_2}{dt}, G_1 \right) & \left( \frac{dG_2}{dt}, G_2 \right) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad [1.22]$$

Chaque élément de ces matrices est issu de l'équation 1.23, qui représente l'évolution de la magnétisation locale au site d'échange  $n$ , donc la magnétisation propre au conformère rotationnel correspondant.

$$\frac{dG_n}{dt} = \underbrace{-\alpha_n G_n - iC_n}_{\substack{\text{évolution de la} \\ \text{magnétisation en} \\ \text{RMN régulière}}} - \underbrace{G_n \sum_m k_{n,m} + \sum_m k_{m,n} G_m}_{\substack{\text{effet de l'échange} \\ \text{chimique sur la} \\ \text{magnétisation des sites}}} \quad [1.23]$$

$$\alpha_n = \frac{1}{T_{2,n}} - 2\pi i(\nu_n - \nu) \quad [1.24]$$

$\nu_n$  est la fréquence à laquelle l'intensité du pic  $n$  est maximale et  $C_n$  est un facteur d'échelle propre à chaque site  $n$ . La solution de ce système matriciel (souvent référé, dans la littérature, comme étant l'analyse complète des bandes (16, 17), « complete bandshape analysis ») permet d'obtenir l'expression pour  $\nu$ . Évidemment, plus le nombre de sites d'échange (nombre de conformères distincts) est grand, plus l'expression pour  $\nu$  est complexe. Quelques exemples sont détaillés dans la section résultat pour montrer l'obtention de cette expression et son emploi dans les ajustements des spectres.

## 1.4 Calculs quantiques et simulation atomistique

Au cours du projet, plusieurs calculs et simulations ont été faits pour appuyer les résultats expérimentaux obtenus et pour perfectionner le modèle de simulation employé précédemment et

basé sur des dynamiques moléculaires (avec l'utilisation du champ de forces PCFF). La notion de champ de forces est expliquée un peu plus loin dans cette section. Les calculs quantiques sont très utiles puisqu'ils permettent d'obtenir les informations moléculaires de variation d'énergie par l'approximation de l'équation de Schrödinger. Les méthodes d'approximation utilisées sont celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (« Density Functional Theory », ou DFT) et les calculs *ab initio* de type Hartree-Fock (HF). La théorie expliquant les deux méthodes provient du livre « Quantum Molecular Mechanics » de Peter Atkins et Ronald Friedman (18). La fonctionnelle qui a été utilisée avec la DFT est M06-2X, car elle tend à mieux exprimer les interactions non liantes (19). Dans les deux cas, c'est l'ensemble de bases 6-31G(d,p) qui a été principalement utilisé.

### 1.4.1 La méthode DFT

La méthode DFT est basée sur quelques théorèmes importants. Le théorème de Hohenberg-Kohn stipule que toutes les propriétés à l'état fondamental d'une molécule sont déterminées par la distribution de la densité électronique.

$$E(\rho) = E_{HK}(\rho) + \int \rho(r)v(r)dr = T(\rho) + V_{ee}(\rho) + \int \rho(r)v(r)dr \quad [1.25]$$

Dans cette équation,  $T(\rho)$  est l'énergie cinétique,  $V_{ee}(\rho)$  est l'énergie potentielle et l'intégrale est un terme correctif sur l'énergie totale. Elle peut être réécrite en fonction d'un système de référence ( $re$ ) de même densité électronique :

$$\begin{aligned} E(\rho) &= T_{re}(\rho) + J(\rho) + \int \rho(r)v(r)dr + \left( T(\rho) + V_{ee}(\rho) - (T_{re}(\rho) + J(\rho)) \right) \\ &= T_{re}(\rho) + J(\rho) + \int \rho(r)v(r)dr + E_{xc}(\rho) \end{aligned} \quad [1.26]$$

$J(\rho)$  est le flux de densité électronique du système. Le terme  $E_{xc}$  représente l'énergie d'échange–corrélation du système et c'est ce terme qui pose des difficultés dans les calculs pour réussir à bien l'estimer et ainsi bien représenter le système.

M06-2X est une fonctionnelle développée par Zhao et Truhlar, publiée en 2008 (19). Elle permet d'approximer le terme d'échange–corrélation à partir de trois paramètres : la densité de spin, le gradient réduit de densité de spin et l'énergie cinétique de spin, qui apparaissent dans les fonctionnelles d'échange ( $E_x$ ) et de corrélation ( $E_c$ ) définies dans l'article. La seule différence entre la fonctionnelle M06 de base et M06-2X, c'est le pourcentage d'échange Hartree-Fock qui est utilisé ( $X$  dans l'équation 1.27), qui est respectivement de 27 et 54.

$$E_{xc}^{M06} = \frac{X}{100} E_x^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad [1.27]$$

## 1.4.2 La méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock a aussi été employée pour calculer différents paramètres dans le but de modifier le champ de forces PCFF. Il s'agit d'une méthode *ab initio*, c'est-à-dire qu'il s'agit d'une méthode purement théorique non basée sur des observations expérimentales (contrairement à la DFT). Cette approche a été utilisée, car les nouveaux paramètres du champ de forces doivent être obtenus de la même manière que ceux précédemment établis.

La méthode HF est basée sur l'approximation de l'Hamiltonien du système via l'opérateur de Fock ( $f$ ), qui dépend d'un opérateur de Coulomb ( $J_{m'}$ ) et d'un opérateur d'échange ( $K_{m'}$ ), avec  $j_0$  étant une densité de flux, tel que montré dans les équations 1.28, 1.29 et 1.30.

$$f_1 \psi_m(1) = \epsilon_m \psi_m(1) \quad [1.28]$$

$$f_1 = h_1 + \sum_{m'} [2J_{m'}(1) - K_{m'}(1)] \quad [1.29]$$

$$h_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - j_0\left(\frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}}\right) \quad [1.30]$$

L'opérateur de Coulomb sert à représenter l'effet des différents niveaux électroniques les uns sur les autres. L'opérateur d'échange sert à représenter comment les électrons peuvent changer de niveau électronique.

### 1.4.3 Les ensembles de bases

Les énergies obtenues dépendent des ensembles de bases utilisés. Ces ensembles de bases permettent de représenter, de manière approximative, les fonctions d'onde du système observé. Dans le cadre du projet, l'ensemble de bases 6-31G(d,p) a été utilisé.

6-31G(d,p) est un ensemble de base dit « double zeta » (pour le 3 et le 1). Le 6 exprime une contraction de six primitives de fonctions différentes pour approximer les orbitales de coeur. De manière similaire, 31 représente les deux contractions (double zeta) pour les orbitales des électrons de valence : une, composée de trois fonctions primitives, et l'autre, composée d'une seule fonction primitive. Le G indique que les fonctions primitives sont des gaussiennes. Le couple (d,p) considère l'ajout d'orbitales diffuses pour permettre de polariser plus facilement et de manière plus représentative le nuage électronique autour des atomes.

Il existe des ensembles de bases beaucoup plus complexes que 6-31G(d,p) qui pourraient permettre d'obtenir des valeurs énergétiques encore plus près de la réalité, mais ce serait au détriment du temps de calcul, qui deviendrait beaucoup plus long. 6-31G(d,p) représente un bon compromis d'efficacité et de temps de calcul.

### 1.4.4 Le champ de forces PCFF

Les champs de forces, de manière générale, sont des ensembles d'équations et de paramètres qui permettent de décrire les interactions entre les atomes d'un système, ce qui donne l'énergie

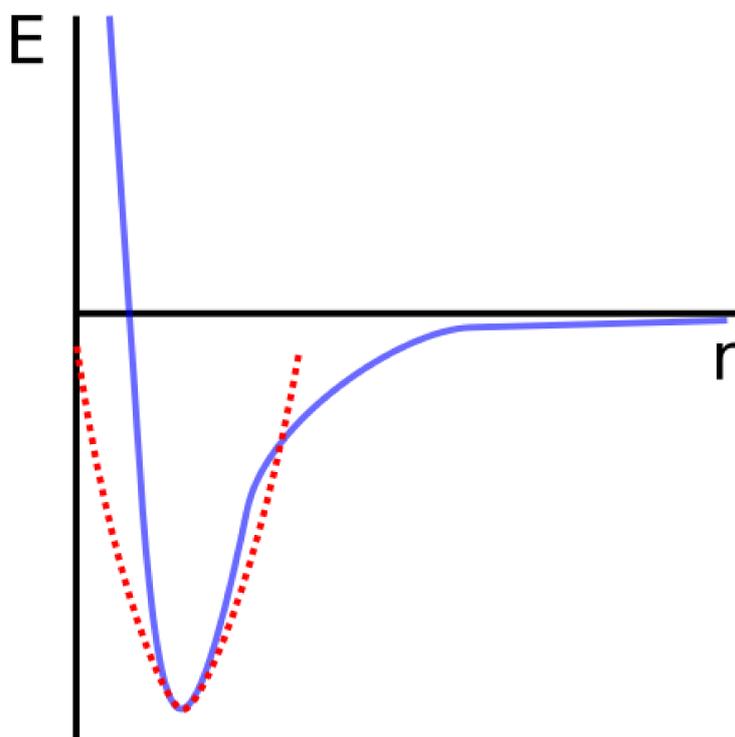


FIGURE 11 – Puits de potentiel (en bleu) et ajustement harmonique du puits (en rouge pointillé)

du système de manière classique plutôt que quantique. Autrement dit, plutôt que de calculer les énergies du système par rapport aux électrons, l'énergie est calculée par rapport au mouvement des atomes. Les interactions liantes (l'étirement des liaisons, l'oscillation des angles de valence, l'oscillation des angles dièdres, les déformations hors plan et certains termes croisés) ainsi que les interactions non liantes (potentiel électrostatique, énergie de Van der Waals, ponts H, énergie coulombienne) sont à considérer.

### Les oscillations des longueurs de liaisons

Les oscillations des longueurs de liaisons sont généralement de faible amplitude. De ce fait, la loi de Hooke, qui décrit le mouvement harmonique d'un ressort aux faibles oscillations, peut s'appliquer pour décrire ces mouvements (décrit par l'équation 1.31 avec  $k_f$  étant la constante de force du ressort et  $r_0$  la longueur d'équilibre du lien). C'est ce qui est montré à la figure 11 avec le potentiel harmonique (ligne pointillée rouge) qui ajuste bien, à faibles variations de la coordonnée  $r$  par rapport à  $r_0$ , la fonction de Morse (ligne continue bleue) du puits de potentiel qui décrirait normalement l'énergie en fonction de la longueur d'un lien. La figure 12 montre

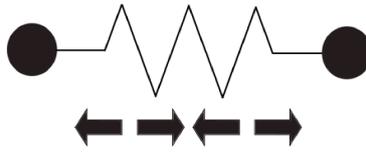


FIGURE 12 – Oscillation des liaisons

l'étirement des liaisons.

$$E = k_f(r - r_0)^2 \quad [1.31]$$

Lorsque le puits est plutôt anharmonique, comme c'est le cas avec la fonction de Morse à des amplitudes d'oscillations de longueurs de liaison plus grandes, il est nécessaire d'effectuer le développement limité de la fonction de Morse en termes de puissance supérieure à 2 pour aller chercher cette anharmonicité, ce qui augmente le nombre de paramètres requis pour représenter au mieux le comportement réel.

$$E(r) = k_{f,2}(r - r_0)^2 + k_{f,3}(r - r_0)^3 + k_{f,4}(r - r_0)^4 + \dots \quad [1.32]$$

### Les oscillations des angles de valence

L'oscillation des angles de valence, schématisée à la figure 13, suit exactement le même principe que l'oscillation des longueurs de liaison en oscillant autour d'un angle de valence moyen ( $\theta_0$ ) avec une certaine constante de force angulaire ( $k_a$ ) : représentation harmonique du puits de potentiel et extension en puissance supérieure à 2 si le puits est plutôt anharmonique.

$$E(\theta) = k_{a,2}(\theta - \theta_0)^2 + k_{a,3}(\theta - \theta_0)^3 + k_{a,4}(\theta - \theta_0)^4 + \dots \quad [1.33]$$

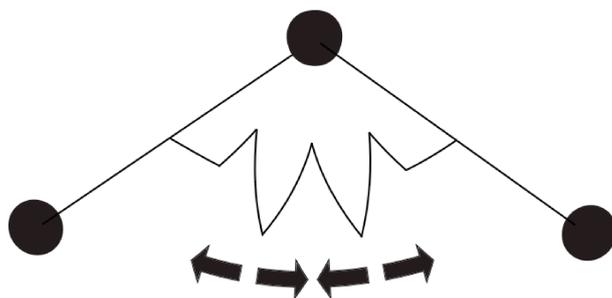


FIGURE 13 – Oscillation des angles

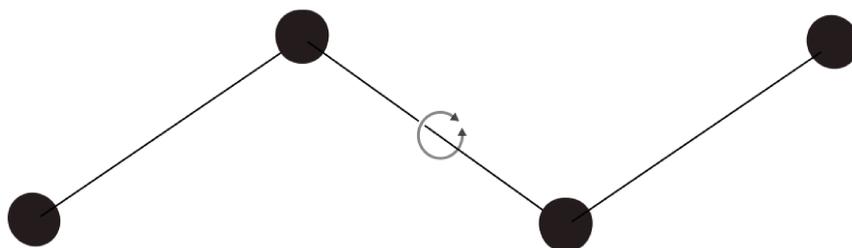


FIGURE 14 – Rotation des angles dièdres

### Les rotations d'angles dièdres (torsions)

L'impact énergétique de la rotation des angles dièdres associée à la rotation autour d'une liaison, dont l'axe de rotation est montré à la figure 14, peut être généralement représenté par une somme de fonctions cosinusoidales ayant chacune une amplitude ( $V$ ), un ordre ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) et une phase ( $\phi_{0,n}$ ).

$$E(\phi) = \sum_n V_n \cos(n\phi - \phi_{0,n}) \quad [1.34]$$

## Les interactions hors plans

Avec les 3 interactions précédentes, la majorité des contributions liantes sont considérées. L'interaction liante utilisée dans les champs de forces qui n'a pas encore été mentionnée jusqu'ici est celle des oscillations hors plan. Ces oscillations sont présentes principalement dans les systèmes planaires, surtout dans les systèmes aromatiques. Elle est représentée par une fonction harmonique simple, avec une position hors plan moyenne ( $\chi_0$ ) et avec une constante de force de déformation hors plan ( $k_{hp}$ ).

$$E(\chi) = k_{hp}(\chi - \chi_0)^2 \quad [1.35]$$

## Les interactions non liantes

Bien que les interactions liantes soient importantes pour les systèmes relativement simples, elles ne représentent pas toutes les interactions présentes dans un système aussi complexe que les verres moléculaires et il faut considérer l'utilisation de plusieurs termes croisés d'énergie. Un terme croisé d'énergie est un terme où les effets de plusieurs variations simultanées sont observés. Par exemple, l'oscillation de deux liaisons voisines aura une énergie plus élevée lorsque les deux liens seront étirés que la somme des énergies des deux fonctions d'oscillation de chacun des liens isolés, ce qui est pris en compte par l'ajout d'un terme croisé dit « lien–lien ». Il existe plusieurs termes croisés possibles et plusieurs fonctions différentes selon le champ de forces utilisé. Cependant, ces interactions croisées ont un impact beaucoup plus faible sur l'énergie du système que les interactions liantes déjà mentionnées.

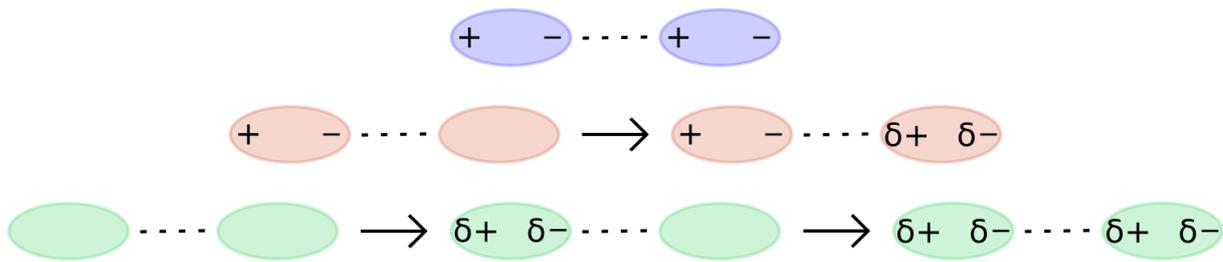


FIGURE 15 – Schéma des forces de Van der Waals

Les interactions non liantes sont définies par les forces formant les interactions dites de Van der Waals : les forces de Keesom, les forces de Debye et les forces de London. Les forces de Keesom représentent les interactions entre deux dipôles permanents. Les forces de Debye représentent les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit ou un dipôle instantané. Les forces de London représentent les interactions entre deux dipôles induits ou deux dipôles instantanés. Une schématisation de ces interactions est montrée à la figure 15 (Keesom en bleu, Debye en rouge, London en vert). Elles peuvent être représentées par une énergie potentielle ayant une forme variable de type Lennard-Jones, mais avec des exposants potentiellement différents (12–6 ou 9–6 en général) pour adapter plus adéquatement avec la réalité.

### Les termes croisés du champ de forces PCFF

L'acronyme PCFF signifie « Polymer Consistent Force Field ». Il s'agit d'un champ de forces développé pour représenter au mieux les différents systèmes polymériques existants. En ce sens, il peut paraître étrange d'utiliser un tel champ de forces pour les systèmes étudiés qui sont des verres moléculaires et non des verres polymériques. Toutefois, PCFF a permis dans plusieurs cas de bien simuler la transition vitreuse, principalement observée au sein des polymères. Puisque l'un des objectifs de ce travail est de clarifier les phénomènes moléculaires causant les verres moléculaires à être dans l'état vitreux et donc à avoir une  $T_g$ , c'est un choix qui paraissait opportun que de prendre PCFF pour simuler les verres moléculaires. Les termes utilisés pour représenter les interactions liantes non croisées sont d'ordre 4 (donc vont jusqu'à la puissance 4 pour les liens et les angles, et avec  $n = 4$  pour les torsions). Le potentiel de type Lennard-Jones, mais avec les exposants 9–6, est utilisé pour représenter les interactions non liantes. Pour les interactions croisées, les 7 types utilisés dans PCFF sont : lien–lien, lien–

angle, angle–angle, lien terminal–dièdre, lien central–dièdre, angle–dièdre et angle–angle–dièdre.

Le type lien–lien est exactement celui défini précédemment lorsque deux liens adjacents qui oscillent ont une influence l’un sur l’autre. Le type lien–angle définit l’impact d’une oscillation d’un lien avec l’oscillation d’un angle dans lequel il se trouve. Le type angle–angle définit l’oscillation de deux angles adjacents et comment ils s’influencent. Le type fin de lien–torsion définit comment l’oscillation d’un dièdre et de l’un de ses liens terminaux joue sur l’énergie du système. Le type lien central–torsion définit de la même manière l’oscillation d’un dièdre et de son lien central (son axe de torsion). Le type angle–torsion définit l’effet de l’oscillation d’une torsion et de l’un des angles qui la compose. Le type angle–angle–torsion définit l’impact de l’oscillation d’un dièdre et des deux angles qui le composent. Les équations qui permettent de représenter ces différentes interactions sont plus complexes et comportent beaucoup de paramètres pour ajuster la réalité, ce qui augmente évidemment le temps de calcul pour une dynamique moléculaire.

# Chapitre 2

## Résultats et analyses

### 2.1 Validation du modèle de simulation par analyses RMN

#### 2.1.1 État de l'art du projet

Le projet des verres moléculaires était déjà avancé lorsque ces travaux de recherche ont été effectués. Dans les faits, un étudiant de maîtrise avait fait de la dynamique moléculaire sur les verres étudiés (voir le mémoire de Guillaume de Grandpré) (5). Voici résumées les grandes lignes qui sont ressorties de ses travaux et qui ont guidé le choix des hypothèses de travail pour définir la recherche présentée dans ce mémoire.

Les premières analyses ont été d'étudier l'impact de la fonctionnalité de la tête des verres (représentée par un méthoxy dans le cadre du projet de ce mémoire). Pour ce faire, deux têtes ont été comparées : -OMe et -NHMe. La conclusion qui a été observée est que certains des verres avec la tête -NHMe cristallisaient plus facilement que ceux ayant la tête méthoxy. Ceci a été expliqué entre autres par la formation potentielle d'un pont H supplémentaire avec la tête -NHMe par rapport à la tête méthoxy, limitant le mouvement moléculaire dans certaines conformations plus stables thermodynamiquement, donnant ainsi un motif de répétition au sein du matériau et donc l'apparition de la cristallinité.

D'autres analyses ont permis d'étudier l'impact des « linkers » (X et Y sur la figure 5). Les verres regardés ici étaient ceux ayant des « linkers » -NH-, -NMe- et O (X et Y pouvant être différents). Ce qui est ressorti de ces mesures est que l'entropie configurationnelle, donc le

nombre de configurations accessibles, change selon la nature des « linkers ». De plus, sans grande surprise, plus le « linker » est volumineux (-NMe-), plus il a une barrière rotationnelle élevée, ce qui peut avoir un effet de piégeage cinétique pour certains des conformères rotationnels existants. Le « linker » -O- a une très petite barrière d'activation, ce qui rend facile la rotation autour de ses dièdres. Ceci a pour effet de permettre une meilleure orientation collective des molécules dans le matériau, sans toutefois obtenir un cristal, ce qui diminue le nombre de conformères présents dans le matériau. Le « linker » -NH- se situe entre les deux précédents.

Toutes les analyses effectuées en simulation se basent sur le nombre et l'énergie des conformères de rotation. Cependant, les différents conformères observés par simulation n'ont pas, jusqu'ici, été observés expérimentalement. Il est donc important de vérifier l'hypothèse selon laquelle la transition vitreuse apparaît en refroidissant le système du fait d'un espace configurationnel important à explorer, sans pour autant posséder une configuration plus stable énergétiquement (qui amènerait la formation d'une phase cristalline).

### 2.1.2 Hypothèses de travail

Dans l'objectif de vérifier les observations faites en simulation avec des expériences physiques, c'est la RMN dynamique en solution qui a été choisie comme technique d'approche puisqu'il est possible d'observer directement l'échange entre les différents rotamères, tel que mentionné à la section 1.3. Avec les différents conformères rotationnels attendus, l'allure des spectres observés en variant la température devrait ressembler à la schématisation faite à la figure 16 (où  $T_c$  correspond à la température de coalescence des pics). Pour orienter les mesures prises, quelques hypothèses ont été formulées :

- 1- les verres moléculaires étudiés possèdent plusieurs conformères d'énergie similaire donnant naissance à la phase vitreuse des matériaux ;
- 2- les énergies d'activation des barrières rotationnelles qui expliquent le piégeage cinétique de plusieurs conformères sont quantifiables avec l'utilisation de la RMN dynamique ;
- 3- les énergies d'activation suivent la même évolution que celle observée dans les simulations précédemment mentionnées, c'est-à-dire que les barrières d'activation seront dans cet ordre de « linkers » : -NMe- > -NH- > -O- ;

4- les verres moléculaires ayant des « linkers » différents ( $X \neq Y$ ) ont deux séries de barrières d'activation distinctes (une pour chaque « linker »).

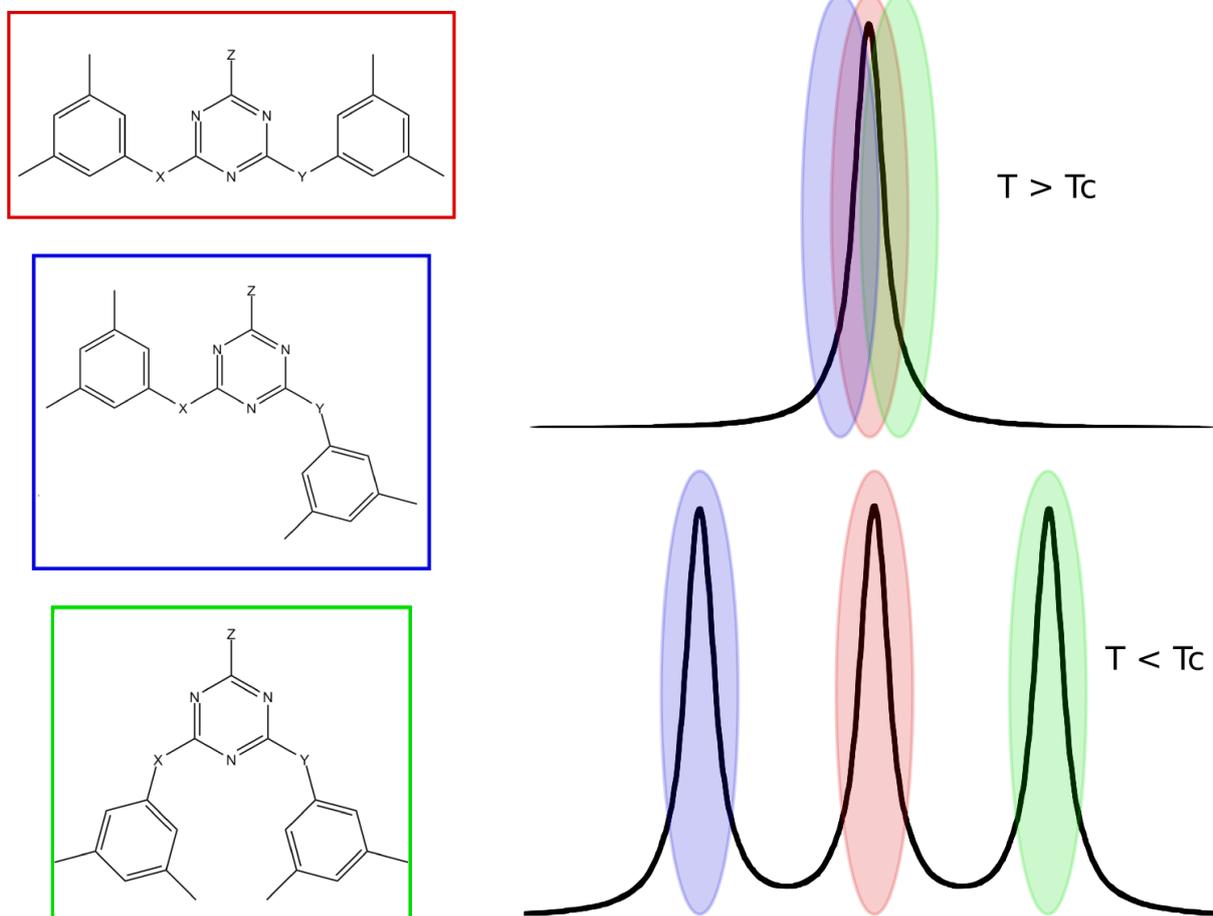


FIGURE 16 – Schéma montrant l'éclatement des bandes attendu avec la variation de température

### 2.1.3 Méthodologie de RMN dynamique

Toutes les mesures de RMN en solution ont été effectuées à l'Université de Montréal, dans le centre régional de RMN. Les échantillons ont été analysés dans du chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) à 500MHz, à différentes températures variant entre  $-50^\circ\text{C}$  et  $25^\circ\text{C}$ . Sauf avis contraire, tous les résultats de RMN présentés font référence à la RMN en solution.

À partir de ces différentes mesures, les calculs pour obtenir les fonctions théoriques pour ajuster les spectres ont été effectués (calculs mentionnés à la section 1.3). La fonction  $v$  (qui permet de décrire l'allure des bandes d'un spectre RMN) possède un nombre différent de paramètres en

fonction du nombre de conformères observés. Dans le cas où deux conformères rotationnels sont présents, cette fonction dépend d'une dizaine de paramètres, tels que montrés à l'équation 2.1. Comme l'a bien dit John von Neumann : « with four parameters, I can fit an elephant, and with five, I can make him wiggle his trunk » (20), pour dire qu'il est possible de faire dire n'importe quoi à un ajustement de courbe si le nombre de variables ou de paramètres utilisés est trop grand. Il a donc été nécessaire de fixer certaines variables en prenant en considération plusieurs approximations.

$$v = fct(p_A, p_B, k_{AB}, k_{BA}, \nu_A, \nu_B, T_{2,A}, T_{2,B}, C_0, \nu) \quad [2.1]$$

Les termes  $p_A$  et  $p_B$  représentent les populations relatives de chacun des conformères (ou des sites d'échange) observés. En ayant sous la main les spectres RMN  $^1\text{H}$ , les populations relatives sont mesurables en intégrant les pics correspondant aux différents conformères.

Les constantes de vitesse d'échange,  $k_{AB}$  et  $k_{BA}$ , peuvent être chacune écrite en fonction de l'autre avec le ratio des populations relatives. Ainsi, en substituant  $k_{BA}$  par  $\frac{p_B}{p_A} k_{AB}$ , on élimine une variable pour l'ajustement des spectres.

Les fréquences de résonance des protons des différents conformères,  $\nu_A$  et  $\nu_B$ , sont obtenues directement sur les spectres en prenant les fréquences à intensité maximale des pics des conformères observés.

Là où la méthodologie présente des failles, c'est au niveau de l'approximation des temps de relaxation dans le plan XY (plan perpendiculaire à l'axe principal de précession de spin ; voir les figures 9 et 10) des spins des protons des différents conformères,  $T_{2,A}$  et  $T_{2,B}$ . Dû à une limitation technique, les  $T_2$  ne pouvaient être mesurer. Cependant, en RMN en solution, les  $T_1$  et les  $T_2$  sont généralement similaires. Ce sont donc les valeurs de  $T_1$  qui ont été utilisées dans la fonction  $v$  pour ajuster les spectres et extraire les constantes d'échange entre les conformères. Qui plus est, comme les valeurs de  $T_1$  ne variaient pas beaucoup avec la température (confirmé par les techniciens ayant effectué les mesures à Montréal) et qu'elles avoisinaient une seconde

(la valeur utilisée dans la formule), ceci a grandement simplifié l'équation de  $v$ . Il reste donc 2 paramètres pour l'ajustement des spectres :  $C_0$  (facteur d'échelle) et  $k_{AB}$ .

L'approximation d'une équivalence des  $T_2$  et des  $T_1$ , combinée avec l'approximation de la constance du  $T_1$  avec la température, mène à une conclusion probablement fautive, soit que le  $T_2$  ne varie pas avec la température. Ceci apporte donc une incertitude importante sur les mesures et pourrait potentiellement résulter en une surestimation des valeurs de constantes d'échange et des énergies d'activation. Il faut donc faire attention dans l'interprétation des résultats obtenus et garder ce défaut de la méthode en tête.

Tel que mentionné dans la section théorie, voici un exemple de construction d'équations pour obtenir l'expression mathématique de  $v$  lorsque deux conformères (1 et 2) sont observés :

$$\frac{dG_1}{dt} = -\alpha_1 G_1 - iC_1 - G_1 k_{1,2} + G_2 k_{2,1} \quad [2.2]$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{T_{2,1}} - 2\pi i(\nu_1 - \nu) \quad [2.3]$$

$$\frac{dG_2}{dt} = -\alpha_2 G_2 - iC_2 - G_2 k_{2,1} + G_1 k_{1,2} \quad [2.4]$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{T_{2,2}} - 2\pi i(\nu_2 - \nu) \quad [2.5]$$

Lorsque ces équations sont combinées, le système matriciel suivant, décrivant le cas avec deux sites d'échange (donc deux conformères), est obtenu :

$$G_{total_{2 \times 2}} = \frac{\begin{bmatrix} iC_1 & k_{2,1} \\ iC_2 & -(\alpha_2 + k_{2,1}) \end{bmatrix}}{\Delta_{2 \times 2}} + \frac{\begin{bmatrix} -(\alpha_1 + k_{1,2}) & iC_1 \\ k_{1,2} & iC_2 \end{bmatrix}}{\Delta_{2 \times 2}} \quad [2.6]$$

$$\Delta_{2 \times 2} = \begin{bmatrix} -(\alpha_1 + k_{1,2}) & k_{2,1} \\ k_{1,2} & -(\alpha_2 + k_{2,1}) \end{bmatrix} \quad [2.7]$$

$$G_{total_{2 \times 2}} = \frac{\begin{bmatrix} iC_1 & k_{2,1} \\ iC_2 & -(\alpha_2 + k_{2,1}) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -(\alpha_1 + k_{1,2}) & iC_1 \\ k_{1,2} & iC_2 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} -(\alpha_1 + k_{1,2}) & k_{2,1} \\ k_{1,2} & -(\alpha_2 + k_{2,1}) \end{bmatrix}} \quad [2.8]$$

Dans ces équations, les termes  $C_1$  et  $C_2$  sont les facteurs d'échelle de la magnétisation locale aux sites 1 et 2. Elles peuvent être remplacées par un facteur d'échelle global ( $C_0$ ) multiplié par les populations relatives du site observé ( $C_1 = p_1 C_0$  et  $C_2 = p_2 C_0$ ).

En utilisant un logiciel de calcul (Maple 17 dans ce cas-ci), l'expression de la solution de ce système matriciel pour la magnétisation totale dans le plan XY est obtenue et seule la composante imaginaire de  $G(v)$  est conservée pour ajuster les spectres (donnant l'expression 2.1 décrite un peu plus tôt avec la dizaine de paramètres).

Lorsque trois sites d'échange (trois conformères) sont présents, la même technique que dans le cas à deux sites d'échange est utilisée, mais cette fois-ci avec un site supplémentaire.

$$\begin{aligned}
\frac{dG_1}{dt} &= -\alpha_1 G_1 - iC_1 - G_1 \sum_{m \neq 1} k_{1,m} + \sum_{m \neq 1} k_{m,1} G_m \\
&= -\alpha_1 G_1 - iC_1 - G_1 (k_{1,2} + k_{1,3}) + G_2 k_{2,1} + G_3 k_{3,1}
\end{aligned} \tag{2.9}$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{T_{2,1}} - 2\pi i(\nu_1 - \nu) \tag{2.10}$$

$$\frac{dG_2}{dt} = -\alpha_2 G_2 - iC_2 - G_2 (k_{2,1} + k_{2,3}) + G_1 k_{1,2} + G_3 k_{3,2} \tag{2.11}$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{T_{2,2}} - 2\pi i(\nu_2 - \nu) \tag{2.12}$$

$$\frac{dG_3}{dt} = -\alpha_3 G_3 - iC_3 - G_3 (k_{3,1} + k_{3,2}) + G_1 k_{1,3} + G_2 k_{2,3} \tag{2.13}$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{T_{2,3}} - 2\pi i(\nu_3 - \nu) \tag{2.14}$$

En combinant les équations 2.9, 2.11 et 2.13, on obtient le système matriciel décrit aux équations 2.15 et 2.16.

$$\begin{aligned}
G_{total_{3x3}} = & \frac{\begin{bmatrix} iC_1 & k_{2,1} & k_{3,1} \\ iC_2 & -(\alpha_2 + k_{2,1} + k_{2,3}) & k_{3,2} \\ iC_3 & k_{2,3} & -(\alpha_3 + k_{3,1} + k_{3,2}) \end{bmatrix}}{\Delta_{3x3}} \\
& + \frac{\begin{bmatrix} -(\alpha_1 + k_{1,2} + k_{1,3}) & iC_1 & k_{3,1} \\ k_{1,2} & iC_2 & k_{3,2} \\ k_{1,3} & iC_3 & -(\alpha_3 + k_{3,1} + k_{3,2}) \end{bmatrix}}{\Delta_{3x3}} \\
& + \frac{\begin{bmatrix} -(\alpha_1 + k_{1,2} + k_{1,3}) & k_{2,1} & iC_1 \\ k_{1,2} & -(\alpha_2 + k_{2,1} + k_{2,3}) & iC_2 \\ k_{1,3} & k_{2,3} & iC_3 \end{bmatrix}}{\Delta_{3x3}}
\end{aligned} \tag{2.15}$$

$$\Delta_{3x3} = \begin{bmatrix} -(\alpha_1 + k_{1,2} + k_{1,3}) & k_{2,1} & k_{3,1} \\ k_{1,2} & -(\alpha_2 + k_{2,1} + k_{2,3}) & k_{3,2} \\ k_{1,3} & k_{2,3} & -(\alpha_3 + k_{3,1} + k_{3,2}) \end{bmatrix} \tag{2.16}$$

Là encore, la solution de ce système d'équations est complexe et la partie imaginaire est conservée pour ajuster les spectres. La principale différence avec le cas à deux sites d'échange est que la fonction  $\nu$  dépend désormais de dix-sept paramètres plutôt que de dix. En utilisant les mêmes approximations, on peut réduire cette expression à quatre paramètres pour ajuster les spectres : trois constantes d'échange (une entre chaque site) et la constante d'échelle ( $C_0$ ).

#### 2.1.4 Résultats de RMN

La RMN dynamique a été plus compliquée à effectuer qu'initialement attendu, donc l'extraction des constantes d'échange et l'obtention des énergies d'activation ont été aussi plus ardues à réaliser. Les conformères rotationnels sont bel et bien observables en solution, mais ils ne le sont

pas tous aux mêmes températures, ce qui était attendu, mais la plage de température pour obtenir les informations pertinentes varie sur plus de 30°. De plus, entre deux sauts de température de 10°C, plusieurs des verres ont montré l'activation de plus d'une barrière d'énergie, donnant lieu à un éclatement des bandes plus nombreux que prévu et plus difficile à interpréter. Il a donc fallu, dans plusieurs cas, faire un raffinement entre certains sauts de température afin d'obtenir l'activation d'une seule barrière rotationnelle à la fois, ce qui a demandé beaucoup plus de temps. Afin de faciliter le travail, les analyses ont été concentrées sur les protons des méthyles sur les groupes auxiliaires puisqu'ils ont un meilleur ratio d'intensité au bruit que les autres, donc les variations de populations des différents conformères rotationnels sont plus facilement visibles.

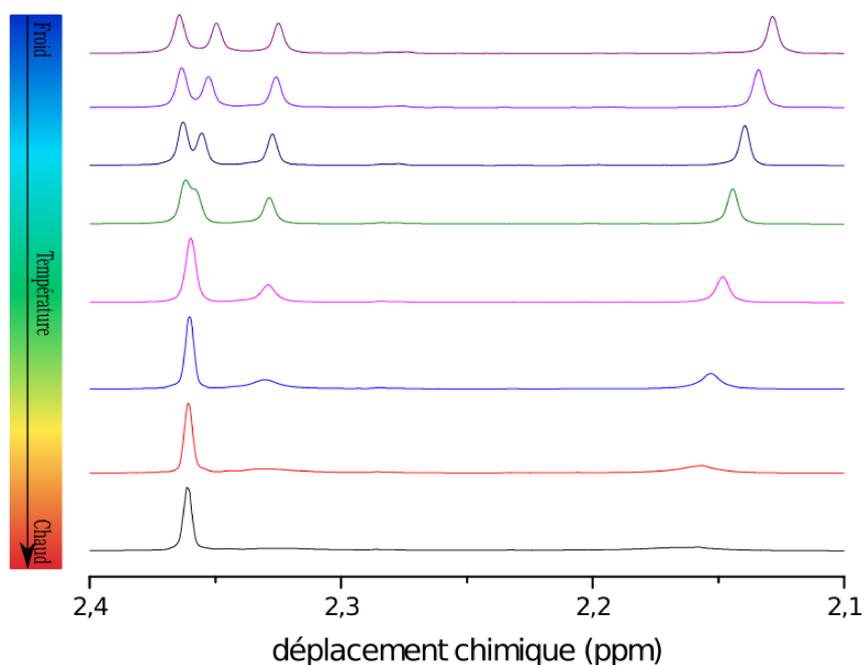


FIGURE 17 – Éclatement des bandes RMN pour le verre OMe-O/NH

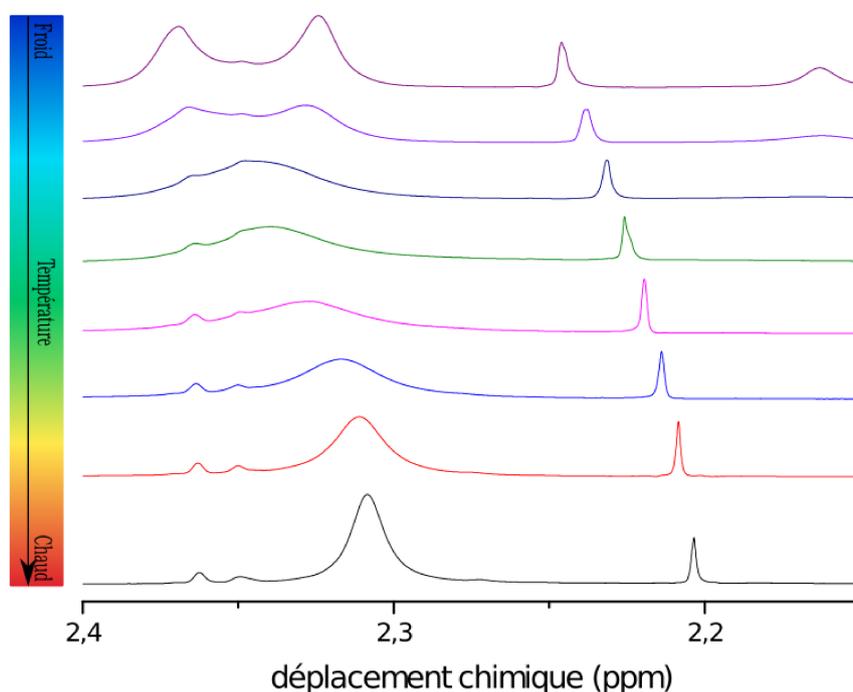


FIGURE 18 – Éclatement des bandes RMN pour le verre OMe-NMe/NMe

Les figures 17 et 18 montrent l'évolution de l'éclatement des bandes selon la température pour deux des verres moléculaires étudiés, mais qui sont représentatives des différents verres. La première information utile qui est ressortie de cela est qu'il y a bel et bien plusieurs conformères de rotation pour chacun des verres, ce qui confirme l'hypothèse centrale de ce travail, soit que l'émergence de la phase vitreuse dans un matériau peut être associée à l'existence de plusieurs conformères rotationnels au niveau moléculaire. De plus, l'aire sous les pics représente les populations relatives des différents conformères et puisqu'il s'agit de mesures faites à l'équilibre thermodynamique (ou très près) et que les populations sont semblables, telles que montrées au tableau 1, leurs énergies le sont aussi. En faisant le ratio des distributions de population de deux conformères, résultant en l'équation 2.17, leur écart énergétique est obtenu.

$$(E_j - E_i) = RT \ln \frac{p_i}{p_j} \quad [2.17]$$

Les spectres obtenus ont bien montré la présence de plusieurs états rotamériques accessibles en solution et ayant une énergie similaire, prouvée par des populations (donc des intégrales de pics)

TABLEAU 1 – Populations relatives des conformères rotationnels accessibles pour les verres étudiés à -50°C

Verres moléculaires	conformères rotationnels	populations relatives (%)
OMe-NH/NH	3	42–30–28
OMe-O/NH	4	30–26–23–21
OMe-O/O	1	100
OMe-O/NMe	4	32–27–21–20
OMe-NMe/NMe	3	44–42–14

similaires pour certaines conformations. Ceci a donc permis de valider l’hypothèse de travail de cette section des travaux, qui consiste en l’obtention de plusieurs conformères d’énergie similaire et de populations semblables.

Après avoir effectué les ajustements des spectres et obtenu les constantes d’échange, les équations d’Eyring et d’Arrhenius ont été utilisées pour extraire les paramètres d’activation que sont l’énergie d’activation ( $E_a$ ), l’enthalpie de transition ( $\Delta H^\ddagger$ ) et l’entropie de transition ( $\Delta S^\ddagger$ ). Les valeurs dans le tableau 2 montrent que seulement certaines des barrières rotationnelles sont observables et mesurables en RMN en solution, venant quelque peu invalider la deuxième hypothèse de travail concernant l’observabilité des échanges conformationnels par la RMN en solution. Toutefois, certaines valeurs ont pu être obtenues. Afin de s’assurer de la validité des valeurs obtenues malgré les approximations utilisées dans l’ajustement des spectres pour l’obtention des constantes d’échange et des énergies d’activation, les données expérimentales ont été comparées avec les données simulées par la méthode DFT avec la fonctionnelle M06-2X (fonctionnelle qui prend mieux en compte les ponts hydrogènes et les interactions d’empilement  $\pi$ ). Comme le montre la figure 19, il y a une corrélation entre l’expérimental et la simulation, ce qui vient appuyer la validité de la méthode employée avec la RMN, malgré un des points qui est statistiquement invalide (encerclé en rouge). Il est possible que les valeurs de  $T_{1,n}$  pour ce verre (OMe-NMe/NMe) ne soient pas suffisamment similaires à celles de ses  $T_{2,n}$ .

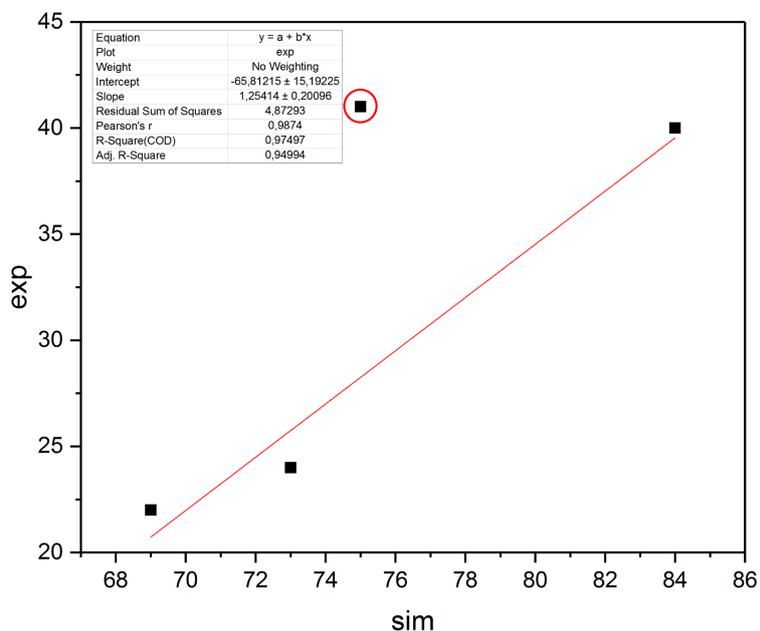


FIGURE 19 – Corrélation entre les énergies d’activation obtenues par RMN dynamique et par calculs quantiques

TABLEAU 2 – Paramètres d’activation des verres moléculaires étudiés

Verres moléculaires	$\Delta S^\ddagger$ (kJ/mol.K)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)
OMe-NH/NH	-0,13	22	24
OMe-O/NH	-0,27/-0,09	-10/37	-8/40
OMe-O/O	n.o.	n.o.	n.o.
OMe-O/NMe	n.o./-0,07	n.o./38	n.o./41
OMe-NMe/NMe	0,05	20	22

Trois points intéressants ressortent du tableau 2. D'abord, pour les « linkers » azotés, lorsque seulement l'un des deux l'est, la valeur d'énergie d'activation ainsi que l'enthalpie de transition sont pratiquement deux fois plus élevées que lorsque les deux « linkers » sont azotés. Le phénomène est d'ailleurs observé autant pour -NH que pour -NMe. Ceci s'explique par la délocalisation électronique des doublets libres sur les azotes. Lorsqu'il n'y a en a qu'un, le doublet électronique est fortement délocalisé, ce qui confère un caractère fort de double liaison au lien entre la triazine et le « linker », ce qui donne une énergie d'activation élevée. Lorsqu'un deuxième « linker » azoté est présent, il y a compétition entre la délocalisation des deux doublets électroniques, ce qui diminue le caractère de double liaison entre la triazine et les « linkers », rendant la rotation autour de ces liens plus faciles. Ceci se reflète par une énergie d'activation pour la torsion plus faible.

Le deuxième point d'intérêt est que le même phénomène aurait été attendu avec les oxygènes. Toutefois les rotations autour des liens entre la triazine et les « linkers » oxygénés n'ont pas pu être observées. Ceci peut s'expliquer par l'électronégativité plus grande pour l'oxygène que pour l'azote, ce qui le rend moins apte à donner ses doublets électroniques libres que l'azote.

Le troisième point important qui peut être extrait de ce tableau est l'énergie d'activation apparente négative obtenue avec le verre OMe-O/NH. Ce phénomène est connu, dans la littérature, pour se dérouler dans les protéines lorsqu'elles se réarrangent par dépliements et repliements ou encore par réarrangement des ponts H. Une hypothèse pour expliquer l'énergie d'activation négative est que le phénomène observé n'est pas la rotation autour du lien entre la triazine et le « linker » oxygéné, mais plutôt la formation et la déformation de ponts H intermoléculaires liés à l'oxygène. Il ne s'agirait donc pas d'une énergie d'activation vers un état de transition pour la rotation autour du lien entre la triazine et le « linker » -O.

Il faut prendre les résultats précédents avec un grain de sel lorsqu'on les compare avec les matériaux simulés puisqu'ils sont, dans les analyses précédentes, solvatés, tandis qu'ils ne le sont pas dans les simulations. Une seule analyse en RMN du solide a pu être effectuée. Il s'agit d'une RMN 2D qui corrèle les protons aux carbones. C'est le verre OMe-O/NMe qui a été analysé à trois températures correspondant à des domaines liés à des comportements différents : 120°C (largement au-dessus de sa  $T_g$ ), 70°C (à sa  $T_g$ ) et à température pièce (largement sous sa  $T_g$ ).

Les spectres obtenus sont montrés aux figures 20, 21 et 22.

Ce qui est très intéressant, c'est qu'à haute température, trois conformères principaux sont observables, mais en abaissant la température, l'un d'eux disparaît (voir les pics à 21-22ppm). Ceci pourrait être attribué à la faible barrière rotationnelle engendrée par la présence du « linker » oxygéné, qui permettrait au système, même lorsqu'il est figé, de se ré-orienter de sorte qu'il ne génère pas d'autres configurations différentes, d'autres conformères. Cependant, ce n'est pas la seule interprétation possible pour expliquer la disparition d'un des trois pics avec la baisse en température et davantage de mesures sur les matériaux solides seront nécessaires afin de pouvoir conclure sur la nature du phénomène observé.

Les analyses en RMN du solide ont tout-de-même permis d'établir un parallèle important avec les analyses en solution : une barrière d'activation ayant une énergie solvatée d'environ 20kJ/mol (le « linker » -NMe) est suffisante pour qu'une fois rendu dans le matériau non-solvaté, elle ne permette pas d'explorer librement l'espace configurationnel, générant ainsi un état vitreux.

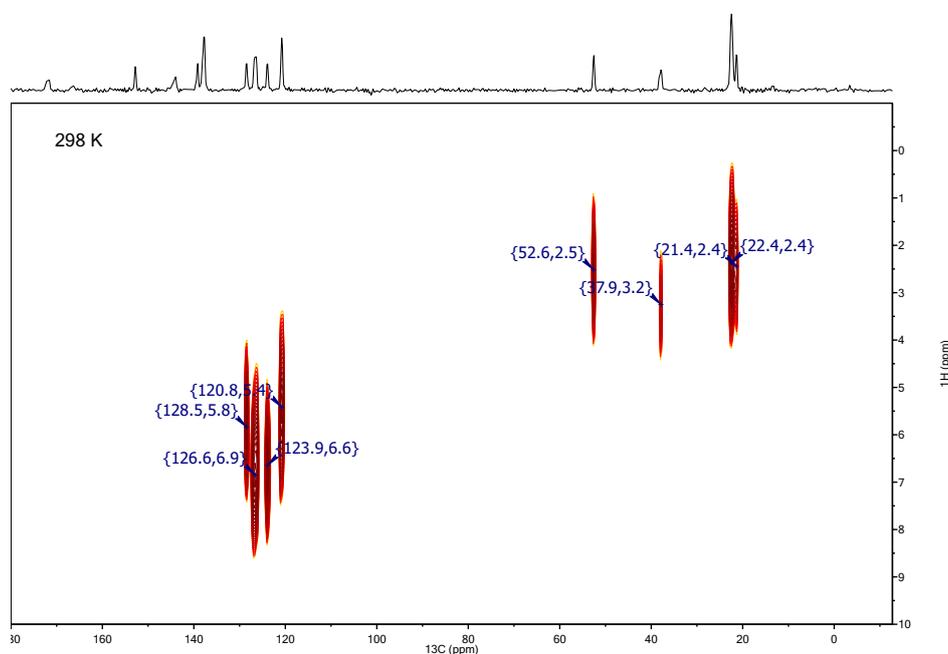


FIGURE 20 – Corrélation  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  en RMN du solide pour le verre OMe-O/NMe à 25°C

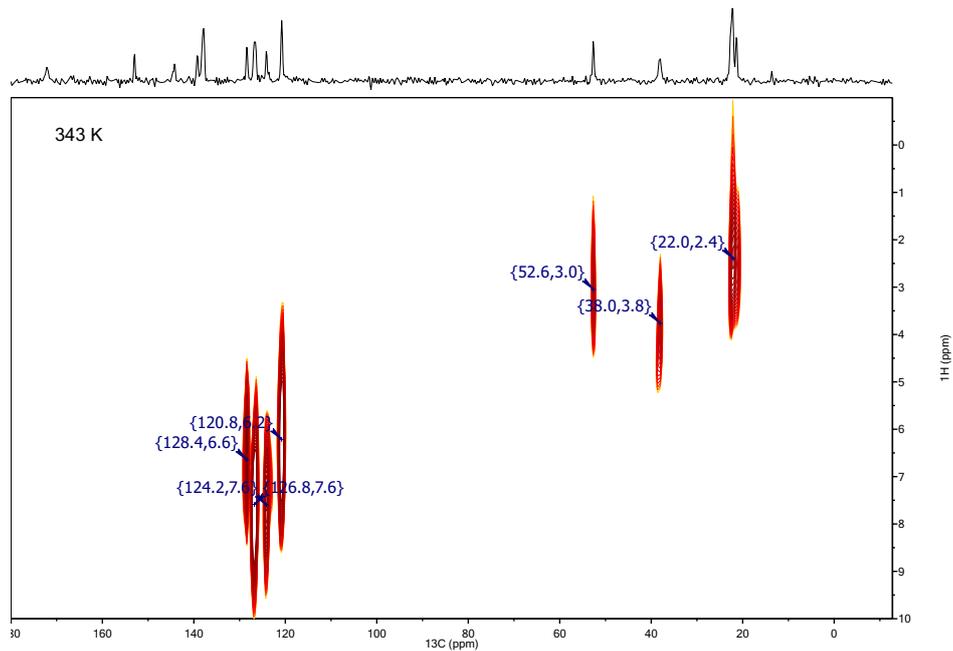


FIGURE 21 – Corrélation  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  en RMN du solide pour le verre OMe-O/NMe à  $70^\circ\text{C}$

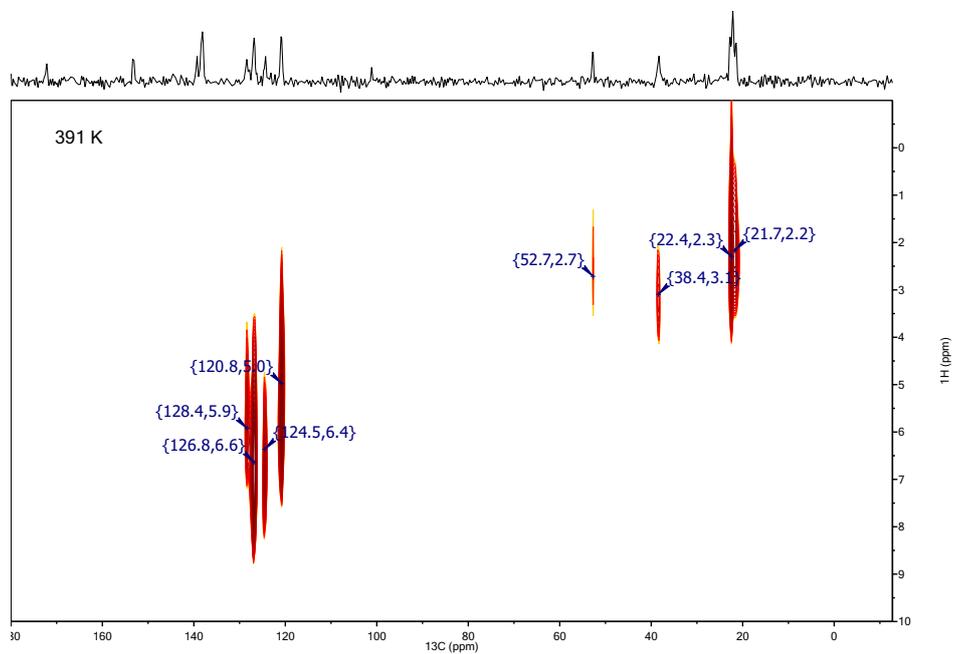


FIGURE 22 – Corrélation  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  en RMN du solide pour le verre OMe-O/NMe à  $120^\circ\text{C}$

## 2.2 Correction du modèle de simulation

### 2.2.1 Hypothèses de travail

Les travaux décrits précédemment ont permis de montrer que le modèle de simulation qui a été développé avec le champ de forces PCFF (« Polymer Consistent Force Field ») n'est pas idéal, vu les disparités existantes entre le nombre de conformères rotationnels accessibles au système ainsi que les populations relatives de ceux-ci. Comme la simulation a été développée à partir du champ de forces PCFF, c'est probablement une source d'erreurs potentielles.

La principale hypothèse de travail à partir d'ici a été que les types d'atomes du champ de forces PCFF pour les « linkers » azotés et oxygénés n'étaient pas optimisés considérant les multiples délocalisations électroniques possibles à travers les systèmes aromatiques  $\pi$  conjugués de type triazine qui sont plutôt rares dans les polymères. Donc si les types d'atomes ne sont pas bons dans le champ de forces utilisé, il faudra les modifier pour ajouter les bons paramètres d'étirements des liens, d'oscillations d'angles de valence et de torsions autour des angles dièdres. Les paramètres ont été obtenus à partir de calculs quantiques, puisqu'il s'agit, en général, d'une méthode simple, efficace et rapide pour les obtenir.

### 2.2.2 Méthodes de calcul quantique des paramètres

Les deux méthodes utilisées, telles que mentionnées à la section 1.4, sont la DFT, avec la fonctionnelle M06-2X et l'ensemble de bases 6-31G(d,p), ainsi que la méthode Hartree-Fock et l'ensemble de bases 6-31G(d,p).

Le mot-clé *scan* a été employé dans le logiciel Gaussian 09 (21) pour effectuer l'analyse de la variation d'énergie en fonction des différentes coordonnées moléculaires. Pour les liens, les scans ont été faits entre les atomes d'intérêt (montrés un peu plus loin dans cette section) pour des valeurs de  $r$  entre 1,2 et 1,6Å. Les angles de valence ont été analysés pour une valeur de  $\theta$  entre 100 et 140°. Les torsions ont été étudiées pour une valeur d'angle dièdre  $\phi$  sur 360°.

Tous les autres types de paramètres (hors plans, croisés et non-liants) n'ont pas été recalculés

compte tenu de leur faible impact sur l'énergie du système. Il est donc assumé que les valeurs présentes dans le champ de forces PCFF pour ces paramètres sont correctes pour bien représenter l'énergie du système.

### **2.2.3 Résultats des calculs quantiques des nouveaux paramètres**

#### **Étirements des liens**

En regardant l'allure moléculaire des verres étudiés et en faisant usage de l'intuition du chimiste, les liens triazine-« linkers », par rapport aux liens « linkers »-groupe auxiliaire (les 3,5-diméthylphényles), ne devraient pas avoir les mêmes caractéristiques (même constante de force, même rayon d'équilibre  $r_0$ ). La triazine étant plus pauvre en électrons que les groupes auxiliaires, les doublets électroniques libres devraient, selon toute logique, être délocalisés dans la triazine, donnant ainsi un caractère de double liaison aux liens triazine-« linkers », ce qui devrait raccourcir sa longueur d'équilibre. Toutefois, dans le champ de forces PCFF, ces deux liaisons sont définies de la même manière, telle que montrée à la figure 23.

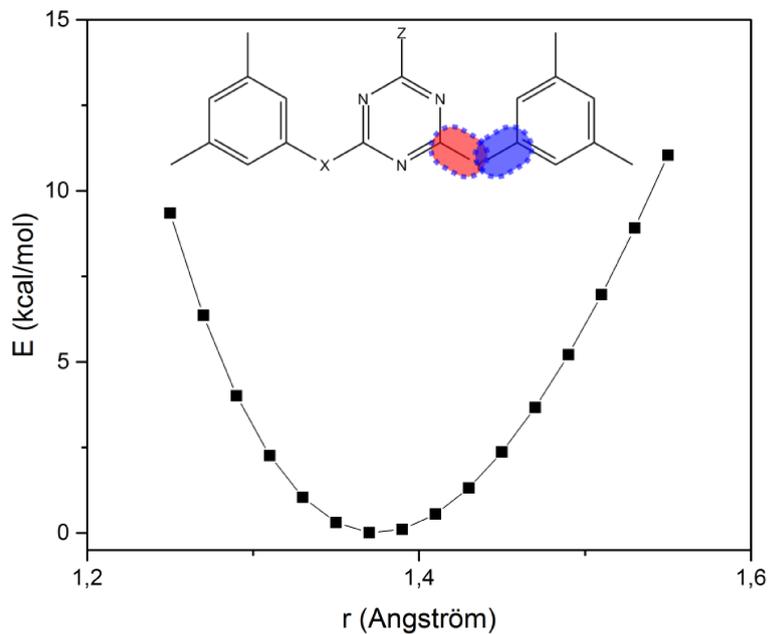


FIGURE 23 – Courbe d'énergie potentielle définie dans le champ de force PCFF pour les liens triazine-« linkers » et « linkers »-groupes auxiliaires

Les calculs quantiques d'oscillation des liens révèlent bien que les deux liaisons sont différentes, tel que montré aux figures 24 (lien triazine-« linkers N ») et 25 (lien « linkers N »-groupe auxiliaire), ce qui vient appuyer l'hypothèse de travail comme quoi le champ de forces n'est pas paramétrisé de manière optimale pour la simulation des verres moléculaires. Non seulement les courbes d'énergie sont différentes pour les deux types de liaisons, que le « linker » soit azoté ou oxygéné, les valeurs de longueur d'équilibre ( $r_0$ ) ne correspondent même pas à celle qui est définie dans le champ de forces.

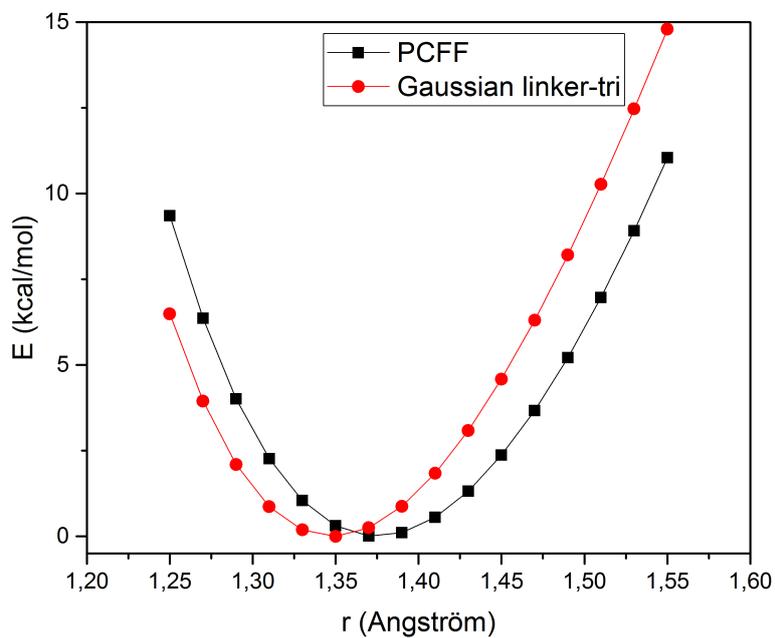


FIGURE 24 – Comparaison entre les oscillations définies par le champ de forces PCFF (en noir) et les oscillations calculées quantiquement pour les liens triazine—« linkers N »

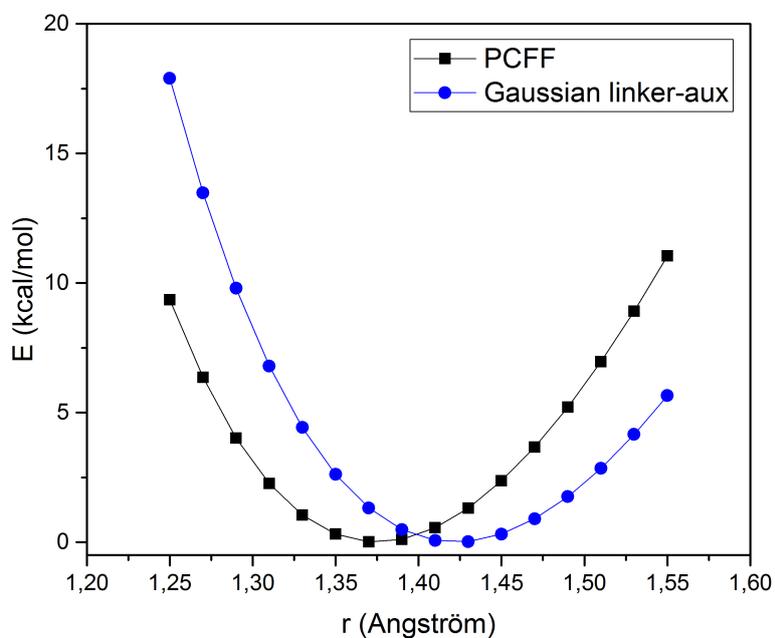


FIGURE 25 – Comparaison entre les oscillations définies par le champ de forces PCFF (en noir) et les oscillations calculées quantiquement pour les liens « linkers N »—groupes auxiliaires

TABLEAU 3 – Comparaison des constantes de force de liaisons entre la triazine et les « linkers » définies dans le champ de forces (PCFF) et des valeurs obtenues par calculs quantiques (CQ)

triazine- « linkers »	N PCFF/CQ	O PCFF/CQ
$k_{b2}$	478/548	548/538
$k_{b3}$	-849/-1161	-834/-1163
$k_{b4}$	1022/1212	544/1451

Les constantes de force des liaisons sont comparées dans le tableau 3. Ce qui est remarquable pour les liaisons, c'est que malgré le fait que les longueurs d'équilibre montrées précédemment soient différentes entre ce qui est défini dans le champ de forces et ce qui est obtenu par calculs quantiques, les valeurs des constantes de force sont relativement similaires. Il y a une petite différence pour les « linkers » azotés de  $70 \text{kcal/mol} \cdot \text{\AA}^2$  pour  $k_{b2}$ , mais les valeurs demeurent sensiblement dans le même ordre de grandeur. Pour les constantes  $k_{b3}$ , les valeurs sont à environ  $200 \text{kcal/mol} \cdot \text{\AA}^3$  de différence, ce qui n'est pas tant. Pour les constantes  $k_{b4}$ , les « linkers » azotés sont déjà bien représentés par le champ de forces PCFF, mais pas les « linkers » oxygénés, où il y a une différence notable d'environ  $900 \text{kcal/mol} \cdot \text{\AA}^4$  entre la valeur du champ de forces et celle obtenues par calculs quantiques.

Ceci implique que malgré les différences de longueurs d'équilibre des liaisons triazine-« linkers », les variations d'énergie associées à son oscillation sont relativement bien représentées dans le champ de forces PCFF tel qu'il est déjà défini. Toutefois, puisque l'objectif est de corriger et d'améliorer le modèle de simulation, les nouvelles valeurs obtenues par calculs quantiques devraient être implémentées dans le champ de forces afin de minimiser les différences entre les calculs quantiques et les définitions du champ de forces et ainsi être potentiellement plus représentatif de la réalité.

## Oscillations des angles

En partant du fait que les oscillations des liens ne sont pas bien représentées telles que validées précédemment, les variations d'énergie potentielle associées à l'oscillation des angles de valence associés aux « linkers » (angle montré à la figure 26) allaient certainement être affectées puisque les atomes ne se trouvaient pas aux bonnes positions les uns relativement aux autres. C'est en effet ce qui a été observé.

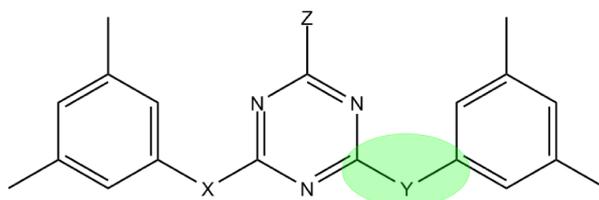


FIGURE 26 – Angle d'intérêt

Les valeurs d'angle de valence d'équilibre, autant pour les « linkers » azotés que pour ceux oxygénés, sont complètement différents de ce qui est défini dans le champ de forces PCFF. Comme le montre la figure 27, l'angle d'équilibre avec les « linkers » azotés devrait être autour de  $119^\circ$  selon les résultats obtenus avec Gaussian 09 plutôt que de  $130^\circ$  comme il est défini dans le champ de forces. Pour les différents composés ayant des « linkers » oxygénés, la valeur d'équilibre de l'angle devrait être d'environ  $121^\circ$  plutôt que de  $107^\circ$  tel qu'indiqué dans le champ de forces.

De tels changements d'angle de valence ont un impact sur la géométrie moléculaire qui devrait se refléter grandement dans les contributions énergétiques non liantes puisque les distances entre les atomes non-liés vont être modifiées par ces changements.

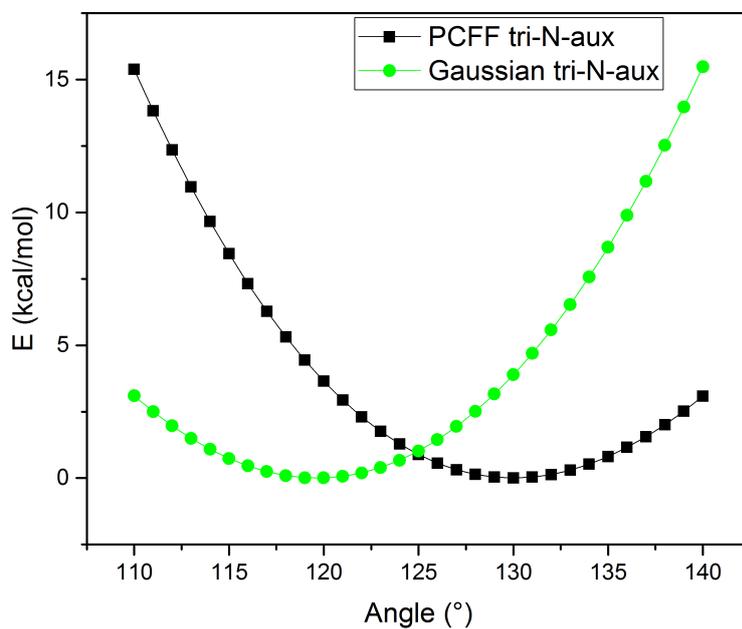


FIGURE 27 – Comparaison entre les oscillations définies par le champ de forces PCFF (en noir) et les oscillations calculées quantiquement pour les angles triazine-« linker N »-groupe auxiliaire

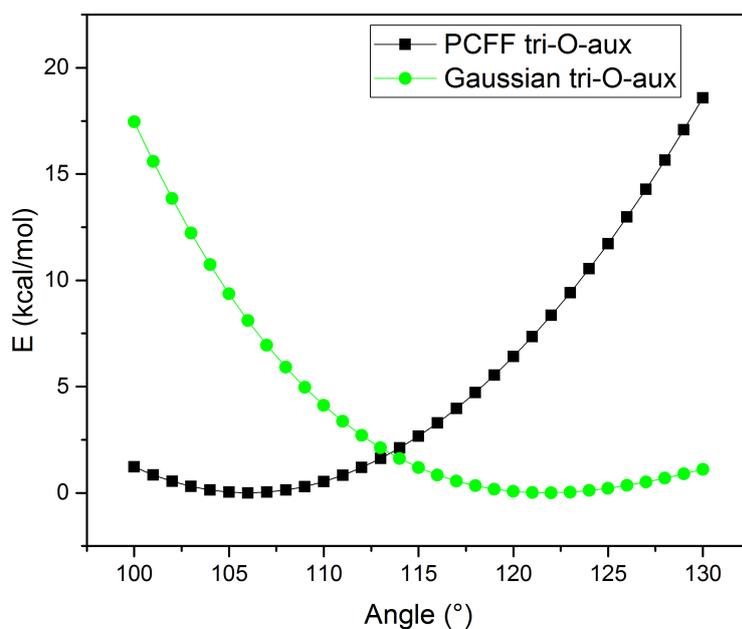


FIGURE 28 – Comparaison entre les oscillations définies par le champ de forces PCFF (en noir) et les oscillations calculées quantiquement pour les angles triazine-« linker O »-groupe auxiliaire

TABLEAU 4 – Comparaison des valeurs de constantes de force pour l’oscillation des angles de valence triazine–« linker »–groupe auxiliaire

tri-Y- aux	N PCFF/CQ	O PCFF/CQ
$k_{\theta_2}$	111/114	110/72
$k_{\theta_3}$	-52/29	-9/-131
$k_{\theta_4}$	-28/-16	0/0

Les constantes de force associées à l’oscillation des angles d’intérêts (triazine–« linker »–groupe auxiliaire) sont montrées dans le tableau 4 dans le but de comparer les différences entre celles définies dans le champ de forces PCFF et celles obtenues par calculs quantiques.

Pour les angles, les « linkers » azotés montrent une différence entre le champ de forces et les calculs quantiques au niveau de la constante de force  $k_{\theta_3}$  avec une différence d’environ 80kcal/mol·<sup>o</sup>3. Pour les « linkers » oxygénés, la différence est d’environ 120kcal/mol·<sup>o</sup>3 pour cette même constante, mais ils ont aussi une différence plus importante, en termes d’effet sur l’énergie, au niveau de la constante  $k_{\theta_2}$  avec une différence entre le champ de forces PCFF et les calculs quantiques d’environ 40kcal/mol·<sup>o</sup>2.

Tout comme pour les oscillations des longueurs de liaison, les calculs quantiques des oscillations d’angle de valence ont montré que malgré une différence importante des angles de valence d’équilibre ( $\theta_0$ ), les variations d’énergie potentielle du système sont assez bien représentées par le champ de forces PCFF. Toutefois, toujours dans l’optique de corriger le modèle et de tendre davantage vers la réalité, les nouvelles valeurs obtenues par calculs quantiques devraient être implémentées dans le champ de forces.

### Barrières rotationnelles et torsions

Les valeurs d’amplitude énergétique des torsions par rapport à un angle dièdre ont été plus difficiles à obtenir que les valeurs des constantes de forces des oscillations des liaisons et des

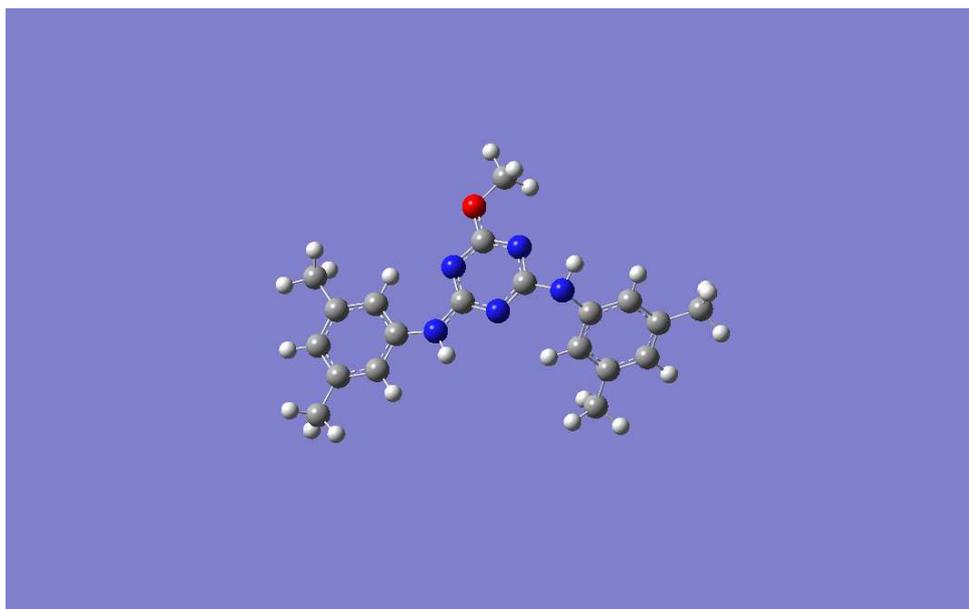


FIGURE 29 – Structure cible pré optimisation structurale

angles de valence.

L'allure des courbes d'énergie potentielle obtenues par calculs quantiques sont très dépendantes de la structure optimisées de départ et il se trouve que l'optimisation structurale des molécules formant les verres moléculaires est plutôt difficile à réaliser. Il est en effet facile de rester pris dans un minimum énergétique local dû au fait que les barrières rotationnelles sont importantes et ne permettent pas d'orienter de manière adéquate les groupes auxiliaires de la structure. Ce faisant, dépendamment de la géométrie initiale utilisée, la structure optimisée n'était pas la même et les courbes d'énergie potentielle non plus. Ce problème a été fixé en partant toujours d'une structure similaire pour les optimisations. Cette structure est montrée à la figure 29.

Une autre problématique associée aux torsions, mais cette fois-ci par rapport à l'interprétation, a été rencontrée. Il faut savoir d'abord que les valeurs d'amplitude énergétique incluses dans le champ de forces PCFF ne tiennent pas compte des interactions de type 1-4, montrées à la figure 30. Les interactions 1-4 sont des interactions dites non liantes, donc leur contribution est incluse dans l'énergie potentielle d'interactions non liantes. Toutefois, dans les calculs quantiques, il n'est pas possible de s'affranchir de ces interactions et l'allure de la courbe d'énergie potentielle est grandement affectée par le phénomène. Un exemple relativement simple pour comprendre

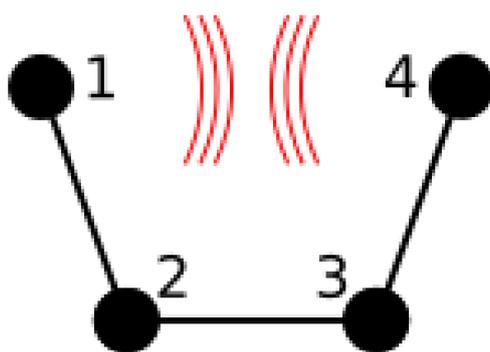


FIGURE 30 – Schématisation des interactions 1–4

cette réalité est de ne considérer que quatre atomes de carbone (butane). Dans le champ de forces PCFF, lorsque les deux atomes de carbone aux extrémités sont en position éclipsée l'un par rapport à l'autre ( $0^\circ$ ), l'énergie potentielle n'est pas différente des deux autres positions éclipsées possibles ( $120^\circ$  et  $240^\circ$ ). Dans un calcul quantique effectué avec le logiciel Gaussian 09, quand les positions éclipsées sont par rapport aux hydrogènes ( $120^\circ$  et  $240^\circ$ ), il y a des maxima locaux, mais quand les deux carbones sont éclipsés entre eux ( $0^\circ$ ), le maximum global d'énergie potentielle est atteint. Une représentation plus visuelle est montrée à la figure 31 (PCFF en ligne noire continue et Gaussian 09 en ligne rouge pointillée). La solution pour remédier à ce problème est que lorsqu'une dynamique moléculaire est lancée, il faut indiquer au logiciel (LAMMPS) dans le fichier d'entrée de ne pas considérer les interactions non liées entre les atomes 1 et 4 des dièdres modifiés de telle sorte que les amplitudes obtenues par calculs quantiques puissent être utilisées et que les interactions non liées entre les atomes 1 et 4 ne soient considérées qu'une seule fois.

Les valeurs des amplitudes énergétiques obtenues par calculs quantiques sont présentées dans le tableau 5. Tel que précédemment mentionné, les comparaisons entre ces nouvelles valeurs calculées et les valeurs inscrites dans le champ de forces PCFF sont plutôt inappropriées puisque ce ne sont pas les mêmes interactions qui sont considérées. En ce sens, les valeurs déjà présentes dans le champ de forces ne sont pas montrées ni comparées aux nouvelles. Pour les mêmes raisons, il est difficile d'évaluer la validité des valeurs obtenues. Seule leur implémentation dans le champ de forces et des tests avec de nouvelles dynamiques moléculaires permettra de conclure sur leur validité.

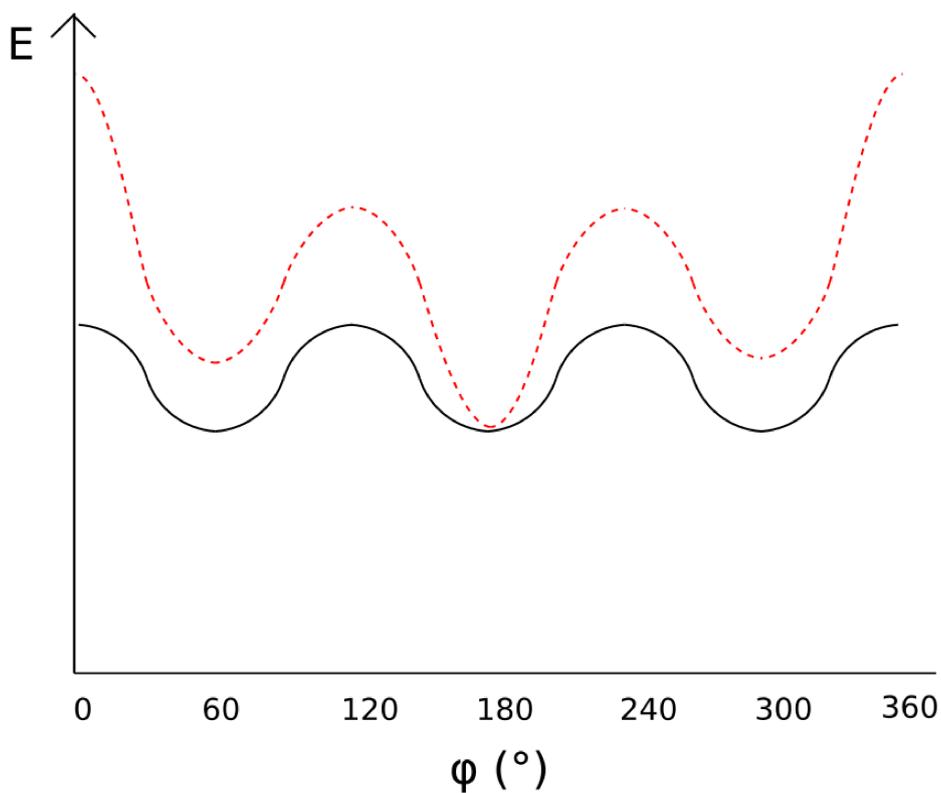


FIGURE 31 – Exemple des différences d'énergie potentielle pour la rotation de l'angle dièdre C-C-C-C du butane entre PCFF (ligne noire continue) et Gaussian 09 (ligne rouge pointillée)

TABLEAU 5 – Valeurs des amplitudes pour les torsions obtenues par calculs quantiques

torsions	linkers N	linkers O
$V_{\phi_1}$	-3,3462	0,8234
$V_{\phi_2}$	66,5285	26,1273
$V_{\phi_3}$	-0,6245	1,0442

# Chapitre 3

## Perspectives et conclusions

### 3.1 Perspectives

Bien que les travaux présentés dans ce mémoire offrent une avenue prometteuse pour mieux comprendre la formation de la phase vitreuse au sein des verres moléculaires, ils ne sont pas encore suffisants pour affirmer comprendre ce phénomène. Plusieurs analyses supplémentaires seront nécessaires pour y parvenir.

#### 3.1.1 Analyses expérimentales

Poursuivre avec des analyses en RMN en solution, principalement au niveau des mesures des temps de relaxation ( $T_1$  et  $T_2$ ), corrigerait les approximations utilisées dans les travaux présentés. En particulier, la technique développée par Car-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) pour la mesure des  $T_2$  permettrait d'être beaucoup plus quantitatif. Les valeurs d'énergie d'activation des rotations d'angles dièdres, en milieu solvaté, seraient obtenues précisément ainsi que les erreurs sur les mesures.

Les analyses par RMN du solide des différents verres moléculaires, effectuées à différentes températures, donneraient accès aux températures auxquelles les différents processus dynamiques sont activés et permis au sein des matériaux. Évidemment, ce sont les mouvements associés aux rotations des angles dièdres discutés précédemment qui sont d'intérêts, mais il se peut que les autres mouvements aient un effet sur la  $T_g$ . Ces différentes températures pourront ensuite être

comparées avec les différentes  $T_g$  des verres moléculaires afin de valider la présence ou non d'une corrélation entre ces valeurs.

La présence d'une telle corrélation caractériserait l'importance de l'effet des barrières rotationnelles sur la formation d'une phase vitreuse. L'absence d'une corrélation montrerait quant à elle que les barrières rotationnelles, qu'elles soient faibles ou fortes, n'ont aucun impact significatif sur la  $T_g$  des verres moléculaires. Ceci invaliderait l'une des hypothèses initiales de travail qui stipule que la formation d'une phase vitreuse est due à des barrières rotationnelles trop élevées ne permettant pas aux molécules du matériau de sonder l'espace configurationnel.

La difficulté avec la RMN du solide réside dans le choix de la méthode utilisée pour sonder la dynamique du système. Il existe plusieurs techniques pour différentes échelles de temps de mouvement. Il faudra donc trouver la bonne avant de pouvoir bien caractériser les verres moléculaires. Une technique publiée récemment, en 2013, a été mise au point pour sonder la dynamique d'un système sur des échelles de temps de l'ordre de la milliseconde. (22) La méthode décrite dans cet article utilise une séquence de pulses particulière, R-CODEX, ainsi que les corrélations 2D pour résoudre la dynamique d'échange d'un système cristallin. Il est possible que la méthode s'adapte à un système amorphe comme les verres moléculaires.

Quelques mesures préliminaires, mises en annexe de ce mémoire (l'annexe 2), ont été faites en comparant un spectre RMN solide classique (CP-MAS), qui montre les noyaux immobiles, avec la méthode RINEPT, qui permet de visualiser les noyaux qui bougent dans l'échantillon. Il serait intéressant de poursuivre ces mesures, car elles semblent montrer quelles parties des molécules s'activent avec la température. Une telle technique reviendrait donc à peu près au même que la méthode utilisée en solution, soit il faudrait mesurer les spectres à plusieurs températures pour en extraire les constantes d'échange.

### **3.1.2 Analyses par simulation**

La deuxième partie des résultats présentés dans ce mémoire visait à corriger le modèle de simulation par dynamique moléculaire qui avait été précédemment employé au tout début du projet de recherche sur les verres moléculaires. Faute de temps, les nouvelles valeurs pour les

constantes de forces d'oscillation des longueurs de liaisons et des angles de valence, ainsi que les torsions n'ont pas encore été implantées dans le fichier du champ de forces PCFF pour l'adapter à la réalité des verres moléculaires.

Une fois les valeurs implantées dans le fichier, relancer les dynamiques moléculaires sur les verres étudiés est une nécessité afin de pouvoir comparer les nouveaux résultats de simulation avec les résultats obtenus en RMN en solution présentés dans ce mémoire. De plus, les dynamiques moléculaires pourront être comparées avec la RMN du solide, ce qui permettra de mieux valider le nouveau modèle de simulation.

Si le modèle vient qu'à démontrer son efficacité au niveau de la prédiction des conformères rotationnels, différentes simulations permettant l'extraction de propriétés physiques et mécaniques pourraient être effectuées pour valider la robustesse du modèle.

Quand le modèle sera suffisamment bien développé et validé pour rendre compte des comportements des verres moléculaires, la simulation permettra de sonder le comportement d'une large quantité de verres moléculaires différents et d'évaluer leurs propriétés afin de guider la synthèse pour le développement de matériaux plus performants.

## **3.2 Conclusions**

Le but global du projet était de développer des connaissances quant à l'explication de la formation émergente d'une phase vitreuse au sein de matériaux formés de petites molécules organiques non-polymériques, les verres moléculaires. Deux hypothèses globales avaient été formulées pour expliquer la formation de cette phase vitreuse :

1. la présence de plusieurs conformères rotationnels d'énergie similaire ne permettrait pas au matériau d'en choisir une favorable lors de l'abaissement de la température, faisant en sorte que les molécules ne pourraient former de structures ordonnées spatialement ;
2. la présence de barrières rotationnelles de suffisamment grande énergie ne permettrait pas au matériau de sonder l'espace configurationnel lors de l'abaissement de la température, figeant ainsi l'orientation des molécules dans différents états structuraux.

Pour parvenir à les vérifier, deux techniques ont été utilisées : la simulation et la RMN dynamique.

La simulation de certains verres moléculaires avait déjà été effectuées avant le début des travaux présentés dans ce mémoire, en étant basée sur la dynamique moléculaire avec le champ de forces PCFF. Le choix du champ de forces PCFF avait paru un choix logique pour permettre de simuler la  $T_g$  des verres puisqu'il avait permis de le faire pour des polymères. Les conclusions de l'utilisation de ce modèle étaient que les verres moléculaires présentaient en effet trois conformères rotationnels, tel que prévu.

La RMN dynamique, principale technique présentée dans ce mémoire, a permis de montrer l'existence de différents conformères rotationnels accessibles par les molécules, ce qui n'avait jusqu'ici pas été démontré expérimentalement. Toutefois, le nombre de conformères accessibles varie entre deux et quatre pour les verres étudiés, ce qui a montré que les simulations qui avaient été réalisées par dynamique moléculaire avec le champ de forces PCFF n'étaient pas idéales pour représenter les verres moléculaires. La RMN dynamique a aussi permis de quantifier les énergies d'activation des rotations d'angles dièdres d'intérêt et de montrer qu'une valeur énergétique de 20kcal/mol en milieu solvatoé dans du  $CDCl_3$  suffit pour former, dans le matériau, une phase vitreuse. Cette technique a aussi permis de réaliser que les populations des différents conformères ne sont pas toutes égales, mais relativement similaires, ce qui vient démontrer que la présence de plusieurs conformères tend à favoriser la formation d'une phase vitreuse. Ceci valide bien la première hypothèse rapportée dans la conclusion concernant la présence de plusieurs conformères accessibles pouvant expliquer la formation d'une phase vitreuse dans le matériau.

Basé sur les résultats de RMN dynamique, le champ de forces PCFF a été remis en question. Les différents paramètres du champ de forces ont été comparés avec de nouvelles valeurs, obtenues à partir de calculs quantiques pour montrer que la plupart des interactions liantes impliquées à travers les liens entre la triazine, les « linkers » et les groupes auxiliaires n'étaient pas bien définies pour simuler convenablement les verres moléculaires. La plupart des constantes de forces, bien que définies grossièrement dans le champ de forces, ne sont pas toujours exactes et la somme de toutes ces différences peut très bien être une des raisons pour expliquer les divergences entre les simulations et les résultats de RMN dynamiques. Une autre explication vient de la grande disparité entre les valeurs d'équilibre des oscillations des liaisons et des angles de valence ( $r_0, \theta_0$ ).

À partir de ces observations, il apparaît indubitable que le champ de forces PCFF n'est pas optimal pour simuler les verres moléculaires et il devra être adapté en implantant les nouvelles valeurs obtenues par calculs quantiques.

Bien que les travaux présentés dans ce mémoire permettent d'accroître la compréhension de la formation d'une phase vitreuse au sein des verres moléculaires, il reste encore beaucoup à faire pour véritablement appréhender et prédire leur comportement. Entre autres, poursuivre avec la RMN du solide permettrait de corrélérer les températures d'activation des mouvements dans les verres avec leur  $T_g$  et offrir davantage d'informations concernant la dynamique pendant le refroidissement des verres moléculaires à l'approche de la  $T_g$ . L'implantation des nouvelles valeurs des différentes constantes de forces et d'amplitudes dans le champ de forces PCFF et la relance des dynamiques moléculaires avec ces nouvelles valeurs reste une étape clé dans l'amélioration du modèle de simulation des verres moléculaires.

# Bibliographie

- [1] P Chaudhari and D Turnbull. Structure and properties of metallic glasses. *Science*, 199(4324), 1978.
- [2] Susan Hudson and Hans C. Andersen. The glass transition of atomic glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 6(69) :2323, 1978.
- [3] Herve Cailleau, Jean-Louis Baudour, Jean Meinel, Ary Dworkin, Fernande Moussa, and Claude M. E. Zeyen. Double-well potentials and structural phase transitions in polyphenyls. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 69 :7–18, 1980.
- [4] W. Müller-Warmuth and W. Otte. Nuclear magnetic relaxation and low temperature molecular mobility in organic glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 72(3) :1749, 1980.
- [5] Guillaume De Grandpré. La dynamique locale : une porte d'entrée sur les mécanismes de formation de la phase vitreuse dans des molécules organiques. 2016.
- [6] S. Heun and P. M. Borsenberger. A comparative study of hole transport in vapor-deposited molecular glasses of N,N',N'',N'''-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine and N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine. *Chemical Physics*, 200(1-2) :245–255, 1995.
- [7] P M Borsenberger, E H Magin, and J Shi. Charge transport in vapor deposited molecular glasses. *Physica B*, 217 :212–220, 1996.
- [8] L.-B. Lin, S. a. Jenekhe, and P. M. Borsenberger. Field and temperature dependencies of free carrier photogeneration efficiencies of molecular glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 105(19) :8490, 1996.

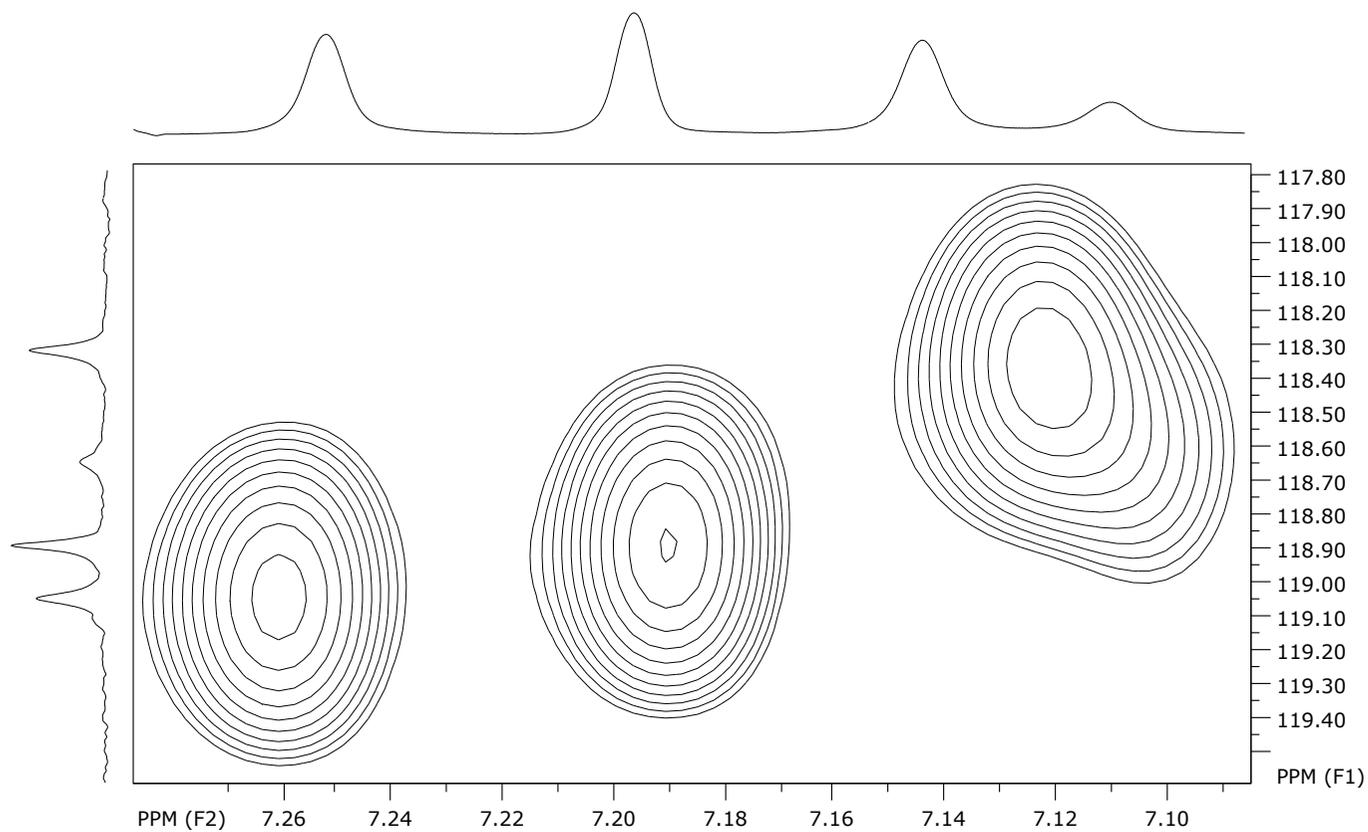
- [9] M. I. Fernández, J. M. Oliva, X. L. Armesto, M. Canle L., and J. A. Santaballa. Extended planarity and  $\pi$  delocalization in triazine-based derivatives. *Chemical Physics Letters*, 426(4-6) :290–295, 2006.
- [10] Francis P Gasparro and Nancy H Kolodny. NMR determination of the rotational barrier in N,N-dimethylacetamide. A physical chemistry experiment. *Journal of Chemical Education*, 54(4) :258–261, 1977.
- [11] I. N. Levine. *Physical Chemistry*. McGraw-Hill, 2008.
- [12] Stefano Grilli, Lodovico Lunazzi, Andrea Mazzanti, and Marco Pinamonti. Conformational studies by dynamic NMR. 90 : Structure and stereodynamics of the rotamers of di- and tri- $\alpha$ -naphthylphenyl derivatives. *Journal of Organic Chemistry*, 67(16) :5733–5738, 2002.
- [13] John D. Roberts, Bruce L. Hawkins, Wolfgang Bremser, and S. Borcic. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Barriers to internal rotation in some halogenated methylbutanes. *Journal of the American Chemical Society*, 93(18) :4472–4479, 1971.
- [14] Martin Feigel. Dynamic NMR Spectroscopy. Von J. Sandström. Academic Press, London 1982. X, 226 S., geb. \$ 39.50. *Angewandte Chemie*, 96(5) :380–380, may 1984.
- [15] F. Bloch. Nuclear induction. *Physical Review*, 70(7-8) :460–474, 1946.
- [16] Harold M Bell. NMR Spectral Analysis. *J. Chem. Educ.*, 53(10) :665, 1976.
- [17] C. H. Bushweller, J. W. O’Neil, and H. S. Bilofsky. Activation parameters for tert-butyl rotation in tert-butyl dimethylamine. Total NMR line shape analysis. *Tetrahedron*, 27(23) :5761–5766, 1971.
- [18] P. Atkins and R. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics, fifth edition*. Oxford University Press, 2011.
- [19] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry , thermochemical kinetics , noncovalent interactions , excited states , and transition elements : two new functionals ... of four M06-class functionals and 12 other functionals. (September 2016), 2008.
- [20] Freeman Dyson. A meeting with Enrico Fermi How one intuitive physicist rescued a team from fruitless research . *Nature*, 427(January) :8540, 2004.

- [21] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision E.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [22] Wenbo Li and Ann E. McDermott. Detection of Slow Dynamics by Solid-State NMR : Application to L-Phenylalanine Hydrochloride. *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, 42A(1) :14–22, 2013.

# **Annexes**

## **Annexe 1 : Spectres RMN des composés étudiés**

SpinWorks 3: HSQC  
-50C

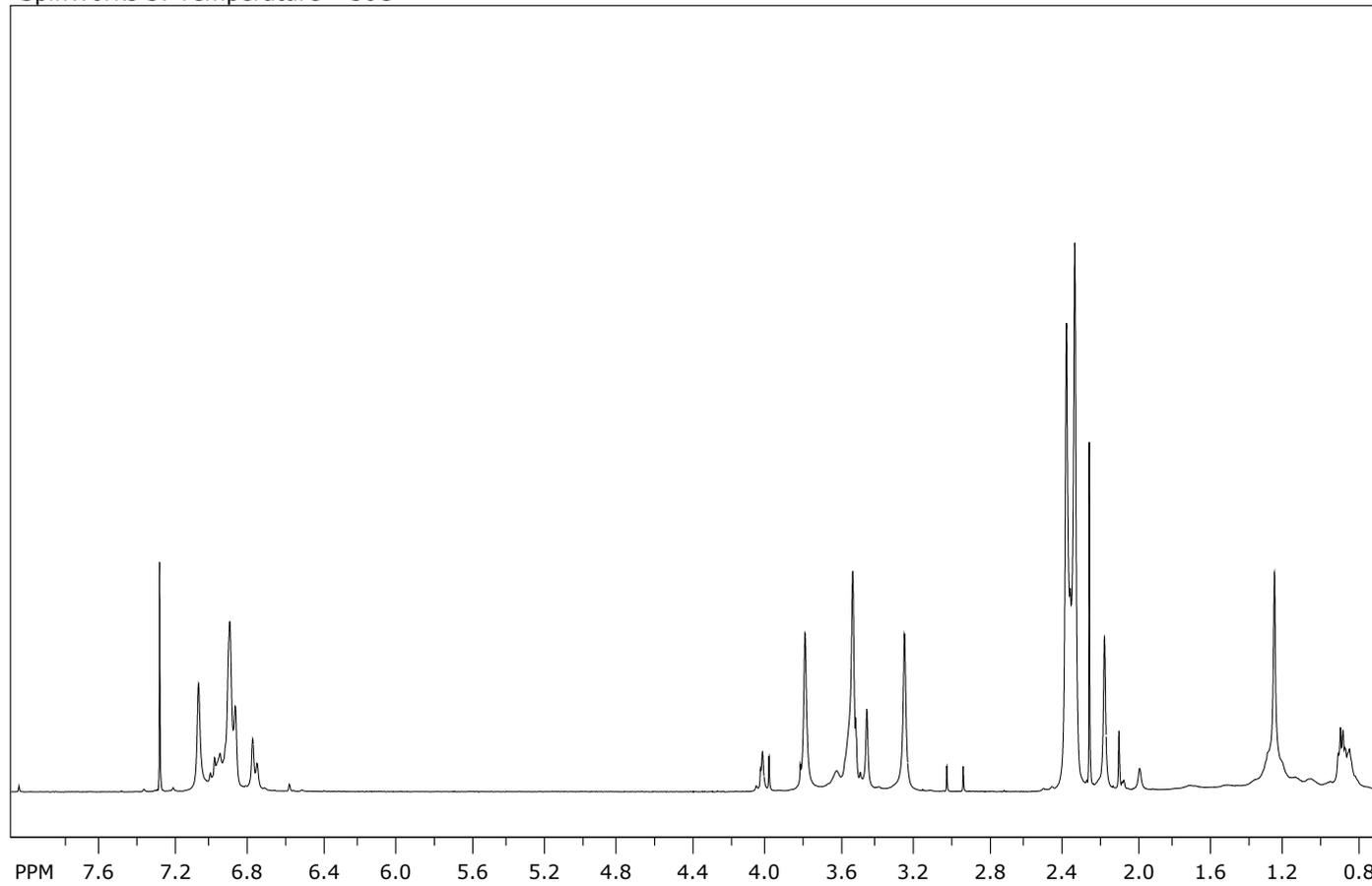


file: ...QC\HSQC\_-50C\11\_OMeNHH\_H\_HSQC\ser  
expt: <hsqcetgppsp.3>  
transmitter freq: 500.132901 MHz  
time domain size: 1200 by 512 points  
width (F2): 6009.62 Hz = 12.0160 ppm = 5.0080 Hz/pt  
number of scans: 2

F2: freq. of 0 ppm: 500.1300000 MHz  
processed size: 2048 complex points  
window function: Sine Squared  
shift: 90.0 degrees  
Hz/cm: 5.059 ppm/cm: 0.01011

F1: freq. of 0 ppm: 125.7577890 MHz  
processed size: 2048 complex points  
window function: Sine Squared  
shift: 90.0 degrees  
Hz/cm: 20.879 ppm/cm: 0.16601

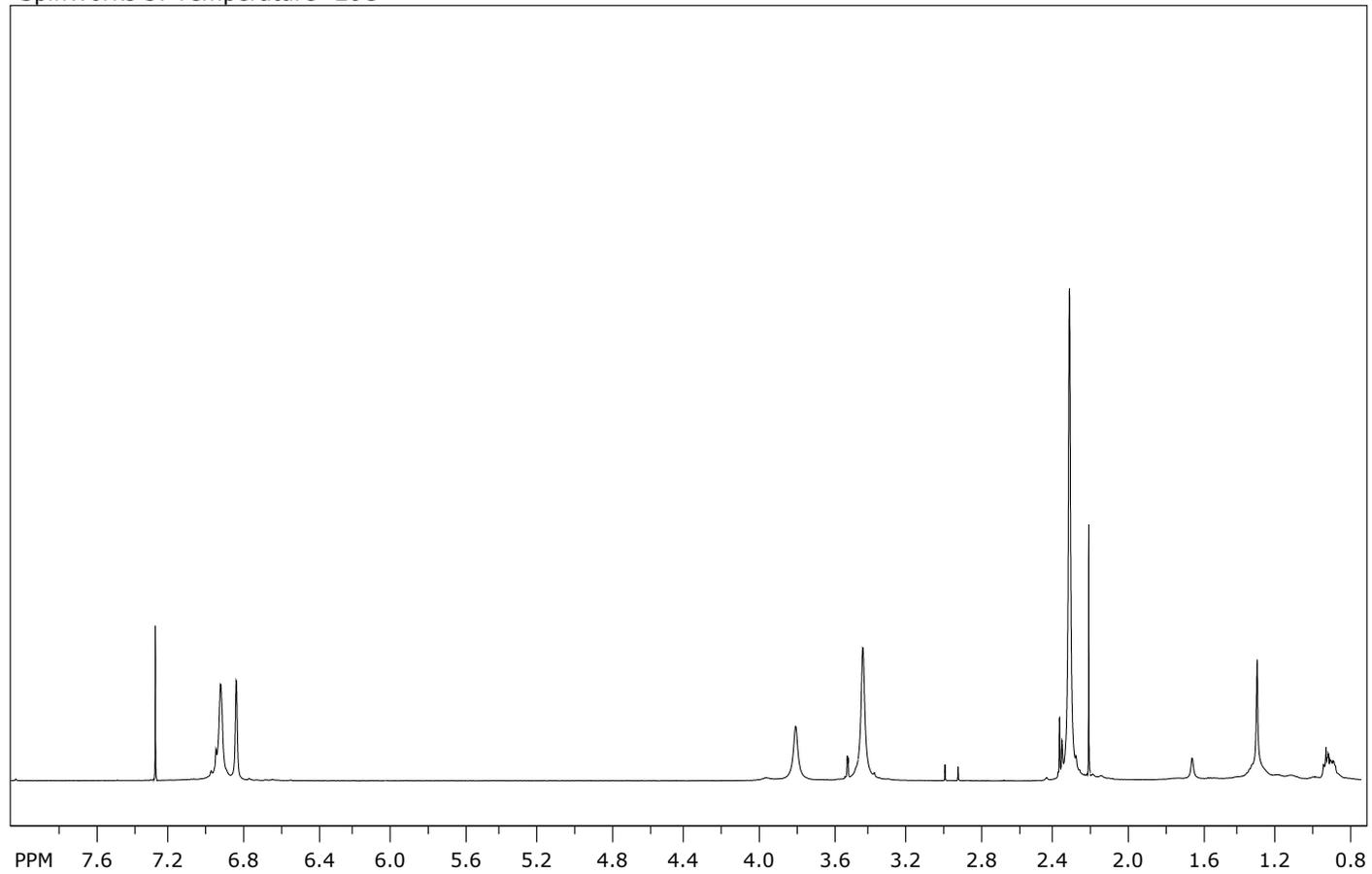
SpinWorks 3: Temperature=-50C



file: ...Me\_20160407\CP\_AL-2\_20160407\8\fid expt: <zg30>  
transmitter freq.: 500.132351 MHz  
time domain size: 65536 points  
width: 5000.00 Hz = 9.9974 ppm = 0.076294 Hz/pt  
number of scans: 8

freq. of 0 ppm: 500.130000 MHz  
processed size: 131072 complex points  
LB: 0.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 148.835 ppm/cm: 0.29759

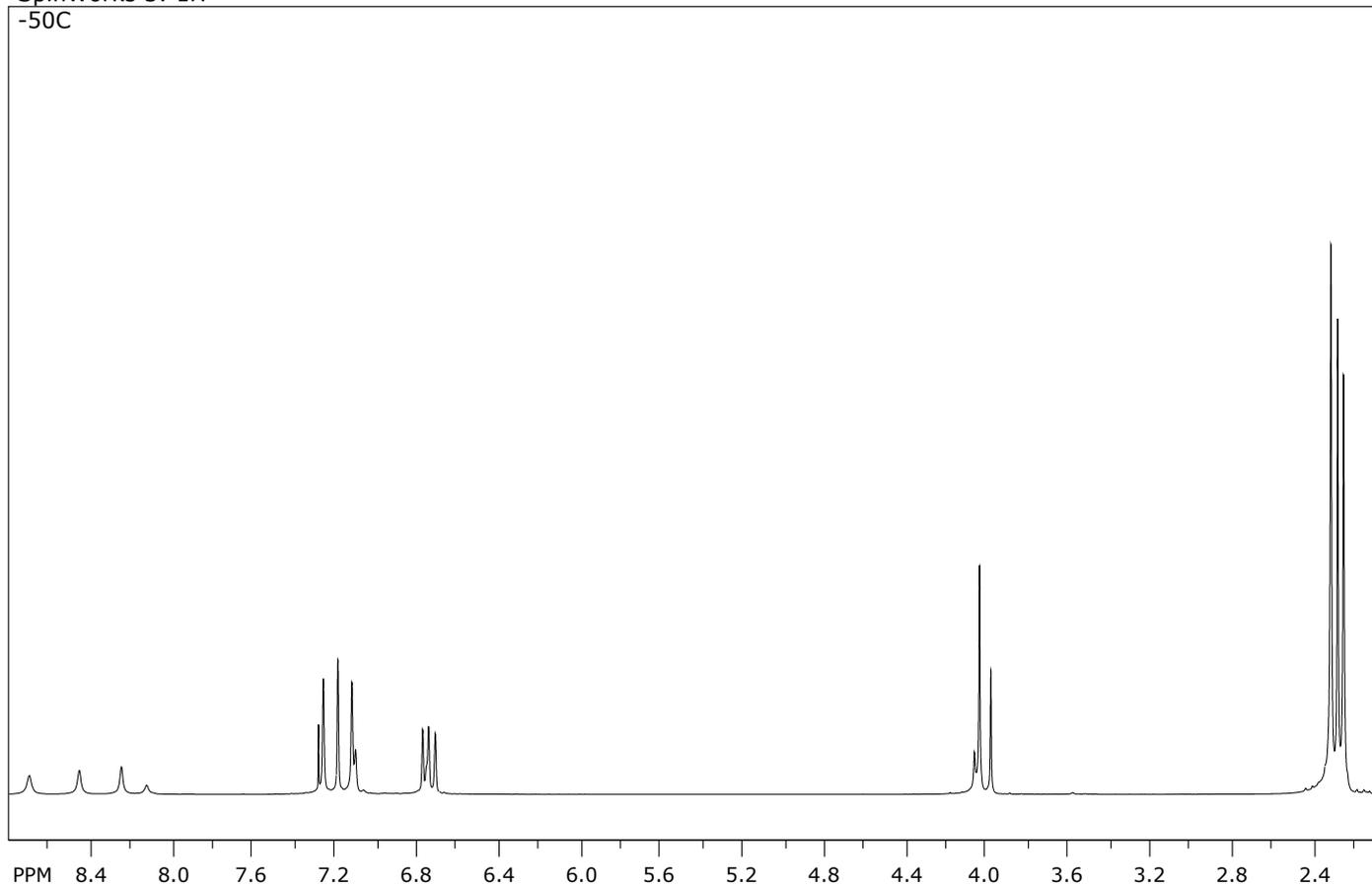
SpinWorks 3: Temperature=20C



file: ...Me\_20160407\CP\_AL-2\_20160407\1\fid expt: <zg30>  
transmitter freq.: 500.132351 MHz  
time domain size: 65536 points  
width: 5000.00 Hz = 9.9974 ppm = 0.076294 Hz/pt  
number of scans: 8

freq. of 0 ppm: 500.130000 MHz  
processed size: 131072 complex points  
LB: 0.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 147.281 ppm/cm: 0.29448

SpinWorks 3: 1H  
-50C

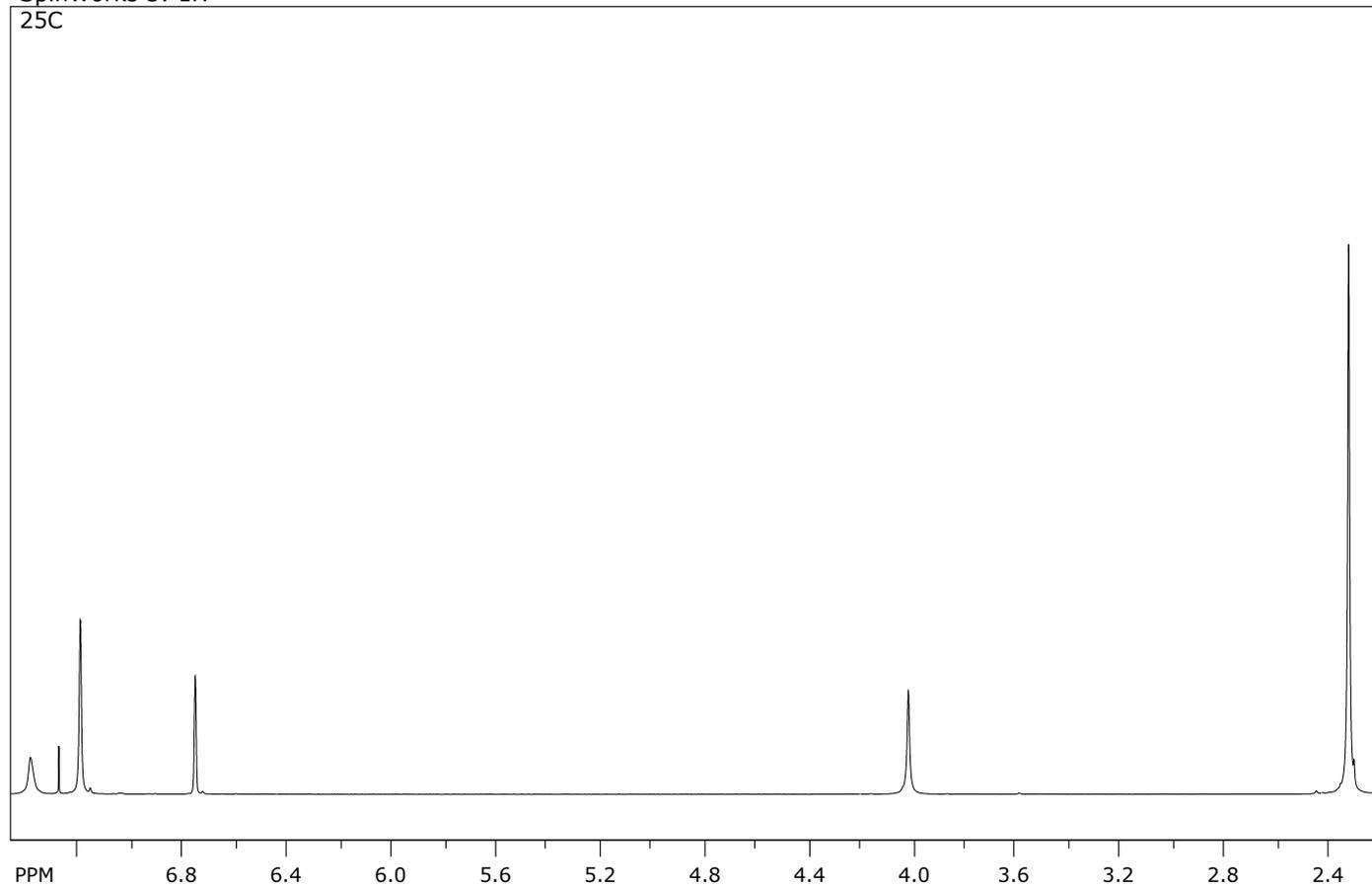


file: ...variable et HSQC\9\_OMeNHNH\_-50C\fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 500.132901 MHz  
time domain size: 65536 points  
width: 6009.62 Hz = 12.0160 ppm = 0.091699 Hz/pt  
number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 500.130000 MHz  
processed size: 131072 complex points  
LB: 0.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 135.266 ppm/cm: 0.27046

SpinWorks 3: 1H

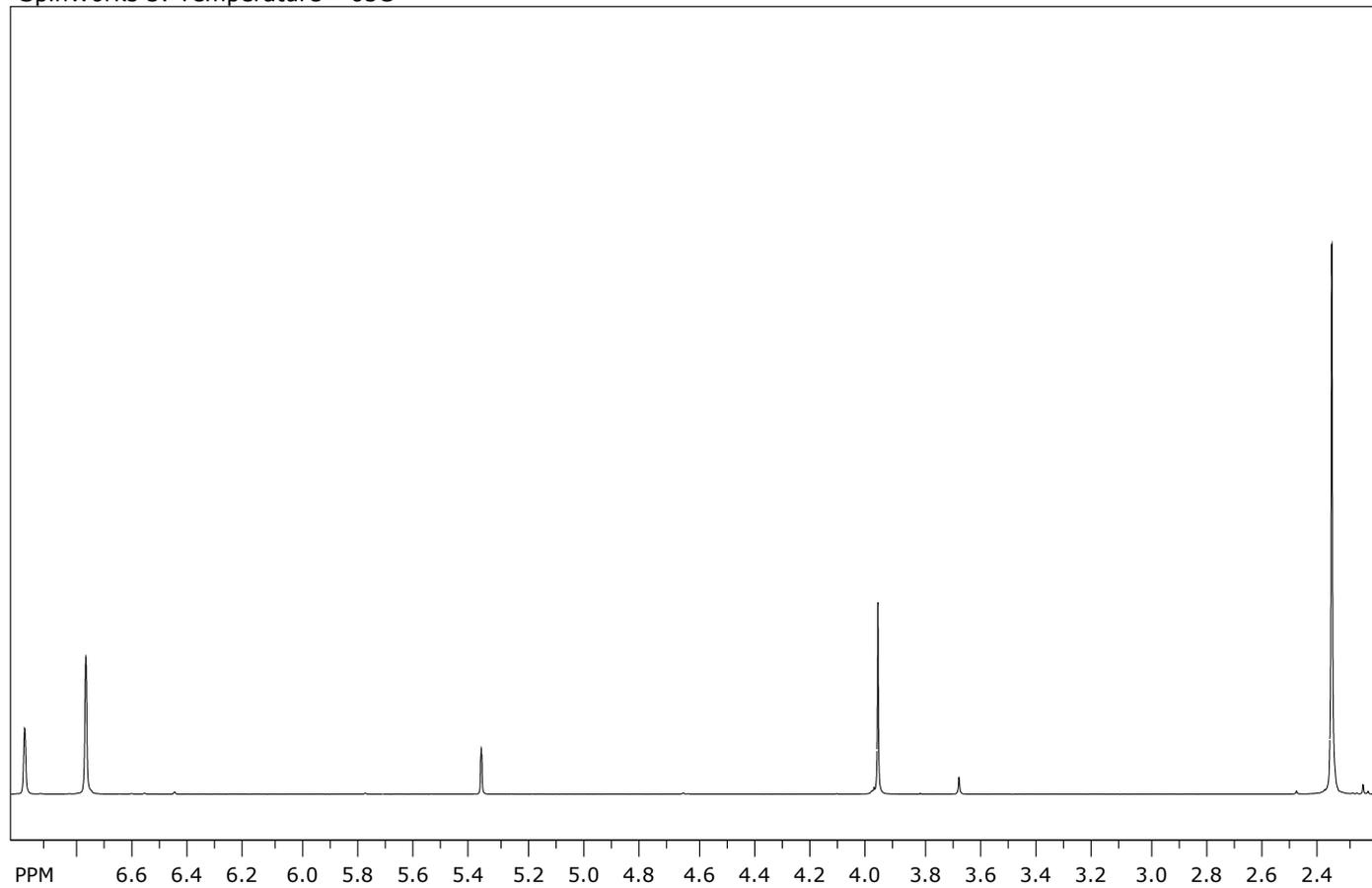
25C



file: ...variable et HSQC\1\_OMeNHH\_25C\fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 500.132901 MHz  
time domain size: 65536 points  
width: 6009.62 Hz = 12.0160 ppm = 0.091699 Hz/pt  
number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 500.130000 MHz  
processed size: 131072 complex points  
LB: 0.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 105.919 ppm/cm: 0.21178

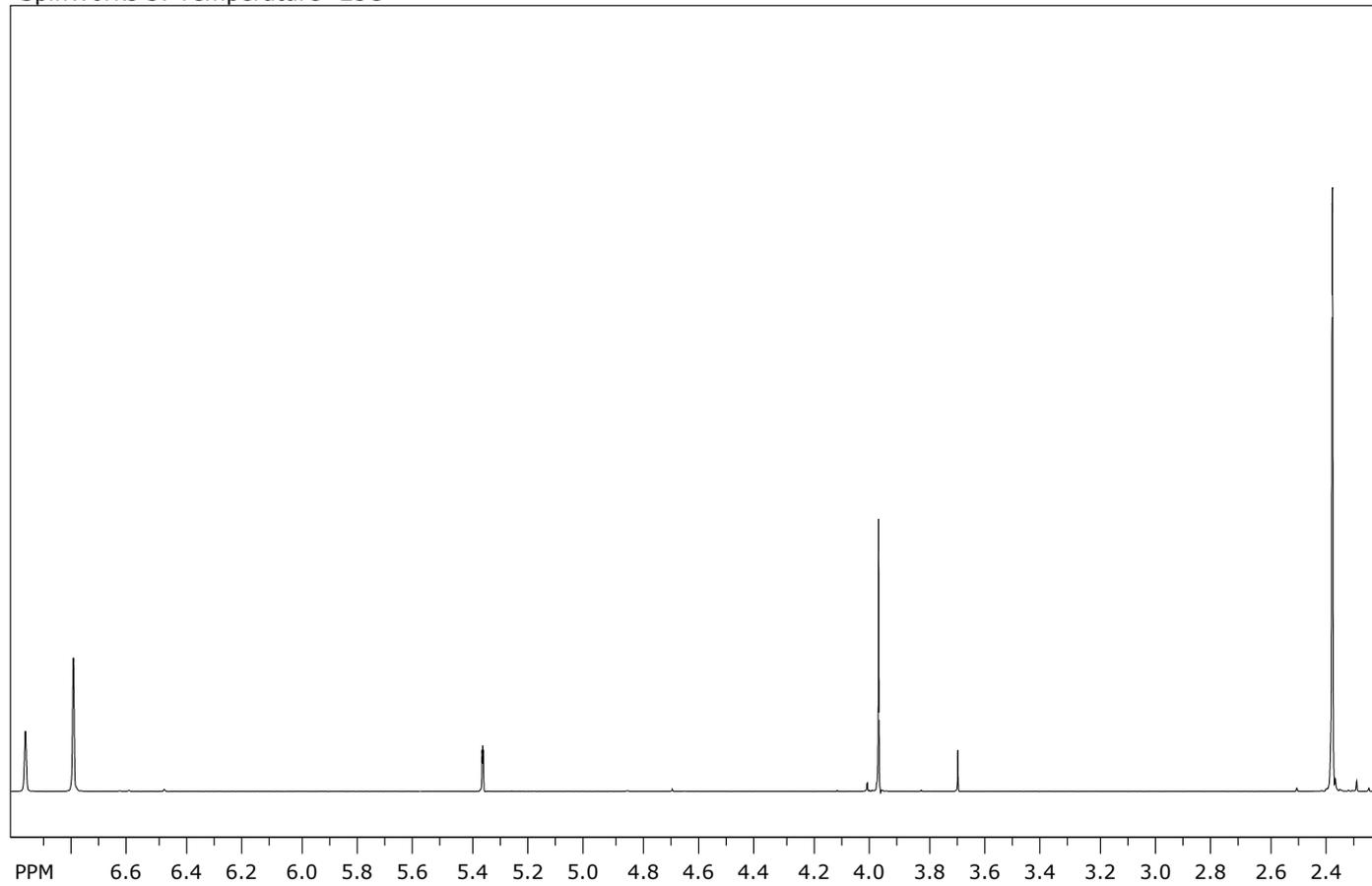
SpinWorks 3: Temperature=-65C



file: ...olution\_NMR\CP\_AL-CD2Cl2\_OOO\4\fid expt: <zg30>  
transmitter freq.: 500.132351 MHz  
time domain size: 65536 points  
width: 5000.00 Hz = 9.9974 ppm = 0.076294 Hz/pt  
number of scans: 8

freq. of 0 ppm: 500.130000 MHz  
processed size: 131072 complex points  
LB: 0.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 97.447 ppm/cm: 0.19484

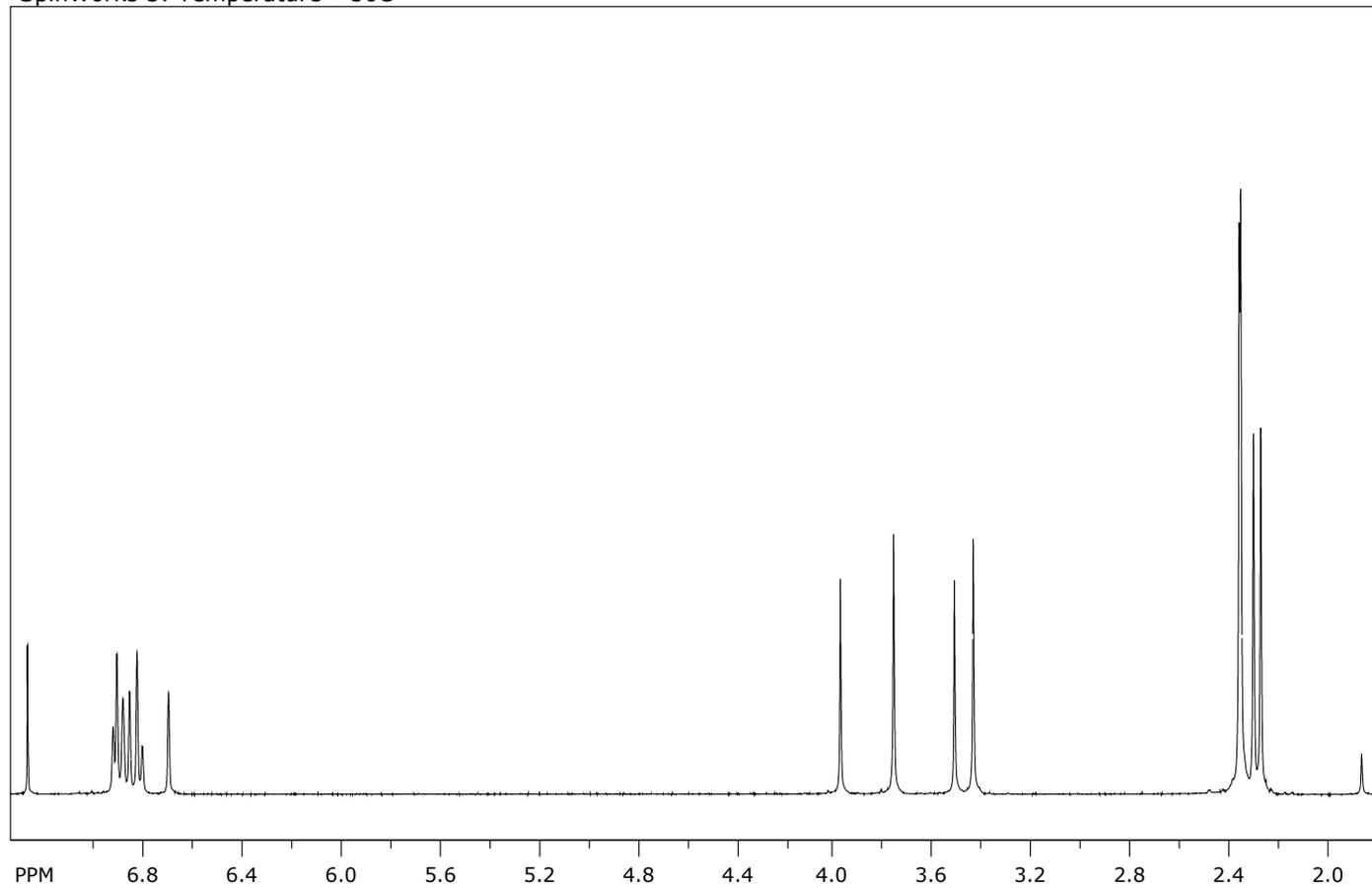
SpinWorks 3: Temperature=25C



file: ...olution\_NMR\CP\_AL-CD2Cl2\_OOO\1\fid expt: <zg30>  
transmitter freq.: 500.132351 MHz  
time domain size: 65536 points  
width: 5000.00 Hz = 9.9974 ppm = 0.076294 Hz/pt  
number of scans: 8

freq. of 0 ppm: 500.130000 MHz  
processed size: 131072 complex points  
LB: 0.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 96.559 ppm/cm: 0.19307

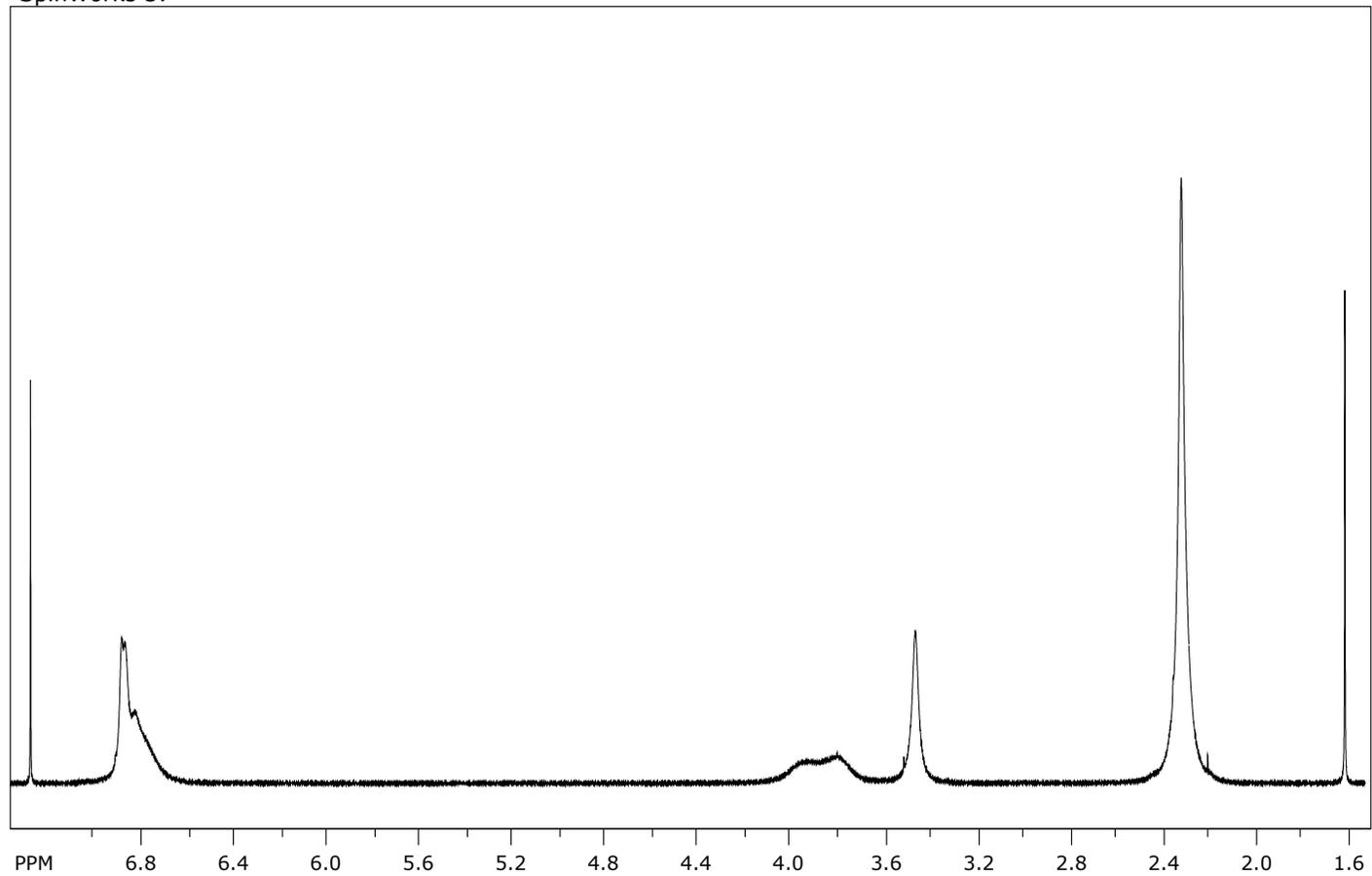
SpinWorks 3: Temperature=-50C



file: ...lution\_NMR\CP\_AL-CDCl3\_ONMeO\1\fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 500.132351 MHz  
time domain size: 65536 points  
width: 5000.00 Hz = 9.9974 ppm = 0.076294 Hz/pt  
number of scans: 8

freq. of 0 ppm: 500.130000 MHz  
processed size: 131072 complex points  
LB: 0.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 111.987 ppm/cm: 0.22391

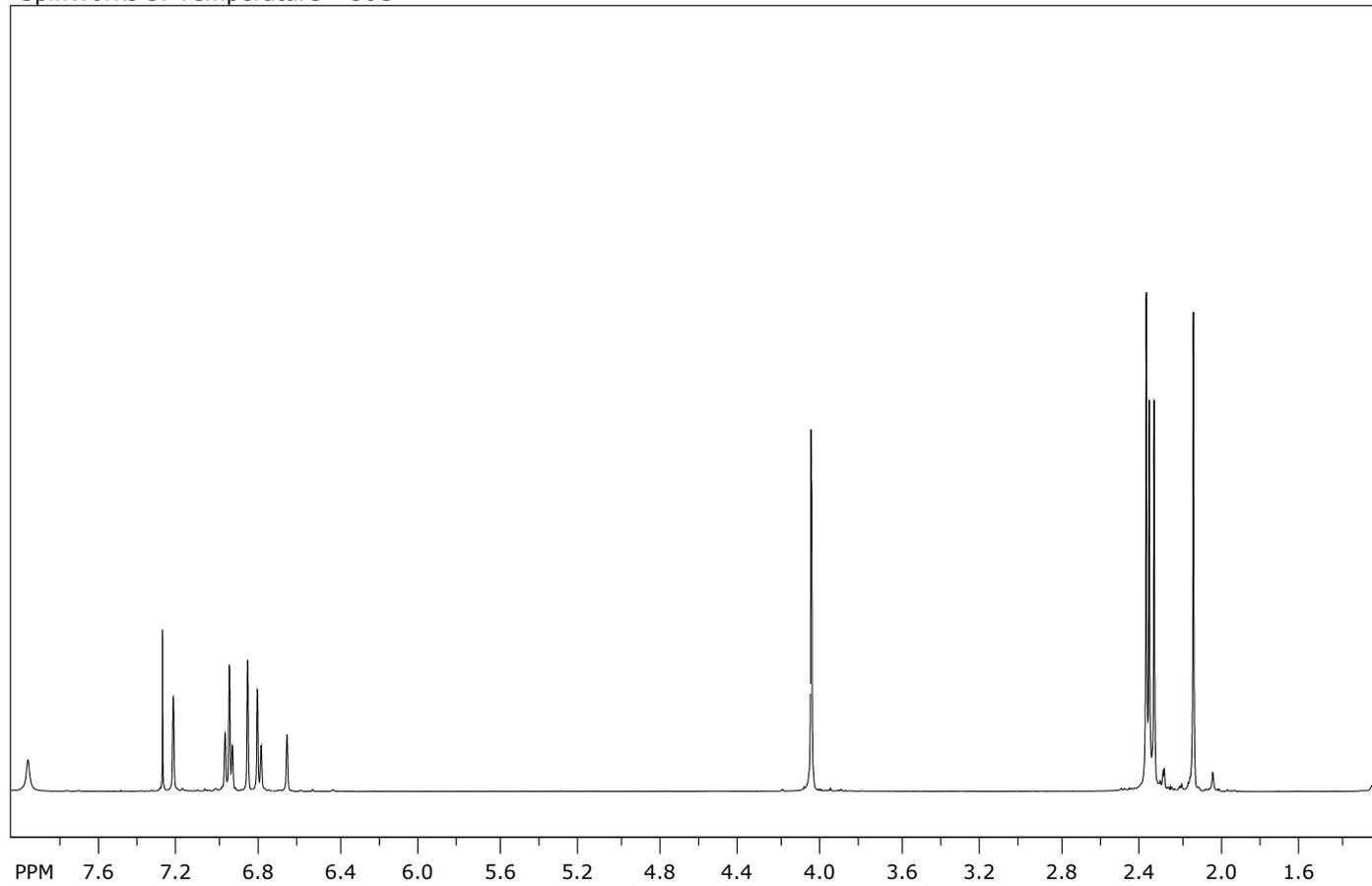
SpinWorks 3:



file: ...y\_2016-03-26\CP\_AL-OMe\_NMe O\1\fid expt: <zg30>  
transmitter freq.: 500.132351 MHz  
time domain size: 65536 points  
width: 5000.00 Hz = 9.9974 ppm = 0.076294 Hz/pt  
number of scans: 8

freq. of 0 ppm: 500.130000 MHz  
processed size: 131072 complex points  
LB: 0.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 117.203 ppm/cm: 0.23434

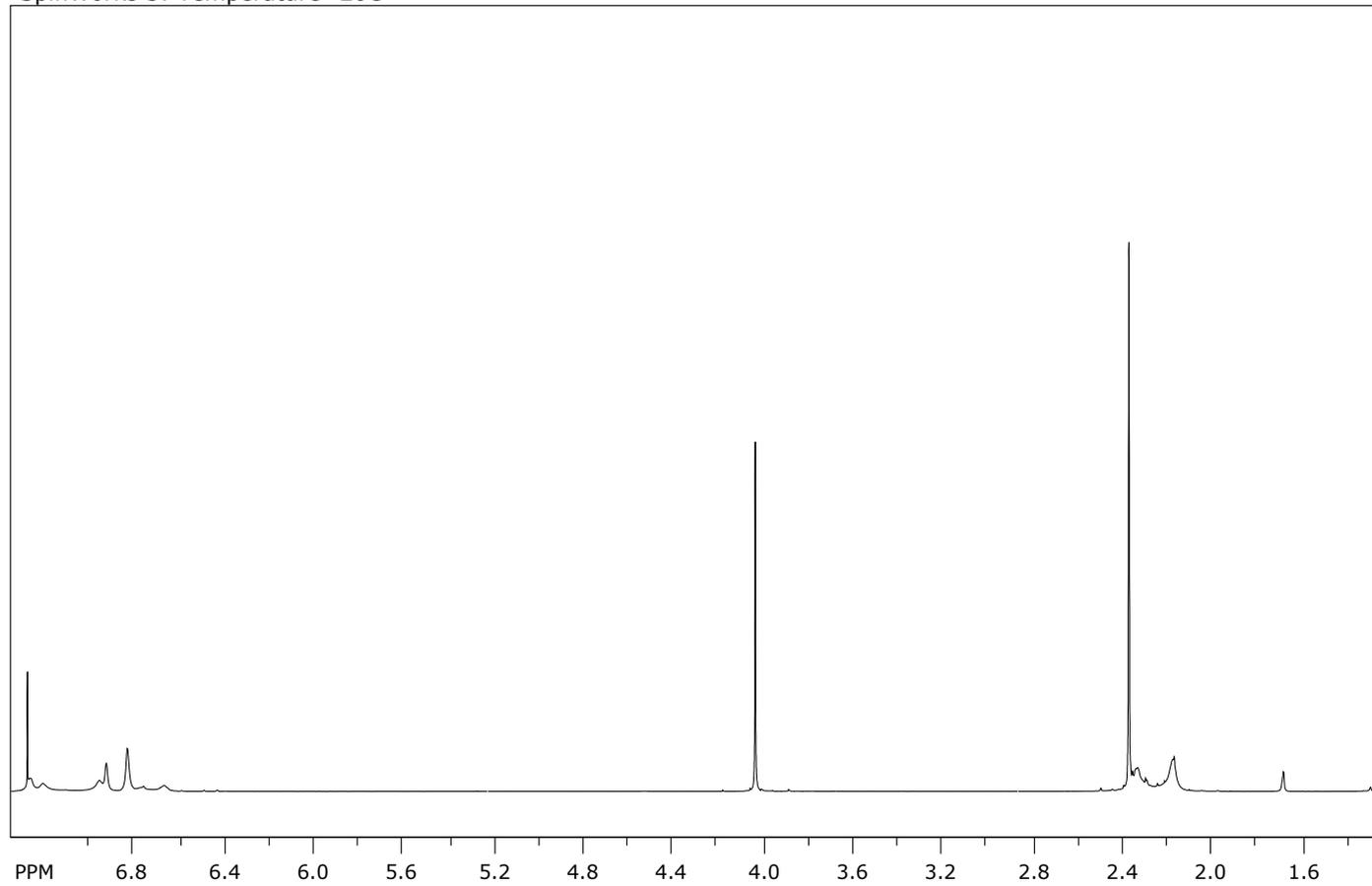
SpinWorks 3: Temperature=-50C



file: ...HO\_20160407\CP\_AL-1\_20160407\8\fid expt: <zg30>  
transmitter freq.: 500.132351 MHz  
time domain size: 65536 points  
width: 5000.00 Hz = 9.9974 ppm = 0.076294 Hz/pt  
number of scans: 8

freq. of 0 ppm: 500.130000 MHz  
processed size: 131072 complex points  
LB: 0.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 137.292 ppm/cm: 0.27451

SpinWorks 3: Temperature=20C

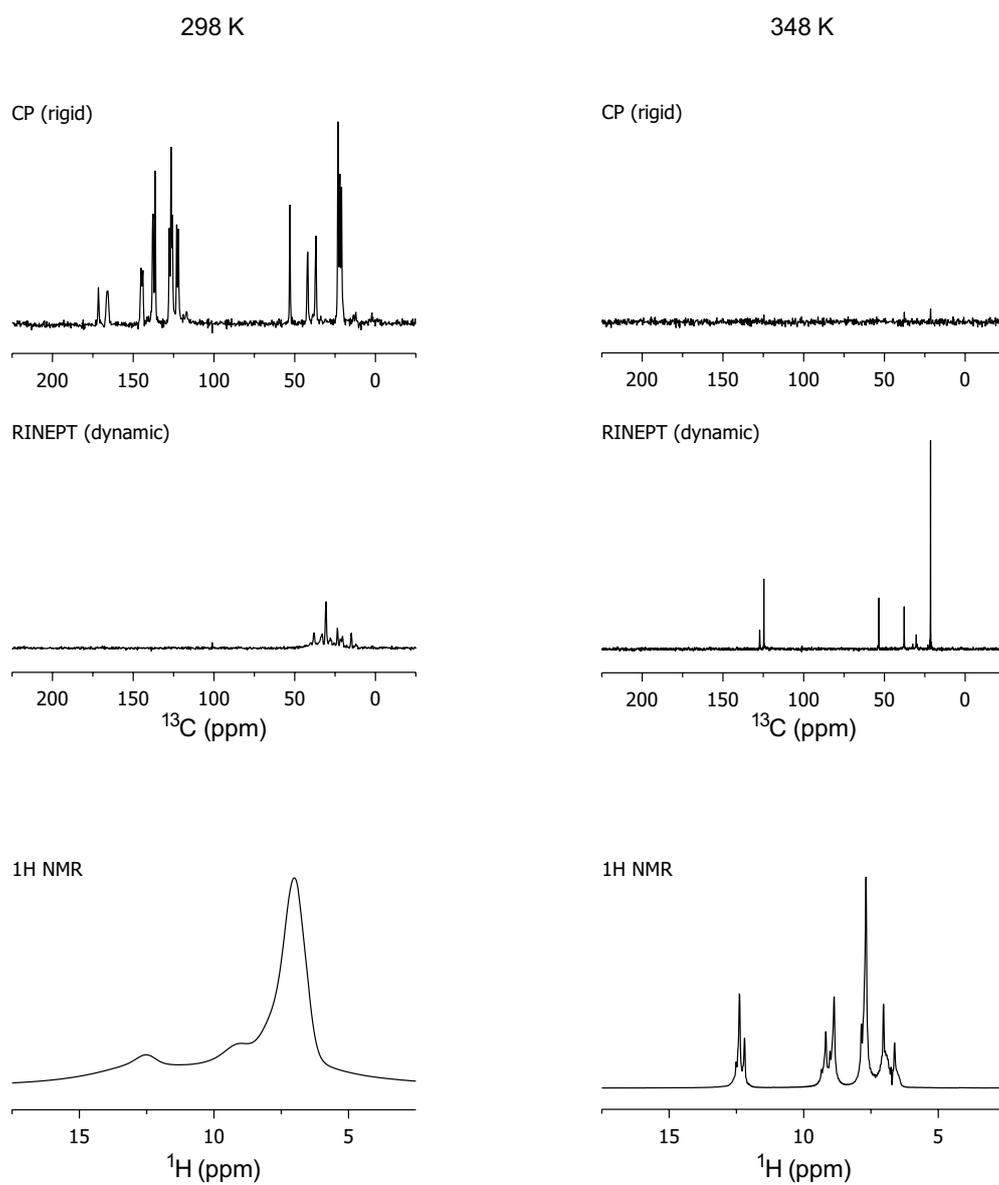


file: ...HO\_20160407\CP\_AL-1\_20160407\1\fid expt: <zg30>  
transmitter freq.: 500.132351 MHz  
time domain size: 65536 points  
width: 5000.00 Hz = 9.9974 ppm = 0.076294 Hz/pt  
number of scans: 8

freq. of 0 ppm: 500.130000 MHz  
processed size: 131072 complex points  
LB: 0.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 122.642 ppm/cm: 0.24522

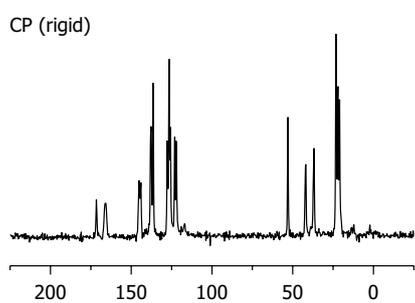
## Annexe 2 : Spectres préliminaires en RMN du solide (méthode CP-MAS et RINEPT)

OMe/Nme.Nme

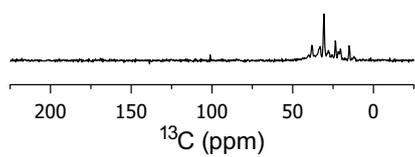


OMe/Nme.Nme  
(hysteresis)

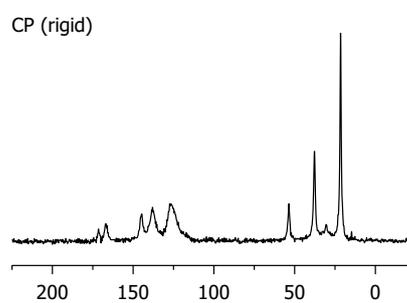
298 K



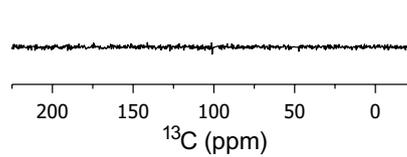
RINEPT (dynamic)



298 K (after 348 K)



RINEPT (dynamic)



OMe/ONme

