République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abbes Laghrour-Khenchela

Faculté des Sciences et Technologies

Département des Sciences de la Matière

THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de **Doctorat**

En Chimie

Spécialité : Chimie et Physique de la Matière Condensée

Par

ATHMANI Hamza

Intitulé

Interactions interatomiques dans les composés à base d'éléments IVA, VA et VIA.

Membres du Jury :

Dr SIAB Rachid Président
Professeur à l'Université Abbes Laghrour de Khenchela.

Dr BENALI-CHERIF Nourredine Encadreur
Professeur à l'Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira

Dr BENDEIF El-Eulmi Co-Encadreur
Professeur à l'Université de Lorraine (Nancy, France).

Dr BENLECHEHB Tahar Examinateur
Maitre de Conférences à l'Université Abbes Laghrour de Khenchela.

Dr BENOUNIS Messaoud Examinateur
Professeur à l'Université Abbes Laghrour de Khenchela.

Dr MERAZIG Hocine Examinateur
Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine-1.

Dr BOUCHOUIT Karim Examinateur
Professeur à l'ENS de Constantine

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (**LASPI2A**) de l'université Abbés Laghrour de Khenchela.

Je tiens à remercier chaleureusement le professeur **Nourredine BENALI-CHERIF** mon directeur de thèse, pour ces années de collaboration et pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'accueillant au sein de son laboratoire. Qu'il en soit profondément remercié.

Mes sincères remerciements s'adressent aussi à mon co-directeur de thèse Monsieur **El-Eulmi BENDEIF,** Maître de Conférence au laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (**CRM2**) de l'université de Lorraine (Nancy, France) pour ses précieux conseils, son aide continue et pour son soutien tout au long de ce travail, pour mener à bien la réalisation de cette thèse.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance au professeur **Rachid SIAB** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Ma profonde gratitude et vifs remerciements s'adressent aussi au Dr. **Tahar BENLECHEHEB** et Dr. **Messaoud BENOUNIS** professeurs à l'université de Khenchela, d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Je suis honorée de l'attention du professeur **Hocine MERAZIG** de l'université de Constantine-1 d'avoir accepté d'examiner ce travail. Mes remerciements vont également au professeur **Karim BOUCHOUIT** de l'ENS de Constantine pour sa disponibilité en acceptant d'examiner ce travail et de faire partie des membres de jury.

Ma grande gratitude est adressée à toute l'équipe du laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (**CRM2**) de Nancy (France), enseignants, chercheurs, personnel technique et administratif pour leur aide, leur compréhension, leur tolérance et leur sympathie.

Je n'aurai pas suffisamment de mots pour qualifier la patience et le courage de ma famille, qui a partagé mes soucis, qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour leur soutien permanent et leur encouragement. J'adresse aussi mes profonds remerciements à mes amis et collègues pour leur soutien moral et encouragements.

Sommaire

Introduction Générale 1

Chapitre I : Etat de l'art

I. Introduction 7

II. Classification des composés hybrides 9

III. Les liaisons hydrogène 10

III.1. Energie de la liaison 11

III.2. La directivité de la liaison 12

III.3. Processus coopératif 12

IV. Etude bibliographique sur les composés aromatiques azotés 13

V. Les hybrides à base de la mélamine 13

VI. Les hybrides à base de la chloroaniline 22

VII. Conclusion 27

VIII. Références 28

Chapitre II : Méthodes Expérimentales

I. Introduction 31

II. La diffraction des Rayons X 31

II.1. Interactions Rayons X-Matière 31

II.2. Les différentes corrections des intensités enregistrées 32

II.3. Traitement des données de diffraction 34

II.3.1. Choix du monocristal 35

II.3.2. Collecte des images de diffraction 35

II.3.3. Traitement des images de diffraction 37

II.3.4. Résolution structurale 38

II.3.5. Affinement cristallographique 38

II.3.6. Tests de véracité du modèle structural 39

III. Les modèles de la densité électronique 41

III.1. Le modèle de l'atome indépendant 42

III.2. Le modèle multipolaire de la densité électronique 42

III.3. Estimation de la qualité des affinements 43

III.3.1. Les facteurs d'accord 43

III.3.2. Les cartes de la densité électronique résiduelle 44

III.3.3. Les cartes de la densité électronique de déformation expérimentale 44
III.3.4. Les cartes de la densité électronique de déformation statique 45
III.3.5. Test de la liaison rigide 45
III.4. Caractérisation topologique de la densité électronique 46
IV. Comparaison de détecteurs utilisés 48
IV.1. Détecteurs bidimensionnels de type CCD ou APS (CMOS) 48
IV.2. Fibres optiques 49
IV.3. Comparaison entre les détecteurs CCD et APS-CMOS 51
V. La spectroscopie UV-Visible 51
V.1. Les différents types de transitions 51
V.2. Transitions associées aux transferts de charge 52
V.3. Loi de Beer-Lambert 53
V.4. La spectrographie d'absorption UV : mise en œuvre expérimentale 54
V.5. Spectres d'absorption UV-Visible 55
VI. L'optique non linéaire 56
VI.1. Origine de la non linéarité 57
VI.2. La polarisation du milieu 57
VI.2.1. Polarisation macroscopique 57
VI.2.2. Polarisation microscopique 58
VI.3. Génération du second harmonique 58
VI.4. Génération du troisième harmonique 62
VI.5. Figure de mérite 64
VI.6. Montage expérimental 66
VII. Références 67
Chapitre III : Etude Structurale de Composés à base de la Mélamine
I. Introduction 69
II. Partie expérimentale 70
II.1. Préparation des cristaux 70
II.2. Enregistrement des intensités 71
II.3. Résolution et affinement 71
III. Etude cristallographique du composé *MeS* 73
III.1. L'unité asymétrique 73

III.2. Description de la structure cristalline 73
III.3. Entité cationique du composé *MeS* 74
III.4. Entité anionique du composé *MeS* 76
III.5. Les liaisons hydrogène 77
IV. Analyse de la surface Hirshfeld 79
IV.1. Représentation *dnorm* de la *SH* autour de l'unité asymétrique 81
IV.2. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités 84
IV.2.1. Autour de l'anion sulfate 84
IV.2.2. Autour du cation melaminium 87
V. Modélisation de la densité électronique 89
V.1. Modèle d'atomes indépendants et sphériques (IAM) 89
V.2. Qualité de l'affinement multipolaire 91
V.2.1. Cartes résiduelles 91
V.2.2.Test de la liaison rigide 93
V.2.3. Densité électronique de déformation 93
V.2.4. Caractérisation des liaisons covalentes 95
V.2.5. Le potentiel électrostatique 99
VI. Etude cristallographique du composé *MeN* 101
VI.1. L'unité asymétrique 101
VI.2. Description de la structure cristalline 101
VI.3. Entité cationique du composé *MeN* 102
VI.4. Entité anionique du composé *MeN* 104
VI.5. Les liaisons hydrogène 104
VII. Analyse de la surface Hirshfeld 107
VII.1. Représentation *dnorm* de la *SH* autour de l'unité asymétrique 107
VII.2. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités 110
VII.2.1. Autour de l'anion nitrate 110
VII.2.1. Autour du cation ammelinium 112
VIII. Modélisation de la densité électronique 116
VIII.1. Modèle d'atomes sphériques et indépendants (IAM) 116
VIII.2. Qualité d'affinement multipolaire 118
VIII.2.1. Cartes résiduelles 118
VIII.2.2. Test de la liaison rigide 119

VIII.2.3. Densité de déformation 120
VIII.2.4. Caractérisation des liaisons covalentes 122
VIII.2.5. Potentiel électrostatique 125
IX. Conclusion 127
X. Références 129

Chapitre IV : Etude Structurale de nouveaux composés hybrides à base de Chloroaniline

I. Introduction 131
II. Partie expérimentale 131
II.1. Préparation des cristaux 131
II.2. Enregistrement des intensités diffractées 132
II.3. Résolution et affinement des structures 133
III. Etude cristallographique du composé *m-ClAP* 134
III.1. L'unité asymétrique 134
III.2. Description de la structure cristalline du composé *m-ClAP* 135
III.3. Entité cationique du composé *m-ClAP* 135
III.4. Entité anionique du composé *m-ClAP* 137
III.5. Les liaisons hydrogène 138
IV. Analyse de la surface Hirshfeld 141
IV.1. Représentation *dnorm* de la *SH* autour de l'unité asymétrique 141
IV.2. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités 144
IV.2.1. Autour de l'anion dihydrogène phosphate 144
IV.2.2. Autour du cation m-chloroanilinium 147
V. Etude cristallographique du composé *m-ClAS* 119
V.1. L'unité asymétrique 119
V.2. Description de la structure cristalline du composé *m-ClAS* 149
V.3. Entité cationique du composé *m-ClAS* 150
V.4. Entité anionique du composé *m-ClAS* 151
V.5. Liaisons hydrogène 152
VI. Analyse de la surface Hirshfeld 156
VI.1. Représentation *dnorm* de la *SH* autour de l'unité asymétrique 156
VI.2. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités 160
VI.2.1. Autour de l'anion sulfate 160

VI.2.2. Autour du cation m-chloroanilinium 161
VII. Etude cristallographique du composé *o-ClAS* 166
VII.1. L'unité asymétrique 166
V.2. Description de la structure cristalline du composé *o-ClAS* 166
VII.3. Entité cationique du composé *o-ClAS* 167
VII.4. Entité anionique du composé *o-ClAS* 168
VII.5. Description de l'hydroxonium 169
VII.6. Les liaisons hydrogène 170
VIII. Analyse de la surface Hirshfeld 173
VIII.1. Représentation *dnorm* de la *SH* autour de l'unité asymétrique 173
VIII.2. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités 178
VIII.2.1. Autour de l'anion sulfate 178
VIII.2.2. Autour du cation o-chloroanilinium 180
VIII.2.3. Autour d'hydroxonium 182
IX. Etude cristallographique du composé *o-ClAN* 184
IX.1.L'unité asymétrique 184
IX.2. Description de la structure cristalline du composé *o-ClAN* 184
IX.3. Entité cationique du composé *o-ClAN* 185
IX.4. Entité anionique du composé *o-ClAN* 187
IX.5. Les liaisons hydrogène 189
X. Analyse de la surface Hirshfeld 191
X.1. Représentation *dnorm* de la *SH* autour de l'unité asymétrique 191
X.2. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités 196
VI.2.1. Autour des anions nitrate 196
X.2.2. Autour des cations o-chloroanilinium 200
X.3. Etude comparative 206
XI. Les propriétés optiques non linéaires du composé *o-ClAN* 207
XI.1. Caractérisation spectroscopiques UV-Visible 208
XI.2. Mesure optique non linéaire (*ONL*) 209
XI.2.1. Préparation de l'échantillon 209
XI.2.2. Les résultats optiques non linéaires 210
XI.2.3. Discussion les propriétés optiques non-linéaires 210
XII. Conclusion 213

XIII. Références 214
Conclusion Générale et Perspectives 215
Annexes 217
Résumé

Introduction Générale

Introduction Générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de nos investigations sur les nouveaux composés hybrides à base d'amine; leurs synthèses, leurs structures par diffraction des Rayons X et la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques. L'objectif étant la détermination de la relation structure-propriétés de ces composés afin de mieux comprendre leurs mécanismes réactionnels à l'origine de leurs propriétés remarquables.

La cristallographie est la principale technique de nos caractérisations et c'est la méthode de choix pour la détermination structurale fine. C'est une science à l'interface de nombreuses disciplines tel que la physique, la médecine, la chimie, la géologie, la biologie, l'informatique etc. L'analyse structurale permet d'une part l'indentification de différentes composantes de la matière, leurs dispositions et arrangements spatial, et contribue également à la compréhension de leurs mécanismes réactionnels ainsi que leurs potentiels d'exploitation dans plusieurs domaines.

La recherche sur les composés hybrides organique-inorganiques fait l'objet d'un grand intérêt durant ces dernières décennies. Cette recherche est surtout stimulée par le transfert de charges entre les deux entités formant le matériau, à savoir la matrice organique et l'anion inorganique, ce qui leurs confèrent de nombreuses applications dans le domaine de l'optique, du magnétisme, des semi-conducteurs et de l'électroluminescence **[1-6]**. En terme d'application, ces composés hybrides sont déjà très utilisés dans l'industrie, tel que l'élaboration de revêtements d'automobile **[7]**, textile, construction, isolation thermique hybrides, cellules photovoltaïques **[8-9]**, médicaments et cosmétiques **[10]**. C'est l'intérêt et l'utilité de cette recherche qui nous ont conduit à travailler sur cette série de nouveaux composés hybrides et de déterminer l'architecture de ces structures par diffraction des rayons X afin d'étudier les différentes interactions dans les réseaux cristallins ainsi que les propriétés optiques des molécules cristallisant dans les groupes d'espace non centrosymétriques.

La fabrication de micro et nanostructures est ainsi devenue un élément clé pour la plupart des sciences modernes et nouvelles technologies, les matériaux hybrides non linéaires sont apparus assez rapidement comme très prometteurs dans ce domaine applications **[11-14]**. Ils sont intéressants en raison de leur facilité de mise en œuvre et de la possibilité de concevoir des matériaux multifonctionnels. Pour qu'une molécule soit active en optique non linéaire, elle doit avoir une polarisation élevée, ses électrons doivent être fortement délocalisés (les électrons

π dans les composés organiques aromatiques). L'effet est encore plus important pour les molécules à fort transfert de charge intermoléculaire dans lesquelles il y a un groupement électro-donneur et un groupement électro-attracteur interagissant à travers un système π conjugué.

Dans ce travail nous décrivons les différentes interactions tel que les liaisons hydrogène, qui sont d'une grande importance en chimie et en biochimie. Elles sont particulièrement connues pour être responsable des différents types d'empilement, de la forme et de la symétrie des cristaux et par conséquent des propriétés remarquables de ces matériaux.

C'est la liaison hydrogène qui couple les bases puriques (couples adénine-thymine et cytosine-guanine), qui explique la configuration en double hélice de l'ADN **[14]**. Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom « liaison de la vie ». Récemment, le concept des liaisons halogène ont recueilli une grande attention **[16-17]**, cette interaction a été abordée depuis longtemps car la connaissance approfondie de ces interactions est d'une importance capitale pour la compréhension de l'empilement moléculaire et de la cristallisation des matériaux moléculaires fonctionnels, compréhension fondamentale pour la maitrise d'éventuelles propriétés intéressantes.

Durant mon séjour au laboratoire de Cristallographie Résonnance Magnétique et Moléculaire (**CRM2**) de l'Université de Lorraine (Nancy, France), je me suis consacré à la synthèse et caractérisation des nouveaux matériaux hybrides à base d'amines **[18-26**], ainsi qu'à ma formation à travers la participation à plusieurs manifestations scientifiques organisées au CRM2.

Une grande partie des travaux reportés dans la littérature sur la synthèse de ces composés semi-organiques a été réalisée avec des solvants organiques. Dans ce contexte, l'élaboration de nouveaux matériaux en phase aqueuse représente donc un challenge que nous proposons de réaliser dans le cadre de ce travail de thèse. En effet, l'utilisation de l'eau comme solvant présente plusieurs avantages: ***i)*** d'un point de vue fondamental, il est intéressant de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la préparation de tels systèmes en phase aqueuse; ***ii)*** d'un point de vue applicatif, l'innocuité du solvant utilisé et la gamme de composés potentiellement synthétisables dans ces conditions permettent d'envisager une utilisation de ces nouveaux composés pour des applications dans différents domaines **[27-28]**.

Ce travail est centré sur l'étude de l'organisation structurale de nouveaux composés hybrides à partir des mesures de diffraction des rayons X à basse température. Une partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la distribution de densité électronique ainsi que les propriétés optiques non linéaires (NLO) des composés non centrosymétriques.

Nous avons utilisé dans les protocoles d'élaboration des composés organiques aromatiques contenant des amines primaires ou secondaires associées aux acides minéraux pour obtenir une série de nouveaux composés dits 'hybrides ou semi-organiques', à base d'éléments des colonnes IVA, VA et VIA. L'utilisation des acides forts laissent prévoir une libération complète des protons ce qui induit par conséquent une protonation de la matrice organique sur les sites susceptibles d'accepter des protons. Dans le cadre de cette recherche, nous nous sommes intéressés aux dérivés de la chloroaniline, qui présentent un groupement NH_2 favorisant la formation de liaisons hydrogène et nous avons réussi à obtenir quatre nouveaux composés hybrides caractérisés par des empilements cristallins très riches en interactions intermoléculaires et différents types de liaisons hydrogène. L'analyse de la distribution de la densité électronique à travers les cartes de la densité électronique résiduelles et les cartes de déformation d'une molécule comporte beaucoup d'informations permettant une meilleure compréhension de ses interactions intermoléculaires. L'étude de la distribution de la densité électronique d'un cristal donné est effectuée à l'aide du modèle de Stewart de1976 [**29**] elle est présentée autour du centre de chaque atome. La distribution de charge totale dans une maille est décrite en termes de position atomique, d'agitation thermique et des paramètres de charge électronique. Pour étudier la densité électronique d'un composé il faut avoir des données de diffraction à haute résolution (autour de 1 $Å^{-1}$). Or, l'acquisition de ce type de données n'est pas une mesure de routine et dépend de nombreux facteurs notamment pour les matériaux moléculaires composés principalement par des atomes légers, ce qui limite le pouvoir de diffraction de ces matériaux. Un autre facteur, limitant c'est la qualité cristalline intrinsèque et les conditions expérimentales optimales pour des mesures fines et précises de diffraction à haute résolution. Dans ce contexte, l'approche basée sur la transférabilité des paramètres de charges est un moyen fiable pour obtenir un modèle estimé de distribution de charges **[30-31]**. Pour nos composés nous avons construit des modèles de distributions de charges à partir de la banque expérimentale ELMAM (Experimental Library of Multipolar Atom Model) **[32-34]**. Des modèles de distributions de charges non-sphériques apportent une meilleure description des propriétés de la directionnalité des interactions électrostatiques et le rôle majeur des liaisons hydrogène dans les systèmes cristallins **[35]**.

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente des notions relatives aux composés hybrides et leurs intérêts dans l'utilisation quotidienne ainsi que la classification de ces composés basée sur les différents types d'interaction entre les entités. Une analyse détaillée des interactions intermoléculaires pour des composés sélectionnés a été réalisée en utilisant la base de données cristallographique **CCDC** (***C****ambridge* ***C****rystallographic* ***D****ata* ***C****entre*).

- Le deuxième chapitre traite les différentes méthodes utilisées pour caractériser les composés hybrides obtenus au cours de ce travail, en particulier les techniques de caractérisation structurale à partir des mesures de diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal. Nous présentons également les différents concepts et définitions de l'analyse de densité électronique. La dernière partie du chapitre est consacrée aux notions des propriétés optiques non linéaires (***ONL***).

- Le troisième chapitre comporte la méthode de préparation de deux composés à base de la mélamine et leur analyse structurale à basse température. Nous présentons l'étude fine de toutes les interactions intermoléculaires ainsi que la quantification de leurs contributions en utilisant l'analyse de la surface Hirshfeld. Enfin, les différents paramètres structuraux extraits à partir de l'analyse de la densité électronique de ces composés seront également discutés.

- Le quatrième chapitre est consacré à l'élaboration de quatre nouveaux composés à base de l'o et m-chloroaniline et leurs caractérisations par diffraction des rayons X à basse température suivie par une étude de l'empilement cristallin. Une analyse complémentaire des liaisons hydrogène basée sur l'analyse des surfaces Hirshfeld est proposée. Nous rapportons également les mesures spectroscopiques UV-Visible et les résultats expérimentaux des mesures optiques non linéaires.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale, bilan des résultats obtenus et nous exposerons les perspectives ainsi que les différents aspects à développer pour la suite de ce travail.

Références

[1] R. P. Doyle, P. E. Kruger, M. Julve, F. Lloret & M. Nieuwenhuyzen. (2002). Cryst. Eng. Comm. 4, 13–16.

[2] J. Zaccaro, & A. Ibanez. (2000). J. Optoelectron. Adv. Mater. 2, 515–524.

[3] C. R. I. Chisholm & S. M. Haile. (2000). Solid State Ionics, 229, 136–137.

[4] D. B. Mitzi. (2001). Chem. Mater. 13, 3283.

[5] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui & S. Saito. (1994). Appl. Phys. Lett. 65, 676.

[6] D. B. Mitzi. (1996). Chem. Mater. 8, 791.

[7] Houel Amélie thèse de doctorat (2011 L'institut national des sciences appliquées de Lyon-France) dirigé par le Pr Gérard Jean-Fançois.

[8] F. Witt, M. Kruszynska, H. Borchert & J. R. Parisi. (2010). J. Phys. Chem. Lett., Mater. & Interf. 2, 2694.

[9] J. J. Wang, Y. Q. Wang, F. F. Cao, Y. G. Guo & L. J. Wan. (2010). J. Amer. Chem. Soc. 132, 12218.

[10] C. J. Besecker & W. A. Marritt. (1990). Chem. Abstr. 113, 134256.

[11] M. D. Ward. (1995). Chemical Society Reviews. 24 (2), 121-134.

[12] V. Mathivanan, T. Raghavalu, M. Kovendhan, S. G. Raj, G. R. Kumar, R. Mohan & K. S. Kumar. (2007). Crystal Research and Technology. 42 (9), 895-898

[13] V. Rajendran, D. Shyamala, M. Loganayaki & P. Ramasamy. (2007). Materials Letters. 61 (16), 3477-3479

[14] S. Aruna, G. Bhagavannarayana, P. Sagayaraj. (2007). Journal of Crystal Growth. 304 (1), 184-190.

[15] In The Eighth Day of Creation by Horace Judson, Page 90.

[16] L. S. Barre, P. Potin, C. Leblanc & L. Delage. (2010). Mar. Drugs, 8(4), 988-1010.

[17] J.-B. Fournier, E. Rebuffet, L. Delage, R. Grijol, L. Meslet-Cladière, J. Rzonca, P. Potin, G. Michel, M. Czjzek & C. Leblanc. (2014). Appl. Environ. Microbiol., 80(24): 7561-7573.

[18] P. Coppens, X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding (Oxford Univ. Press, Oxford), 1997, 233–286.

[19] E-E. Bendeif, S. Dahaoui, M. François, N. Benali-Cherif & C. Lecomte. (2005). ActaCryst. B61, 700-709.

[20] E-E. Bendeif, S. Dahaoui, N. Benali-Cherif & C. Lecomte. (2007). ActaCryst. B63, 448-458.

[21] N. Benali-Cherif, A. Direm, F. Allouche, L. Boukli-H-Benmenni & K. Soudani. (2007). ActaCryst. E63, o2054-o2056.

[22] N. Benali-Cherif, A. Direm, F. Allouche & K. Soudani. (2007). ActaCryst. E63, o2272-o2274.

[23] N. Benali-Cherif, F. Allouche, A. Direm, L. Boukli-H-Benmenni & K. Soudani. (2007). ActaCryst. E63, o2643-o2645.

[24] R. Benali-Cherif, R. Takouachet, E.-E.Bendeif&N. Benali-Cherif.(2007). ActaCryst. C70, 689-692.
[25] R. Benali-Cherif, R. Takouachet, E.-E.Bendeif&N. Benali-Cherif. (2007). ActaCryst.C70, 323-325.
[26] R. Takouachet, R. Benali-Cherif&N. Benali-Cherif. (2007). ActaCryst. E70, o186-o187.
[27] A. Heine, K. Gloe, T. Doert, & K. Gloe. (2007). Z. Anorg. Allg. Chem. 634, 452-456.
[28] L.Vella-Zarb, A. D. Braga, G. Orpen & U. Baisch. (2014). CrystEngComm. 16, 8147.
[29] R. F. Stewart. (1976). Acta Crystallogr. A32:565-574.
[30] V. Pichon-Pesme, C. Lecomte & H. Lachekar. (1995). Journal of physical Chemistry. 99, 6242-6250.
[31] A. Podjarny, E. Howard, A. Mitschler, B. Chevrier, C. Lectome, B. Guillot, V. Pichon-Pesme & C. Jelsch. (2003). Europhysics News. 33, 113-117.
[32] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomte, & C. Jelsch, (2006). ActaCryst.A38, 38-34.
[33] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, & C. Lecomte, (2005). J. Appl.Cryst. 38, 38-54.
[34] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte & C. Jelsch. (2001). J. Applied Crystallography. 34, 241- 223.
[35] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomte & C. Jelsch. (2007). Acta Crystallographica. A63, 108-125.

Etat De L’Art

Le bleu maya est un exemple remarquable des matériaux hybrides de classe I, assez ancien et fabriqué par l'homme, dont la conception est le fruit d'une ancienne découverte fortuite. Les fresques Maya anciennes sont caractérisées par des couleurs bleu-vives miraculeusement préservées **[5]**.

I. Introduction

Au cours des dernières cinq cents millions d'années, la nature a produit des matériaux aux propriétés et aux caractéristiques remarquables telles que les structures sculptées que l'on trouve dans les radiolaires ou les diatomées **[1-2]**.

Figure 1: La nacre irisée à l'intérieur d'une coquille de Nautilus

(Exemple d'un matériau hybride) **[3]**.

Une autre caractéristique remarquable de la nature est sa capacité à combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques permettant la construction des matériaux naturels intéressants qui ont trouvé un compromis entre les différentes propriétés ou fonctions (mécaniques, densité, perméabilité, couleur,…). Un tel niveau d'intégration associe plusieurs aspects: la miniaturisation qui a pour but de loger un maximum de fonctions élémentaires dans un petit volume, l'optimisation des possibilités de l'hybridation entre composants inorganiques et organiques, des fonctions et une hiérarchie complémentaire **[1]**.

Les composés hybrides occupent une partie très importante dans notre vie quotidienne. Avec le développement des matériaux hybrides dans les différents domaines (électronique, biomatériaux,….), ces composés généralement disponibles ne sont pas suffisamment efficace pour répondre aux exigences de ces secteurs. Il est alors nécessaire de les améliorer et de formuler de nouveaux composés possédant des propriétés exceptionnelles et avec une grande facilité de mise en œuvre. Pour arriver à concilier tous ces aspects, il est courant de développer des matériaux avec les caractéristiques souhaitables, de combiner les propriétés de différents matériaux organiques ou inorganiques. Dans le futur, un seul composé organique-inorganique présentera peut-être un ensemble de fonctionnalités. C'est dans ce cadre que s'inscrit la synthèse de nouveaux composés hybrides, le premier objectif de notre travail de recherche.

Sanchez **[4]** a défini les composés hybrides comme des nano-composites à l'échelle moléculaire possédant au moins une composante organique et inorganique. L'assemblage de différentes entités procure au composé de nouvelles propriétés physiques et chimiques souhaitables **[5].** Ces propriétés des matériaux hybrides ne résultent pas simplement de la somme des contributions individuelles de leurs composantes, mais aussi de la forte synergie créée par une interface hybride très étendue qui joue un rôle prépondérant sur la modulation d'un certain nombre de propriétés **[6]** (optiques, mécaniques, séparation, catalyse, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques, etc.).

Certains domaines d'applications tirent bénéfice de la richesse des fonctionnalités des composés hybrides comme des applications de la protection, des couches réfléchissantes ou anti-reflet **[7-9]**, de matériaux photochromiques **[10]**, cellules solaires, l'emballage alimentaires **[11-13]**, semi-conducteurs **[14]** etc.

Concernant le domaine énergétique, les composés semi-organiques sont utilisés dans les piles flexibles, les membranes pour piles à combustibles. Dans le domaine médical, les hybrides sont développés dans les implants et ciments dentaires, en particulier, les matériaux hybrides généreront prochainement les membranes intelligentes, de nouveaux catalyseurs et détecteurs, réservoirs de carburant, puces microélectroniques, composants et systèmes photoniques, radiothérapie ciblée imagerie et traitements thermiques **[4]**. D'autre part, les composés à transfert de proton font l'objet de plusieurs études en raison de leurs utilisations dans différents secteurs d'application dans l'industrie spectroscopique **[15]**, matériaux anticorrosifs **[16]**, en tant qu'agents anticancéreux **[17]**, ainsi que pour leurs propriétés électriques **[18]**, optiques **[19]** magnétique **[20]** ioniques **[21]** et électroluminescences **[22]**.

Les composés hybrides à base d'amines ou d'acides aminés et leurs dérivés sont des composés utilisés pour synthétiser des nouvelles familles de composés avec de nouvelles propriétés. Ils jouent un rôle important dans le métabolisme énergétique cellulaire, dans la préparation des produits pharmaceutiques **[24]** et inhibent la croissance des cellules cancéreuses **[23]**. Cette propriété se base sur la présence d'au moins un site aminé (primaire, secondaire ou tertiaire) et l'implication de ce site dans plusieurs liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène que nous avons observés dans ces composés sont de même nature que celles qui se forment entre les molécules biologiquement actives et leurs site de fixations dans l'organisme. Ces interactions sont également identiques à celles qui régissent les réactions entre les acides aminés et les phosphates et qui sont à la base d'une multitude de mécanismes réactionnels faisant participer

l'ADN, l'ARN, l'ATP et l'ADP **[25-30]**. Quant aux analyses structurales, elles s'éloignent de plus en plus de ce qui se fait habituellement, c'est à dire des enregistrements et des études classiques par diffraction des rayons X sur monocristaux. Le but n'étant pas de résoudre seulement les structures cristallines mais de réaliser des analyses structurales fines des liaisons chimiques et des interactions intermoléculaires afin de mettre en évidence les phénomènes de transfert de charge et de polarisation des atomes à l'origine des propriétés physiques des matériaux étudiés.

II. Classification des composés hybrides

Selon la nature ou la force des interactions entre les différentes entités, Sanchez **[4]** a classé ces composés en deux familles :

-Les composés hybrides classe I : sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/ inorganique sont faibles (de type: liaisons hydrogènes, électrostatiques ou Van der Waals). (**Figure 2**).

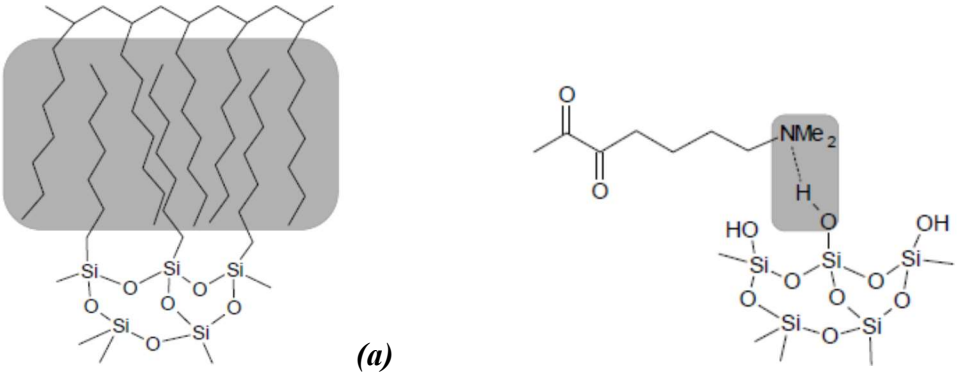


Figure 2: ***(a)*** Liaisons Van der Waals et ***(b)*** Liaisons hydrogènes.

- **Les composés hybrides classe II :** sont des matériaux où les interactions organique/ inorganique sont fortes (de type iono-covalentes ou covalentes). (**Figure 3**).

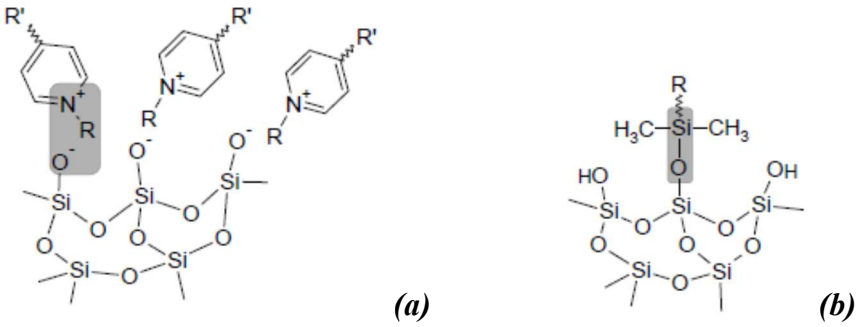


Figure 3: ***(a)*** Liaisons iono-covalentes et ***(b)*** Liaisons covalentes.

III. Les liaisons hydrogène

Un des objectifs de ce travail de recherche est l'étude des composés à transfert de proton, la polarisation des atomes et l'analyse les liaisons hydrogène dans les réseaux cristallins. De nombreuses tentatives pour contrôler la structure à l'état solide se sont concentrées sur l'architecture du cristal via les interactions des liaisons hydrogène et les interactions électrostatiques, à l'origine des propriétés électroniques intéressantes telles que le comportement optique non linéaire (**ONL**), la conductivité et la supraconductivité **[31]**. La stabilité et la solubilité d'une matière solide dépendent de la nature et des propriétés des interactions inter et intramoléculaires parmi lesquelles plusieurs liaisons hydrogène jouent un rôle très important.

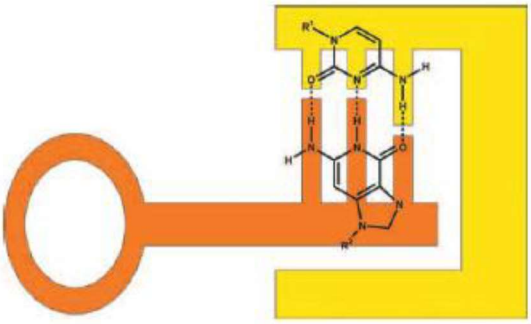


Figure 4: Illustration de deux molécules compatibles (principe clé-serrure) **[32]**.

La liaison hydrogène est une interaction attractive qui s'établit entre :

1)- un atome d'hydrogène H lié à un atome électronégatif D (comme donneur);

2)- un autre atome électronégatif A (comme accepteur).

Cette liaison est de nature électrostatique entre l'atome électronégatif $\boldsymbol{A^{\delta-}}$, et l'atome d'hydrogène de charge partielle positive $\boldsymbol{H^{\delta+}}\left(\boldsymbol{D^{\delta-}} - \boldsymbol{H^{\delta+}} \ldots \boldsymbol{A^{\delta-}}\right)$(**Figure 4**). Dans le cas de l'eau par exemple, les liaisons hydrogènes sont fortes et découlent de l'interaction directe entre $\boldsymbol{H^{\delta+}}$ et un doublet non liant de l'oxygène. L'axe de la liaison hydrogène est déterminé par l'orientation du segment ***A-H*** et s'il y a lieu, l'axe du doublet non liant de l'atome ***A***. Il s'agit donc d'une liaison directionnelle. La liaison hydrogène est une liaison faible: le gain en énergie des électrons est de l'ordre de 0.1 eV par paire liée. Les atomes ***D*** et ***A*** sont séparés par 2 à 3 Å, soit à peine plus que dans le cas des liaisons faibles.

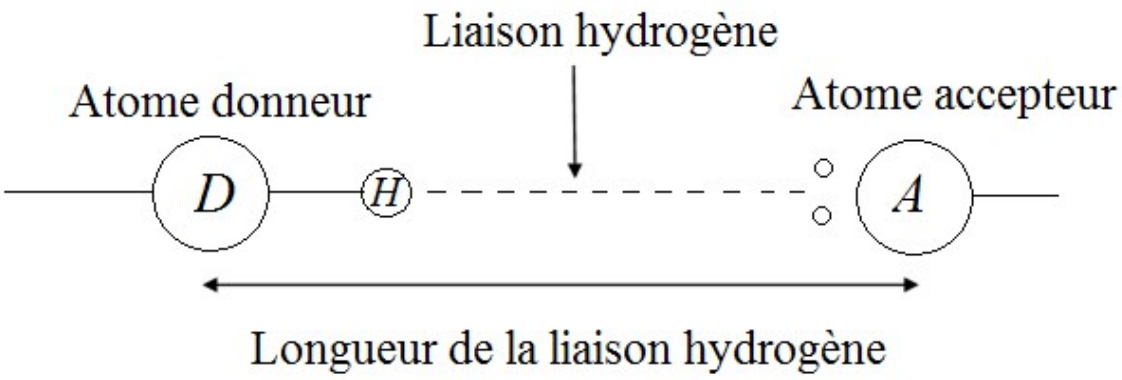


Figure 5: Représentation schématique de la liaison hydrogène.

Les liaisons hydrogène de même que les liaisons Van der Waals sont modélisées par des interactions de type dipôle-dipôle. L'atome donneur ***D*** fortement électronégatif et la tendance que l'hydrogène de se polariser positivement, favorise la délocalisation des électrons de la liaison vers l'atome donneur. Le noyau d'hydrogène et l'atome ***D*** forme alors un moment dipolaire fort. L'atome accepteur ***A*** porteur d'un doublet non liant (polarisabilité très forte), est polarisé par le champ crée par le dipôle précédent. L'interaction électrostatique résultante entre les deux dipôles sera d'autant plus forte que l'atome ***A*** pourra s'approcher de ***D-H***. Cela est facilité par la petite taille de ***H*** et par une dimension modeste de ***D*** et de ***A***. L'hydrogène reste donc lié de façon covalente à l'atome électronégatif d'origine, et sa distance à l'autre atome est réellement supérieure (interaction).

III.1. Energie de la liaison

L'énergie de liaison compte quatre contributions attractives et une contribution répulsive. La contribution attractive majoritaire (pour moins 2/3 de l'énergie de liaison) est électrostatique et correspond à l'interaction coulombienne entrainant les dipôles de molécules voisines à s'aligner selon le principe d'énergie minimale. Les autres sont dues, à la polarisation d'une molécule sous l'influence du champ créé par sa voisine, au transfert de charge due à la délocalisation intermoléculaire des électrons, et à la corrélation de phase entre les déplacements instantanés des électrons qui stabilisent la liaison. La contribution répulsive est une conséquence du principe d'exclusion. (**Figure 6**)

L'énergie d'une liaison hydrogène est de quelques dizaines de kilojoules/mole alors qu'une liaison de Van der Waals a une énergie de l'ordre de 1-4 kJ/mol, pour plusieurs centaines

de kJ pour les liaisons covalentes. L'énergie de la liaison hydrogène est entre 10 et 40 kJ/mol et environ 22.5 kJ/mol pour un dimère d'eau (ces valeurs sont à température ambiante).

III.2. La directivité de la liaison

De point de vue géométrique, la directionnalité de la liaison correspond à un angle de liaison proche 180° avec un noyau dirigé vers le doublet électronique non liant de l'atome accepteur. Cette directionnalité est une conséquence des contributions attractives majeures que sont la contribution électrostatique et le transfert de charge, toutes deux hautement directionnelles elle est d'une très grande importance dans l'architecture moléculaire de la glace ou de l'eau à courte distance, ou encore dans l'organisation des structures biologiques régulière telles que les protéines (comme celle l'hélice de α) ou l'ADN.

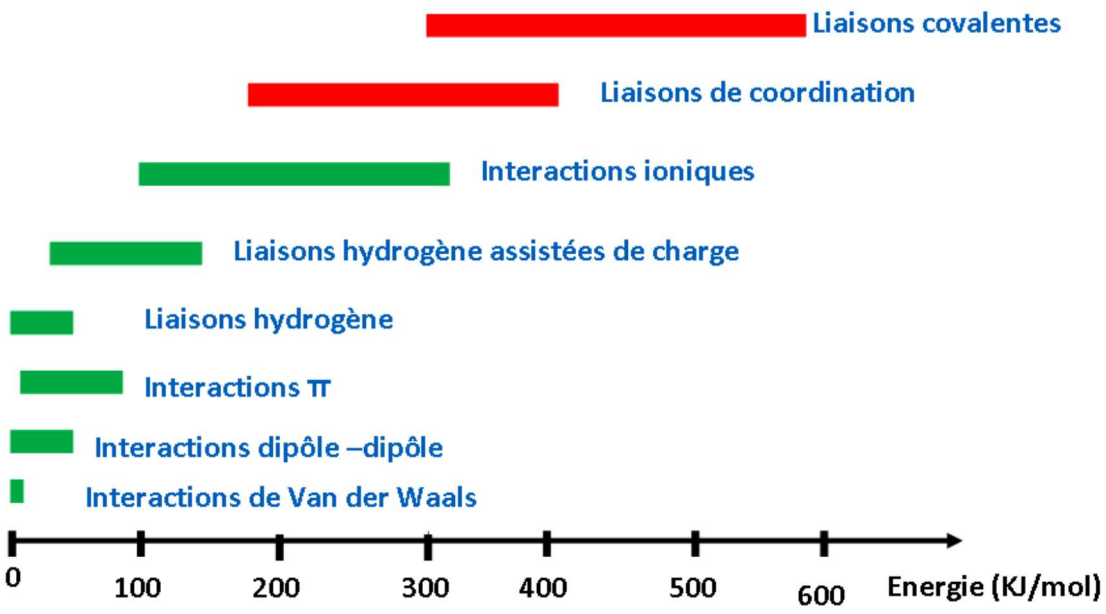


Figure 6: Classification des interactions selon leur énergie **[32]**.

III.3. Processus coopératif

L'implication de deux atomes dans une liaison hydrogène augmente leur polarité. Cette dernière affecte les autres atomes de la molécule qui n'ont pas encore formé des liaisons hydrogène pour changer leurs propriétés à être donneur ou accepteur de proton. Elle facilite ainsi la création des liaisons hydrogène, et ainsi de suite.

IV. Etude bibliographique sur les composés aromatiques azotés

Un grand nombre d'amines qui possèdent un cycle aromatique sont synthétisés et présentent un certain nombre de propriétés particulières. Ces amines font l'objet de plusieurs recherches à cause de leurs applications intensives dans les synthèses organiques **[33]**, dans la préparation des co-cristaux comme des matériaux luminescence **[34]** et des médicaments **[35]**. En fait, les amines aromatiques constituent une classe importante de produits chimiques de grande valeur technique et commerciale (les hydrocarbures), par exemple la pipéridine et ses dérivés sont utilisés pour la production des cellules solaires **[36]**, des contrôles des gènes **[37]**. Certains composés aminés sont des constituants alimentaires largement présentés dans la production alimentaire, ainsi que le chocolat, le café, le thé et les boissons **[38-39]**. Les amines aromatiques sont souvent utilisées pour la protection de pièces en milieu aqueux naturel et dans le développement des produits pharmaceutiques et des peptides biologiques grâce à leurs topologies structurales intéressantes **[40-41]**. Généralement, les amines aromatiques sont inflammables et représentent un risque d'incendie, elles sont aussi toxiques et facilement absorbés par la peau.

Les composés aromatiques objet de cette étude ont une grande importance et sont potentiellement réactifs. L'aromaticité présente trois caractéristiques importantes pour une grande variété d'applications en chimie :

1- La capacité à délocaliser les électrons en raison du système de liaisons π.
2- La stabilité chimique en contact avec les acides et les bases.
3- Une forte tendance à s'organiser soit en des motifs chevrons ou en couches dans les réseaux cristallins.

Ces caractéristiques jouent un rôle très important dans l'architecture cristalline des composés et sont devenues un challenge scientifique dans le domaine de la synthèse de nouveaux composés à applications industriels et pharmaceutiques.

V. Les hybrides à base de la mélamine

En 1834, Liebing **[42]** a réussi pour la première fois à synthétiser le composé 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (mélamine). La mélamine (cyanuramide, cyanurotriamine ou cyanurotriamide) est une poudre cristalline blanche qui possède une teneur élevée en azote (66% en masse) et de formule chimique $C_3H_6N_6$. Grâce à la présence de plusieurs groupements amines, la mélamine a un PK_b de 9 et un point de fusion qui atteint 345°C.

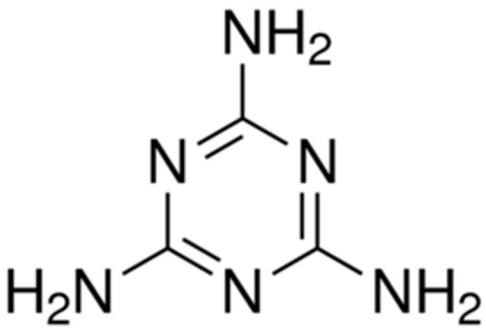


Figure 7: La mélamine.

Bizzari et Yokose (2008) **[43]** ont rapporté que 1,2 millions de tonnes de mélamine ont été produites dans le monde en 2007. Les applications de la mélamine sont diverses et utilisée principalement dans la fabrication des plastiques, des adhésifs, des stratifiés, des peintures, des tissus, des permanent-presse, des finitions textiles, des mélanges d'engrais, des retardateurs de flammes et enrobage des papiers **[43]**. Le composé appelé Cyromazine est un exemple d'un insecticide chimique à base de mélamine qui agit en tant que régulateur de croissance des insectes. La mélamine peut augmenter le taux de protéines c'est pourquoi l'industrie agroalimentaire en a ajouté quelquefois et frauduleusement dans la fabrication de l'alimentation humaine et animale. Mais sa toxicité sur les reins a dû faire renoncer à son exploitation, vu que des centaines d'enfants et d'animaux domestiques étaient morts à cause d'aliments contenant de la mélamine (insuffisances rénales) **[43]**.

La molécule de la mélamine est constituée de trois atomes d'amine secondaires et trois atomes d'amine primaires (groupements $–NH_2$) qui lui permettent de s'impliquer dans plusieurs liaisons hydrogène comme donneur et accepteur. Sa structure moléculaire favorise la délocalisation des électrons au niveau du cycle aromatique rendant la molécule plane. Grace à ces propriétés, la molécule de cyanuramide est impliquée dans différents types de liaisons

hydrogène, ces derniers sont largement utilisés pour l'organisation des composants dans la conception d'un grand nombre et différents types d'architectures supramoléculaires comme des rubans, des tubes, des tiges et des cavités **[44]**, ces types de liaisons sont très importantes pour étudier la cristallisation, l'arrangement moléculaire et la stabilisation du composé.

La mélamine est rigide, plane, soluble dans nombreux acides organiques **[45]** et inorganiques **[44]** et sa molécule est tout à fait symétrique avec des liaisons hydrogène multiples **[46-47].** Le composé mélamine phosphate est bien connu comme retardateur de flammes **[48]**, de type additif en raison de sa stabilité thermique améliorée lorsqu'il est mélangé avec de nombreux polymères **[49-50]**. Gardant ce concept, on peut considérer la mélamine comme une structure organique intéressante, à cause de l'aromaticité et la densité électronique qui est plus faible dans la moitié des amines primaires et secondaires.

Jusqu'à présent 239 composés préparés à base de la mélamine ont été répertoriés dans la Cambridge Structural Database (CSD, ConQuest Version 1.23, 2018) ce qui reflète l'étude intensive de cette amine avec différents réactifs. Parmi les 239 composés, 104 structures montrent un transfert de proton à partir d'un acide organique ou inorganique vers la mélamine. Ces structures présentent deux types de protonation sur les sites du cycle triazine: mono-protoné ou di-protoné tandis que le troisième type correspond à la protonation d'un des groupements amine ($–NH_2$). L'étude cristallographique des composés contenant le melaminium révèle que seulement 13 sur 104 structures cristallisent dans des groupes d'espace non centro-symétrique et sont donc intéressantes pour leurs propriétés optiques non linéaires (**ONL**).

L'étude bibliographique nous a permis de classer les structures à base de la mélamine selon la protonation: 38 structures non protonées, 91 structures monoprotonées, 10 structures diprotonées et 2 structures protonées sur l'un des groupements $–NH_2$ [Melaminium acetate et bis(Melaminium) sulfate dihydrate] et le reste sont des structures organométalliques (**Tableau 1**).

A partir de l'étude bibliographique, on constate que la mélamine se comporte comme donneur et accepteur via des liaisons hydrogène de type N—H…N. Pour bien détailler cette étude, nous donnons un aperçu sur les liaisons hydrogène présentes dans les différentes structures de la mélamine.

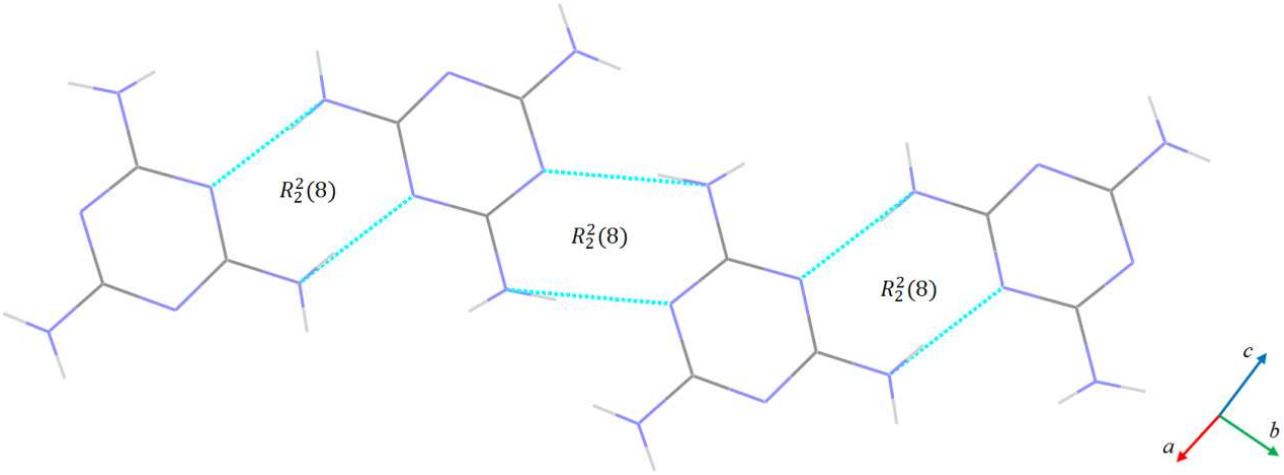
Tableau 1: Données cristallographiques des structures mélaminium sélectionnées et celles déposées dans la CSD (CSD, ConQuestVersion 1.23, 2018).

Code CCDC Ref	Groupe d'espace	Paramètres de la maille (Å, °, Å^3)	Nom du composé formule
MELAMI 08	P 2_1/n	a= 7.2789, b= 7.4799(3), c= 10.3316(4) β= 108.495(4) V=533.456, Z=4	1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine **[51]** $C_3 H_6 N_6$
CATNES		a= 49.276(10), b=12.123(2), c=23.01(5) β= 100.85(3) V=13503.3, Z=4	1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine 2,4,6-tris(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine **[52]** $C_{18} H_{12} N_6$,1.33($C_3 H_6 N_6$)
JICWIB10	C c m 2_1	a= 7.207(1), b= 9.740(2), c= 17.072(6) V=1198.39, Z=4	5,5-Dibromobarbituric acid melamine **[53]** $C_4 H_2 Br_2 N_2 O_3$,$C_3 H_6 N_6$
REVVAQ	P 2_1/c	a= 7.290(16), b=21.948(13), c=12.14(7) β= 98.46(3) V=1922.62, Z=4	Melamine 6-(hydroxymethyl)uracil trihydrate **[54]** $C_3 H_6N_6$,2($C_5 H_6 N_2 O_3$),3($H_2 O$) H.
REGKIX	C 2/c	a=14.5430(3), b=8.5816(3), c=13.24(4) β= 97.697(3) V=1637.49, Z=4	Melamine bis(glutarimide) **[55]** 2($C_5 H_7 N O_2$),$C_3 H_6 N_6$
ETAZAB	P 2_1/c	a= 15.788(1), b=12.160(1), c= 7.161(1) β= 96.560(5) V=1365.78, Z=4	Melaminium 2,4-dihydroxybenzoate dihydrate **[56]** $C_3 H_7 N_6^+$,$C_7 H_5 O_4^-$,2($H_2 O$)
POLLIN	P -1	a= 4.733(1), b= 9.325(2), c= 10.405(2) α= 82.65(3), β= 87.81(3), γ= 84.34(3) V=453.081, Z=2	2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium dihydrogen arsenate**[57]** $C_3 H_7 N_6^+$,$H_2 As O_4^-$
QACSUI0 1	I 2/m	a=14.815 (19), b=9.635(18), c=7.040(9) β= 93.194(11) V=1003.46, Z=4	Melamine cyanuric acid **[58]** $C_3 H_6 N_6$,$C_3 H_3 N_3 O_3$
ETAZOP	P 2_1/c	a=16.691(8), b=8.577(4), c=20.692(8) β=117.83(3) V=2619.62, Z=8	Melaminium 2-hydroxybenzoate acetonitrile solvate**[56]** $C_3 H_7 N_6^+$,$C_7 H_5 O_3^-$,0.5($C_2 H_3 N$)
JICWOH 10	C c c 2	a=5.052(1), b=12.221(3), c=15.742(3) V=971.919, Z=4	Barbituric acid melamine **[53]** $C_4 H_3 N_2 O_3^-$,$C_3 H_7 N_6^+$
HUYBUY	I 2/m	a= 8.528(4), b=17.044(10), c=9.184(4) β= 92.165(6) V=1334.14, Z=8	Melaminium chloride **[59]** $C_3 H_7 N_6^+$,Cl^-
TUPTII	P -1	a= 6.065(12), b=7.037(14), c=11.410(2) α=104.02(3), β= 93.95(3), γ= 109.08(3) V=440.801, Z=2	Melaminium iodide monohydrate **[60]** $C_3 H_7 N_6^+$, $H_2 O$,I^-
GULHEA	P 2_1/c	a= 3.5789(7), b=20.466(4), c=10.060(2) β= 94.01(2) V=735.049, Z=4	Melaminium nitrate **[61]** $C_3 H_7 N_6^+$, $N O_3^-$
GONRAE	C2/c	a= 18.041(2), b=10.457(2), c=14.289(2) β= 103.652(14) V=2664.69, Z=16	Melaminium hemikis(sulfate) **[62]** $C_3 H_7 N_6^+$, 0.5 ($O_4 S_2^-$)

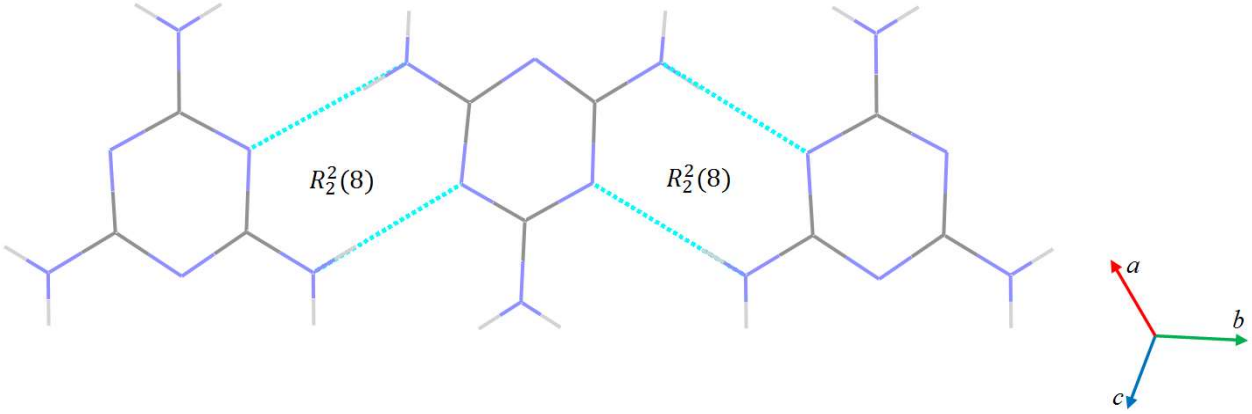
TUQCUE	P -1	a= 5.654(4), b=7.553(7), c=11.893(10) α=102.72(4), β= 94.58(3), γ=110.78(2) V=456.193, Z=2	Melaminium perchlorate monohydrate **[63]** $C_3 H_7 N_6^+$, $Cl O_4^-$, $H_2 O$
YADNAT	P-1	a=9.363(2), b=10.241(3), c=4.577(11) α= 91.75(19), β=94.77(16), γ=83.53(16) V=434.629, Z=2	melaminium orthophosphate **[64]** $C_3H_7N_6^+$, $H_2O_4P^-$
GONREI	P 2_1/c	a=7.771(14), b=9.892(18), c=12.186(2) β= 101.198(9) V=918.95, Z=4	melaminium dinitrate **[62]** $C_3 H_8 N_6^{2+}$, $2(N O_3^-)$
MIWFOO	C 2/c	a=18.480(1), b=8.650(1), c=12.728(1) β=130.21(1) V=891.175, Z=8	Melaminium sulfate **[65]** $C_3 H_8 N_6^{2+}$, $O_4 S^{2-}$
ZENWEU	P -1	a=5.8981(6), b=9.235(1), c=11.101(2) α= 97.85(1), β= 90.38(1), γ=98.87(1) V=591.593, Z=2	2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine-1,3-di-ium diperchlorate monohydrate $C_3 H_8 N_6^{2+}$, $2(Cl O_4^-)$, $H_2 O$ **[66]**
AJOFUA	P 2_1	a= 4.999(1), b=21.837(4), c=5.607(1) β= 103.01(3) V= 596.366, Z=2.	2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine-1,3-di-ium L-tartrate monohydrate **[67]** $C_3 H_8 N_6^{2+}$,$C_4 H_4 O_6^{2-}$,$H_2 O$
CELHUX	C2	a=17.865(3), b=8.465(2), c=6.117(1) β=100.22(1) V=910.38, Z=2	Melaminium bis(trichloroacetate) dihydrate **[68]** $C_3 H_8 N_6^{2+}$,$2(C_2 Cl_3 O_2^-)$,$2(H_2 O)$
OMIJEZ	P -1	a=8.257(2), b=8.986(2), c=9.383(1) α= 98.60(1), β=96.38(2), γ=117.07(1) V=600.13, Z=1	Mellitic acid bis(melamine) dehydrate **[69]** $C_{12} H_2O_{12}^{4-}$,$2(C_3 H_8 N_6^{2+})$,$2(H_2 O)$
QQQGBA	P**2	a=9.9901, b=9.2083, c=6.9252 V=637.062, Z=4	Melamine acetate **[61]** $C_3 H_7 N_6^+$,$C_2 H_3 O_2^-$
KIXLIN	P-1	a=7.146(2), b=9.955(3), c=11.005(4) α= 86.040(7), β=87.852(6), γ=82.756(7) V=774.448, Z=2	bis(Melaminium) sulfate dihydrate**[71]** $2(C_3 H_7 N_6^+)$,$O_4 S^{2-}$,$2(H_2 O)$

Dans le cas d'une mélamine non protoné, les liaisons hydrogène de type N—H···N assurent la cohésion entre les mélamines et forment des chaines infinies (**Figure 8**). D'autres structures de la mélamine non protonée montrent la présence d'un deuxième type des liaisons hydrogène N—H···O (**Figure 9**), tandis qu'elles ne présentent pas des liaisons entre les mélamines dans la plupart des structures. Les deux type de liaisons hydrogène qui impliquent le cyanuramide forment toujours des cycles de type $R_2^2(8)$.

Selon la CSD, on remarque que la structure de l'acide 5,5-Dibromobarbiturique mélamine présente deux interactions entre l'un des atomes d'azote du cycle triazine et l'atome de brome ainsi que les liaisons hydrogène de types N—H···O et N—H···N (**Figure 10**).

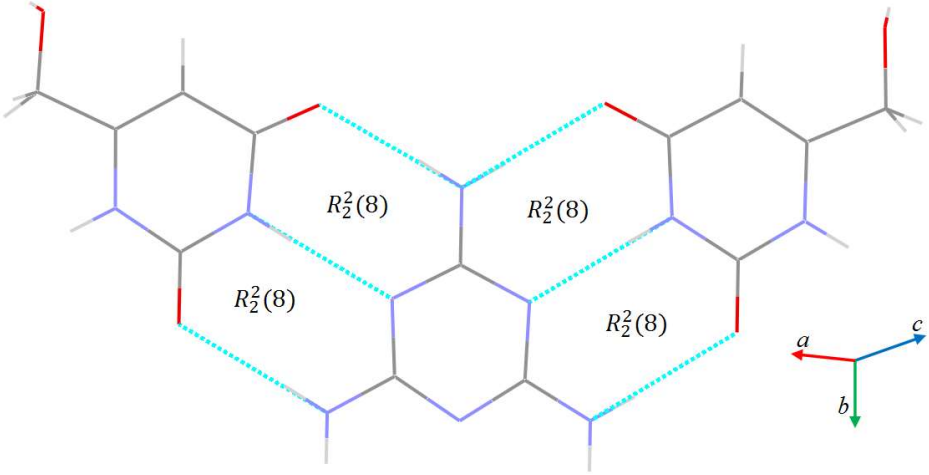


Melamine. [Ref Code MELAMI08]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, N = bleu.



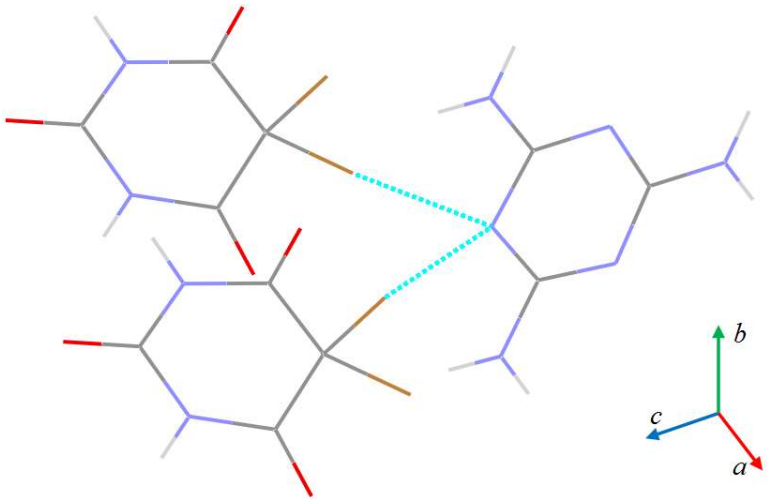
Melamine 2,4,6-tris(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine. Ref Code [CATNES]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, N = bleu.

Figure 8: Liaisons hydrogène de type N—H···N inter mélamine dans le cas non protoné.



Melamine 6-(hydroxymethyl)uracil trihydrate. Ref Code [REVVAQ]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, N = bleu, O = rouge.

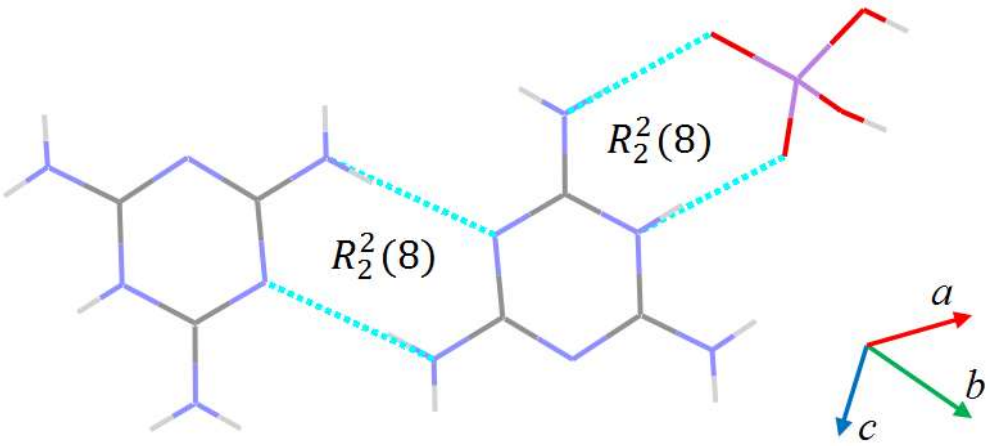
Figure 9: Liaisons hydrogène de type N—H···N et N—H…O dans le cas non protoné.



5,5-Dibromobarbituric acid melamine. Ref Code [JICWIB10]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, N = bleu, O = rouge, Br = marron.

Figure 10: interaction nitrogène-Brome dans le cas de la mélamine non protoné.

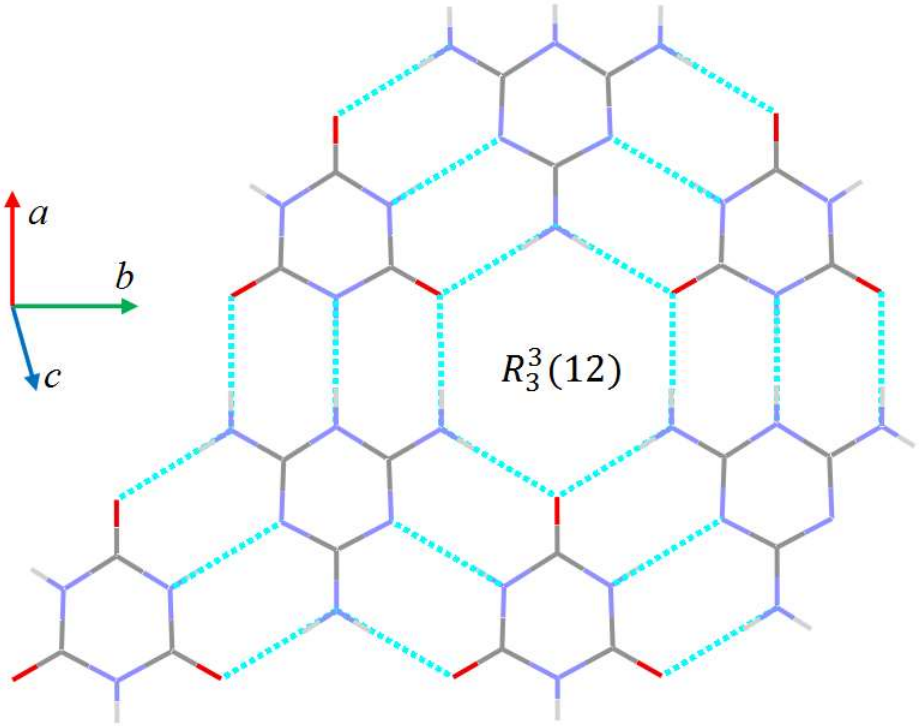
Dans le cas de la mélamine mono protonée, les cations melaminium sont connectés entre eux via des liaisons hydrogène de type N—H···N et forment dans la plupart des structures le même type de cycle ($R_2^2(8)$) observé dans les composés contenant la mélamine non protonée. Notre recherche bibliographique, nous a permis de remarquer que six composés parmi quatre-vingt onze structures ne présentent pas des liaisons hydrogène entre les entités de melaminium (**Figure 11**).



2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium dihydrogen arsenate. Ref Code [POLLIN]. Code couleur: C = gris, H =gris clair, N = bleu, O = rouge, P = violet.

Figure 11: Liaisons hydrogène inter melaminium et melaminium-anion de type N—H···N et N—H···O dans le cas mono-protoné.

On note que la structure melaminium cyanuric acid montre que tous les atomes d'azote sont impliqués dans des liaisons hydrogène fortes (**Figure 12**).



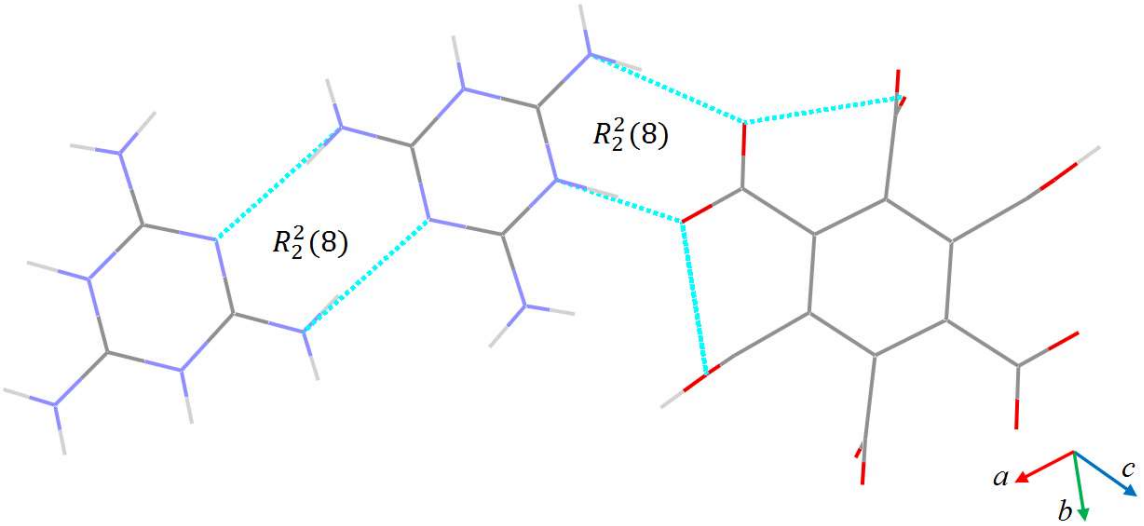
Melaminum cyanuric acid. Ref Code [QACSUI01].

Code couleur: C =gris, H =gris clair, N = bleu, O = rouge.

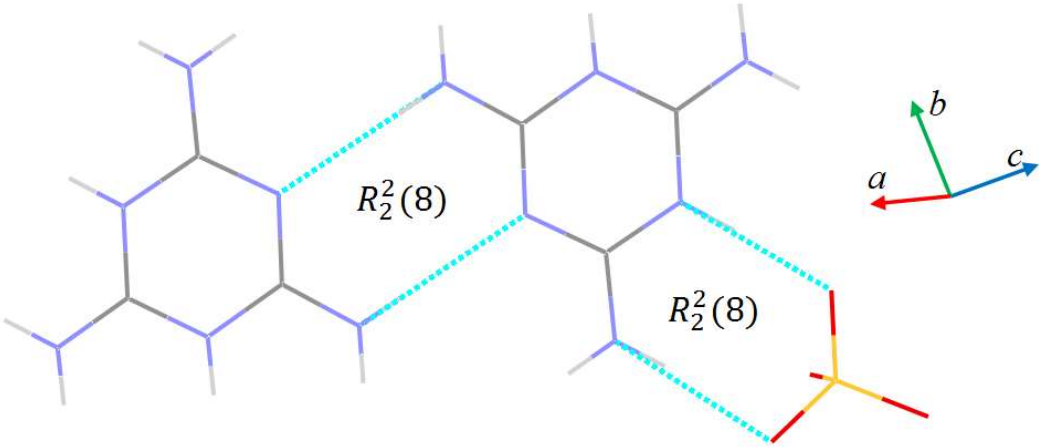
Figure 12: Liaisons hydrogène entre le cation melaminium et l'anion cyanurique.

Dans tous les cas d'une mélamine di-protonés enregistrés dans la CSD, on ne note aucune interaction entre les cations melaminium sauf pour les structures melaminium sulfate et Mellitic acid melaminium sulfate où les cations sont connectés entre eux via un seul type de liaison hydrogène de type N—H···N (**Figure 13**).

La protonation des groupements amine de la mélamine est observée dans les deux structures bis(melaminium) sulfate dihydrate et melaminium acetate où les cations de melaminium s'impliquent dans liaisons hydrogène de type N—H···O et N—H···N, cette interaction forme toujours le même cycle observé dans les différents cas de protonation (**Figure 14**).

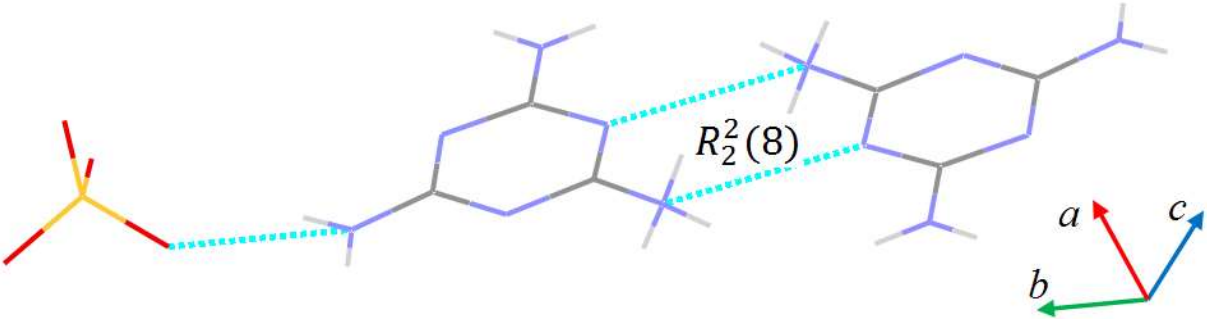


Mellitic acid bis(melamine). Ref Code [OMIJEZ]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, N = bleu, O = rouge.



Melaminium sulfate. Ref Code [MIWFOO]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, N = bleu, O = rouge, S = jaune.

Figure 13: Liaisons hydrogène entre les melaminium dans le cas di-protoné.



bis(Melaminium) sulfate dihydrate. Ref Code [KIXLIN]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, N = bleu, O = rouge, S = jaune.

Figure 14: Liaisons hydrogène de type N—H···N et N—H···O dans le cas de protonation de groupement amine.

VI. Les hybrides à base de la chloroaniline

L'aniline, aussi appelée aminobenzène ou phénylamine, est un composé organique basique, de formule C_6H_5-NH_2 (ou C_6H_7N); qui se présente sous forme d'un liquide huileux.
Les structures d'aniline et ses dérivés sont largement étudiés en raison de leur importance en industries pharmaceutique, cosmétique, électro-optique, ainsi que plusieurs autres applications dans l'industrie comme la production des colorants, des pesticides et des cirages **[72-74]**. Dans les produits pharmaceutiques, elle est utilisée comme précurseur pour produire la chlorhexidine, les antimicrobiens, les bactéricides et dans la fabrication des pesticides. L'aniline est aussi une matière première importante pour de nombreuses utilisations industrielles telles que les peintures à l'huile, le caoutchouc et les matières plastiques **[75]**. Elle est aussi largement étudiée pour son utilisation dans la conduction électrique, l'électroluminescence, les piles rechargeables et les applications anticorrosion **[76-78]**. Dans la plupart des cas, les applications sont utilisées en raison des interactions intermoléculaires en particulier les liaisons hydrogène. La compréhension de ces interactions non covalentes s'est avéré très utile en raison de leurs propriétés physiques **[79]**. La force et la direction des liaisons hydrogène sont à l'origine de la formation de l'état solide et d'autres propriétés physiques **[80]**.

Parmi les dérivés d'aniline, la chloroaniline qui est utilisée comme catalyseur dans la production de plusieurs herbicides, l'urée et les insecticides (par exemple, le monuron, le diflubenzuron), les colorants azoïques, les pigments, les produits pharmaceutiques et les cosmétiques. Elle est aussi un précurseur des agents antimicrobien et bactéricide largement utilisé dans la fabrication de pesticides, y compris le pyraclostrobine, l'anilofos, le monolinuron et le chlorphthalim **[81]**.

Dans ce travail nous avons synthétisé de nouveaux composés organique-inorganique, obtenu des monocristaux, collecté des données de diffraction des RX, analyser les structures cristallines et identifié les différents types de liaisons hydrogène présentes dans les dérivés de chloroaniline. Des études cristallographiques sur les complexes chloroaniline protonés sont largement publiées au cours de ces dernières décennies. Dans la base de données Cambridge Structural DataBase (ConQuest ver. 1.23), 262 structures organiques ou organique-inorganique ont été rapportées à ce jour et qui contiennent la molécule chloroaniline, parmi elles 90 structures cristallines montrent un transfert de proton (chloroanilinium). Dans tous les cas, l'hydrogène de l'acide organique ou inorganique est libéré et lié au groupe -NH_2 du chloroaniline (formation du

cation chloroanilinium) stabilisé dans la structure par la formation d'un anion à partir de l'acide qui libère le proton en question.

Tableau 2: Données cristallographiques de nos structures chloroanilinium et celles déposées dans la CSD (ConQuest Version 1.23, 2018).

Code CCDC Ref	**Groupe d'espace**	**Paramètres de la maille (Å, °, Å^3)**	**Nom du composé La formule**
KUQRIY	P 21/n	a=11.3143(6), b=4.7466(2), c=17.5024(9) β=108.540(3) V=891.175, Z=4	2-Chloroanilinium dihydrogen phosphate **[82]** $C_6 H_7 Cl N^+, H_2 O_4 P^-$
SARJEB	P 21/c	a=11.6719(10), b=16.3835(10),c=7.5559(10) β=93.967(10) V=787.299, Z=4	2-Chloroanilinium picrate **[93]** $C_6H_7ClN^+$, $C_6H_2N_3O_7^-$
TAYVEV	P c a 21	a=16.187(5), b=5.409(5), c=8.992(5) V=787.299, Z=4	2-Chloroanilinium bromide **[85]** $C_6 H_7 Cl N^+$, Br^-
UFAJAM	P c a 21	a=15.517(2), b=5.3248(6), c=8.6979(10) V=718.663, Z=4	2-Chloroanilinium chloride **[86]** $C_6 H_7 Cl N^+$, Cl^-
XAZWEC	P 21/c	a=11.069(2), b=7.3093(15), c=13.718(5) β= 125.737(19) V=900.895, Z=4	2-Chloroanilinium perchlorate **[83]** $C_6 H_7 Cl N^+, Cl O_4^-$
HASQEZ	P c a 21	a= 16.1551(5), b=5.5958(2), c=8.4538(2) V=764.23, Z=4	3-Chloroanilinium bromide **[86]** $C_6 H_7 Cl N^+$, Br^-
RUXWOY	P-1	a=6.786(1), b=11.797(5), c=15.113(4) α=67.80(3), β=80.39(1), γ= 74.82(2) V=1077.889, Z=2	3-chloroanilinium (diphenyl phosphate) benzene solvate **[92]** $C_{12}H_{10}O_4P^-$, $C_6H_7ClN^+$, $0.5(C_6H_6)$
RUXYAM	P21/c	a=15.742(4), b=7.710(1), c= 7.069(1) β=99.36(2) V=846.671, Z=4	3-chloroanilinium thiocyanate **[92]** $C_6H_7ClN^+$, CNS^-
SIQBEB	P21/c	a=7.3995(1), b=27.8489(6), c= 9.8246(2) β=131.394(1) V=1519.82, Z=4	3-chloroanilinium 2,4-dinitrobenzenesulfonate **[90]** $C_6H_3N_2O_7S^-, C_6H_7ClN^+$
UFAJOA	P 21/n	a=4.3982(12), b=5.9208(14), c=28.696(7) β=92.644(9) V=746.473, Z=4	3-Chloroanilinium chloride **[86]** $C_6H_7ClN^+$, Cl^-
YAGNIF	P21/c	a=12.7848,(3) b=6.7767(2), c= 16.1702(4) β=105.08(2) V=1352.72, Z=4	3-Chloroanilinium 4-methylbenzenesulfonate **[91]** $C_7 H_7 O_3 S^-, C_6 H_7 Cl N^+$
BOLCAI	P -1	a= 5.0431(6), b=6.9623(8), c=13.6035(9) α= 92.96(1), β=91.37(1), γ= 104.86(1) V=460.695, Z=2	4-chloroanilinium perchlorate **[84]** $C_6 H_7 Cl N^+$, $Cl O_4^-$

CURGOL	P 21/c	a=8.728(1), b=9.649(1), c=9.823(1) β=108.6(1) V=784.049, Z=4	p-Chloroaniline hydrochloride **[87]** $C_6 H_7 Cl N^+, Cl^-$
HUCXEJ	C 2	a=12.8171(8), b=7.5954(3), c=16.0909(6) β=109.815(5) V=1473.72, Z=4	4-Chloroanilinium 2-carboxy-4,5-dichlorobenzoate **[94]** $C_6 H_7 Cl N^+, C_8 H_3 Cl_2 O_4^-$
KUQROE	P b c a	a=9.7371(19), b=7.8756(16), c=25.141(5) V=1927.95, Z=8	4-Chloroanilinium dihydrogen phosphate **[82]** $C_6 H_7 Cl N^+, H_2 O_4 P^-$
LABRAK	P 21	a=10.832(2), b=16.193(2), c=15.803(2) β=107.48(1) V=2643.959, Z=4	4-chloroanilinium bis(methylsulfonyl)amide 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane**[95]** $C_{12}H_{24}O_6, C_6H_7ClN^+, C_2H_6NO_4S_2^-$
LIJGAN	P 21	a= 7.352(1), b=10.869(1), c=15.997(1) β=97.90(1) V=1260.54, Z=4	4-Chloroanilinium L-tartarate monohydrate **[96]** $C_6 H_7 Cl N^+, C_4 H_5 O_6^-, H_2 O$
ROPTIB	P 1	a= 7.214(1), b=9.728(1), c=10.705(1) α=73.64(1), β=77.92(1), γ=65.80(1) V=653.705, Z=2	(4-Chloroanilinium) D-tartarate methanol solvate **[97]** $C_6H_7ClN^+, C_4H_5O_6^-$,0.5(CH_4O)
XAZDOT	P -1	a=4.3989(2), b= 6.2553(2) c=13.8907(8) α=91.4000(8), β= 93.580(1), γ=101.967(1) V=372.913, Z=2	4-Chloroanilinium bromide **[88]** $C_6 H_7 Cl N^+, Br^-$

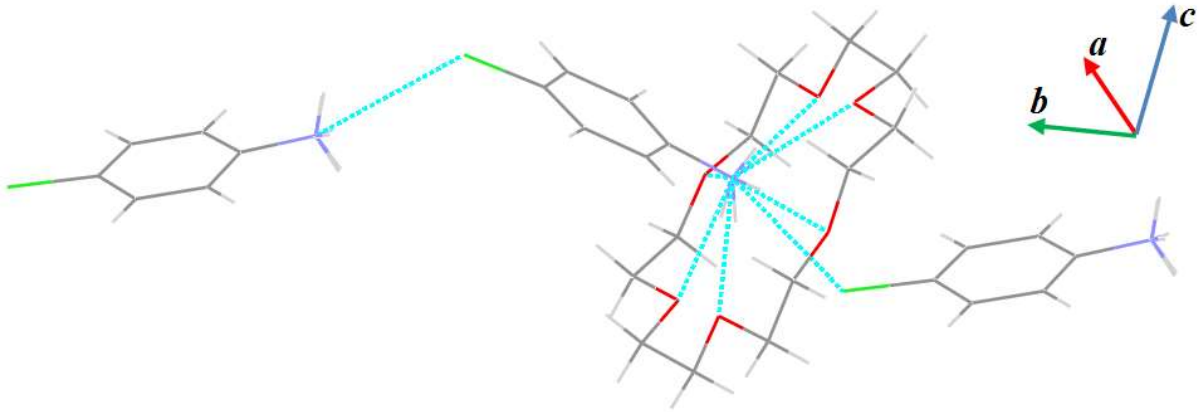
En regardant de près les structures qui ont été rapportées dans la banque de données CSD :

On compte trente-sept composés hybrides à transfert de proton, à base d'ortho, de meta et de para chloroanilinium, dont cinq structures sont à base d'o-chloroaniline et six structures à base de m-chloroaniline.

Dans cette partie, nous avons effectué une étude comparative des composés à base de chloroaniline. Les interactions de l'o-chloroaniline et p-chloroaniline avec l'acide phosphorique et l'acide perchlorique ont conduit à des structures cristallines centrosymétriques **[82-84]** qui ne sont pas intéressantes pour étudier les applications optiques notamment les propriétés d'optique non linéaire de second ordre (SHG). Tandis que les dérivés des sels chloroanilinium avec les halogènes sont cristallisés dans des groupes d'espaces non-centrosymétriques pour les structures d'o-chloroanilinium **[85-86]** et centrosymétriques pour les structures de p-chloroanilinium **[87-88]**. Pour les six composés hybrides à base de m-chloroanilinium, la structure m-chloroanilinium bromide **[89]** est non-centrosymétrique, tandis que les interactions avec le chloride **[86]**, 2,4-dinitrobenzene sulfonate **[90]**, 4-methylbenzene sulfonate **[91]**, thiocyanate **[92]** et (diphenyl

phosphate) benzene solvate **[92]** sont centrosymétriques. Donc pour ces raisons nous avons focalisé nos études sur la synthèse de nouveaux composés hybrides à base de chloroaniline portant de nouvelles propriétés (**Tableau 2**).

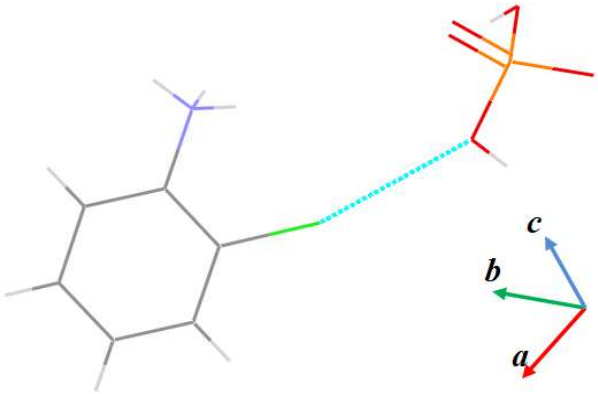
Nous avons réalisé une étude détaillée des composés organique-inorganiques à base de chloroaniline rapportés dans la CSD (**Tableau 2**), et nous n'avons trouvé aucun contact cation-cation entre les entités chloroanilinium dans ces structures hybrides, à part pour le composé 4-chloroanilinium bis(methylsulfonyl)amide 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane, où on note la présence d'une seule interaction faible de type halogène-nitrogène [3.237(2) Å] (**Figure 15**).



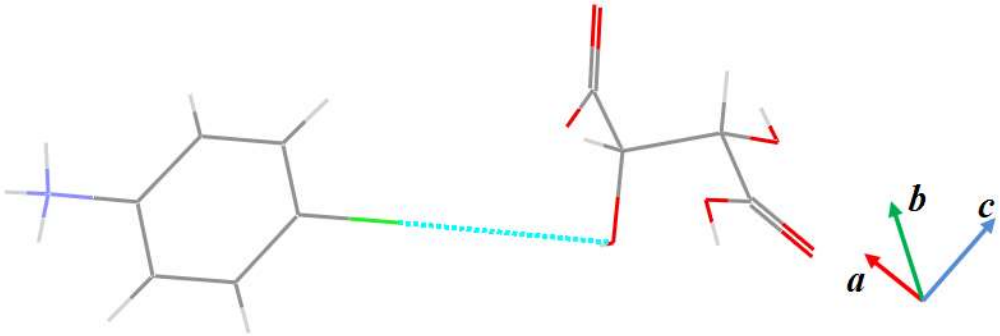
4-chloroanilinium bis(methylsulfonyl)amide 1,4,7,10,13,16 hexaoxacyclooctadecane.Ref Code [LABRAK]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, Cl = vert, N = bleu, O = rouge.

Figure 15: La seule interaction de type N···Cl observée entre les cations chloroanilinium.

La cohésion cristalline de la plupart des composés contenant des cations chloroanilinium est assurée par des liaisons hydrogène de type N—H···O. On note tout de même que les six composés ortho, méta et para chloroanilinium avec les halogènes (bromure et chlorure) ne présentent que des liaisons hydrogène fortes de types N—H···Cl ou N—H···Br. Les cations chloroanilinium dans les structures o-chloroanilinium dihydrogène phosphate et (4-Chloroanilinium D-tartarate methanol solvate présentent des interactions de type halogène-oxygène Cl···O [3.236(4) Å] et [3.170(1) Å] respectivement (**Figure 16**), ainsi que les liaisons de type N—H···O. Les interactions de m-chloroanilinium et p-chloroanilinium avec thiocyanate présentent deux types de liaisons hydrogène N—H···S et N—H···N (**Figure 17**).

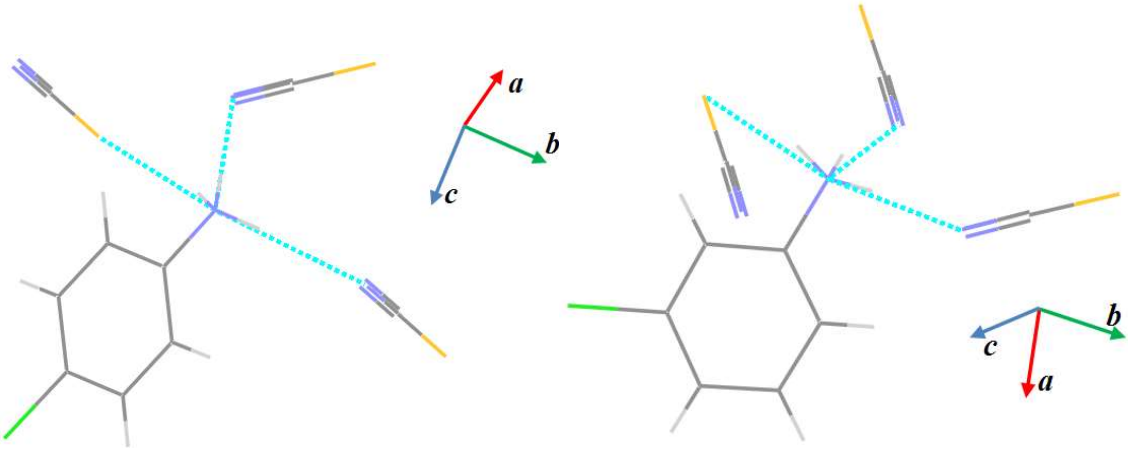


2-Chloroanilinium dihydrogen phosphate. Ref Code [KUQRIY]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, Cl = vert, N = bleu, O = rouge et P=orange.



(4-Chloroanilinium) D-tartarate methanol solvate. Ref Code [ROPTIB]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, Cl = vert, N = bleu, O = rouge.

Figure 16: les deux interactions Cl···O observées dans les structure meta et para chloroanilinium.



3-chloroanilinium thiocyanate. Ref Code [RUXYAM]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, Cl = vert, N = bleu, S = jaune.

4-Chloroanilinium thiocyanate. Ref Code [XAYXUS]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, Cl = vert, N = bleu, S = jaune.

Figure 17: Liaisons hydrogène de type N—H···N et N—H···S entre la chloroanilinium et thiocynate.

VII. Conclusion

Cette partie est consacrée aux structures cristallines que nous avons obtenu ainsi que celles citées dans la CSD. Nous avons essayé de révéler, à travers les édifices cristallins, l'importance fonctionnelle des matériaux hybrides. Ces composés organique-inorganiques présentent un intérêt croissant pour les chimistes, les physiciens et les biologistes en tirant partie des entités organiques et inorganiques. Les matériaux hybrides organique-inorganique ne représentent pas seulement une alternative de créativité à la conception de nouvelles structures et composés pour la recherche académique mais aussi leurs caractéristiques améliorées ou inhabituelles permettent le développement d'application industrielles innovantes **[98]**. Certains produits hybrides sont déjà employés dans divers domaines d'application. Les exemples incluent un million de télévisions vendus chaque année par Toshiba, dont les écrans sont recouverts d'hybrides faits de colorants indigo intégrés dans une matrice de silice-zircone **[99]**.

Nous avons effectué des études sur les composés organiques aromatiques possédant au moins un groupement amine ou imine présentent la partie fonctionnelle du composé étudié. Ces composés sont susceptibles d'accepter un ou deux protons sur les sites azotés. Le but du transfert de charge vers l'entité organique est la polarisation, ce qui permet d'obtenir des composés semi-organiques à l'état solide caractérisés par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

A partir de nos investigations bibliographiques en utilisant la base de données cristallographique CSD, nous constatons que les composés hybrides à base de chloroaniline et la mélamine ont été intensivement étudiés. La mélamine présente trois types de protonation sur les sites azotés et est impliquée dans plusieurs liaisons hydrogène de type cation-cation ou cation-anion N—H···N et N—H···O de manière à former des cycles de type $R_2^2(8)$. Quant aux structures à base de chloroaniline, elles présentent dans la plupart des cas des liaisons hydrogène de type cation-anion N—H···O. On observe également que ces composés ne présentent pas des liaisons hydrogène entre les entités cationiques (chloroanilinium) contrairement aux structures à base de la mélamine.

VIII. Références

[1] C. Sanchez, H. Arribart & M. M. Giraud-Guille, (2005). Nature Mater. 4, 277.
[2] S. Mann, in Biomimetic Materials Chemistry, ed. S. Mann, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, 1.
[3] Sana AHMAD thèse de doctorat Preparation And Characterization Of Cyclopentadienyltitanium-Based Organic-Inorganic Hybrid Materials.
[4] C. Sanchez & F. Ribot, (1994). new journal of chemistry. 18, 1007.
[5] R. A. Vaia & J. F. Maguire, (2007). Chem. Mater. 19, 2736–2751.
[6] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville & M. Popall, (2005). J. Mater. Chem. 15, 3559–3592.
[7] S. Frings, H.A. Meinema, C.F.V. Nostrum & R. V-Linde, (1998). Prog. Org. Coat. 33, 126.
[8] J. Malzbender, G. de With & J.M.J.D. Toonder, (2000). Thin Solid Films. 372, 134.
[9] A. Morales & A. Duran, (1997). J. Sol–Gel Sci. Technol. 8, 451.
[10] B. Schaudel, C. Guermeur, C. Sanchez, K. Nakatani & J. Delaire, (1997). J. Mater. Chem. 7, 61.
[11] S.A. Schwab, M. Hoffmann & H. Bader, (1996). Kunststoffe, 86, 660.
[12] S.A. Schwab, H. Katschorek, U. Weber & A. Burger, (2003). J. Sol–Gel Sci.Technol. 26, 699.
[13] S.A. Schwab, in Handbook of Sol-Gel Science and Technology, ed. S. Sakka, Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, USA, 2004, vol. 3, 455.
[14] A. N. Shipway, E. Kats & I. Willner, (2000). Chemplys. Chem. 1, 18-52.
[15] G. Ravi, S. Anbukumar, & P. Ramasamy, (1994). Mater. Chem. Phys. 37, 180-183.
[16] E. Bescher, F. Pique, D. Stulik & J. D. Mackenzie, (2000). J. Sol–Gel Sci. Technol.19, 215.
[17] C.L. Hill, G.-S. Kim, C. M. Prosser-McCartha & D. Judd, (1993). Mol. Eng. 3, 263-275.
[18] C. R. Kagan, D. B. Mitzi & C. D. Dimitrakopoulos, (1999). Science. 286, 945–947.
[19] R. Masse, M. Bagieu-Beucher, J. Pécaut, J. P. Levy & J. Zyss, (1993). Nonlinear Opt. 5, 413.
[20] C. Aruta, F. Licci, A. Zappettini, F. Bolzoni, F. Rastelli, P. Ferro & T. Besagni, (2005). Appl. Phys. A81, 963-968.
[21] Y. Tominaga, & H. Ohno, (2000). Electrochimica, Acta. 45(19), 3081-3086.
[22] V.L. Colvin, M.C. Schlamp & A.P. Alivisatos, (1994). Nature.370, 354±357.
[23] S. Burov, M. Leko, M. Dorosh, A. Dobrodumov & O. Veselkina, (2011). J. Pept. Sci. 17, 620.
[24] M. Abram, M. Zagaja, S. Mogilski, M. Andres-Mach, G. Latacz, S. Baś, J. J. Łuszczki, K. Kieć-Kononowicz&K. Kamiński, (2017).J. Med. Chem. 60 (20), 8565–8579.
[25] D. Kotsyubynskyy, S. Molchanov & A. Gryff-Keller, (2004). Polish J. Chem., 78, 239–248.
[26] C.R Kagan, D.B. Mitzi & C.D. Dimitrako poulos, (1999). Science, 286, 945.
[27] B.S. Cooperman & N.Y. Chiu, (1973). Biochemistry, 12, 1676.
[28] A. Kotaki, M. Harada & K. Yagi, (1966). J. Biochem., 60, 592.
[29] V. Pichon-Pesme, C. Jelsch, B. Guillot & C. Lecomte, (2004). Acta Cryst A. 60, 204-208.
[30] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte, (2005). J. Appl. Cryst. 38, 38-54.
[31] X.-L. Zhang, B.-H. Ye, & X.-M. Chen, (2005). Crystal Growth & Design, 5 (4), 1609-1616.
[32] M. Mayor, (2001). PNR « Matériaux fonctionnels supramoléculaires ». Vision, le magazine suisse de la science et de l'innovation. 52p.
[33] X. C. Gao, T.Friscic & L. R. Macgillivray, (2004). Angew. Chem. Int. Ed. 43, 232–236.
[34] A. Hori, S. Takatani, T. K. Miyamoto & M. Hasegawa, (2009). CrystEngComm, 11, 567-569.
[35] M. A. Beaven, (2009). Our perception of the mast cell from Paul Ehrlich to now. Eur. J. Immunol. 39, 11–25.
[36] J. Otsuki, Y. Takaguchi, D. Takahashi, P. Kalimuthu, S. P. Singh, A. Islam & L. Han, (2011). Advances in OptoElectronics. 2011,7.

[37] D. Wang, X. Ding & P. N. Rather. (2001). Indole can act as an extracellular signal in Escherichia coli. J. Bacteriol. 183, 4210-4216.
[38] C.D. Frary, R.K. Johnson & M.Q. Wang, (2005). J. Am. Diet Assoc. 105, 110–113.
[39] D.C. Mitchell, C.A. Knight, J. Hockenberry, R. Teplansky, T.J. Hartman, (2014). Food and Chemical Toxicology 63, 136–142.
[40] H. Bundgaard & M. Johansen, (1981). J. Pharm. 8, 183-192.
[41] H. Bundgaard, (1992). Adv. Drug Deliv. Rev. 8, 1-38.
[42] J. Liebig, (1834). Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.). 10, 10.
[43] S. Bizzari & K. Yokose, (2008). Melamine. In: Chemical economics handbook. Menlo Park, CA, SRI Consulter le lien. (http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/673.3000/). (17/11/2012).
[44] G.R. Desiraju (Ed.), (1996). Perespectives in Supramolecular Chemistry: The Crystal as a Supramolecular Entity, vol. 2, Wiley, Chichester.
[45] A. Ranganathan, V. R. Pedireddi, & C. N. R. Rao, (1999). J. Am. Chem. Soc. 121, 1752-1753
[46] D. C. Sherrington & K. A. Taskinen, (2001). Chem. Soc. Rev. 30, 83.
[47] G. M. Whitesides, E. E. Simanejk, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. Chin, M. Mammen & D. M. Gordon, (1995). Acc. Chem. Res. 28, 37.
[48] S. Zhou, L. Song, Z. Wang, Y. Hu & W. Xing, (2008). Polym. Degrad. Stab. 93, 1799.
[49] S. Jahromi, W. Gabrielse & A. Braam, (2003). Polymer. 44, 25.
[50] J. G. Kersjes & R. H. M. Kierkels, (2003). U. S. Pat., 6653474 B1.
[51] P. Li, H.D. Arman, H. Wang, L. Weng, K. Alfooty, R.F. Angawi, B. Chen, (2015). Cryst.Growth Des. 15, 1871.
[52] S.J. Makowski, M. Lacher, C. Lermer & W. Schnick, (2012). J.Mol.Struct. 1013, 19.
[53] J.A. Zerkowski, J.C. MacDonald & G.M. Whitesides, (1994). Chem.Mater. 6, 1250.
[54] H. Kooijman, A.L. Spek, F.H. Beijer, E.W. Meijer, (2007). CSD Communication(Private Communication).
[55] R.F.M. Lange, F.H. Beijer, R.P. Sijbesma, R.W.W. Hooft, H. Kooijman, A.L. Spek, J. Kroon & E.W. Meijer, (1997). Angew.Chem.,Int.Ed. 36, 969.
[56] S.S. Lekshmi & T.N.G. Row, (2011). CrystEngComm. 13, 4886.
[65/57] G. Anbalagan, M.K. Marchewka, K. Pawlus & N. Kanagathara, (2015). J.Mol.Struct. 1079, 407.
[58] T.J. Prior, J.A. Armstrong, D.M. Benoit & K.L. Marshall, (2013). CrystEngComm. 15, 5838.
[59] H. Jing, M. Strobele, M. Weisser & H.-J. Meyer, (2003). Z.Anorg.Allg.Chem. 629, 368.
[60] M. M. Zhao & P. P. Shi, (2010). Acta Crystallogr. E66, o1415.
[61] R. Tanbug, K. Kirschbaum & A.A. Pinkerton, (1999). J.Chem.Cryst. 29, 45.
[62] L. Vella-Zarb, D. Braga, A.G. Orpen & U. Baisch, (2014). CrystEngComm. 16, 8147.
[63] M. M. Zhao & P. P. Shi, (2010). Acta Crystallogr. E66, o1463.
[64] D.J.A.D. Ridder, K. Goubitz, V. Brodski, R. Peschar & H. Schenk, (2004). Helv.Chim.Acta. 87, 1894.
[65] A. Heine, K. Gloe, T. Doert & K. Gloe, (2008). Z.Anorg.Allg.Chem. 634, 452.
[66] A. Martin & A.A. Pinkerton, (1995). Acta Crystallogr.C51, 2174.
[67] M.K. Marchewka, J. Baran, A. Pietraszko, A. Haznar, S. Debrus & H. Ratajczak, (2003). Solid State Sciences. 5, 509.
[68] G.J. Perpetuo & J. Janczak, (2006). Acta Crystallogr.C62, o372.

[69] I. Karle, R.D. Gilardi, C.C. Rao, K.M. Muraleedharan & S. Ranganathan, (2003). J.Chem.Cryst. 33, 727.
[70] R.M. Sanyal, A.K .Roy & S.K. Ghosh, (1973). Technology(Sindri,India). 10, 103.
[71] X.-H. Li, S.-Z. Yang, W.-D. Xiang & Q. Shi, (2007). Struct.Chem. 18, 661.
[72] H. Kataoka, (1996). J. Chromatogr. A 733, 19.
[73] R.D. Voyksner, R. Straub, J.T. Keever, H.S. Freeman & W.N. Hsu, (1993). Environ. Sci. Technol. 27, 1665.
[74] L.M. Games & R.A. Hites, (1977). Anal. Chem. 49, 1433.
[75] R. Anitha, S. Athimoolam, M. Gunasekaran & K. Anitha, (2014). J. Mol.Struct. 1076, 115.
[76] C.T. Yan, T.S. Shih & J.F. Jen, (2004). Talanta 64, 650–654.
[77] H.L. Wang, F. Huang, A.G. Mac Diamid, Y.Z. Wang, D.D. Gebler & A.J. Epstein, (1996). Synth. Met. 78, 33–37.
[78] P. Novak, K. Muller, K.S.V. Santhanam & O. Haas, (1997). Chem. Rev. 97, 207–281.
[79] C.B. Aakeroy & K.R. Seddon, (1993). Chem. Soc. Rev. 22, 397–407.
[80] D. Braga, G. R. Desiraju, J. S. Miller, A. G. Orpen, Sarah (Sally) & L. Price (2002). CrystEngComm. 4(83), 500–509.
[81]Ashford, R. D. (2011). Ashford's Dictionary of Industrial Chemistry, 3rd ed. Botus Fleming, England: Wavelength Publications.
[82] P. Balamurugan, R. Jagan & K. Sivakumar, (2010). Acta Crystallogr. C66, o109.
[83] Benhua Zhou, Jin Cai, Acta Crystallogr.,Sect.E: (2012), 68, o2113.
[84] R.Anitha, S.Athimoolam, M.Gunasekaran, K.Anitha, J.Mol.Struct. (2014), 1076, 115.
[85] Z.Liu, W.-T.Yu, X.-T.Tao, M.-H.Jiang, J.-X.Yang, L.Wang, Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct. (2005), 220, 415.
[86] L.Gray, P.G.Jones, Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci. (2002), 57, 61.
[87] G. Ploug-Sorensen & E.K. Andersen, (1985). Acta Crystallogr. C41, 613.
[88] M.-M. Zhao, (2012). Acta Crystallogr. E68, o2022.
[89] R.J. Attrell, C.M. Widdifield, I. Korobkov & D.L. Bryce, (2012). Cryst.Growth Des. 12, 1641.
[90] I.U. Khan, M.N. Arshad, O. Sahin, H. Mubashar-Ur-Rehman, A. Munir, S. Humayun & A.M. Asiri, (2013). Jiegou Huaxue(Chin.J.Struct.Chem.). 32, 1465.
[91] J.P. Jasinski, J.A. Golen, A.S. Praveen, H.S. Yathirajan & B. Narayana, (2011). Acta Crystallogr. E67, o2925.
[92] M.G. Babashkina, K. Robeyns, Y. Filinchuk & D.A. Safin, (2016). New J.Chem. 40, 1230.
[93] C. Muthamizhchelvan, K. Saminathan, J. Fraanje, R. Peschar & K. Sivakumar, (2005). Anal.Sci.:X-Ray Struct.Anal.Online. 21, x61.
[94] G. Smith, U.D. Wermuth & J.M. White, (2009). Acta Crystallogr. E65, o2111.
[95] P.G. Jones, A. Blaschette, O. Moers & W.Karna, (2016). CSD Communication(Private Communication).
[96] G. Smith, U.D. Wermuth & J.M. White, (2007). Acta Crystallogr. E63, o3432.
[97] Y. Yoshii, N. Hoshino, T. Takeda, H. Moritomo, J. Kawamata, T. Nakamura & T. Akutagawa, (2014). Chem.-Eur.J. 20, 16279.
[98] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville & M. Popall, (2005). J. Mater. Chem. 15, 3559.
[99] T. Itou & H. Matsuda, (1998). Key Eng. Mater. 67, 150.

Chapitre II

Méthodes Expérimentales

I. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les différentes méthodes utilisées pour l'étude de nouveaux matériaux hybrides à base d'amines aromatiques. Les propriétés physiques dérivées de la densité électronique seront présentées sur des cartes de densité électronique ainsi que l'analyse topologique des composés étudiés, un des objectifs majeurs de cette recherche.

II. La diffraction des rayons X

Selon Hoffman **[1]**, la détermination de la structure d'un composé est une action primordiale en chimie. Depuis sa découverte, la diffraction des rayons X a pris une grande place en recherche scientifique. Son utilisation apporte une valeur ajoutée à toute étude utilisant cette technique. En Mai 1912, Max Von Laue découvrit la diffraction des rayons X par les cristaux. Pendant plus un siècle, la détermination structurale a connu des développements majeurs et cela à travers plusieurs étapes et découvertes marquées par:

- L'ajustement de l'équation de Laue en une forme appelée « loi de Bragg ».
- Le développement des méthodes de caractérisations couplées aux outils informatiques et l'amélioration des diffractomètres et détecteurs.

Actuellement, la cristallographie à travers la diffraction des rayons X (DRX) est devenue une approche incontournable dans toutes les études et recherches entrant dans le cadre de l'analyse de la matière et de ses propriétés. La DRX a participé fortement à la connaissance approfondie de la structure de la matière à l'échelle atomique et aux développements de plusieurs domaines scientifiques ainsi que la vérification de théories et de connaissances fondamentales. Le nombre de Prix Nobel (plus d'une trentaine) attribué à ce jour aux personnes travaillant dans le domaine de la cristallographie est une parfaite illustration de l'importance de cette science.

II.1. Interactions RX avec la matière

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde associée se situe entre λ=0,01 Å et λ=100 Å. Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse la matière, il va interagir avec les particules chargées négativement (les électrons) **[2]**, trois types d'interactions se produisent avec les électrons: (**Figure 1**)

****L'effet photoélectrique :** cet effet se produit par l'absorption des rayons X et l'émission des électrons par le matériau irradié.

**** L'effet Compton :** pendant la collision des RX avec un électron du matériau irradié, le photon perd une partie de son énergie et le rayonnement diffusé sous l'angle *2θ* est incohérent (la longueur d'onde diffusée λ` est plus grande que l'onde incidente λ). Le mouvement de l'électron sera modifié à cause de la perte d'énergie.

**** L'effet Thomson (diffusion cohérente ou diffusion élastique)**

Après avoir traversé le cristal, le rayonnement incident pourra être diffusé par un atome sous l'angle *2θ* sans modification de sa longueur d'onde (λ`=λ). Donc la diffusion est cohérente et donne lieu au phénomène de diffraction (sur un monocristal par exemple).

Signalons que l'interaction des rayons X avec les protons des atomes est 1840 plus faible donc négligeable **[2].**

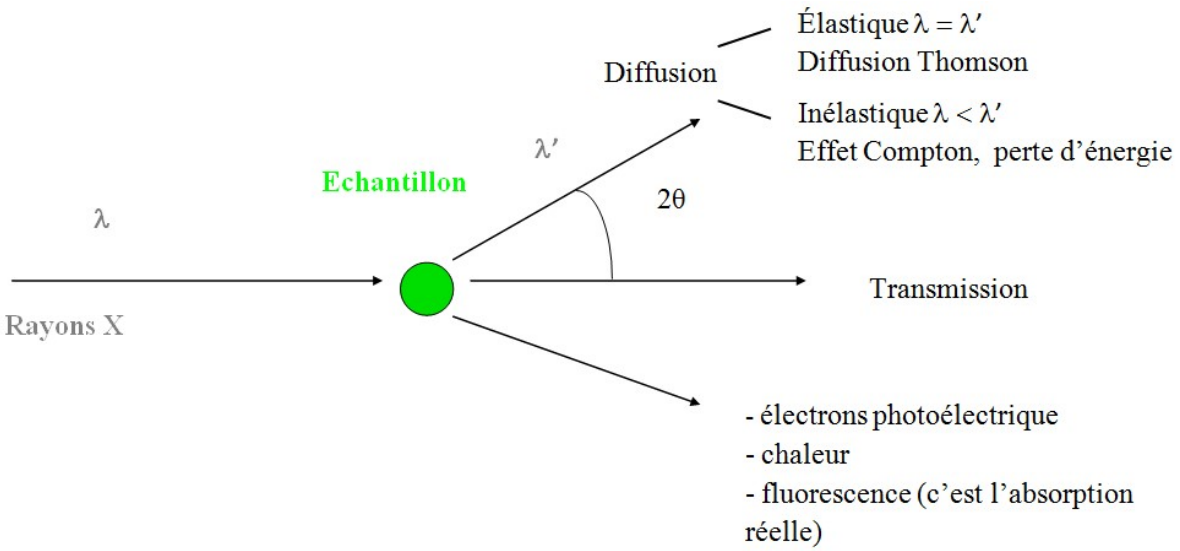


Figure 1: Diffusion des rayons X par la matière.

Dans la suite nous présentons à la fois de la collecte et les corrections des intensités diffractées, le traitement des données collectées à partir des mesures de la diffraction des rayons X sur monocristal et l'étude de la densité électronique.

II.2. Les différentes corrections des intensités enregistrées

Les valeurs des intensités diffractées par un monocristal contiennent plusieurs facteurs qui les affecte et qu'il faut corriger. Parmi ces facteurs, le coefficient d'extinction, le facteur d'absorption et le facteur de Lorentz qui ajoutent une erreur aux valeurs expérimentales, d'où

la différence observée entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées des intensités des réflexions.

a)-Correction du coefficient de l'extinction

Le phénomène d'extinction résulte de l'écart au modèle de cristal mosaïque idéalement imparfait représenté comme un ensemble de blocs parfaits légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Nous distinguons deux types d'extinction **[3-4]**:

Extinction primaire: elle résulte de l'interférence destructive de faisceaux diffractés sur des plans réticulaires successifs.

Extinction secondaire: elle traduit la diminution de l'intensité du faisceau incident arrivant sur un bloc du cristal mosaïque du fait de la diffraction sur un bloc précédent. Les blocs diffractent le faisceau incident de manière non cohérente. Ce phénomène peut être dominé par l'orientation des blocs constituant le cristal mosaïque ou par leur taille. La correction de ce coefficient est prise en compte dans le calcul des intensités mesurées des rayons X et en définissant un facteur correctif ***y*** comme:

$$\left|F_{obs}(\vec{H})\right|^2 = \frac{1}{k^2} y \left|F_{calc}(\vec{H})\right|^2$$

b)-Correction du facteur de Lorentz: Chaque nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald avec une vitesse dépendant de l'angle de Bragg. Ceux traversant avec la vitesse la plus faible sont associés à une intensité diffractée plus importante (toutes choses égales par ailleurs). La correction de ce facteur se fait sur les intensités mesurées et tient compte de la géométrie de la diffraction **[5]**.

c)-Correction d'absorption:

L'absorption linéaire: Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique d'intensité I_0 parcourt une distance T à travers un matériau isotrope homogène, l'intensité est réduite à une valeur I:

$$I = I_0 \exp(\mu T)$$

μ : coefficient linéaire total.

Cette expression peut être appliquée à l'absorption des rayons X dans les solides cristallins à condition que l'absorption soit insensible à l'arrangement des atomes dans la maille.

Théoriquement, le coefficient d'absorption linéaire peut être déterminé à l'aide de l'équation suivante:

$$\mu = \frac{1}{V_c}\sum_{n=1}^{N_n}\sigma_n$$

V_c: représente le volume de maille et N_n est la contribution à l'absorption par maille. σ_n représente le terme d'absorption atomique et est donné par l'expression:

$$\sigma_i = \frac{1}{N_{Av}}\sum_{i} w_i \mu_{ip} M$$

N_{Av}: le nombre d'Avogadro.

w_i : la fraction molaire massique de l'élément i dans le composé.

M: la masse molaire du composé ($g.mol^{-1}$).

μ_{ip} : le coefficient d'absorption massique ($cm^2.g^{-1}$). Les coefficients d'absorption massique de tous les éléments du tableau périodique sont représentés dans les tableaux internationaux volume C **[6]**.

Correction d'absorption: La réduction de l'intensité diffracté d'une réflexion à partir d'un faisceau uniforme de rayons X due à l'absorption est donnée par le coefficient d'absorption selon l'équation **[7]**:

$$A = \frac{1}{V}\int \exp(-\mu(x_i + x_d)dV$$

x_i et x_d représentent respectivement les trajets des rayons X incidents et diffractés dans un cristal (la somme de x_i et x_d représente le terme A dans l'absorption linéaire) d'où l'intégration est sur le volume du cristal. La correction d'absorption est donnée par :

$$A^* = 1/A$$

II.3. Traitement des données de diffraction

Le choix des conditions d'enregistrement des rayons X diffractés joue un rôle très important dans l'étude structurale du composé. La qualité des intensités diffractées dépend de nombreux paramètres à savoir : la taille du monocristal, la composition du matériau, de la mosaicité du cristal (qualité cristalline intrinsèque), du choix de la longueur d'onde (réduire les effets d'absorption) et de la température de mesure (une mesure à basse température contribue

à la réduction des effets de déplacement atomique et permet par conséquent de mieux déconvoluer la densité électronique de l'agitation atomique.

Le diagramme suivant résume les étapes mises en œuvre dans les analyses de diffraction des RX sur monocristal.

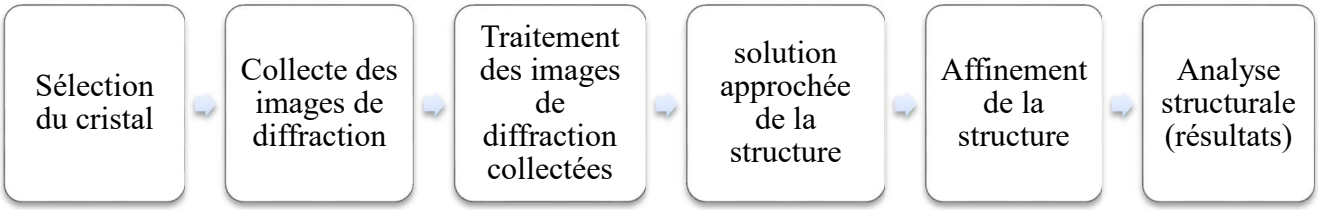


Diagramme 1: les principales étapes de la détermination et l'analyse structurale.

II.3.1. Choix du monocristal

Le choix du cristal est très important. Le cristal parfait ne doit pas contenir de défauts apparents ou des macles, il doit posséder des faces bien définies, et ses dimensions de l'ordre du dixième de millimètre (même taille que le faisceau des rayons X utilisé). Un gros cristal peut poser des problèmes liés à une grande absorption (surtout les cristaux contenant des atomes lourds) et peut fausser les valeurs du facteur d'échelle. Après la sélection du monocristal, ce dernier est monté sur une tête goniométrique (**Figure 2**) et fixé sur le goniomètre pour la collecte des données de diffraction.

II.3.2. Collecte des images de diffraction

Pour déterminer correctement la structure d'un composé, il faut réaliser une collecte complète des intensités diffractées, d'une manière à ce que tous les plans réticulaires soient enregistrés. Pour nos composés monocristallins, les collecte des données ont été réalisées au laboratoire de Cristallographie, Résonnance Magnétique et Modélisations (CRM2) sur deux diffractomètres: BRUKER-AXS D8 Venture et Supernova Agilent (**Figure 2 et 3**).

L'enregistrement des données de diffractions des rayons X comprend deux étapes :
La première étape : (assez rapide) permet de vérifier la qualité du cristal, déterminer les paramètres de la maille et les conditions optimales pour une collecte complète (Stratégie de la collecte).
Le second enregistrement est une collecte complète de tous les plans réticulaires selon la stratégie sélectionnée.

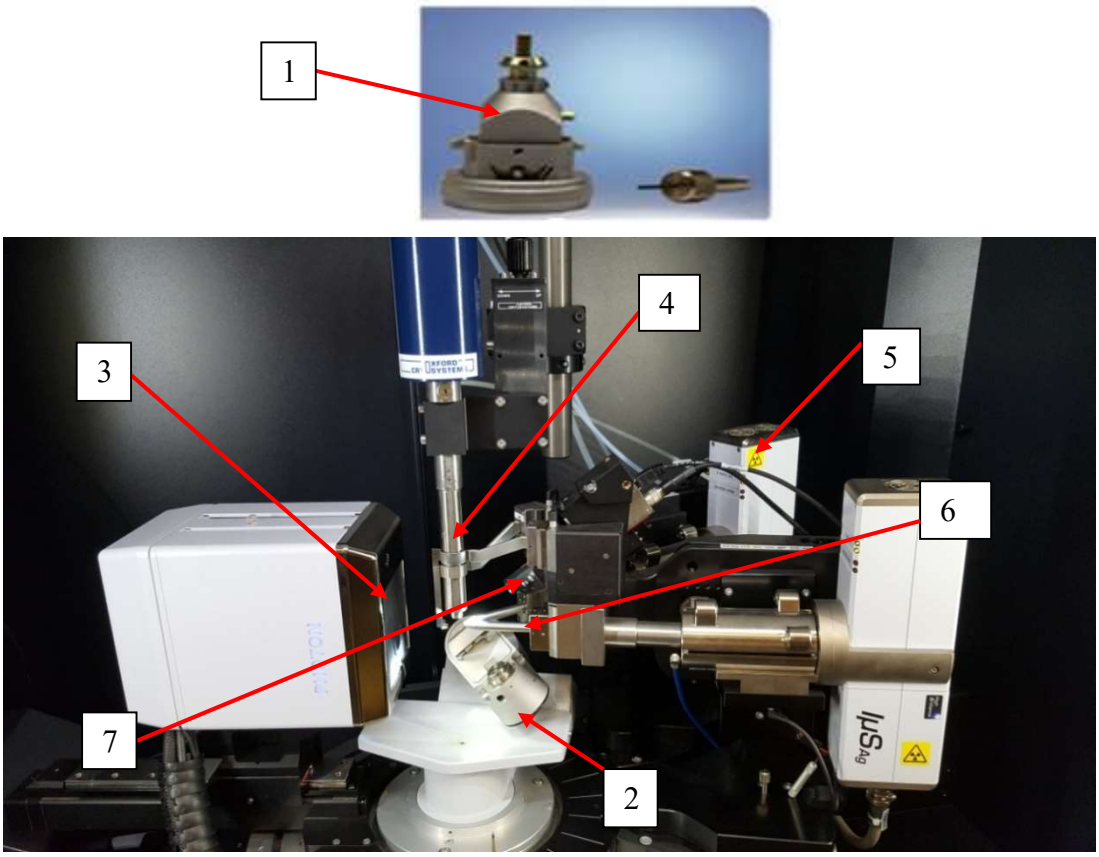


Figure 2: Diffractomètre BRUKER-AXS D8 Venture.1-La tête goniométrique, 2-Goniomètre, 3-Détecteur CMOS (Photon 100), 4-Soufflette de gaz (700 series Cryostream), 5- Tube (Mo) à Rayons X, 6-Tube (Ag) à Rayons X, 7-Visionne.

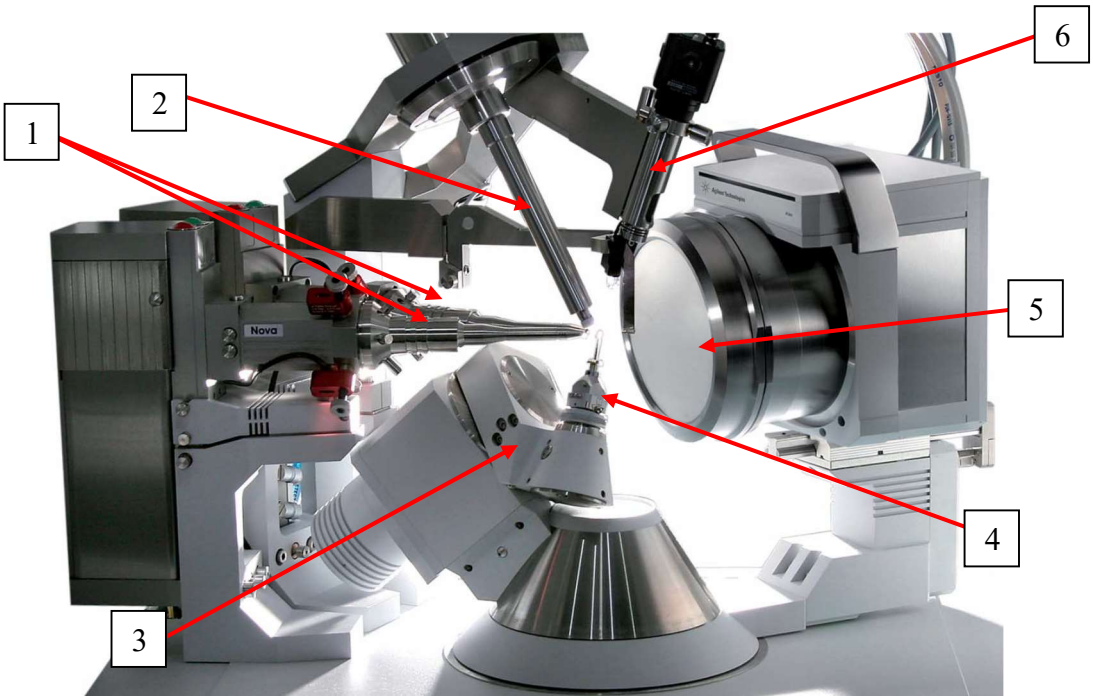


Figure 3: Diffractomètre Super Nova. 1- Source de Rayons X Mo et Cu.2-Soufflette de l'azote sur l'échantillon, 3-Goniomètre, 4-tête goniométrique, 5- Détecteur CCD, 6-Visionne.

II.3.3. Traitement des images de diffraction

Après l'enregistrement des intensités diffractées, nous réalisons la procédure de traitement de données collectées et cela pour:

- Estimer les valeurs précises des intensités collectées et leurs variances.
- Déterminer le groupe d'espace du composé analysé. Ce traitement se fait en plusieurs étapes:

a) Indexation des pics de diffraction: chaque pic diffracté est indexé (affectation des indices de Miller (*hkl*)), image par image en ajustant les pics de diffraction prédits (selon le système cristallin et les paramètres de la maille) aux pics observés.

b) Intégration des pics de diffraction: chaque pic est donc corrigé du bruit de fond et l'ajustement des pics doit être optimal afin de maximiser le rapport signal/bruit.

c) Correction des intensités mesurées: pour obtenir des données les plus précises possibles, les intensités collectées doivent être corrigées (des phénomènes liés à la nature du matériau analysé: absorption, extinction etc.). Les corrections d'absorption et de Lorentz sont faites au cours de l'intégration alors que la correction d'extinction est faite au cours de l'affinement. La correction de phénomène d'absorption est faite par des logiciels Apex III **[8]** Crysalis **[9]** et ABSORB **[10]**. Toutes ces étapes, depuis la collecte de l'intensité diffractée jusqu'à leur correction ont été réalisées à l'aide des logiciels SORTAV **[11-12]**, Apex III et Crysalis**.**

d) La réduction des données expérimentales de diffraction : après les différentes corrections, on dispose d'une estimation des intensités diffractées (avec incertitude) pour chaque réflexion (*hkl*). Ces données sont moyennées dans le groupe de Laue du cristal pour:

** Vérifier la qualité de la mesure.
** Mettre à la même échelle les intensités collectées.
** Obtenir un fichier contenant chaque réflexion mesurée associée à son intensité moyenne et à sa variance (fichier hkl).
Le programme SORTAV présente de très bonnes caractéristiques pour la réduction des données.

II.3.4. Résolution de la structure

A partir des intensités diffractées des RX, on peut déterminer le module du facteur de structure du composé. Le problème épineux de la diffraction des RX est que lors de l'expérience on perd la phase. Ceci et connu dans la cristallographie par l'expression « problème de phase ». Depuis 1929, de nombreuses méthodes sont développées pour résoudre ce problème **[13-17]**. Sachant que la perte de cette phase rend théoriquement impossible la détermination de la densité électronique du composé analysé, donc la détermination de la structure est impossible mathématiquement. Pourtant les mesures DRX sur monocristal contiennent toutes les informations liées à la structure et aux atomes (positions, nature, agitation etc.).

Les méthodes directes utilisées actuellement ne donnent qu'une approximation des phases du cristal et les valeurs exactes seront déterminées lors de l'affinement de la structure. Ces méthodes sont basées sur les équations de Sayre **[18]** et sont développées par Giacovazzo **[19-21]**, Wilson, Hauptman et Karle **[22-23]** (prix Nobel de chimie, 1985).

II.3.5. Affinement cristallographique

La résolution structurale est basée sur une estimation des valeurs réelles de la phase et du module du facteur de structure. Au cours de l'affinement cristallographique les valeurs sont progressivement ajustées pour approcher de la phase et du module de facteur de structure obtenu à partir de l'expérience de diffraction de rayons X.

Durant la détermination structurale nous vérifions l'évolution des opérations en nous basant sur des comparaisons périodiques de différents paramètres liés aux facteurs de structure observés et calculés. Lors des affinements le processus des moindres carrés est utilisé pour minimiser la différence entre le module de facteur de structure observé et calculé:

$$\chi^2 = \sum_{h,k,l} w_{hkl}\left(\left|F_{obs}(\vec{H})\right| - \left|F_{calc}(\vec{H},p)\right|\right)^2$$

Avec $w_{hkl} = \frac{1}{\sigma(I)^2}$

w_{hkl} : pondération assignée à chaque réflexion.

$\left|F_{obs}(\vec{H})\right|$: module du facteur de structure observé (expérimental).

$\left|F_{calc}(\vec{H},p)\right|$: module du facteur de structure calculé.

p : paramètres du modèle.

Le processus de l'affinement structural est résumé dans le diagramme suivant:

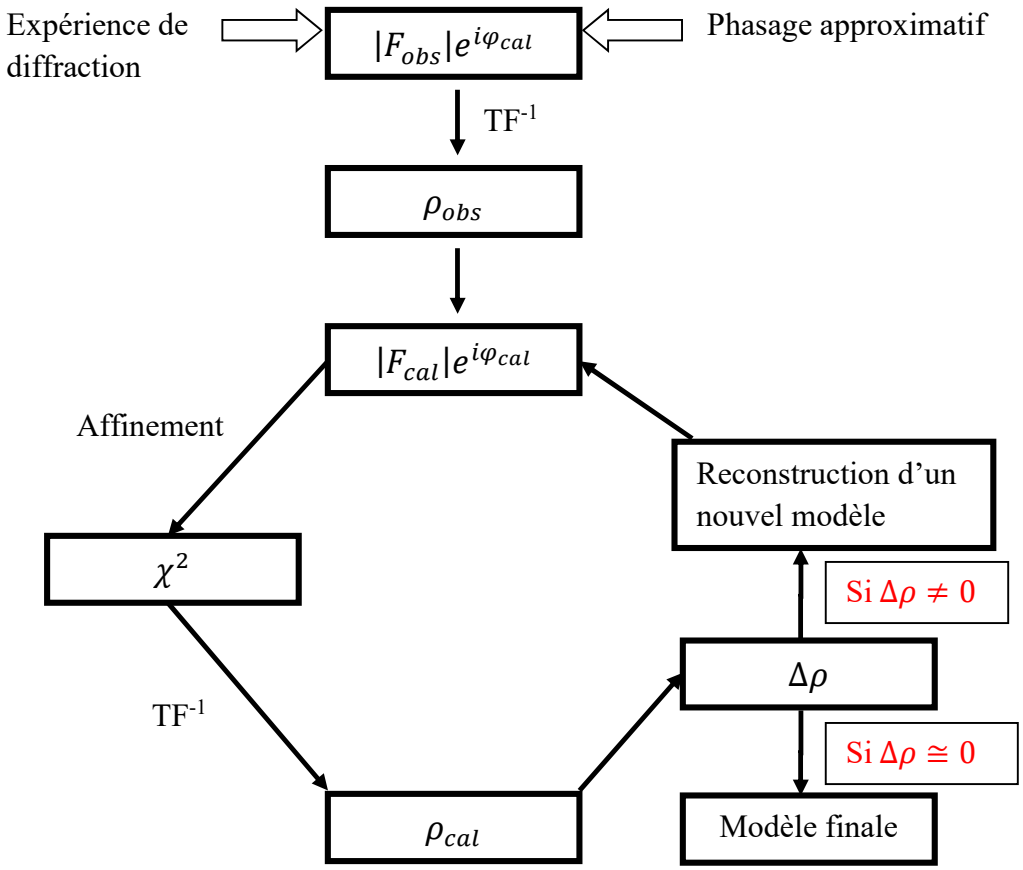


Diagramme 2: Processus de détermination structurale à partir des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal.

II.3.6. Tests de véracité du modèle construit

La qualité de l'affinement dépend aussi de deux facteurs généralement utilisés pour estimer l'écart entre les modèles calculés et observés.

Le facteur reliabilité (*R*): c'est une quantité statistique exprimée par l'équation suivante :

$$R(F) = \frac{\sum_{H_T}\left[\frac{1}{K}\left|F_{obs}(\vec{H})\right| - \left|F_{calc}(\vec{H},\rho)\right|\right]}{\sum_{H_T}\frac{1}{K}\left|F_{obs}(\vec{H})\right|}$$

Le facteur d'accord pondéré (*wR2*):

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2}}$$

K est le facteur d'échelle et H_T les plans (*hkl*) utilisés pour déterminer la structure du composé. Les faibles valeurs de *R* (*R*< ou =0,1) juge de la bonne qualité du modèle affiné.

Le Goodness of Fit (*GooF* ou *GoF* ou simplement *S*) permet de vérifier l'accord entre *R* et *Rw*, sa valeur doit être proche de 1 et son expression est donnée par l'équation suivante:

$$S = \sqrt{\left[\frac{\sum(wF_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{(N_{obs} - N_p)}\right]}$$

N_{obs} : nombre de réflexions indépendantes mesurées.

N_P : nombre de paramètres du modèle.

w : pondération dont l'expression plus simple est $w = 1/[\sigma^2(F_{obs}^2)]$.

Théoriquement, pour un modèle bien affiné, la valeur de *S*≈1. Cependant, en manipulant ou en mettant à l'échelle les amplitudes des facteurs de structures, les valeurs de *w* peuvent être élevées. Pour essayer de résoudre cette anomalie Sheldrick a introduit dans le programme SHELXL, la formulation suivante pour la pondération :

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_{obs}^2) + (aP)^2 + bP}$$

Avec

$$P = [(F_{obs}^2) + 2(F_{calc}^2)]/3$$

A et *b* deux paramètres à affiner.

La qualité de l'affinement apparait à travers les trois termes *S*, *R1* (avec les données observées) et *wR2* (avec toutes les données). Le tableau suivant donne quelques références d'estimation.

Tableau 1 : Critères d'appréciation de la qualité de l'affinement structural.

Paramètre	Qualité de l'affinement			
	Bonne	Acceptable	Problématique	Très problématique
R1	< 5%	< 7%	>.10%	> 15%
wR2	< 12%	< 20%	>.25% (ou >2R1)	> 35%
S	0.9-1.2	0.8-1.5	<0.8 ou > 2	<0.6 ou >4

III. Les modèles de la densité électronique

Après la correction des intensités diffractées de phénomènes d'absorption, de Lorentz et d'extinction, les intensités enregistrées permettent de calculer les modules de facteurs de structures $|F(\vec{H})|$ qui seront utilisés pour la détermination structurale. La somme de Fourier des facteurs de structures $F(\vec{H})$ permet d'obtenir la densité électronique totale sur toutes les réflexions mesurées.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} |F(\vec{H})| \, exp(-2\pi i \vec{H}.\vec{r}) \, exp(i\varphi_{\vec{H}})$$

$\vec{H}$: vecteur de l'espace réciproque associé à un plan (*hkl*)

On ne peut pas obtenir la phase $\varphi_{\vec{H}}$ des facteurs des structures pendant la collecte des données. Ce problème doit être résolu à l'aide de la distribution électronique de chaque atome et la construction du modèle structural dans l'espace réciproque:

$$F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \, exp(\varphi_{\vec{H}}) = \sum_{j=1}^{N_{AT}} f_j^{AT}(\vec{H}) T_j(\overrightarrow{H}) exp(i2\pi \vec{H}.\vec{r}_j)$$

N_{AT} : somme de tous les atomes de la maille.

$\vec{r}_j$: position de l'atome *j*.

$f_j^{AT}(\vec{H})$: facteur de diffusion atomique.

$T_j(\overrightarrow{H})$: facteur d'agitation thermique.

La détermination de la structure cristalline est réalisée en deux étapes, la première phase correspond à la solution approximative de la structure (utilisant les méthodes directes), et la deuxième correspond à l'affinement de la structure. Dans La deuxième phase la méthode des moindres carrés est utilisée pour minimiser par itérations successives la fonction :

$$\sum_{H} w_H \left[\frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})|\right]^2$$

w_H : facteur de pondération / $w_H = \frac{1}{\sigma^2(F_{obs})}$

ce paramètre affecte une pondération aux réflexions faibles et aux fortes.

K : facteur d'échelle $K = \frac{\sum|F_{obs}(h,k,l)|}{\sum|F_{calc}(h,k,l)|}$

III.1. Le modèle de l'atome indépendant

Le modèle le plus utilisé dans l'affinement cristallographique «conventionnel» est le modèle de l'atome indépendant (Independent Atom Model (IAM)). Dans ce formalisme, les distributions de la densité électronique des atomes sont supposées sphériques, isolés, indéformables, neutres et indépendantes. Les interactions entre les atomes, dues aux liaisons chimiques (covalentes, liaisons hydrogène), sont ainsi négligées. Donc la densité électronique est déterminée par la somme de la densité des atomes indéformables composant la molécule :

$$\rho^{pro}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_{AT}} \rho_j^{ATsph}(|\vec{r} - \vec{r_j}|)$$

Chaque atome est constitué de deux termes

$$\rho_j^{ATsp}\ (\vec{r}) = \rho_j^{coeur}(r) + N_j^{val}\rho_j^{val}(r)$$

ρ_j^{coeur} : Densité des électrons de cœur.

ρ_j^{val} : Densité des électrons de valence.

N_j^{val} : Nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome j.

III.2. Le modèle multipolaire de la densité électronique

Le modèle d'affinement de l'atome indépendant sphérique (IAM) avec la modélisation de l'agitation thermique anisotrope n'est pas suffisant même s'il est proche de la structure réelle. Ce modèle n'est pas suffisant puisqu'il ne permet pas de décrire la déformation de la densité électronique des atomes due aux interactions au sein de cristal. Le modèle multipolaire a été établi pour analyser les différentes interactions. Parmi les modèles qui sont proposés en se basant sur l'expansion multipolaire de la densité électronique centrée sur chaque noyau atomique **[24]**, le modèle Hansen-Coppens **[25]** est celui qui est le plus utilisé.

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ d'un atome est définie comme la somme de la densité des électrons du cœur $\rho_{coeur}(\vec{r})$ et la densité des électrons de valence$\rho_{val}(\vec{r})$. Dans le modèle de Hansen-Coppens, la déformation des électrons de valence qui forment des liaisons chimiques sont pris en compte. La densité électronique de valence contribue à la formation des liaisons chimiques, pour cela la densité électronique de valence est divisée en deux termes : densité électronique sphérique$\rho_{val}^{sp}\left(\vec{H}\right)$ et non sphériqueρ_{val}^{non-s} .

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + \rho_{val}^{sph}\left(\vec{H}\right) + \rho_{val}^{non-s}\quad\left(\vec{H}\right)$$

Pour une estimation de la charge atomique le modèle de Hansen-Coppens utilise le formalisme (κ) tenant compte de l'extension (κ<1) et de la contraction (κ>1) **[26]**. Pour la distribution non sphérique le modèle utilise des fonctions angulaires harmoniques sphériques réelles et normalisées.

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + \kappa^3 P_{val}\rho_{val}^{sp}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$$

$P_{valence}$: Coefficient de population de valence

$P_{lm\pm}$: Coefficient de population multipolaire.

Le troisième terme de l'équation décrit la déformation non sphérique de la densité de valence. La description de ce modèle implique la définition dans un système à coordonnées polaire (r, θ et φ) dans un repère cartésien d'axes définis localement pour chaque atome. La partie radiale est décrite par le coefficient d'expansion ou compression et des fonctions radial de type Slater

$$R_l(\kappa', r) = \frac{\xi^{n_l+3}}{(n_l+2)!}\kappa'^{n_l}.r^{n_l}\, exp(-\kappa'\xi_l r)$$

n_l et ξ_l sont des termes orbitalaires qui permettent le contrôle de la forme de la fonction $R_l(\kappa`r)$.

III.3. Estimation de la qualité des affinements

III.3.1. Les facteurs d'accord

L'affinement multipolaire qui prend en compte les différentes déformations de la densité électronique d'un atome vise à réduire significativement l'écart entre les facteurs de structure observés et calculés. Parmi les grandeurs calculées et les plus fréquemment utilisées sont les facteurs d'accord qui indiquent la qualité de l'affinement. Les valeurs les plus faibles de ces facteurs signifiant un bon accord entre les mesures expérimentales et le modèle utilisé. Les facteurs d'accord qui sont calculés par le programme **MoPro [27-29]** ont pour expression :

$$R_l = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| \frac{1}{K}\left|F_{obs}(\vec{H})\right| - \left|F_{cal}(\vec{H})\right| \right|}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{K}\left|\left|F_{obs}(\vec{H})\right|\right|}, \qquad R_w = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs})\left[\frac{1}{K}\left|F_{obs}(\vec{H})\right| - \left|F_{cal}(\vec{H})\right|\right]^2}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{K^2} w(F_{obs})\left|F_{obs}(\vec{H})\right|^2}}$$

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs})\left[\frac{1}{K}\left|F_{obs}(\vec{H})\right| - \left|F_{cal}(\vec{H})\right|\right]^2}{N_{obs} - N_{var}}}$$

N_{obs} et N_{var} : nombre de données et de variables.

III.3.2. Les cartes de la densité électronique résiduelle

Les cartes de la densité électronique résiduelle dans les différents plans atomiques représentent, comme les facteurs d'accord, un critère de validité de l'affinement du modèle de la densité électronique. Ces cartes sont calculées à partir de la série de Fourrier différences entre les facteurs de structures observés et calculés.

$$\Delta\rho_{res}^{sph}(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}}\left[\frac{1}{K}\left|F_{obs}(\vec{H})\right| - \left|F_{sph}(\vec{H})\right|\right]\exp(i\varphi_{sph})\exp(-2\pi i\vec{H}.\vec{r})$$

$$\Delta\rho_{res}^{mul}(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}}\left[\frac{1}{K}\left|F_{obs}(\vec{H})\right| - \left|F_{mul}(\vec{H})\right|\right]\exp(i\varphi_{mul})\exp(-2\pi i\vec{H}.\vec{r})$$

F_{obs}, F_{sph} et F_{mul}: sont les facteurs de structures observés, sphérique et multipolaire selon le modèle utilisé.

V: le volume de la maille.

K: est le facteur d'échelle.

φ_{sph}, φ_{mul} sont les phases associées aux facteurs de structures après l'affinement sphérique et multipolaire.

Les cartes de la densité électronique résiduelle permettent de mettre en évidence la densité électronique résiduelle non pris en compte par le modèle de l'atome indépendant. Après l'affinement multipolaire, ces résidus devraient être pris en compte et ne présente aucun résidu de densité sauf des petites valeurs positives et négatives sans signification physique correspondant aux bruit expérimental.

III.3.3. Les cartes de la densité électronique de déformation expérimentales

La densité électronique de déformation expérimentale associée à la différence du module de facteurs de structures observé correspond à la phase obtenue à partir du modèle multipolaire et le module de facteur de structure calculé à partir du modèle sphérique. Les cartes de la densité électronique de déformation expérimentale sont généralement calculées jusqu'à ~0,9 $Å^{-1}$ pour représenter seulement la distribution électronique de couches de valences.

$$\Delta\rho_{exp}(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}}\frac{1}{K}\left(\left|F_{obs}(\vec{H})\right|e^{i\varphi_{mul}} - \left|F_{sph}(\vec{H})\right|e^{i\varphi_{sp}}\right)e^{-2\pi i\vec{H}.\vec{r}}$$

III.3.4. Les cartes de la densité électronique de déformation statique

Les cartes de la densité électronique de déformation statique illustrent la différence entre la densité électronique définie par le modèle multipolaire et la densité électronique par le modèle de l'atome indépendant sans tenir compte du bruit expérimental et des résidus apparents dans les cartes qui sont associés aux facteurs de structures observés.

$$\Delta\rho_{stat}(\vec{r}) = \kappa^3 P_{val}^{sph}(\kappa r) - N_{val} P_{val}^{sph}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

N_{val} : nombre d'électrons de valence de l'atome neutre.

III.3.5. Test de la liaison rigide

Le test de la liaison rigide permet d'analyser la rigidité des liaisons covalentes, de s'assurer de la réalité physique des paramètres d'agitation thermique affinés et confirmer la validité du modèle multipolaire en analysant la vibration de chaque paire d'atomes (A—B) formant une liaison covalente. La liaison covalente entre les atomes A et B dans la molécule est considérée rigide si les deux atomes présentent des amplitudes moyennes de vibration égales le long de la liaison, c'est-à-dire:

$$\Delta Z_{A,B} = Z_{A,B}^2 - Z_{B,A}^2 = 0$$

$Z^2_{A,B}$ étant l'amplitude moyenne du déplacement de l'atome A dans la direction de l'atome B.

Le calcul de la valeur $\Delta Z^2_{A,B}$ permet d'identifier les différents groupes rigides d'une molécule. Hirshfeld **[30]** a suggéré que pour les atomes lourds au-delà de carbone, la valeur $\Delta Z^2_{A,B}$ doit être inférieure à 10^{-3} Å^2. Si cette valeur a été observée pour toutes les liaisons covalentes de la molécule nous pouvons admettre que la déconvolution entre la distribution de la densité électronique et les facteurs d'agitation thermique est excellente. Ces valeurs permettent aussi de juger la qualité de l'affinement.

III.4. Caractérisation topologique de la densité électronique

L'analyse topologique de la densité électronique totale permet d'analyser la nature des interactions interatomique et intermoléculaire. Cette analyse se base sur la théorie des atomes dans les molécules «*AIM: Atoms In Molecules*» développée par R. F. W. Bader **[31]**. Elle

consiste à localiser les points dans l'espace réel sur lesquels le gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ de la densité électronique s'annule, ces points sont appelés les points critiques (PC) (**Figure 4**).

Figure 4: $\rho(\vec{r})$présente une distribution en selle autour du BCP et un maximum local à chaque noyau.

Sur chaque point de l'espace et en particulier sur les points critiques, les dérivées secondes de la densité électronique permettent de déterminer les caractéristiques aux points critiques (pour savoir s'il s'agit d'un maximum, minimum ou d'un point selle). Pour cette analyse, il faut calculer la matrice symétrique des dérivées secondes de la densité électronique, appelée la matrice Hessienne.

$$H_{i,j} = \left(\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j}\right), \quad i \leq j = 1,2,3$$

La diagonalisation de la matrice Hessienne permet de déterminer les valeurs propres λ_i (i =1, 2, 3) qui correspondent aux courbures principales et les vecteurs propre ou les axes de courbure principale (selon les trois directions). Les valeurs propres λ_1 et λ_2 sont les courbures traversant (perpendiculaires à la direction de la liaison) et λ_3 est la courbure le long du chemin d'interaction (le long de la liaison).

$$H = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}, \quad \lambda_1 = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad \lambda_2 = \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2}, \quad \lambda_3 = \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}$$

Les valeurs propres $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ caractérisent la densité électronique aux points critiques par un couple des valeurs (ω,σ), ω est le nombre de valeurs propres non nulles de la matrice Hessienne (le rang de la matrice) et la signature σ est la somme des signes des trois valeurs propres. En général, dans les structures stables les points critiques sont de rang 3 (ω=3) et $\pm 1 \leq \sigma \geq \pm 3$. Un point critique qui a ω< 3 est mathématiquement instable et disparaitra sous des petites perturbations, de la densité, causées par les mouvements nucléaires. Donc on constate quatre types de points critiques selon les valeurs de σ (**Figure 5**):

1-Point critique atomique (3, -3) [**NCP** (Nucleic Critical Point)]: trois courbure sont négatives, caractéristiques d'un maxima local de la densité électronique qui se trouve sur la position de noyau atomique.

2-Point critique de liaison (3, -1) [**BCP** (Bond Critical Point)]: deux courbures négatives (λ_1 et λ_2) et une positive (λ_3). Il représente un point du type selle localisé le long de liaison entre les atomes et permet de déterminer le type de liaison (liaisons covalentes, ioniques ou liaisons hydrogène).

3- Point critique de cycle (3, +1) [**RCP** (Ring Critical Point)]: deux courbures positives (λ_2 et λ_3) et une négative (λ_1). Ces points critiques se trouvent au sein des groupements chimiques cycliques d'au moins trois atomes (exemple cyclopropane). La densité électronique est minimale dans le plan défini par deux axes principaux (deux courbures positives) et maximale par le troisième axe principal (en 2D).

4-Point critique de cage (3, +3) [**CCP** (Cage Critical Point)]: trois courbures positives représentent un minimum local de la densité électronique dans les trois directions principales. Ce type de point critique se trouve au sein d'une cage formée d'au moins deux cycles de points critiques (en 3D).

Figure 5: Les quatre types de point critique sur la molécule cubane (atomes de Carbone et Hydrogène sont noirs et gris respectivement). CCP – vert, RCP – jaune, BCP – rouge, NCP– noir sur la position de noyau atomique.

Un opérateur important dans l'analyse de la topologie de la densité électronique est le Laplacien, noté par $\nabla^2\rho(\vec{r})$. Il correspond à la somme des trois valeurs propres de la matrice Hessienne. Le Laplacien de la densité électronique au point critique est une fonction qui permet d'obtenir plus de détails sur la distribution locale de la densité électronique.

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial z^2}$$

En effet, le Laplacien nous renseigne sur les différentes caractéristiques des liaisons chimiques. Une valeur du Laplacien négative ($\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$) révèle une concentration locale d'électrons au point critique (une liaison covalente), alors qu'une valeur positive du Laplacien ($\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$) correspondra à une concentration affaiblie au point critique et se trouve sur les liaisons hydrogène, ionique ou de type Van der Waals. L'ellipticité est évaluée au point critique de la liaison et calculée en divisant les valeurs propres négatives:$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$ et permet donc d'obtenir des informations sur la distribution spatiale de la densité électronique.

IV. Comparaison de détecteurs utilisés

Dans cette partie, nous présentons les différents détecteurs de rayons X utilisés pour nos enregistrements ainsi que les dernières générations de détecteurs bidimensionnels les plus utilisés actuellement.

La distinction des détecteurs peut être basée sur leur géométrie plane ou courbe, leur principe de détection, directe ou indirecte, leur mode d'intégration analogique (par accumulation de charges) ou numérique (par simple comptage). La dénomination de ces détecteurs est issue de certaines de leurs caractéristiques ou de leur usage, elle peut quelquefois prêter à confusion, il existe trois types de détecteurs :

Les détecteurs dits ponctuels (0D).
Les détecteurs linéaires ou courbes à une dimension (1D).
Les détecteurs bidimensionnels (2D), plats, cylindriques.

IV.1. Détecteurs bidimensionnels de type CCD ou APS (CMOS)

Au début les détecteurs bidimensionnels de type CCD et APS (CMOS) sont développés pour la photographie numérique. L'exploitation de ce type de technologie dans les détecteurs de diffractomètre à capteurs à photodiodes a permis l'automatisation des méthodes de collecte et de résolution de structures. Les premières mesures ont été effectuées depuis plus de vingt ans avec des capteurs de type CCD (Charge Coupled Device), puis depuis plus de 8 ans au laboratoire CRM2 (Nancy) avec des capteurs de type APS-CMOS (Active Pixels Sensor)

intégré dans un nouveau détecteur Bruker-AXS PHOTON100 **[32]**, monté sur le diffractomètre Bruker-AXS D8 Venture. (**Figure 6**).

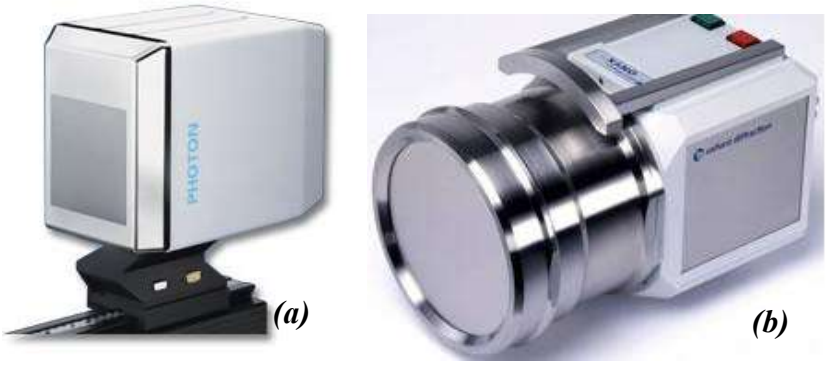


Figure 6: ***(a)*** Détecteur APS-CMOS-photon 100 (Complementary Metal Oxide Semiconductor), ***(b)*** détecteur CCD (Charged Coupled Device).

Les composants électroniques de ces capteurs sont basés sur des matrices bidimensionnelles photodiodes et photosensibles, permettant à transformer un rayonnement électromagnétique en un signal électrique analogique. Ce dernier effectue plusieurs fonctions, à savoir l'intégration, l'amplification, le traitement et la numérisation pour avoir une image numérique de la figure de diffraction dans le réseau réciproque.

L'utilisation d'un réseau de fibres optiques (*taper*) et un scintillateur devant le capteur, permet d'effectuer des images à partir des photons X (**Figure 7**). La mesure de ce type de détecteur est plus rapide par rapport aux détecteurs ponctuels, en termes de vitesse. La révolution dans le domaine d'informatique (logiciel, ordinateurs) a rendu plus rapide le traitement des images obtenues et renforcée ainsi l'utilisation de ces détecteurs dans les diffractomètres de nouvelles générations.

IV.2. Fibres optiques

Ces fibres optiques permettent de fabriquer des capteurs avec une surface de détection de quelques centimètres pour cela le capteur sera intéressant **[33]** (**Figure 7**).

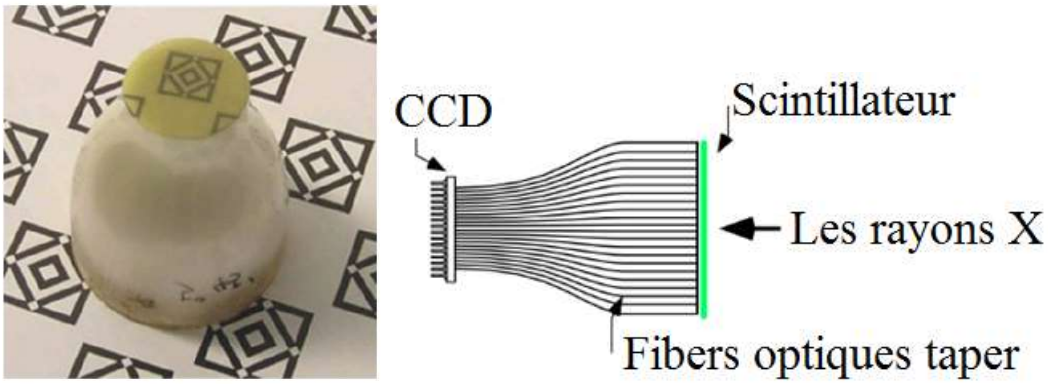


Figure 7: Système de fibres optiques (*taper : type des fibres optique utilisés pour les détecteurs*) permettant d'agrandir la surface de détection avec une surface du capteur plus faible.

Cependant, l'utilisation de fibres optiques présente des inconvénients comme :

- **Distorsion de l'image :** Il faut faire des corrections de l'image obtenu **[34]** (**Figure 8**).

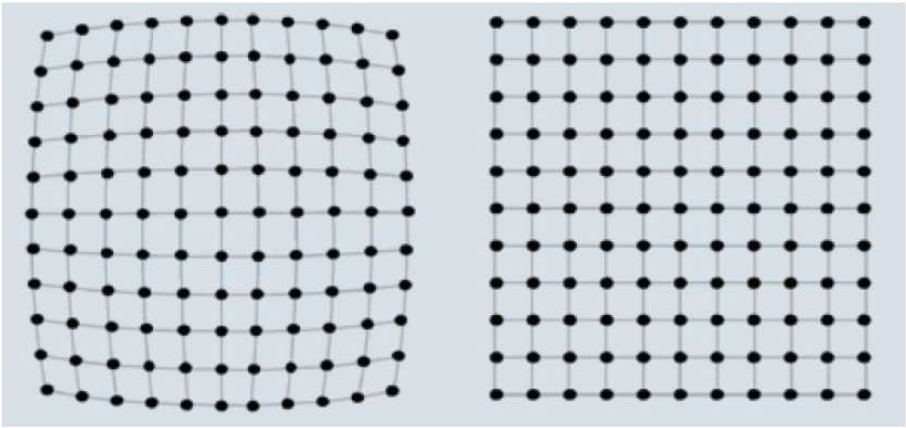


Figure 8: Distorsions d'une image après l'utilisation des fibres optiques.

-Perte d'intensité importante :

Tout d'abord les RX sont générés par scintillateur puis les fibres optiques absorbent ces photons. La transmission des photons dans les fibres optiques est fortement liée au rapport de grandissement. Plus celui-ci et grand, plus la perte d'intensité sera grande. Le détecteur APS-CMOS Bruker-AXS PHOTON100 par exemple montre des performances en transmission plus que trois fois supérieures aux détecteurs CCD.

- Zingers

Ce sont des points très intenses présents d'une manière aléatoire sur les images. Ils ont comme origine principale la désintégration d'éléments radioactifs présents dans les fibres optiques. A noter que les *zingers* ne sont jamais en même position sur deux images successives,

d'où l'importance de faire des collectes avec des corrélations et notamment pour les mesures avec des temps d'exposition (irradiation) longs.

IV.3. Comparaison entre les détecteurs CCD et APS-CMOS

Les détecteurs Bruker-AXS PHOTON100 présentent des avantages par rapport aux détecteurs CCD :

- Il ne souffre pas de l'effet de *blooming*. La saturation du pixel est possible, mais n'entraîne pas de pollution des pixels voisins.
- Les problèmes de distorsion sont évités.
-Les pertes d'intensité beaucoup plus faibles (30%) et pratiquement aucun *zinger* n'est observable et plus rapide par rapport aux détecteurs CCD.
- L'amplification du signal au niveau du pixel permet d'améliorer très sensiblement le rapport signal sur bruit.

V. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état stable peut absorber des photons d'énergie $h\upsilon$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser. Pour enregistrer un spectre UV-visible on choisit une longueur d'onde de fréquence υ_0 adéquat par la molécule. Ainsi, lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution, le faisceau transmis présente une intensité I inferieure à I_0.

Cette technique est utilisée pour des analyses quantitatives (déterminer la concentration) ou la cinétique d'une transformation chimique. Elle est utilisée aussi pour analyser des échantillons afin de mettre en évidence la présence de certains groupes chimique ou la conjugaison électronique.

V.1. Les différents types de transitions

Une transition UV-visible est un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire liante (fondamentale) occupée à une orbitale moléculaire anti-liante (excitée vacante). La molécule absorbe alors les photons dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Le diagramme suivant montre les différentes transitions électroniques (**Figure 9**).

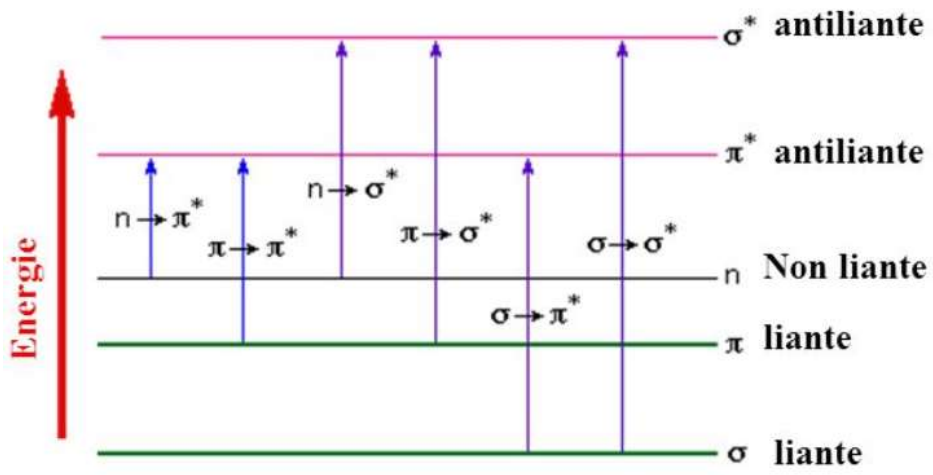


Figure 9: Les différentes transitions électroniques.

-Transition σ_σ*: La transition d'un électron d'une orbitale moléculaire liante σ à une orbitale moléculaire anti-liante σ* demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption est intense et située vers 130 nm (UV-lointain).

-Transition n_π*: Celle-ci présente le saut d'un électron d'une orbitale moléculaire non liante à une orbitale moléculaire anti-liante π*. Cette transition est observée dans le cas des molécules possédant un hétéroatome (avec un doublet électronique).

-Transition n_σ*: Le passage d'un électron n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl) vers σ* est observé pour les éthers, les alcools, les amines et les halogénés. Ce type de transition correspond une bande limite du proche-UV d'intensité moyenne.

-Transition π_π*: La transition **π_π*** dans les composés possédant une double liaison isolée donne une forte bande d'absorption vers 165-200 nm.

-Transitions d-d: Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d (en général, ces complexes sont colorés ($[Cu(H_2O)_6]^{2+}$)).

V.2. Transitions de transfert de charge

Dans un domaine spectral, un matériau transparent peut devenir absorbant s'il est mis en présence des molécules qui interagissent comme donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron d'une orbitale liante du donneur (le nucléophile) vers une orbitale vacante d'un niveau d'énergie proche de l'accepteur (l'électrophile).

V.3. Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lamber, traduit la proportionnalité de l'absorbance à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'une onde lumineuse à laquelle la solution absorbe les rayonnements (**Figure 10**).

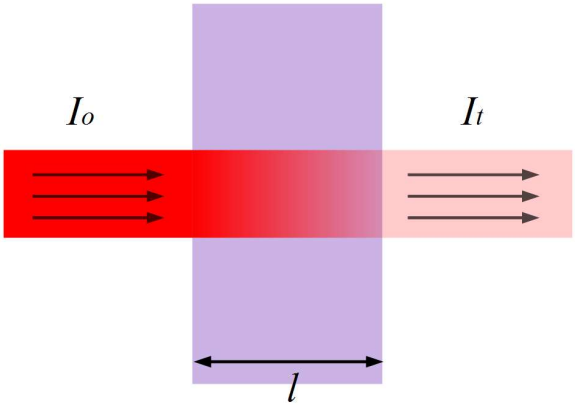


Figure 10: Phénomène d'absorption selon la loi de Beer-Lamber

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par la substance et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations entre I_0 et I_t: l'intensité d'une onde lumineuse monochromatique traverse un milieu où elle est absorbée ; décroît de façon exponentielle:

$$\boldsymbol{It = I_0 e^{-kl}}$$

Avec : I_0 et I_t: intensités de la lumière incidente et de la lumière transmise.

k : constante caractéristique de l'échantillon.

l : épaisseur d'absorption (cm).

C : concentration de la solution.

Cette équation peut être réécrite sous la forme :

$$\boldsymbol{\log(I_o/I_t) = klC/2.3 = \varepsilon l\, C}.$$

* $\log(I_0/I_t)$ est appelé absorbance (A)

* $I_t/I_0 = T$ est la transmission

* % T est la transmittance

* ε est le coefficient d'extinction molaire; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ε est en $l.mol^{-1}.cm^{-1}$.

On obtient alors la relation de la loi de Beer-Lambert est :

$$\boldsymbol{A = -\log T = \varepsilon l\, C}$$

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation …)

V.4. La spectrographie d'absorption UV : mise en œuvre expérimentale

Le spectrophotomètre UV comprend :

- Une source ou des sources de lumière: lumière blanche (généralement de type halogène) pour mesurer le spectre visible (lumière polychromatique) et/ ou lumière UV (généralement de type deutérium).
- Un monochromateur formé d'un réseau diffractant la lumière de la source. Il permet de sélectionner la longueur d'onde de la lumière qui traverse la solution à étudier.
- Une fente de largeur fixe ou variable pour régler la bande passante.
- Un porte-cuve permettant le maintien à température souhaitée de la solution à analyser, cette température est maintenue par un circuit d'eau.
- Une cuve transparente dans laquelle on place la solution à étudier. Suivant la qualité et la quantité d'échantillon, il existe différentes cuves, généralement en plastique (spectre visible, UV proche) ou en quartz (UV). Le solvant utilisé n'étant pas toujours transparent, il est obligatoire de réaliser un «blanc» ou témoin de compensation, c'est-à-dire une mise à zéro du dispositif, en ne plaçant que le solvant utilisé dans la cuve avant la première mesure, et ce pour chaque longueur d'onde étudiée.
- Une cellule photoélectrique, restituant un courant proportionnel au nombre de photons reçus. Sur des modèles récents, le détecteur unique de type photodiode est parfois remplacé par une barrette CCD, ou une barrette de diode (chaque cellule sensible reçoit une couleur fixe).
- Un détecteur électronique dont la réponse est proportionnelle à ce courant électrique et permet une mesure relative de l'intensité lumineuse.

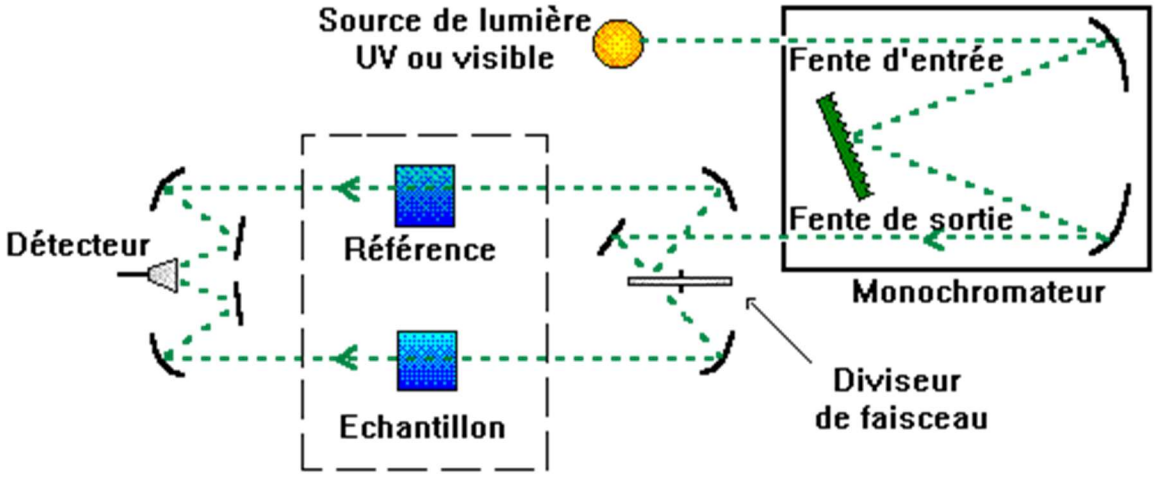


Figure 11: Schéma de fonctionnent de l'UV.

V.5. Spectres d'absorption UV-Visible

La première étape de la caractérisation des échantillons consiste à déterminer la bande d'absorption des composés étudiés. Un spectre UV-Vis est en règle générale représente le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (en nm). Pour le travail présenté dans ce manuscrit les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés au CRM2 sur un appareil de type UV Varian Cary 4000 avec une plage spectrale s'étalant de 175 nm à 900 nm. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm (**Figure 12**).

Figure 12: Spectrophotomètre utilise pour l'analyse d'absorption UV-Vis de nos composés.

VI. L'optique non linéaire

Le domaine de la physique appelé optique traite de l'interaction de la lumière avec la matière et révèle les interactions entre la lumière et la matière telle que l'absorption, la transparence ou la réfraction d'un matériau. Dans la nature, les ondes lumineuses ont de faibles intensités et n'interagissent pas entre elles, lorsqu'elles pénètrent un milieu *«c'est le domaine optique linéaire»*. Des lors que c'est propriétés optiques commencent à dépendre de l'intensité lumineuse dans ce cas-là les ondes deviennent plus intenses «*c'est le domaine optique non-linéaire*» (**ONL**). Ces propriétés représentent l'étude des modifications des propriétés optiques d'un matériau induite par une excitation lumineuse. L'optique non linéaire est découvert avec la naissance de la génération de seconde harmonique par Franken et son équipe en (1961) **[35]**. Après cette découverte, de nombreuses études sont effectuées pour mieux comprendre ce phénomène physique et ses applications comme les fibres optiques, le traitement d'images et le stockage des données **[36-37]**.

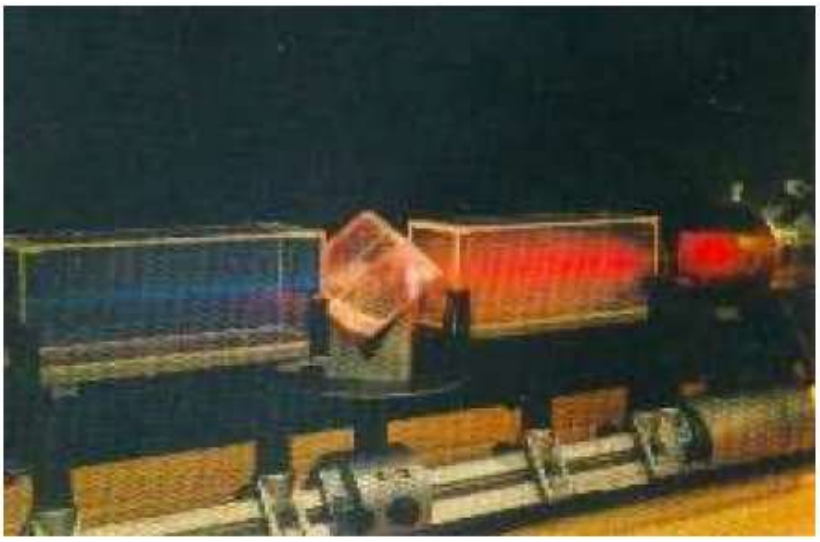


Figure 13: Expérience de Franck et al. 1961 **[35]**.

Ces propriétés se produisent à partir des interactions de différentes entités pour créer un nouveau champ optique **[38]**. L'optique non linéaire est une science d'actualité qui fournit des informations sur le décalage de fréquence, modulation optique, optique de commutation et mémoire optique pour les nouvelles technologies comme les télécommunications, le traitement de signal et l'interconnexion optique **[39]**.

VI.1. Origine de la non linéarité

Contrairement au domaine de l'optique linéaire, où l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente comme pour le cas des interactions classiques : la diffusion élastique, la réfraction et la réflexion, les phénomènes optiques non linéaires sont "non linéaires" dans le sens où ils se produisent lorsque la réponse d'un matériau à un champ optique appliqué dépend de façon non linéaire de la force.

Afin de décrire simplement et de comprendre les interactions de la lumière avec la matière, les matériaux auxquels on s'intéresse en optique sont souvent modélisés en les considérant comme un ensemble de particules chargées: des électrons et des ions (noyaux des atomes). Lorsqu'un champ électrique est appliqué à cette matière, les charges se déplacent dans la direction du champ, les charges positives dans un sens, les charges négatives dans l'autre sens.

VI.2. La polarisation du milieu

Le champ électrique macroscopique dans lequel est plongé le matériau est souvent différent du champ électrique local qui agit réellement sur les constituants microscopiques et donc crée la polarisation. Il est donc important de différencier la polarisation macroscopique de celle microscopique, ou autrement dit, distinguer la susceptibilité (grandeur macroscopique) de la polarisabilité (grandeur microscopique).

VI.2.1. Polarisation macroscopique

L'interaction d'une onde lumineuse avec un milieu non linéaire modifie les propriétés de ce milieu et se traduit par une modification de la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente : c'est le phénomène d'optique non linéaire. On se place dans le cas de l'optique linéaire où la polarisation induite $\vec{P}$ d'un système matériel dépend linéairement de l'intensité du champ électrique $\overrightarrow{E}$. La polarisation macroscopique s'exprime selon la fonction:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}$$

Les deux termes $\chi^{(1)}$ et ε_0 représentent la susceptibilité linéaire et l'indice de réfraction linéaire du milieu respectivement.

La réponse du milieu devient non linéaire lorsqu'on applique des champs électriques $\overrightarrow{E}$ élevés produits par des lasers. Il est donc nécessaire de tenir compte des termes dits non linéaires

pour décrire la polarisation du milieu. On constate que la polarisation s'écrit comme la somme de la polarisation linéaire et non linéaire selon l'équation suivante :

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \cdots)$$

$\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$: termes de la susceptibilité non linéaires d'ordre deux et trois respectivement.

$\chi^{(2)}\vec{E}\vec{E}$: optique non linéaire donnant des effets du second ordre comme la génération de la seconde harmonique (**SHG**).

$\chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E}$: optique non linéaire donnant des effets du troisième ordre comme la génération de la troisième harmonique (**THG**).

VI.2.2. Polarisation microscopique

Le nuage électronique de chaque atome peut se déformer sous l'effet du champ électrique incident créant ainsi un moment dipolaire induit. En raison de la polarisation, le moment dipolaire de l'entité polarisable dépend du champ électrique local $\vec{E}_{loc}$ plutôt que du champ électrique associé à l'onde électromagnétique. La relation suivante donne la polarisation microscopique en fonction du champ électrique local :

$$\vec{P} = N(\alpha\vec{E}_{loc} + \beta E_{loc}^2 + \gamma\vec{E}_{loc}^3 + \cdots)$$

N : densité volumique des particules (nombre des particules par unité de volume).

α : tenseur de polarisabilité linéaire.

β et γ : tenseurs de polarisabilité non linéaire d'ordre deux et trois respectivement.

VI.3. Génération du second harmonique (SHG)

L'optique non linéaire de second ordre (Second Harmonic Generation : SHG) consiste essentiellement à des phénomènes de mélange d'ondes lumineuses intenses dans lequel des photons de même énergie interagissant avec un milieu sont combinés pour former de nouveaux photons. Avec de telles intensités, le milieu génère des processus non linéaires trouvant leur origine dans des nouvelles sources de polarisation électrique provenant d'une source de polarisation non linéaire du second ordre du milieu.

La réponse non linéaire du second ordre harmonique ou la génération de la seconde harmonique (SHG) dépend fortement des propriétés de symétrie de ce matériau. Considérons le cas d'un matériau centrosymétrique; la susceptibilité non linéaire du matériau doit rester

identique lors de cette symétrie, c'est-à-dire $\chi^{(2)} = -\chi^{(2)}$ et donc $\chi^{(2)}=0$. Elle traduit la réponse non linéaire du second ordre du matériau centrosymétrique, et elle est nulle.

La génération de seconde harmonique consiste à générer une onde de pulsation 2ω à partir d'un rayonnement incident à la pulsation ω (**Figure 14**). Lorsque deux ondes lumineuses de fréquences ω_1 et ω_2 pénètrent un matériau non linéaire, elles peuvent créer une harmonique de fréquence ω_3 (onde diffusée) à la sortie de ce matériau ($\omega_3=\omega_1+\omega_2$). Si $\omega_1=\omega_2=\omega_3$ l'onde émise à une fréquence de 2ω et représente le phénomène de seconde harmonique. Ce processus est lié à la non centrosymétrie du milieu et à sa forte densité de charges, qui assurent une construction cohérente et efficace du signal.

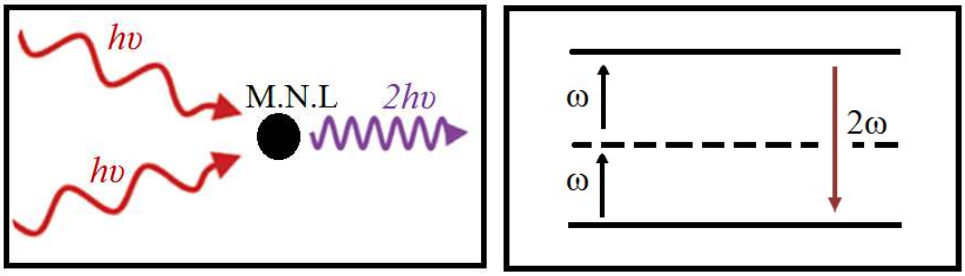


Figure 14 : Diagramme quantique du processus de génération de second harmonique. Les traits continu et discontinu montrent le niveau d'énergie réelle et virtuel respectivement.

La longueur de propagation est la longueur de cohérence pour laquelle l'onde de seconde harmonique d'un milieu non linéaire a une intensité maximale. Cette longueur varie selon l'angle d'incidence et caractérise la différence de phase entre l'onde libre et l'onde liée. On peut exprimer la longueur de cohérence en fonction de la différence de vecteurs d'ondes fondamentale incidentes ω et le vecteur 2ω de l'onde générée, c'est-à-dire $\Delta k=0$. On appelle cette condition l'accord de phase.

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$$

$$L_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})}$$

n_{ω}: représente l'indice de réfraction à l'onde fondamentale.

$n_{2\omega}$: représente l'indice de réfraction à l'onde harmonique générée.

La **Figure 15** montre la technique des franges de Maker qui mesure le coefficient non linéaire d'un matériau lorsqu'il subit un mouvement rotationnel. Elle permet d'enregistrer la variation de l'intensité du signal harmonique généré dans le matériau en fonction de l'angle d'incidence θi du laser appliqué sur le matériau. Lorsqu'on change la longueur L de

l'échantillon traversé par l'onde incidente en variant continument l'angle d'incidence de cette onde sur l'échantillon, l'interaction entre l'onde libre et l'onde forcée donne lieu à des interférences se propageant à une fréquence 2ω. La longueur du chemin optique *L* dans l'échantillon est donnée par la relation suivante:

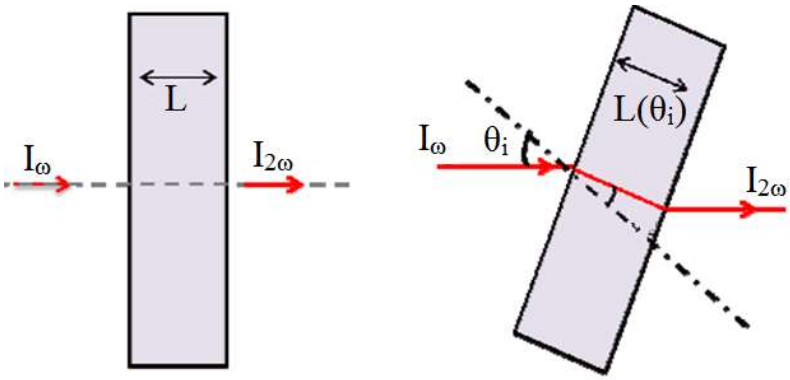


Figure 15: Schéma illustrant la variation de la longueur effective L en fonction de l'angle incident θ_i.

$$L(\theta_i) = \frac{d}{cos\theta_i} \qquad \text{avec}\theta_i = arcsin\left[\frac{sin\theta_i}{n_0}\right]$$

d : épaisseur de l'échantillon.

n_0: indice de réfraction linéaire du matériau.

En effet lorsqu'on change la longueur *L* de l'échantillon traversé par l'onde incidente, l'angle d'incidence change également. Autrement dit, la longueur d'échantillon effectivement traversée par une onde lumineuse dépend de l'angle d'incidence θ sur le matériau. Cet effet est pris en compte dans les différents modèles théoriques proposés dans la littérature **[40-43]** et permettent ainsi de faire des corrélations avec les résultats expérimentaux comme le présentent les franges de Maker de la génération de secondes harmoniques. Ces franges de Maker présentent une suite périodique de maxima et de minima de l'intensité transmise $I_{2\omega}$ en fonction de l'angle d'incidence de l'onde fondamentale (**Figure 16**). Elles résultent de l'interaction de l'onde libre et de l'onde forcée coexistant dans le milieu et donnent lieu à des interférences se propageant à une fréquence 2ω. L'onde libre correspond à la propagation de l'onde de seconde harmonique de pulsation 2ω et de vecteur d'onde $k2\omega$ et l'onde forcée correspond à la propagation de la polarisation non-linéaire dans le matériau. La **figure 16** montre un exemple de franges de Maker en fonction de l'angle incident θ_i.

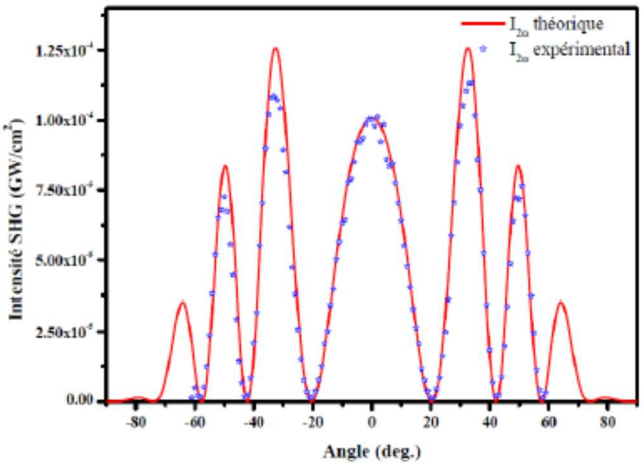


Figure 16: Franges de Maker en fonction de l'angle incident θi.

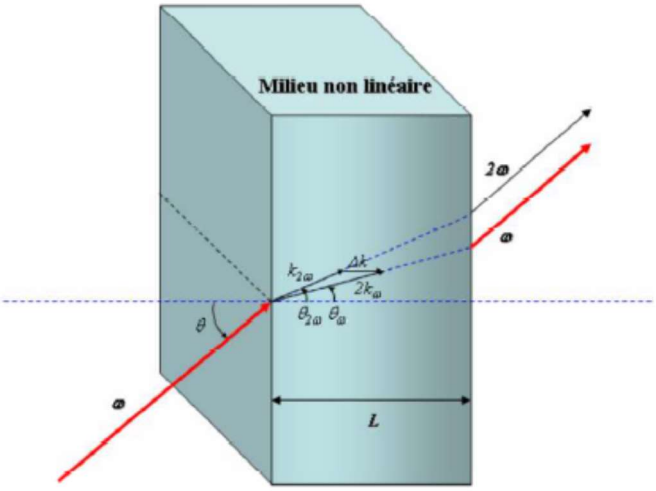


Figure 17: Génération du second harmonique dans une couche mince.

La génération du second harmonique est imputable à la variation temporelle de la polarisation non-linéaire. Pour déterminer l'équation non linéaire de propagation dans un milieu diélectrique, on considère qu'une onde électromagnétique se propage suivant l'axe z dans un matériau non linéaire, non absorbant et amagnétique. Avec l'approximation des enveloppes lentement variables et de faible déplétion de la pompe, l'onde électromagnétique solution permet de remonter à l'intensité du second harmonique généré $I_{2\omega}$ résultante et peut être décrite par l'équation:

$$I_\omega = \frac{1}{2}\varepsilon_0 n_\omega c|E(\omega)|^2 \quad en \quad \frac{W}{cm^2} \quad (S.I)$$

$$I_{2\omega} = \frac{2\omega^2 d_{eff}^2 L^2}{c^3 \varepsilon_0 n_\omega^2 n_{2\omega}} (I_\omega)^2 \left(\frac{sin\left(\frac{\Delta kl}{2}\right)}{\frac{\Delta kl}{2}} \right)^2$$

L: représente l'épaisseur de l'échantillon.

I_ω: intensité de l'onde fondamentale.

d_{eff}: coefficient non-linéaire.

n_ω: indice de réfraction du matériau a la fréquence fondamentale ω.

$n_{2\omega}$: fréquence du second harmonique.

Δk: désaccord de phase entre ces deux ondes.

ε_0: permittivité électrique du vide.

Dans la littérature, on trouve l'expression suivante permettant de remonter à l'intensité du second harmonique qui génère$I_{2\omega}$

$$I(2\omega) = \frac{128\pi^3\omega^2}{c^3}\frac{d_{eff}^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} I_\omega^2 L^2 sinc^2\left[\frac{\Delta kl}{2}\right]$$

$$\sin c(x) = \frac{\sin(x)}{x} \quad et\ \Delta kl = (k_\omega - k_{2\omega})L$$

VI.4. Génération du troisième harmonique (THG)

La génération du troisième harmonique (Third Harmonic Generation : THG) présente le cas des effets non linéaires associés au terme d'une susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$, qui représente la susceptibilité non linéaire d'ordre le plus bas apparaissant dans les matériaux centrosymétrique. L'existence d'une polarisation dépend du cube de l'amplitude du champ électrique ($P^{(3)} = \chi^{(3)}E^{(3)}$) et donne lieu à un certain nombre de phénomènes optiques non linéaires.

L'application d'une source lumineuse intense sur un milieu peut produire certains processus non linéaires et changer des propriétés de ce milieu. Dans ce cas-là, il y a plusieurs processus qui peuvent participer à la réponse non linéaire de troisième ordre, parmi ces processus:

- Les rotations et vibrations des molécules : processus nucléaires.
- Les propagations d'ondes dans le matériau : processus électrostrictifs.
- Les variations de température dans un matériau absorbant : processus thermiques.

La distorsion du nuage électronique sous l'effet du champ électrique représente les processus électroniques très rapides (de l'ordre de la femtoseconde, 1fs≈10^{-15}s).

La génération du troisième harmonique représente un phénomène de diffusion non linéaire harmonisé entre trois photons de pulsation ω pompés sur un milieu dans un intervalle de temps très court pour créer un photon de pulsation 3ω, cet événement appelé aussi le triplement de fréquences. Les molécules excitées diffusent un photon avec une énergie trois fois plus importante (**Figure 18**).

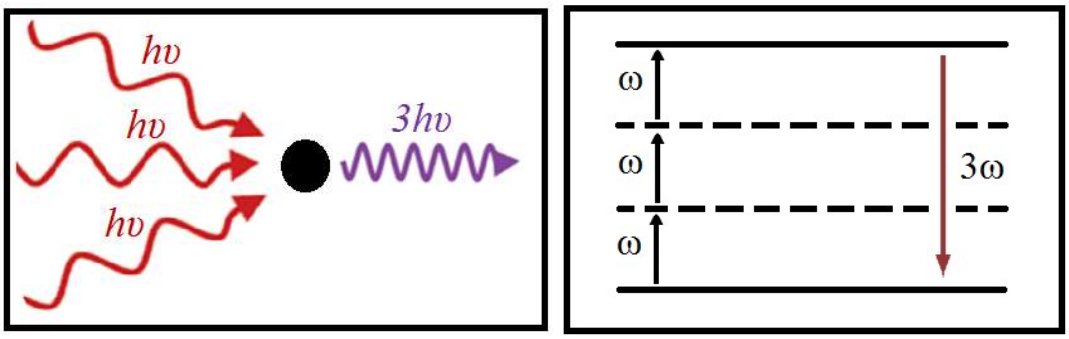


Figure 18: Diagramme quantique du processus de triplement de fréquence

Selon la méthode des franges de Maker, l'intensité de troisième harmonique d'un milieu transparent est calculée par l'expression suivante:

$$I_{3\omega} = \frac{576.\pi^6}{n_{3\omega}.n_{\omega}^3.\lambda_{\omega}^3.c^2}\left(\chi^{(3)}\right)^2.I_{\omega}^3.L^2.\left(\frac{sin\left(\frac{\pi.L}{2.L_c}\right)}{\frac{\pi.L}{2.L_c}}\right)^2$$

Dans le formalisme de l'optique non linéaire de la génération de troisième harmonique, l'effet de Kerr correspond à la modification par une onde lumineuse intense des propriétés optiques d'un matériau non linéaire provoquant une variation d'indice photo-induite (pour un calcul scalaire des susceptibilités) ou une biréfringence photo-induite (calcul tensoriel des susceptibilités). Ce phénomène se traduit par une modulation de l'indice de réfraction du matériau non linéaire en fonction de l'intensité de l'onde qui traverse le milieu.

La modulation de l'indice de réfraction due à l'effet Kerr optique représentée par l'expression:

$$n = n_0 + n_2|E|^2$$

n_0 : est l'indice de réfraction linéaire du matériau.

$|E|^2$: est la moyenne temporelle quadratique du champ par exemple le carré de l'amplitude du champ dans le cas harmonique **[44-47]**.

n_2 : représente le coefficient non linéaire caractéristique du matériau. Ce coefficient peut s'exprimer par:

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{8n_0}$$

Faisant intervenir la densité de puissance *I*, la modulation de l'indice de réfraction est définie comme:

$$n = n_0 + n_2^I I$$

Où

$$I = \frac{1}{2} n_0 c \varepsilon_0 |E|^2$$

c: vitesse de la lumière dans le vide.

ε_0: permittivité électrique du vide.

Nous pouvons alors déduire que l'indice de réfraction n^I_2 est lié à la susceptibilité non linéaire de troisième ordre selon la relation suivante:**[48]**

$$n_2^I = \frac{3\chi^{(3)}}{4\varepsilon_0 c n_0^2}$$

VI.5. Introduction la figure de mérite

Une caractérisation est cruciale dans le développement des sciences des matériaux par la vérification du mécanisme de conversion optique non linéaire, qui dépend directement de la structure cristalline. En particulier, le mécanisme de génération harmonique est très sensible à la présence d'une phase polaire ou non polaire, ainsi que l'émission de la lumière harmonique peut servir comme un outil sensible à la caractérisation structurale.

En fait, la génération de seconde harmonique (*SHG*) où deux photons de pompage sont convertis en un seul photon a été développée comme un outil complémentaire important de la caractérisation par la diffraction des rayons X, surtout que l'analyse structurale par ce dernier donne des résultats ambigus **[50]**. Dans la limite des petites particules, cependant, les techniques actuelles peuvent rencontrer des difficultés en raison de la diminution des efficacités harmoniques non linéaires **[51]**, en particulier pour les harmoniques supérieures au second ordre, imposant ainsi des intensités dans la région PW/m^2 (PW : 10^{15}W).

Une solution possible consiste à utiliser des durées d'impulsions bien inférieures à la nano et même picoseconde **[52]**, en particulier des impulsions en femto seconde (fs), qui sont appliquées à l'état actuel de la technique. L'outil est basé sur le concept de réflectométrie diffuse,

notamment en ce qui concerne la préparation de l'échantillon. En utilisant une source de lumière laser accordable de 40 femto secondes, il est montré que des signaux de deuxième et troisième harmonique peuvent être obtenus. Les signaux respectifs sont à leur tour utilisés pour définir un facteur de mérite qui permet l'attribution non ambiguë de la phase polaire ou non polaire, respectivement.

En se basant sur la relation forte entre le deuxième harmonique et le groupe de symétrie, nous introduisons la figure de mérite (*FM*) composée des signaux mesurés $S_{n\omega}$ de *SHG* et *THG* afin d'évaluer la polarité du cristal. Cette valeur est définie par la distribution d'intensité spectrale intégrée $I_{n\omega}(E_{ph})$ (E_{ph} est l'énergie du photon) enregistrée au pic harmonique (n = 2 pour *SHG*, n = 3 pour *THG*) après correction de la ligne de base. En d'autres termes, $I_{n\omega}(E_{ph})$ est le spectre d'émission de la génération $n^{ème}$ harmonique enregistrée par un spectromètre, alors que $S_{n\omega}$ en est l'intégrale. De plus, il est important d'introduire la figure de mérite comme le rapport entre le signal $SHGS_{n2\omega}$ et son homologue $THGS_{n3\omega}$, appelé par la suite "le rapport harmonique". Ce qui donne un indicateur utile si le matériau est polaire ou non.

$$f_R = \frac{S_{2\omega}^3}{S_{3\omega}^2}$$

Pour les milieux non polaires, on peut s'attendre à ce que les émissions de *THG* générées par le volume dépassent de plusieurs ordres de grandeur le *SHG* produit en surface en raison du plus grand nombre de dipôles impliqués dans le premier (f_R<<1). Dans le cas contraire où $\chi^{(2)}$ ne diminue pas, l'émission *SHG* est prédite pour être plus au moins de l'ordre de l'intensité *THG*, et donc f_R>≈1.

Il est nécessaire de mettre en évidence et de détailler le facteur de f_R. En particulier, il faut noter que ce facteur de mérite favorise intrinsèquement la *SHG* sur la *THG* par une petite marge, qui peut être typiquement négligée. Ceci est le résultat de différentes largeurs de pic des harmoniques et de leurs exposants respectifs. Plus précisément, la *THG* est plus large que la *SHG* sur une échelle d'énergie. Dans des conditions idéales où les deux pics sont parfaitement gaussiens, le rapport entre les largeurs de pic de la *SHG* et la *THG* est $\sqrt{2}$:$\sqrt{3}$. Dans le cas où les deux pics sont également hauts avec une intensité spectrale maximale A, le rapport harmonique serait f_R≈ 1.0036 sA, avec s étant une valeur arbitraire décrivant la largeur de pic. Indépendamment des valeurs exactes pour A et s, un tel scénario suggère déjà une réponse polaire du milieu, mais parce que A est une valeur qui est typiquement spécifiée dans les comptes de l'unité de détection (donc bien au-dessus de l'unité), f_R>>1 aussi.

En matière d'unités de détection, les valeurs absolues de f_R dépendent largement de l'évaluation du signal mesuré. Prise en compte des distributions spectrales gaussiennes avec les largeurs de pics $FWHM_{2\omega} = \sqrt{2}s$ et $FWHM_{3\omega} = \sqrt{3}s$ (FWHM: pleine largeur à mi-hauteur), l'équation précédente devient

$$f_R = \sqrt{\frac{2\pi}{9ln2}}\, s\, \frac{A_{2\omega}^3}{A_{3\omega}^2}$$

De plus, même lorsque le rapport linéaire entre les intensités de pics $A_{2\omega}/A_{3\omega}$ reste constant (c.-à-d., $(NA_{2\omega})/(NA_{2\omega})$ = const.), f_R ne le sera pas, et variera en fonction du nombre absolu de données équivalent **[53]** (variation l'excitation des intensités entre SGH et TGH). De même, la variation de la largeur spectrale de l'impulsion fondamentale causée par des processus non linéaires tels que la modulation de phase, le mélange à quatre ondes, le décalage Raman, etc.

VI.6. Montage expérimental

Ce travail a été accompli à travers une collaboration avec l'équipe de recherche du Professeur Mirco Imlau au laboratoire « Ultra fastphysics » de l'université d'Osnabrück (Allemagne). La **figure 19** montres le dispositif expérimental utilisé. Les mesures ont été réalisées en utilisant la longueur d'onde 1400 nm et une puissance de 46 mW avec une intensité de l'ordre de 10^{16} W/m^2.

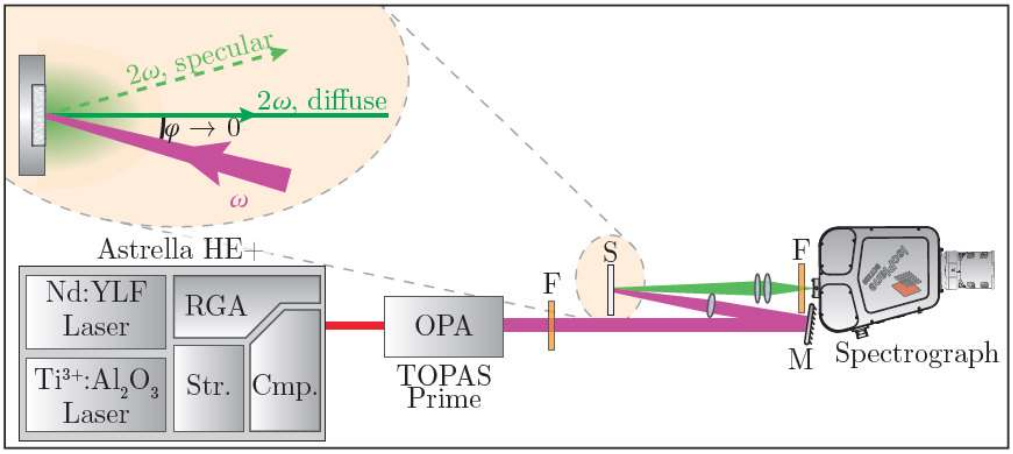


Figure 19: Montage expérimentale pour la réflectométrie diffuse non linéaire à impulsions.

Str : brancard d'impulsion
RGA : amplificateur régénératif
Cmp : impulsion-compresseur
OPA : amplificateur paramétrique optique
F : filtre, M : miroir, S : échantillon.

VII. Références

[1] R. Hoffmann, (1998). Crystal-Cloudy, Crystal-Clear. Am. Sci. 86 (1), 15-18.
[2] C. Lecomte, (2012). Initiative africaine de l'IUCr, Cours de Cristallographie Avancée, éléments de diffraction des rayons X par les cristaux. CRM2, Université de Dschang (Cameroun).
[3] P. J. Becker & P. Coppens, (1975). Acta Cryst. A31, 417-425.
[4] R. H. Blessing,& C. Lecomte, (1991). The Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design. Jeffrey, G. A. & Piniella, J. F. éditeurs. Plenum Press, New York. 'Experimental requirements for charge density analysis' pp. 155-183.
[5] L.V. Azaroff, (1995). Acta Cryst. 8, 701-704.
[6] K. Wilson, (1992). "Mathematical, physical and chemical tables". International Tables for Crystallography, Vol C, Ed. A.J.C. Academic Publishers, Dordrecht : 4.2.4.2, 193-199.
[7] E. N. Maslen, (2006). X-ray absorption. International Tables for Crystallography. Vol. C, ch. 6.3, 599-608.
[8] APEX2. (2010). Bruker AXS Inc.: 5465 East Cheryl Parkway, Madison, Madison, WI 53711.
[9] Oxford Diffraction (2009). CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
[10] G. T. DeTitta, (1985). ABSORB. J. Appl. Cryst. 18, 75-79.
[11] R. H. Blessing, (1989). J. Appl. Cryst. 22, 396-397.
[12] R. H. Blessing, (1997). J. Appl. Cryst. 30, 421-426.
[13] M. Shiono & M. M. Woolfson, (1992). Acta Cryst. A, 48, 451-456.
[14] G. Oszlányi & A. Süto, (2004). Acta Cryst. A, 60, 134–141.
[15] W. Bragg, (1929). Mathematical, Physical and Engineering Science, 123, 537-559.
[16] J. Feng, (2012). Acta Cryst. A68, Mar 2012.
[17] G. M. Sheldrick, (2007). Acta Cryst. A 64, 112-122.
[18] Sayre D. (1952). Acta Cryst. 5, 60-65.
[19] C. Giacovazzo, D. Siliqi & G. Zanotti, (1995). Acta Cryst. A51, 177-188.
[20] C. Giacovazzo, (1980). Direct methods in crystallography. Academic Press, 1980, the University of California, 432P.
[21] C. Giacovazzo, (1996). Direct methods. In International Tables for Crystallography, vol B. Edited by Shmueli U. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 201-229.
[22] H. Hauptman, (1997). Curr. Opin. Struct. Biol. 7. 672-680.
[23] E. Clementi & D.L. Raimondi, (1963). J. Chem.Phys. 38, 2886-2689.
[24] R. F. Stewart, (1973). J. Chem. Phys. 58 (4), 1668-1676.
[25] N.K. Hansan & P. Coppens, (1978). Acta Cryst, A34, 909-921.
[26] P. Coppens, R. T. N. Guru, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker & Y.W. Yang, (1979). ActaCryst. A35, 63-72.
[27] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomte, & C. Jelsch, (2006). Acta Cryst. A38, 38-34.
[28] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, & C. Lecomte, (2005). J. Appl.Cryst. 38, 38-54.
[29] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte & C. Jelsch, (2001). J. Applied Crystallography. 34, 241-223.

[30] F. L. Hirshfeld, (1976). Acta Cryst. A32, 239-244.
[31] R. F. W. Bader, (1990). Atoms in Molecules a Quantum Theory, Oxford Univ.Press.
[32] R. Durst, B. Becker, J. Kaercher, & G. Wachter, (2011).
[33] H. Roehrig, T. Yu & W. V. Schempp, (1994). R.B. Hoover, & A.B.C. Walker, Jr., edited by, pp.388–401.
[34] W. A. Paciorek, M. Meyer & G. Chapuis, (1999). J. Appl. Crystallogr. 32, 11–14.
[35] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, & G. Weinreich, (1961). Phys. Rev. Lett. 7, 118.
[36] S.S. Gupte, A. Marcano, R.D. Pradhan, C.F. Desai, & J. Melikechi, (2001). Appl. Phys. 89, 4939.
[37] P. R., Newman, L. F., Warren, P., Cunningham, T. Y., Chang, D. E., Cooper, G. L. Burdge, P. Polak-Dingels& C. K. Lowe-Ma, (1990). Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 173, 557.
[38] N.B. Colthup, L.H. Daly & S.E. Willely, (1990). Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York,
[39] L.J. Bellamy, (1975). The Infrared Spectra of Complex Molecules, Chapman and Hall, London.
[40] J., Jerphagnon, S. K. Kurtz, (1970). J. of Appl. Phys. 41 (4), 1667-1681.
[41] J., Jerphagnon, S. K. Kurtz, (1970). Phys. Rev. B1(4), 1739-1744.
[42] W. N. Herman, & L. M. Hayden, (1995). J. Opt. Soc. Am. B 12(9), 416-427.
[43] F. Kajzar, "Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials", ed. M. G. Kuzyk and C. W. Dirk, Marcel Dekker (1998) ISBN 0-8247-9968-2.
[44] G. P. AGRAWAL, (2001). Nonlinear Fiber Optics, Academic Press, San Diego, 3 ed.
[45] R. W. BOYD, (2003). Nonlinear Optics, Academic Press, San Diego, 2 ed.
[46] P. N. BUTCHER & D. N. COTTER, (1990). The Elements of Nonlinear Optics, Cambridge, University Press, Cambridge.
[47] Y. S. KIVSHAR, & G. P. AGRAWAL, (2003). Optical Solitons: From Fibers to Photonic Crystals, Academic Press, San Diego.
[48] F. Drouart, Thèse de doctorat en Électromagnétisme (2009) «Non-Linéarité Kerr dans les Fibres Optiques Microstructurées»
[49] G.O. Jones & P.A. Thomas, (2002). Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 58, 168–178.
[50] C. Buchsbaum, & M.U. Schmidt, (2007) Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 63, 926–932.
[51] E. Kim, A. Steinbrück, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, T. Pertsch, R. Grange, (2013). ACS Nano. 7, 5343–5349.
[52] B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry, (1996). Phys. Rev. B. 53, 1749–1761.
[53] J. Dai, M.H. Yuan, J.H. Zeng, Q.F. Dai, S. Lan, C. Xiao & S.L. Tie, (2014).Appl. Opt. 53, 189–194.

Chapitre III

Etude Structurale de composés à base la mélamine

I. Introduction

Les investigations sur les nouveaux matériaux hybrides nous ont incités à étudier l'interaction des composés organiques azotés avec des composés inorganiques, en raison de leurs applications dans le domaine de la biologie. Notre équipe s'est intéressé à synthétiser des nouvelles familles de composés semi-organiques à base d'amines. Nous présentons dans ce chapitre l'étude de deux composés hybrides synthétisés en milieu aqueux à base de mélamine et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal à basse température (100K).

Une étude de la protonation de la mélamine montre que tous les composés répertoriés dans la base de données (CCDC) (ConQuest version 1.23) sont protonés sur les atomes de la triazine et non pas sur les groupements- NH_2. En conséquence, les groupes amine du cycle triazine sont impliqués dans des liaisons hydrogène comme donneur et l'imine comme accepteur. Selon la théorie des graphes, les cations de melaminium forment des cycles de type $R_2^2(8)$ ou $R_4^4(12), R_2^1(6), R_1^2(4), R_3^3(10)$ et $R_4^4(14)$ avec différents anions **[1]**.

Nous présentons l'analyse des surfaces Hirshfeld autour des composés étudiés. Cette approche est un outil pratique pour l'étude des interactions intermoléculaires entre les différentes entités. Les outils basés sur l'analyse de la surface Hirshfeld semblent particulièrement appropriés pour quantifier et visualiser la variation dans les interactions intermoléculaires des composés. Les empreintes digitales associées donnent une analyse quantitative des différents types de contacts présents dans le packing cristallin.

Dans une troisième étape, nous avons essayé de calculer la densité électronique à partir des données expérimentales issues de l'analyse structurale. Il est bien connu que l'affinement de la structure cristalline commence par le modèle de l'atome indépendant et sphérique (IAM). Or ce modèle ne tient pas compte des différentes interactions autour des atomes. Les résultats obtenus montrent que les cartes de la densité électronique résiduelle après l'affinement présentent des pics significatifs de la densité, d'où l'utilisation du modèle multipolaire de Hansen-Coppens décrit dans le chapitre précédent. A l'issu de cet affinement, nous avons calculé les cartes de la densité électronique de déformation statique, effectué le test de la liaison rigide et déterminer les caractéristiques topologiques de la densité électronique aux points critiques.

II. Partie expérimentale

II.1. Préparation des cristaux

Après quelques jours d'évaporation, des cristaux transparents de composés melaminium sulfate (***MeS***) et ammelinium nitrate (***MeN***) se forment à partir des solutions aqueuses qui contiennent respectivement des quantités stœchiométriques de la mélamine et de l'acide sulfurique et l'acide nitrique (**Figure 1**). Après avoir observé la solubilité complète de la mélamine, l'acide sulfurique a été ajouté à température ambiante pour la synthèse du composé melaminium sulfate (***MeS***). Quant à la préparation du composé ammelinium nitrate (***MeN***), l'acide nitrique a été ajouté après une demi-heure de chauffage de la solution jusqu'à 80°C (**Schéma 01**). Nous discuterons dans la suite les résultats de l'analyse de ces deux composés.

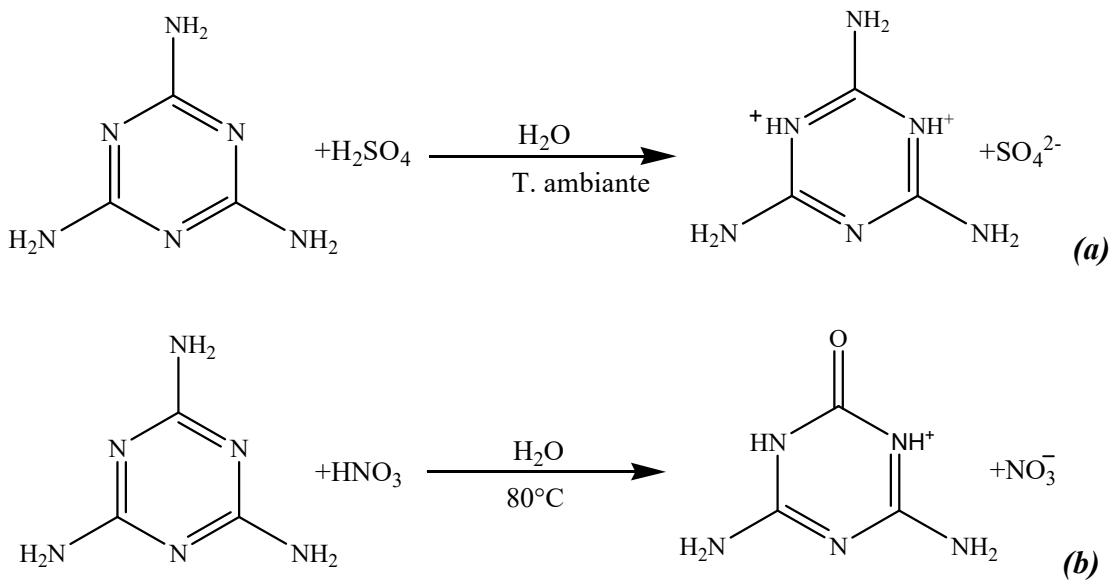


Schéma 1: Schéma réactionnel des composés ***(a)***melaminium sulfate et ***(b)*** ammelinium nitrate.

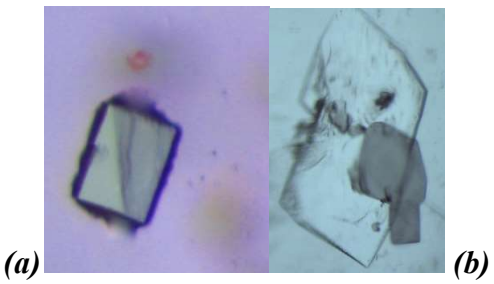


Figure1: Des monocristaux de composés ***(a)*** melaminium sulfate et ***(b)*** ammelinium nitrate.

II.2. Enregistrement des intensités

Pour chaque composé, un monocristal a été choisi, collé sur une tige de silice puis monté sur une tête goniométrique. L'enregistrement des intensités diffractées ont été réalisé à basse température (100 K) sur un diffractomètre D8 Venture Bruker équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CMOS100, utilisant la radiation Kα du molybdène (λ =0.71073 Å), dans un domaine angulaire allant de 2.8°≤2θ≤57.3° pour le composé ***MeS*** et 3.6°≤2θ≤45.4° pour le composé ***MeN***. La collecte des données a été effectuée en utilisant le programme APEX III **[2]**. Les corrections d'absorption ont été effectuées par le programme ABSORB. Les structures cristallines de composés ***MeS*** et ***MeN*** ont été affinés à partir de 198491 et 87675 respectivement. Les intensités ont été enregistrées jusqu'à la résolution 1.184 $Å^{-1}$ pour ***MeS*** et 1.002 $Å^{-1}$ pour le composé ***MeN***. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont rapportées dans le **Tableau 1**.

II.3. Résolution et affinement

Les structures cristallines des composés ***MeS*** et ***MeN*** ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme SIR 2014 **[3]** implémenté dans l'interface WinGX **[4]**. L'affinement des modèles structuraux proposés ont été réalisés en utilisant le programme SHELXL 2014 **[5]**. Les atomes du (C, N, O, S) ont été affinés en mode anisotrope, alors que les atomes hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourrier différence et affinés avec une agitation thermique isotrope. Après plusieurs cycles d'affinement nous obtenons les facteurs de reliabilité suivants *R=0.025* et *wR=0.070* et *GoF= 1.06* pour le composé ***MeS*** et *R=0.031, wR=0.095* et *Gof=1.08* pour le composé ***MeN***. Les cartes de Fourrier différence finales ont conduit à une densité résiduelle faible montrant un bon affinement, dont les résultats sont consignés dans le **Tableau 2**.

Tableau 1 : Les données cristallographiques, et les conditions d'enregistrement.

	MeS	***MeN***
Formule empirique	$C_3H_8N_6^{2+}.\ SO_4^{2-}$	$C_3H_6N_5O^{+}.\ NO_3^{-}$
Masse molaire (g/mol)	224.21	190.14
Température (K)	100 (2)	100 (2)
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.71073
μ (mm^{-1})	0.42	0.15
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$	$P2_1/c$
a(Å)	18.4709 (1)	9.2950 (6)
b(Å)	8.6581 (6)	6.2199 (4)
c(Å)	12.7112 (9)	13.4774 (9)
β(°)	130.343 (2)	107.999 (2)
Volume ($Å^3$)	1549.4 (2)	741.05 (8)
Z	8	4
Densité (g/cm^3)	1.922	1.704
F(000)	928	392
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ ($Å^{-1}$)	1.184	1.002
$\theta_{(min,max)}$	2.8°, 57.3°	3.6°, 45.4°
$h_{(min,max)}$	−42→43	−18→18
$k_{(min,max)}$	−20→20	−12→12
$l_{(min,max)}$	−30→30	−26→26
No. de réflexions mesurées	193771	87675
Réflexions avec $[I > 2\sigma(I)]$	9215	5489
R_{int}	0.046	0.032

Tableau 2: Résultats de l'affinement des structures ***MeS*** et ***MeN***.

Affinement en F^2	***MeS***	***MeN***
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.025	0.031
$wR(F^2)$	0.070	0.095
S	1.06	1.08
No. de réflexions indépendantes	10724	6221
No. de paramètres	159	142
$\Delta\rho_{(min,max)}$ ($eÅ^{-3}$)	-0.75, 0.54	-0.38, 0.56

III. Etude cristallographique du mélaminium sulfate (*MeS)*

III.1. L'unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé ***MeS*** est formée par un cation organique protoné sur deux sites du cycle triazine ($C_3H_8N_6^{2+}$) et un anion minéral (SO_4^{2-}) (**Figure 2**). La cohésion du composé est assurée par deux types de liaisons hydrogène: N—H···N et N—H···O.

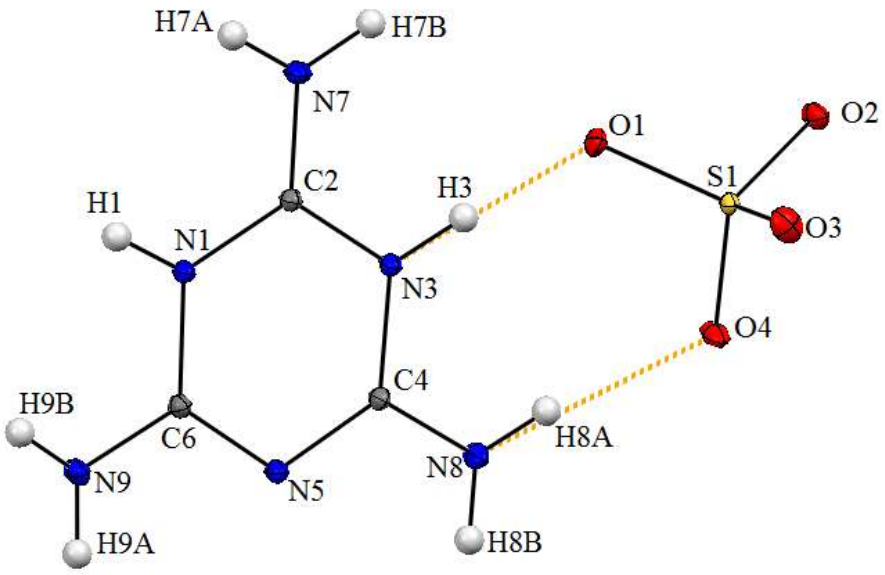


Figure 2: L'unité asymétrique du composé melaminium sulfate ***MeS***.

III.2. Description de la structure cristalline

L'interaction de l'acide sulfurique avec la mélamine conduit à la protonation des sites azotés du cycle triazine **[6]**. Cette double protonation du cycle aromatique a été également observée dans 12 autres structures publiées que nous avons discuté dans notre étude bibliographique (chapitre I).

Les anions et les cations de la structure cristalline melaminium sulfate se rassemblent en dimères formant ainsi des doubles couches cationiques et des doubles couches anioniques dans le plan (*ab*). Chaque couche résulte de la répétition périodique en forme d'hexagones de dimères cationiques (ou anioniques) suivant l'axe c (**Figure 3**).

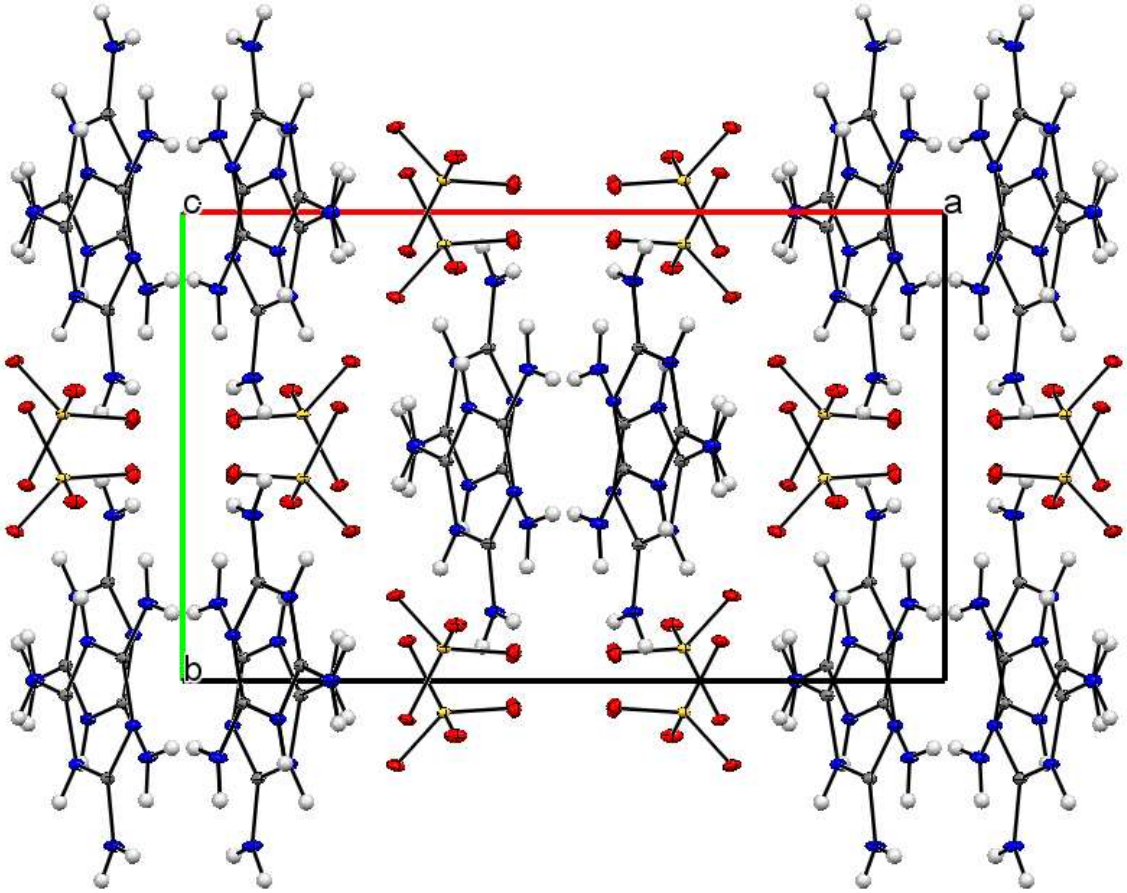


Figure 3: Arrangement des doubles couches cationiques et anioniques de ***MeS***.

III.3. Entité cationique du composé *MeS*

La protonation du cycle aromatique de la mélamine a modifié la géométrie des liaisons interatomiques (C—N) du cycle par rapport à la structure cristalline de la mélamine neutre. Les distances interatomiques C—N du cycle triazine sont comprises entre 1.3332(4) et 1.3743(2) Å avec une valeur moyenne de <1.353(4) Å >. Ces distances sont plus longues par rapport à celles de la structure de la mélamine non protonée (entre 1.332 Å et 1.351 Å) **[7]**. Quant aux liaisons C—NH_2, la protonation de la triazine conduit à une contraction des liaisons entre le cycle triazine et les groupements amine qui présentent des distances entre 1.3055(4) et 1.3179(4) Å. Les fonctions des groupements amines ne sont pas parfaitement dans le plan moyen du cycle aromatique, on note une déviation maximale de 0.079 Å par rapport au plan moyen du cycle.

Les angles internes C—N—C sur les sites des amines protonés sont plus larges par rapport au site d'amine non protoné (120.32 (2) ° et 120.20 (2) ° vs 116.84 (2) °). Les mêmes caractéristiques sont observées pour les entités cationiques melaminium dans des différentes structures et peuvent s'expliquer par l'effet stérique résultant de la paire libre d'électrons

d'azote et l'engagement de ces atomes dans des liaisons hydrogène fortes **[8]** (**Tableau 3**). Suite à la protonation du cycle aromatique de la mélamine, l'angle interne N—C—N impliquant les atomes d'azote protonés (N1—C2—N3 (117.84 (2)°) est significativement plus petit que l'angle N—C—N correspondant aux sites protoné et non-protoné (N3—C4—N5 (122.04 (3)°) et N1—C6—N5 (122.52 (3)°)).

Les entités cationiques du melaminium sont réparties dans des couches parallèles à la diagonale du plan (*ac*) avec une distance de 3.408 Å entre deux couches voisines. Ces couches cationiques sont reliées par des liaisons hydrogène de type N—H···O (**Figure 4**).

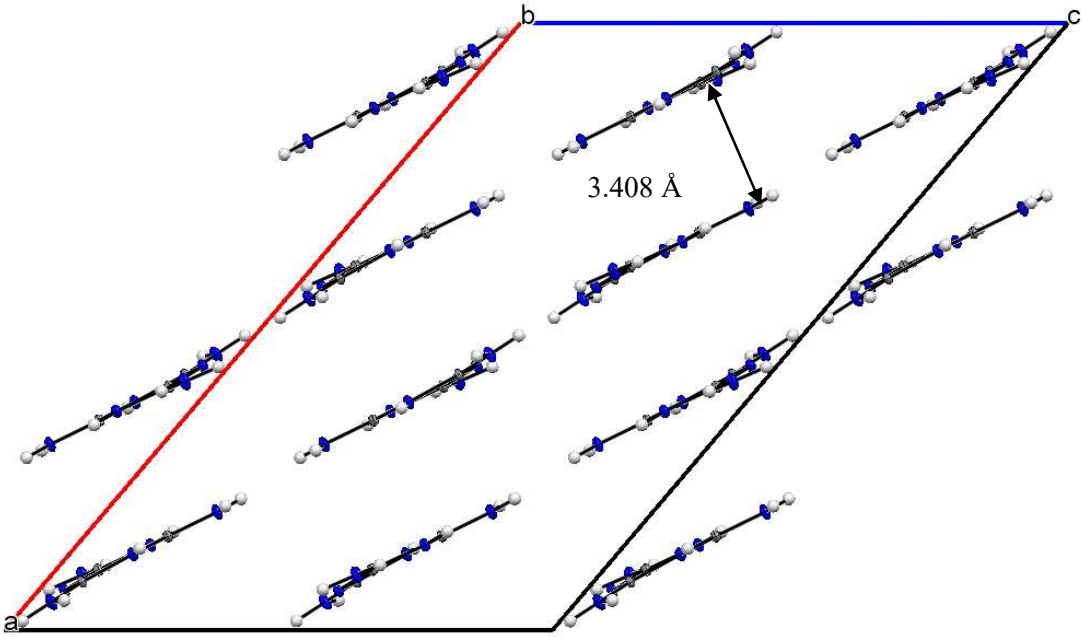


Figure 4: Arrangement des couches cationiques dans le composé ***MeS*** dans le plan (*ac*).

Tableau 3 : Distances et angles dans le cation melaminium.

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Angle (°)
N1—C2	1.3521 (4)	C2—N1—C6	120.32 (2)
N1—C6	1.3676 (4)	C6—N5—C4	116.84 (2)
N3—C2	1.3511 (4)	C2—N3—C4	120.20 (2)
N3—C4	1.3743 (4)	N5—C6—N1	122.52 (3)
N5—C6	1.3332 (4)	N5—C4—N3	122.04 (3)
N5—C4	1.3410 (4)	N3—C2—N1	117.84 (2)
N1—H1	0.843 (1)	N7—C2—N1	120.71 (3)
N3—H3	0.929 (1)	N9—C6—N5	119.90 (3)
		N8—C4—N3	117.84 (3)

III.4. Entité anionique du composé *MeS*

L'anion sulfate est légèrement déformé par rapport à la géométrie tétraédrique idéale. Les liaisons S—O varient entre 1.4601 (3) Å et 1.4969 (3) Å. La liaison S1—O4 1.4969 (3) Å est un peu plus allongée conséquence de l'implication de l'atome d'oxygène O4 dans plusieurs liaisons hydrogène fortes.

Les angles de liaisons O—S—O présentent des valeurs comprises entre 107.92(2) ° et 111.94(2) ° avec une valeur moyenne <O—S1—O>=109.45(2)°. Tous les atomes d'oxygène de l'entité anionique sont affectés par l'environnement cationique ce qui explique la variation des valeurs de liaisons S—O et des angles O—S—O. Cette entité anionique joue un rôle important dans la cohésion entre les différentes couches cationiques de la structure cristalline du composé ***MeS***. Les distances S—O et les angles O—S—O sont reportés dans le tableau suivant (**Tableau 4**).

Tableau 04: Distances (Å) et angles (°) dans le groupement anionique.

S1	O1	O2	O3	O4
O1	**1.4817 (3)**	2.4052 (4)	2.436 (4)	2.4086 (5)
O2	108.73 (2)	**1.4774 (3)**	2.4211 (4)	2.4153 (7)
O3	110.94 (2)	111.08 (2)	**1.4601 (3)**	2.4154 (6)
O4	107.92 (2)	108.59 (2)	109.53 (2)	**1.4969 (3)**

NB : les distances S—O sont indiquées en diagonale.

III.5. Les liaisons hydrogène

La structure cristalline du composé ***MeS*** présente un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type N—H···N et N—H···O reliant les anions et les cations. En outre des liaisons hydrogène N—H···N assurant la jonction entre les différents cations générant des dimères ont été également observées (**Tableau 5**).

Chaque entité de melaminium est impliquée dans dix liaisons hydrogène. Parmi ces interactions le cation melaminium agit comme donneur de neuf liaisons hydrogène et accepteur d'une seule.

Tableau 5 : La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

D—H···*A*	*D*—H (Å)	H···*A* (Å)	*D*···*A* (Å)	*D*—H···*A* (°)
N9—H9A···N5^{ii}	0.823 (1)	2.153 (1)	2.9762 (4)	178.4 (1)
N3—H3···O1^{iii}	0.929 (1)	1.686 (1)	2.6122 (4)	174.2 (1)
N7—H7B···O2^{i}	0.931 (1)	1.929 (1)	2.8204 (4)	159.7 (1)
N7—H7A···O2^{iv}	0.836 (1)	1.987 (1)	2.8197 (4)	173.9 (1)
N8—H8B···O3^{vi}	0.868 (1)	2.040 (1)	2.8575 (5)	156.5 (9)
N8—H8B···O3^{vii}	0.868 (1)	2.457 (1)	2.9633 (4)	117.8 (8)
N9—H9B···O3^{v}	0.852 (1)	2.319 (1)	2.8750 (4)	123.2 (8)
N8—H8A···O4^{iii}	0.866 (1)	1.982 (1)	2.8398 (4)	170.3 (1)
N9—H9B···O4^{iv}	0.852 (1)	2.579 (1)	3.2197 (4)	132.9 (8)
N1—H1···O4^{iv}	0.843 (1)	1.787 (1)	2.6239 (4)	172.1 (1)

Codes de symétries: (i) *x*, -*y*+1, *z*+1/2; (ii) -*x*+1, -*y*+1, -*z*; (iii) -*x*+1/2, -*y*+3/2, -*z*; (iv) -*x*+1/2, -*y*+1/2, -*z*; (v) *x*+1/2, -*y*+1/2, *z*+1/2; (vi) -*x*+1/2, *y*+1/2, -*z*-1/2; (vii) *x*+1/2, -*y*+3/2, *z*+1/2.

Le premier type de liaisons hydrogène lie une paire de cation melaminium voisin de la même couche via des interactions N—H···N entre les groupements amine ($-NH_2$) (N9) et les amines secondaires non protonés (N5) du cycle aromatique triazine. Ces interactions forment des clusters gérés par huit atomes selon la théorie des graphes (type$R_2^2(8)$). Les dimères cationiques apparaissent plans dans le même plan moyen moléculaire le long de la diagonale du plan (ac) (**Figure 04**).

Tous les groupements amine et imine sont impliqués dans des liaisons hydrogène avec les anions sulfate voisins. Chaque cation du melaminium est impliqué comme donneur de neuf liaisons hydrogène de type N—H···O avec six anions différents. Parmi ces interactions on note plusieurs valeurs des angles D—H···A (trois angles entre 117.8 (8)° et 132.9(8)° et les 7 autres angles sont entre 156.5 (9)° et 174.2 (1)°), reflétant ainsi la force des liaisons hydrogène intermoléculaires dans ce composé **[9]**.

Chaque anion est accepteur de huit liaisons hydrogène émanant de six cations différents. Les entités anioniques sont liées aux dimères des cations de la même couche, ainsi qu'aux dimères voisin de part et d'autre (en dessus et en dessous) de l'entité anionique (**Figure 5**). Les distances de trois interactions N—H···O qui relient les différentes couches sont N9—H9B···O3: 2.8750 (4) Å et N8—H8B···O3: 2.9633 (4) Å. On observe également que ces interactions modérées sont associées aux plus petits angles de liaisons [123.2 (8)° et 117.8 (8)°].

Tous les atomes d'oxygène sont engagés dans des liaisons hydrogène : l'atome d'oxygène O1 accepte une liaison hydrogène forte et l'atome d'oxygène O2 accepte deux

liaisons. Concernant les atomes d'oxygène O3 et O4, ils sont accepteurs, chacun de trois liaisons hydrogène, tandis que l'atome O3 joue un rôle particulièrement important en reliant les couches moléculaires de différents plan parallèles (**Figure 5**).

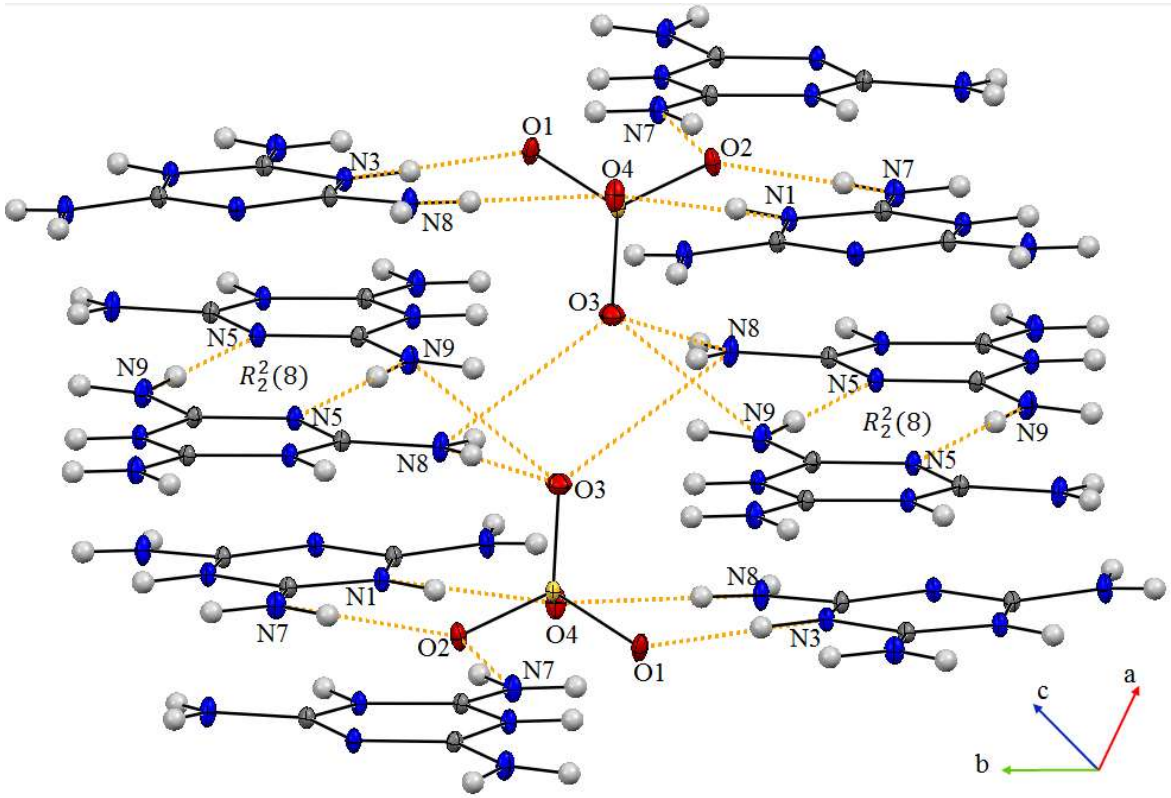


Figure 5: Raiseau des liaisons hydrogène dans le composé ***MeS***.

IV. Analyse de la surface Hirshfeld

L'analyse de la surface Hirshfeld (*SH*) représente un outil crucial pour obtenir un aperçu supplémentaire des interactions intermoléculaires dans un matériau cristallin **[10]**. Ce concept utile pour décrire l'influence des interactions moléculaires en divisant la densité électronique totale dans le cristal en fragments moléculaires dans lesquels la distribution électronique d'une somme d'atomes sphériques pour la molécule domine la somme correspondante dans le cristal **[11-12]**. La taille et la forme de la *SH* permettent de faire des investigations qualitative et quantitative ainsi que la visualisation des différentes interactions intermoléculaires dans les cristaux. La *SH* entourant une molécule est définie par un ensemble de points dans l'espace 3D où la contribution à la densité électronique des molécules de l'unité asymétrique est égale à la contribution de toutes les autres molécules. Les surfaces moléculaires de Hirshfeld sont construites sur la base de la distribution des électrons calculée comme la somme des densités

des électrons atomiques sphériques Ainsi, une isosurface est obtenue **[13]**, et pour chaque point de l'isosurface deux distances peuvent être définies :

de: la distance du point à l'atome le plus proche à l'extérieur

di: la distance du point à l'atome le plus proche à l'intérieur de la surface.

Nous avons donc utilisé ces propriétés avec l'identité de ces atomes pour déterminer les différents types d'interactions ainsi que la proximité des contacts intermoléculaires dans les composés obtenus. De plus, l'identification des régions a une importance particulière pour bien déterminer et comparer les interactions intermoléculaires obtenues en cartographiant la distance de contact normalisée (d_{norm}), exprimée comme:

$$d_{norm} = \frac{\left(d_i - r_i^{vdW}\right)}{r_i^{vdW}} + \frac{(d_e - r_e^{vdW})}{r_e^{vdW}}$$

r_e^{vdW} et r_i^{vdW} sont les rayons de van der waals des atomes.

La valeur du terme d_{norm} est négative ou positive quand les contacts intermoléculaires sont plus courts ou plus longs que le rayon de Van Der Waals r^{vdW}, respectivement. Le graphique des surfaces moléculaires de Hirshfeld cartographiées avec d_{norm} utilise le schéma des couleurs rouge-blanc-bleu où la couleur rouge indique les contacts intermoléculaires les plus courts, la couleur blanche indique les contacts autour de la séparation r^{vdW} et la couleur bleue indique les distances de contact les plus longues. Nous avons focalisé nos investigations sur les liaisons courtes qui deviennent des taches rouges plus lumineuses et plus la distance diminue plus les taches deviennent grandes. En raison de la symétrie entre *de* et *di* dans l'expression de d_{norm}, où deux surfaces Hirshfeld se touchent, les deux montreront une tache rouge identique en intensité de couleur ainsi que selon la taille et la forme **[14]**.

La combinaison de *de* et *di* sous la forme d'un tracé d'empreintes digitales (finger print plot) 2D fournit un résumé des contacts intermoléculaires dans le cristal qui sont complémentaires avec les surfaces de Hirshfeld **[15]**. Ces cartes fournissent des informations sur les interactions intermoléculaires dans l'environnement immédiat de chaque molécule dans l'unité asymétrique. Les empreintes digitales permettent l'attribution facile de la contribution d'un contact intermoléculaire à un certain type d'interaction et résument quantitativement la nature et le type des contacts intermoléculaires. Les résultats des analyses de la *SH* présentées dans le cadre de ce travail ont été obtenus à l'aide du programme *CrystalExplorer* **[16]**.

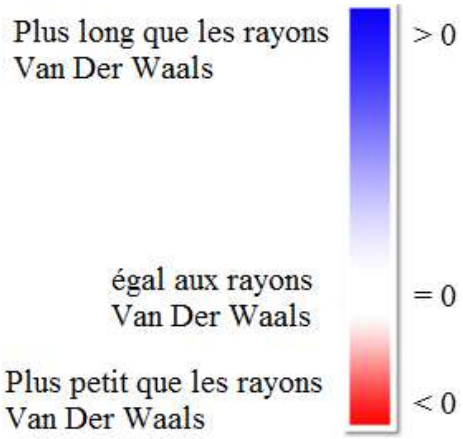


Figure 6: Attribution de couleurs appropriées à d_{norm} dans la *SH*.

Les régions rouges dans la représentation *de* de la *SH* par exemple de l'acide β-oxalique **[13] (Figure 7, milieu)** mettent en évidence l'accepteur de la liaison hydrogène, où *de* est court (la surface est proche du noyau d'hydrogène en dehors de la surface), mais la contribution du donneur de la liaison hydrogène est moins importante (la surface est plus loin du noyau de l'atome d'oxygène plus grand en dehors de la surface). En revanche, la surface d_{norm}, (**Figure 7**) met en évidence à la fois le donneur et l'accepteur (deux grandes taches rouges), ainsi que les contacts moins visibles C=O⋯π (une paire de régions rouge pâle), qui ne sont pas du tout mis en évidence sur la surface *de*.

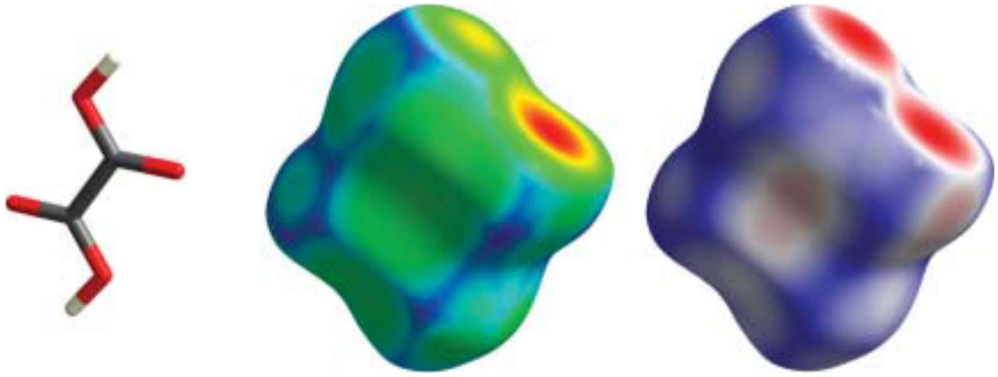


Figure 7: *SH* de l'acide β-oxalic (à gauche), la représentation de la propriété d_e au milieu et d_{norm} à droite.

IV.1. Représentation *dnorm* de la *SH* autour de l'unité asymétrique

L'analyse de la *SH* autour du composé melaminium sulfate (***MeS***) a été menée afin de déterminer toutes les interactions intermoléculaires entre les différentes entités dans la structure cristalline et déterminer les atomes impliqués dans leurs formations. Nous avons appliqué le mode de double visualisation de la surface des molécules (**Figure 8**).

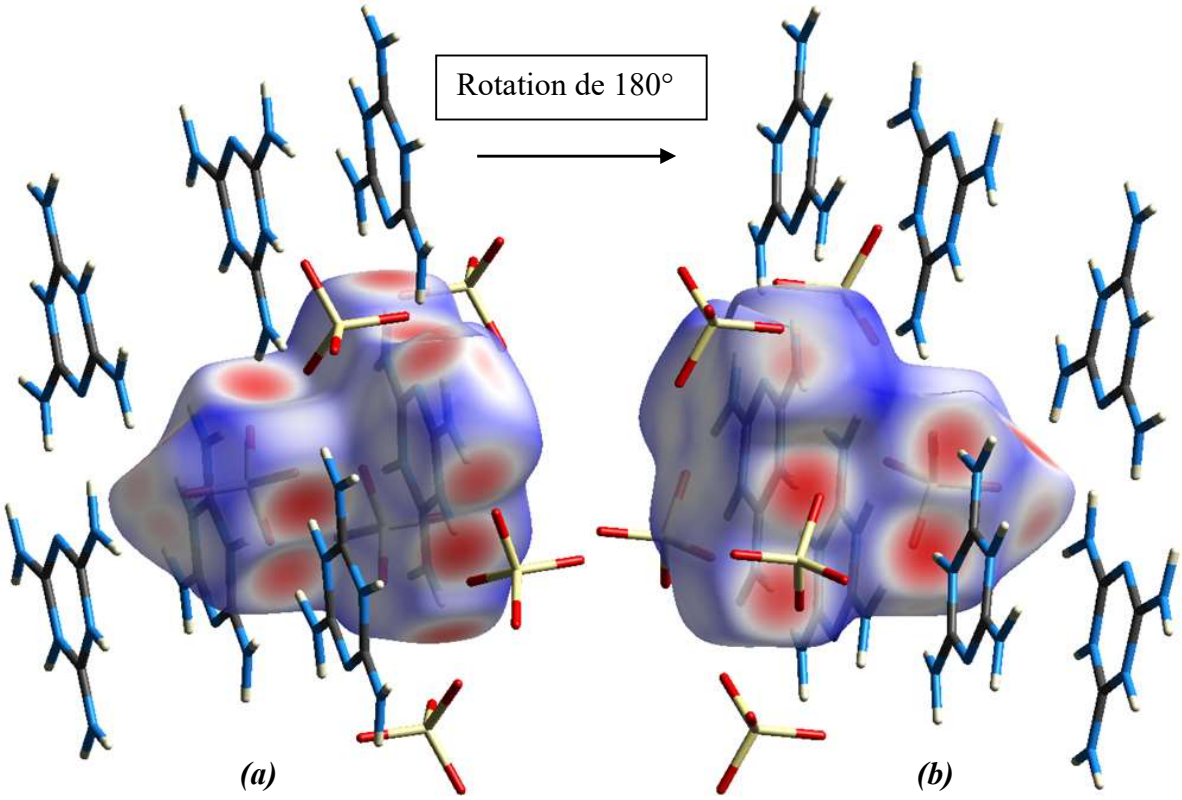


Figure 8: Environnement moléculaire entourant la sur *SH* établie autour du composé ***MeS***. ***(b)*** rotation de 180°de ***(a)***.

Les deux images de la figure, ont permis de visualiser les six cations (6) et les quatre (4) anions environnants l'unité asymétrique. En effet la différence de taille des taches rouges indique l'existence de différents contacts interatomiques (**Figure 8**).

L'environnement moléculaire autour de la *SH* englobant l'unité asymétrique peut être également représenté en mode de représentation *dnorm* (**Figure 9**). Ce mode de représentation révèle les principaux contacts intermoléculaires au sein du composé sur la base de l'analyse de contraste de couleurs des taches rouges présentes sur la *SH* dont la position indique des donneurs ou accepteurs d'hydrogène. Dans le cas de nos composés on peut identifier à titre d'exemple les interactions de type N—H···O et N—H···N (**Figure 9**).

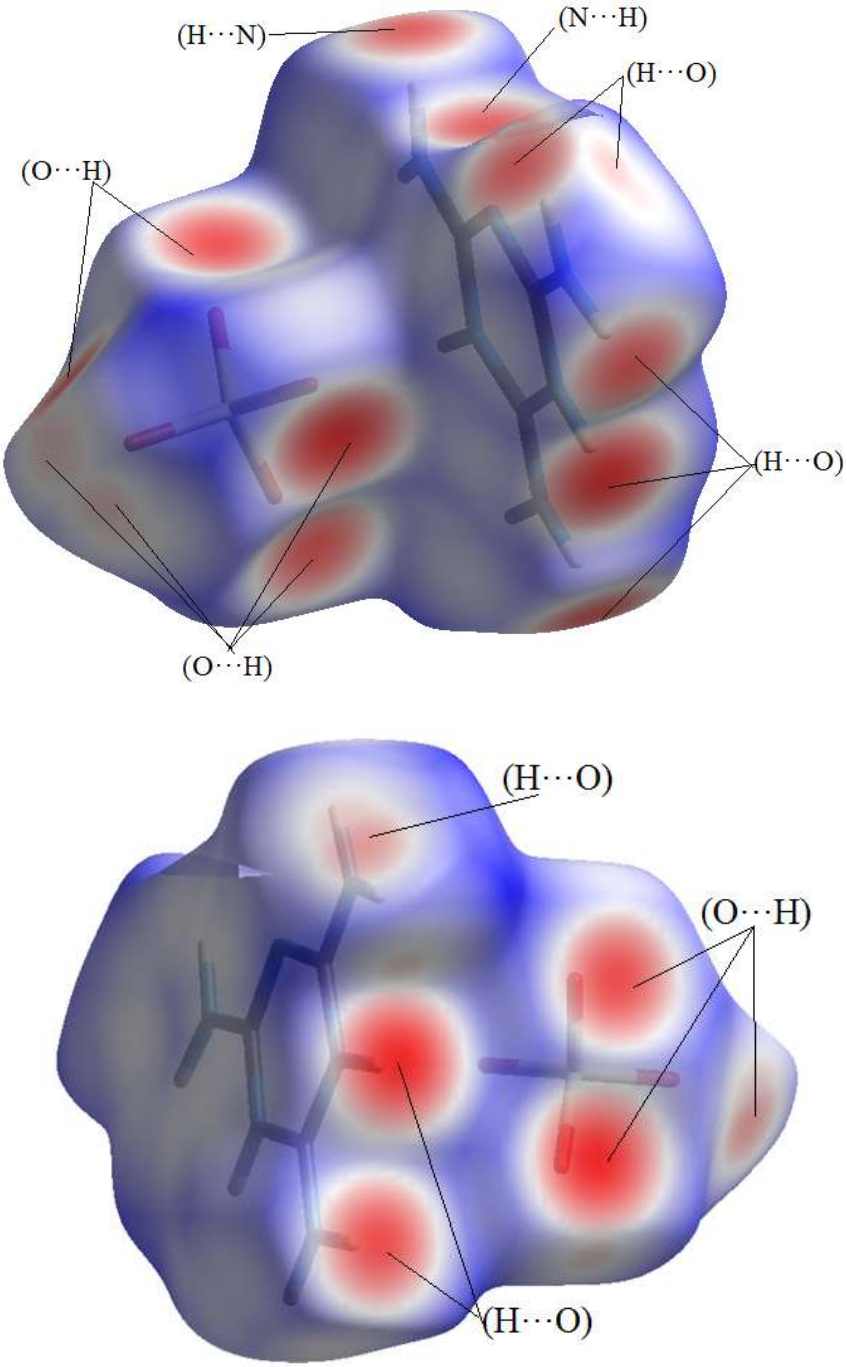


Figure 9: Attribution des interactions interatomique de la présentation d_{norm} de la *SH* observé dans le composé ***MeS***.

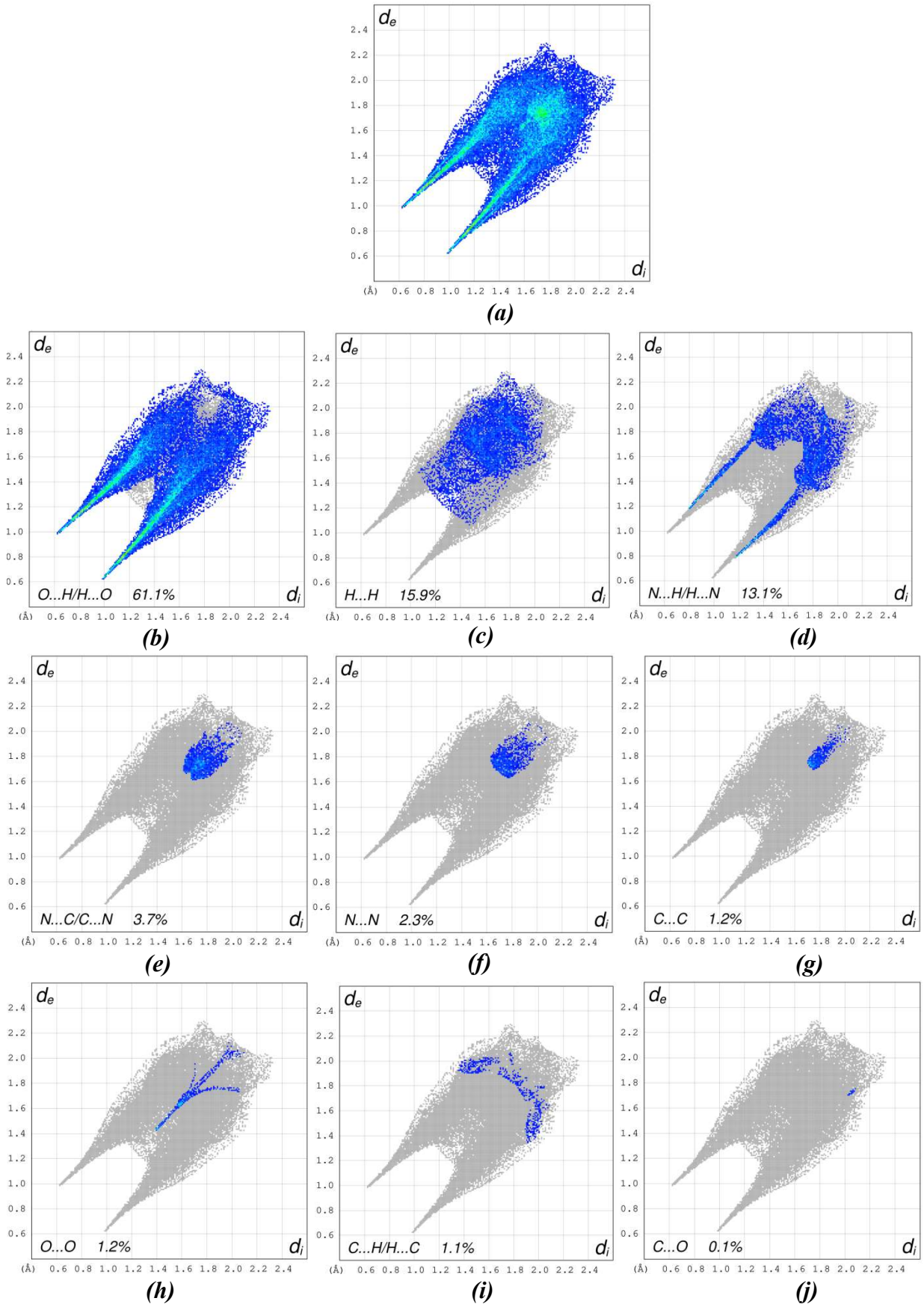


Figure 10: Empreintes digitales dévoilant les proportions des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la *SH* dans le composé ***MeS***.

La figure **(10a)** illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent à la *SH* autour du composé ***MeS***. Les deux pics pointus du graphique 2D représentent les contacts de type O···H/H···O correspondant à une contribution totale de (61.1%) et qui assure une bonne partie de la cohésion structurale (**Figure 10b**). Ces interactions succédées par ceux de type H···H entre les cations situés à l'intérieur et à l'extérieur de la *SH* avec une contribution de 15.9%. Les contacts de type N···H/H···N se présentent sous forme de griffe avec deux extrémités comme celle observée pour les contacts de type O···H/H···O définies par la somme des paires *de* et *di* égale à 1.98 Å. Ces contacts entre les atomes d'azote et d'hydrogène participent avec une contribution assez significative (13.1%).

Les contacts de type N···C/C···N, N···N et C···C de contribution respective de 3.7%, 2.3% et 1.2% représentent un amas de points accumulés dans la même région dans les graphiques 2D de figure (**10e**, **10f** et **10j**). Quant aux contacts plus faibles de type O···O, C···H/H···C et C···O, ils participent chacun avec une contribution de moins de 2% par rapport à la totalité des contributions des interactions intermoléculaires observées.

IV.2. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités

IV.2.1. Autour de l'anion sulfate

Afin d'analyser et comparer la nature des contacts entre les différentes entités de la structure cristalline, des surfaces Hirshfeld en 3D et des graphiques 2D « empreintes digitales» ont été préparées.

L'examen du mode de représentation *de* de la *SH* autour de l'anion sulfate permet de noter la présence de plusieurs taches jaune-orange indiquant un seul type d'interaction anion-cation. Ces interactions sont de type N—H···O et sont générés par quatre cations melaminium différents (**Figure 11**). La figure **(12a)** représente le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la *SH* du composé ***MeS***. Les contacts de type O···H illustrés par le pic supérieur de l'empreinte digitale représentent les accepteurs au sein de la surface et participent avec une contribution dominante de 87.9%, suivie par les contacts des atomes d'oxygène avec les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène et qui participent avec 4.8%, 4.5% et 2.7% respectivement.

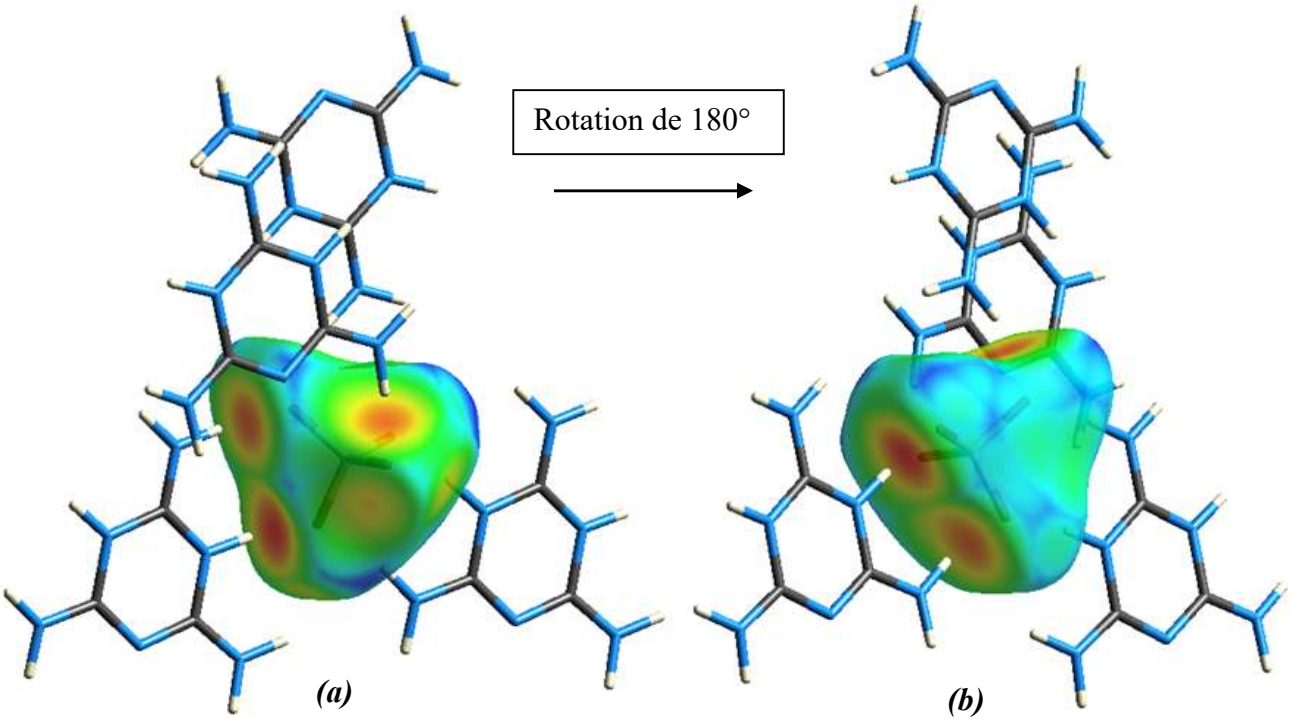


Figure 11: Construction du mode *de*de la *SH* autour du l'anion sulfate. ***(b)*** rotation de 180° de ***(a)***.

L'analyse du graphique 2D de la figure **(12b)** révèle la forte corrélation entre les atomes d'oxygène logés à l'intérieur de la *SH* et les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur de celle-ci. Le trait fin de couleur verte-rouge dont l'extrémité est localisée sur le point (*de* = 0.98 Å, *di* = 0.62 Å) explique la densité de distribution des contacts les plus courts. Elle est attribuée à l'interaction de type N—H···O (N3—H3···O1) entre l'anion se trouvant à l'intérieur de la surface et le cation se situant à extérieur. En comparant les valeurs de ce point avec les valeurs des rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène (1,20 Å) et d'oxygène (1,52 Å), il est clair que la position de l'amas des points révèle la plus courte distance (1.60 Å) séparant ces atomes et par conséquent la présence de contacts rapprochés.

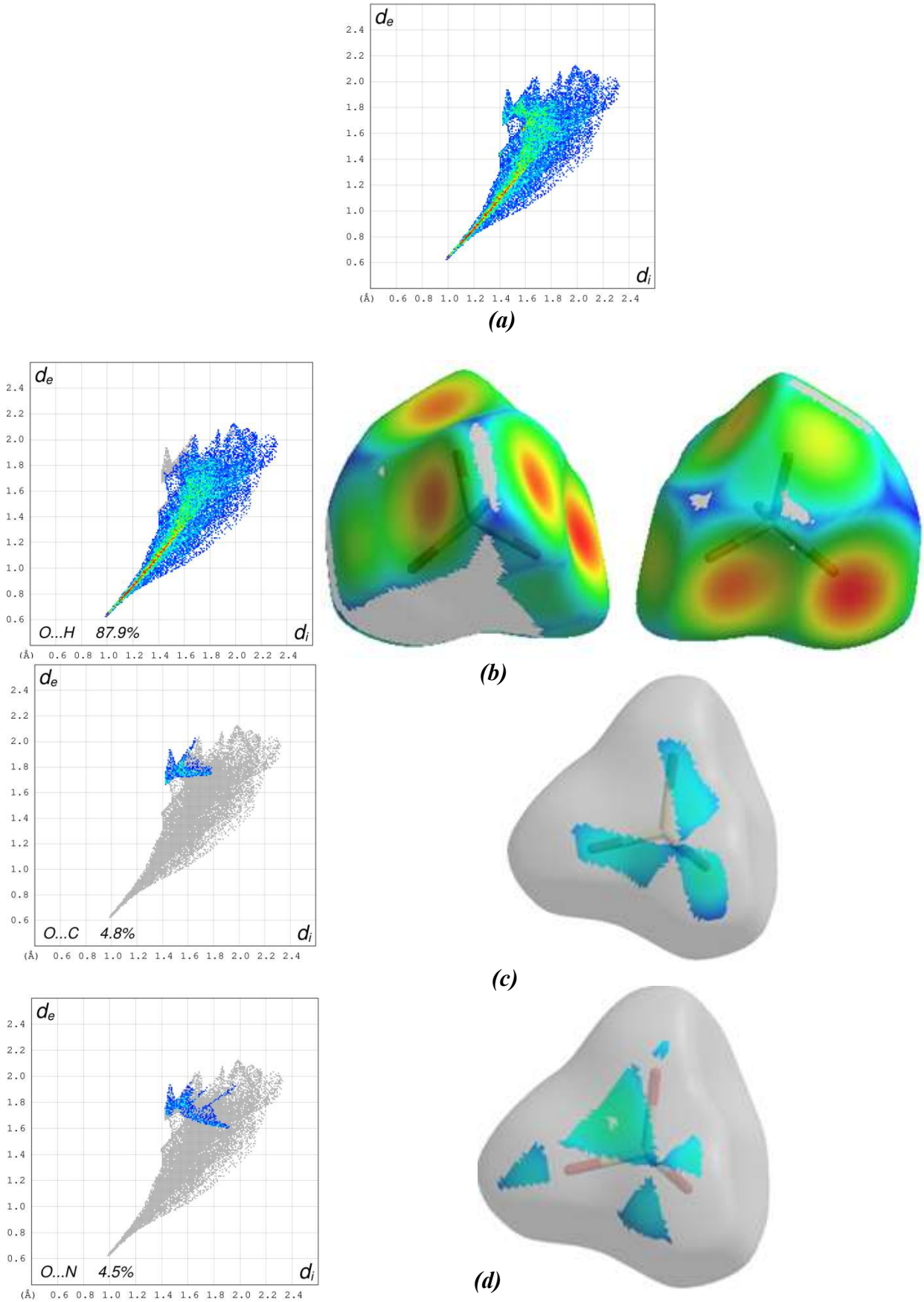


Figure 12: Empreintes digitales représentant les points (*di, de*) découlant des différents contacts intermoléculaires ainsi que la totalité des contacts ***(a)***.

IV.2.2. Autour du cation melaminium

La représentation *de* du cation melaminium montre la présence de plusieurs contacts avec des intensités variables des taches. On note la présence de quatre taches jaunes et six taches orange. La tâche la plus grande et la plus intense est attribuée à l'interaction de type cation-cation N—H···N. Les taches les moins intenses sont attribuées aux interactions de type N—H···N et N—H···O entre le cation à l'intérieur de la surface et les quatre anions sulfate et le cation à l'extérieur de la *SH* (**Figure 13**). L'environnement moléculaire autour du cation melaminium déterminé à partir de mode de représentation *de* apporte une description complémentaire des résultats de l'analyse structurale que nous avons présenté dans la partie précédente.

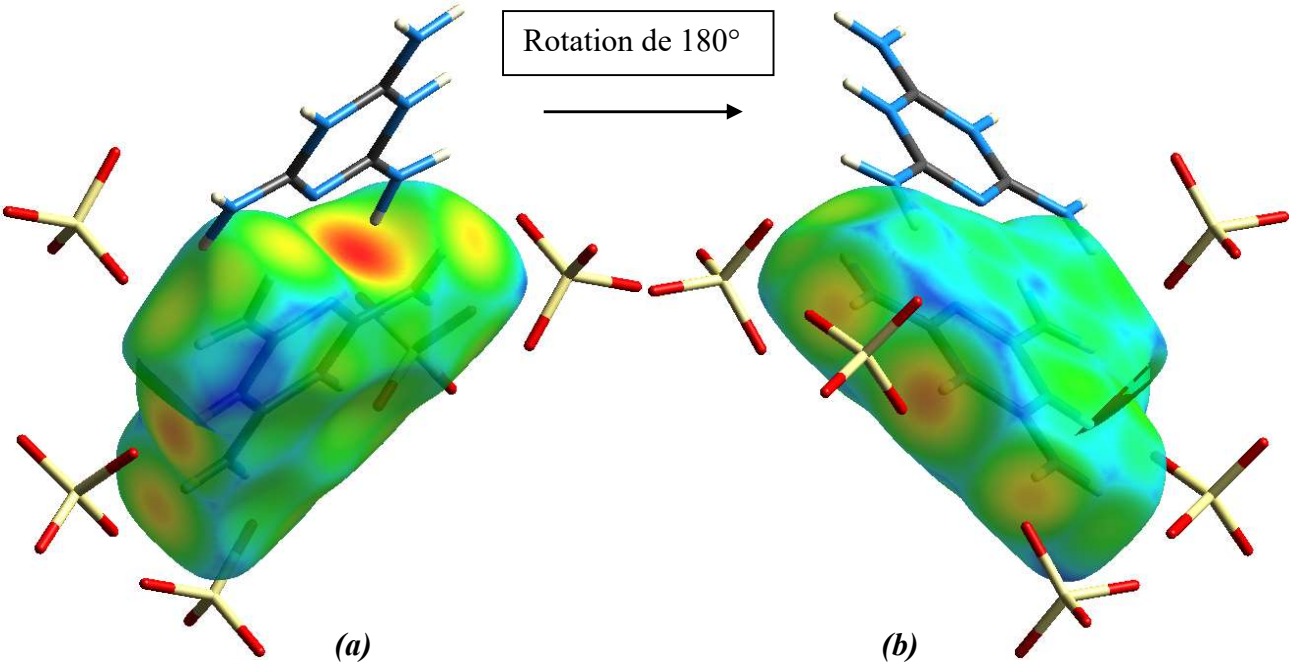


Figure 13: Construction du mode *de* de la *SH* autour des cations melaminium. ***(b)*** rotation de 180° de ***(a)***.

L'examen du graphique 2D (**Figure 14**) des contacts autour du cation melaminium du composé ***MeS*** illustre l'ensemble des contacts contribuant à la *SH*. Cependant, les empreintes digitales illustrées dans la figure (**14b, 14j**) représentent la participation des différents contacts intermoléculaires à la *SH* totale dominée par les interactions de type H···O avec une participation majeure de (40.3%), suivie par les contacts de type H···H et N···H/H···N avec un taux de contribution de l'ordre de 21.2% et 19.3% respectivement.

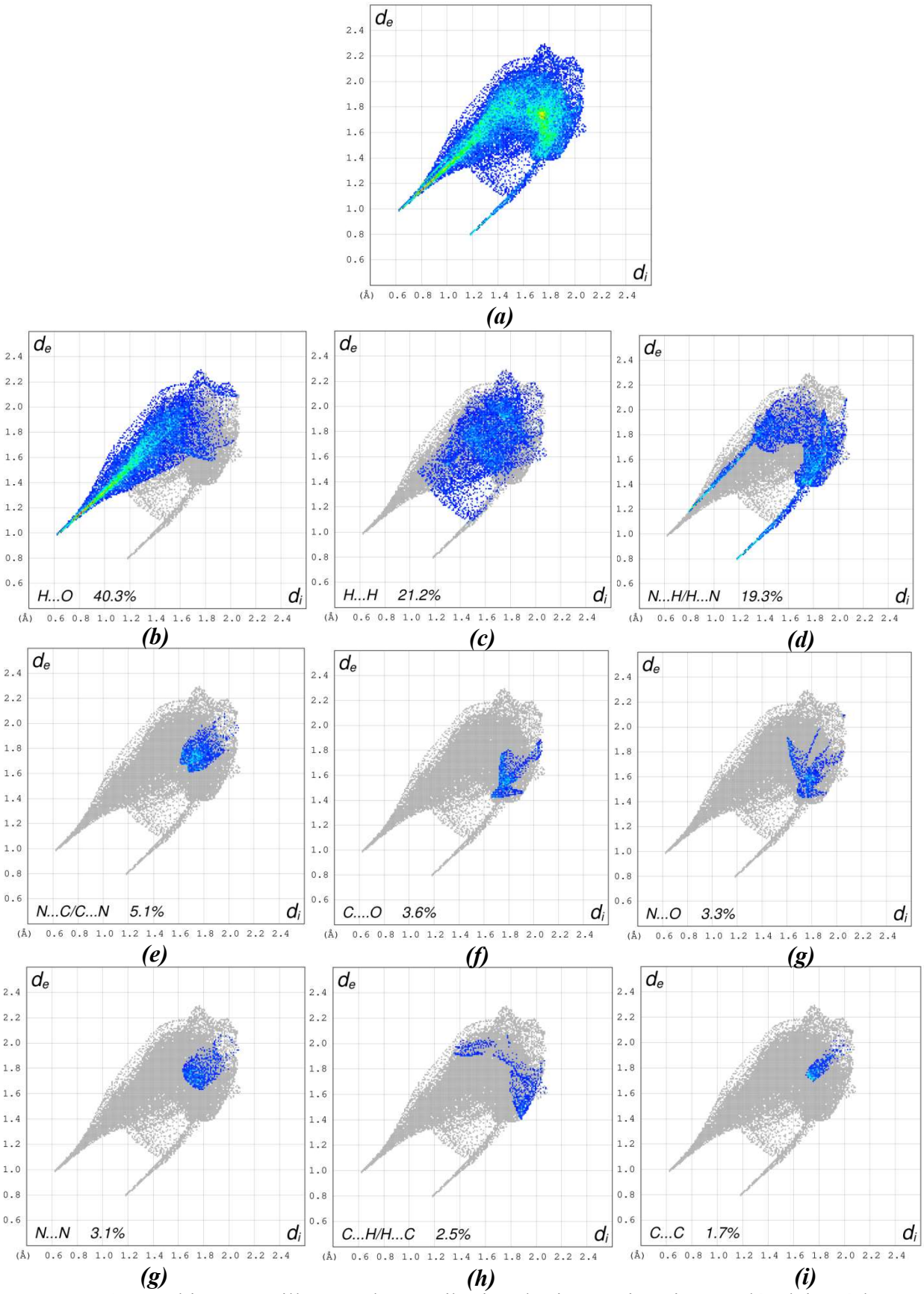


Figure 14: Graphiques 2D illustrant la contribution des interactions intermoléculaires à la *SH* entourant le cation.

Les graphiques 2D des interactions des atomes d'hydrogène avec les atomes d'oxygène et d'azote situés à l'extérieur et à l'intérieur de la *SH* se présentent sous forme de griffes. Les contacts H···O illustrent une extrémité pointant vers la paire (d_e = 0.98 Å, d_i = 0.62 Å). La distance de 1.60 Å (somme de d_e et d_i) est nettement inférieure à la somme des rayons de Van Der Waals des deux atomes qui forment ce type de contact (2.95 Å). Ce contact résulte de la liaison hydrogène N3—H3···O1 considérées comme étant la plus courte interaction présente sur les graphiques 2D. Par ailleurs les contacts de type N···H/H···N exhibent deux extrémités situées sur les paires (d_e = 1.18 Å, d_i = 0.79 Å) et (d_e = 0.79 Å, d_i = 1.18 Å) représentant les contacts de type N—H···N (N9—H9A···N5). Ces derniers forment le dimère cationique, dont les valeurs (d_e+d_i =1.97 Å) sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals de ces atomes (2.75 Å). La deuxième paire (d_e, d_i) est attribuée à la tâche la plus intense sur la *SH* englobant le cation. Ainsi l'amas des points présentés sur l'empreinte digitale représente une contribution de 21.2% des contacts H···H. En comparant ces résultats avec ceux obtenus par l'étude des liaisons hydrogène on constate une grande cohérence.

Les contacts de type N···C/C···N, C···O et N···O participent avec des contributions de 5.1%, 3.6% et 3.3% respectivement. Le reste des contacts représentent des contributions de 3.1% (N···N), 2.5% (C···H/H···C) et 1.7% (C···C).

V. Modélisation de la densité électronique

V.1. Modèle d'atomes indépendants et sphériques (IAM)

Les positions atomiques et les paramètres de l'agitation thermique ont été affinés à l'aide du programme MoPro **[17-19]** en utilisant les résultats obtenus à l'issu de l'affinement structural avec le programme SHELX2014.

Les **figures 15** et **16** présentent les cartes de la densité électronique résiduelle à la fin de l'affinement du modèle IAM. Les cartes de la densité résiduelle sont calculées à partir de la somme de Fourier différence de la densité totale et la densité de promolécule. Ces cartes révèlent la densité électronique non prise en compte par ce modèle (IAM). L'accumulation des charges sur les liaisons C—N montre une valeur moyenne égale à 0.37 e/Å^3 tandis que la densité électronique maximale a été observée sur la liaison N5—C4 (0.50 e/Å^3). Les valeurs de la densité électronique résiduelle cumulée sur les liaisons des groupements amine C—NH_2 sont assez significatives avec une valeur maximale égale à 0.40 e/Å^3 (la valeur moyenne est égale à

0.33 e/Å^3). Les paires libres de l'atome N5 également bien visibles sur la carte avec une valeur de 0.40 e/Å^3 (**Figure 15**).

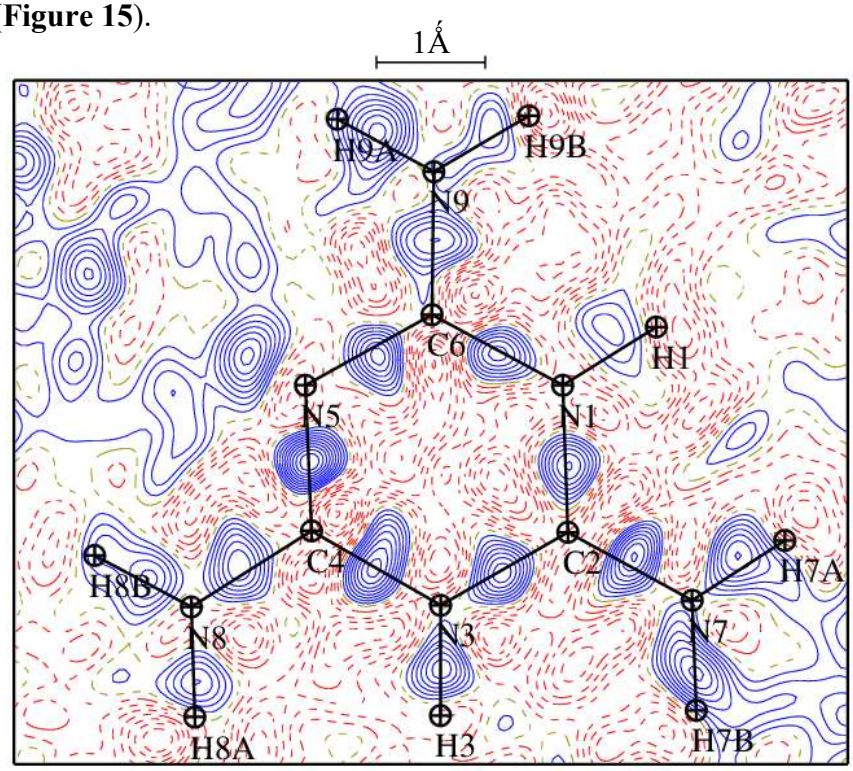


Figure 15: Densité résiduelle à l'issue du modèle IAM dans le plan du cycle triazine. Contours à 0,05 e/Å^3 (positif : bleu, négatif : rouge). 0 ≤ (sin θ/λ) ≤0,9 Å^{-1}(les atomes de hydrogène sont légèrement en-dehors du plan présenté).

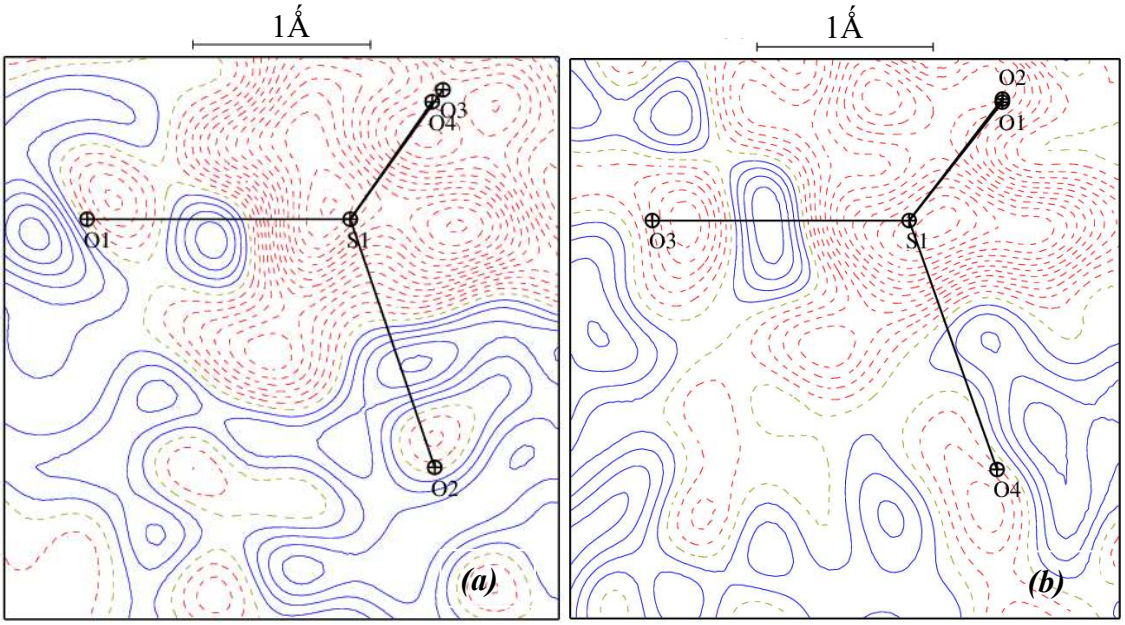


Figure 16: Densité résiduelle à l'issue de l'affinement du modèle IAM dans le plan ***(a)*** O1-S1-O2 et ***(b)*** O3-S1-O4. Contours à 0,05 e/Å^3(positif : bleu, négatif : rouge). 0 ≤(sin θ/λ) ≤0,9 Å^{-1}.

La **figure 16** montre les cartes de la densité électronique résiduelle dans les plans de l'anion du sulfate O1-S1-O2 et O3-S1-O4. Elle montre une accumulation des pics de la densité sur les liaisons S—O avec des valeurs allant de 0.15 e/Å^3 jusqu'à 0.25 e/Å^3. On peut aussi observer les paires libres des atomes d'oxygène avec un maxima de 0.25 e/Å^3. La modélisation de ces pics de densité résiduelle nécessite l'utilisation du modèle multipolaire.

V.2. Qualité de l'affinement multipolaire

V.2.1. Cartes résiduelles

A la fin de l'affinement multipolaire tous les pics de la densité électronique présentés sur les cartes de densité résiduelle (**Figures 15** et **16**) sont décrits par ce modèle asphérique y compris les paires libres des atomes d'oxygènes et d'azote (**Figure 17** et **18**). Des petites inconsistances de 0,05 e/Å^3 – 0,15 e/Å^3 apparaissent aléatoirement autour des atomes d'hydrogène dans le plan du cycle triazine, tandis que les pics de la densité électronique présents sur dans plans O1-S1-O2 et O3-S1-O4 ne dépassent pas le maximum de 0,10 e/Å^3. Les résidus autour des atomes d'hydrogène sont probablement dus aux paramètres utilisés pour la fonction radiale ainsi qu'à la résolution pour une modélisation optimale de ce type d'atome léger. Ces résultats montrent clairement que le modèle multipolaire permet d'obtenir une meilleure description de la densité électronique.

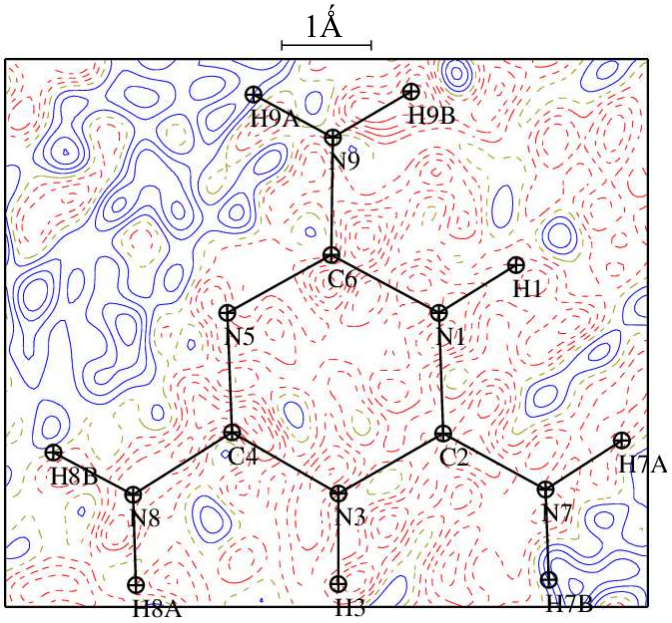


Figure 17: Carte de la densité électronique résiduelle après affinement du modèle multipolaire dans le plan du cycle triazine. Contours de 0,05 e/Å^3 (positif : bleu, négatif : rouge), 0 ≤(sin θ/λ) ≤0,9 Å^{-1}.

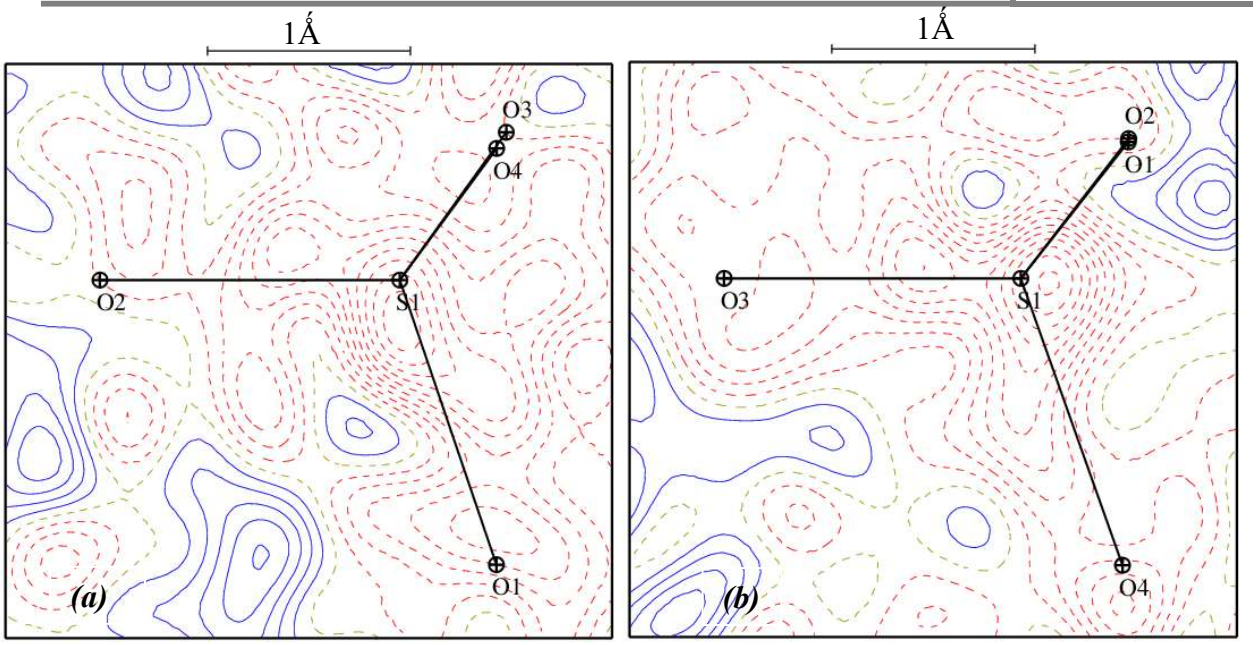


Figure 18: Cartes de la densité résiduelle après l'affinement du modèle multipolaire dans les plans **(a)** O1-S1-O2 et **(b)** O3-S1-O4. Contours à 0,05 e/Å^3 (positif : bleu, négatif : rouge). 0 $\leq(\sin\theta/\lambda) \leq 0{,}9$ Å^{-1}.

V.2.2. Test de la liaison rigide

Après l'affinement multipolaire nous avons effectué le test de la liaison rigide (*Rigid Bond Test*) **[20]** sur toutes les liaisons covalentes C—N et S—O, ce qui nous a permis une fois de plus de juger la qualité de l'affinement. Les résultats de ce test montrent de très faibles différences de vibrations thermiques ($|\Delta Z_{A,B}| < 10^{-3}$(Å^2) le long de toutes les liaisons indiquant que l'agitation thermique a été bien déconvoluée de la densité électronique. Les valeurs $\Delta Z_{A,B}$ pour les liaisons covalentes sont consignées dans le **tableau 6**.

V.2.3. Densité électronique de déformation

La densité de déformation est couramment utilisée pour mettre en évidence la redistribution de la densité électronique due aux différentes interactions entre les atomes. Dans la plupart des cas, une interaction (exemple de la liaison C—C) est caractérisée par une déformation positive au centre de la liaison, ce maximum étant déplacé vers l'atome le plus électronégatif dans le cas d'une liaison hétéroatomique **[21]**.

Tableau 6: Valeurs du test de la liaison rigide.

Atome A	Atome B	Z_A (Å^2)	Z_B (Å^2)	$\Delta Z_{A,B}$ (Å^2)
N1	C2	0.0049	0.0051	-0.00019
N1	C6	0.0050	0.0054	-0.00037
N5	C6	0.0049	0.0053	-0.00035
N5	C4	0.0048	0.0051	-0.00031
N3	C2	0.0048	0.0051	-0.00030
N3	C4	0.0051	0.0051	0.00004
N9	C6	0.0045	0.0045	0.00000
N7	C2	0.0048	0.0049	-0.00012
N8	C4	0.0044	0.0045	-0.00012
O1	S1	0.0045	0.0045	-0.00008
O2	S1	0.0044	0.0045	-0.00010
O3	S1	0.0076	0.0079	-0.00030
O4	S1	0.0048	0.0048	0.00004

La **figure 19** montre la carte de la densité électronique de déformation statique dans le plan du cycle triazine. On peut remarquer que tous les pics de la densité électronique sont centrés sur les liaisons covalentes. La déformation de la densité électronique sur les liaisons C_{ar}—N_{ar} et C_{ar}—NH_2 présente des valeurs importantes de $\Delta\rho_{stat}$.

Pour les liaisons C_{ar}—N_{ar}, les maxima de la densité de déformation sont centrés sur les liaisons avec des valeurs allant de 0.50 e/Å^3 jusqu'à 0.55 e/Å^3. Les hauteurs des pics de la densité de déformation sur les liaisons du cycle triazine avec les groupements amine C—NH_2 présentent un maxima de 0.65 e/Å^3 avec une valeur moyenne de 0.60 e/Å^3. Ces valeurs sont légèrement supérieures (+0.1 e/Å^3) par rapport à ceux de la mélamine neutre **[22]**. Ces résultats sont comparables à ceux rapportés dans les structures étudiées par X. Shi et son équipe (avec le même type de liaisons) **[23]**. Sur la carte de la densité de déformation du cycle triazine on peut observer une paire libre des électrons non liants de l'atome d'azote N5 (0.75 e/Å^3). La densité correspondante est inférieure à celle obtenue par Sounak Sarkar et son équipe (0.85 e/Å^3) **[24]**.

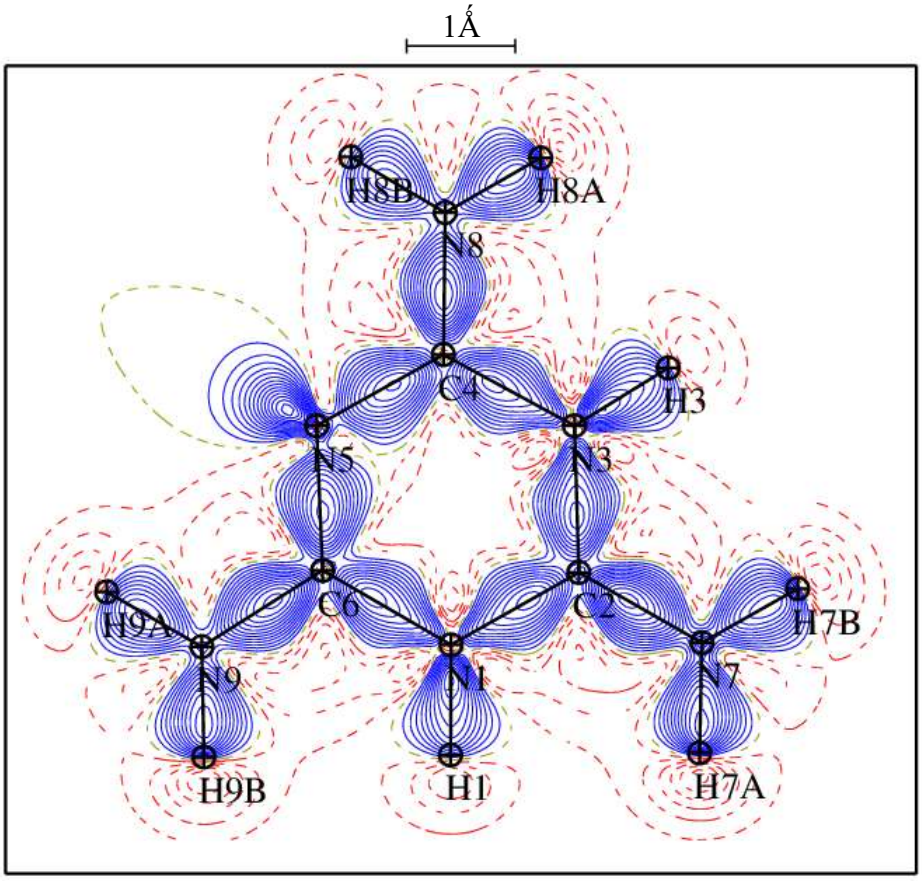


Figure 19: Densité électronique de déformation statique dans le plan (N1-N4-N5) du cycle triazine. Contours de 0,05 e/Å^3.

Les densités de déformation des liaisons N—H sont polarisées vers les atomes d'hydrogène et leur maxima égal à 0.55 e/Å^3. Ces valeurs sont comparables à celles rapportées dans le cas de la cytosine (0.70 e/Å^3) et de l'adénine (0.50 e/Å^3) **[25]**.

La **figure 20** présente les cartes de la densité électronique de déformation statique de l'entité anionique dans les plans O1-S1-O2 et O3-S1-O4. On peut observer sur ces cartes que l'accumulation des pics est centrée sur les liaisons S—O. Les hauteurs des pics de la densité de déformation sont de 0.40 e/Å^{3}pour les liaisons S1—O2 et S1—O3 et de 0.35 e/Å^3 pour les liaisons S1—O1, S1—O4. Ce résultat est cohérent avec le fait que les liaisons S1—O1: 1.4817(3) Å et S1—O4: 1.4969(6) Å, sont légèrement plus longues que les liaisons S1—O2: 1.4775 (3) Å S1—O3: 1.4600 (3) Å. On remarque que les valeurs de la densité de déformation obtenues sont identiques à celles rapportées dans les composés lithium sulfate monohydrate **[26]** et K_2SO_4 **[27]**. Par ailleurs les paires libres des atomes d'oxygène sont bien apparentes sur les cartes avec un maximum de 0.25 e/Å^3.

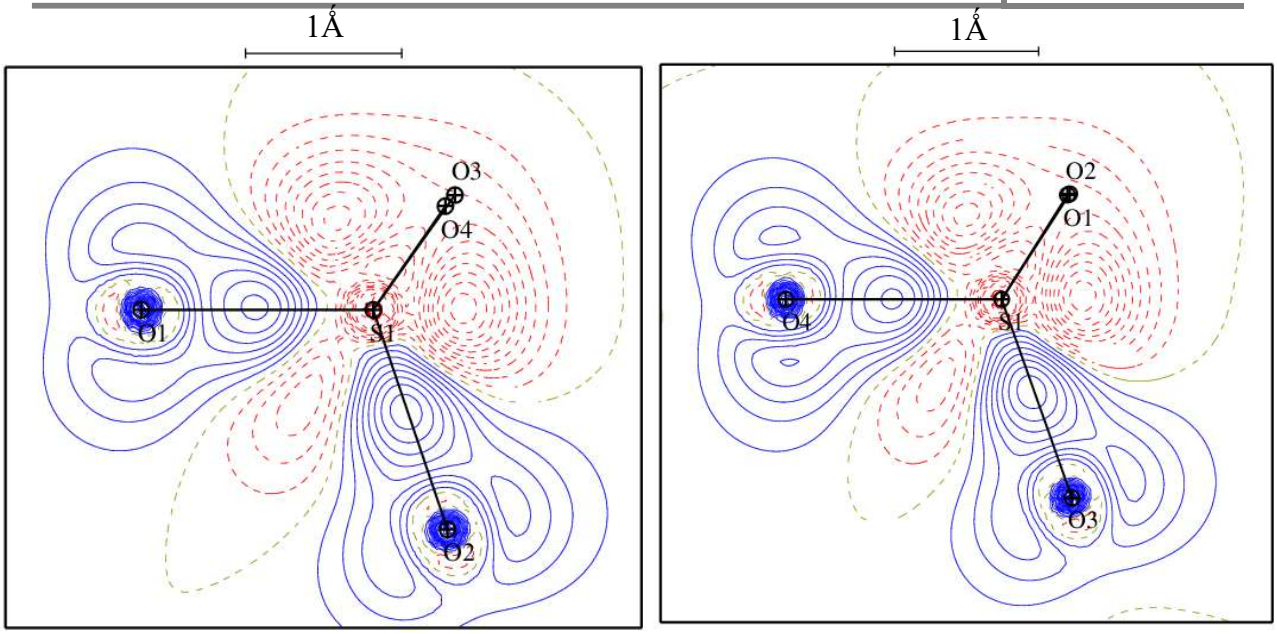


Figure 20: Carte de densité de déformation statique de l'anion sulfate dans les plans : ***(a)*** O1-S1-O2 et ***(b)*** O3-S1-O4. Contour 0.05 e/Å^3.

V.2.4. Caractérisation des liaisons covalentes

Nous avons également déterminé les propriétés topologiques de l'ensemble des liaisons interatomiques du composé ***MeS***. Cette étude nous permet d'analyser précisément toutes les interactions et les liaisons chimiques. Les caractéristiques topologiques des différents points critiques (PC) (3,-1) sur les liaisons intramoléculaires ainsi que sur le point critique de type anneau (3,+1) sont regroupées dans le **tableau 7**. La **figure 21** présente la carte de Laplacien dans le plan cyclique triazine et les positions des points critiques indiqués par des croix sur les liaisons covalentes et au centre du cycle aromatique. Les valeurs des propriétés topologiques indiquent une concentration locale de la densité électronique caractérisée par une mise en commun d'électrons appartenant aux deux atomes en interaction. Tous les points critiques (3,-1) présentent une densité électronique élevée et un Laplacien négatif, indiquant ainsi le caractère covalent de toutes les liaisons. Par ailleurs, l'ellipticité de la liaison, définie par la formulation de Luaña **[28]**:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1,$$

mesure combien la liaison est allongée dans la direction λ_1, comparée à λ_2.

Tableau 7: Valeurs caractéristiques des grandeurs topologiques aux points critiques sur les liaisons covalentes (3,-1) et au centre du cycle (3,+1).

Liaison At1—At2	d_{At1-PC} (Å)	d_{PC-At2} (Å)	$\rho_{(PC)}$ (e/Å^3)	$\nabla^2\rho$ (e/Å^5)	λ_1 (e/Å^5)	λ_2 (e/Å^5)	λ_3 (e/Å^5)	ε
Centre	1.3408	1.3936	0.1983	3.99	-0.55	2.15	2.40	0.116
N1—C2	0.7654	0.5866	2.2780	-21.56	-19.50	-16.14	14.08	0.208
N1—C6	0.7652	0.6027	2.2305	-19.64	-19.03	-15.68	15.07	0.214
N1—H1	0.7815	0.2335	1.9401	-30.09	-26.98	-26.03	22.92	0.036
N5—C6	0.7675	0.5652	2.3752	-25.45	-20.22	-17.30	12.06	0.169
N5—C4	0.7668	0.5743	2.3472	-24.16	-19.87	-16.99	12.70	0.169
N3—C2	0.7654	0.5856	2.2808	-21.70	-19.54	-16.18	14.01	0.208
N3—C4	0.7656	0.6087	2.2082	-18.83	-18.77	-15.46	15.40	0.214
N3—H3	0.7814	0.2336	1.9398	-30.09	-26.96	-26.04	22.92	0.035
N9—C6	0.7671	0.5512	2.4844	-29.05	-22.59	-17.37	10.91	0.300
N9—H9A	0.7663	0.2487	2.1242	-38.74	-30.80	-29.32	21.38	0.050
N9—H9B	0.7660	0.2490	2.1231	-38.70	-30.80	-29.28	21.38	0.052
N7—C2	0.7629	0.5434	2.5655	-31.40	-23.60	-18.22	10.42	0.295
N7—H7A	0.7664	0.2486	2.1249	-38.77	-30.83	-29.32	21.39	0.051
N7—H7B	0.7663	0.2487	2.1246	-38.77	-30.83	-29.32	21.38	0.051
N8—C4	0.7693	0.5408	2.5114	-30.53	-22.97	-17.70	10.14	0.298
N8—H8A	0.7662	0.2488	2.1241	-38.74	-30.82	-29.31	21.38	0.051
N8—H8B	0.7663	0.2487	2.1250	-38.79	-30.81	-29.36	21.38	0.049
O1—S1	0.8909	0.5915	1.9860	12.48	-13.70	-13.66	39.84	0.003
O2—S1	0.8699	0.6087	1.8641	12.00	-11.92	-11.92	37.03	0.007
O3—S1	0.8623	0.5987	1.8793	12.90	-12.90	-12.11	38.52	0.006
O4—S1	0.9002	0.5984	1.9053	13.49	-13.23	-13.09	39.81	0.011

d_{At1-PC} : distance entre le premier atome et le point critique
d_{PC-At2} : distance entre le point critique et le deuxième atome
ρ, $\nabla^2\rho$: la densité électronique et Laplacien au point critique
λ_1, λ_2, λ_3 : valeurs propres de la matrice Hessienne de la densité (ρ)
ε: ellipticité au point critique de liaisons$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$.

Les résultats des propriétés topologiques aux point critique (3,-1) sur les liaisons covalentes C—N du cycle triazine sont cohérents avec les distances discutées ci-dessus (voir la description du cation). On trouve que les résultats de la densité électronique et le Laplacien aux points critiques sur les deux liaisons impliquant l'atome de carbone C2 avec les deux sites protonés [C2—N1: ρ= 2.2780 e/Å^3, $\nabla^2\rho$= -21.56e/Å^5, C2—N3: ρ= 2.2808 e/Å^3, $\nabla^2\rho$= -21.70e/Å^5] sont légèrement élevés que les valeurs présentes sur les liaisons de carbones liées aux sites protonés et non-protonés [C4—N3: ρ= 2.2082 e/Å^3,$\nabla^2\rho$= -18.83 e/Å^5, C6—N1: ρ= 2.2305 e/Å^3,$\nabla^2\rho$= -19.64e/Å^5]. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs des liaisons [C4—N5: ρ= 2.3472 e/Å^3,$\nabla^2\rho$= -24.16 e/Å^5, C6—N5: ρ= 2.3752 e/Å^3, $\nabla^2\rho$= -25.45 e/Å^5]. Ces résultats de

la densité électronique sur les liaisons de triazine sont identiques à ceux obtenus pour le composé mélamine neutre et le même type de liaisons dans le composé 2,2-Dipyridylamine **[29]**. La densité électronique et le Laplacien aux points critiques sur les liaisons C—NH_2 sont plus élevés par rapport aux liaisons du cycle triazine avec des valeurs maximales de ρ= 2.565 e/Å^3, $\nabla^2\rho$= -31.40 e/Å^5. Pour les liaisons covalentes polaires, la magnitude de la courbure λ_3 est toujours plus élevée que celle des deux autres courbures ($\lambda_1$et λ_2) et les points critiques sont plus proches des atomes les moins électronégatifs, comme il apparait dans le **tableau 7**. La distance entre le point critique et l'atome de carbone sur toutes les liaisons est égale à 0.765 Å. Les liaisons N5—C4 et N5—C6 présentent des valeurs d'ellipticité (ε =0.169) plus faibles que pour les quatre autres liaisons du cycle aromatique (<ε= 0.211>) tandis que les valeurs les plus élevées de l'ellipticité sont présentes sur les liaisons des groupements amines ε ≈0.3.

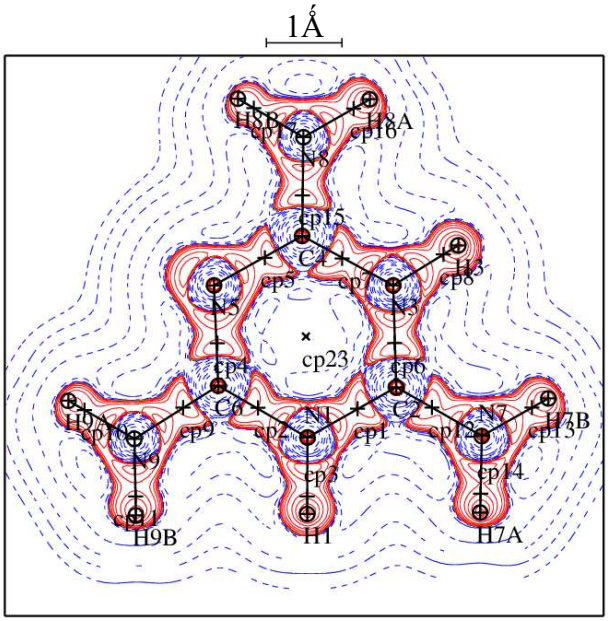


Figure 21: Laplacien de la densité électronique dans le plan (N1-N3 N5) du cycle triazine. Contours 0.05 e/Å^5 (contour positif : bleu, contour négatif : rouge). Les points critiques sont présentés par une croix sur les liaisons.

D'autre part, un point critique du type anneau (3,+1) se trouve au centre du cycle aromatique. Les valeurs topologiques des courbures (deux positives et une négative) signifient une dilution locale de charge dans le plan du cycle aromatique et une concentration locale selon la direction perpendiculaire. La valeur positive du Laplacien (addition des trois courbures) indique la dilution globale de charge électronique dans cette région, comme le montre la faible valeur de la densité électronique sur ce point (ρ= 0,1983 e/Å^3, $\nabla^2\rho$ = 3,99 e/Å^5).

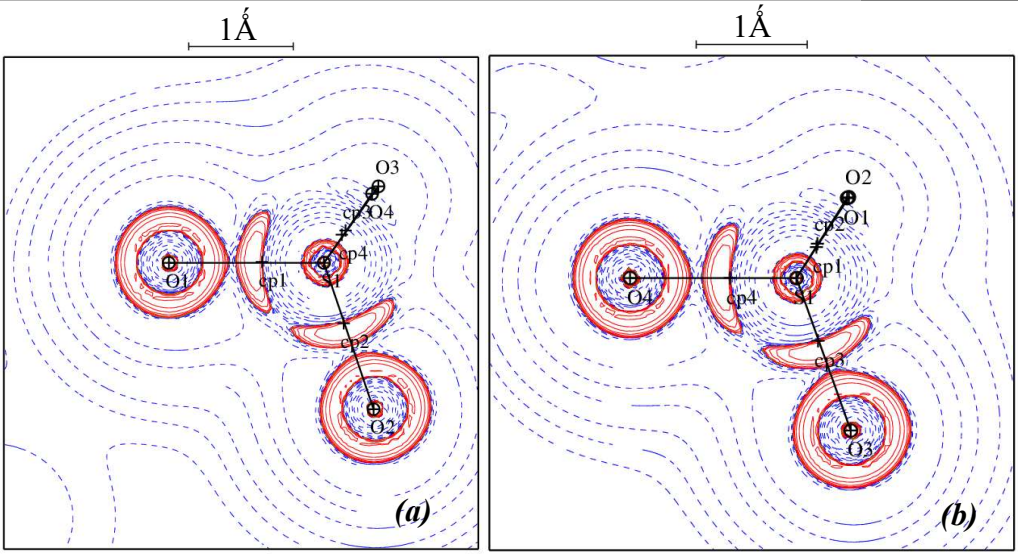


Figure 22: Le Laplacien de la densité électronique du sulfate dans les plans : ***(a)*** O1-S1-O2 et ***(b)*** O3-S1-O4. Contours 0.05 e/Å^5 (contour positif : bleu, contour négatif : rouge). Les points critiques sont présentés par une croix sur les liaisons.

Le Laplacien nous informe sur les zones de concentration ou déplétion locale d'électrons. Les valeurs négatives du Laplacien ($\nabla^2\rho < 0$) présentent les caractéristiques d'une concentration locale d'électrons, tandis que la valeur positive du Laplacien ($\nabla^2\rho > 0$) est associée à une région de déplétion locale d'électrons. La valeur positive de $\nabla^2\rho$ est une conséquence des valeurs relatives des courbures ($\lambda_3 > |\lambda_1 + \lambda_2|$). Dans notre cas, les liaisons du sulfate S—O possèdent aux points critiques un Laplacien positif allant de 12.00 e/Å^5 à 13.49 e/Å^5 et une densité électronique moyenne de 1.9086 e/Å^3. Les points critiques (3,-1) situés sur les quatre liaisons du sulfate S—O sont plus proches de l'atome de soufre que les atomes d'oxygène. Les distances entre l'atome de soufre et les points critiques varient de 0.5915 Å à 0.6087 Å. Ces valeurs sont comparables à celles rapportées dans le composé K_2SO_4 **(Figure 22)**.

Sur les cartes du Laplacien calculés dans les plans O1-S1-O2 et O3-S1-O4, on observe des accumulations de densités électroniques séparées par des zones déficitaires. Nous remarquons aussi les différentes couches (cœur et valence) atomiques. La distribution du Laplacien autour des atomes d'oxygènes montre une accumulation de densité mettant en évidence ces paires libres.

V.2.5. Le potentiel électrostatique

Pour chaque système moléculaire, il existe un potentiel électrostatique. Le but principal des cartes de potentiel électrostatique est de représenter la distribution de charge de la molécule. Ces cartes sont utilisées pour montrer des concepts tels que la polarité, l'électronégativité ou le caractère de liaison. On observe sur ces cartes la forme et la taille de la molécule étudiée ainsi que les régions de potentiel électrostatique positive (bleu), négative (rouge) ou neutre. Le potentiel électrostatique est calculé pour chaque molécule de l'unité asymétrique. La détermination du potentiel électrostatique a été effectuée à l'aide du programme **VMoPro** en utilisant les paramètres obtenus en fin de l'affinement multipolaire.

Le potentiel électrostatique généré autour du cation melaminium a été calculé dans le plan N1-N3-N5 (**Figure 23**). Nous observons sur cette carte, que les maximas du potentiel électrostatique positif autour des groupements amine (N7, N8 et N9) et iminium (N1) sont étendus dans la direction des oxygènes du l'anion sulfate. Le cation présente un potentiel électrostatique totalement positif et les zones d'interaction H3···O1 et H8A···O4 sont visibles, et montre aussi un cycle de type $R_2^2(8)$.

Les figures **24a** et **24b** représentent le potentiel électrostatique généré autour de l'anion sulfate à partir des résultats de l'affinement multipolaire. La contribution du cation a été reliée au calcul du potentiel électrostatique. Ces cartes mettent en évidence le fort potentiel électronégatif généré par les atomes d'oxygène avec un minima de -0.35 e/Å. Les forts potentiels négatifs des atomes d'oxygène sont corrélés avec leur aptitude à être de forts accepteurs dans les liaisons hydrogène H···O.

Le potentiel électrostatique positif formé par l'entité cationique confirme que le cation melaminium joue le rôle d'un donneur plus qu'un accepteur des liaisons hydrogène. Corrélativement, le fort potentiel négatif de l'entité anionique montre que chaque atome d'oxygène est impliqué comme accepteur de plusieurs liaisons hydrogène.

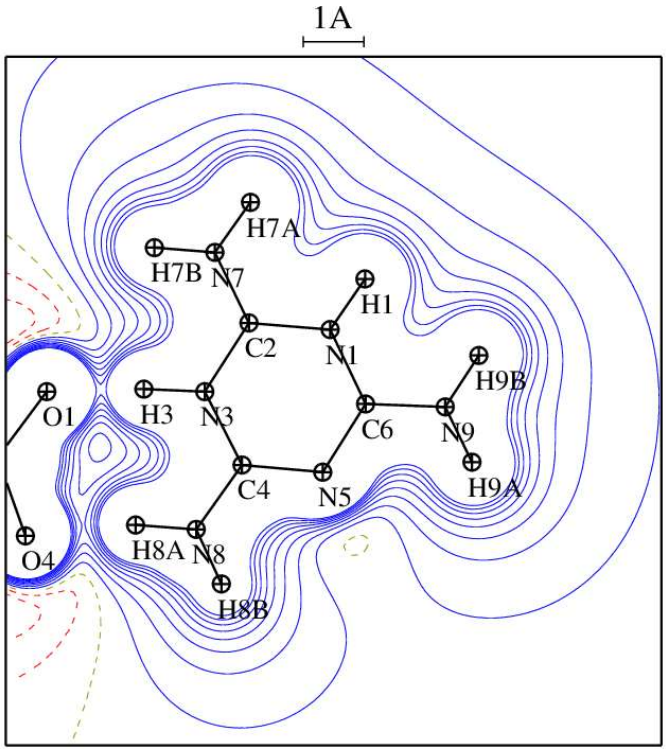


Figure 23: Potentiel électrostatique autour du cation dans plan N1-N3-N5.

Contours ±0.0 5e/Å (Positif bleu, négatif rouge).

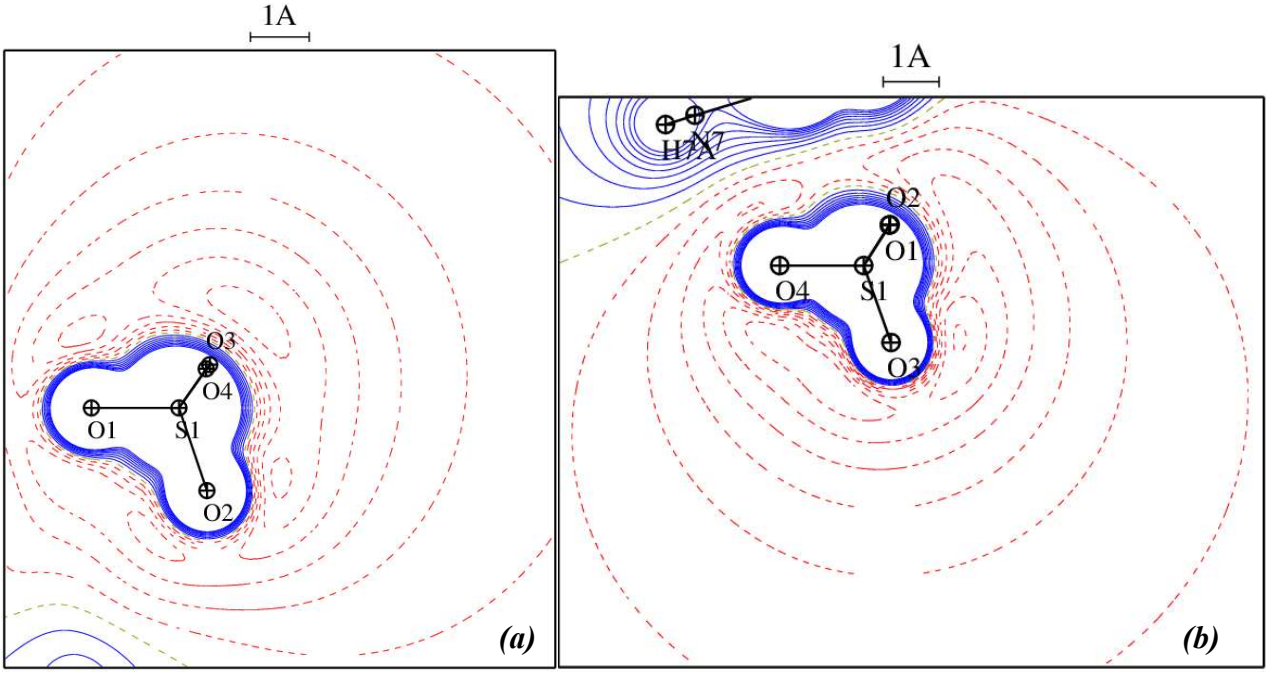


Figure 24: Potentiel électrostatique autour de l'anion : (***a***) dans le plan O1-S1-O2 et (***b***) dans le plan O3-S1-O4. Contours ±0.0 5 e/Å (Positif bleu, négatif rouge).

VI. Etude cristallographique du composé *MeN*

VI.1. L'unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé ***MeN*** (**Figure 25**) qui cristallise dans le groupe d'espace *P21/c,* est constituée d'un anion minéral (NO_3^-) et d'un cation organique ($C_3H_6N_5O^+$). La substitution d'un groupement amine par un oxygène par rapport à la molécule de départ va modifier toute les liaisons interatomiques. Cette substitution a été observée dans les structures ammelinium bromide et ammelinium chloride **[29]**. La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par les interactions entre le cation organique et l'anion minéral.

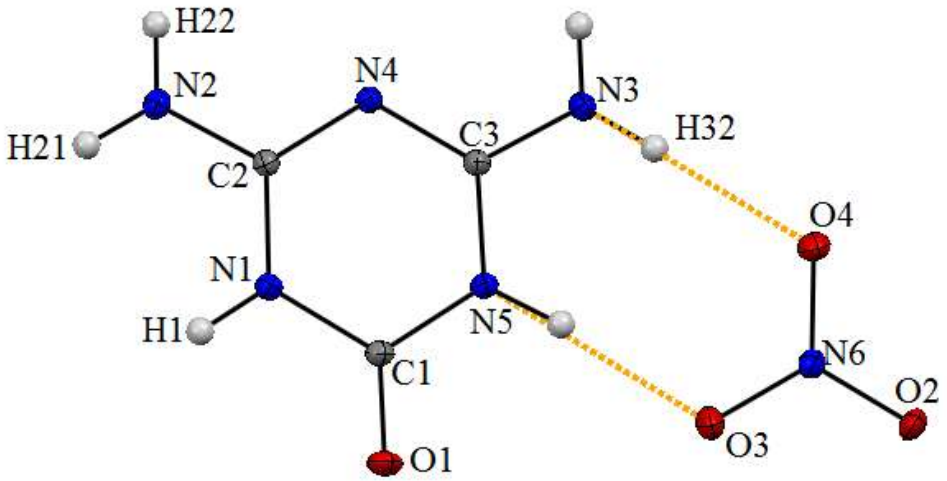


Figure 25: L'unité asymétrique du composé ***MeN***.

VI.2. Description de la structure cristalline

La structure du composé ***MeN*** a été rapporté en 2006 par l'équipe de V. Bettina **[29]** avec une résolution structurale égale $(\sin \theta/\lambda)_{max}$ =0.659 $Å^{-1}$. Notre étude est menée à basse température confirme les résultats et conduit à une amélioration de la résolution structurale $(\sin \theta/\lambda)_{max}$ =1.002 $Å^{-1}$.

L'empilement de la structure cristalline du composé ***MeN*** se présente comme une alternance de doubles couches cationiques et doubles couches anioniques générées par l'axe 2 dans le plan *(ac)* et se développent suivant l'axe *c* (**Figure 26**).

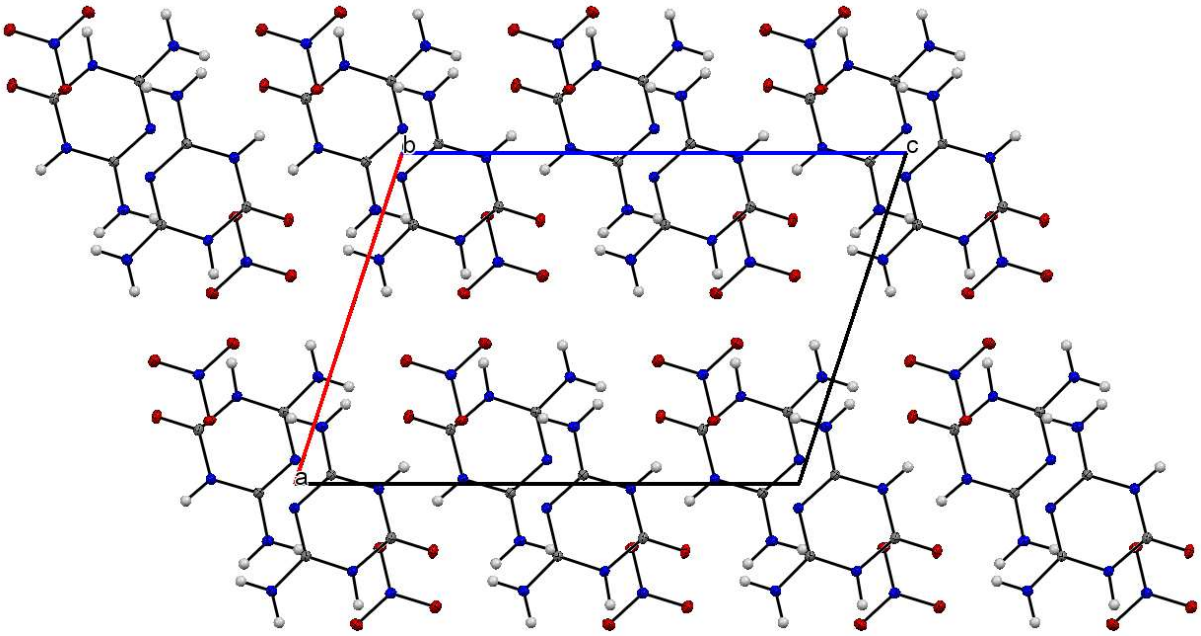


Figure26: Empilement de la structure cristalline du composé ***MeN*** dans le plan *(ac).*

VI.3. Entité cationique du composé *MeN*

La substitution d'un groupement amine par un oxygène modifie toutes les liaisons interatomiques de la triazine. La protonation de la matrice organique a été observée au niveau de l'amine secondaire du cycle aromatique. Les angles entre les liaisons atomiques voisins du groupement carbonyle sont C3—N5—C1 (121.81(3)°) et C1—N1—C2 (121.61(3)°), alors que l'angle C2—N4—C3 (116.82(3)°) est légèrement plus grand. Ces résultats sont comparés à ceux observés dans la structure de 1a mélamine. Pour les angles N—C—N, on remarque que les angles N1—C2—N4 et N4—C3—N5 sont refermés (122.54(3)° et 122.45 (3)° respectivement au lieu de 125°).

La valeur de la longueur de la liaison C1—O1 (1.2219(4) Å) correspond à une double liaison C=O **[30-31]**. Les distances voisines au groupement carbonyle C1—N1/C1—N5 (1.3727 (5) Å et 1.3711 (4) Å) sont légèrement plus longues que les liaisons N1—C2 (1.3702 (4) Å), N5—C3 (1.3693 (4) Å). Elles sont significativement plus longues que les liaisons C2—N4 et C3—N4 (1.3314 (4) Å), (1.3300(4) Å) respectivement. Les liaisons C—NH_2 des groupements amines avec le cycle triazine C2—N2 (1.3198 (4) Å) et C3—N3, (1.3205(5) Å) sont plus courtes que les liaisons C—N_{arom} par rapport à la structure de la mélamine neutre (**Tableau 8**).

Ainsi, la protonation de la matrice triazine permet une distribution égale de la charge positive sur les atomes N1 et N5, et le caractère de double liaison diminue pour les couples C2—N4/C3—N4 > C2—N1/C3—N5 > C1—N1/C1—N5. Les valeurs des distances de liaisons C1—N1 et C1—N5 montrent le caractère de liaison simple. Les liaisons courtes C2—N2 et C3—N3 sont la conséquence de la délocalisation étendue de la charge positive sur tout le système cyclique. La participation des paires libres des groupements amine dans la délocalisation π dans le cycle de triazine est également mise en évidence par la planéité de tous les groupes amines dans le composé. Les déviations des groupements amines N3, N2 sont de 0.042 Å et 0.044 Å alors que le carbonyle est parfaitement dans le plan moyen de la base ammelinium définie par le cycle triazine.

Les entités cationiques se développent suivant l'axe *c*. Les plans moléculaires des cations adjacents dans le plan (100) sont inclinés les par rapport aux autres et composent des chaines cationiques qui permettent de créer des couches sous forme zigzag (**Figue 27**). La distance entre deux couches est de 3.151 Å.

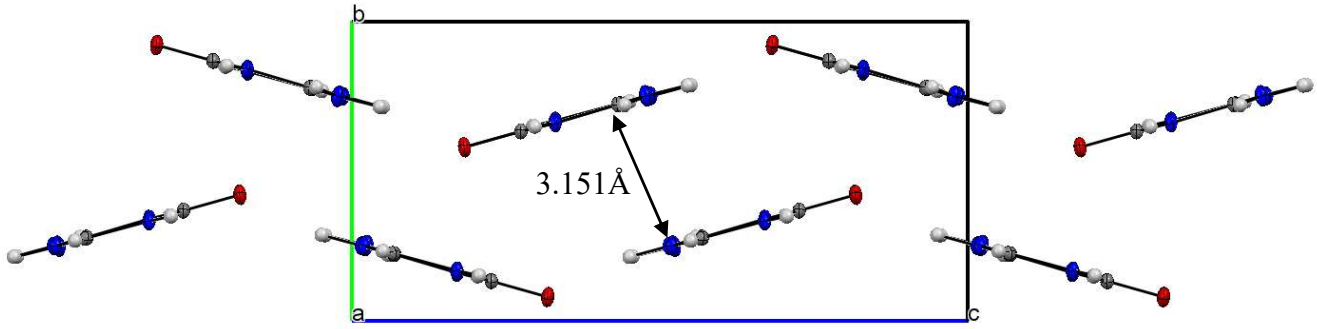


Figure 27: Projection des entités cationiques suivant l'axe *a*.

Tableau 8 : Distances et angles pour le cation.

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Angle (°)
O1—C1	1.2219 (4)	N5—C1—N1	114.74 (3)
N1—C1	1.3727 (5)	N4—C2—N1	122.54 (3)
N5—C1	1.3711 (4)	N4—C3—N5	122.45 (3)
N1—C2	1.3702 (4)	C2—N1—C1	121.61 (3)
N4—C2	1.3314 (4)	C3—N4—C2	116.82 (3)
N2—C2	1.3198 (4)	C3—N5—C1	121.80 (3)
N4—C3	1.3300 (4)	O1—C1—N5	122.43 (3)
N5—C3	1.3693 (4)	O1—C1—N1	122.83 (3)
N3—C3	1.3205 (5)	N2—C2—N1	118.18 (3)

VI.4. Entité anionique du composé *MeN*

Le groupement nitrate (NO_3^-) présente une symétrie locale C_3. Toutes les longueurs des liaisons N—O ainsi que les angles de liaisons O—N—O sont comparables à celles observées dans des composés semi-organiques à base de la mélamine et du nitrate [2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-diium dinitrate **[1]** et melaminium nitrate **[32]**]. Les paramètres géométriques de l'anion du composé ***MeN*** sont consignés dans le **Tableau 9**.

Tableau 9: Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement anionique

N6	O2	O3	O4
O2	**1.2571 (4)**	2.1626(5)	2.1778(4)
O3	119.13 (3)	**1.2510 (4)**	2.1787(6)
O4	120.15 (3)	120.72 (3)	**1.2556 (4)**

NB : les distances N—O sont indiquées en diagonale.

De même que pour l'empilement des cations, les anions se développent suivant l'axe *c* et forment des couches en zigzag dans le plan (*bc*). Les deux couches anioniques sont séparées d'une distance de 3.313 Å (**Figure 28**).

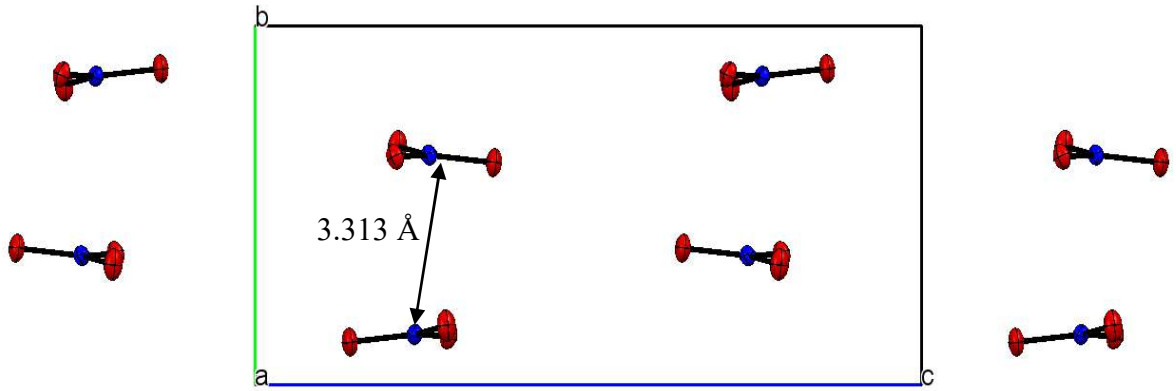


Figure 28: Des couches en zigzag formées par les anions NO_3^- dans le plan (*bc*).

VI.5. Les liaisons hydrogène

L'étude de la cohésion cristalline du composé ***MeN*** par la diffraction des rayons X révèle qu'elle est assurée par des liaisons hydrogène de type N—H···O, cation-cation et cation-anion (**Tableau 10**).

Chaque cation ammelinium ($C_3H_6N_5O^+$) est entouré de trois anions et deux cations situés dans le même plan. Ces derniers sont liés avec son cation voisin le plus proche le long de l'axe *c* via une interaction moyenne entre les groupements carbonyle (O1) et les groupements amine des cations adjacents [N3—H31···O1: 2.8423 (5) Å] de manière à constituer des chaines cationiques infinies $[(C_3H_6N_5O^+)]_n$ suivant l'axe *c*. Par ailleurs, chaque cation est aussi donneur de sept liaisons hydrogène (moyenne et/ou forte) via les deux groupements amines (N2 et N3), et les groupements iminium (N5 et N1). En revanche, on note que le site azoté (N4) du cycle triazine n'est pas impliqué dans les interactions intermoléculaires de ce composé. Cette exception a été aussi observée dans la structure de melaminium L-tartrate monohydrate.

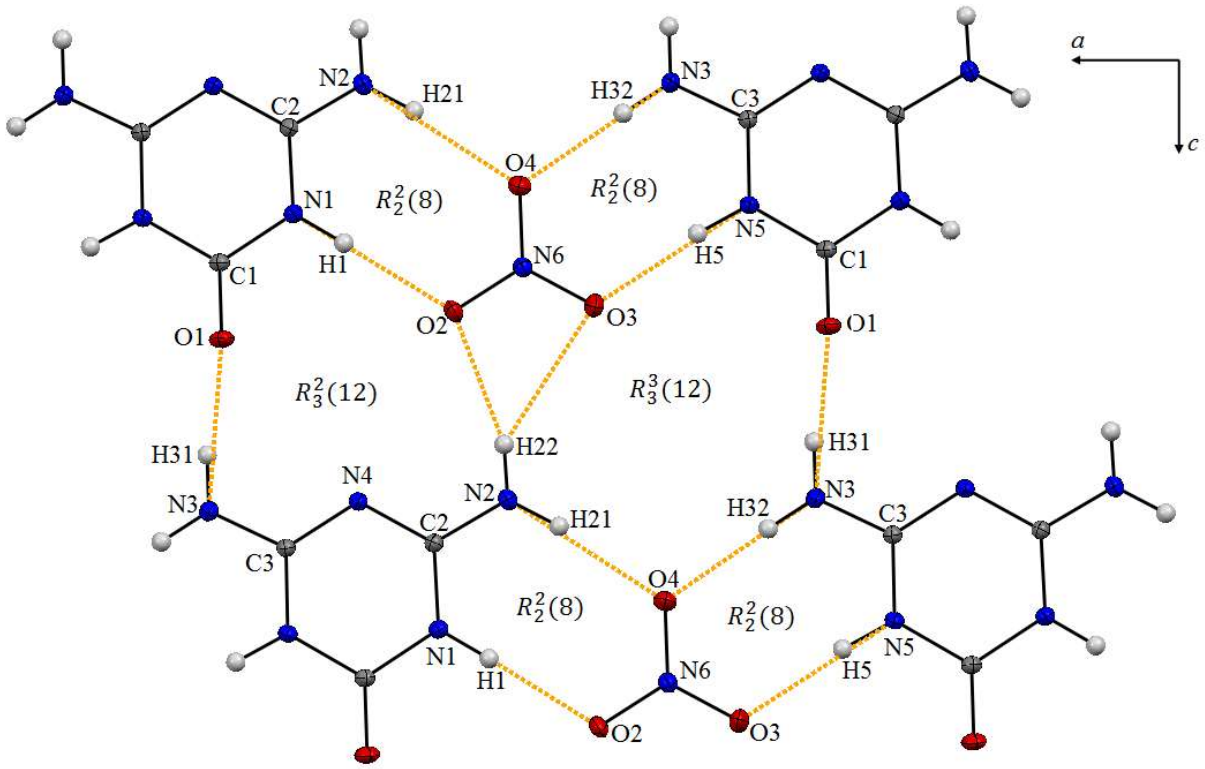
Tableau 10: La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

D—H···*A*	*D*—H (Å)	H···*A* (Å)	*D*···*A* (Å)	*D*—H···*A* (°)
N3—H31···O1^{ii}	0.888 (1)	1.973 (1)	2.8423 (5)	165.9 (1)
N1—H1···O2^{i}	0.900 (1)	1.981 (1)	2.8794 (5)	175.9 (1)
N5—H5···O3	0.911 (1)	1.930 (1)	2.8323 (5)	170.4 (1)
N3—H32···O4	0.888 (1)	2.031 (1)	2.9152 (5)	174.0 (1)
N2—H21···O4^{i}	0.892 (1)	2.106 (1)	2.9773 (5)	165.2 (9)
N2—H22···O2^{iii}	0.879 (1)	2.232 (1)	3.0837 (4)	163.2 (1)
N2—H22···O3^{iii}	0.879 (1)	2.552 (1)	3.2982 (5)	143.2 (1)

Codes de Symétrie: (i) *x*-1, *y*, *z*; (ii) *x*, -*y*+1/2, *z*-1/2; (iii) *x*-1, -*y*+1/2, *z*-1/2.

L'anion nitrate est accepteur de six liaisons hydrogène avec trois cations voisins d'ammelinium. Ces liaisons hydrogènes sont de type cation-anion se forment dans le même plan (010) que l'interaction qui lie les cations entre eux. Chaque atome d'oxygène du nitrate est impliqué avec deux groupes amines différents (N3—H32···O4: 2.9152 (5) Å et N2—H21···O4: 2.9773 (5) Å, N1—H1···O2: 2.8794(5) Å et N5—H5···O3: 2.8323(5) Å et N2—H22···O2: 3.0837 (4) Å et N2—H22···O3: 3.2982 (5) Å). Cette dernière interaction peut être considérée comme la liaison hydrogène la plus faible dans ce composé. L'analyse tridimensionnel du composé ammelinium nitrate révèle que le groupement amine (N2) est impliqué dans trois liaisons hydrogène avec deux anions. Les distances et les angles de liaisons décrivant le réseau de liaisons hydrogène sont rassemblés dans le **Tableau 10**.

La combinaison de deux types d'interactions anion-cation et cation-cation génère des clusters sous forme de cycles de type $R_3^2(12)$, $R_3^3(12)$ et $R_2^2(8)$dans le plan (*ac*) (**Figure 29**).



Figue 29: Le réseau des liaisons hydrogène dans le composé ***MeN*** : cycles de type$R_3^2(12)$, $R_3^3(12)$ et $R_2^2(8)$.

La comparaison des structures ***MeS*** et ***MeN*** montre que la mélamine est doublement protonée dans le composé ***MeS*** et monoprotonée dans la structure ***MeN***. Pour ***MeN*** nous avons également observé la substitution d'un groupement amine par un oxygène, ce qui a modifié tous les paramètres géométriques du cation par rapport au composé ***MeS***. Les deux composés présentent des différences importantes au niveau de l'arrangement des entités anioniques et ainsi que l'arrangement des cations organiques.

En effet, dans le composé ***MeN*** les entités cationiques sont liées par une liaison hydrogène de type N—H···O formant une chaine infinie tandis que chaque paire de cations du composé ***MeS*** est connectée par deux interactions de type N—H···N, créant ainsi des dimères cationiques($R_2^2(8)$). On remarque que tous les atomes d'azote de la structure ***MeS*** et ***MeN*** sont impliqués dans des liaisons hydrogène à part l'atome d'azote (N4) du cycle aromatique triazine du composé ***MeN***. L'analyse tridimensionnelle révèle que les entités cationiques et les entités anioniques dans les deux composés forment des dimères($R_2^2(8)$) via des liaisons hydrogène de type anion-cation N—H···O.

VII. Analyse de la surface Hirshfeld (*SH*)

VII.1. Représentation *dnorm* de la *SH* autour de l'unité asymétrique

L'analyse de la *SH* nous a permis d'une part d'avoir plus d'informations sur les différents contacts intermoléculaires et d'autre part, quantifier leurs contributions. Les caractéristiques de la *SH* du composé ***MeN*** ((**Figure 30**) se présentent sous forme des zones où les molécules sont impliquées en interactions, par conséquent, cette analyse fournit des informations supplémentaires sur les contacts intermoléculaires.

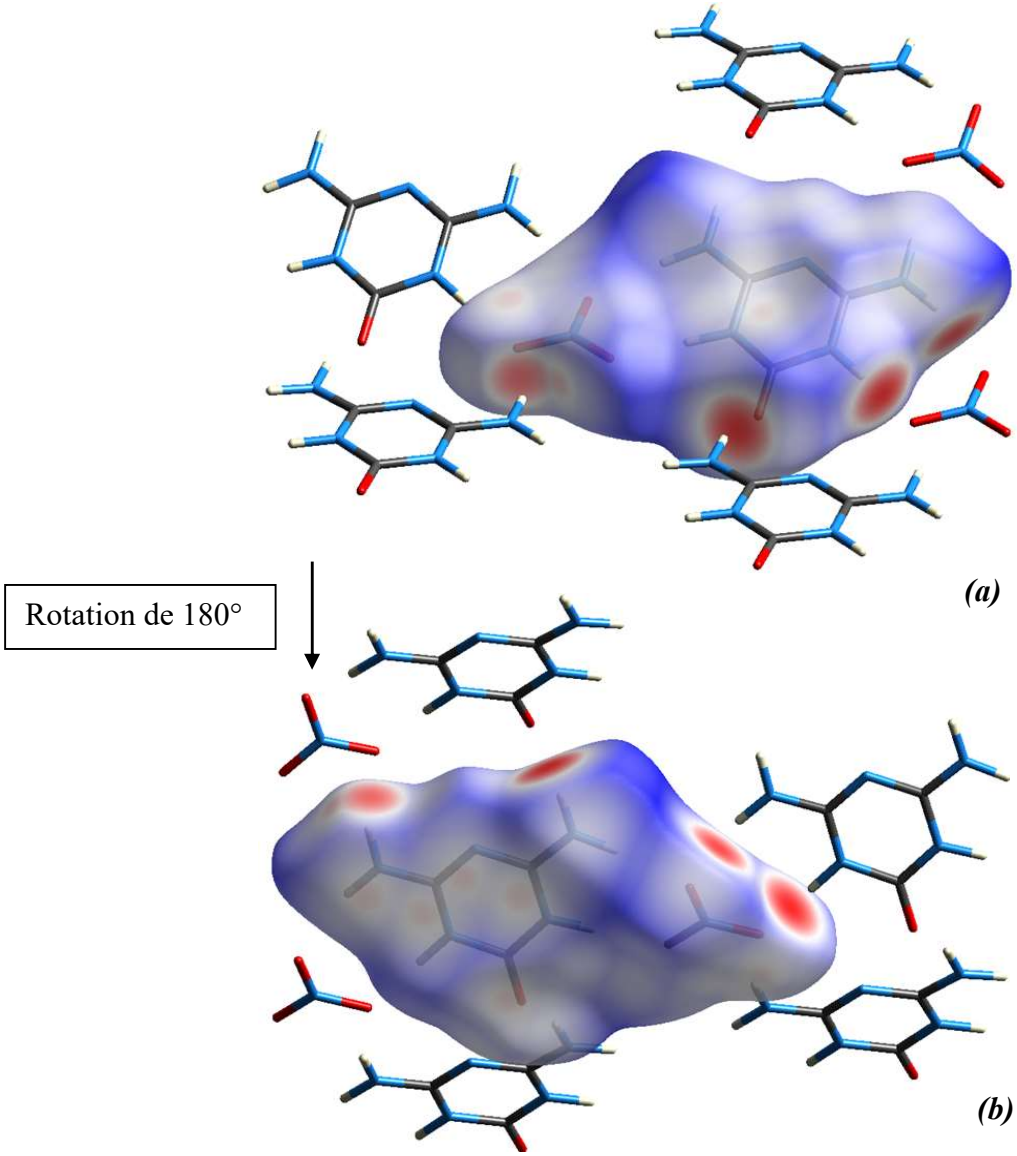


Figure 30: Emplacements des interactions intermoléculaires dues à l'environnement moléculaire autour du composé ***MeN***.

La couleur blanche représente les distances égales à la somme des rayons de Van Der Waals et les contacts avec des distances plus courtes ou plus longues que la somme des rayons de Van Der Waals est apparue en rouge et en bleu respectivement.

La figure suivante illustre la représentation *dnorm* de la *SH* du composé ***MeN*** avec différentes orientations. Les taches (rouges et lumineuses) présentes sur la surface illustrent les différentes interactions dans l'environnement moléculaire.

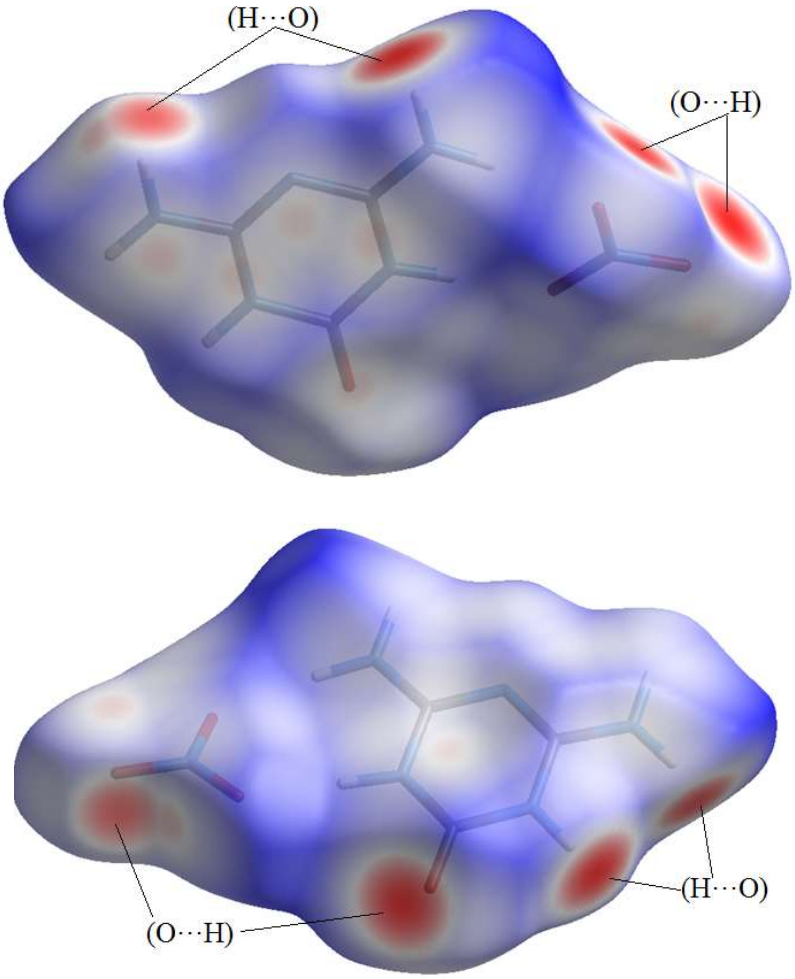


Figure 31: Attribution des interactions interatomiques via la représentation *dnorm* de la *SH* dans le composé ***MeN***.

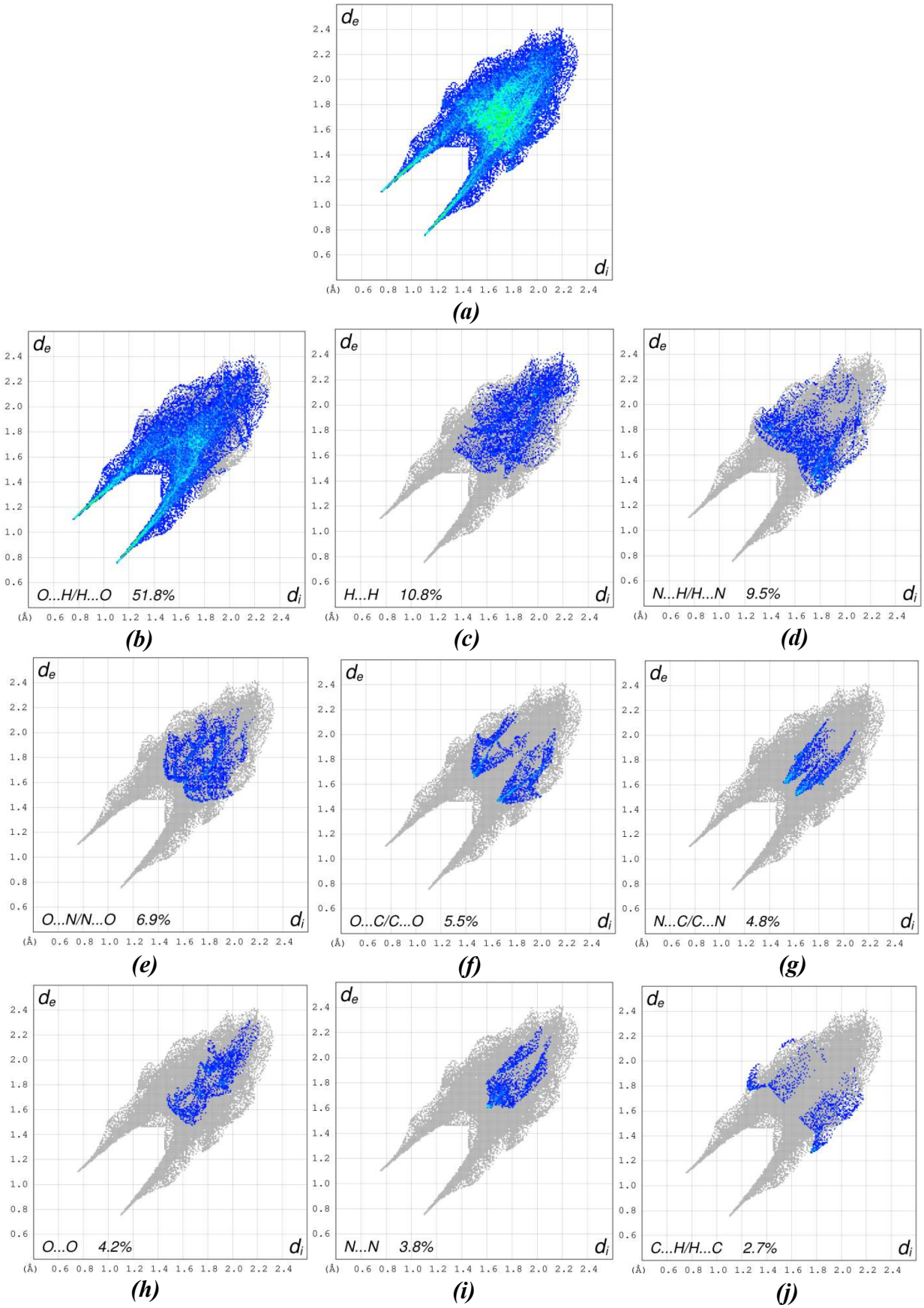


Figure 32: Graphiques 2D montrant les différentes contributions des interactions intermoléculaires à la *SH* autour du composé ***MeN***.

L'examen des graphiques 2D des empreintes digitales permet de relier des valeurs numériques à la contribution des interactions intermoléculaires représentées sur la *SH*. La **figure 32a** illustre le graphique 2D de la totalité des contacts à la *SH* observés dans le composé ***MeN***.

La **figure 32 (b-j)** représente le pourcentage de contribution des différents types de contacts à la surface totale. Il est à noter que la majorité des interactions intermoléculaire sont de type O···H/H···O avec une contribution de 51.8% (**Figure 32b**). La seconde contribution est celle des contacts entre les atomes d'hydrogène et d'azote situées des deux côtés de la surface H···H (10.8%) suivie par les interactions N···H/H···N (9.5%). Les atomes d'oxygène sont impliqués dans deux autres contacts avec les atomes d'azote O···N/N···O (6.9%) et de carbone O···C/C···O (5.5%), tandis que le reste des contacts représentent des contributions inférieures à 5% de la totalité des contributions à la *SH* avec 4.8% de N···C/C···N, 4.2% de O···O, 3.8% de N···N et 2.7% de C···H/H···C.

VII.2. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités

VII.2.1. Autour de l'anion nitrate

La représentation *de* de la *SH* construite autour de l'anion a mis en évidence cinq (05) taches orange sur la surface. Ces taches représentent des interactions de type O···H, issues des oxygènes O2, O3 et O4 de l'anion nitrate localisés sous la surface et les hydrogènes H1, H21, H22, H5 et H32 appartenant à trois cations différents se trouvant à l'extérieur de la surface.

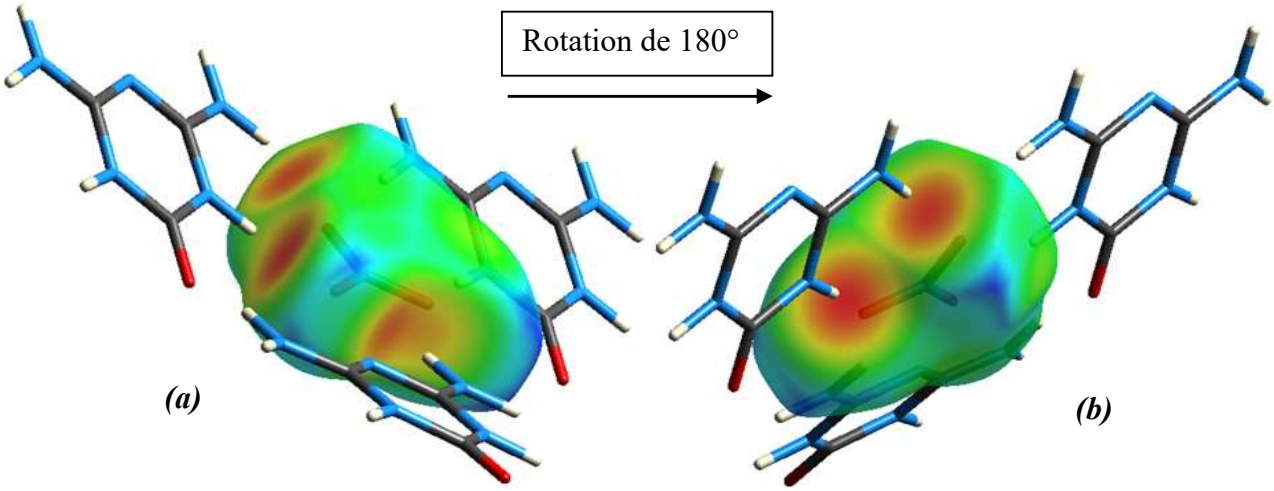


Figure 33: Représentation en mode *de* de la *SH* autour de l'anion nitrate.

Les graphiques 2D (**figure 34**) illustrent l'ensemble des contributions de l'anion nitrate (**NO_3^-**) à la *SH*.

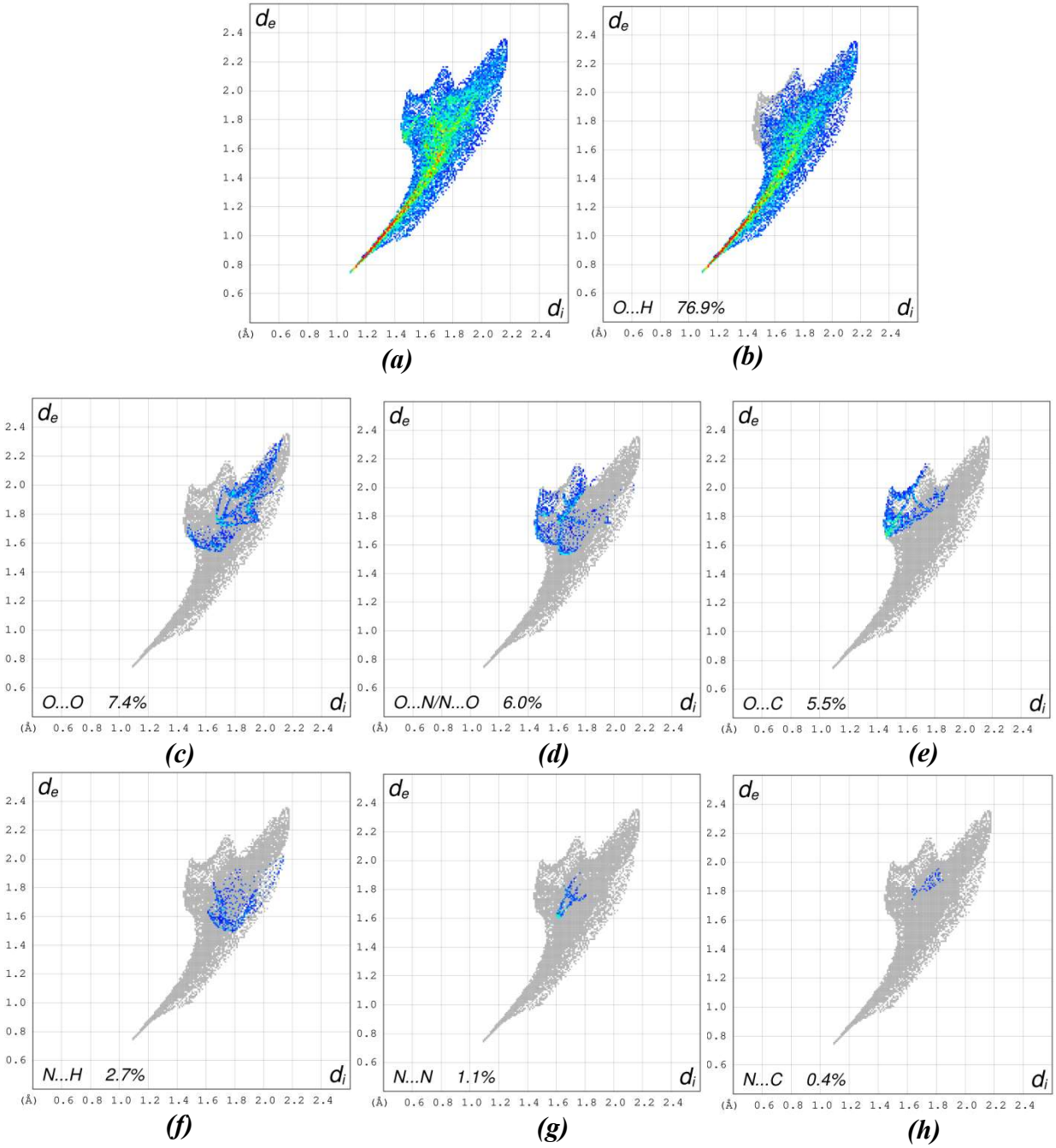


Figure 34: Graphiques 2D montrant les différentes contributions des interactions intermoléculaires de l'anion nitrate à la *SH*.

L'analyse du graphique 2D (**Figure34b**) représente la relation entre les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur et à l'extérieur de la *SH* établie autour de l'anion. Ces contacts de type O⋯H représentent les contacts les plus dominants avec 76.9% de la contribution totale de la surface suivie par les contacts O⋯O, O⋯N/N⋯O et O⋯C avec

des participations de 7.4%, 6.0% et 5.5%. Les contacts entre les atomes d'oxygène de l'entité anionique et les atomes d'hydrogène de l'entité cationique apparaissent sur les *SH* montrant les mêmes types de cycle $R_2^2(8)$. D'autres contacts entre l'atome d'azote situé à l'intérieur de la surface et les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur représentent des contributions inférieures à 3% : N···H (2.7%), N···N (1.1%) et N···C (0.4%).

Le pic pointu (**figure 34b**) montrant les contacts de type O···H exhibe une extrémité (couleur rouge) vers la paire (*de* = 0.75 Å, *di* = 1.10 Å) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène (2.72Å). Ce résultat reflète la force de ce type d'interactions intermoléculaires.

VII.2.1. Autour du cation ammelinium

La *SH* établie à partir de la fonction *de* autour des cations ammelinium révèle la présence de plusieurs taches jaune-orange, plus ou moins lumineuses, indiquant les liaisons hydrogènes autour du cation avec trois anions et deux cations. Les contacts les plus apparents sont formés de l'association des hydrogènes et des oxygènes logés à l'intérieur et à l'extérieur de la *SH* (**Figure 35**).

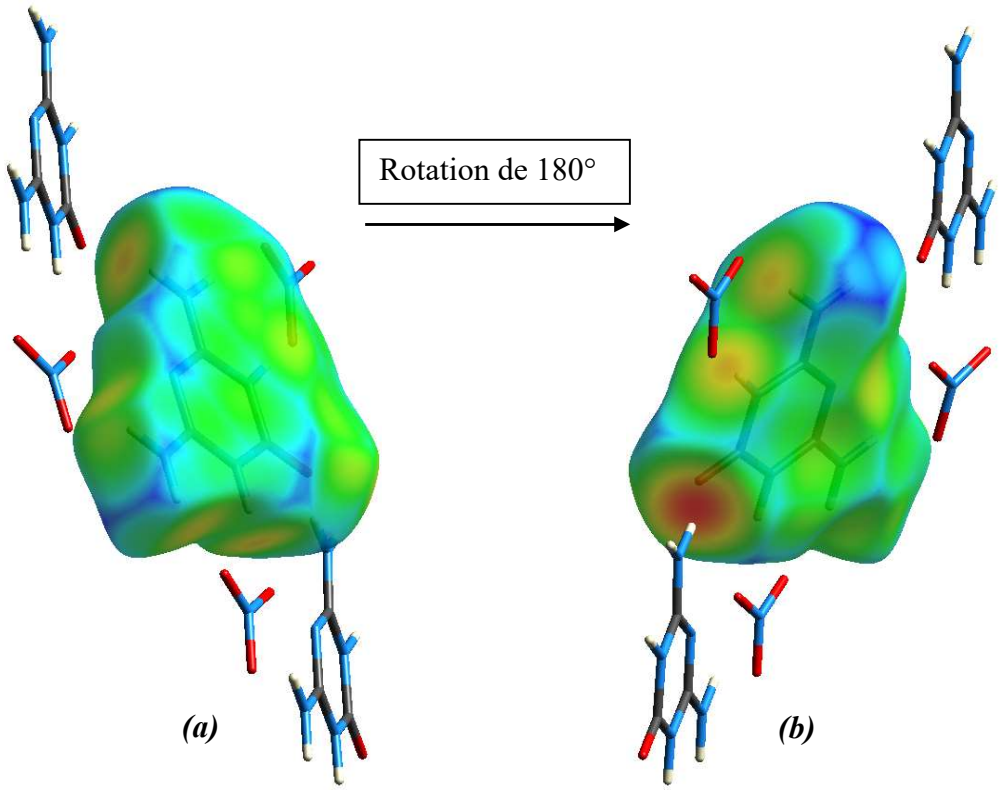


Figure 35: Graphiques 2D représentant la contribution de différents contacts à la *SH* établie autour le cation ammelinium.

La **figure 36** représente l'empreinte digitale de la totalité des contributions à la *SH* autour du cation ammelinium. On peut observer que les taches jaunes sur la surface du mode *de* sont issues de la proximité des différents atomes d'hydrogène délimitant la *SH*. Ils génèrent ainsi des contacts O···H/H···O de type cation-cation et cation-anion dont la contribution est la plus dominante 49.3%. Le graphique 2D des contacts O···H/H···O sous forme de griffe exhibe deux extrémités pointant vers les paires (d_e = 1.10 Å, d_i = 0.75 Å) et (d_e = 0.75 Å, d_i = 1.10 Å) en couleur rouge et bleue respectivement, dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène (2.72 Å). Ces empreintes sont attribuées aux interactions de type cation-anion (N5—H5···O3) pour la première paire et de type cation-cation (N3—H31···O1) pour la seconde paire. Les couleurs rouge et bleu des pics du graphique 2D (**Figure 37b**) révèlent que l'interaction de type cation-anion est plus forte que l'interaction de type cation-cation en parfaite accord avec les paramètres géométriques des de liaisons hydrogène obtenus à partir de l'analyse structurale (tableau **10**) que nous avons discuté dans la partie précédente.

Les figures **37d, 38e** et **38f** illustrent les interactions existantes entre les atomes d'azote, d'oxygène et de carbone situés à l'intérieur et à l'extérieur de la *SH* avec des contributions équivalentes pour les contacts N···O/O···N (6.2%), N···H/H···N (6.2%) et N···C/C···N (6.2%). On note que les contacts de type N···N participent avec 4.4%. Quant aux graphiques représentés sur les (**Figure 38 h, i** et **j**), ils tiennent compte des contacts à faible contribution à la *SH, à savoir* O···C/C···O, C···H/H···C et O···O qui participent avec les contributions respectives de 4.5%, 3.6% et 1.6% à l'ensemble des contacts représentant les interactions intermoléculaires du composé ***MeN***.

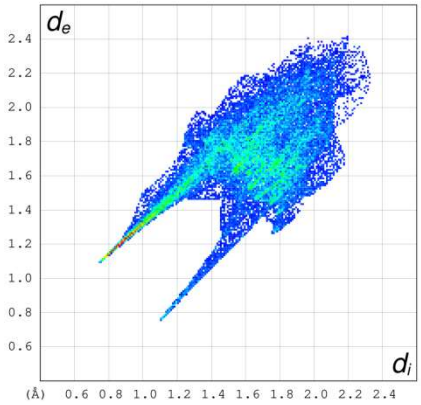


Figure 36 : Graphiques 2D montrant la totalité des contacts autour du cation à la *SH*.

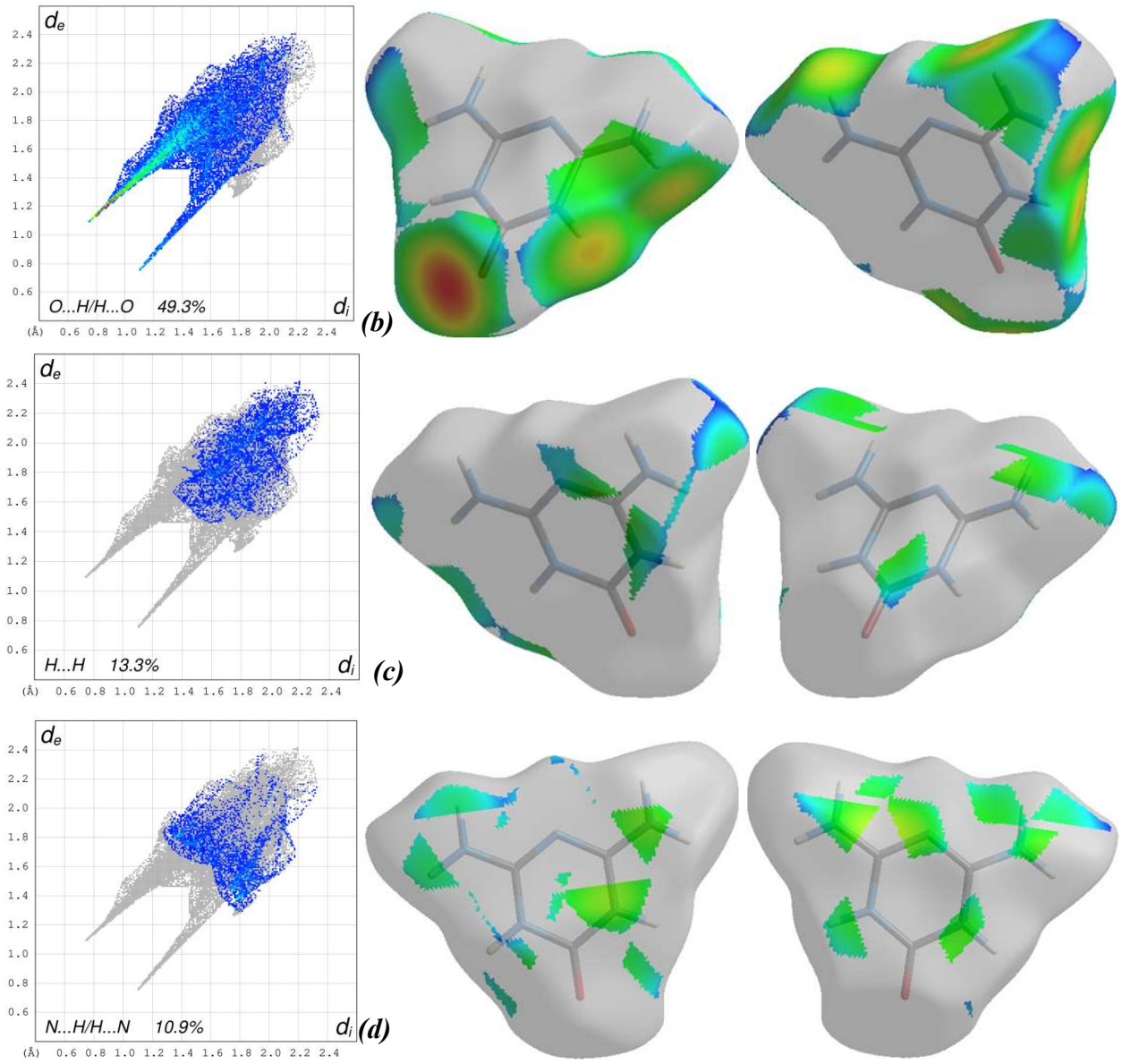


Figure 37 : illustration des contacts les plus dominants à la *SH* autour du cation.

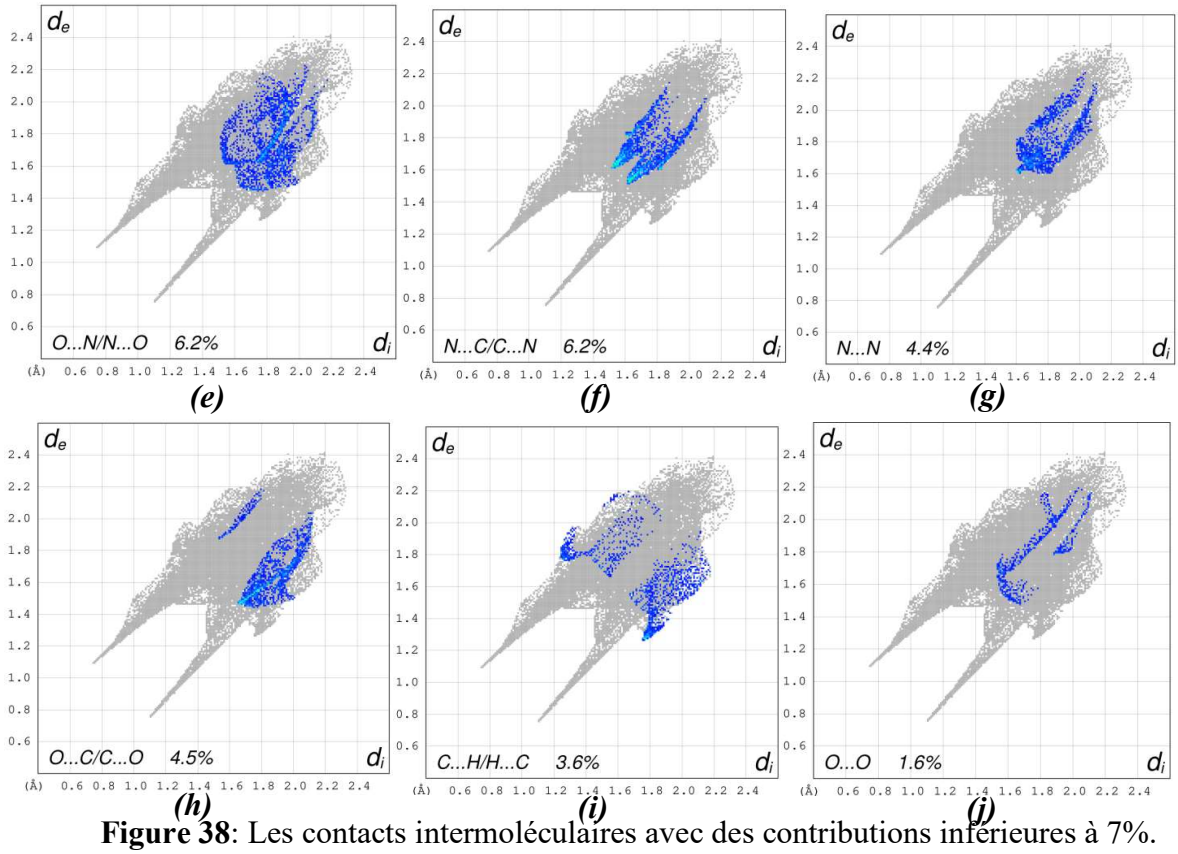


Figure 38: Les contacts intermoléculaires avec des contributions inférieures à 7%.

Une analyse comparative de la *SH* (**Figure 39**) révèle que les interactions les plus dominantes dans les composés ***MeS*** et ***MeN*** sont de type O···H/H···O (61.8% pour ***MeS*** et 51.8% pour ***MeN*** respectivement) suivis par les interactions H···H et N···H/H···N. Il est important de noter que les contributions de ces interactions dans le composé ***MeS*** sont plus grandes que celles observées pour le composé ***MeN***. Pour le reste des contacts (contributions inférieurs à 7%), le composé ***MeN*** présente des contributions supérieures à celles autour du composé ***MeS***. A partir de cette analyse on peut en déduire que le packing cristallin de composé ***MeS*** est caractérisé par des interactions plus fortes que celui du composé ***MeN***.

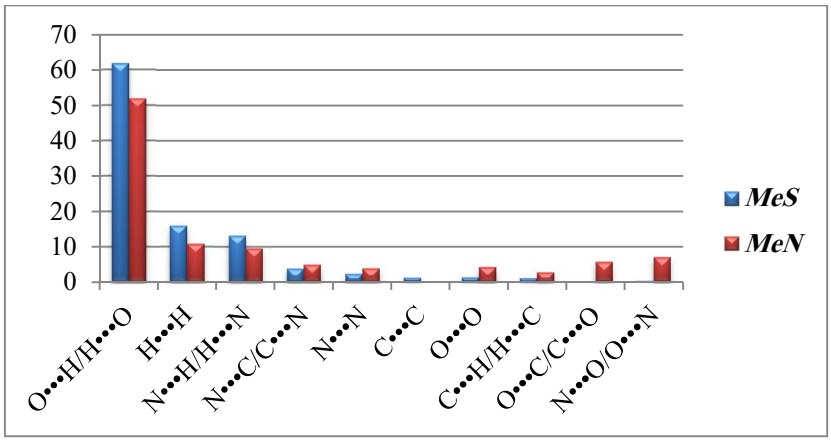


Figure 39 : Analyse comparative des contributions de différentes interactions à la *SH* dans les composés ***MeS*** et ***MeN***.

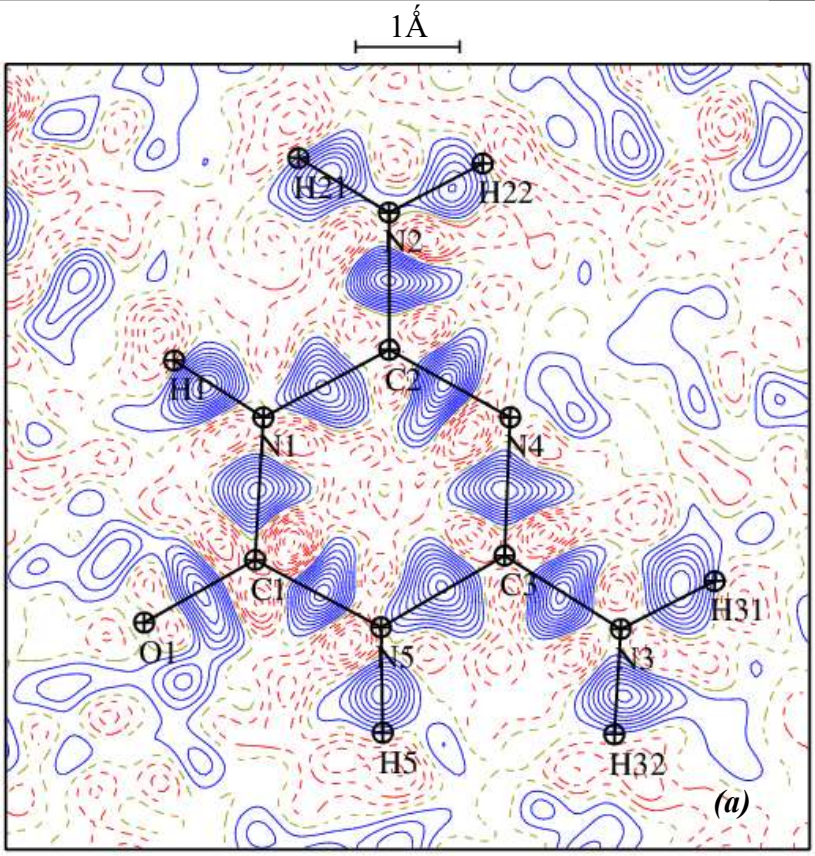
VIII. Modélisation de la densité électronique

VIII.1. Modèle d'atomes sphériques et indépendants (IAM)

La première étape d'étude de la densité électronique du composé ammelinium nitrate (***MeN***) consiste à affiner les coordonées (*x,y,z*) et les paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds (C, N, O) à partir des réflexions à haute résolution *(sinθ/λ≥ 0.8 Å^{-1})*. Cet affinement est accompli à l'aide du programme MoPro. Ainsi, ce modèle permet d'obtenir les paramètres de déplacement atomique à partir de la densité électronique de valence. La densité électronique résiduelle obtenue est présentée sur les figures **40a** et **40b**.

Les **figures 40a** et **40b** illustrent la densité résiduelle non prise en compte par le modèle IAM. Elle est liée aux interactions interatomiques, ainsi que le bruit associé à la mesure expérimentale. Ces cartes sont calculées dans la gamme de résolution entre 0-0.9Å^{-1}. Dans le plan de cycle aromatique (N1-N4-N5), l'accumulation de charges centrées sur les liaisons atomiques C—N du cycle triazine présente une valeur maximale de 0.50 e/Å^3. Les trois pics de déformation sur les liaisons des groupements amine C—NH_2 sont égaux à 0.50 e/Å^3. Une valeur de 0.35 e/Å^3 correspond à la densité résiduelle la plus faible observée sur la liaison entre le groupement carbonyle et le cycle triazine. Les paires libres des atomes d'oxygène O1 et d'azote N4 sont bien définies dans le plan moyen du cycle avec des maximas de 0.25 e/Å^3 et 0.15 e/Å^3 respectivement.

Les pics de la densité électronique résiduelle autour de l'anion nitrate calculés dans le plan (O2-O3-O4) sont donnés dans la **figure 40b**. La carte de $\Delta\rho_{res}$ montre une accumulation de densité électronique au centre des liaisons N—O avec des valeurs entre 0.15 e/Å^3 et 0.25 e/Å^3. On peut aussi remarquer les paires libres des atomes d'oxygène avec une valeur maximale de 0.25 e/Å^3.



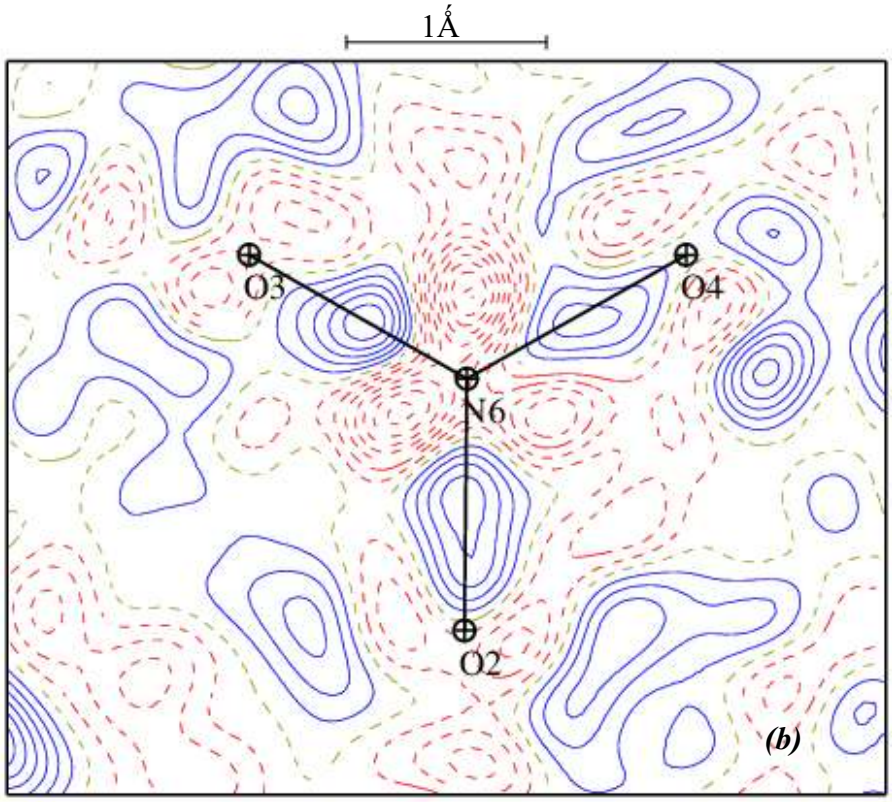


Figure 40: Densité résiduelle à l'issue du modèle IAM : **(a)** dans le plan du cycle triazine du cation organique et **(b)** dans le plan (O2-O3-O4) de l'anion nitrate. Contours à 0,05 e/Å^3(positif : bleu, négatif : rouge). 0 ≤(sin θ/λ) ≤0,9 Å^{-1}.

VIII.2. Qualité d'affinement multipolaire

VIII.2.1. Cartes résiduelles

A la fin de l'affinement multipolaire, les **figures 41 et 42** montrent les cartes de densités résiduelles calculées dans la gamme de résolution réciproque 0-0.9 A^{-1}. Ces cartes permettent de juger la qualité de l'affinement multipolaire. Nous pouvons remarquer que tous les pics de déformation électronique centrés sur les liaisons covalentes et autour des groupements ont été pris en compte par ce modèle. Sur les cartes de densité électronique résiduelle du cation ammelinium et de l'anion nitrate, on observe des résidus de densité distribués aléatoirement avec un maximum de 0.15 e/$Å^3$ et de 0.10 e/$Å^3$ respectivement. Ces résidus sont en général dus au bruit expérimental et peuvent aussi provenir d'un manque d'information à haute résolution nécessaire à une modélisation optimale des couches interne de la densité électronique.

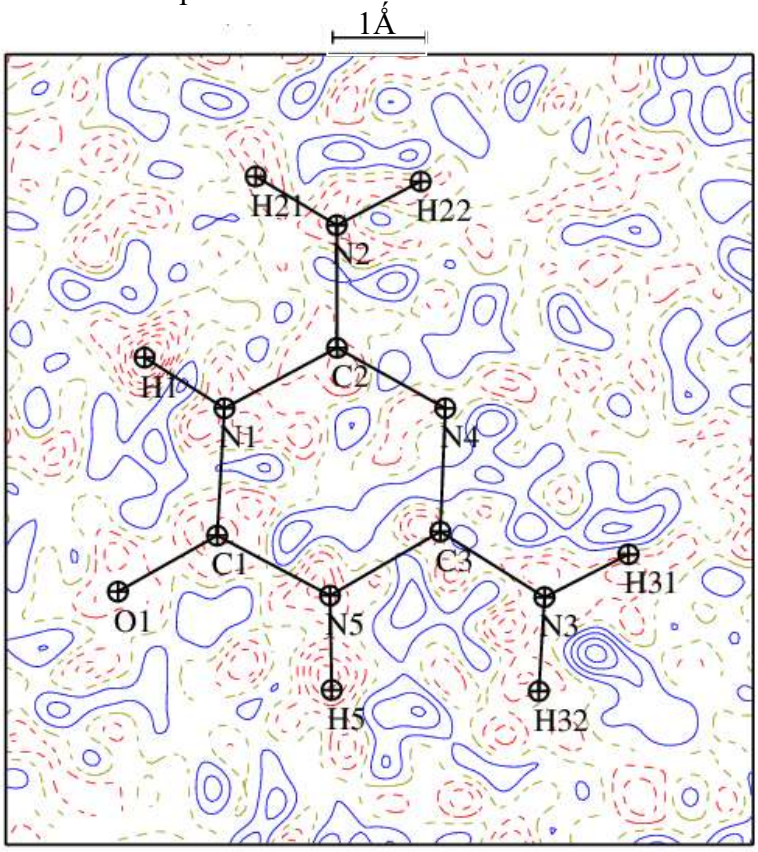


Figure 41: Cartes de densité électronique résiduelle dans le plan du cycle triazine du cation organique.

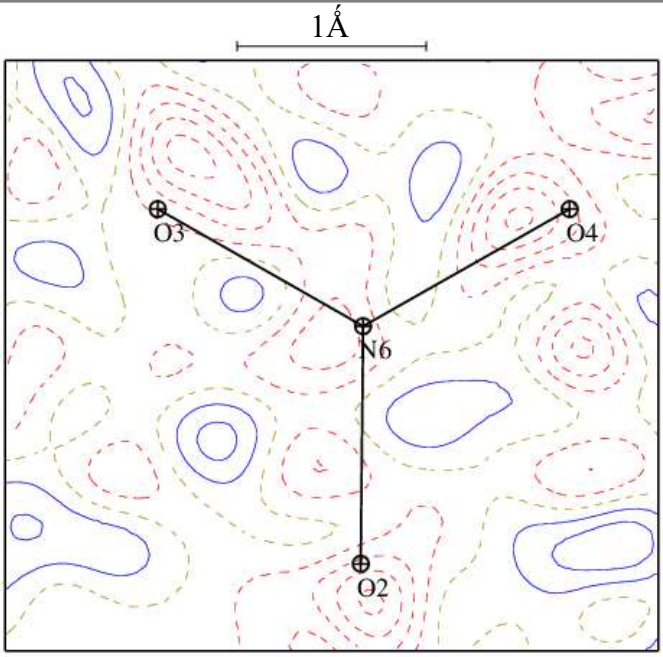


Figure 42: Cartes de densité électronique résiduelle dans le plan (O2-O3-O4) de l'anion nitrate. Contour 0.05 e/Å^3. 0 ≤(sin θ/λ) ≤0,9 Å^{-1}.

VIII.2.2. Test de la liaison rigide

Comme nous l'avons vu précédemment à la fin de l'affinement multipolaire du cation et de l'anion, nous avons effectué le test de la liaison rigide (*Rigid Bond Test*) sur toutes les liaisons covalentes. Les résultats de ce test présentent des faibles différences de vibration thermique ($|\Delta Z_{A,B}| < 10^{-3}$(Å^2)) le long de toutes les liaisons C—N, C—O et N—O indiquant que l'agitation thermique a été bien déconvoluée de la densité électronique (**Tableau 11**).

Tableau 11: Valeurs du test de la liaison rigide

Atome A	Atome B	Z_A (Å^2)	Z_B (Å^2)	$\Delta Z_{A,B}$ (Å^2)
O2	N6	0.0074	0.0073	0.00007
O3	N6	0.0095	0.0095	0.00004
O4	N6	0.0095	0.0096	-0.00005
O1	C1	0.0068	0.0065	0.00036
N5	C1	0.0086	0.0089	-0.00030
N5	C3	0.0069	0.0070	-0.00017
N1	C1	0.0087	0.0090	-0.00034
N1	C2	0.0077	0.0076	0.00014
N4	C3	0.0071	0.0077	-0.00066
N4	C2	0.0077	0.0083	-0.00065
N2	C2	0.0076	0.0073	0.00030
N3	C3	0.0077	0.0076	0.00015

VIII.2.3. Densité de déformation

Nous remarquons sur les cartes de la densité électronique de déformation statique présentées sur la **figure 43** que tous les pics $\Delta\rho_{stat}$ s'accumulent aux centres des liaisons covalentes. La carte de la densité électronique de déformation de l'entité cationique révèle que la moyenne des pics présents sur les liaisons du cycle triazine est de 0.56 e/Å^3 avec des valeurs allant de 0.50 e/Å^3 à 0.60 e/Å^3.

Les deux liaisons C—N impliquant l'atome d'azote N4 montrent des pics de densité de même hauteur que les pics présents sur les liaisons C—N de groupements amines —N3 et —N2 (0.50 e/Å^3) et inferieurs aux pics de densité présents sur les autres liaisons C—N (0.60 e/Å^3). Ces résultats sont comparables à ceux observés dans le composé (2-Methyl-4-nitro-1-phenyl-1H-imidazole-5-carbonitrile) qui contient le même type de liaisons **[32]**.

La hauteur de pic de densité de la liaison du groupement carbonyle (C1—O1 = 0.70 e/Å^3) est légèrement élevée par rapport à celui des liaisons C—N du triazine. Les densités de déformation statique sur les liaisons N—H sont polarisées vers les atomes d'hydrogène et leur valeur maximale est de 0.70 e/Å^3. Les paires libres des atomes O1 et N4 sont bien définies dans le plan des groupements avec des maximas de 0.70 e/Å^3 et 0.80 e/Å^3 respectivement. Les hauteurs des pics de la densité électronique de déformation statique du plan triazine sont assez similaires à celles rapportées pour le plan du cycle aromatique de la structure melaminium sulfate.

La densité de déformation statique de l'anion calculé dans le plan (O2-O3-O4) est présentée sur la **figure 43**. Les pics centrés sur les trois liaisons N—O montrent la même valeur de la densité de déformation, elle est de 0.70 e/Å^3.

Par ailleurs les paires libres des atomes d'oxygène sont apparentes dans le plan avec une faible différence de 0.05 e/Å^3 sur les maxima (0.45 e/Å^3) de deux paires libres des atomes d'oxygène O2, O3 et O4. Ces résultats sont comparables à ceux rapportés pour le complexe Bis(tiosemicarbazide) zinc(II) dinitrate **[33]**.

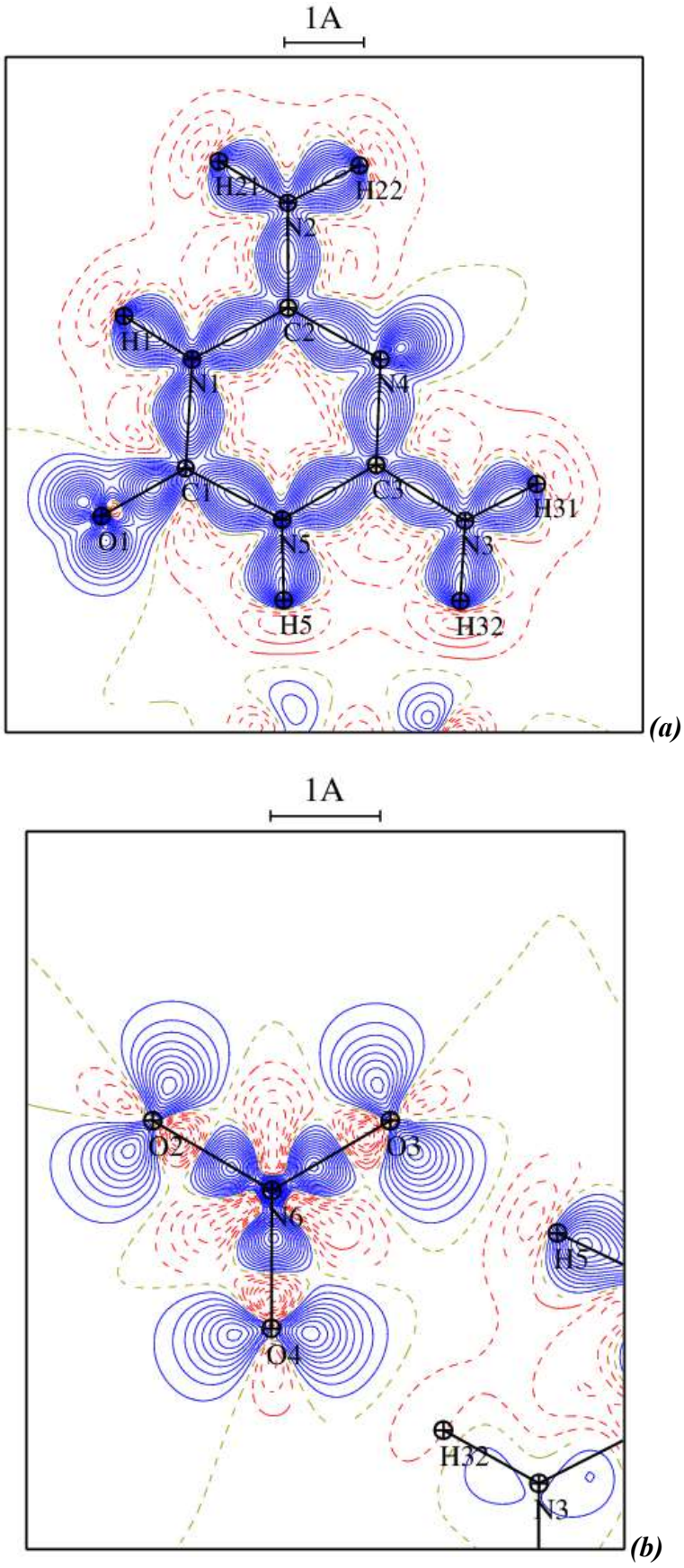


Figure 43: Cartes de densité de déformation statique ***(a)*** dans le plan du cycle triazine (N1-N4-N5) et ***(b)*** dans le plan (O2-O3-O4). Contour 0.05 e/Å^3. (Positif : bleu, négatif : rouge)

VIII.2.4. Caractérisation des liaisons covalentes

La **figure 44** montre l'analyse topologique de la densité électronique totale et la position des points critiques (3,-1) des liaisons covalentes ainsi que le point critique de type anneau (3,+1) au centre du cycle aromatique. La densité électronique, le Laplacien et les caractéristiques des points critiques (PC) de l'anion et du cation dans le plan du cycle triazine sont consignés dans le **tableau 12**. Ces résultats révèlent que tous les points critiques des liaisons covalentes présentent un Laplacien négatif, montrant ainsi une densité électronique importante. Ceci indique une concentration locale de la densité électronique qui est caractérisée par une mise en commun d'électrons appartenant aux deux atomes en interaction.

Tableau 12: Valeurs caractéristiques des grandeurs topologiques aux points critiques sur les liaisons covalentes (3,-1) et au centre du cycle (3,+1).

Liaison At1—At2	d_{At1-PC} (Å)	d_{PC-At2} (Å)	$\rho_{(PC)}$ (e/Å^3)	$\nabla^2\rho$ (e/Å^5)	λ_1 (e/Å^5)	λ_2 (e/Å^5)	λ_3 (e/Å^5)	ε
Centre	2.5932	1.4329	0.1613	4.44	-0.45	2.14	2.76	0.288
O1—C1	0.7911	0.4311	2.9576	-38.27	-28.79	-25.94	16.46	0.110
N5—C1	0.8158	0.5554	2.1684	-25.81	-17.79	-15.14	7.12	0.175
N5—C3	0.7772	0.5920	2.2523	-22.07	-18.53	-15.56	12.02	0.190
N5—H5	0.7077	0.3073	2.3898	-35.08	-31.72	-30.01	26.64	0.057
N1—C1	0.8150	0.5576	2.1645	-25.56	-17.76	-15.09	7.29	0.177
N1—C2	0.7771	0.5934	2.2473	-21.89	-18.49	-15.51	12.11	0.192
N1—H1	0.7079	0.3071	2.3882	-35.16	-31.70	-30.06	26.61	0.054
N4—C3	0.8025	0.5263	2.4145	-30.33	-19.60	-17.61	6.88	0.113
N4—C2	0.8011	0.5298	2.4087	-29.95	-19.52	-17.53	7.10	0.114
N2—C2	0.7862	0.5344	2.4728	-31.50	-21.30	-17.31	7.10	0.231
N2—H22	0.7705	0.2445	2.1763	-39.63	-31.01	-29.35	20.73	0.057
N2—H21	0.7700	0.2450	2.1728	-39.48	-30.93	-29.27	20.73	0.057
N3—C3	0.7857	0.5351	2.4717	-31.41	-21.28	-17.30	7.16	0.230
N3—H31	0.7703	0.2448	2.1748	-39.56	-30.98	-29.30	20.73	0.057
N3—H32	0.7701	0.2449	2.1762	-39.49	-30.97	-29.29	20.77	0.057
O2—N6	0.6233	0.6336	3.0860	-1.30	-28.15	-25.04	51.88	0.124
O4—N6	0.6228	0.6324	3.0976	-1.53	-28.28	-25.16	51.92	0.124
O3—N6	0.6213	0.6288	3.1319	-2.19	-28.68	-25.53	52.02	0.123

L'étude topologique de la densité électronique sur les points critiques (3,-1) nous permet d'analyser précisément toutes les interactions, et en particulier les liaisons chimiques. Les liaisons N—C du cycle triazine présentent aux points critiques une densité électronique entre 2.16 et 2.25 e/Å^3. Quant aux liaisons impliquant l'atome d'azote N4 (N4—C2 et N4—C3), elles présentent des valeurs légèrement élevées par rapport aux autres liaisons (2.40 et 2.41 e/Å^3 respectivement). En accord avec la densité électronique de déformation statique, les liaisons de

triazine avec les deux groupements amine N2—C2 et N3—C3 présentent une densité électronique égale à 2.47 e/Å^3 et un Laplacien de ≈-31 e/Å^5. La liaison C1—O2 présente également la densité électronique la plus forte dans le plan cationique (2.95 e/Å^3) et un Laplacien de ($\nabla^2\rho$= -38.27 e/Å^5) indiquant un caractère de double liaison. Les positions des points critiques sur les six liaisons du triazine N—C et sur les liaisons de groupements amine C—NH_2 sont plus proches des atomes de carbone que des atomes d'azote avec une distance moyenne de ≈0.553Å et une distance de 0.431 Å sur la liaison du groupement carbonyle. Ces résultats sont comparables à ceux rapportés dans La structure Bis (tiosemicarbazide) zinc(II) dinitrate.

D'autre part, un point critique (3,+1) est localisé au centre du cycle triazine avec des valeurs faibles de la densité électronique (ρ= 0,1613 e/Å^3) et un Laplacien positif ($\nabla^2\rho$ = 4.44 e/Å^5,) indiquant ainsi une dilution de charge. Les résultats de la densité électronique et du Laplacien au point critique (3,-1) sur les liaisons C—N et au point critique (3,+1) au centre du cycle aromatique triazine du ammelinium nitrate sont assez comparables à ceux du composé melaminium sulfate. Nous constatons également des valeurs assez proches pour les distances entre les points critiques et les atomes du carbone (0.572 Å) dans les deux composés ***MeS*** et ***MeN***.

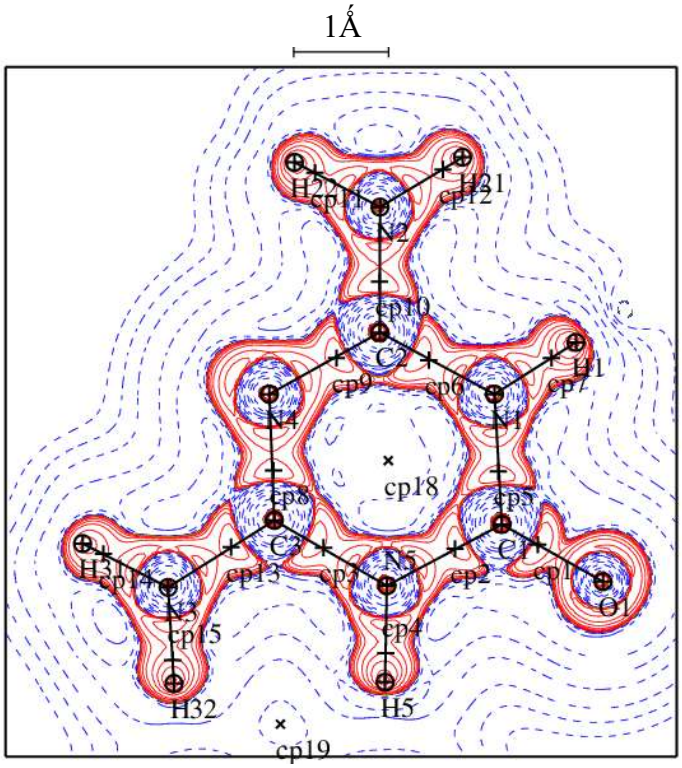


Figure 44: Laplacien de la densité électronique dans le plan du cycle triazine (N1-N4-N5). Contours 0.05 e/Å^5 (contour positif : bleu, contour négatif : rouge). Les points critiques sont présentés par une croix.

Les trois points critiques (3,-1) situés sur les trois liaisons N—O de l'anion du nitrate présentent une densité électronique importante égale à ≈3.1 e/Å^3 et un Laplacien négatif ($\nabla^2\rho$= -1.67 en moyenne). Notons aussi que les positions des PC sont centrées aux liaisons N—O, tandis que les distances reliant les atomes d'oxygène et d'azote N6 aux points critiques sont identiques et égales à 0.62 Å. Ces résultats sont en accord avec celui obtenu par Bo B. Iversen et son équipe **[34]**. Sur la carte de Laplacien dans le plan O2-O3-O4 on observe des accumulations de densités électroniques qui montrent différentes couches atomiques des atomes d'oxygènes et d'azote. La distribution du Laplacien autour des atomes d'oxygènes montre une accumulation de densité mettant en évidence ces paires libres comme celles observées sur les cartes de Laplacien du sulfate **(Figure 45)**.

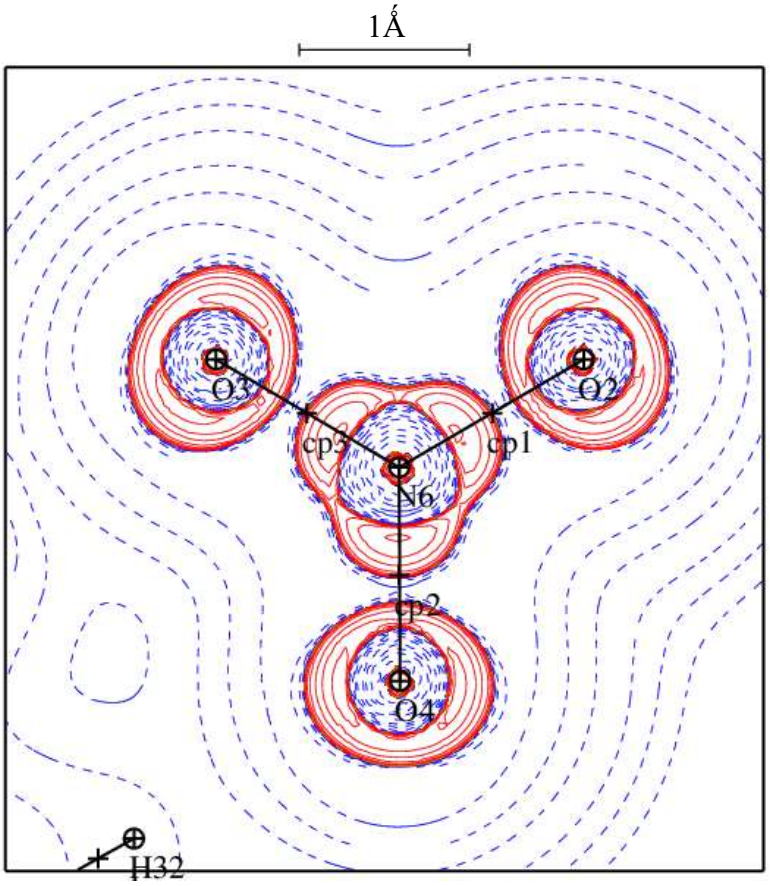


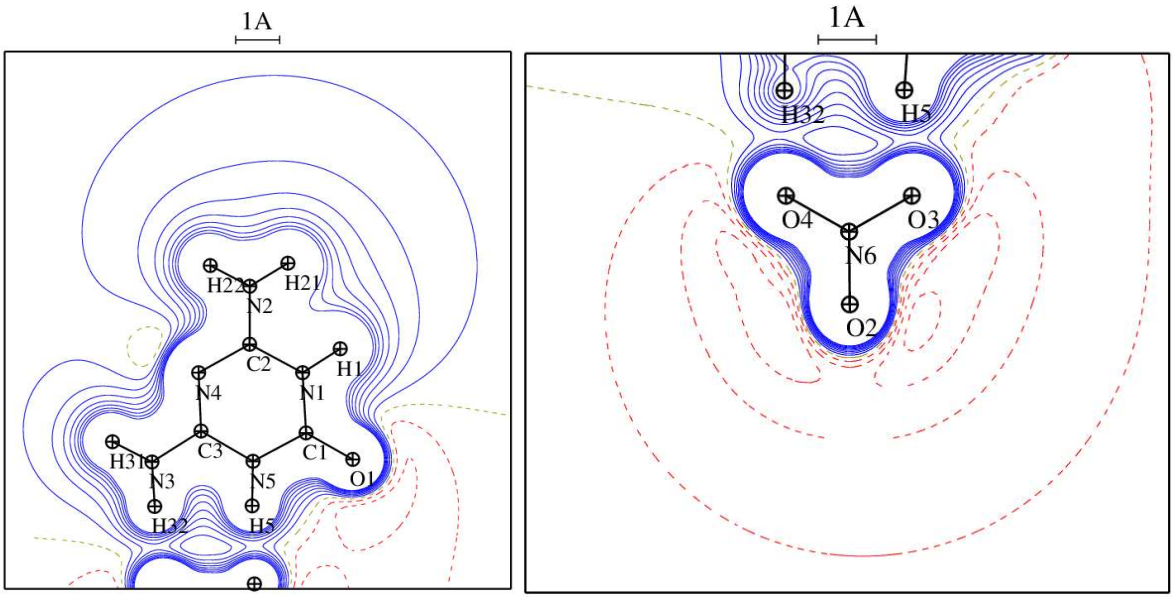
Figure 45: Laplacien de la densité électronique du nitrate dans le plan (O2-O3-O4). Contours 0.05 e/Å^5 (contour positif : bleu, contour négatif : rouge). Les points critiques sont présentés par une croix sur les liaisons.

VIII.2.5. Potentiel électrostatique

Le but de cette étude est la caractérisation des interactions électrostatiques des entités cationique et anionique avec leurs environnements. Les potentiels électrostatiques calculés pour le cation (plan N1-N4-N5) et l'anion (plan O2-O3-O4) constituant l'unité asymétrique du composé ***MeN*** sont représenté dans la **figure 46**. Les cartes du potentiel électrostatique sont calculées en utilisant le programme **VMoPro** à partir des paramètres obtenus en fin de l'affinement multipolaire, comme dans le cas du composé ***MeS***.

A partir de du potentiel électrostatique généré autour du cation ammelinium, nous remarquons que ce cation possède un site d'attaque électrophile. La région négative est localisée sur l'atome d'oxygène O1 (**Figure 46-a**). Les régions positives maximales sont localisées sur les atomes d'hydrogène ce qui indique des sites favorables à une attaque nucléophile. Cette configuration a été également observée autour du cation dans le composé ***MeS***. Ces résultats fournissent des informations pertinentes concernant les chemins d'interactions et par conséquent les mécanismes réactionnels de ce composé.

La figure **47** montre le potentiel électrostatique crée autour de l'anion nitrate à partir des résultats de l'affinement, et révèle que l'étendue de ce potentiel est plus petite que celle du potentiel généré autour de l'anion sulfate (composé ***MeS***). Une large surface électronégative est générée par les atomes d'oxygène. Ce résultat est cohérent avec la charge négative de l'anion. Il est intéressant de noter que le potentiel négatif de l'anion et du cation est corrélé formant une région électronégative. On constate qu'il y a un bon accord entre les résultats de l'analyse topologique et le potentiel électrostatique des entités anionique et cationique avec les paramètres structuraux du composé ***MeN*** ainsi les propriétés de la surface Hirshfeld.



(a) ***(b)***

Figure 46: Potentiel électrostatique calculé dans : ***(a)*** plan N1-N4-N5 du cation organique et ***(b)*** le plan O2-O3-O4 de l'anion nitrate. Contours ±0.0 5e/Å (Positif bleu, négatif rouge).

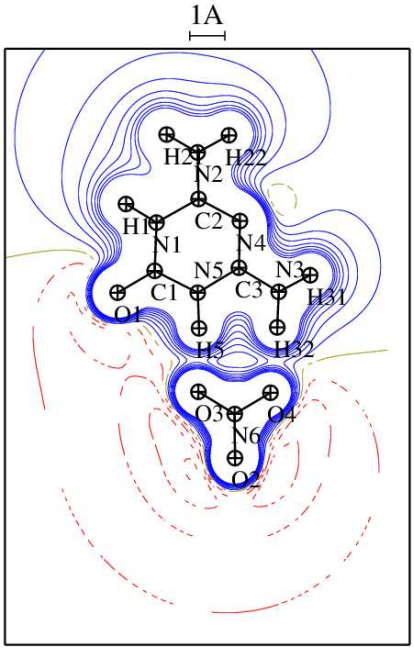


Figure 47: Potentiel électrostatique autour de l'anion nitrate.
Contours ±0.0 5e/Å (Positif bleu, négatif rouge).

IX. Conclusion

Dans cette partie nous avons synthétisé et caractérisé deux complexes semi organiques: melaminium sulfate ($C_3H_8N_6^{2+}.SO_4^{2-}$) ***MeS***, ammelinium nitrate ($C_3H_6N_5^{+}.NO_3^{-}$) ***MeN***. Les analyses structurales effectuées à partir des données de diffractions des rayons X sur monocristal à 100K ont révélées que les deux composés ***MeS*** et ***MeN*** cristallisent dans le système monoclinique avec des groupes d'espace centrosymétriques (*C2/c* et *P21/c respectivement*). Les deux composés présentent des empilements cristallins moléculaires caractérisés par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

Dans l'unité asymétrique du composé ***MeS***, la mélamine est doublement protonée sur les amines secondaires. Les entités anioniques et cationiques dans la structure cristalline sont empilées en couche parallèles suivant la diagonale du plan *(ac)*. La cohésion de ces entités est assurée par deux types de liaisons hydrogène (N—H···N et N—H···O). Le premier type lie chaque paire de cations entre elles pour former un dimère. Ce dernier est entouré par huit anions sulfate. Les cations sont impliqués dans un second type de liaisons hydrogène (N—H···O) avec les anions voisins pour former des cycles $R_2^2(8)$. Ces interactions assurent la connexion entre les différentes couches.

La structure cristalline du composé ***MeN*** se présente comme des couches de zigzag dans le plan *(bc)*. La fonction carbonyle est engagée dans une liaison de type N—H···O qui crée une chaine infinie des cations $(C_3H_6N_5O^{+})_n$. Les entités nitrate sont impliquées dans des liaisons hydrogène avec quatre cations adjacents pour former deux cycles de type $R_2^2(8)$. Ce mode d'interaction a été également observé dans la structure melaminium sulfate. Les entités cationiques jouent le rôle de donneurs et accepteurs à la fois, dans les deux structures. L'ensemble de ces liaisons forment des cycles de douze atomes de types ($R_3^2(12)$ et $R_3^3(12)$).

L'ensemble des interactions intra et intermoléculaires observées dans les deux composés ont été analysées et leurs contributions ont été quantifiées en utilisant le concept de l'analyse de la surface d'Hirshfeld (*SH*). Cette approche permet d'obtenir des informations complémentaires à celles obtenues à partir de l'analyse structurale conventionnelle. Nous avons effectué étude comparative basée sur cette méthode afin de comparer les différentes contributions des interactions dans les deux composés ***MeS*** et ***MeN***. Cette étude montre que le packing cristallin de composé ***MeS*** est caractérisé par des interactions plus fortes que celui du composé ***MeN***.

Dans l'objectif d'étudier la densité électronique et les propriétés topologiques des deux composés melaminium sulfate et ammelinium, deux types d'affinement ont été conduit : ***i)*** un affinement basé sur le modèle sphérique IAM et ***ii)*** un affinement plus sophistiqué utilisant le formalisme multipolaire. Les cartes de la densité électronique résiduelle avant et après l'affinement multipolaire ont été calculées et comparées. Elles montrent clairement que le modèle multipolaire permet une description plus précise de la densité électronique et notamment les liaisons chimiques non prises en compte par le modèle sphérique IAM. Le test de liaison rigide ($|\Delta Z_{A,B}| < 10^{-3}$(Å^2) confirme ces résultats et montre une excellente déconvolution de la densité électronique de l'agitation thermique des atomes.

Les cartes de la densité électronique de déformation statique dans les plans cationiques et anioniques révèlent que tous les pics sont centrés sur les liaisons chimiques. Les hauteurs des pics de la densité électronique sur les différentes liaisons C—N dans les cations melaminium (composé ***MeS***) et ammelinium (composé ***MeN***) présentent des similitudes manifestes avec des valeurs allant de 0.50 e/Å^3 à 0.65 e/Å^3. Les valeurs des paires libres des atomes d'azote sont assez comparables dans les deux composés. Elles sont de 0.75 e/Å^3 et 0.80 e/Å^3 pour les cations melaminium et ammelinium respectivement. Sur les cartes de la densité de déformation statique des deux cations étudiés, les liaisons N—H montrent une différence des pics de densité électronique qui atteint jusqu'à +0.15 e/Å^3 pour le cation melaminium. Dans les deux composés, la polarisation de la densité de déformation de ces liaisons est observée vers les atomes d'hydrogène.

Nous avons également analysé les caractéristiques topologiques des points critiques des liaisons covalentes ainsi que les points critiques de type anneau au centre des cycles aromatiques triazine. Les valeurs négatives du Laplacien aux points critiques (3,-1) sur les liaisons traduisent leur caractère covalent pur, tandis que le type de liaisons ioniques exprimé par les valeurs positives du Laplacien est observé aux points critiques (3,-1) sur les liaisons S—O dans le composé melaminium sulfate. Les différentes liaisons des deux composés analysés présentent des caractéristiques assez similaires. Cependant, la comparaison des potentiels électrostatiques calculés dans les deux composés et plus particulièrement autour des anions montre clairement que l'étendue du potentiel est plus petite autour de l'anion nitrate (composé ***MeN***) que celle du potentiel observé autour de l'anion sulfate (composé ***MeS***). Ces résultats sont en parfait accord avec les propriétés structurales ainsi que les paramètres extraits à partir de l'analyse de la surface d'Hirshfeld

X. Références

[1] L. Vella-Zarb, D. Braga, A. G. Orpen and U. Baisch, (2014). CrystEngComm. 16, 8147-8159.

[2] Bruker (2015). APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc, Madison , Wisconsin, USA.

[3] M. C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone and G. Polidori, (2015). J. Appl. Cryst. 48, 306-309.

[4] L. J. Farrugia, (2012). J. Appl. Cryst. 45, 849–854.

[5] G. M. Sheldrick, (2015). Acta Cryst. C71, 3-8.

[6] A. Heine, K. Gloe, T. Doert and K. Gloe, (2008). Z. Anorg. Allg.Chem. 634, 452—456.

[7] P. Li, H.D. Arman, H. Wang, L. Weng, K. Alfooty, R.F. Angawi and B. Chen, (2015). Cryst.Growth Des. 15, 1871.

[8] G.J. Perpetuo and J. Janczak, (2006). Acta Cryst. C62, o372-o375.

[19] T. Steiner, (2002). Angew. Chem. Int. Ed. 41, 48—76.

[10] J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. A. Spackman, Chem.-Eur.J. 1998, 4, 2136–2141.]

[11] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, CrystEng- Comm. 2008, 10, 377–388.

[12] M. A. Spackman, P. G. Byrom, Chem. Phys. Lett. 1997, 267, 215–220.

[13] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, (2007). Chem. Commun. 3814–3816

[14] I. D. Madura, J. Zachara, H. Hajmowicz, L. Synoradzki, J. Mol. Struct. 2012, 1017, 98–105.

[15] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, CrystEngComm. 2002, 4, 378–392.

[16] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka & M. A. Spackman. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.

[17] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomte and C. Jelsch, (2006). Acta Cryst. A38, 38—54

[18] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte and C. Lecomte, (2005). J. Appl. Cryst. 38, 38-54.

[19] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte, and C. Jelsch, (2001). Japplied erystallography. 34, 214-223.

[20] F. L. Hirschfeld, (1976). Acta Cryst., A32, 239-244

[21] V. G. Tsirelson, O. A. Evdokimova, E. L. Belokoneva and V. S. Urusov, (1990). Phys.Chem. Minerals. 17, 275-292.

[22] M. Gryl,S. Cenedese and K. Stadnicka, (2015). *J. Phys. Chem. C* 119 (1), 590–598.

[23] X. Shi,a N. El Hassan,a A. Ikni,a W. Li,a N. Guiblin,a A. Spasojević de-Biréa and N. E. Ghermani, (2016). CrystEngComm. 18, 3289.

[24] S. Sarkar, M. S. Pavan and T. N. Guru Row (2015), Phys. Chem. Chem. Phys.17, 2330-2334.

[25] M. Eisenstein (1988). Acta Cryst. B44, 412-426.

[26] M. Karppinen, R. Liminga, J.O. Lundgren, Å. Kvick, and S. C. Abrahams, (1986). J. Chem. Phys. 85, 5221.
[27] M. S. Schmøkel, S. Cenedese, J. Overgaard, M. R. V. Jørgensen, Y-S Chen, C. Gatti, D. Stalke, and B. B. Iversen, (2012). *Inorg. Chem.* 51 (15), 8607–8616.
[28] V. Luana, A. Costales, P. Mori-Sanchez, and A. M. Pendas, Phys. Rev. B 55, (1997) 4285–4297 J. Phys. Chem. B 107,(2003) 4912–4921.
[29] W. Lai-Chin, L. Gene-Hsiang, C. Chien-Kai and W Chih-Chieh (2013). J. Chin. Chem. Soc., 60, 823-830
[29] V. L. Bettina & W. Schnick, (2006). Z. Anorg. Allg. Chem. 632, 1457-1464.
[30] B. V. Lotsch & W. Schnick, (2005). Chem. Mater. 17, 3976.
[31] B. V. Lotsch & W. Schnick, (2004). Z. Naturforsch. 59b, 1229.
[32] R. Tanbug, K. Kirschbaum & A. A. Pinkerton, (1999). J.Chem.Cryst. 29, 45.
[32] A. Paul, M. Kubicki, C. Jelsch, P. Durand and C. Lecomte, (2011). Acta Cryst. B67, 365–378.
[33] S. B. Novakovic, G. A. Bogdanovic, B. Fraisse, N. E. Ghermani, N. Bouhmaida and A. S. Bire, (2007). J. Phys. Chem. A, 111,13492—13505.
[34] B. B. Iversen, F. K. Larsen, B. N. Figgis and P. A. Reynolds, (1997). J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2227–2240.

Chapitre IV

Etude structurale de nouveaux composés hybrides à base de Chloroaniline

I. Introduction

Dans cette partie, nous présentons la synthèse d'une série de nouveaux composés hybrides organique-inorganique à base de o-chloroaniline et m-chloroaniline. Ces composés ont été préparés à partir de l'interaction de ces matrices organiques avec les acides sulfurique, nitrique et phosphorique. L'utilisation de ces acides a pour objectif la libération des protons de l'espèce minérale (acide) dans un milieu aqueux, qui conduit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le site susceptible d'accepter un proton à savoir le groupement amine-NH_2 **[1-2]** (**Figure 1**). Les analyses structurales de ces nouveaux composés ont été effectuées par la diffraction des rayons X à basse température (100K). Ces investigations ainsi que les analyses des différentes propriétés topologiques présentes dans ces nouveaux composés hybrides vont nous permettre de mieux comprendre la relation entre les interactions inter et intramoléculaires des différentes entités d'où découler les propriétés physico-chimiques intéressantes de ces matériaux.

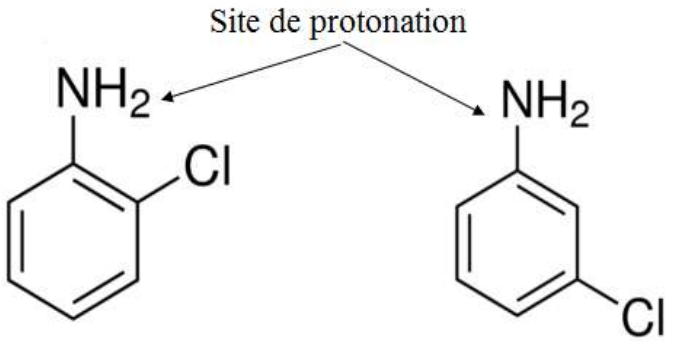


Figure 1: Site de protonation de chloroaniline.

II. Partie expérimentale

II.1. Préparation des cristaux

Des monocristaux des composés hydroxonium o-chloroanilinium sulfate (***o-ClAS***) ($C_6H_7ClN^+.SO_4^{2-}.H_3O^+$), tri(o-chloroanilinium nitrate) (***o-ClAN***) ($C_6H_7ClN^+.NO_3^-$) et bis(m-chloroanilinium) sulfate (***m-ClAS***) (($C_6H_7ClN^+)_2.\ SO_4^{2-}$) sont préparés à température ambiante à partir des solutions aqueuses de quantités stœchiométriques de l'acide sulfurique et l'acide nitrique et chloroaniline. Le composé m-chloroanilinium dihydrogène phosphate (***m-ClAP***) ($C_6H_7ClN^+.H_2PO_4^-$) a été obtenu après la dissolution 0.1 mol de m-chloroaniline dans une solution eau-éthanol (*50%V-50%V*) et de 0.1 mol de l'acide phosphorique.

Après quelques jours d'évaporation lente à température ambiante des mélanges stœchiométriques, des cristaux transparents pour : o-chloroanilinium sulfate, bis(m-chloroanilinium) sulfate, m-chloroanilinium dihydrogène phosphate et des monocristaux marron pour le composé tri(o-chloroanilinium nitrate)) sont apparus (**Figure 2**).

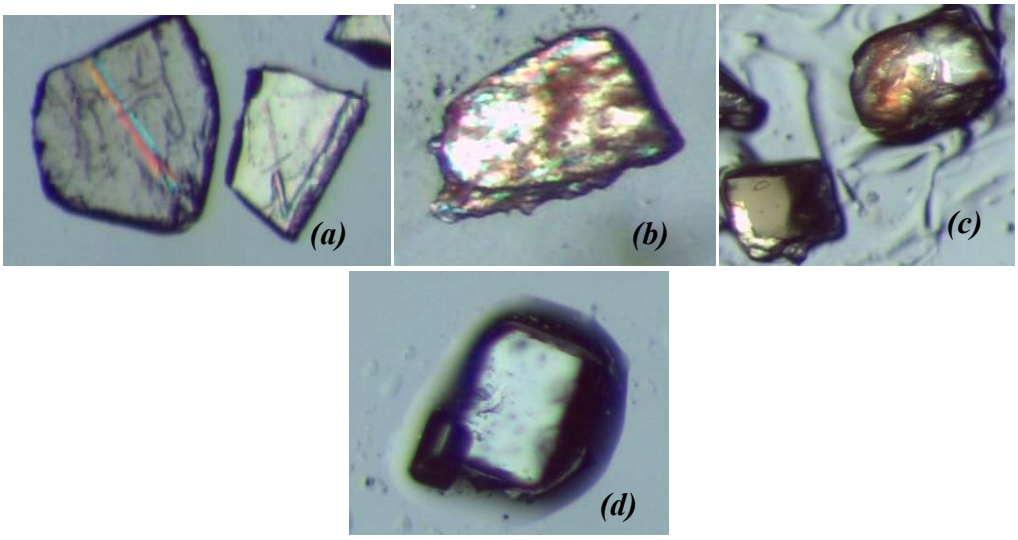


Figure 2: Monocristaux des composés ***(a) o-ClAS***, ***(b) m-ClAS, (c) o-ClAN*** et ***(d) m-ClAP***.

II.2. Enregistrement des intensités diffractées

La collecte des intensités diffractées de ces quatre nouveaux composés hybrides a été effectuée à basse température (100K) sur le diffractomètre automatique à quatre degrés de liberté *Oxford Agilent-SuperNova* équipé d'un détecteur bidimensionnel *Kappa CCD* et d'une double micro-sources (*Mo* et *Cu*). Les mesures ont été réalisé en utilisant la radiation *Kα* du Mo (λ= 0.71073 Å) et une distance cristal détecteur de 55 mm. La température des échantillons a été contrôlée avec un dispositif de refroidissement à jet d'azote gazeux *Oxford Cryostream* (soufflette d'azote). L'indexation et l'intégration des images collectées ont été faites à l'aide du programme *CrysAlisPro* (Agilent (2015)) **[3]**. Avant de faire ces collectes, les paramètres de maille ont été obtenus à partir de vingtaines images et leurs originalités ont été vérifiés en utilisant la base de données (*Cambridge Structural Database*). Le temps d'exposition aux rayons X utilisé est de 30 secondes. Suite à ces mesures, la résolution réciproque obtenu pour les composés ***o-ClAS, o-ClAN*** et ***m-ClAS*** est de à 0.864 $Å^{-1}$ tandis qu'elle est de 0.766 $Å^{-1}$ pour le composé ***m-ClAP***. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz et d'absorption. La stratégie de collecte des données ainsi que les paramètres de l'affinement sont reportés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1: Données cristallographiques et les conditions d'enregistrement de : ***o-ClAS***, ***o-ClAN***, ***m-ClAS*** et ***m-ClAP***.

	o-ClAS	***o-ClAN***	***m-ClAS***	***m-ClAP***
Formule	$C_6H_{10}ClNO_5S$	$C_{18}H_{21}Cl_3N_6O_9$	$C_{12}H_{14}Cl_2N_2O_4S$	$C_6H_9ClNO_4P$
Masse molaire (g/mol)	243.66	571.76	353.21	225.56
Température (K)	100	100	100	100
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
μ (mm^{-1})	0.62	0.43	0.59	0.56
Système cristallin	Monoclinique	Orthorhombique	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$Pna2_1$	P-1	$P2_1/c$
a(Å)	9.3761(2)	16.8015(5)	5.6591(3)	17.0468(1)
b(Å)	10.1952(2)	6.5945(2)	8.9301(5)	6.9254(4)
c(Å)	9.9919(2)	22.4243(6)	15.2742(4)	7.9743(7)
α(°)			81.238(4)	
β(°)	90.850(2)		79.555(4)	97.207
γ(°)			87.616(4)	
Volume ($Å^3$)	955.03(3)	2484.56 (12)	750.17(7)	933.98(1)
Z	4	4	2	4
Densité (g/cm^3)	1.695	1.529	1.564	1.604
F(000)	504	1176	364	464
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ ($Å^{-1}$)	0.864	0.864	0.864	0.766
$\theta_{(min,max)}$	3.0°, 37.9°	3.0°, 37.9°	3.3°, 37.9°	3.2°, 33.0°
$h_{(min,max)}$	-16→16	−28→28	-9→9	−25→25
$k_{(min,max)}$	-17→17	−11→11	-15→14	−10→10
$l_{(min,max)}$	-17→17	−38→38	-26→26	−12→12
No. de réflexions mesurées	46400	117559	31677	17242
Réflexions avec [$I > 2\sigma(I)$]	4572	9377	6013	2823
R_{int}	0.038	0.072	0.055	0.049

II.3. Résolution et affinement des structures

La procédure utilisée pour résoudre et affiner les structures des nouveaux composés hybrides organique-inorganiques est réalisée grâce à l'ensemble des programmes disponibles dans le package *WinGX* **[4]**. La résolution a été effectuée à l'aide du programme *SIR 2014* **[5]**. Tous les atomes de la structure (N, C, O, Cl, S, P et H) ont été localisés sur les cartes de Fourier différence. L'affinement des structures a été conduit par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme *SHELX 2014***[6]**. Les paramètres de déplacements atomiques des atomes non hydrogène ont été décrit par un modèle anisotrope, tandis que ceux des atomes d'hydrogène

ont été définis comme isotropes. Après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu de bonnes valeurs des facteurs d'accord (R_1, R_w et GOF) avec de faibles densités électronique résiduelles (**Tableau 2**). Ces résultats témoignent de la bonne qualité des affinements structuraux réalisés.

Tableau 2: Paramètres et résultats de l'affinement des structures ***o-ClAS***, ***o-ClAN***, ***m-ClAS*** et ***m-ClAP***.

Affinement en F^2	***o-ClAS***	***o-ClAN***	***m-ClAS***	***m-ClAP***
$R[F^2> 2\sigma(F^2)]$	0.024	0.047	0.044	0.038
$wR(F^2)$	0.067	0.099	0.111	0.100
S	1.07	1.07	1.05	1.04
No. de réflexions indépendantes	5053	13028	7769	3324
No. de paramètres	167	409	246	148
$\Delta\rho_{(min,max)}$ (eÅ^{-3})	-0.51, 0.62	−0.38, 0.45	-0.80, 0.87	−0.53, 0.79

III. Etude cristallographique du composé *m-ClAP*

III.1. L'unité asymétrique

La détermination de la structure cristalline du composé ***m-ClAP*** a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'un cation organique m-chloroanilinium ($C_6H_7NCl^+$) et d'un anion minéral dihydrogène phosphate ($H_2PO_4^-$) (**Figure 3**).

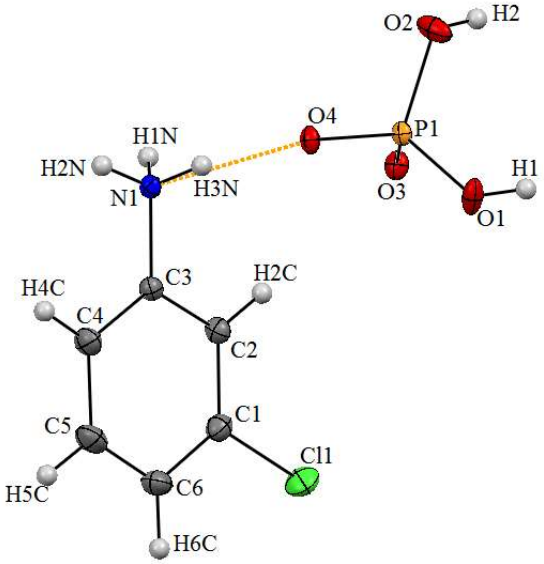


Figure 3: Unité asymétrique de ***m-ClAS*** ($C_6H_7ClN^+.H_2PO_4^-$).

III.2. Description de la structure cristalline du composé *m-ClAP*

L'empilement cristallin peut être décrit comme une alternance de couches cationiques et de couches anioniques parallèles au plan (001). Ce type d'empilement a été également observé dans plusieurs structures cristallines à base de m-chloroanilinium et ses dérivés **[7-8]**. L'étude cristallographique montre que les couches anioniques de la structure ***m-ClAP*** sont doublées (cation-anion-anion-cation). Un arrangement similaire des entités anioniques a été observé dans la structure cristalline du 3-chloro-2-methylanilinium dihydrogène phosphate **[9]** (**Figure 4**).

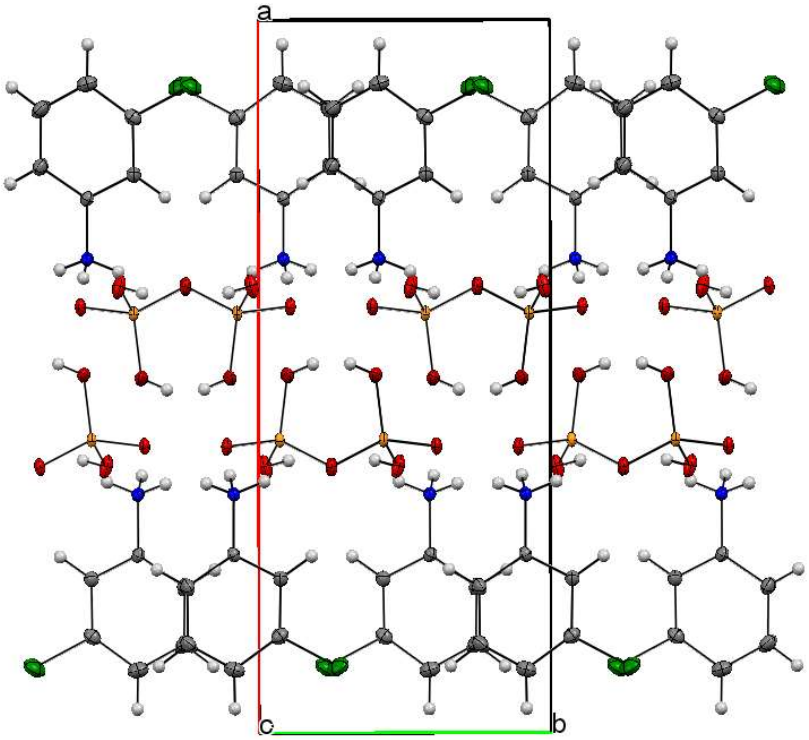


Figure 4: Arrangement de la structure ***m-ClAP*** ($C_6H_7ClN^+.H_2PO_4^-$) dans le plan (*ab*).

III.3. Entité cationique du composé *m-ClAP*

La protonation de l'entité organique a eu lieu sur le seul site susceptible d'accepter un proton ($-NH_2$). Ce transfert de charge a conduit à une forme tétraédrique déformée du groupement ammonium et l'élongation de la liaison C—NH_3^+ [1.4535 (2) Å]. Ces changements géométriques ont été aussi observés dans des composés à transfert de proton contenant le cation m-chloroanilinium **[10]**.

Les liaisons carbone-carbone aromatique sont comprises entre 1.3848(2) Å et 1.3887(2) Å avec une valeur moyenne égale à <1.3866(1) Å >. De plus à cause de la protonation de la

matrice organique, les angles des carbones liés au chlore et au groupement ammonium [C2—C1—C6 (122.14 (1)°) et C2—C3—C4 (121.89 (1)°)] sont plus larges par rapport aux autres angles dont les valeurs sont comprises entre 117.62 (1)° et 120.84 (1)°. Ces angles sont comparables à ceux observés dans le composé 3-chloroanilinium chloride **[11]** (**Tableau 3**). Le cycle benzénique du cation possède une bonne planéité, les déviations du groupement —NH_3^+ et Cl par rapport au plan moyen du cycle aromatique sont de 0.023 Å et 0.010 Å respectivement.

Les entités cationiques se rassemblent en dimères et forment des couches alternées **A** et **B**, qui se développent parallèlement à l'axe *b*. On remarque que chaque paire de cation voisin dans la même couche cationique est disposée parallèlement côte à côte par l'extrémité contenant les atomes d'halogène (**Figure 5**).

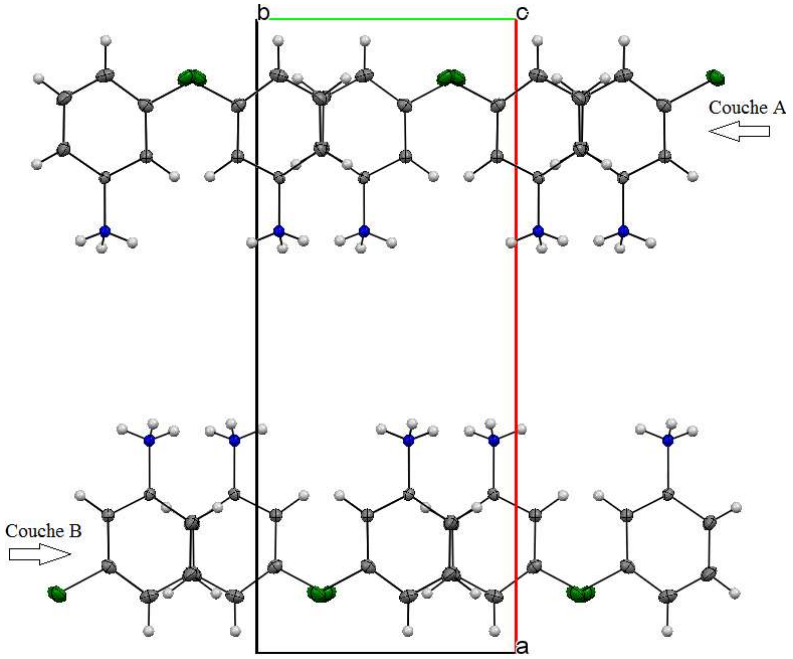


Figure 5 : Projection des cations du composé ***m-ClAP*** selon l'axe *c*.

Tableau3: Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans l'entité cationique.

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Angles (°)
C2—C1	1.3851 (2)	C2—C1—C6	122.14 (1)
C3—C2	1.3887 (2)	C1—C2—C3	117.62 (1)
C3—C4	1.3848 (2)	C4—C3—C2	121.89 (1)
C4—C5	1.388 (2)	C3—C4—C5	118.86 (1)
C6—C5	1.386 (2)	C6—C5—C4	120.84 (1)
C6—C1	1.387 (2)	C5—C6—C1	118.65 (1)
N1—C3	1.4535 (2)	C4—C3—N1	120.16 (1)
Cl1—C1	1.7372 (1)	C2—C3—N1	117.94 (1)

III.4. Entité anionique du composé *m-ClAP*

Les distances P—O et P—OH sont comparable aux valeurs observées dans les composés hybrides: o-chloroanilinium dihydrogène phosphate et p-chloroanilinium dihydrogène phosphate **[12]**. Les liaisons P—O3 (1.5024(1) Å) et P—O4 (1.5134(1) Å) sont plus courtes que P—O1 et P—O2 des atomes d'oxygène non terminaux P—O1 (1.5631(1) Å) et P—O2 (1.5633(1) Å).

Tableau 4: Distances (Å) et angles (°) dans le groupement anionique $H_2PO_4^-$.

P1	O1	O2	O3	O4
O1	**1.5631 (1)**	2.532 (2)	2.515 (1)	2.443 (1)
O2	108.19 (7)	**1.5633 (1)**	2.541 (1)	2.543 (1)
O3	110.21 (6)	111.94 (6)	**1.5024 (1)**	2.547 (1)
O4	105.10 (5)	105.73 (6)	115.22 (6)	**1.5134 (1)**

NB : les distances P—O sont indiquées en diagonale.

Les anions dihydrogène phosphate présentent des angles interatomiques comparables à ceux observés dans des composés protonés analogues **[13-14]**. La valeur maximale de l'angle O—P—O dans l'anion $H_2PO_4^-$ est observée pour les atomes d'oxygène terminaux O4—P—O3 (115.22(6)°). Les autres angles sont compris entre 105.10(6)° et 111.94(6)°. La valeur moyenne des angles formés par des atomes d'oxygène terminaux et non terminaux est <O—P—O >= <109.39 (6)°>, l'angle le plus petit est observé pour les oxygènes est O4—P—O2 =105.22 (6)°. Les deux types des liaisons P—O et les angles O—P—O sont caractéristiques d'une géométrie tétraédrique de $H_2PO_4^-$(**Tableau 4**).

Les deux couches anioniques sont positionnées à *a=1/2* en formant des chaines anioniques infinies $[H_2PO_4^-]_n$ qui se développent le long de la direction [001]. Un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène de types O—H···O assure la cohésion entre les anions de la même couche et entre les deux couches anioniques (**A** et **B**) (**Figure 6**).

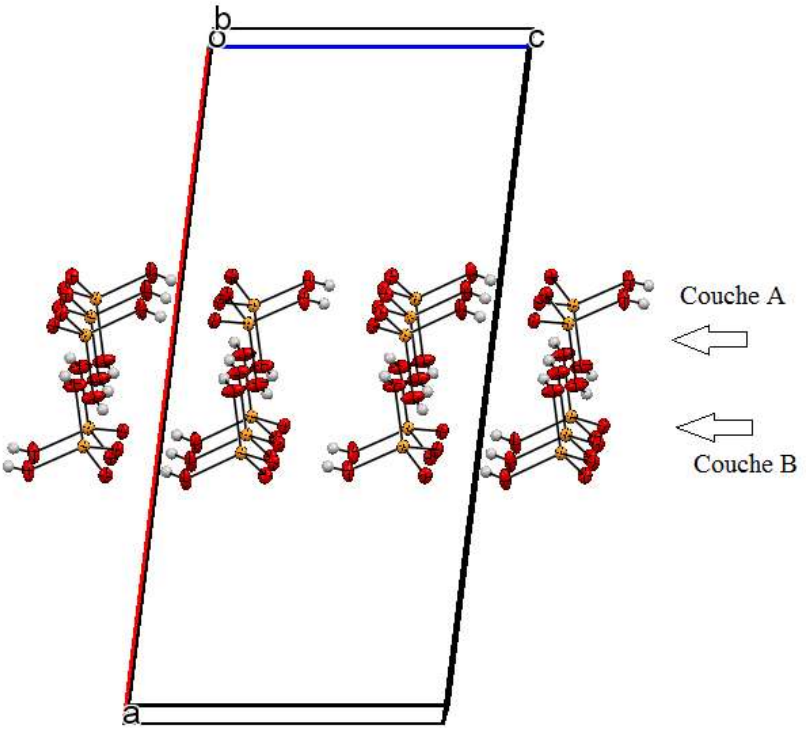


Figure 6 : Projection sur le plan (*ac*) des doubles couches anioniques au sein du ***m-ClAP***.

III.5. Les liaisons hydrogène

La stabilité et la cohésion cristalline du composé ***m-ClAP*** sont assurées par un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène fortes et moyennes de type N—H···O et O—H···O. De même, les anions sont connectés ensembles via des interactions anion-anion de type O—H···O (**Figure 7**).

Tableau 5: Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

D—H···*A*	*D*—H (Å)	H···*A* (Å)	*D*···*A* (Å)	*D*—H···*A* (°)
N1—H3N···O4	0.91 (2)	1.80 (2)	2.7019 (2)	172 (2)
N1—H2N···O4^{i}	0.86 (2)	1.99 (2)	2.8435 (2)	171 (2)
N1—H1N···O3^{ii}	0.89 (2)	1.85 (2)	2.7391 (2)	170 (2)
O2—H2···O4^{iii}	0.82 (2)	1.96 (2)	2.6404 (1)	140.5 (2)
O1—H1···O3^{iv}	0.82 (2)	1.79 (2)	2.5656 (1)	157.0 (2)

Codes de symétrie: (i) *x*, -*y*+3/2, *z*-1/2; (ii) *x*, -*y*+1/2, *z*-1/2; (iii) -*x*+1, *y*-1/2, -*z*+3/2; (iv) *x*, -*y*+1/2, *z*+1/2.

Les cations m-chloroanilinium sont engagés avec trois anions dihydrogène phosphate différents en formant ainsi trois liaisons hydrogène fortes de type N—H···O comparables à celles observés dans des composés similaires **[10, 15]**.

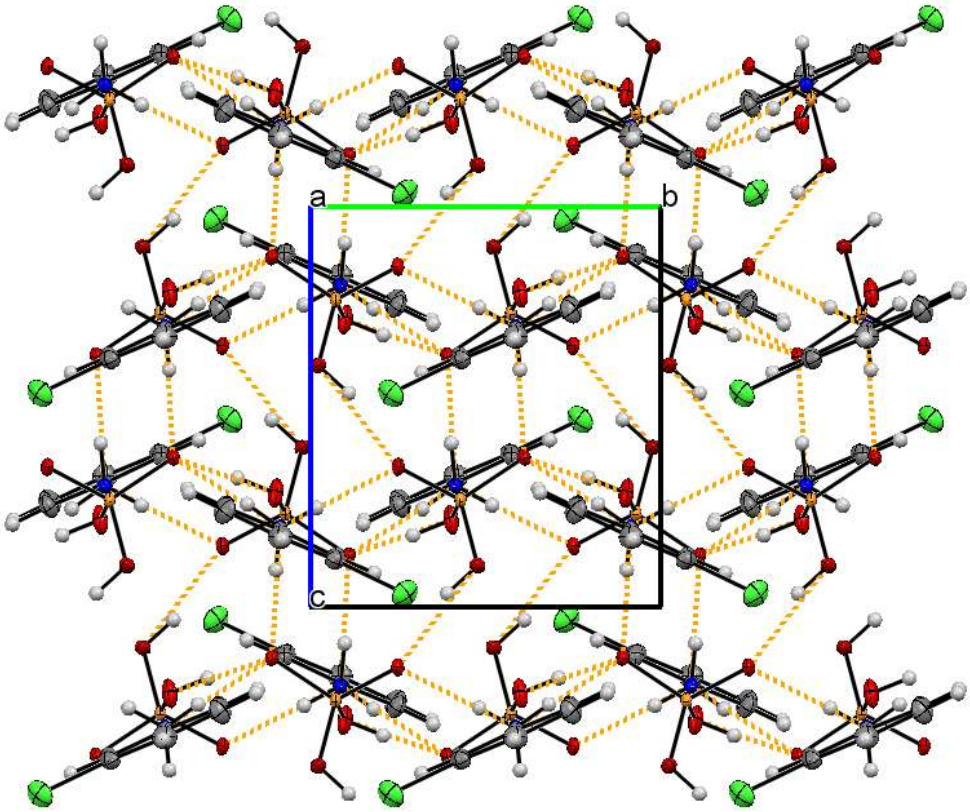


Figure 7 : Projection des liaisons hydrogène du composé ***m-ClAP*** dans le plan (*bc*)

Ces interactions sont générées à partir des trois atomes d'hydrogène du groupement ammonium et des atomes d'oxygène terminaux. Les atomes d'hydrogène H2A et H3A sont liés avec l'atome O4 de deux anions différents [N1—H2A···O4: 2.8435 (1) Å et N1—H3A···O4: 2.7019 (2) Å], et l'atome d'hydrogène H1A est connecté avec l'atome d'oxygène O3 [N1—H1A···O3: 2.7391 (1) Å] (**Figure 8**).

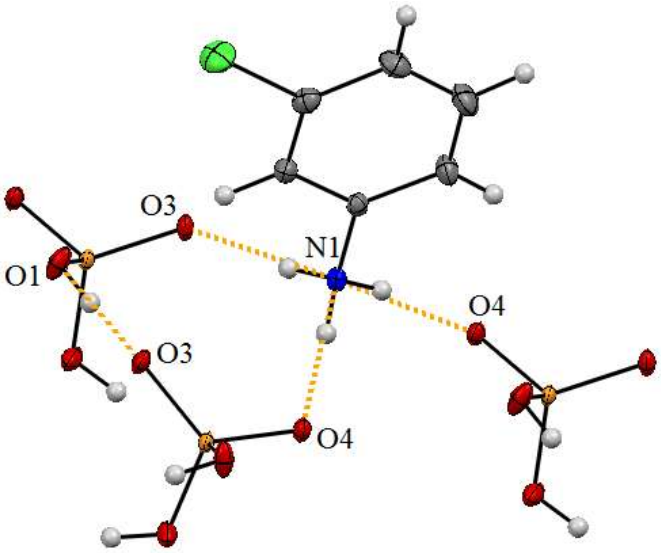


Figure 8 : Liaisons hydrogène formées autour des cations m-chloroanilinium.

La combinaison d'une couche cationique et anionique voisine forme des cycles de type $R_3^3(12)$ qui s'alternent suivant l'axe *b* et des cycles de type $R_2^3(10)$ parallèle au plan (*bc*). Ces cycles sont formés par les trois liaisons hydrogène de type N—H···O et une liaison intermédiaire de type anion-anion [O1—H1···O3: 2.5656 (1) Å] (**Figure 9**).

Chaque anion $H_2PO_4^-$ est lié avec quatre anions voisins par l'intermédiaire d'interactions de type O—H···O. Ces interactions sont observées entre les oxygène terminaux et non terminaux [O1—H1···O3: 2.5656 (14) Å) et O2—H2···O4: 2.6404 (14) Å)]. Ce résultat indique que l'anion joue, d'une part le rôle d'accepteur via les atomes d'oxygène O3 et O4, et d'autre part le rôle de donneur de deux liaisons via les atomes d'oxygène O1 et O2. Ces interactions décrivent des cycles infinis avec seize (16) atomes ($R_4^4(16)$) se développant suivant l'axe *c*. Le même type de cycle a été observé dans la structure du 3,5-dimethoxyanilinium dihydrogène phosphate **[16]**. De même, la liaison hydrogène O1—H1···O3 dans la même couche forme une chaine infinie d'anions $(H_2PO_4^-)_n$. Tandis que la liaison O2—H2···O4 assure l'interaction entre de deux couches anioniques dans le plan (*ac*) (**Figure 10**).

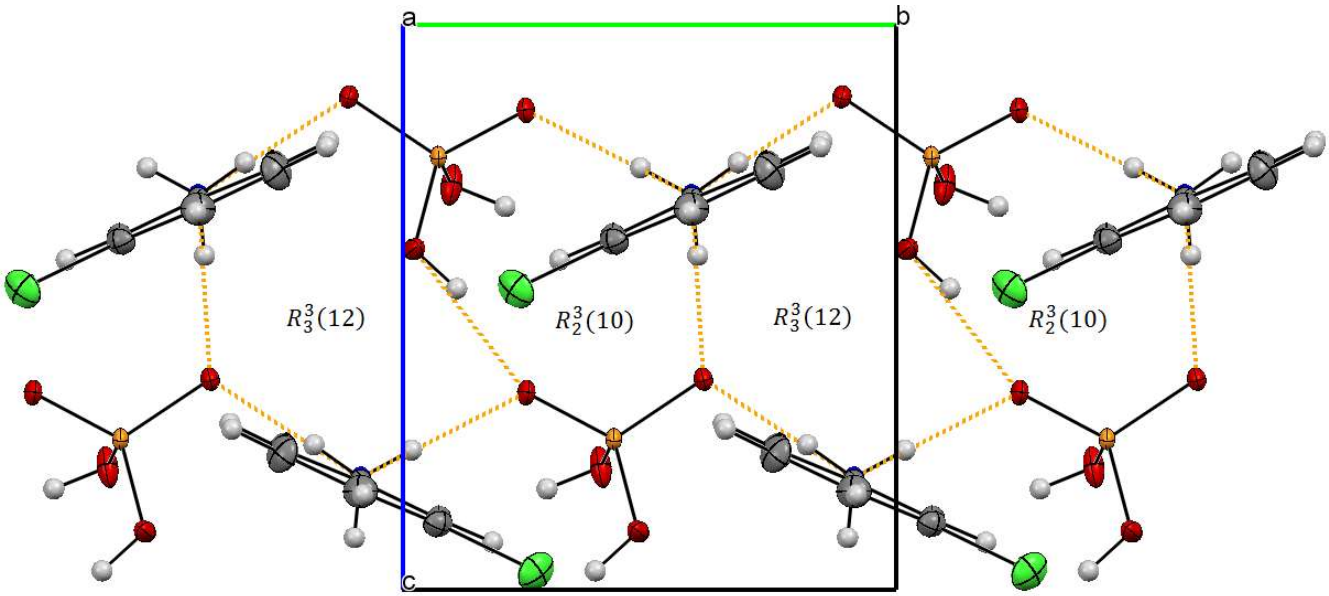


Figure 9 : Cycles $R_3^3(12)$ et $R_2^3(10)$ produisant des couches cationiques et anioniques voisines dans le plan (100).

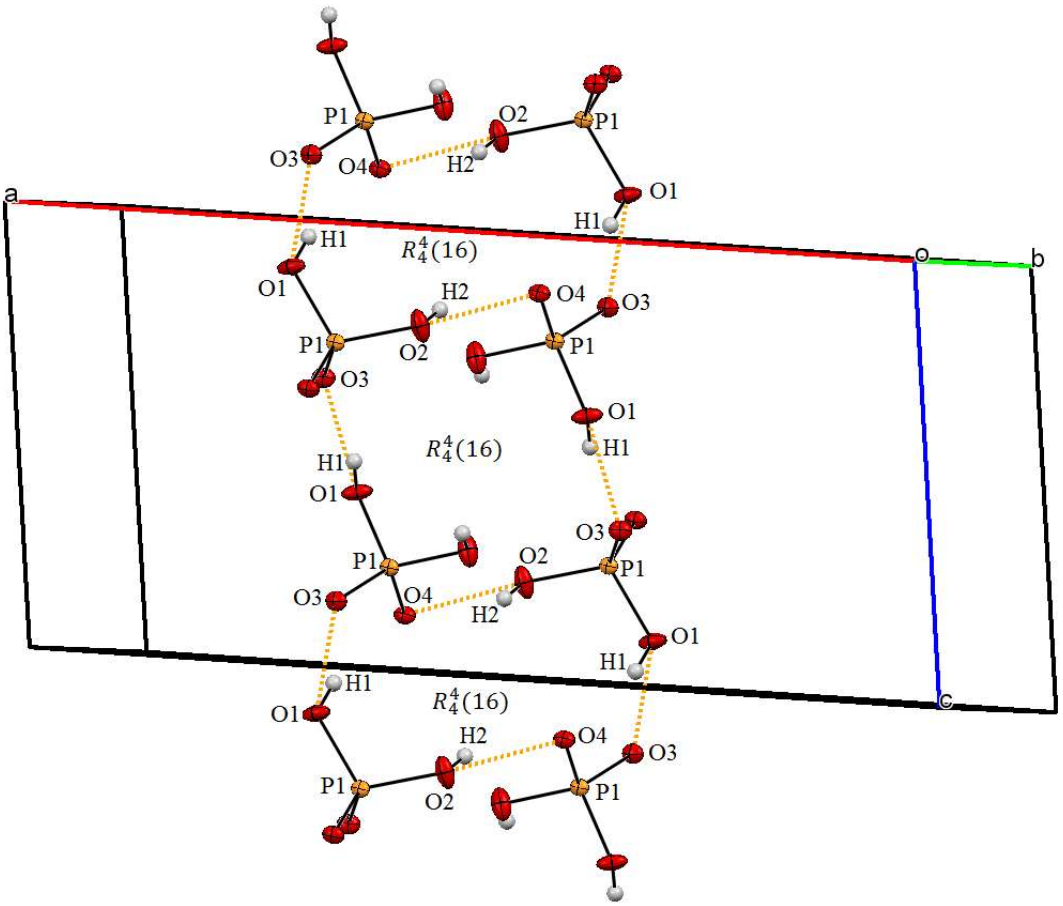


Figure 10 : formation des chaines infinies anioniques par la combinaison des cycles $R_4^4(16)$.

IV. Analyse de la surface Hirshfeld

IV.1. Représentation *dnorm* de la *SH* autour de l'unité asymétrique

Nous avons effectué une analyse quantitative et qualitative de la *SH* entourant une ou plusieurs molécules ainsi que les différentes interactions. Cette analyse fournit une carte tridimensionnelle des interactions entre les cations organiques et les anions inorganiques.

L'analyse de la *SH* du composé ***m-ClAP*** nous a permis de déterminer les contacts entre les entités de l'unité asymétrique situés sous la surface et les molécules avoisinantes ainsi qu'entre les différentes entités cationiques et anioniques avec leurs environnements moléculaires. Les molécules représentant l'environnement moléculaire entourant la surface construite autour de l'unité asymétrique sont présentées dans la **figure 11**.

La représentation de la *SH* en mode *dnorm* nous a permis d'observer des taches rouges réparties d'une manière spécifique. La localisation de ces régions permet l'identification des

interactions qui assurent la cohésion de la structure cristalline. Les différentes intensités de couleurs rouge-blanche-bleue indiquent l'importance de ces contacts.

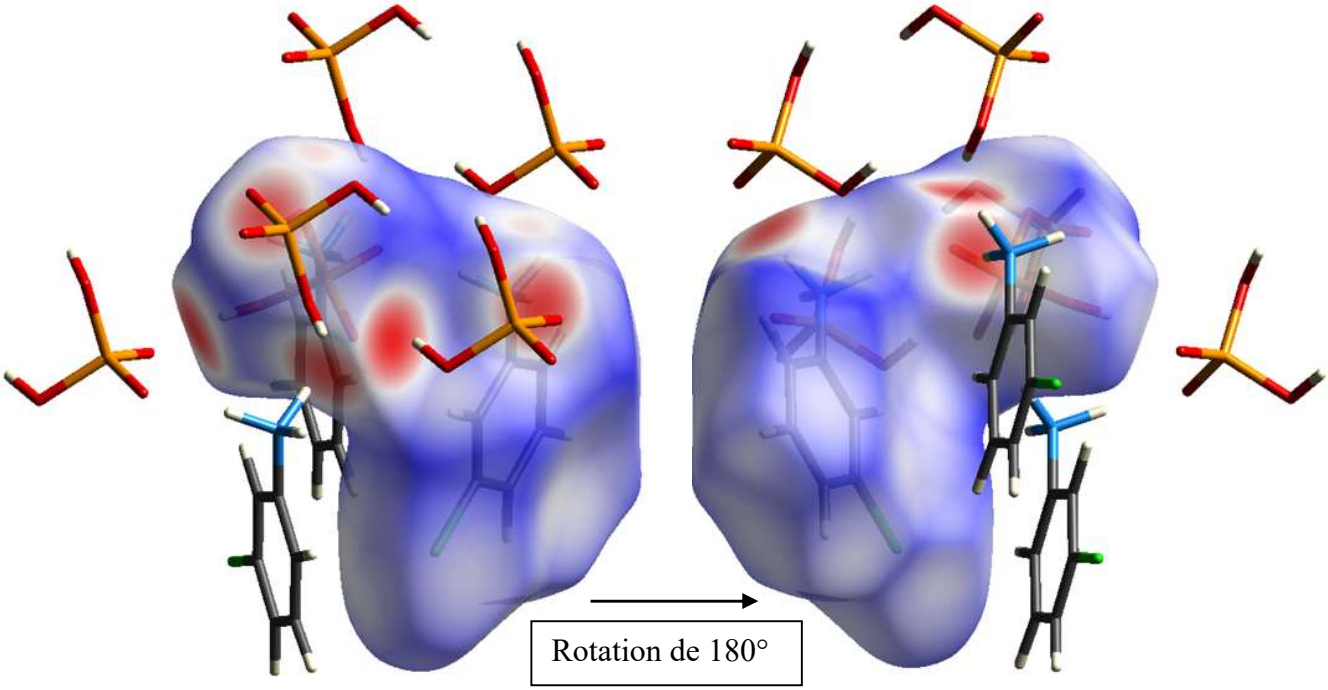


Figure 11: Environnement moléculaire entourant la *SH* établie autour du composé ***m-ClAP***.

Les donneurs et les accepteurs d'hydrogènes désignés avec des taches rouges sur la surface sont représentés sur la **figure 11.** Ils sont attribués à des interactions intermoléculaires de type N—H···O/O···H—N et O—H···O/O···H—O entre les entités situées à l'intérieur et à l'extérieur de la surface.

La **figure 12a** représente le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld autour du composé ***m-ClAP***. Les graphiques de la figure **12** (**b**, **c** et **d**) montrent la contribution des interactions résultant des atomes d'hydrogène et d'oxygène (H···O/O···H), d'hydrogène (H···H) et de chlore (Cl···H) situés des deux côtés de la surface Hirshfeld. Les contributions respectives de ces interactions sont : 41.3%, 21.4% et 15.2%. On peut noter que les contacts les plus dominants sont les interactions de type H···O/O···H. Cette contribution significative est mise en évidence par la densité importante des contacts dans cette région indiquée par la couleur verte au niveau des deux griffes (**figure 12a**).

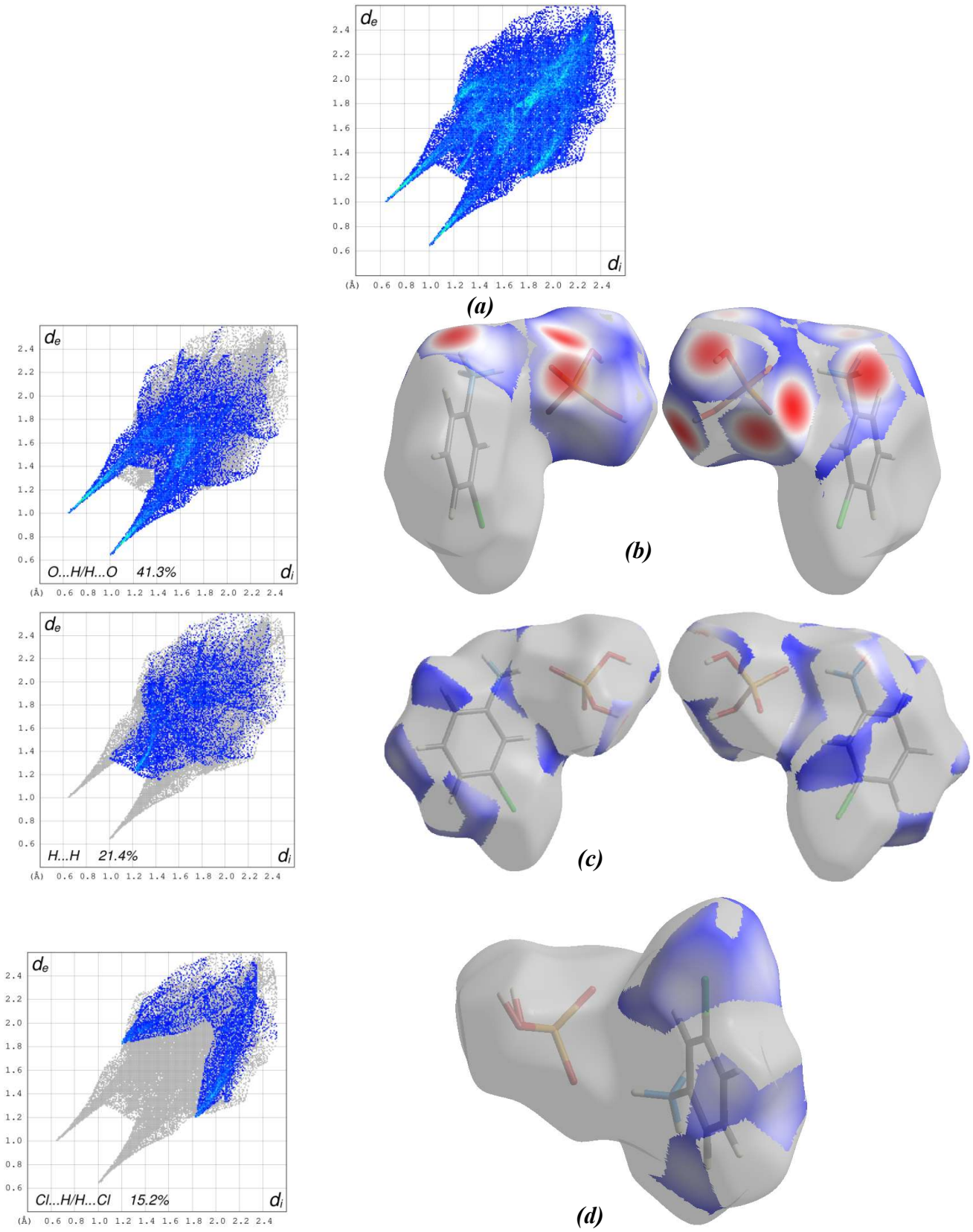


Figure 12: Empreintes digitales dévoilant la totalité des contacts ***(a)*** et (***b***, ***c*** et ***d***) représente les contributions des contacts dominants ayant contribués à la zone totale de la *SH* dans le composé ***m-ClAP***.

Le reste des contributions (inférieur à 10%) correspond au contact ayant lieu entre les atomes de carbone, hydrogène et chlore délimitant la *SH* (C···H/C···H, Cl···C/C···Cl et C···C) avec des contributions de 9.9%, 8.3% et 2.4% respectivement. D'autres interactions représentent les contacts aux contributions faibles dans la structure. Elles représentent moins de 1% et correspondent aux contacts (Cl···Cl, O···O O···C/C···O) avec des contributions de 0.6%, 0.5% et 0.1% respectivement.

La **figure 12b** montre les interactions H···O/O···H sous forme de griffe avec deux extrémités pointant vers les paires (d_e = 0.65 Å, d_i = 1.0 Å) et (d_e = 1.0 Å, d_i = 0.65 Å). Ces contacts sont attribuées aux deux liaisons hydrogènes de type anion-anion O—H···O [O1—H1···O3] observées entre l'anion situé à l'extérieur de la surface et les anions logés à l'intérieur pour la 1ère paire, et entre l'anion se trouvant à l'intérieur de la surface et l'anion se situant à son extérieur pour la seconde paire. Notons que les valeurs de deux extrémités sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène (2.72 Å), indiquant de fortes interactions intermoleculaires.

IV.2. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités

IV.2.1. Autour de l'anion dihydrogène phosphate

La **figure13** illustre l'environnement moléculaire autour de l'anion dihydrogène phosphate ($H_2PO_4^-$) avec la représentation *de* de la *SH*. Ce mode de représentation permet de localiser les principaux contacts intermoléculaires à l'extérieur de la surface. L'emplacement des zones jaunes-oranges sur la surface matérialise les accepteurs et/ou donneurs des liaisons hydrogènes. Les deux types d'interactions impliquant l'anion dihydrogène phosphate sont O—H···O (anion-anion) et N—H···O (cation-anion). Nous observons sept (07) interactions entre les différentes entités, dont trois sont de type N—H···O (anion-cation) et quatre de type O—H···O (anion-anion), formant l'environnement moléculaire anionique. Il est important de signaler la présence des taches jaunes situées sur la *SH* de la présentation *de* et issues de la proximité des différents atomes d'hydrogène délimitant la surface qui entourent l'anion. Ces atomes d'hydrogène sont à l'origine des contacts de type H···H entre les cations et les anions.

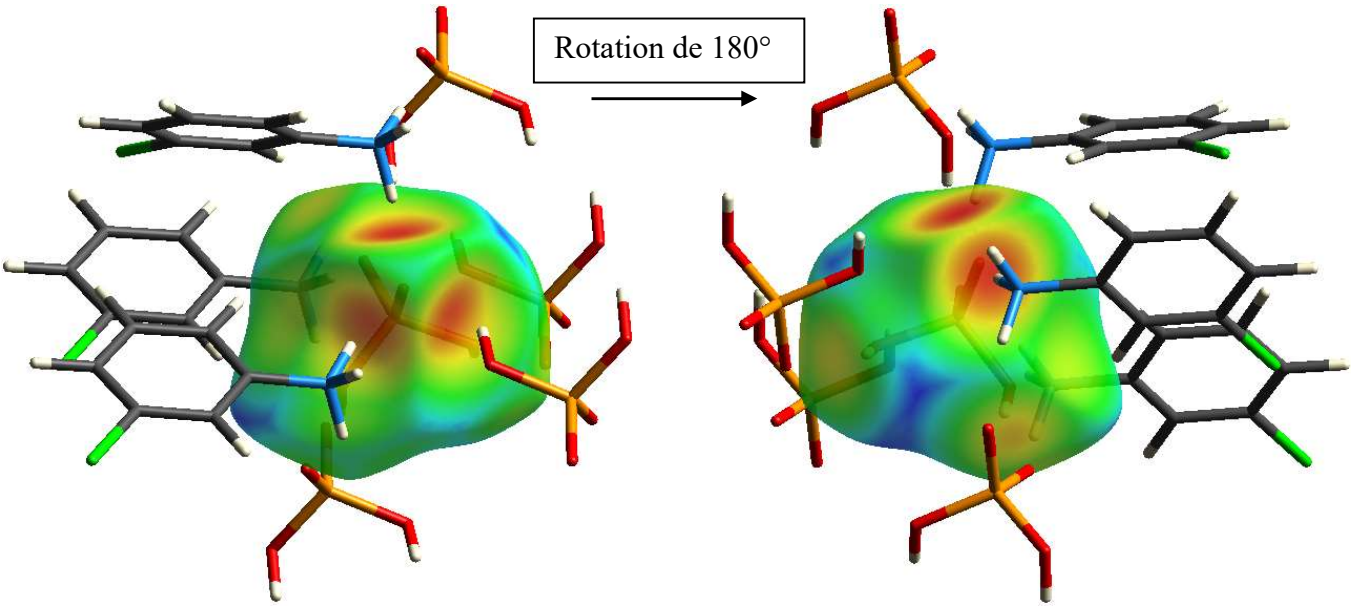


Figure 13: Mode de représentation *de* de la *SH* visualisant l'environnement anionique.

Le graphique 2D (**figure 14a)** retrace la totalité des interactions contribuant à la *SH* autour des entités anioniques du composé ***m-ClAP***. Le graphique 2D (**Figure 14b**) représente le type d'interaction le plus dominant autour de l'anion (O···H/H···O) avec une contribution de 89.2%. Les deux pics pointus sous forme de griffe dans la même figure de couleurs rouge-verte illustre l'importance de ces interactions par rapport aux autres. La liaison hydrogène O1—H1···O3 représentée par le pic pointu (rouge) montre une distance entre le donneur et l'accepteur plus courte par rapport celle de la liaison hydrogène O2—H2···O4 représentée par le pic vert. L'amas des points centrés au niveau de la diagonale du diagramme 2D représente 8.9% de la contribution totale des contacts H···H à la *SH* dessinée autour de l'anion (**Figure 14c)**, tandis que les contacts de type O···O reproduisent la contribution la plus faible de 1.8% (**Figure 14d**).

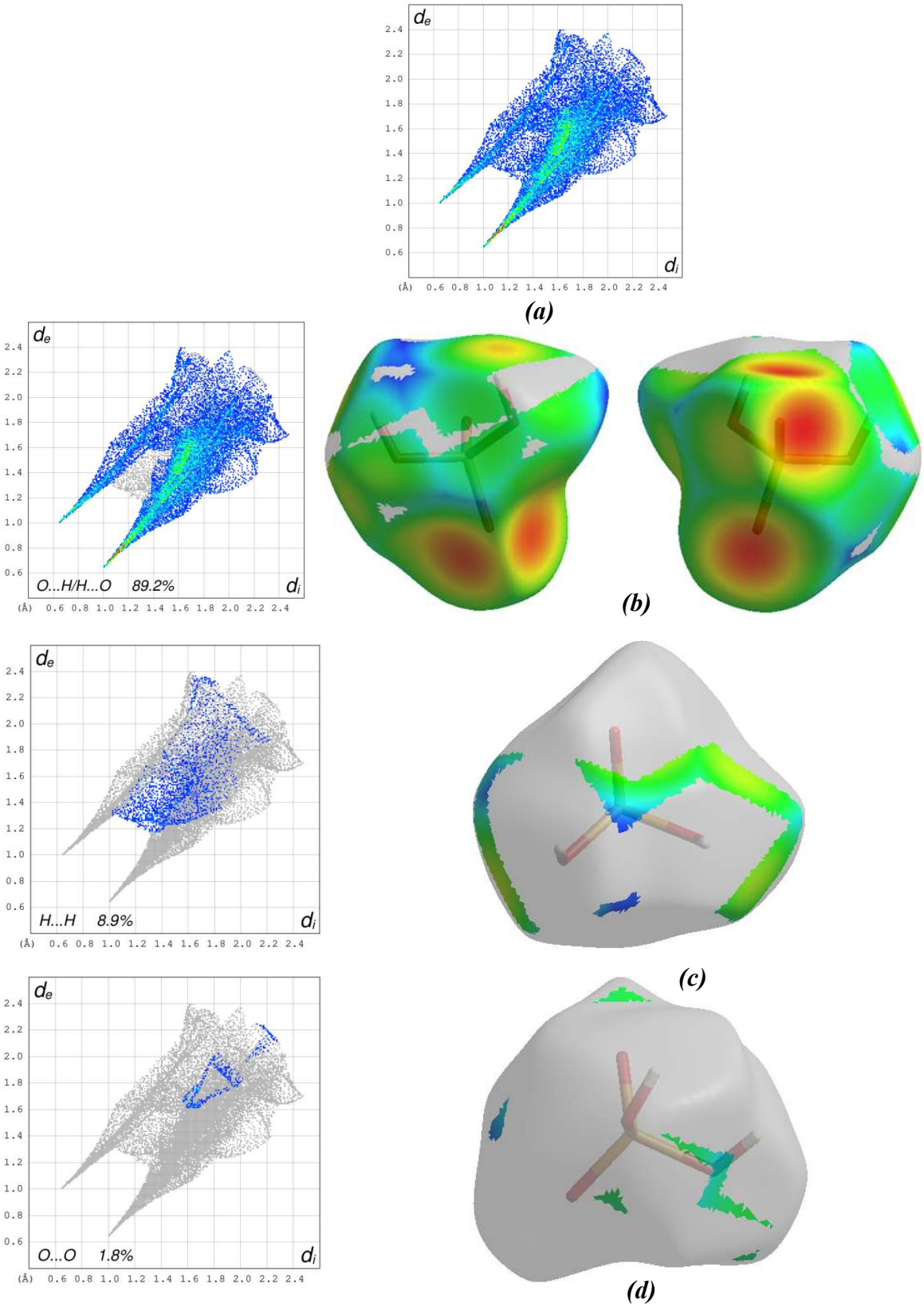


Figure 14: Les contributions des différents contacts à la *SH* autour de l'anion (**à droite**) et la *SH* établie à partir de la fonction *de* (**à gauche**).

IV.2.2. Autour du cation m-chloroanilinium

L'environnement moléculaire autour du cation m-chloroanilinium (**Figure 15**) nous a permis de constater la présence de plusieurs interactions mises en évidence par des zones jaunes et orange de différentes intensités. Cet environnement résulte des contacts établis entre le cation logé à l'intérieur de la surface avec quatre cations et trois anions se trouvant à l'extérieur. Ces dernières entités forment des interactions avec le groupement ammonium du cation qui sont relatives aux liaisons hydrogène décrites précédemment (l'analyse structurale).

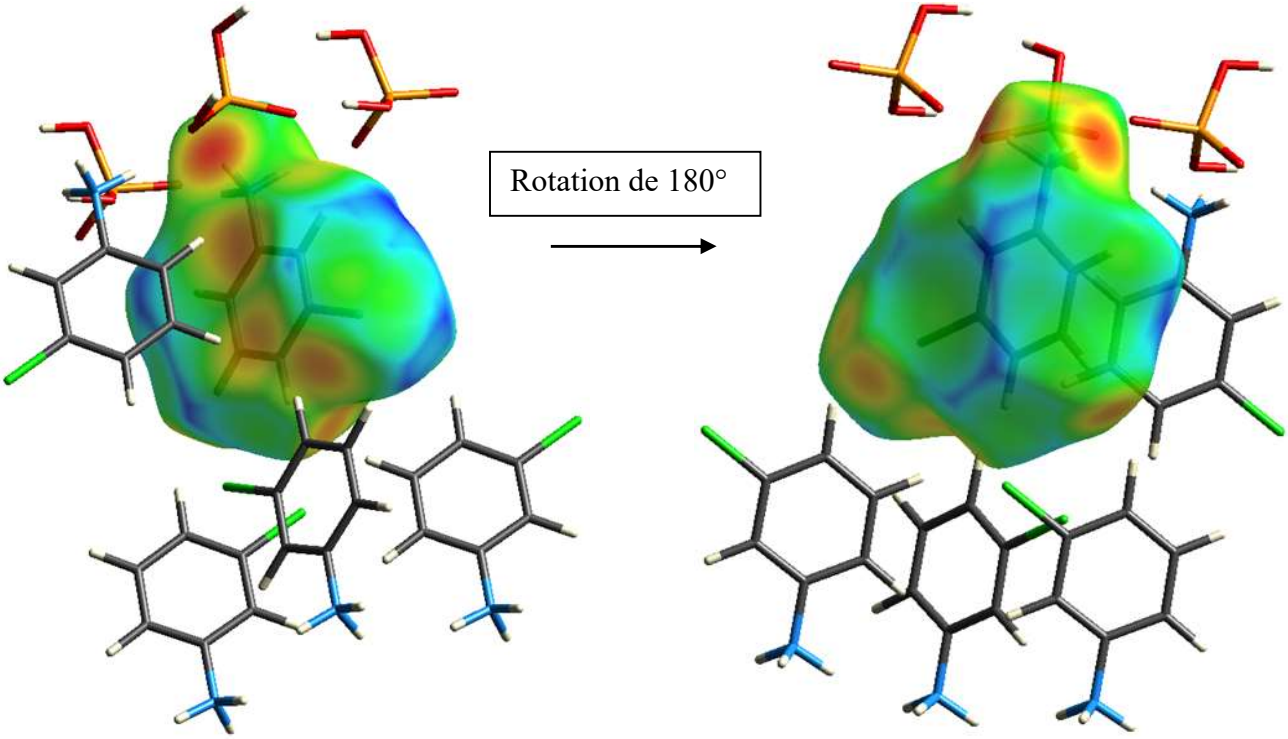


Figure 15: Représentation en mode *de* de la *SH* autour du cation.

La **figure 16** montre le pourcentage de contribution des différents types d'interactions à la surface Hirshfeld totale. Les contacts les plus dominants sont de type H···H avec une contribution de 24.7% (**Figure 16b**). Quant aux interactions reliant les atomes d'hydrogène avec les atomes d'oxygène H···O, de chlore Cl···H/H···Cl et de carbone H···C/C···H, elles participent avec 22.9%, 21.8% et 12.2% respectivement, suivis par les interactions de type Cl···C/C···Cl (11.9%). Tandis que les contacts C···C, Cl···Cl et C···O/O···C représentent des contributions faibles inférieures à 5% (3.4%, 0.9% et 0.1% respectivement).

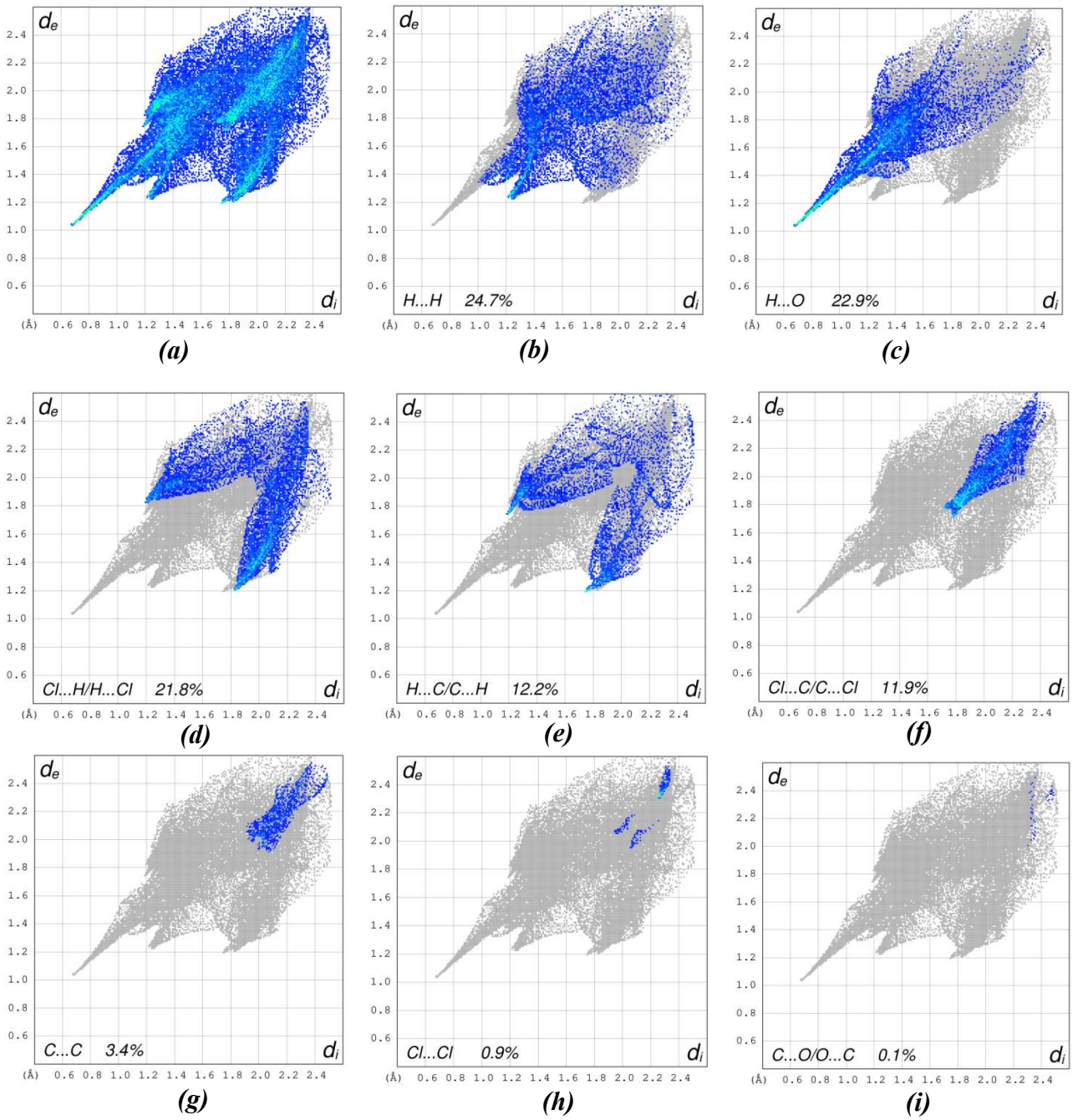


Figure 15: Contributions montrant la totalité des interactions intermoléculaires à la *SH* autour de cation m-chloroanilinium.

La couleur verte représente la pointe fine dont l'extrémité est positionnée sur la paire (de = 1.05 Å, di = 0.65 Å) révèle la densité de distribution des interactions les plus courtes. Cette paire est attribuée à l'interaction de type cation-anion (N1—H1N···O4) entre le cation de l'intérieur de la *SH* et l'anion de l'extérieur (**Figure 15c**). Ce résultat est comparable avec les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion structurale où cette interaction a été considérée comme la liaison hydrogène la plus forte dans le composé ***m-ClAP***.

V. Etude cristallographique du composé *m-ClAS*

V.1. L'unité asymétrique

La **Figure 16** montre que la structure cristalline du composé ***m-ClAS*** obtenue à partir des données de diffraction des rayons X est constituée d'un anion minéral sulfate (SO_4^{2-}) et de deux cations organiques m-chloroanilinium *2* ($C_5H_7NCl^+$). La cohésion du composé est assurée par un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène entres les anions et les cations.

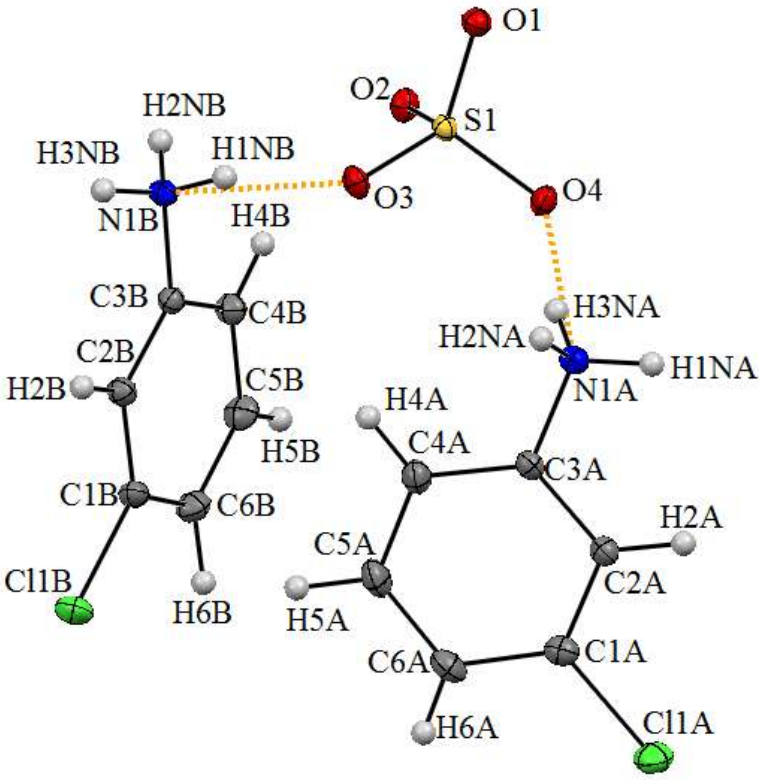


Figure 16: Unité asymétrique du composé ***m-ClAS***.

V.2. Description de la structure cristalline du composé *m-ClAS*

L'empilement de la structure de ce nouveau composé peut être décrit comme une alternance de réseaux anioniques et de réseaux cationiques (A-C-C-A) dans le plan (*bc*) (**Figure 17**). Cet arrangement est similaire à celui observé dans le composé bis(3-chloro-4-methylanilinium) sulfate **[17]**. Ces couches sont générées par l'assemblage d'une paire de cations m-chloroanilinium et d'anions sulfate reliées par des liaisons hydrogène dans le plan (*ac*). La structure cristalline du composé ***m-ClAS*** est comparable à la structure di-3,5-

dichloroanilinium sulfate **[18]**, où l'anion du sulfate est positionné entre les deux groupements ammonium dans les deux structures.

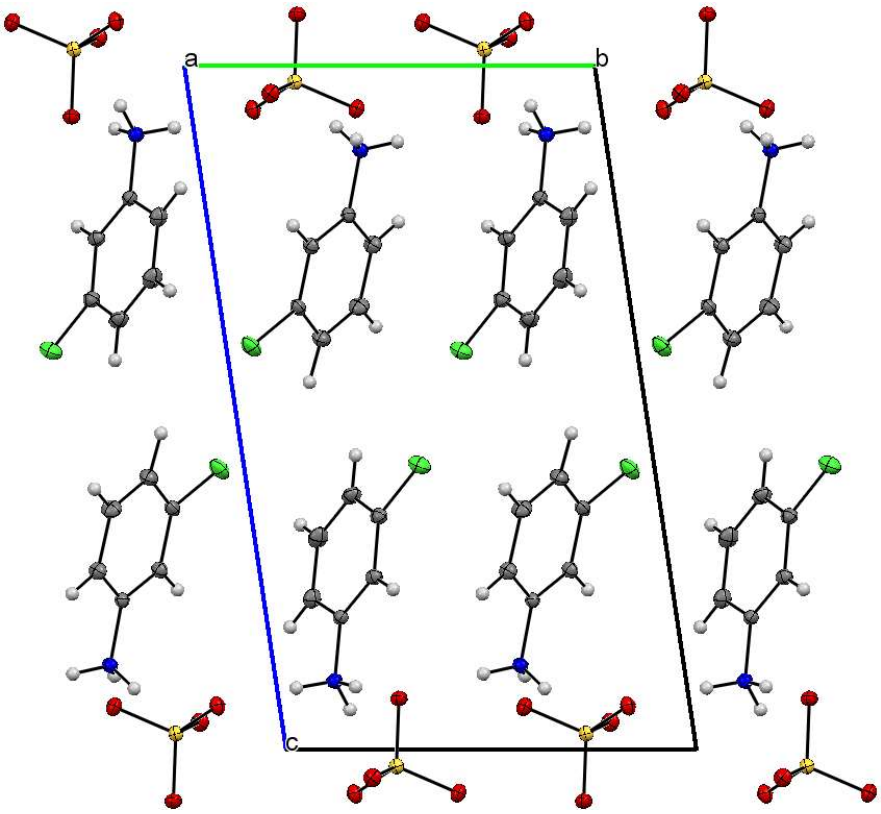


Figure 17: Empilement cristallin du composé ***m-ClAS*** suivant le plan (*bc*).

V.3. Entité cationique du composé *m-ClAS*

Les cycles des deux cations m-chloroanilinium de l'unité asymétrique forment un angle dièdre de 62.79°. Les angles et les distances de deux cycles benzéniques présents dans la structure sont similaires. Les distances C—C du premier cycle benzénique (C1A/C6A) sont comprises entre 1.3857(2) Å et 1.393(2) Å, et les angles C—C—C entre 117.98(1)° et 121.91(1)°. Ceux du deuxième cycle aromatique (C1B/C6B) sont compris pour les distances C—C entre 1.3877(2) Å et 1.3913(2) Å et les angles C—C—C entre 117.63(1)° et 122.08(1)°. Les longueurs de liaisons C—N sont C3A—NH_3^+ =1.449(3) Å et C3B—NH_3^+ =1.454(3) Å.

Les angles C2A—C3A—C4A (121.91(1)°) et C2B—C3B—C4B (122.08(1)°) correspondants aux atomes de carbone voisins du groupement ammonium ont des valeurs supérieures aux autres angles du cycle et traduisent l'affaiblissement de la conjugaison entre le cycle benzénique et le groupement ammonium dû à la protonation du site. Les entités

cationiques sont planes avec une déviation maximale de 0.033 Å, 0.007 Å, 0.002 Å, et 0.055Å par rapport au plan moyen pour les atomes Cl1A, Cl1B, N1A et N1B respectivement. Les distances et les angles des liaisons dans le composé ***m-ClAS*** sont consignés dans le **Tableau 6**.

Dans l'empilement cristallin les deux cations m-chloroanilinium voisins se présentent du côté contenant les atomes d'halogène (Cl) et se répètent alternativement suivant la direction [100] en formant des couches cationiques. Des doubles couches infinies sont formées parallèlement à l'axe *a* dans le plan (*ac*) et sont présentées sur la **figure18**. Ces empilements sont observés pour d'autres composés à base de dérivées d'aniline et de sulfate **[19]**.

Tableau 6 : Distances et angles dans le cation.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
C2A—C1A	1.3902 (2)	C6A—C1A—C2A	121.76 (1)
C2A—C3A	1.3877 (2)	C3A—C2A—C1A	117.98 (1)
C3A—C4A	1.3874 (2)	C4A—C3A—C2A	121.91 (1)
C4A—C5A	1.3898 (2)	C3A—C4A—C5A	118.65 (1)
C6A—C5A	1.393 (2)	C4A—C5A—C6A	120.92 (1)
C1A—C6A	1.3857 (2)	C1A—C6A—C5A	118.76 (1)
C2B—C1B	1.3893 (2)	C6B—C1B—C2B	121.98 (1)
C2B—C3B	1.3889 (2)	C3B—C2B—C1B	117.63 (1)
C3B—C4B	1.3896 (2)	C2B—C3B—C4B	122.08 (1)
C4B—C5B	1.3905 (2)	C3B—C4B—C5B	118.74 (1)
C5B—C6B	1.3913 (2)	C4B—C5B—C6B	120.69 (1)
C1B—C6B	1.3877 (2)	C1B—C6B—C5B	118.89 (1)
N1A—C3A	1.4552 (2)	C6A—C1A—Cl1A	119.82 (1)
N1B—C3B	1.4508 (2)	C6B—C1B—Cl1B	119.36 (1)

V.4. Entité anionique du composé *m-ClAS*

L'atome de soufre possède un environnement pseudo tétraédrique formé par quatre atomes d'oxygène. Les détails géométriques des anions (SO_4^{2-}) montrent que toute les liaisons et les angles interatomiques S—O et O—S—O sont relativement identiques avec des valeurs moyennes de <1.4809(9) Å> et <109.47(5)°> (**Tableau 7).**

Les anions sulfate forment des couches le long de l'axe *b* à *z=0* et la deuxième couche à *z=1*, en établissant par conséquent des couches mixtes parallèles au plan (*ac*). L'alternance de distances différentes de valeurs 4.750 Å et5.510 Å suivant l'axe *a* sont observées entre les anions constitutifs des chaines anioniques (**Figure18**).

Tableau 7: Distances (Å) et angles de liaisons (°) de l'anion sulfate (SO_4^{2-}).

S1	O1	O2	O3	O4
O1	**1.4871 (9)**	2.425 (1)	2.414 (1)	2.409 (1)
O2	109.99 (5)	**1.473 (1)**	2.425 (1)	2.410 (1)
O3	108.75 (5)	110.20 (5)	**1.4834 (9)**	2.427 (1)
O4	108.53 (5)	109.42 (5)	109.93 (5)	**1.4802 (9)**

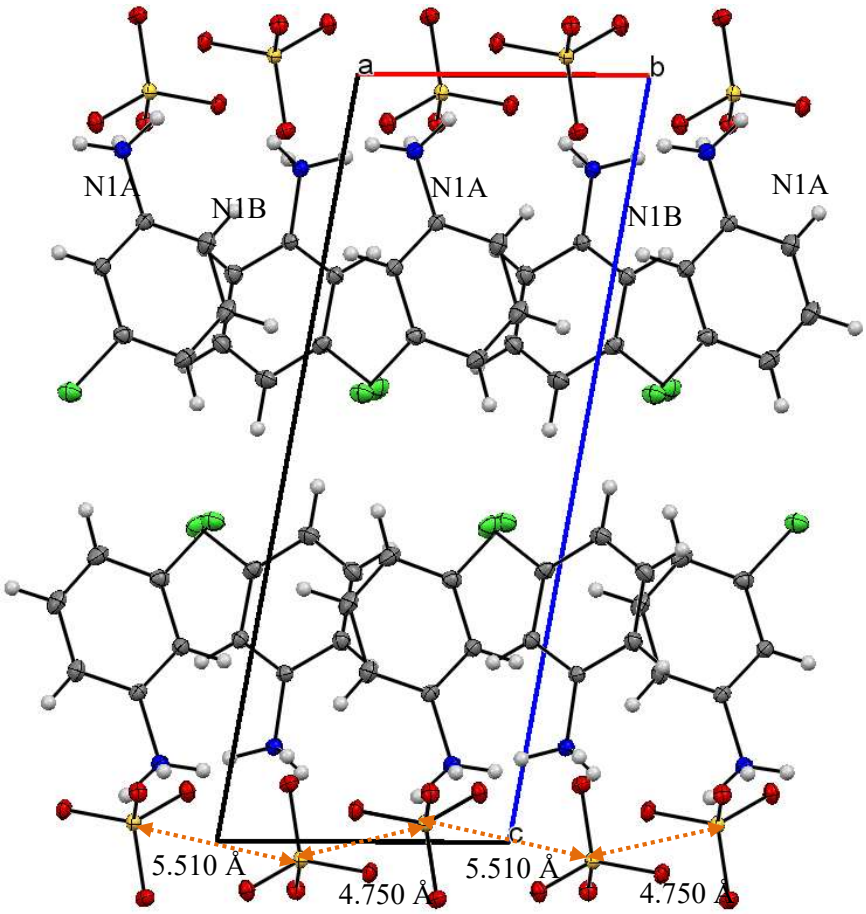


Figure 18: Empilement cristallin dans le plan (*ac*) visualisant les couches cationiques et anioniques.

V.5. Liaisons hydrogène

La structure du composé ***m-ClAS*** présente un réseau tridimensionnel avec un total de neuf (09) liaisons hydrogène entre les groupements ammonium comme donneurs et les anions sulfate comme accepteurs (**Figure 19**). Les différentes entités anioniques et cationiques forment ainsi des interactions de type N—H···O (**Tableau 8**). Nous n'avons observé aucune interaction de type anion-anion comme dans le cas de la structure ***m-ClAP*** (décrite auparavant).

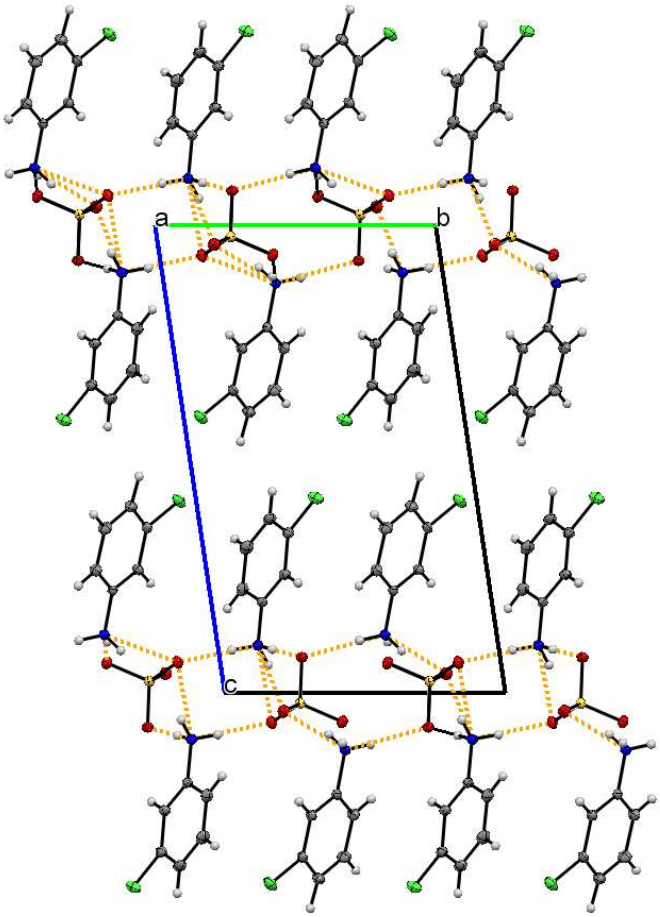


Figure 19: Le réseau des liaisons hydrogène dans le composé ***m-ClAS***

Tableau 8: Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

D—H···*A*	*D*—H (Å)	H···*A* (Å)	*D*···*A* (Å)	*D*—H···*A* (°)
N1A—H1NA···O1^{ii}	0.94 (2)	1.90 (2)	2.8388 (1)	179.0 (2)
N1A—H1NA···O4^{ii}	0.94 (2)	2.481 (2)	2.9976 (1)	114.9 (1)
N1A—H2NA···O3^{iii}	0.97 (2)	1.82 (2)	2.7715 (1)	165.6 (2)
N1A—H3NA···O4^{iv}	0.85 (2)	1.84 (2)	2.6815 (1)	170.1 (2)
N1B—H1NB···O2^{v}	0.89 (2)	2.59 (2)	3.1527 (1)	122.5 (2)
N1B—H1NB···O3^{v}	0.89 (2)	1.89 (2)	2.7591 (1)	166.0 (2)
N1B—H3NB···O2	0.91 (2)	1.89 (2)	2.7874 (1)	171 (2)
N1B—H3NB···O4	0.91 (2)	2.51 (2)	3.0640 (1)	120.1 (2)
N1B—H2NB···O1^{ii}	0.871 (2)	1.919 (2)	2.7670 (1)	164.2 (2)

Codes de symétrie: (i) -*x*, -*y*+2, -*z*+1; (ii) -*x*, -*y*+1, -*z*+2; (iii) -*x*+1, -*y*+1, -*z*+2; (iv) *x*, *y*-1, *z*; (v) *x*-1, *y*.

Tous les atomes d'oxygènes de l'entité anionique jouent le rôle d'accepteurs de liaisons hydrogène avec les deux cations. L'atome d'oxygène O4 présente le caractère triplement-accepteur, il participe à la formation de trois liaisons hydrogène faibles et/ou fortes avec les deux groupements ammonium (N1A et N1B) [N1A—H3NA···O4: 2.6815(2) Å, N1B—

H3NB···O4: 3.0640(2) Å et N1A—H1NA···O4: 2.9976(1) Å]. Les atomes d'oxygène O1 et O3 sont engagés dans deux liaisons hydrogène fortes, avec les deux groupements ammonium [N1A—H1NA···O1: 2.8388(1) Å, N1B—H2NB···O1: 2.7670(1) Å, N1A—H2NA···O3: 2.7715(1) Å et N1B—H1NB···O3: 2.7591(1) Å]. L'atome d'oxygène O2 est impliqué dans deux liaisons hydrogène avec le groupement ammonium (N1B), avec une interaction faible [N1B—H1NB···O2: 3.1527(1) Å] et une interaction forte [N1B—H3NB···O2: 2.7874(1) Å]. Chaque groupement ammonium du cation est entouré par trois anions formant des liaisons hydrogène avec les groupements ammonium (N1A et N1B) qui assurent la cohésion entre les différentes couches du composé (**Figure 20**). Par ailleurs l'anion sulfate a pour environnement six cations.

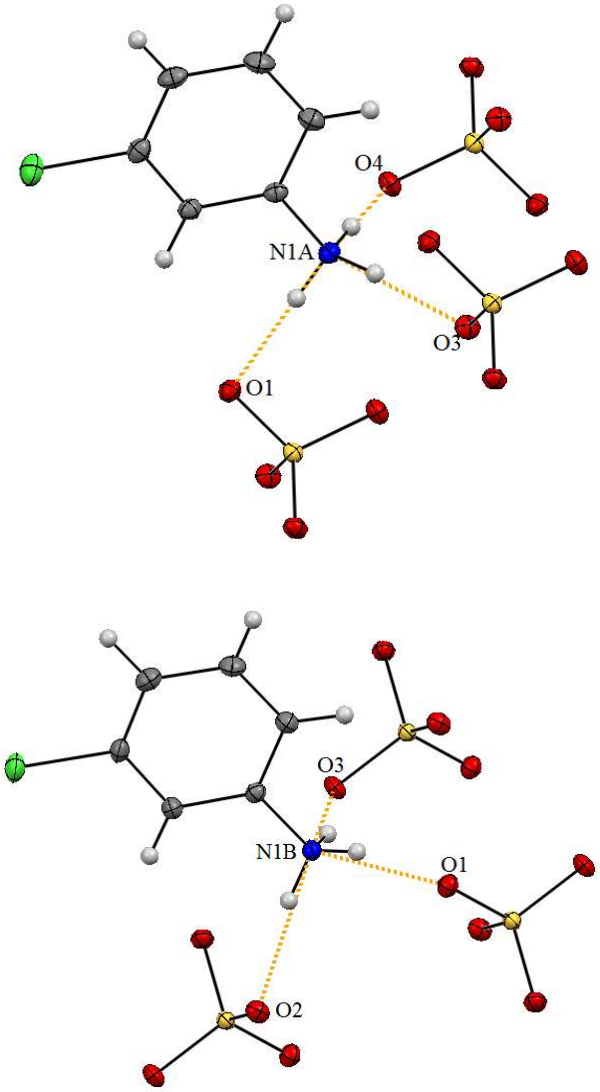


Figure 20 : Environnement anionique autour des cations.

Les entités de l'unité asymétrique sont liées par l'intermédiaire de quatre liaisons hydrogène de telle sorte que chaque paire de cations et chaque paire d'anions créent des cycles de douze motifs $R_2^4(12)$. Le groupement ammonium (N1A) est impliqué dans les interactions N1A—H2NA···O3: 2.7715(1) Å et N1A—H3NA···O4: 2.6815(2) Å, alors que le groupement ammonium (N1B) participe aux interactions : N1B—H2NB···O1: 2.7670 (14) Å et N1B—H3NB···O2: 2.7874 (14) Å. De plus, ces cycles alternés sont liés entre eux via les interactions entre les atomes O1 et O4 et bâtissent des chaines infinies dans le plan (*bc*) **[19]** (**Figure 21**).

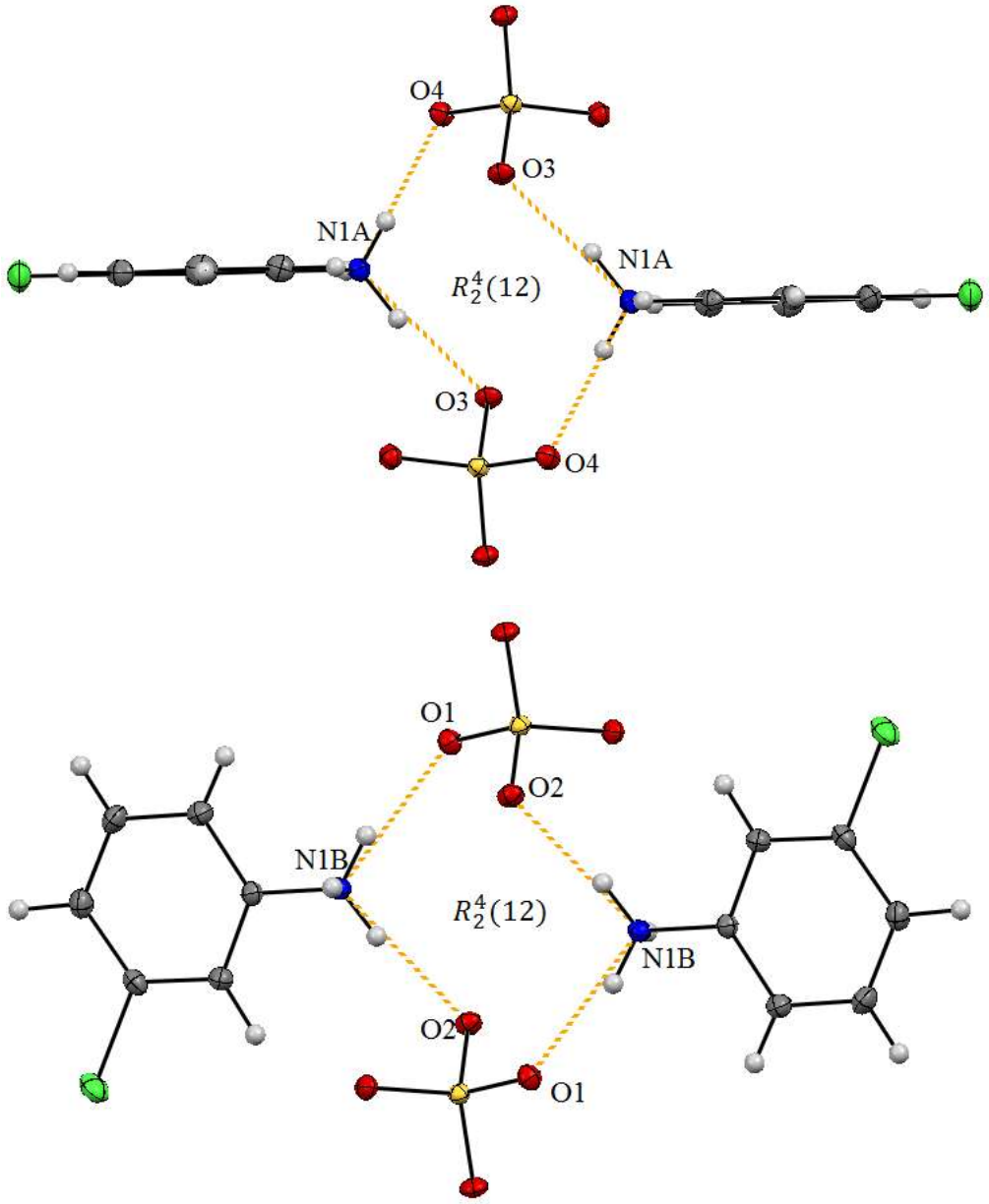


Figure 21: Formation des cycles par les deux groupements ammonium.

VI. Analyse de la surface Hirshfeld

VI.1. Représentation *dnorm* de la *SH* autour de l'unité asymétrique

À l'aide du programme *CrystalExplorer* nous avons analysé l'environnement moléculaire entourant la *SH* renfermant les molécules du composé ***m-ClAS***. La **Figure 22** représente la *SH* avec des différentes orientations. A partir de ces cartes 3D, nous avons pu identifier plusieurs contacts avec la localisation des différentes zones de couleurs bleues-blanches-rouges. Nous rappelons que les zones rouges apparaissent sur la représentation *dnorm* de la surface indiquant les positions des interactions entre donneurs et accepteurs des liaisons hydrogènes localisées à l'extérieur ou à l'intérieur de la surface.

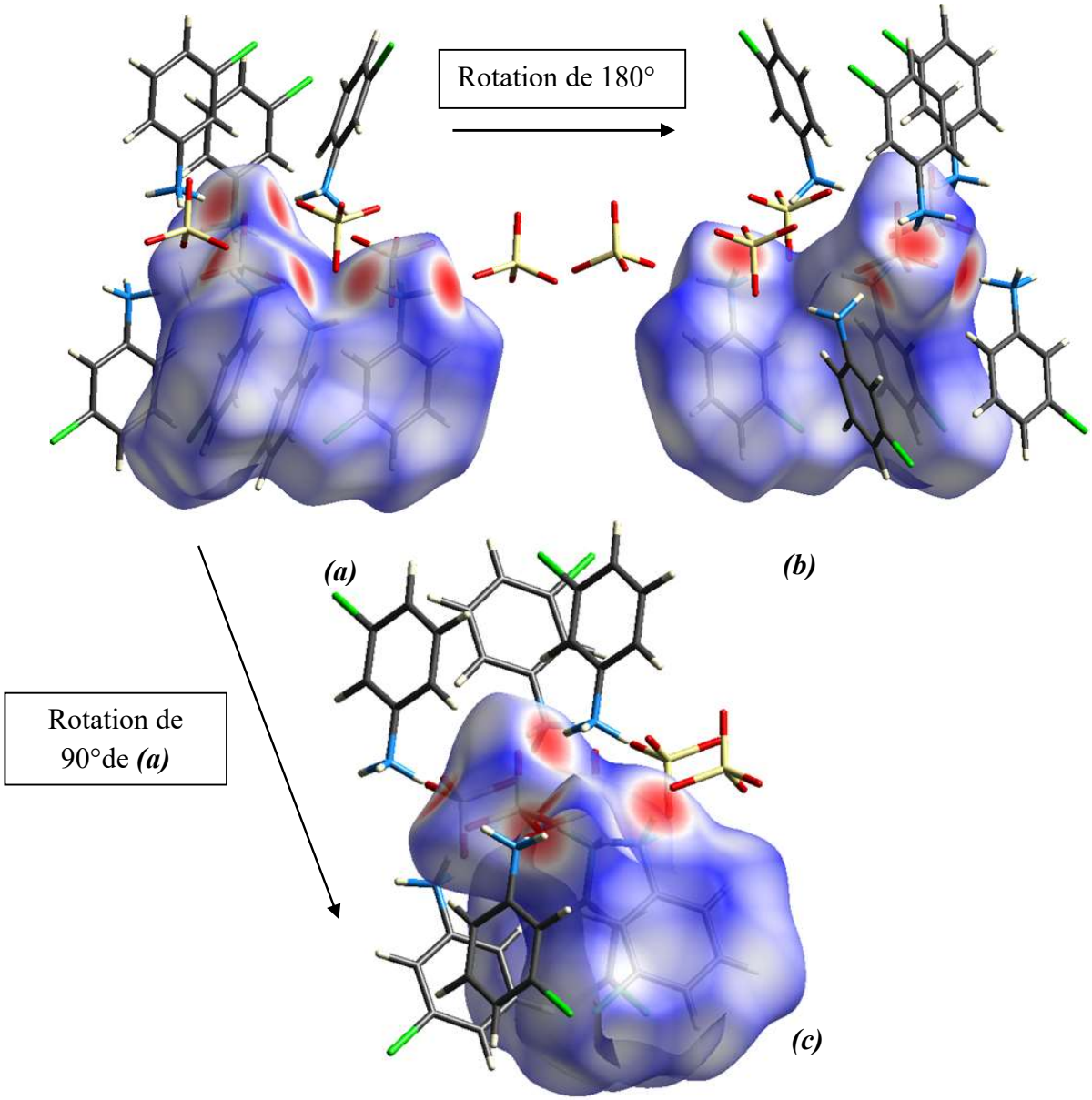


Figure 22: Environnement moléculaire entourant la *SH* du composé ***m-ClAS***. ***(b)*** rotation de 180° de ***(a)*** et ***(c)*** rotation de 90° de ***(a)***.

Les donneurs et les accepteurs d'hydrogènes désignés avec des taches rouges sur la surface dessinée en mode de représentation d_{norm} sont représentés sur la **figure 23**. Ces dernières sont attribuées aux contacts de type N—H···O entre les cations et les anions.

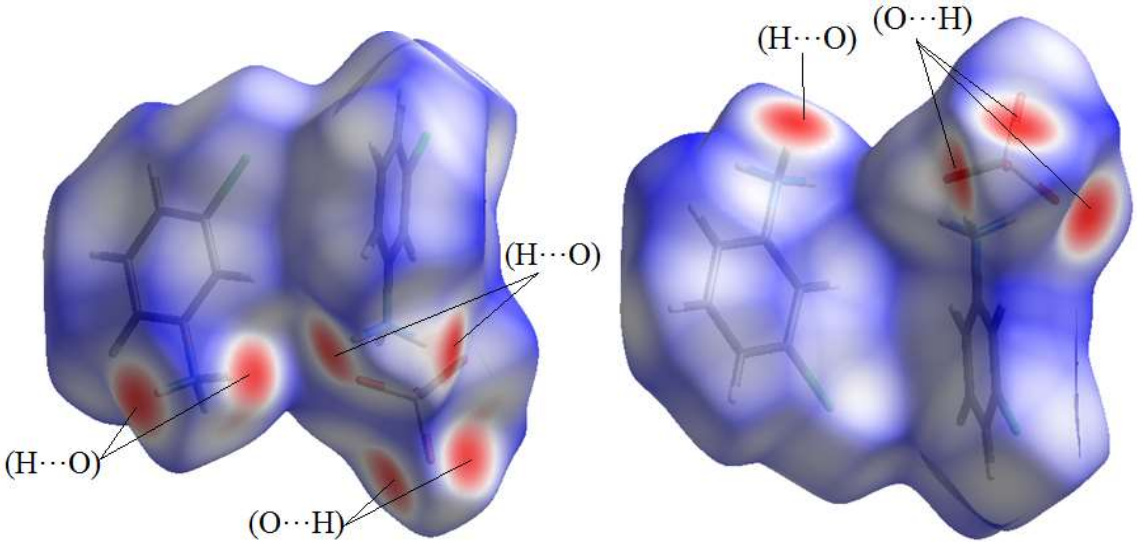


Figure 23: Attribution des interactions interatomique de la présentation d_{norm} de la *SH* englobant le composé ***m-ClAS***.

L'examen des graphiques 2D des empreintes digitales permet de relier des valeurs numériques à la contribution des interactions intermoléculaires qui apparaissent sur la surface Hirshfeld. La **figure 24a** illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld du composé ***m-ClAS***.

Les graphiques de la **figure 24 (b-j)** représentent les contributions relatives des différentes interactions à la *SH*. On peut noter que la majorité des contacts entre les molécules sont de type hydrogène-oxygène (O···H/H···O) avec une contribution de 38.4% (**Figure 24b**). Quant aux interactions de type hydrogène-chlore (Cl···H/H···Cl), elles participent avec 19.7% suivis des interactions C···H/H···C (17.3%) et H···H (16.8%) à l'ensemble des contacts observé dans le composé ***m-ClAS***. Les autres graphiques de la **figure 24** (**f-j**) représentent les interactions avec des contributions plus faibles. Ces contributions sont attribuées aux contacts : Cl···C/C···Cl (4.4%), Cl···Cl (1.6%), O···O (0.8%), O···C/C···O (0.5%) et C···C (0.4%).

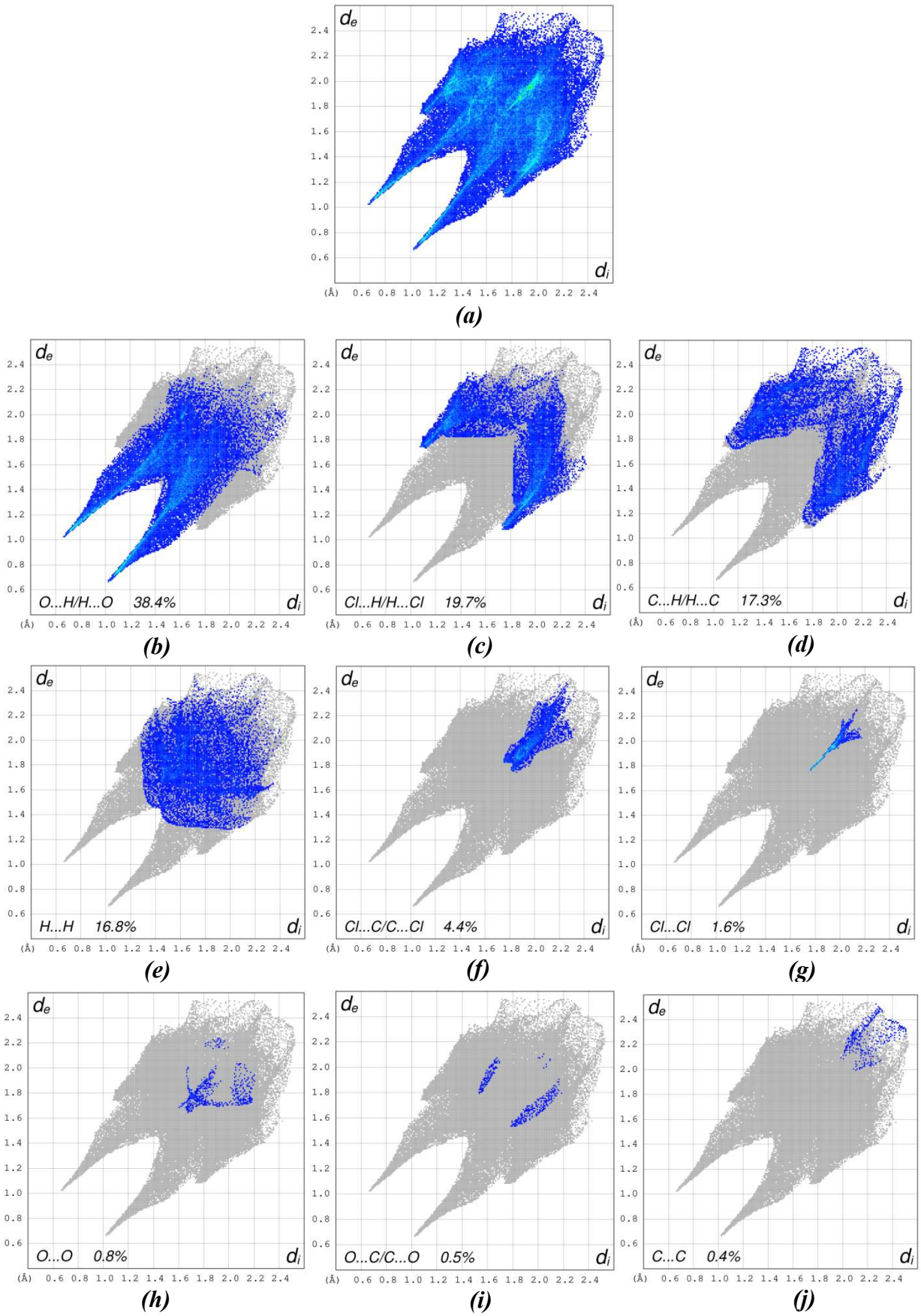


Figure 24: Empreintes digitales indiquant les contributions de différents contacts localisés à partir de la *SH* dans le composé ***m-ClAS***.

VI.2. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités

VI.2.1. Autour de l'anion sulfate

La représentation en mode *de* de la *SH* montre six (06) taches oranges sur la surface englobant l'anion sulfate. Les intensités et les tailles de ces taches varient selon la force et le type de la liaison hydrogène N—H···O (**Figure 25**).

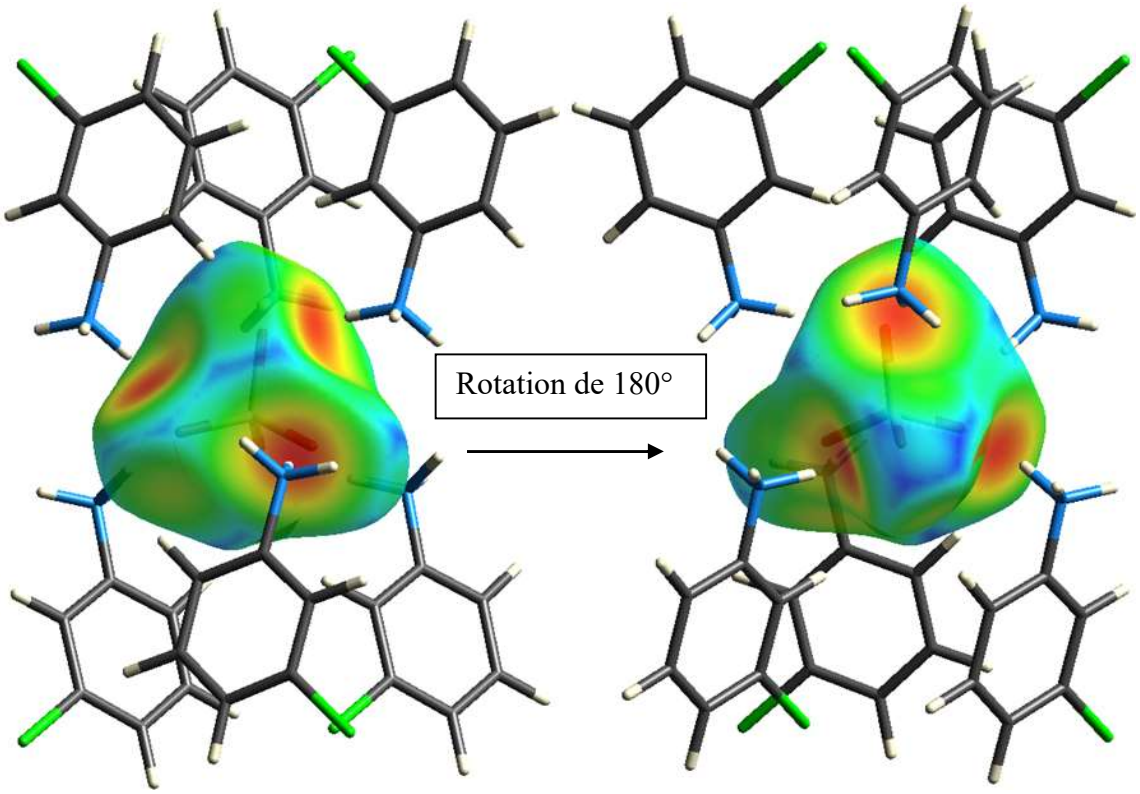


Figure 25: La *SH* (d_e)visualisant l'environnement de l'anion sulfate.

La **figure 26a** représente l'empreinte 2D issue de tous les contacts qui contribuent à la *SH* autour de l'entité anionique dans le composé ***m-ClAS***. Les interactions les plus dominantes sont celles des contacts entre les oxygènes et les hydrogènes O···H/H···O avec une contribution de 96.5% (**Figure 26b**). Dans le graphique 2D sont représentées les contacts O···H/H···O. On peut observer que la plus courte interaction est repérée au niveau de la paire (d_e = 0.65 Å, d_i = 1.01 Å) attribuée à l'interaction de type cation-anion (N1B—H3NB···O2). La construction de la *SH* englobant les anions sulfate du composé ***m-ClAS*** à partir de la fonction *de* a révélé l'existence de trois interactions de type O···O et une interaction de type O···C avec des contributions de 2.9% et 0.6% respectivement.

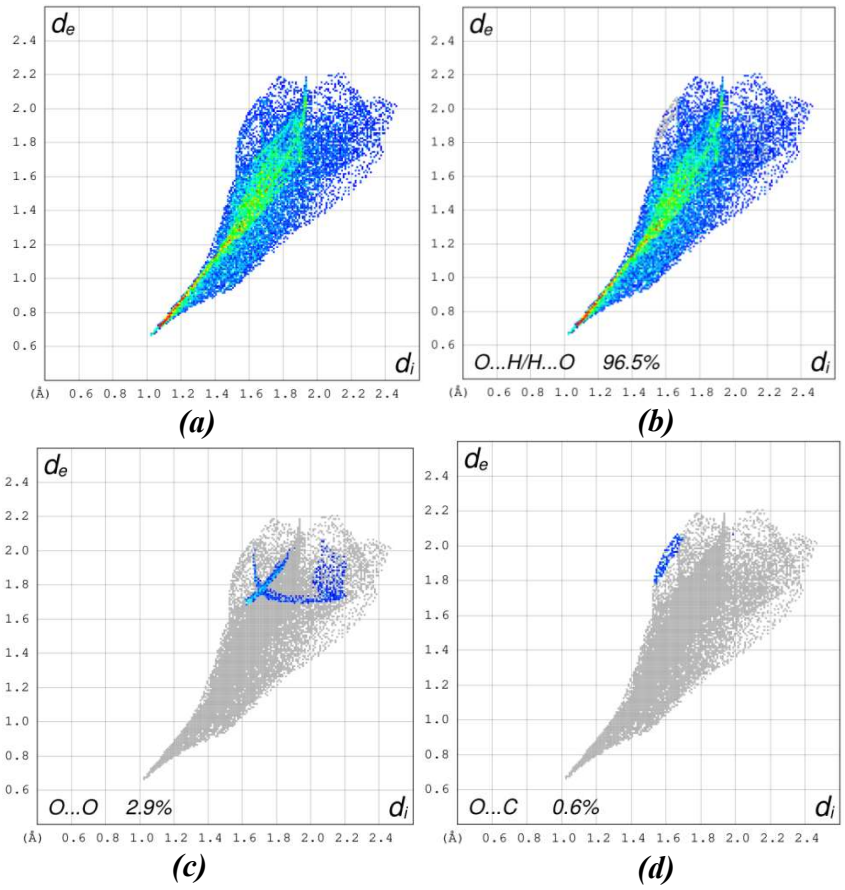


Figure 26: représentation en mode *de* de la *SH* des empreintes digitales des points (*di, de*) résultant des différents contacts intermoléculaires.

VI.2.2. Autour du cation m-chloroanilinium

La description des *SH* à partir de la fonction *de* autour les deux cations m-chloroanilinium constituant l'unité asymétrique du composé ***m-ClAS*** présentent plusieurs interactions différentes. Les interactions les plus fréquentes résultent de l'association des hydrogènes situés à l'intérieur de la *SH* et des hydrogènes situés à l'extérieur de six cations voisins. On note également la présence des contacts avec trois anions différents.

La **figure 27** montre plusieurs taches jaune-orange situées sur la surface du mode *de*, ces taches sont proches des différents atomes d'hydrogène délimitant la *SH* des cations. Les contacts de type H···H du cation ***A*** représentent une contribution importante (23.4%) plus grande que la participation des contacts H···H du cation ***B***, dont la contribution est de l'ordre de 18.9% (**Figure 28c et 28c`**).

Les régions orange apparaissent sur la *SH* révélant ainsi les contacts de type Cl···H/H···Cl et C···H/H···C des hydrogènes, des chlores et des carbones des entités

organiques situées de part et d'autre de la *SH* entourant les cations ***A*** et ***B***. Ces régions sont plus intenses pour le cation ***B*** que pour le cation ***A*** avec des contributions assez importantes de 21.4% et 20.5% pour le cation ***A*** et de 23.3% et 21.9% pour le cation ***B*** respectivement.

La **figure 27** illustre les contacts existants entre les atomes d'oxygène des anions sulfate logés à l'extérieur de la surface et les atomes d'hydrogène des groupements ammonium appartenant aux cations ***A*** et ***B*** situés à l'intérieur de la surface. Elles montrent les interactions les plus dominantes dans les deux cations (type H···O), avec des contributions similaires (24.1% et 24.3% respectivement) (**Figure 28b** et **28b`**).

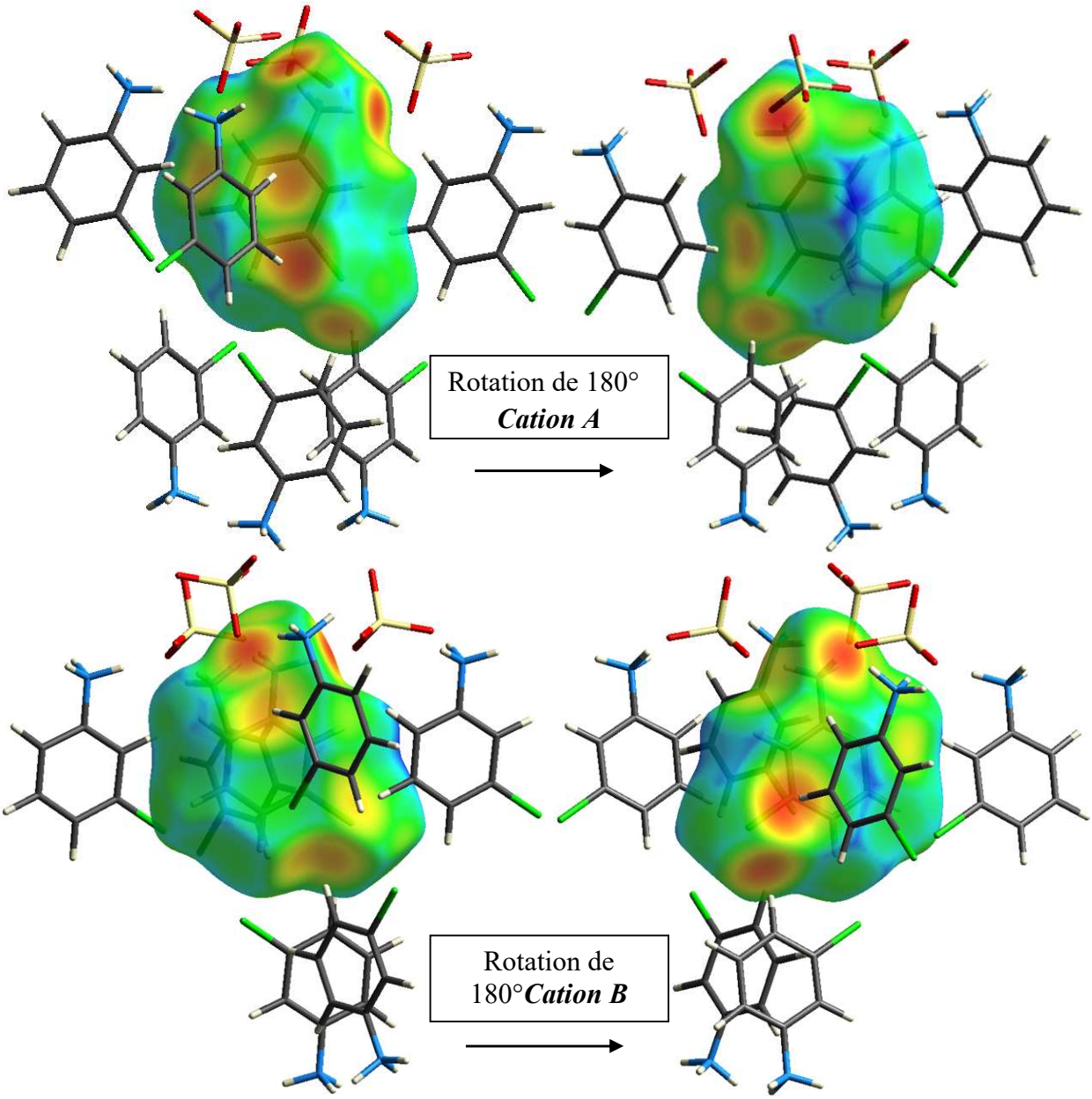
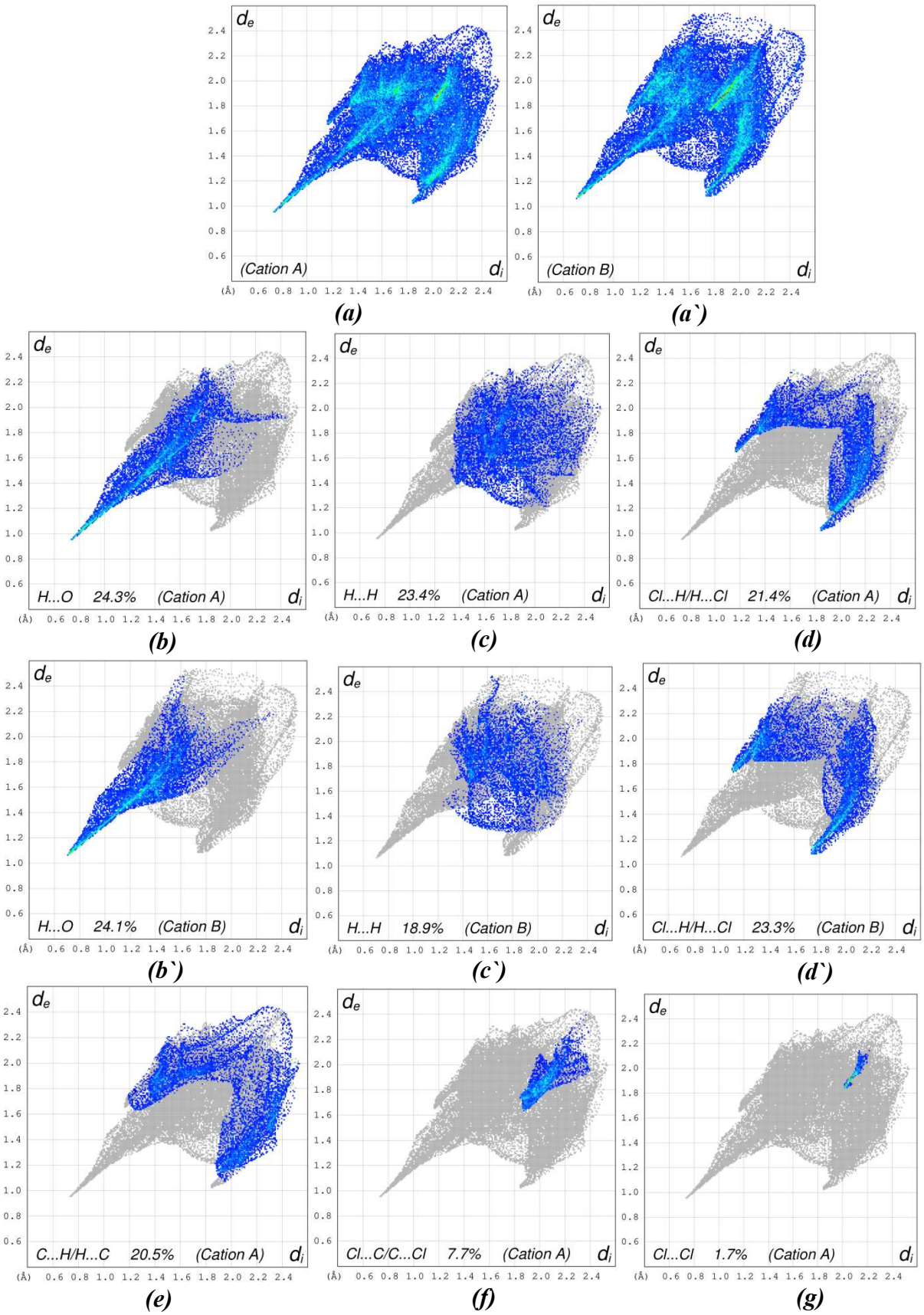


Figure 27: Vue de l'environnement du cation m-chloroanilinium à partir de mode de représentation d_e de la *SH*.

La **figure 28** exhibe les graphiques 2D représentant la totalité des distances *di* et *de* et les caractéristiques des contacts présents entre les atomes de carbones, chlores et hydrogènes logés à l'intérieur de la *SH* et les cations et les anions situés à l'extérieur. Les empreintes digitales apparaissent sur la **figure** (**28a** et **28a`**) et révélent la distribution des point issus de la relation entre *di* et *de*. Ces signatures représentent la contribution de l'ensemble des contacts des cations m-chloroanilinium.

Le graphique 2D des interactions hydrogène-oxygène H···O (**Figure 28b** et **28b`**) sous forme de griffe est caractérisé par une extrémité pointant vers les paires (*de* = 0.95 Å, *di* = 0.73 Å) pour le cation ***A*** et (*de* = 1.05 Å, *di* = 0.70 Å) pour le cation ***B***. Ces valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène (2.72 Å). Elles sont attribuées aux liaisons hydrogènes de type N—H···O (N1A—H1NA···O1 et N1B—H1NB···O3 respectivement) entre les cations se trouvant à l'intérieur de la *SH* et l'anion se situant à son extérieur. Ces résultats évalués par le mode de représentation *de* de la *SH* englobant les cations m-chloroanilinium sont en accord avec les résultats de l'analyse structurale du composé ***m-ClAS***.

Il est important de signaler le fait que les contacts Cl···H/H···Cl des deux cations montrent deux extrémités de la distribution des points caractéristiques de ce type de contact. Ajoutant à cela, les atomes de chlore sont impliqués dans des contacts avec les atomes de carbone Cl···C/C···Cl avec des contributions de 7.7% et 9.7% pour les cations ***A*** et ***B*** respectivement. Les graphiques 2D de la figure (**28g**, **28g`**) révèlent que les cations du composé ***m-ClAS*** forment des contacts de type Cl···Cl et C···C avec une contribution de 1.7% et 0.5% pour le cation ***A*** et 2.1 % et 0.5% pour le cation ***B***.


(Cation A)
(Cation B)
H...O 24.3% (Cation A)
H...H 23.4% (Cation A)
Cl...H/H...Cl 21.4% (Cation A)
H...O 24.1% (Cation B)
H...H 18.9% (Cation B)
Cl...H/H...Cl 23.3% (Cation B)
C...H/H...C 20.5% (Cation A)
Cl...C/C...Cl 7.7% (Cation A)
Cl...Cl 1.7% (Cation A)
(a)
(a`)
(b)
(c)
(d)
(b`)
(c`)
(d`)
(e)
(f)
(g)

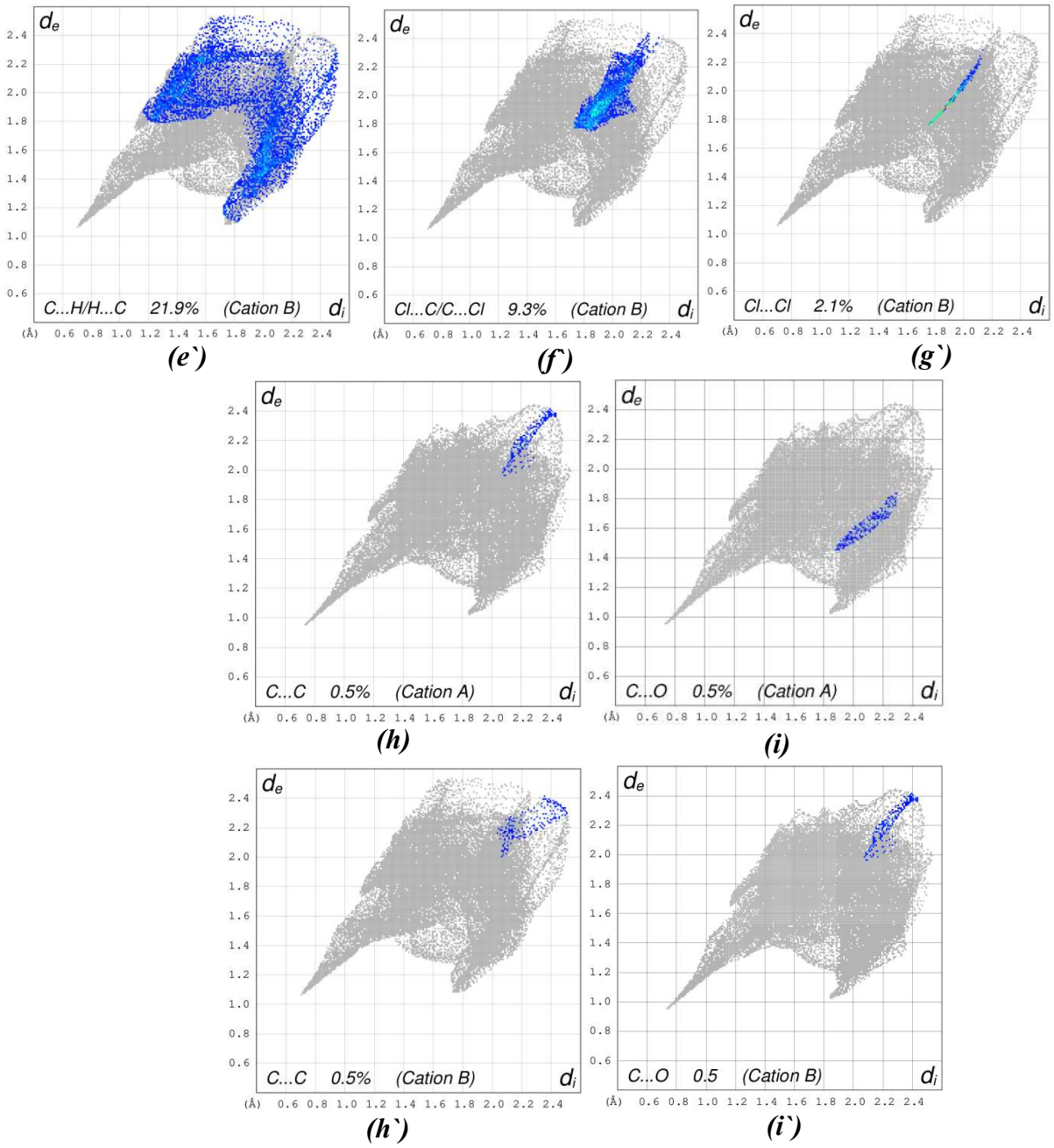


Figure 28: Graphiques 2D représentant les contributions de toutes les interactions intermoléculaires à la *SH* entourant les cations ***A*** et ***B***.

VII. Etude cristallographique du composé *o-ClAS*

VII.1. L'unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé ***o-ClAS*** (**Figure 29**) est constituée d'une matrice organique protonée, à savoir le cation o-chloroanilinium ($C_5H_7NCl^+$), d'un anion sulfate (SO_4^{2-}) et d'un ion hydroxonium (H_3O^+), anion rarement observé à l'état solide. Cette structure est considérée comme la première structure à base de chloroaniline et la neuvième structure à base de dérivés d'aniline contenant un ion hydroxonium selon la base de données (CCDC).

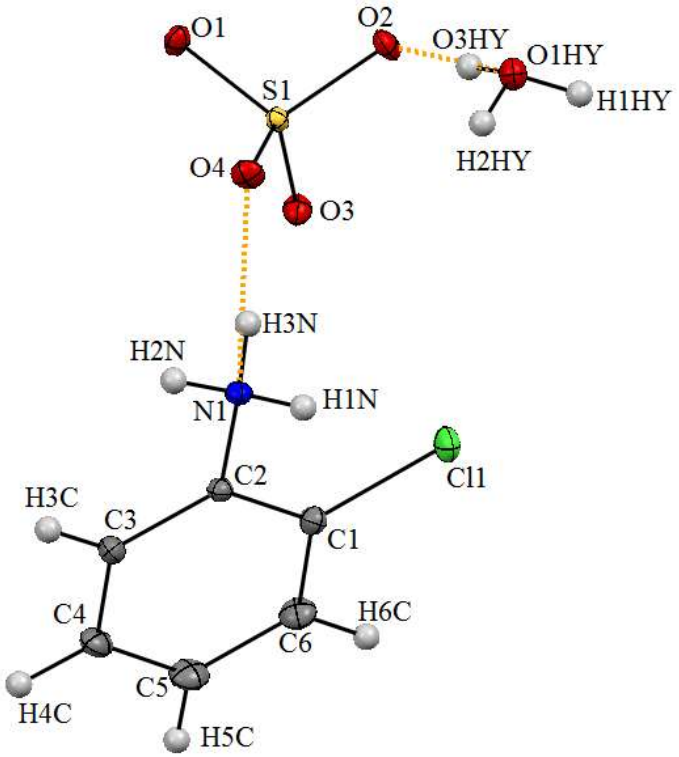


Figure 29: Unité asymétrique du composé ***o-ClAS***.

V.2. Description de la structure cristalline du composé *o-ClAS*

Comme le montre la figure suivante (**Figure 30**), l'empilement cristallin du composé ***o-ClAS*** peut être décrit comme une alternance de plans cationiques ($C_5H_7NCl^+$) avec les ions hydroxonium et de plans anioniques (SO_4^{2-}) (A-C-A). On note que les couches anioniques sont ancrées entre deux couches d'hydroxonium. Le même empilement a été observé dans la structure o-Toluidinium hydroxonium sulfate **[20]**. Ces plans se développent parallèlement à l'axe *c*. L'ion d'hydroxonium apparait à côté du groupement ammonium.

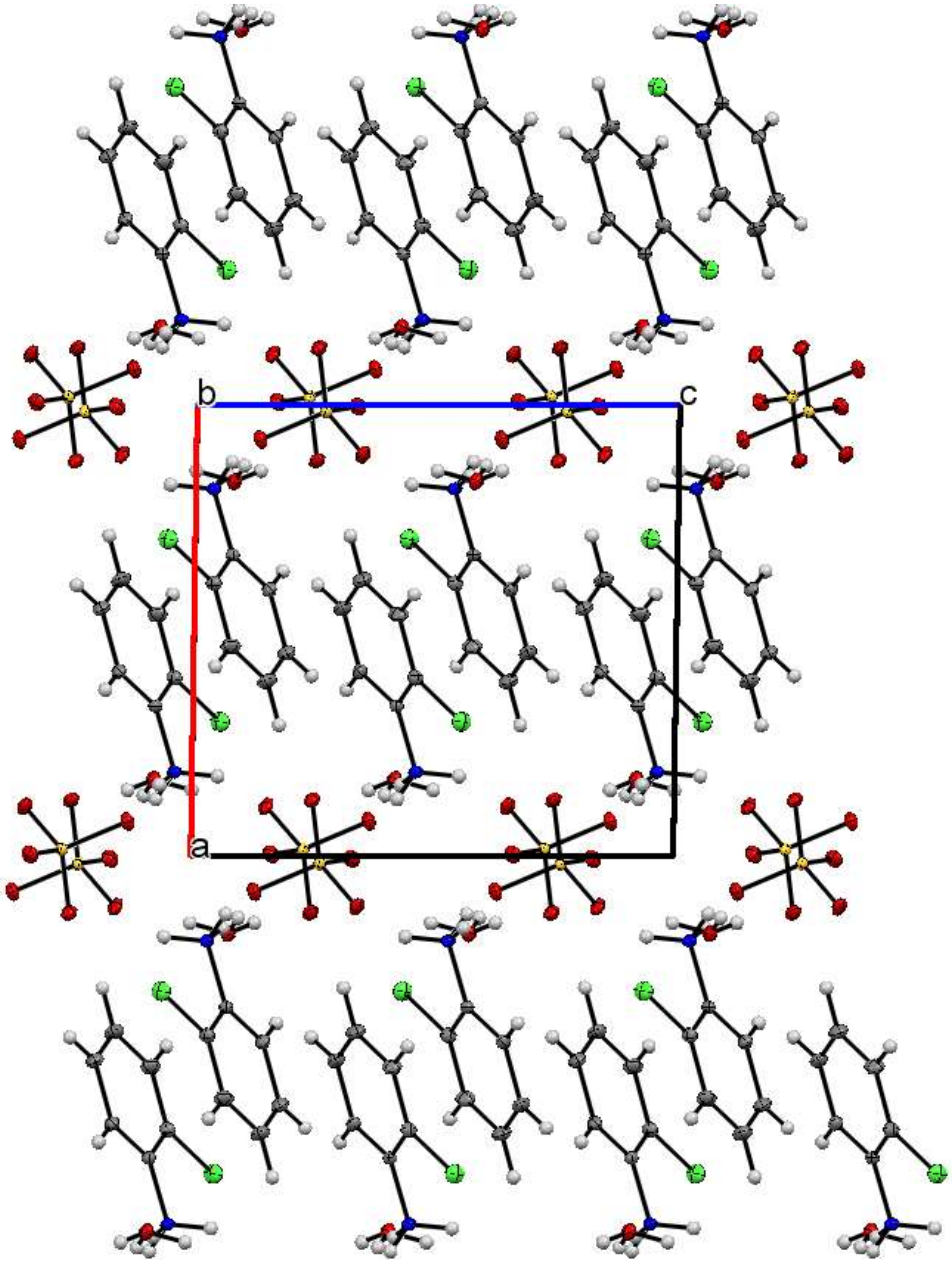


Figure 30: Empilement cristallin de la structure hydroxonium

o-ClAS suivant l'axe *b*.

VII.3. Entité cationique du composé *o-ClAS*

La protonation de la matrice organique au niveau du groupement amine N1 est indiquée par la longueur de la liaison C—NH_3^+(1.4561(8) Å). Cette liaison est plus longue en comparaisons avec la liaison C—NH_2 (1.378 Å-1.380 Å) citée dans la littérature **[21]**. Tandis que le cycle aromatique est caractérisé par les longueurs de liaisons C—C variantes entre 1.3853(9) Å et 1.3924(1) Å avec une valeur moyenne de <C—C>= 1.3899(1) Å. Le groupement ammonium a une géométrie tétraédrique (**Tableau 9**).

Les angles dans le cycle benzénique varient de 119.20(7)° à 120.55(6)°, avec une valeur moyenne de <C—C—C>= 120,00 (6) °. L'angle C3—C2—C1 du carbone lié au groupement ammonium est de 120.55(6) ° et l'angle C6—C1—C2 du carbone porteur de l'halogène est de 120.25(6) °. Ces résultats différent de ceux observés pour la structure o-chloroaniline non protonée (115.59(5)° & 123.31(5)°) **[22]**. La protonation de la chloroaniline favorise la délocalisation des électrons dans le cycle. Les atomes du cation organique adoptent alors une conformation plane avec une déviation de l'atome du chlore (Cl1) et de l'azote (N1) du groupement ammonium de 0.010 Å et 0.020 Å respectivement par rapport au plan moyen du cycle. L'ensemble des paramètres géométriques du cation organique sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 9: Distances et angles entre les liaisons du cation o-chloroanilinium.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
C2—C1	1.3908 (9)	C6—C1—C2	120.25 (6)
C2—C3	1.3853 (9)	C3—C2—C1	120.55 (6)
C3—C4	1.3908 (1)	C2—C3—C4	119.44 (6)
C5—C6	1.3924 (1)	C3—C4—C5	120.09 (7)
C5—C4	1.3914 (1)	C6—C5—C4	120.47 (7)
C1—C6	1.3890 (1)	C1—C6—C5	119.20 (7)
N1—C2	1.4561 (8)	C6—C1—Cl1	120.40 (5)
N1—H1N	0.896 (1)	C2—C1—Cl1	119.34 (5)
N1—H2N	0.885 (1)	C1—C2—N1	119.19 (6)
N1—H3N	0.886 (1)	C3—C2—N1	120.26 (6)

L'empilement des entités cationiques peut être décrit comme des couches alternées (selon la position du groupement ammonium) dans un réseau tridimensionnel riches en liaisons hydrogène.

VII.4. Entité anionique du composé *o-ClAS*

Les distances S—O et les angles O—S—O de l'entité anionique révèlent une géométrie tétraédrique distordue. La longueur des liaisons S—O varient selon l'implication des atomes d'oxygène dans des liaisons hydrogène. En effet, la liaison S1—O4 (1.4557(5) Å) est la distance la plus courte et une valeur comparable a été aussi rapportée dans la structure 3,3'-Dichlorobiphenyl-4,4'-diaminium sulfate **[23]**. La même géométrie est observée aussi dans la structure de Bis (melaminium) sulfate dihydrate **[24]**. Une liaison S—O (S—O1) est plus longue à cause de son implication dans plusieurs liaisons hydrogène. La valeur angulaire moyenne des angles <O—S—O> =<109.451(3) °>. Les distances S—O et les angles O—S—O mesurés pour le composé ***o-ClAS*** sont consignés dans le tableau suivant (**Tableau 10**).

Tableau 10: Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans l'anion.

S	O1	O2	O3	O4
O1	**1.4917 (5)**	2.4065 (7)	2.4010 (7)	2.4063 (7)
O2	108.01 (3)	**1.4826 (5)**	2.4075	2.4149 (7)
O3	107.70 (3)	108.61 (3)	**1.4818 (5)**	2.4411 (7)
O4	109.45 (3)	110.54 (3)	112.40 (3)	**1.4557 (5)**

Les tétraèdres des ions sulfate se développent en double chaines parallèlement à l'axe *b* à *z=1/4* et *z=3/4* dans le plan (bc) (**Figure 31**).

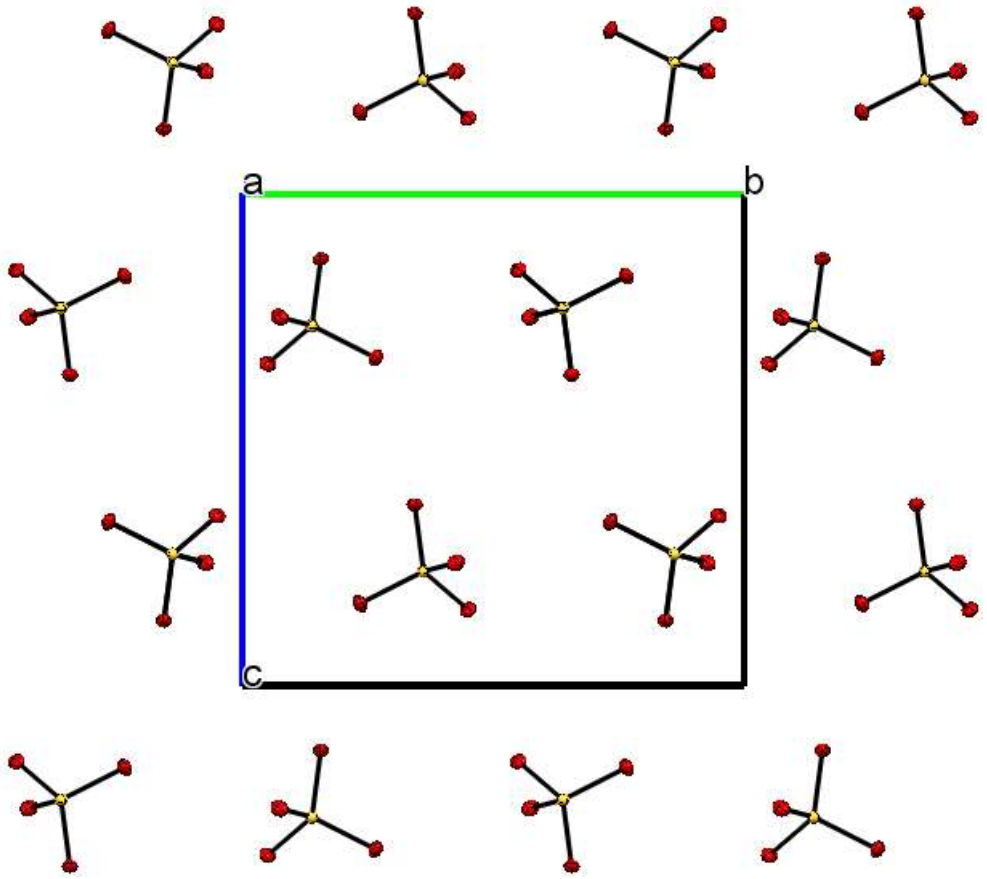


Figure 31 : Multicouches formées à partir des entités anioniques dans le plan (*bc*).

VII.5. Description de l'hydroxonium

Tous les atomes d'hydrogène de l'ion hydroxonium ont été localisés sur des cartes de Fourier différence et affinés en mode isotrope. La **figure 32** montre que cet ion est caractérisé par une géométrie tétraédrique. Les distances entre les atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène O—H dans l'ion hydroxonium varient entre 0.791(2) Å et 0.849(2) Å avec une valeur moyenne de <0.828 (1) Å> et les angles H—O—H sont comparables à ceux rapportés dans la structure o-Toluidinium hydroxonium sulfate **[20]**. La moyenne des angles <H—O—

H> est de <111.1(1) °>. Les variations entre les angles H—O—H indiquent que les atomes d'hydrogène sont impliqués dans des liaisons hydrogène fortes (**Tableau 11**).

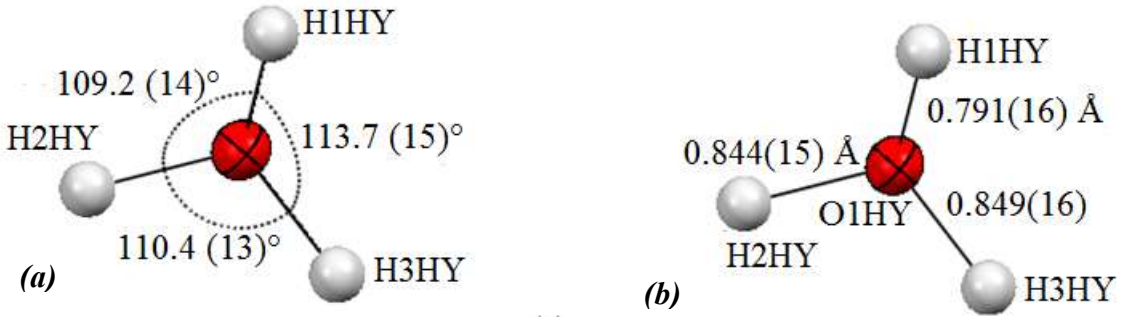


Figure 32:*a*) Distances, (***b***) Angles entre les atomes de l'hydroxonium.

Tableau 11: Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans l'hydronium.

O1HY	H1HY	H2HY	H3HY
H1HY	**0.791 (2)**	1.33 (2)	1.37 (2)
H2HY	109.2 (1)	**0.844 (2)**	1.39 (2)
H3HY	113.7 (1)	110.4 (1)	**0.849 (2)**

VII.6. Les liaisons hydrogène

Les composés contenant le cation chloroanilinium sont connus par leur aptitude de former des liaisons hydrogène via le groupement ammonium. Ce comportement a été observé dans plusieurs composés à base de chloroaniline **[13,16]**. En plus des liaisons hydrogène classiques qui assurent la cohésion structurale on observe aussi des interactions de type halogène-oxygène (**Figure 33**) et (**Tableau 12**).

Tableau 12: Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
N1—H2N···O1^{i}	0.885 (1)	1.912 (1)	2.7930 (8)	174.1 (1)
N1—H1N···O3^{ii}	0.896 (1)	2.025 (1)	2.9101 (8)	169.5 (1)
N1—H3N···O4	0.886 (1)	1.853 (1)	2.7352 (8)	172.9 (1)
O1HY—H1HY···O3^{iii}	0.791 (2)	1.817 (2)	2.5983 (7)	169.3 (2)
O1HY—H2HY···O1^{iv}	0.844 (2)	1.719 (2)	2.5595 (7)	174.4 (1)
O1HY—H3HY···O2^{v}	0.849 (2)	1.633 (2)	2.4813 (8)	176.9 (2)

Codes de symétries: (i) -*x*+2, *y*+1/2, -*z*+1/2; (ii) *x*, -*y*+1/2, *z*+1/2; (iii) -*x*+1, -*y*, -*z*+1; (iv) *x*-1, -*y*+1/2, *z*+1/2; (v) *x*-1, *y*, *z*.

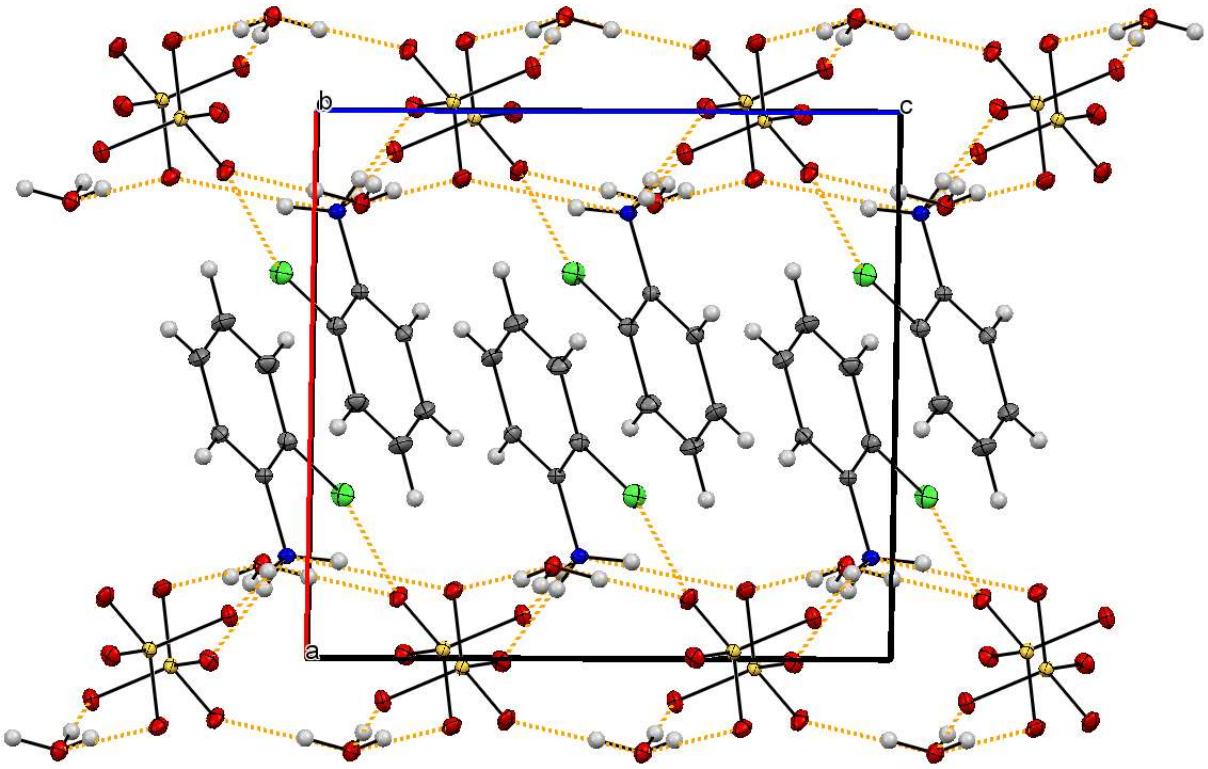


Figure 33: Projection du réseau de liaisons hydrogène dans la structure du composé ***o-ClAS***.

La cohésion entre les entités anioniques et cationiques est principalement assurée par des liaisons hydrogène fortes et moyenne de type anion-cation et des interactions de type halogène-oxygène. Tandis que l'ion hydroxonium est connecté via trois liaisons hydrogène fortes avec trois anions sulfate différents.

Les cations o-chloroanilinium sont engagés avec quatre anions sulfate différents (**Figure 34**). Trois anions sont impliqués avec le groupement ammonium et un anion avec l'atome de chlore. Les cations et les anions forment deux types d'interactions : ***i)*** type N—H···O: [N1—H3N···O4: 2.7352 (8) Å], [N1—H2N···O1: 2.7930(8) Å et N1—H1N···O3**:** 2.9101(8) Å] et ***ii)*** de type Cl—O [Cl1···O2: 2.966 (6) Å]. Cette dernière interaction a été également observée dans composé o-chloroanilinium dihydrogène phosphate **[12]**

Chaque anion est entouré par quatre cations et trois ions hydroxonium, conséquence de la variation des angles et des distances dans l'entité anionique (voir discussion précédente). Ces variations montrent que tous les atomes d'oxygène de l'anion sulfate sont impliqués dans des liaisons hydrogène.

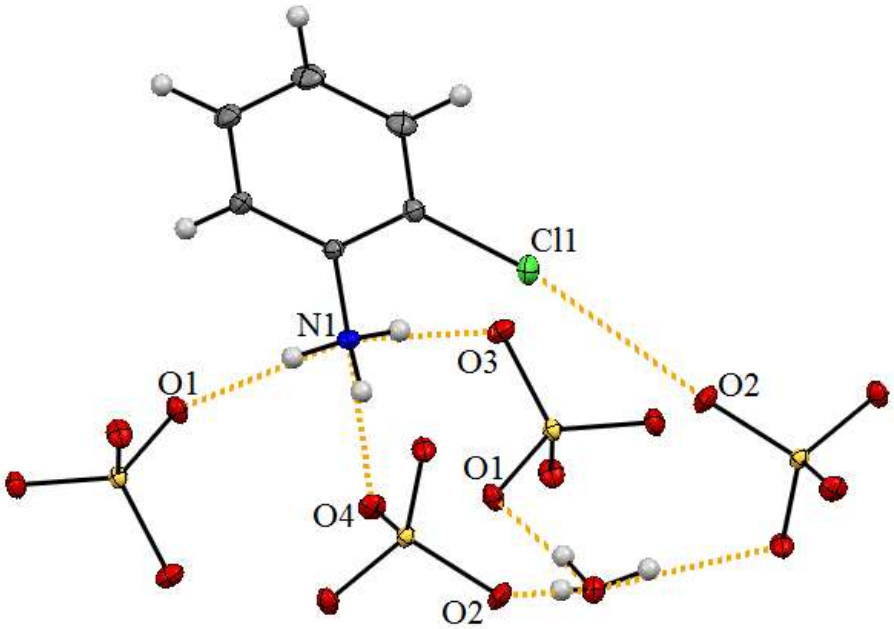


Figure 34: Environnement moléculaire et liaisons hydrogène autours des cations.

Alors que l'atome d'oxygène O4 est impliqué dans une liaison hydrogène forte avec le groupement ammonium [N1—H3N···O4: 2.7352 (8) Å], tandis que les atomes O1 et O3 jouent le rôle d'accepteurs de deux liaisons hydrogène différentes de type N—H···O et O—H···O [O1HY—H2HY···O1: 2.5595(7) Å, N1—H2N···O1: 2.7930(8) Å, O1HY—H1HY···O3:2.5983(7) Å et N1—H1N···O3: 2.9101(8) Å]. L'atome d'oxygène O2 est impliqué dans deux type d'interactions différentes : Cl—O [Cl1···O2: 2.966(6) Å] et O—H···O [O1HY—H3HY···O2: 2.4813(8) Å]. Il est important de noter que cette dernière interaction est la liaison hydrogène la plus forte dans ce composé.

L'ion hydroxonium est impliqué dans trois liaisons hydrogène forte avec trois anions différents qui agissent comme des ponts entre les entités anioniques différentes formant des cycles dans le plan (*bc*) de type $R_4^8(24)$ et $R_2^4(12)$ (**Figure 35**). Ces cycles sont observés dans chaque couche anionique ancrée entre deux couches d'hydroxonium, et sont comparables à ceux rapportés dans la structure o-Toluidinium hydroxonium sulfate **[20]**. Ces interactions jouent un rôle très important dans la cohésion de la structure.

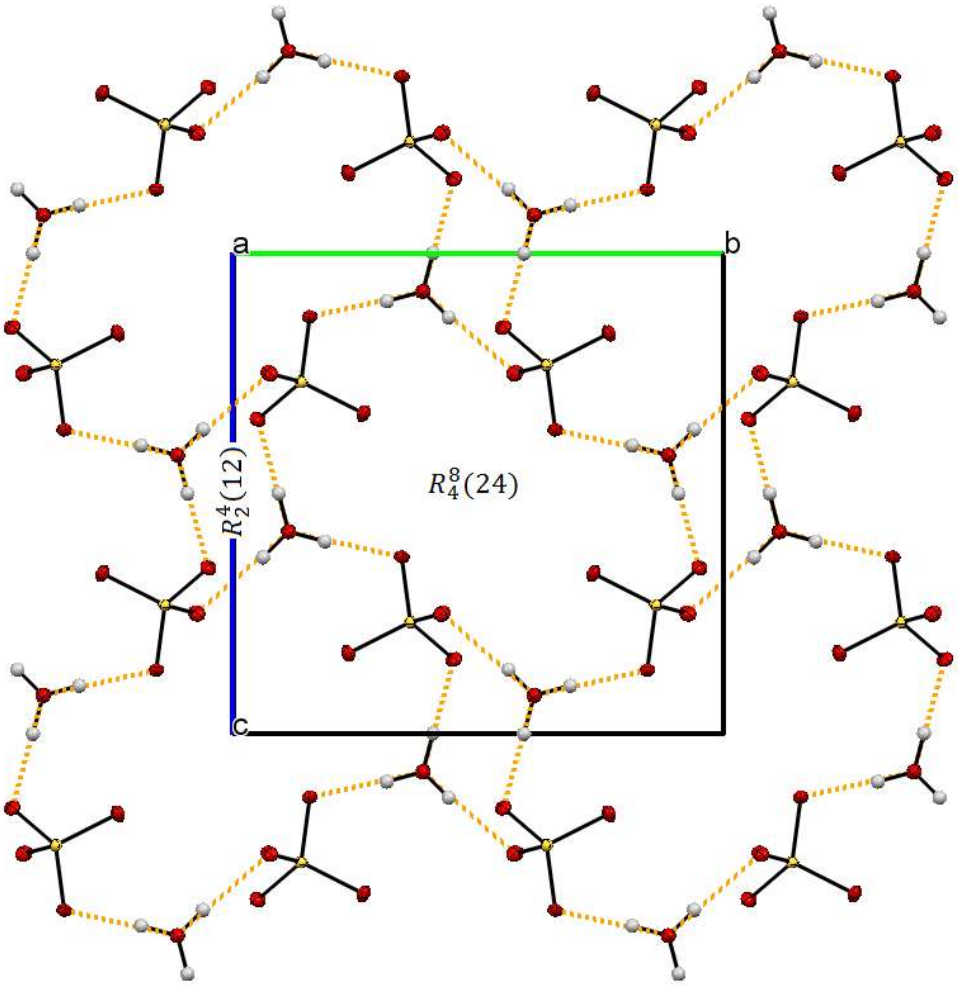


Figure 35: Réseau de liaisons hydrogène impliquant l'anion sulfate et l'ion hydronium.

VIII. Analyse de la surface Hirshfeld

VIII.1. Représentation *dnorm* de la *SH* autour de l'unité asymétrique

L'analyse de la *SH* du composé ***o-ClAS*** a été construite en utilisant la distance de contacts normalisésd_{norm}, ce modèle dépend de l'environnement moléculaire. La **figure 36** présentée en mode transparent permet la double visualisation de la molécule et montre de profondes taches circulaires rouges qui sont issues des interactions rapprochées entre les molécules à l'intérieur et à l'extérieur de la surface. L'intensité de la couleur exhibe l'importance de l'interaction. La **figure 36b** représente une rotation de 180° de la **figure 36a**. On peut constater que les molécules voisines de l'unité asymétrique ont les mêmes *SH*, qui font apparaitre la différence de taille des taches rouges en indiquant l'importance de l'interaction entre le cation, l'anion et l'ion hydroxonium. Le rouge vif révèle les liaisons les plus fortes de type O—H···O et N—H···O, ainsi de l'interaction de type halogène-oxygène Cl···O.

D'autres zones sont moins visibles sur la surface et correspondent aux subtils et faibles contacts H···H et C···H.

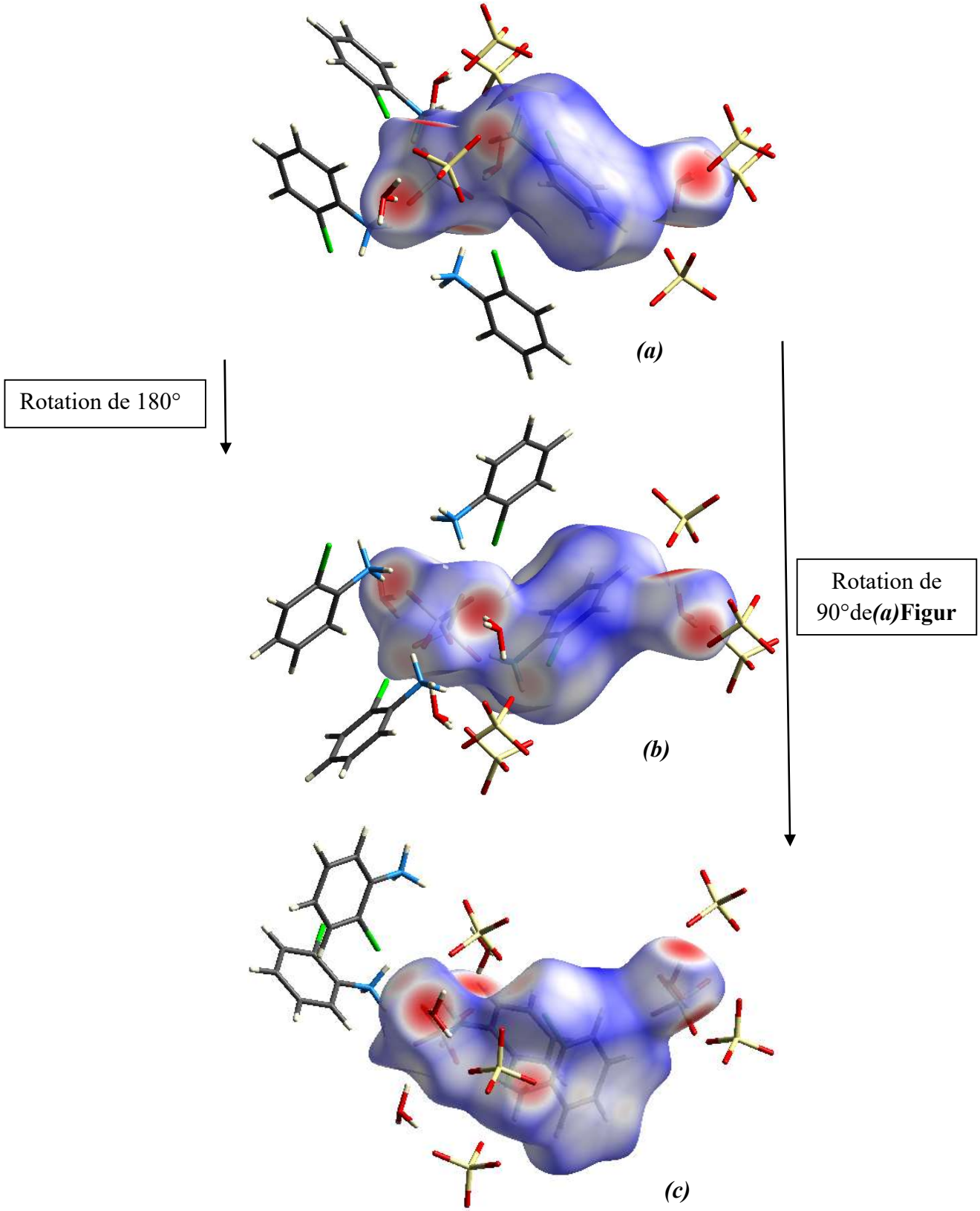


Figure 36: Environnement moléculaire entourant la *SH* du composé ***o-ClAS***. ***(b)*** rotation de 180° de ***(a)*** et ***(c)*** rotation de 90° de ***(a)***.

L'analyse de la *SH* du composé ***o-ClAS*** a pour objectif l'explication qualitative et quantitative des différents contacts entre les différentes entités dans le cristal. Ce type d'analyse est représenté par des cartes tridimensionnelles qui montrent les interactions entre les cations organiques et les anions inorganiques.

Le mode de représentation d_{norm} de la *SH* est représenté par des cartes 3D dans la **figure 37**. Ces cartes montrent des taches rouges de volumes et de nuances différentes sur la surface pouvant être attribuées à des interactions intermoléculaires et localisant les positions des donneurs et des accepteurs d'hydrogène. Les différentes interactions entre les cations et les anions et l'hydroxonium montrent trois types de contacts O—H···O, N—H···O et Cl···O.

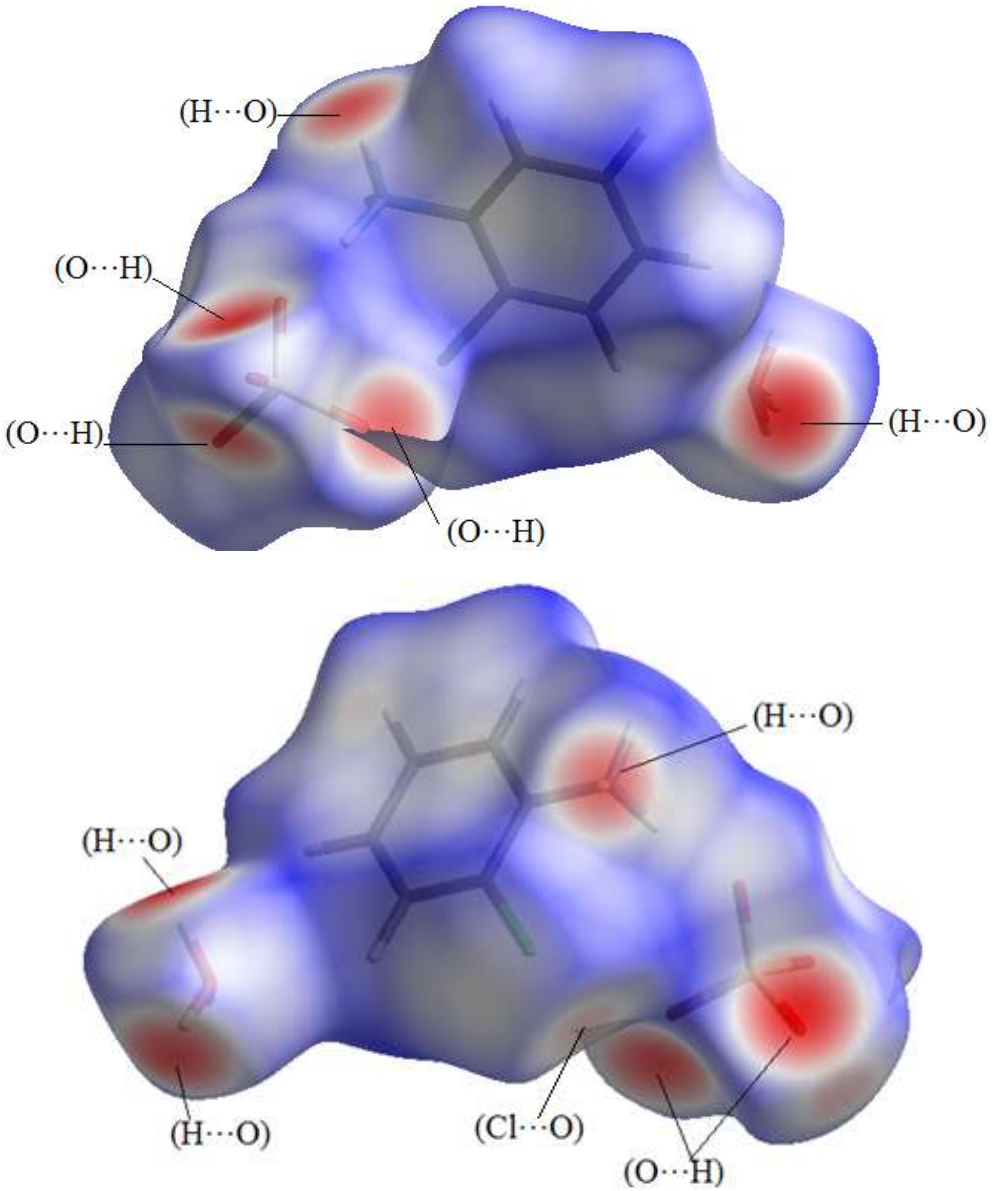


Figure 37: Attribution des interactions interatomique de la présentation d_{norm} de la *SH* englobant le composé ***o-ClAS***.

La carte 2D ou l'empreinte digitale de la *SH* est une approche très partique pour résumer toutes les informations sur les contacts présents dans une structure cristalline en une seule figure, qui fournit une empreinte des interactions entre les cations et les anions constituant l'unité asymétrique. Ces empreintes digitales fournissent une figure en 2D donnant *de* en fonction de *di* à travers la surface d'une molécule. Elles nous permettent donc de délimiter la zone relative à la surface correspondante à chaque interaction. Ainsi nous pouvons quantifier les contributions de l'ensemble des interactions moléculaires dans le composé analysé.

Chaque point de la *SH* correspond à une paire de *de* et *di* sur l'empreinte digitale 2D et la couleur de chaque point à la zone de la surface par rapport à celle de la paire. Les points incolores sur l'empreinte ne présentent aucune contribution sur la *SH*, alors que les points bleus, verts et rouge représentent différentes contributions sur la surface.

Afin d'analyser les différentes interactions intermoléculaires, la **figure 38a** illustre le graphique 2D de la totalité des liaisons non covalentes contribuant à la *SH* entourant le composé ***o-ClAS***. Les empreintes digitales (**Figures 38b-38e**) illustrent les contributions de l'atome d'hydrogène avec différents atomes situés des deux côtés de la surface. Les contacts oxygène-hydrogène (O···H/H···O) représentent la moitié de la contribution totale (51%) suivis par les interactions hydrogène-hydrogène (H···H) correspondant à une contribution de 19 %. Les contacts carbone-hydrogène (C···H/H···C) et chlore-hydrogène (Cl···H/H···Cl) participent avec des contributions de 9.6% et 6.5% respectivement. Le graphique 2D de la **figure 38b** montre deux extrémités pointant sous forme de griffe attribuées aux contacts de type O—H···O. Les autres des graphiques 2D (**Figure 38f-38i**) révèlent des interactions faibles (moins de 5%) par rapport à la totalité des interactions intermoléculaires, et elles sont attribuées aux contacts entre le chlore-carbone (Cl···C/C···Cl), chlore-oxygène (Cl···C/C···Cl), carbone-carbone (C···C) et oxygène-oxygène (O···O).

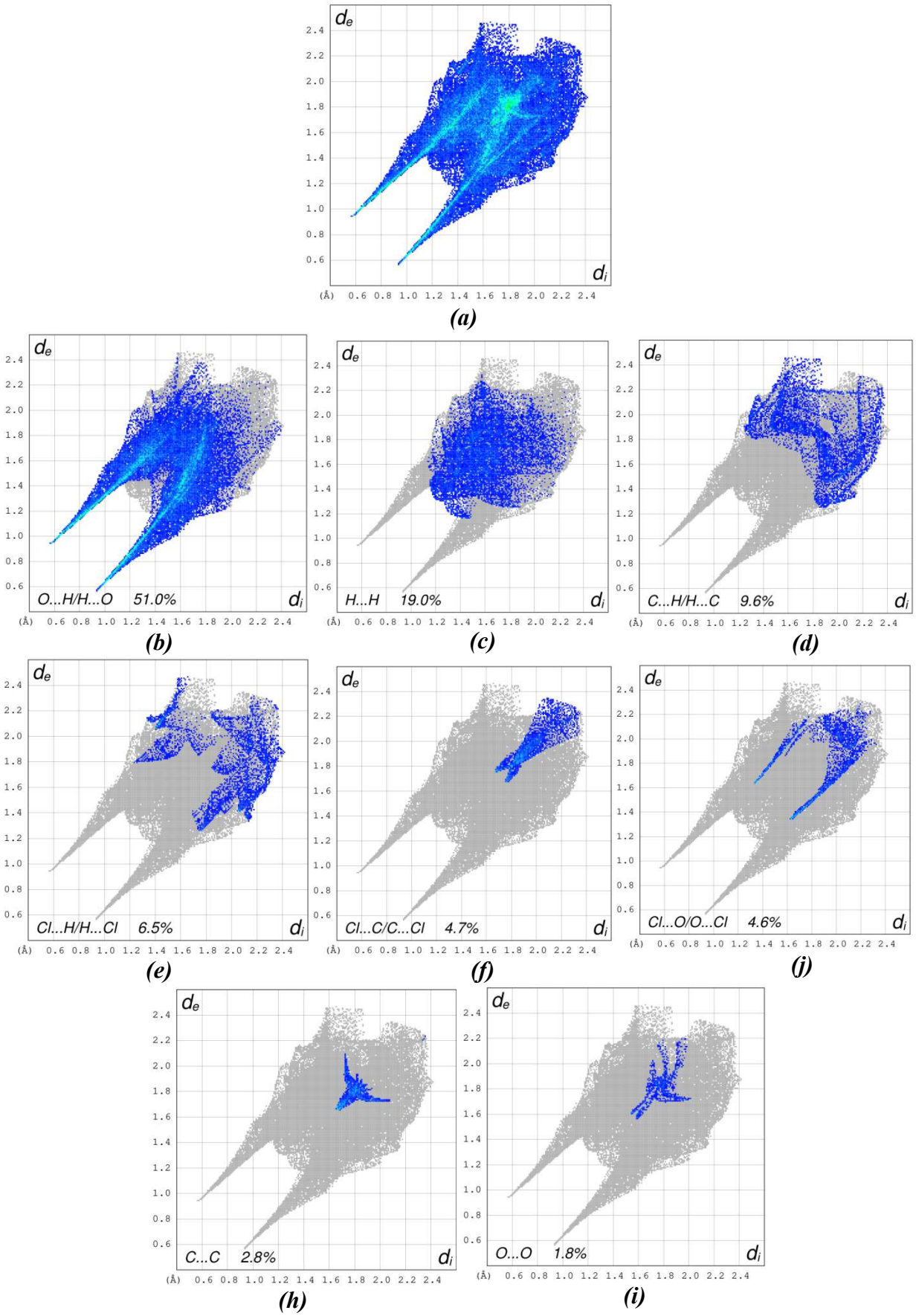


Figure 38: Empreintes digitales montrant les contributions des différentes interactions intermoléculaires à la *SH* entourant le composé ***o-ClAS***.

VIII.2. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités

Les taches oranges de la représentation *de* sur la *SH* indiquent la distance la plus proche au noyau située à l'extérieur de la surface. Elles nous fournissent une image en 3D immédiate de la nature des interactions intermoléculaires dans la structure cristalline à l'extérieur de la surface.

VIII.2.1. Autour de l'anion sulfate

La figure suivante (**Figure 39**) illustre l'environnement autour des anions avec la représentation *de* de la surface Hirshfeld. Ce mode résume les contacts importants entre les atomes d'oxygène logés à l'intérieur et les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur de la surface. Ainsi les positions des taches rouges sur la surface avec de luminosités différentes indiquant les accepteurs des liaisons hydrogène.

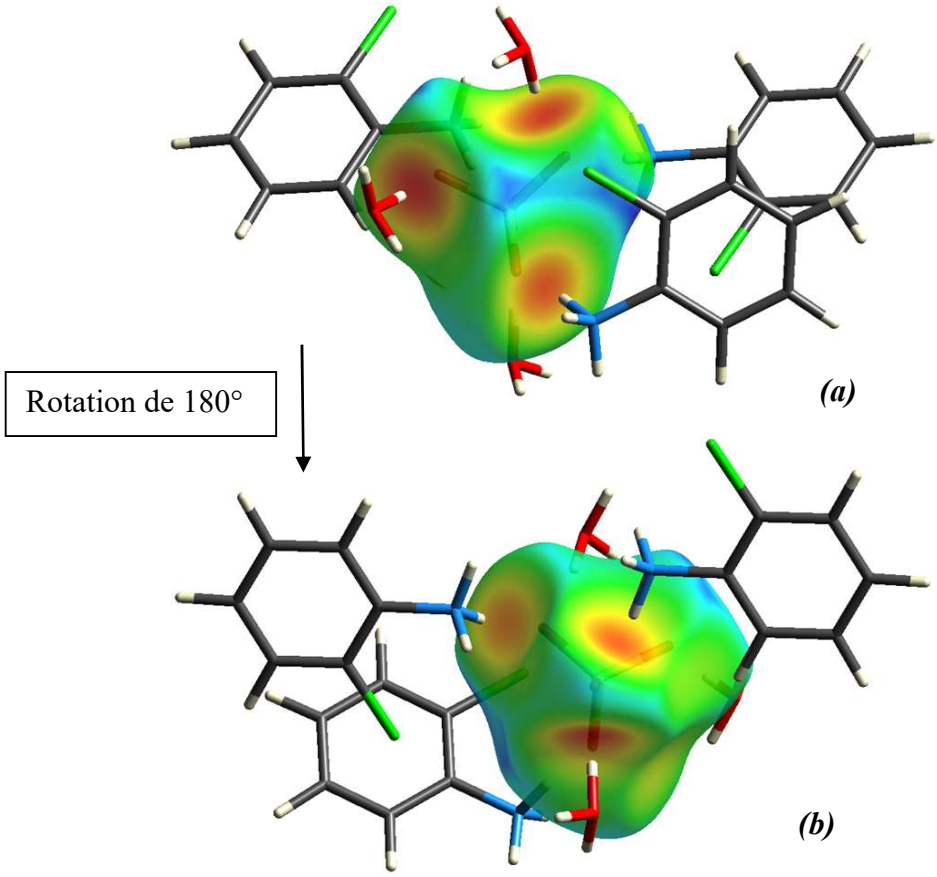


Figure 39: Mode de représentation *de* de la *SH* visualisant l'environnement anionique. ***(b)*** est une rotation de 180° de ***(a)***.

La *SH* révèle la présence de six (06) liaisons hydrogène de types cation-anion et anion-hydroxonium, dont trois de type N—H···O et trois de type O—H···O représentant l'environnement moléculaire autour de la *SH* englobant l'anion sulfate (**Figure 39**). Nous constatons que les anions sulfate des deux composés ***m-ClAS*** et ***o-ClAS*** présentent le même nombre des taches sur les *SH*, ces taches sont attribuées au même type d'interactions N—H···O.

Le graphique 2D (**Figure 40a**) illustre la totalité des contacts qui contribuent à la *SH* autour des anions sulfate dans le composé ***o-ClAS***. Le pic pointu de la **figure 40b** montre que les interactions de type O···H sont les plus dominantes (90.2%) autour de l'anion sulfate. Leur empreinte sous forme de griffe exhibe une extrémité pointant vers la paire (de = 0.55 Å, di = 0.92 Å) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène (2.72Å). D'autres contacts impliquant les atomes d'oxygène sont O···Cl, O···O et O···C avec des contributions respectives de 5.1%, 4.5% et 0.2%.

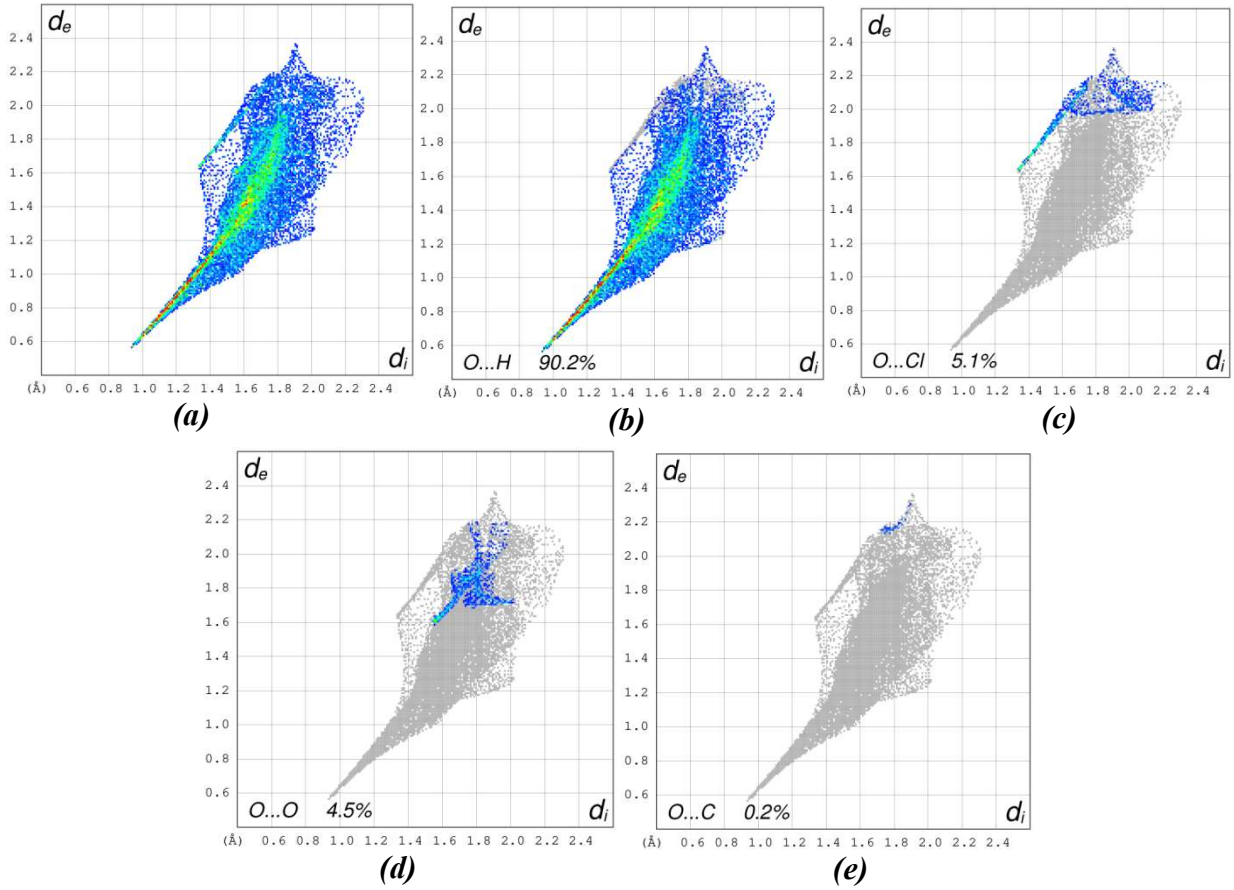


Figure 40: Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la *SH* autour des anions.

VIII.2.2. Autour du cation o-chloroanilinium

La représentation *de* de la *SH* autour du cation o-chloroanilinium (**Figure 41**) montre la présence de plusieurs taches jaune-orange signature de la présence de nombreuses interactions entre les atomes d'hydrogène logés à l'intérieur de la surface et les atomes d'hydrogène, chlore et oxygène situés à l'extérieur.

La présence des taches oranges et jaunes sur la *SH* du mode *de* révèle que des atomes d'hydrogène sont proches et délimitent la surface de l'entité cationique, générant ainsi des interactions H···H de type cation-cation, cation-hydroxonium et des liaisons non covalentes cation-anion de type H···O et Cl···O.

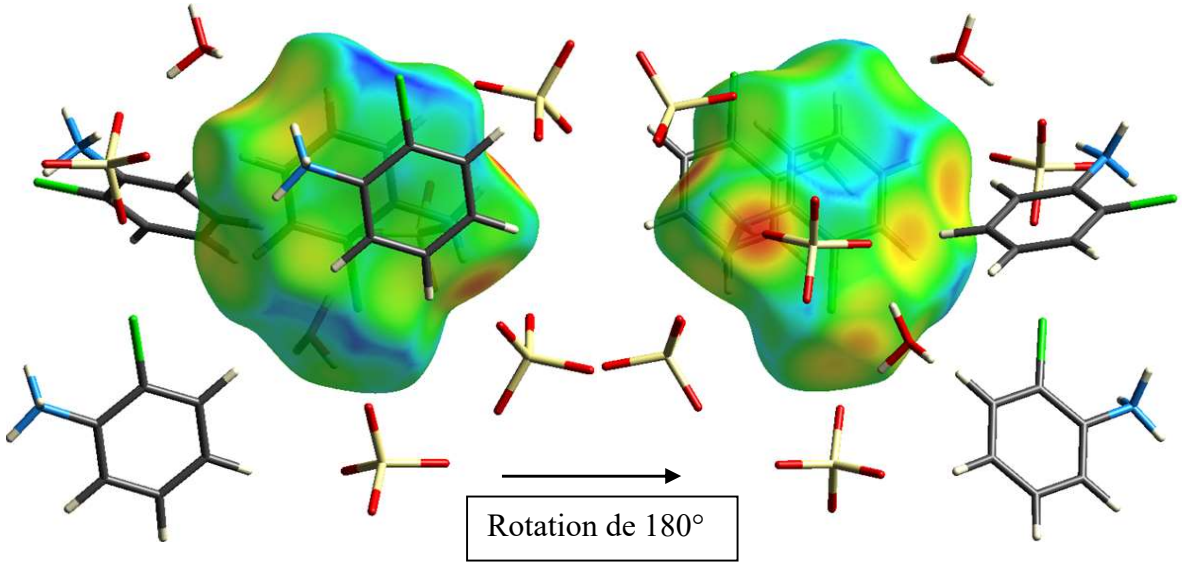


Figure 41: Construction 3D en mode *de* de la *SH* autour du cation o-chloroanilinium.

La figure suivante (**Figure 42**) illustre le pourcentage de contribution des différentes interactions à la *SH*. Le graphique 2D présente la totalité des contacts existant entre les atomes d'hydrogène, le carbone et le chlore situés à l'intérieur de la surface et les différents atomes de molécules voisines à l'extérieur de la surface (**Figure 42a**). Le contact intermoléculaire le plus dominant est de type H···H avec une contribution de 29.1% (**Figure 24b**) suivis par les contacts H···O (27.2%). Ce dernier contact attribuée à l'interaction de type cation-anion (N1—H1N···O3), exhibe une extrémité pointue définie par la paire (d_e = 1.04 Å, d_i = 0.67 Å) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène (2.72Å) (**Figure 42c**). Les contacts C···H/H···C participent avec une contribution assez importante (15.9%) entre les atomes d'hydrogène et les carbones des cycles cationiques situés de part et d'autre de la *SH* entourant le cation (**Figure 42d**).

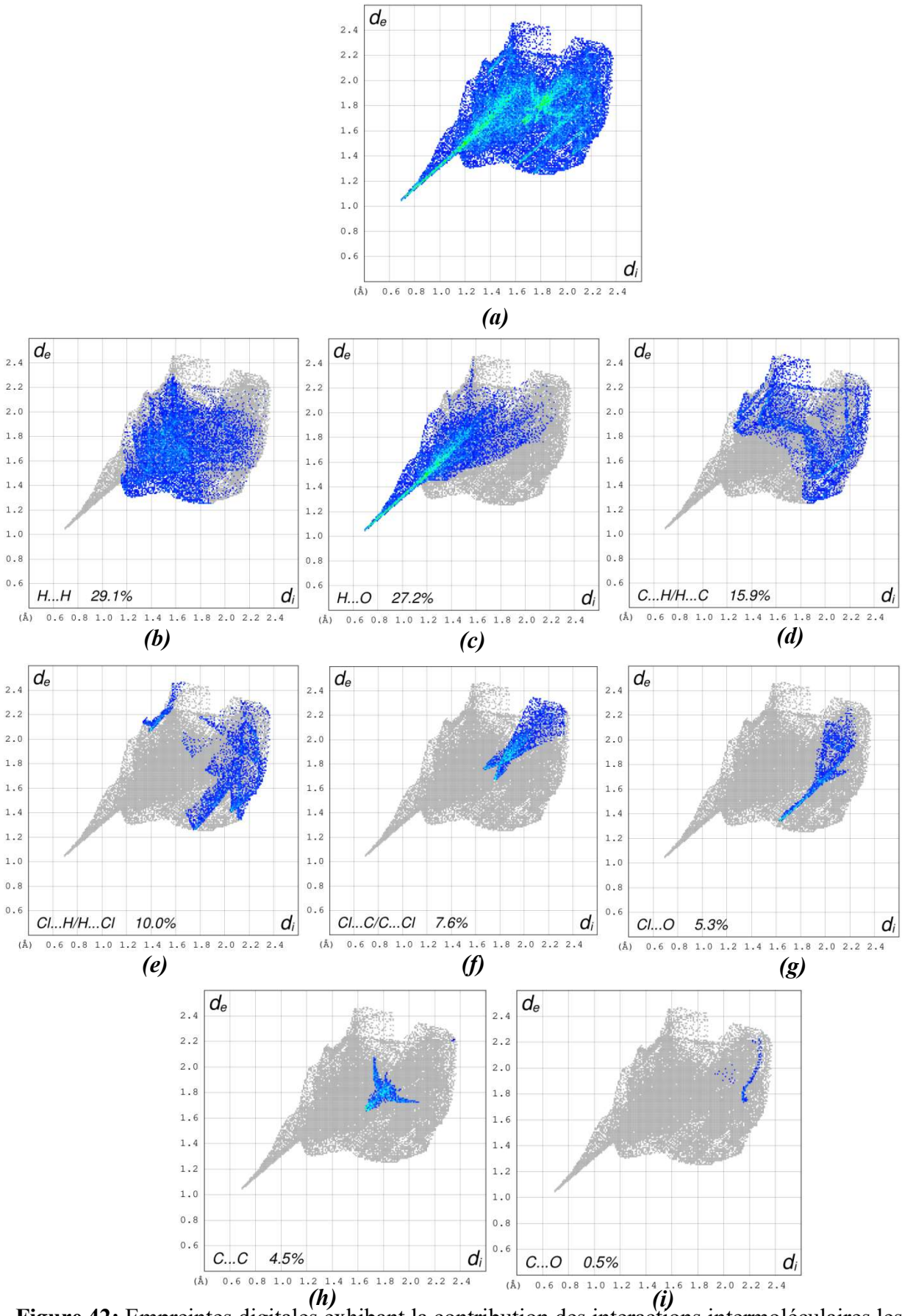


Figure 42: Empreintes digitales exhibant la contribution des interactions intermoléculaires les plus importantes à la *SH* entourant le cation.

Les graphiques 2D (**Figure 42e-42j**) représentent la relation existante entre l'atome de chlore logé à l'intérieur de la surface et d'autres atomes situés à l'extérieur de la *SH* : Cl···H/H···Cl (10%), Cl···C/C···Cl (7.6%) et Cl···O (5.3%). Quant aux contacts plus faibles de type C···C et C···O, ils constituent une contribution de moins de 5 % à la totalité des contacts intermoléculaires.

VIII.2.3. Autour de l'ion hydroxonium

La représentation du mode *de* de la surface Hirshfeld autour de l'ion hydroxonium est illustrée sur la **Figure 43**. Sur cette surface on observe de différentes taches jaunes et orange issues des contacts établis entre l'ion hydroxonium de l'intérieur de la surface et les cations et les anions logés à l'extérieur. Les trois taches orange les plus intenses sont attribuées aux contacts H···O.

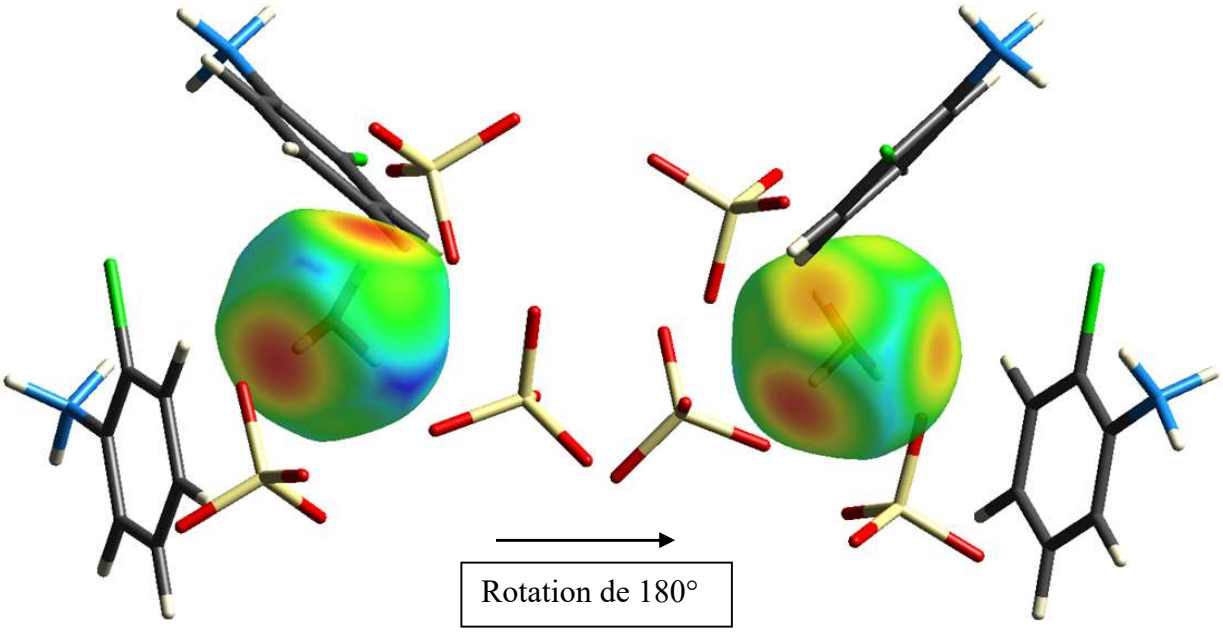


Figure 43: surface Hirshfeld autour de la molécule d'hydroxonium.

Le graphique 2D de la **figure 44a** représente la totalité des contacts contribuant à la surface entourant l'ion 'hydroxonium. Les quatre autres graphiques montrent les contacts des atomes d'hydrogène avec les atomes d'oxygène, d'hydrogène et de chlore des molécules voisines. Leurs participations sont de 73.7% (O···H/H···O), 22.8% (H···H) et 3.1% (H···Cl/Cl···H) suivis par le seul contact qui implique l'atome d'oxygène de l'ion hydroxonium avec l'atome de chlore (0.4% de contribution). La couleur rouge de l'extrémité pointant vers la paire (*de* = 0.92 Å, *di* = 0.55 Å) montre une interaction importante attribuée à l'interaction de type O—H···O (O1HY—H3HY···O2) entre l'hydroxonium situé à l'intérieur de la surface et

l'anion sulfate logé à l'extérieur (**Figure 44b**). La somme de la paire *de*+*di* du pic pointu dans le graphique 2D de l'hydroxonium est plus petite que la somme des paires *de*+*di* obtenue pour le cation et l'anion. A partir de cette analyse, nous pouvons conclure que les propriétés de ces liaisons hydrogènes sont en parfaite accord avec les paramètres géométriques obtenus de l'analyse structurale.

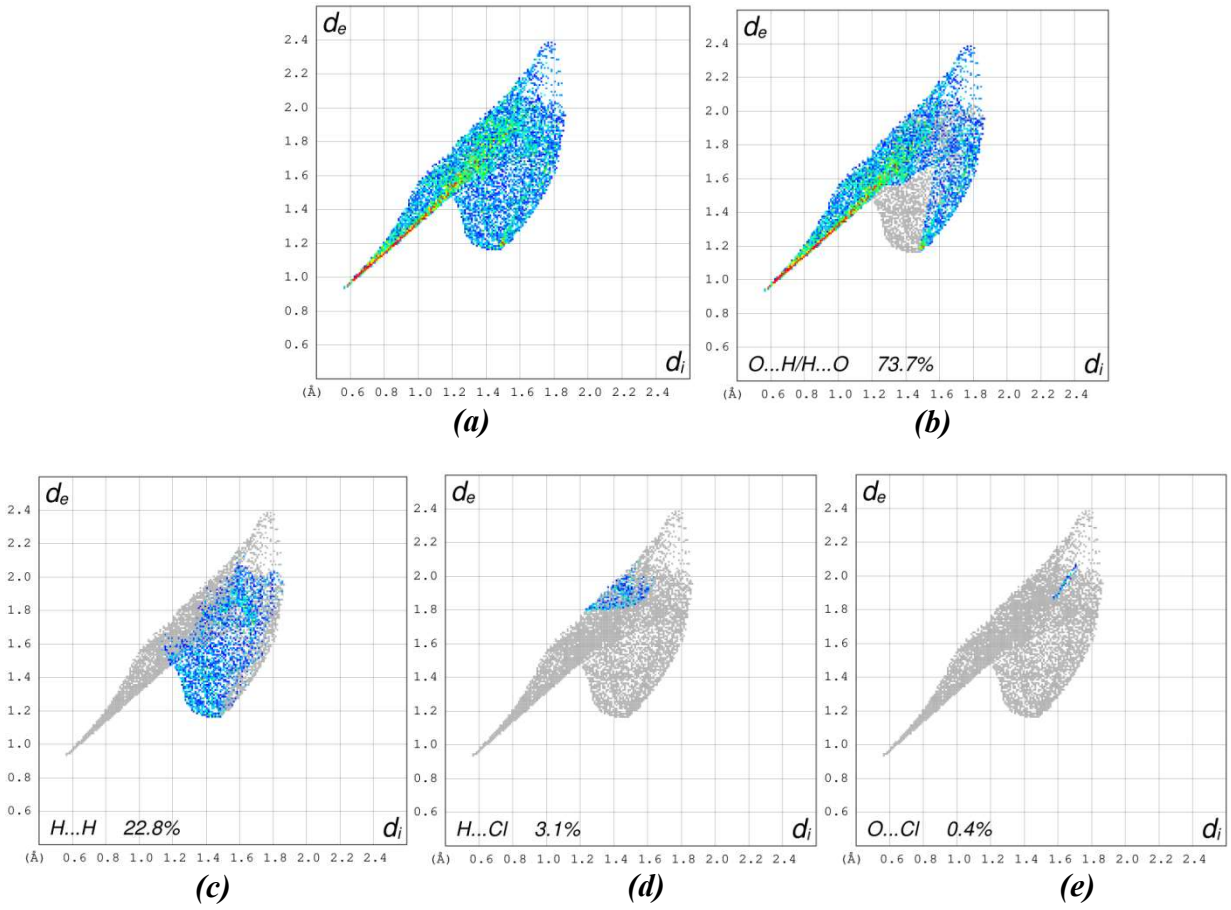


Figure 44: Graphiques 2D montrant la contribution des contacts intermoléculaires à la surface Hirshfeld entourant la molécule d'hydroxonium.

IX. Etude cristallographique du composé *o-ClAN*

IX.1. L'unité asymétrique

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X révèle que l'unité asymétrique de ce nouveau composé hybride est constituée de trois cations organiques ($C_5H_7NCl^+$) et trois anions minéraux (NO_3^-). Sachant que le composé tri(o-chloroanilinium nitrate) est considéré comme le premier matériau cristallin à base de nitrate et de chloroaniline selon la base de données cristallographie CCDC. La cohésion de la structure est assurée par un réseau d'interactions anions cations (**Figure 43**).

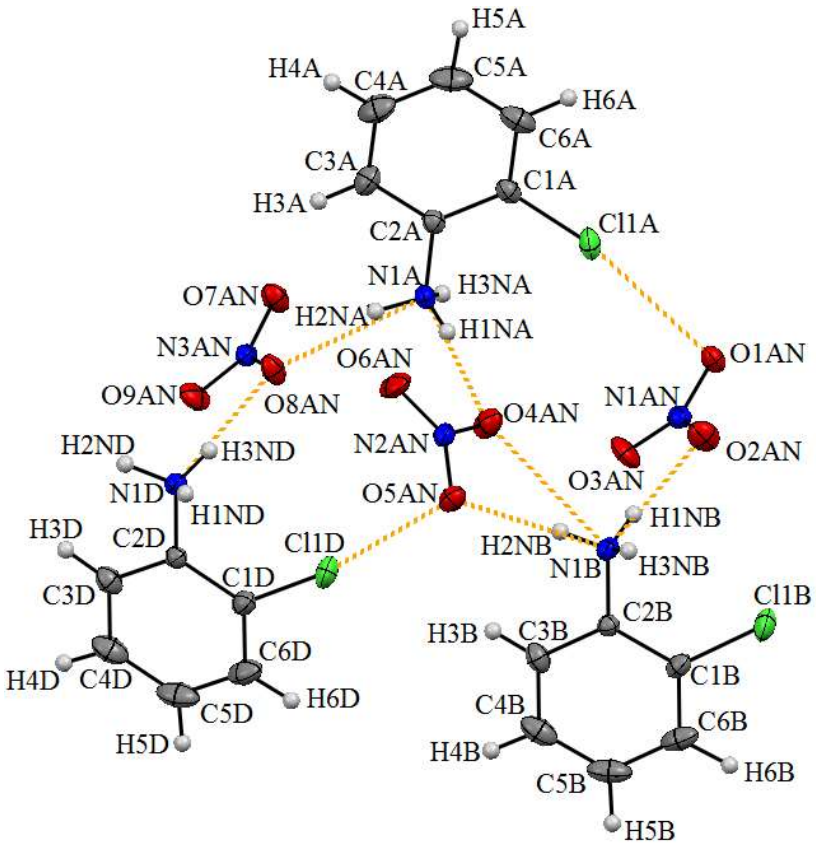


Figure 43 : Unité asymétrique du composé ***o-ClAN***.

IX.2. Description de la structure cristalline du composé *o-ClAN*

L'empilement de la structure cristalline du composé se présente comme une alternance des couches cationiques et double couches anioniques parallèlement à la direction [001] (C-A-A-C) (**Figure 44)**. Ces différentes couches sont construites à partir de trois cations et trois anions cristallographiquement indépendants. Les couches cationiques sont situées à *a=0 et a=1/2* et les couches anioniques viennent s'insérer entre elles (entre *a= 1/4* et *3/4*) dans le plan (*ac*).

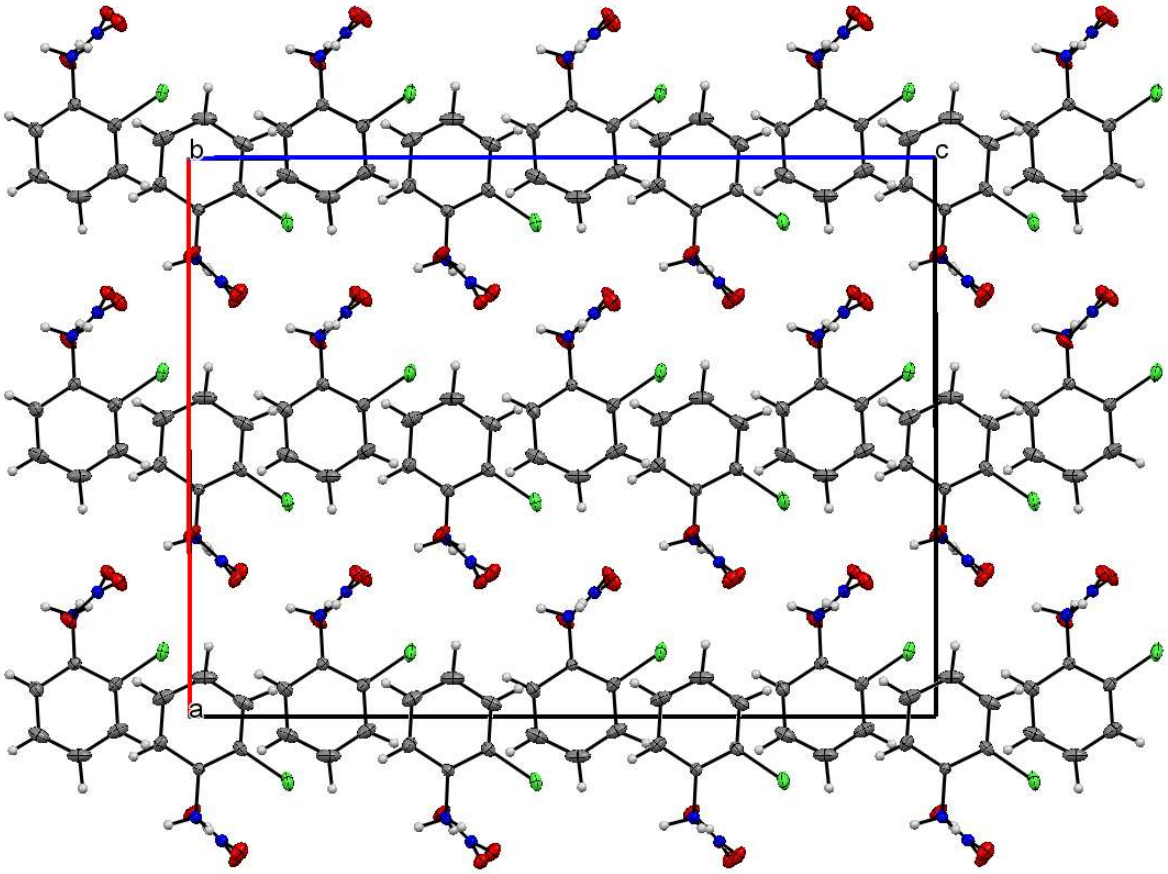


Figure 44: Projections du packing cristallin du composé ***o-ClAN*** selon les axes *b*.

IX.3. Entité cationique du composé *o-ClAN*

La protonation des cations organiques au niveau des sites amines (N1A, N1B et N1D) est indiquée par l'allongement des longueurs de liaisons C—NH_3^+ (autour de 1.45 Å) par rapport aux liaisons C—NH_2. Ces modifications révèlent un transfert de protons de l'acide nitrique vers les groupements amine. Les cycles benzéniques sont quasiment plans, les écartes par rapport au plan moyen des cycles pour les atomes de chlore Cl1A, Cl1B et Cl1D sont de 0.017 Å, 0.030 Å et 0.014 Å et celles des atomes N1A, N1B et N1D des groupements ammonium sont de 0.012 Å, 0.009 Å et 0.033 Å respectivement. Les longueurs des liaisons C—C sont comprises entre 1.375(5) Å et 1.392(4) Å (C1A/C6A), 1.384(5) Å et 1.391(3) (C1B/C6B) et 1.386(3) Å et 1.390(3) Å (C1D/C6D) avec une valeur moyenne de <1.387(3) Å> pour l'ensemble des distances C—C des cycles aromatiques (**Tableau 13**).

Cette protonation a conduit à un élargissement des angles internes C—C—C avoisinant les groupements ammoniums (<120.3 (2) °>) et une réduction des angles où sont positionnés les halogènes (<120.2 (2) °>). Ces résultats sont comparables à ceux de la structure de 3-

chloroanilinium chloride et les structures ***m-ClAP***, ***m-ClAS*** et ***o-ClAS***. La valeur moyenne des angles des trois cycles benzéniques <C—C—C> est de <119.96(3) °>.

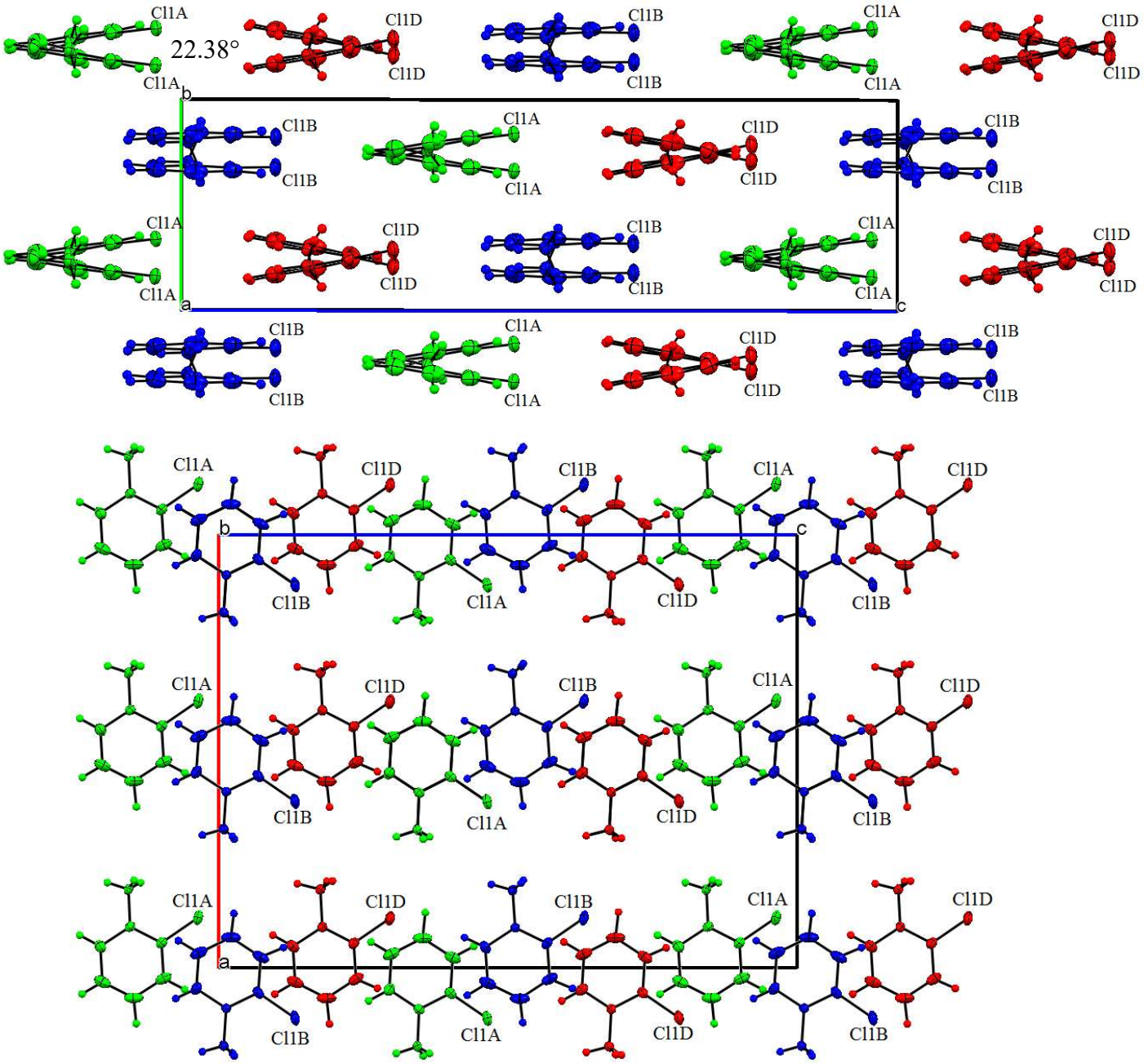


Figure 45 : Projection des entités cationiques dans les plans (*bc*) (**haut**) et (*ac)* (**bas**).

Dans le plan (*bc*) les entités cationiques se présentent en trois couches différentes suivant l'axe *c* (**Figure 45 haut**), tandis que les cations (cycle C1A/C6A) et (cycle C1D/C6D) forment des angles dièdres de 22.38°. Chaque cation forme deux couches parallèles à l'axe *a* dans le plans (*ac*) (**Figure 45 bas**), où les cations (C1A/C6A), (C1B/C6B) et (C1D/C6D) se présentent à *b=2/6* et *b=5/6*, *b=0* et *b=1/2* et *b=1/6* et *b=4/6* respectivement. On observe également que les cations s'alternent (A-B-D) parallèlement à l'axe *b* (**Figure 45**).

Tableau 13: Distances (Å) et angles dans les entités cationiques.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
C1A—C2A	1.387 (3)	C2A—C1A—C6A	120.5 (2)
C2A—C3A	1.390 (3)	C1A—C2A—C3A	120.1 (2)
C3A—C4A	1.389 (3)	C4A—C3A—C2A	119.3 (3)
C4A—C5A	1.375 (5)	C5A—C4A—C3A	120.5 (3)
C5A—C6A	1.392 (4)	C4A—C5A—C6A	120.7 (3)
C1A—C6A	1.390 (3)	C1A—C6A—C5A	118.9 (3)
C1B—C2B	1.385 (3)	C2B—C1B—C6B	120.0 (2)
C2B—C3B	1.388 (3)	C1B—C2B—C3B	120.6 (2)
C3B—C4B	1.391 (3)	C2B—C3B—C4B	119.3 (3)
C4B—C5B	1.384 (4)	C5B—C4B—C3B	120.1 (3)
C5B—C6B	1.386 (4)	C4B—C5B—C6B	120.6 (2)
C6B—C1B	1.390 (3)	C5B—C6B—C1B	119.4 (2)
C1D—C2D	1.386 (3)	C2D—C1D—C6D	120.1 (2)
C2D—C3D	1.387 (3)	C1D—C2D—C3D	120.4 (2)
C3D—C4D	1.390 (3)	C2D—C3D—C4D	119.6 (3)
C4D—C5D	1.387 (5)	C5D—C4D—C3D	119.9 (3)
C5D—C6D	1.387 (4)	C4D—C5D—C6D	120.6 (2)
C6D—C1D	1.390 (3)	C5D—C6D—C1D	119.3 (3)
N1A—C2A	1.453 (3)	C3A—C2A—N1A	120.2 (2)
N1B—C2B	1.458 (3)	C3B—C2B—N1B	119.6 (2)
N1D—C2D	1.459 (3)	C3D—C2D—N1D	119.8 (2)

IX.4. Entité anionique du composé *o-ClAN*

Les ions nitrate sont plans, les angles O—N—O sont compris entre 117.43(2) ° et 122.21 (2) °. Alors que les distances N—O varient de 1.276(2) Å à 1.228(2) Å (**Tableau 14**). Cette variation dans la géométrie des entités anioniques est dû au fait que les atomes d'oxygènes du nitrate jouent le rôle d'accepteurs des liaisons hydrogène sauf pour les atomes d'oxygène O3AN, O6AN et O9AN qui ne sont pas impliqués (les distances N—O sont les plus courtes). Cette spécificité est aussi observée dans la structure de 4-nitroanilinium nitrate **[25]**.

Tableau 14: Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans les entités anioniques.

N1AN	O1AN	O2AN	O3AN
O1AN	**1.276 (2)**	2.163 (2)	2.171 (2)
O2AN	117.8 (2)	**1.250 (2)**	2.172 (2)
O3AN	120 (2)	122.2 (2)	**1.230 (2)**
N2AN	O4AN	O5AN	O6AN
O4AN	**1.260 (2)**	2.159 (2)	2.172 (3)
O5AN	117.6 (2)	**1.263 (3)**	2.172 (2)
O6AN	121.3 (2)	121.1 (2)	**1.232 (2)**
N3AN	O7AN	O8AN	O9AN
O7AN	**1.248 (2)**	2.159 (2)	2.168 (2)
O8AN	117.4 (2)	**1.277 (2)**	2.173 (3)
O9AN	122.2 (2)	120.4 (2)	**1.228 (2)**

Les trois anions de l'unité asymétrique s'alternent de façon à former des couches en zigzag dans le plan (*ac*). Ces couches sont situées à *a=1/4* et *a=3/4* parallèle à l'axe *c*. La distance entre ces couches en zigzag est de 8.417 Å (**Figure 46**). Cet espacement permet l'intercalation des couches cationiques.

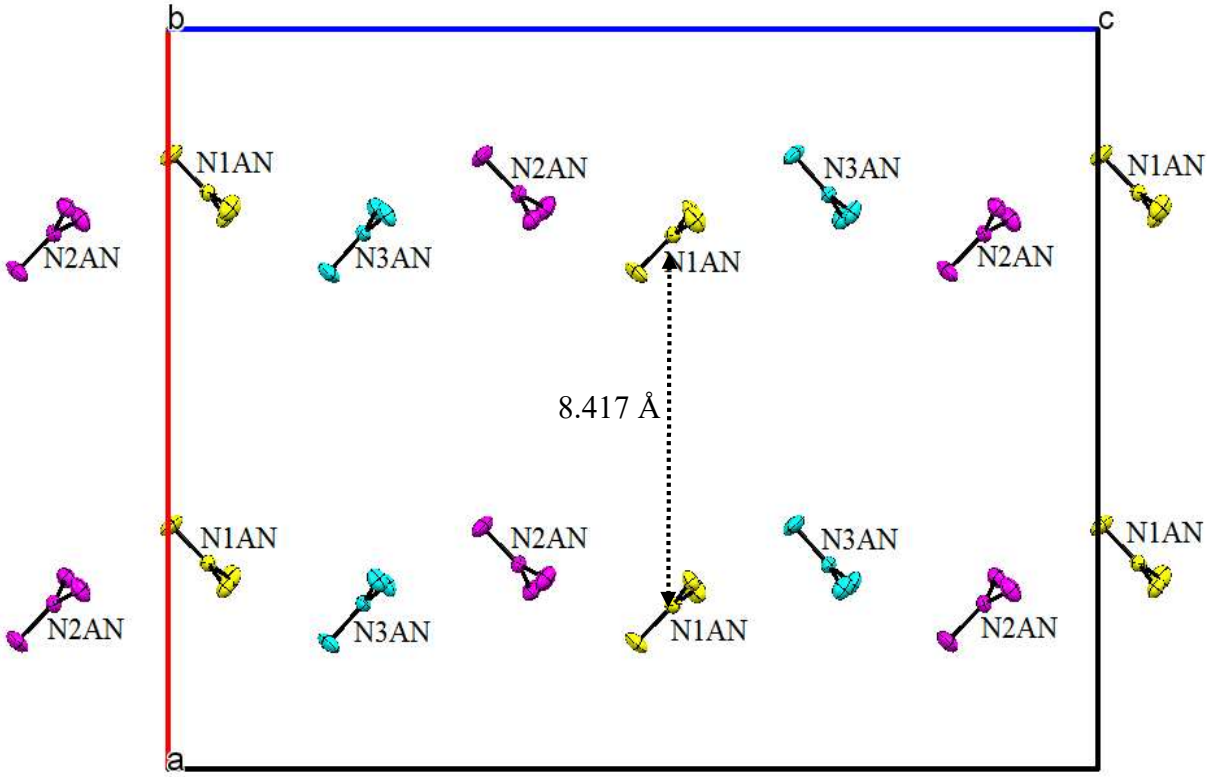


Figure 46: Projection des entités anionique dans le plan (*ac*).

IX.5. Les liaisons hydrogène

La jonction entre les différentes entités du composé ***o-ClAN*** est principalement assurée par un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène de type cation-anion (N—H···O) et des interactions halogène-oxygène (Cl···O) (**Figure 47**) (**Tableau 15**).

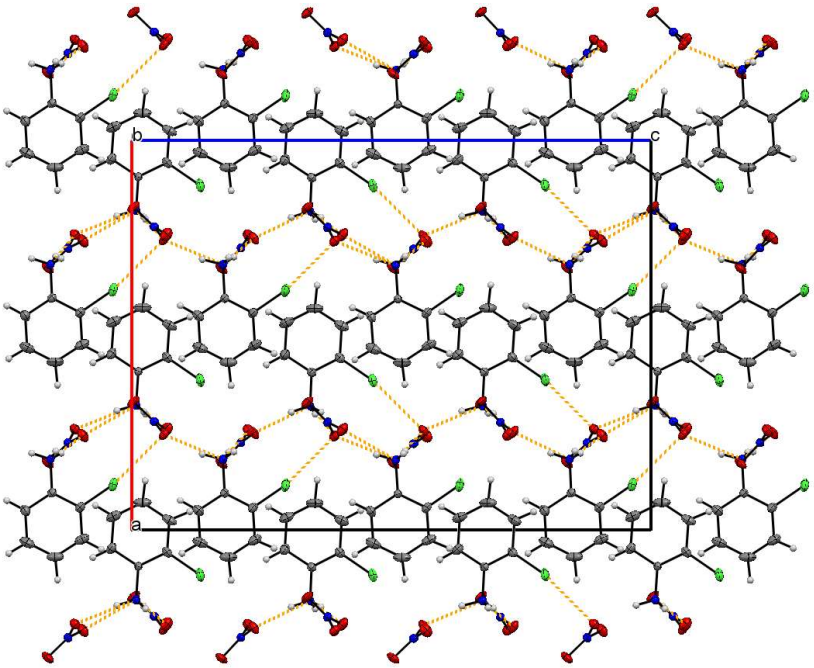


Figure 47 : Le réseau des interactions intermoléculiares dans composé ***o-ClAN***

Tableau 15: La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

D—H···*A*	*D*—H (Å)	H···*A* (Å)	*D*···*A* (Å)	*D*—H···*A* (°)
N1A—H1NA···O4AN^{iv}	0.82 (3)	1.98 (3)	2.800 (3)	173 (3)
N1A—H2NA···O8AN^{iv}	0.88 (3)	1.99 (3)	2.858 (2)	166 (3)
N1A—H2NA···O7AN^{iv}	0.88 (3)	2.43 (3)	3.095 (2)	132 (3)
N1A—H3NA···O5AN^{v}	0.85 (3)	1.98 (3)	2.824 (2)	169 (3)
N1B—H1NB···O2AN	0.87 (3)	1.96 (3)	2.819 (2)	170 (3)
N1B—H2NB···O5AN	0.86 (4)	2.08 (4)	2.904 (2)	159 (3)
N1B—H2NB···O4AN	0.86 (4)	2.34 (3)	3.037 (2)	138 (3)
N1B—H3NB···O1AN^{i}	0.85 (3)	1.95 (3)	2.793 (2)	174 (3)
N1D—H1ND···O7AN^{i}	0.88 (3)	1.96 (3)	2.821 (2)	166 (3)
N1D—H2ND···O1AN^{vi}	0.93 (3)	1.91 (3)	2.823 (2)	166 (3)
N1D—H2ND···O2AN^{vi}	0.93 (3)	2.53 (3)	3.185 (3)	128 (2)
N1D—H3ND···O8AN	0.87 (3)	1.93 (3)	2.799 (2)	174 (3)

codes Symétries : (i) *x*, *y*-1, *z*; (ii) -*x*+1, -*y*+1, *z*+1/2; (iii) -*x*+1, -*y*+1, *z*-1/2; (iv) *x*+1/2, -*y*+3/2, *z*; (v) *x*+1/2, -*y*+1/2, *z*; (vi) -*x*+1/2, *y*-1/2, *z*-1/2.

Chaque groupement ammonium est engagé dans quatre interactions avec trois anions de nitrate différents et forment ainsi quatre liaisons hydrogène intermoléculaires de type N—H···O. Les

liaisons les plus fortes sont N1B—H3NB···O1AN: 2.793(2) Å, N1D—H3ND···O8AN: 2.799(2) Å et N1A—H1NA···O4AN: 2.800(3) Å. Ce résultat révèle que chaque cation est impliqué dans au moins une liaison hydrogène forte. On peut aussi remarquer que tous les angles et les distances entre l'accepteur et le donneur du groupement (N1A) sont légèrement identiques à ceux des groupements ammonium N1B et N1D (**Figure 48**).

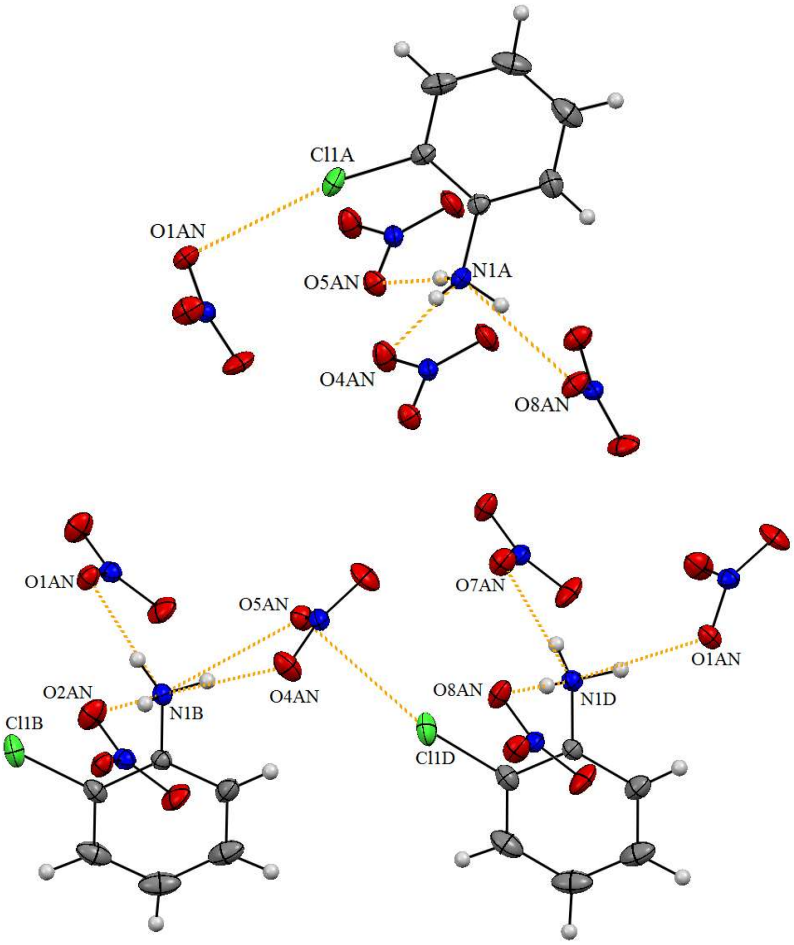


Figure 48: Liaisons hydrogène formées autours des cations.

Les atomes d'oxygène des anions nitrates, à l'exception des atomes O3AN, O6AN et O9AN (cité précédemment), sont accepteurs de deux liaisons hydrogène chacun (moyenne-forte pour les atomes O1, O5 et O8). Parmi les deux liaisons hydrogène impliquant les atomes O2, O4 et O7 on trouve que chaque accepteur est engagé dans une liaison hydrogène faible [N1D—H2ND···O2AN: 3.185(3) Å, N1B—H2NB···O4AN: 3.037(2) Å et N1A—H2NA···O7AN: 3.095(2) Å].

Par ailleurs les cations o-chloroanilinium (cycle C1A/C6A) et (cycle C1D/C6D) sont impliqués dans un deuxième type d'interactions halogène-oxygène avec le quatrième anion [Cl1A···O1AN: 3.087 (2) Å et Cl1D···O5AN: 3.084 (2) Å]. Il est à noter que le cation (cycle

C1B/C6B) n'est pas impliqué dans ce type d'interaction comme l'indique la distance (3.473 Å) entre l'atome d'halogène (Cl1B) et l'atome d'oxygène le plus proche (O1). Cette interaction est observée dans les structures des composés 2-chloroanilinium dihydrogène phosphate **[12]** et ***o-ClAS*** étudié dans le cadre de ce travail.

X. Analyse de la surface Hirshfeld

X.1. Représentation *dnorm* de la *SH* autour de l'unité asymétrique

L'analyse de la *SH* entourant le composé ***o-ClAN*** permet de mettre en évidence les interactions ayant lieu entre les molécules de l'unité asymétrique situées sous la surface et les entités avoisinantes ainsi qu'entre les différents anions et cations avec leurs environnements moléculaires séparément. Les différentes taches situées sur la surface sont distribuées d'une manière hétérogène et permettent d'identifier les contacts les plus courts présents dans la structure (**Figure 49**). Cette distribution montre que le packing cristallin de ce composé est caractérisé pas un réseau tridimensionnel dense en terme de liaisons hydrogène et de contacts interatomique.

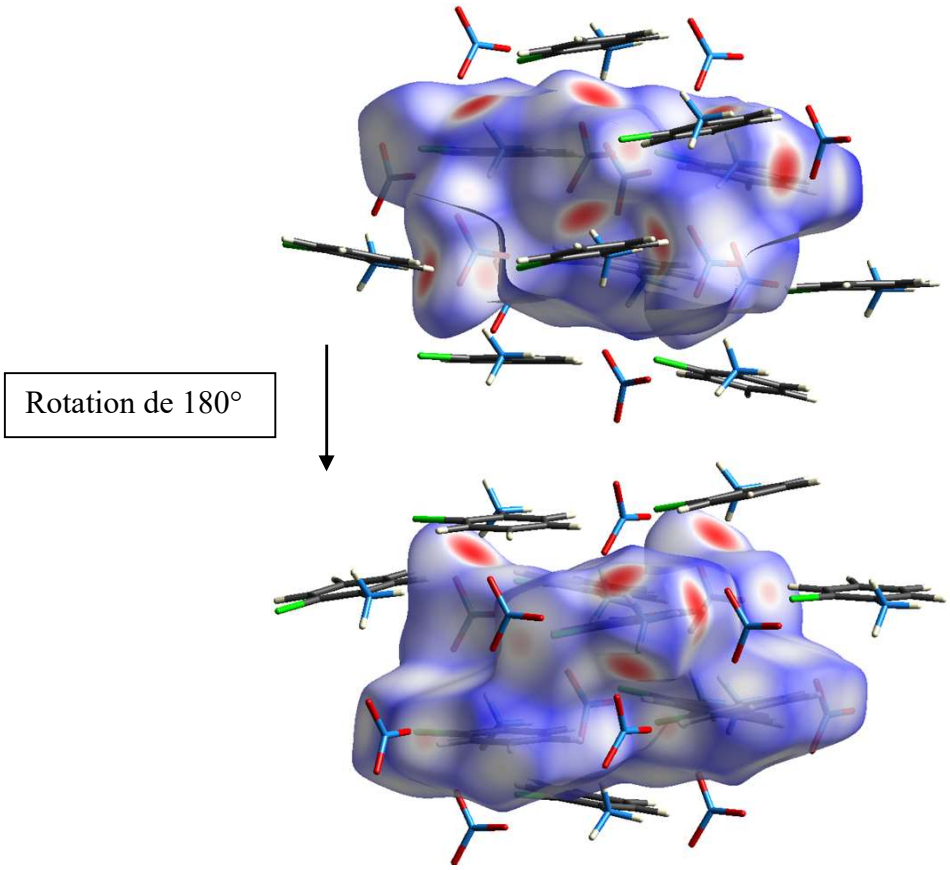


Figure 49: Environnement moléculaire autour de la *SH* englobant l'unité asymétrique du composé ***o-ClAN***.

En outre, la **figure 50** permet de mettre en évidence l'existence des contacts entre les cations et les anions ayant lieu entre les atomes, d'oxygène, d'hydrogène et de chlore. Les principaux contacts H···O/O···H et Cl···O/O···Cl attribués aux taches rouges présentes sur la *SH* dont les luminosités indiquent la force de ces interactions. Les surfaces Hirshfeld ainsi que les empreintes digitales du composé ***o-ClAN*** ont été établies en utilisant le programme *CrystalExplorer*.

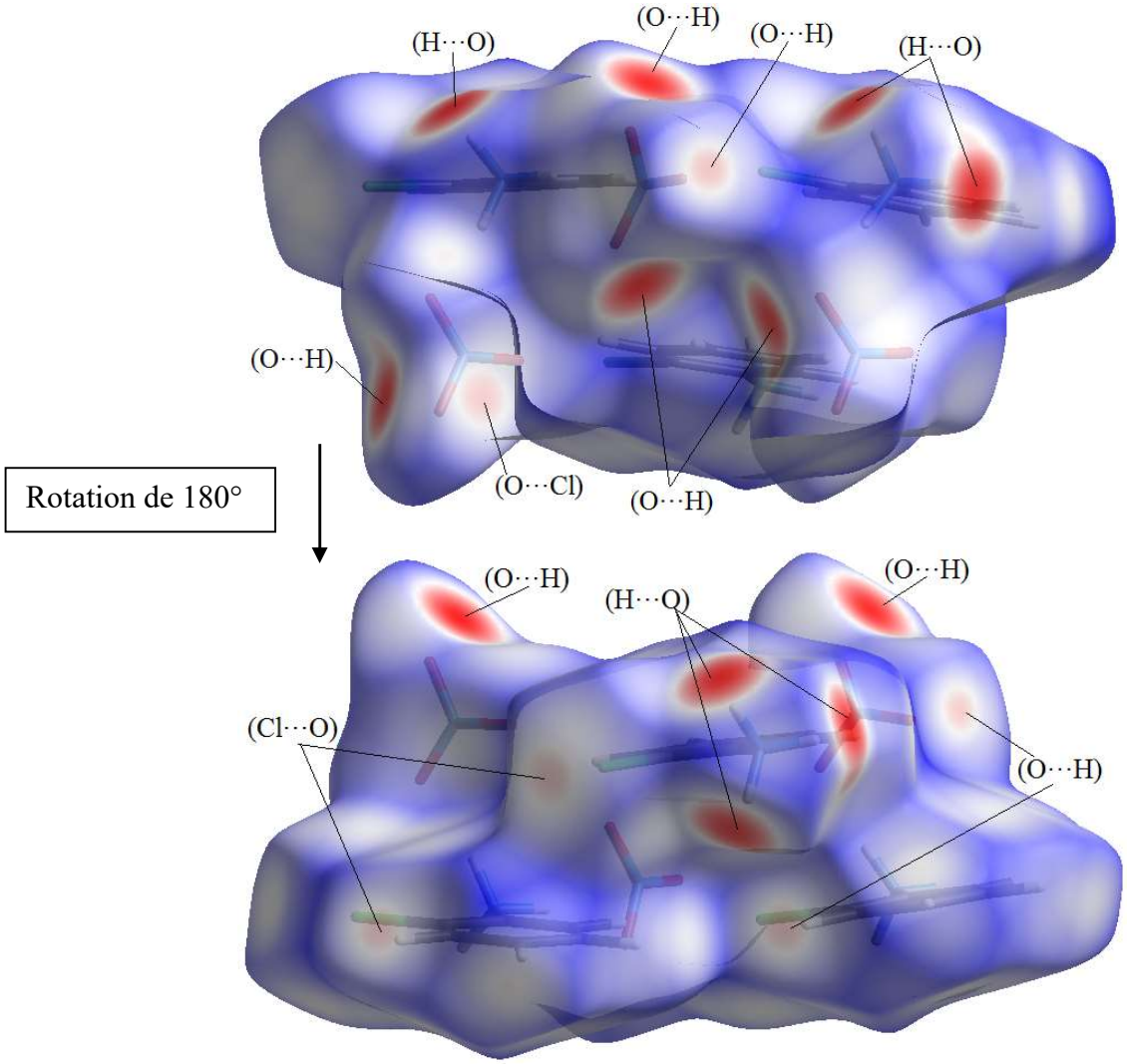


Figure 50: Représentations *dnorm*de la *SH* visualisant les principaux contacts intermoléculaires au sein du composé ***o-ClAN***.

La **figure 51** (graphique 2D) montre la distribution de tous les contacts et interactions contribuant à la *SH* qui englobe le composé ***o-ClAN***. La deconvolution de cette distribution nous permet de déterminer les contributions individuelles de chaque type d'interaction. Ainsi cette approche apporte d'une part des informations complémentaires à la description géométrique des liaisons hydrogène obtenus à partir de l'analyse structurale. Et d'autre part, elle nous permet d'analyser les interactions et les contacts non conventionnels tels que les interactions H…H et de déterminer leurs contributions dans la stabilité des empilements cristallins de ces matériaux.

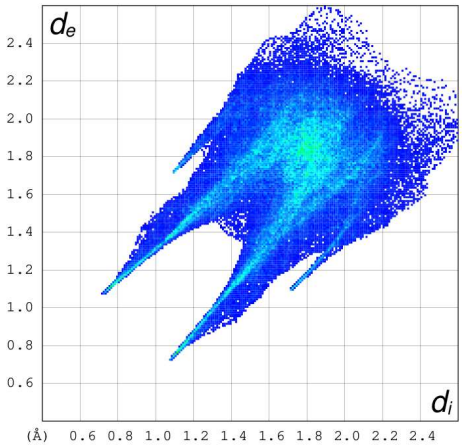


Figure 51: Graphiques 2D représentant les empreintes digitales de la totalité des contacts intermoléculaires autour du composé ***o-ClAN***.

La **figure 52** illustre les contributions relatives des différents types d'interactions à la *SH*. Les graphiques (**b**, **c**, **d** et **e**) illustrent les contributions des atomes d'hydrogène, qui jouent un rôle important dans la cohésion du packing cristallin de ce composé. Ce rôle se traduit par la contribution des contacts résultant des atomes d'hydrogène et d'oxygène (H···O/O···H) ou de carbone (C···H/H···C) ou d'hydrogène (H···H) et ou de chlore (Cl···H/H···Cl) situés des deux côtés de la *SH*. Ces contacts participent avec les contributions respectives de 47.7%, 13.6%, 12.7% et 10.4% de l'ensemble des contacts représentant les interactions intermoléculaires caractéristiques du composé ***o-ClAN***.

Les atomes de chlore sont impliqués aussi dans les interactions avec les atomes d'oxygène Cl···O/O···Cl (4.7%) et de carbone Cl···C/C···Cl (3.2%) suivis des contacts N···H/H···N (1.8%), Cl···N/N···Cl (1.6%). Quant aux contacts les plus faibles de type C···C, O···C/C···O et O···N/N···O, ils constituent chacun une contribution de l'ordre de 1% de la totalité des interactions intermoléculaires observées.

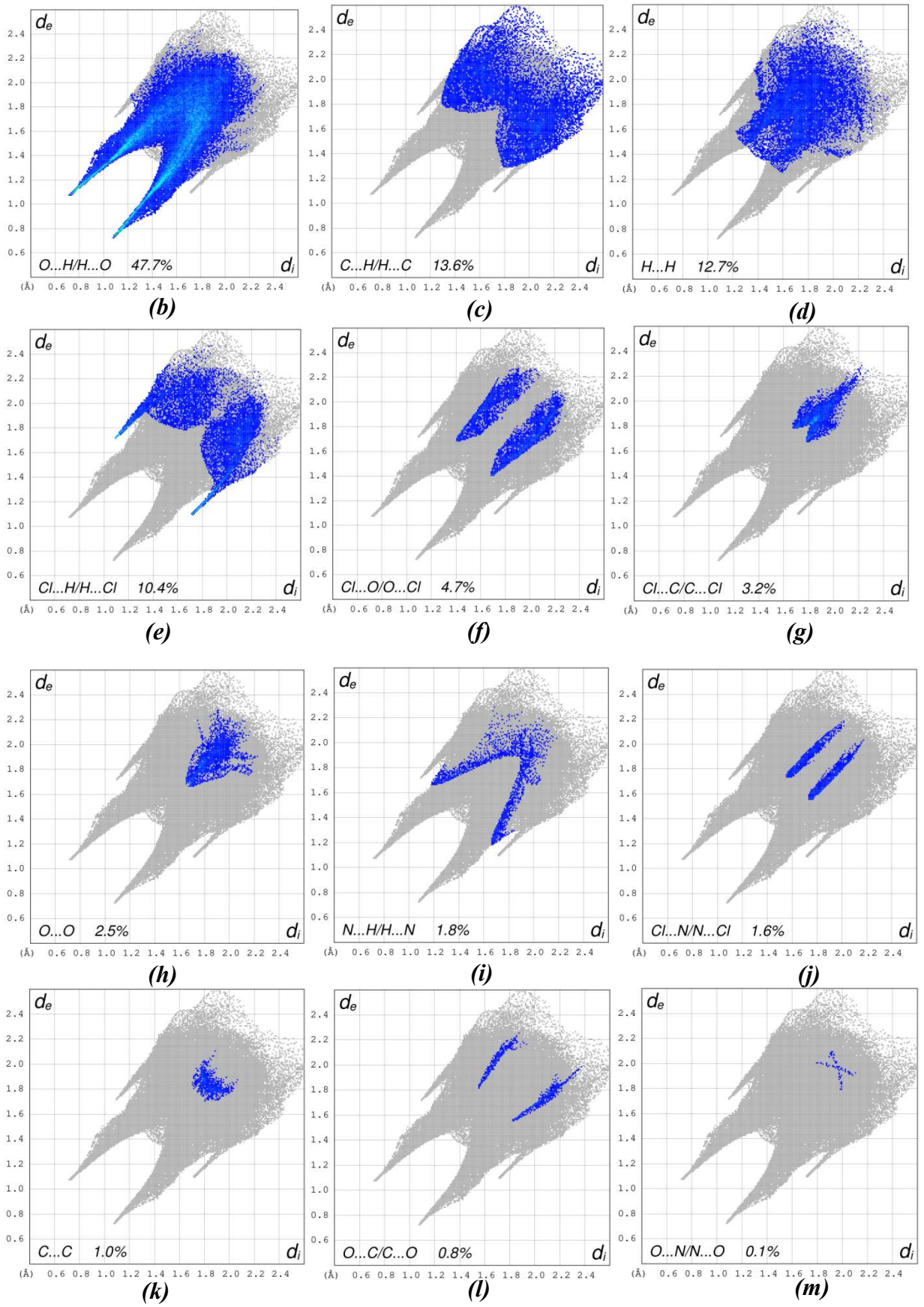


Figure 52: Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour du composé ***o-ClAN***.

X.2. Représentation *de* de la *SH* autour des différentes entités

X.2.1. Autour des anions nitrate

L'examen du mode de représentation *de* de la *SH* autour des anions nitrate montre que tous les atomes d'oxygène contribuent à la surface comme accepteurs d'hydrogène. La **figure 53** représente l'environnement moléculaire autour des anions et révèle que chaque anion est entouré par trois cations différents. La présence des taches jaune-orange sur la surface peut être attribuée à des contacts de type cation-anion N—H···O. Ces résultats sont en accord avec l'analyse structurale. En effet, l'étude structurale et l'analyse de la *SH* autour des anions nitrates montrent que les atomes d'oxygène O3AN, O6AN et O9AN ne sont pas impliqués dans des contacts intermoléculaires.

La **figure54 (a_1, a_2, a_3)** exhibe les graphiques 2D répertoriant la relation entre les distances *de* et *di* de la totalité des contacts contribuant à la *SH* qui englobant les anions nitrates du composé ***o-ClAN***. L'analyse des graphiques 2D montre la forte relation existant entre les atomes d'oxygène situés à l'intérieur de la *SH* autour des anions et des atomes d'hydrogène logés à l'extérieur de la *SH*. Ces contacts de type O···H contribuent à 80% aux interactions reliant les anions aux cations avoisinants succédés par les contacts de type O···O (~8.5%). Ces derniers contacts représentés par un amas de points, dont les grandeurs *di* et *de* figurant avec des distances de l'ordre de 3.20 Å pour l'anion ***1*** et 3.33 Å pour les anions ***2*** et ***3*** observées pour plusieurs contacts proches O3AN···O4AN (anion ***1 et 2***) et O9AN···O2AN (anion ***3***) (**Figure 54 c_1, c_2, c_3**).

La nature des anions nitrate fait qu'ils soient prédominés principalement par des contacts O···H de type anion-cation. Leurs graphiques 2D sous forme des griffes représentent une extrémité vers les paires (*de* = 0.70 Å, *di* = 1.05 Å) (pour les trois anions) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène 2.72 Å et qui sont attribuées aux interactions de type N—H···O [N1B—H3NB···O1AN, N1A—H1NA···O4AN et N1D—H3ND···O8AN] (**Figure 54 b_1, b_2, b_3**).

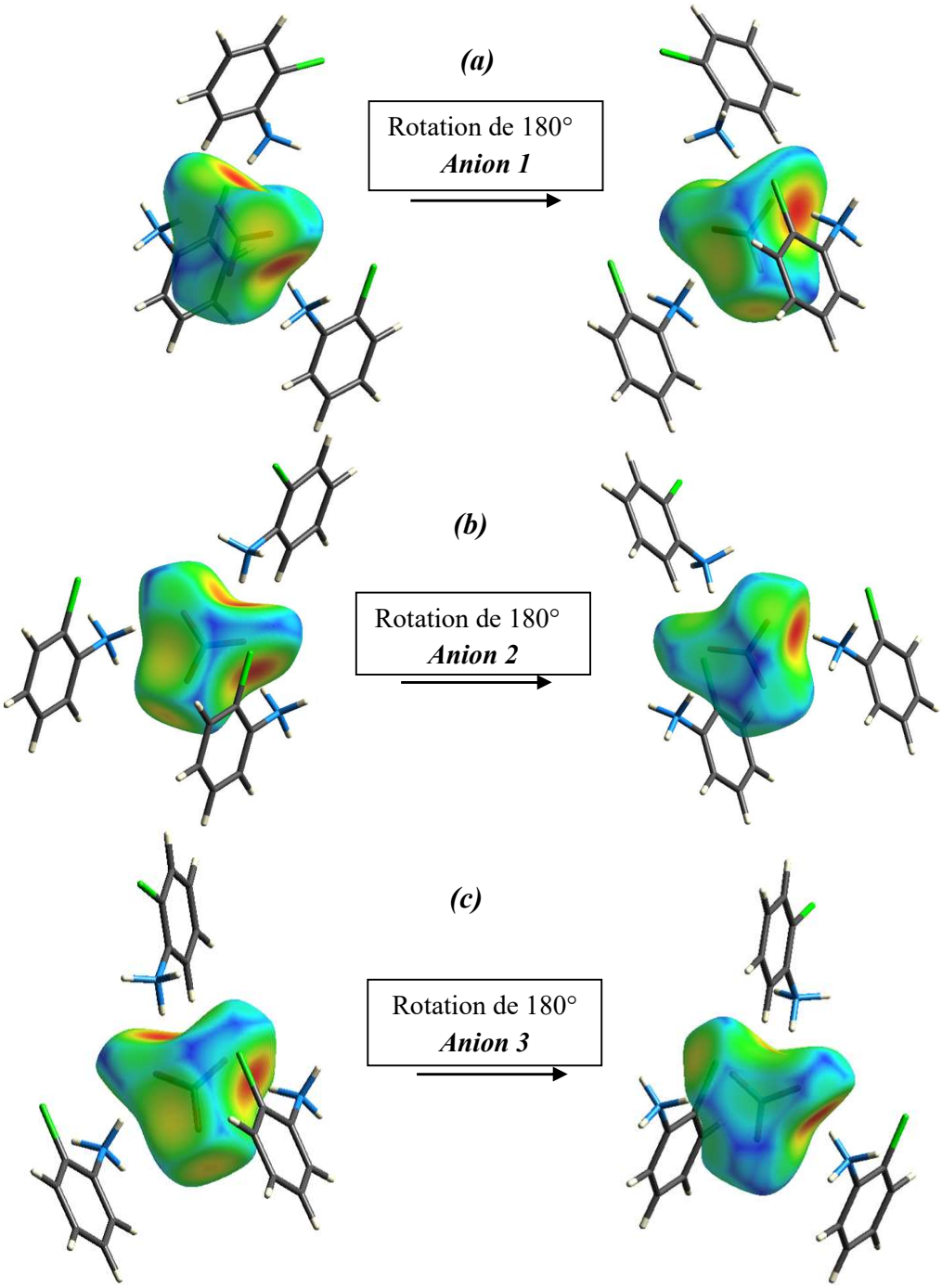
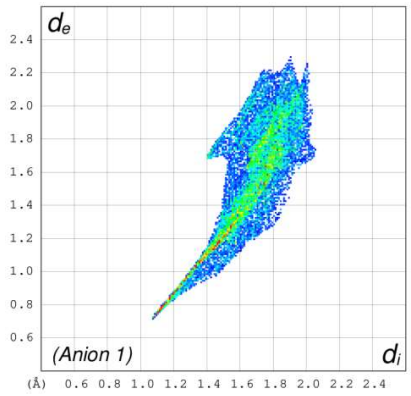
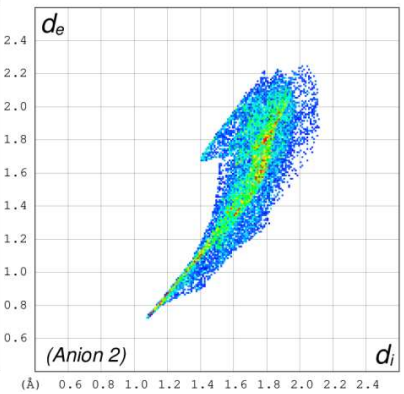


Figure 53: La *SH* autour des anions NO_3^-colorée selon le mode *de :* **(a)** anion 1, **(b)** anion 2 et **(c)** anion 3.

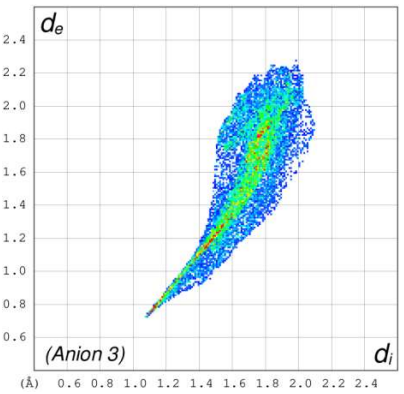
Les interactions de type oxygène-chlore O···Cl (4.7%) et azote-hydrogène N···H (3.1%) de l'anion ***1*** représentent des contributions légèrement moins importantes que l'anion ***2*** et l'anion ***3*** (O···Cl : 5.4% et 5.3% / N···H : 2.9% et 2.9% respectivement). Le reste des contacts (N···Cl, O···C et N···H) représentent des contributions inférieures à 3% : anion ***1*** [2.2%, 1.2%, 0.6%], anion ***2*** [2.6%, 0.2%, 0.5%] et l'anion ***3*** [2.6%, 0.6%, 0.2%] respectivement.



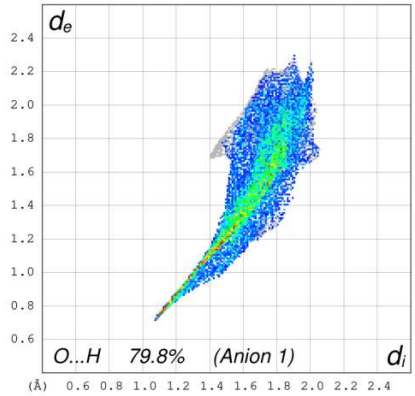
(a1)



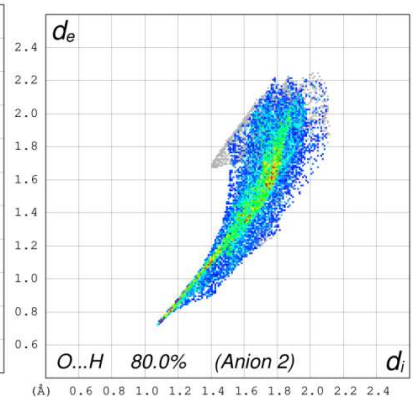
(a2)



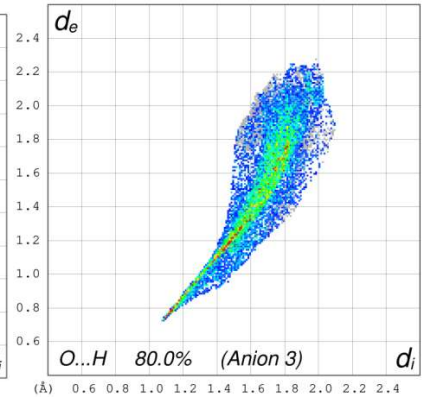
(a3)



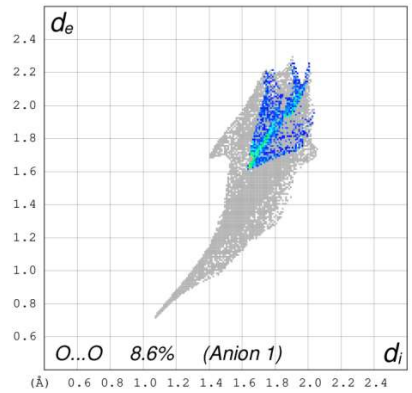
(b1)



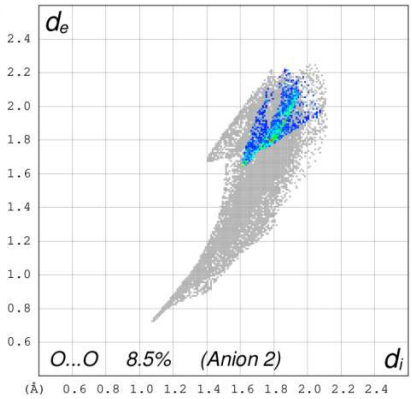
(b2)



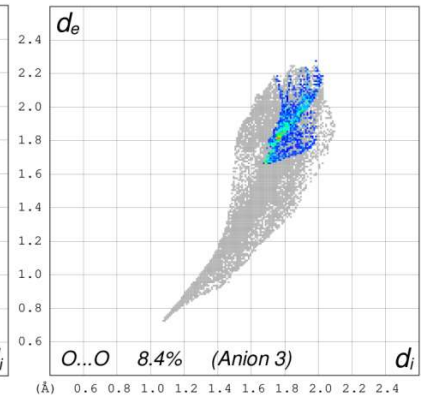
(b3)



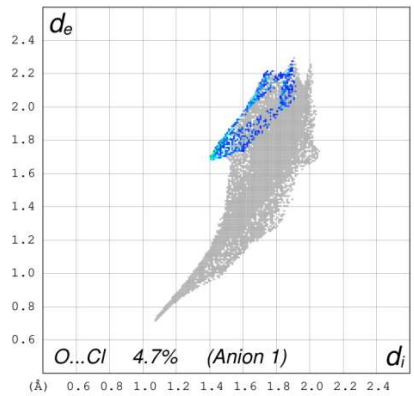
(c1)



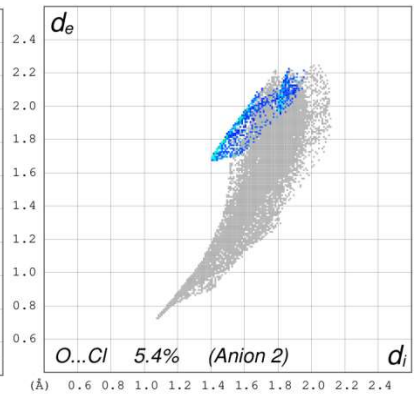
(c2)



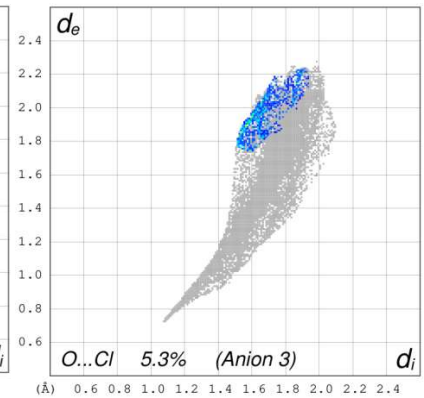
(c3)



(d1)



(d2)



(d3)

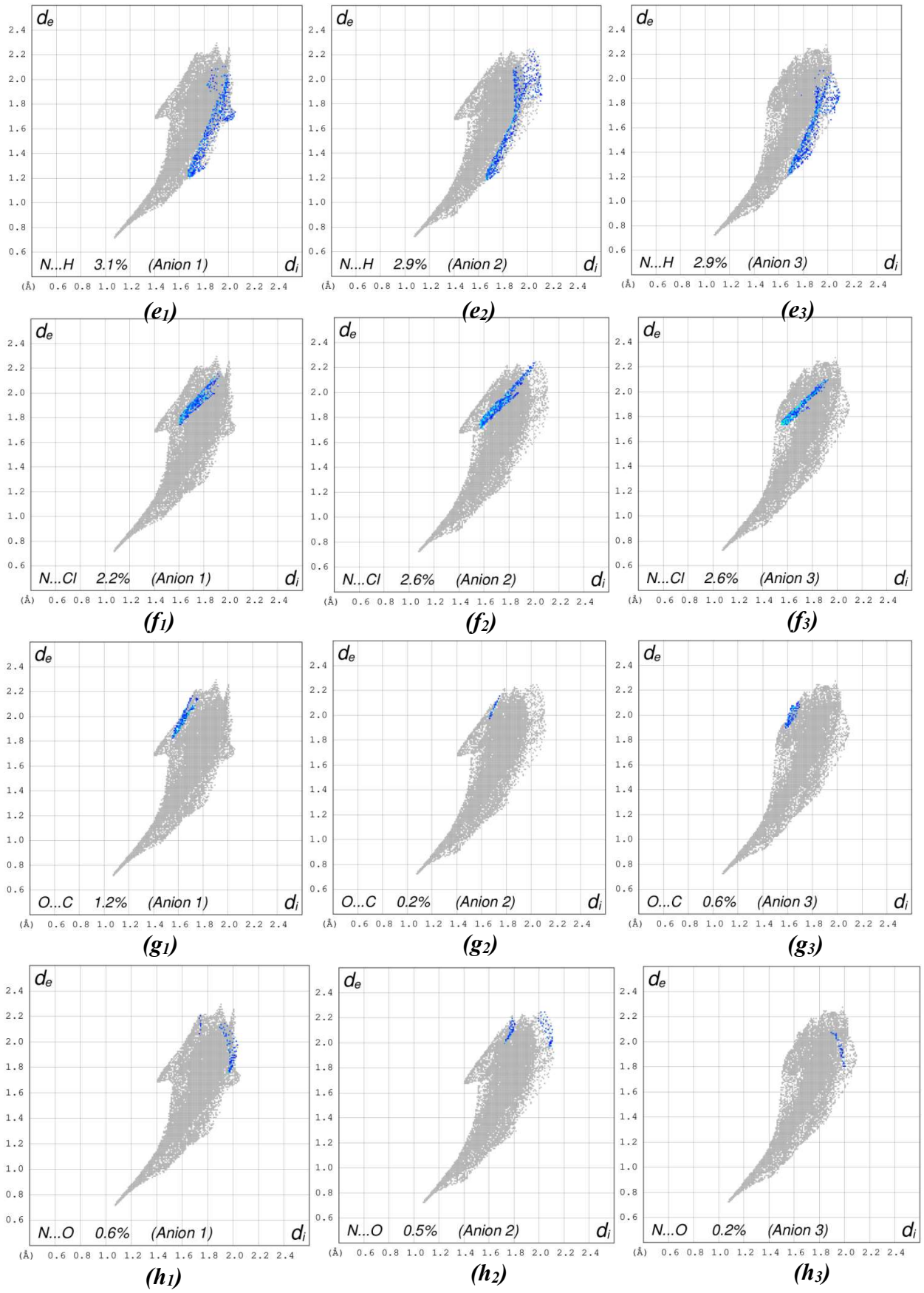


Figure 54: Graphiques 2D montrant la contribution des différents contacts intermoléculaires à la *SH* en mode *de* entourant les anions nitrates du composé ***o-ClAN***.

X.2.2. Autour des cations o-chloroanilinium

La construction *de* de la *SH* nous a permis de discerner les interactions autour des entités cationiques. Les taches jaune-orange présentes sur la surface indiquent les positions des contacts entre le cation situé à l'intérieur et les différentes entités logées à l'extérieur de la surface. On peut remarquer sur ces surfaces que les contacts Cl···H sont présentés avec une grande tache orange plus intense que pour les autres composés que nous avons analysés. On note aussi la présence de plusieurs régions jaunes sur la surface de la présentation *de* qui sont dues de la proximité des différents atomes d'hydrogène délimitant la *SH* qui entoure les cations (**Figure 55**).

La **figure 56 (a_1, a_2, a_3)** illustre les répartitions des différents contacts et leurs contributions totales à la *SH* (en mode *de)* autour des cations o-chloroanilinium. On observe à partir de ces graphiques 2D que les caractéristiques des contacts impliquant les cations sont comparables mais des différences subtiles subsistent notamment aux niveaux des contacts H···H et Cl···H.

Les atomes d'hydrogène jouent un rôle très important dans la cohésion cristalline de ce composé où ils forment des contacts avec les atomes d'oxygène, carbone, hydrogène et chlore. A ce titre, les graphiques **(56 : b_1, b_2, b_3)** tiennent compte des contacts les plus dominants, ils sont de type H···O et participent avec des contributions respectives de 33.0%, 33.4% et 33.5% pour les cations **A**, **B** et **D** respectivement. Ils sont suivis des contacts de type C···H/H···C avec des contributions de 20.7% (**cation A**), 21.4% (**cation B**) et 21.3% (**cation D**) respectivement **(Figure 56 c_1, c_2, c_3)**. Les contacts H···O associés aux interactions cation-anion (N—H···O) impliquant les trois cations montrent des extrémités similaires vers le point défini par la paire (d_e = 1.07 Å, d_i = 0.70 Å) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène (2.72 Å).

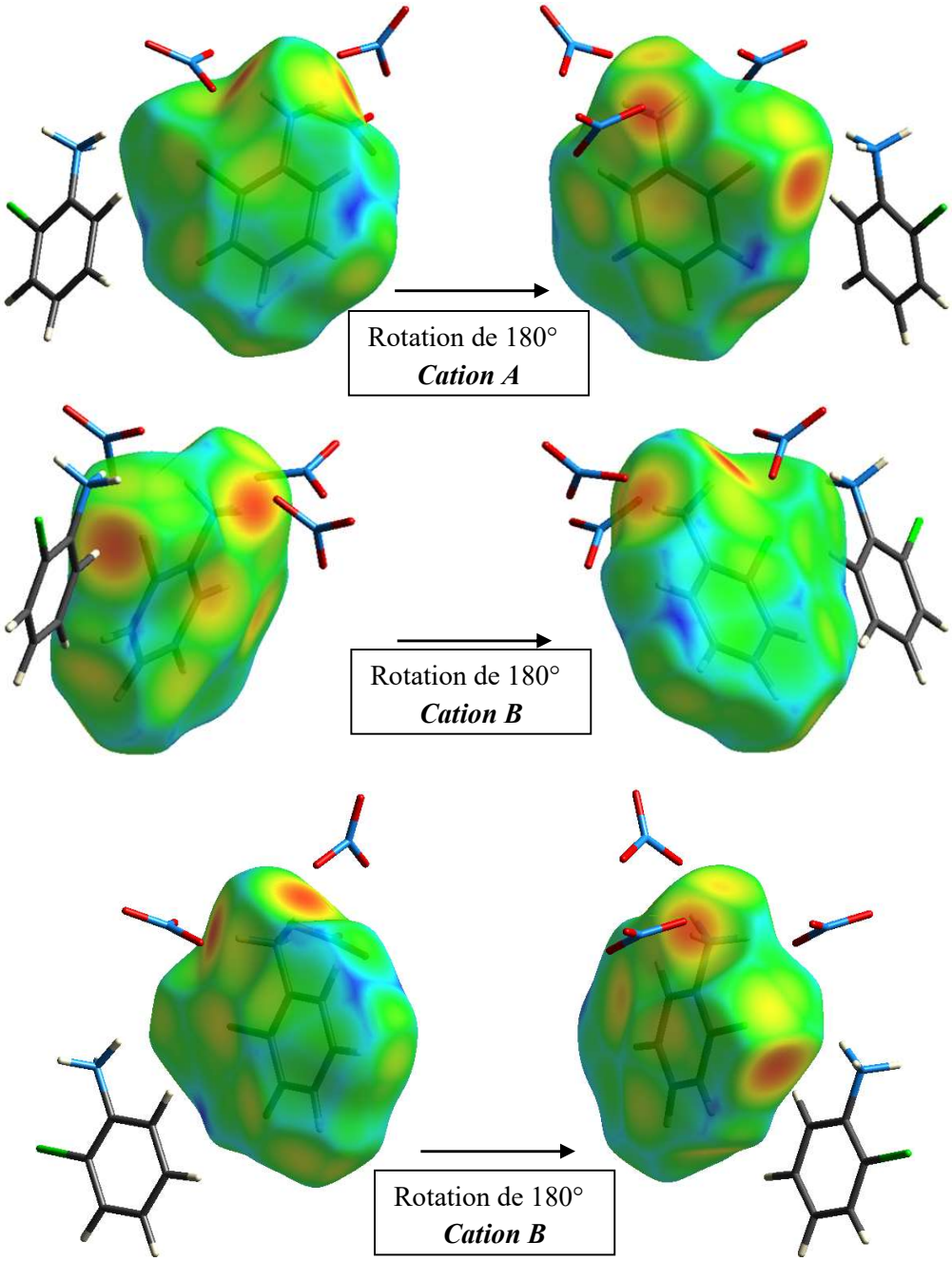


Figure 55: Représentation du mode *de* de la *SH* autour des cations ***A***, ***B*** et ***D***.

Les graphiques 2D (**Figure 56 : d_1, d_2, d_3**) dévoilent la présence des contacts H···H sous forme d'un amas de point situés au niveau de la diagonale du diagramme des trois cations avec des contributions significatives de 16.7%, 15.7% et 16.1% pour les cations ***A***, ***B*** et ***D*** respectivement.

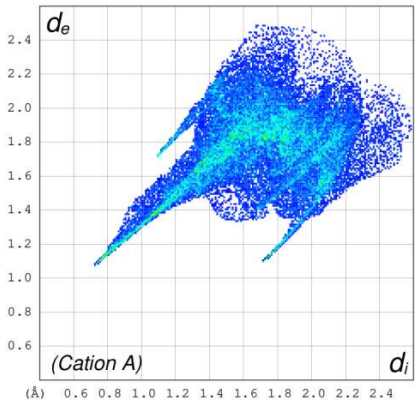
La relation entre les paires *de* et *di* des contacts Cl···H/H···Cl des graphique 2D sous forme de griffe exhibe deux extrémités pointant pour chaque cation :

- **Figure 56 e$_1$** cation ***A*** : C3A—H3A···Cl1B vers les paires (*de* = 1.70 Å, *di* = 1.10 Å)
  C3D—H3D···Cl1A vers les paires (*de* = 1.10 Å, *di* = 1.70 Å)
- **Figure 56 e$_2$** cation ***B*** : C3A—H3A···Cl1B vers les paires (*de* = 1.70 Å, *di* = 1.10 Å)
  C3B—H3B···Cl1D vers les paires (*de* = 1.10 Å, *di* = 1.70 Å)
- **Figure 56 e$_3$** cation ***D*** : C3D—H3D···Cl1A vers les paires (*de* = 1.70 Å, *di* = 1.10 Å)
  C3B—H3B···Cl1D vers les paires (*de* = 1.10 Å, *di* = 1.70 Å)

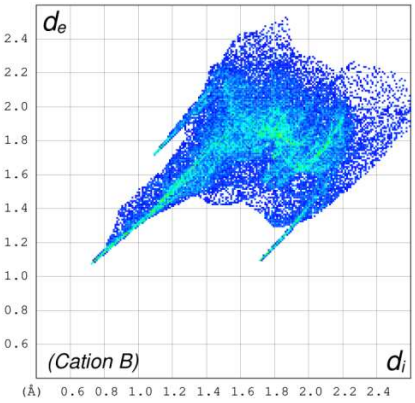
La somme des valeurs *de* et *di* est plus petite que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène et de chlore (2,95 Å). Ces contacts révèlent que les trois cations sont liés entre eux en formant des contacts cation-cation. En ce qui concerne les graphiques (**f$_1$, f$_2$, f$_3$**) et (**g$_1$, g$_2$, g$_3$**), il s'agit d'une représentation des contacts des atomes de chlore logés à l'intérieur de la *SH* et des atomes de carbone et d'oxygène situés à son extérieur (Cl···C/C···Cl et Cl···O). Ces contacts participent avec des contributions voisines pour les trois cations: 5.0%, 3.8% (cation ***A***), 5.1%, 4.2% (cation ***B***) et 4.9%, 4.4% (cation ***D***). Tandis que le reste des contacts ne présente que des contributions inférieures à 2%. On constate une similarité dans ces résultats avec ceux obtenus lors de l'étude des liaisons hydrogène.

L'analyse de la *SH* du composé ***o-ClAN*** nous a permis d'approfondir notre étude sur la contribution de différents contacts interatomiques. Les empreintes digitales de la figure précédente révèlent que les contacts de type H···O entre les cations et les anions participent à la *SH* englobant les cations ***B*** et ***D*** avec des contributions de 33.4% et 33.5% respectivement. Ces contributions sont quasiment équivalentes à celles autour de la surface du cation ***A*** (33.0%). Notons que l'analyse structurale montre que ce type de contacts est observé le long de l'axe *b*. Les contacts de type cation-cation C···H/H···C sont illustrés par des taches plus lumineuses sur les *SH* de cations ***B*** et ***D*** que celles observées sur la surface du cation ***A*** ce qui se traduit par des contributions respectives 21.4%, 21.3% et 20.7%. Tandis que la participation des contacts de type H···H à la *SH* autour du cation ***A*** (16.7%) est plus grande que celles des cations ***D*** (16.1%) et ***B*** (15.7%).

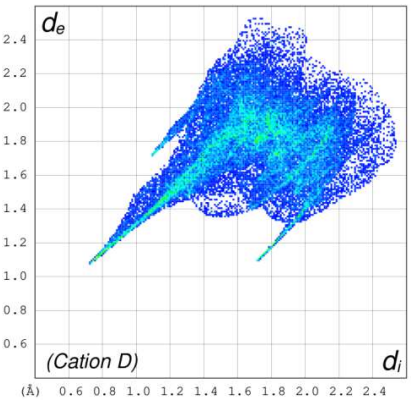
Les contacts entre les atomes de chlore et les atomes d'oxygène Cl···O/O···Cl représentent des participations entre 3.8% et 4.4%. La contribution des contacts Cl···C/C···Cl est similaire pour les trois cations du composé ***o-ClAN***.



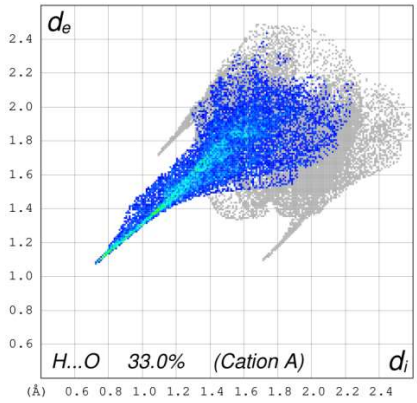
(a1)



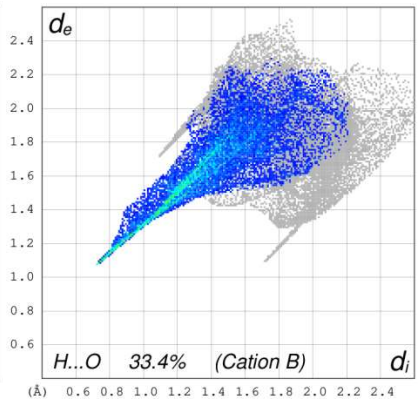
(a2)



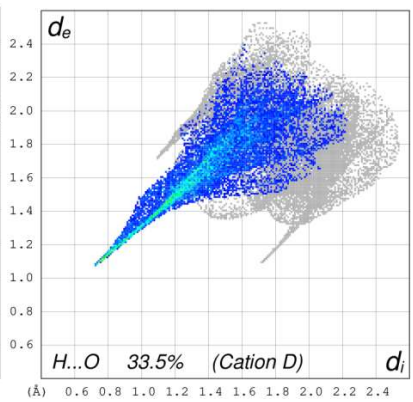
(a3)



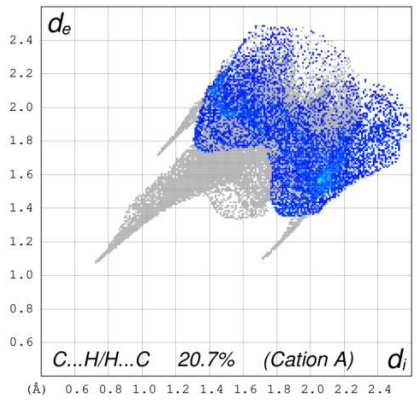
(b1)



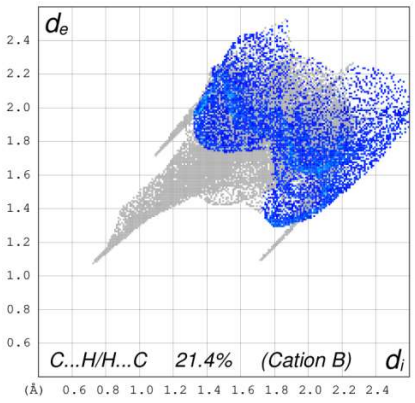
(b2)



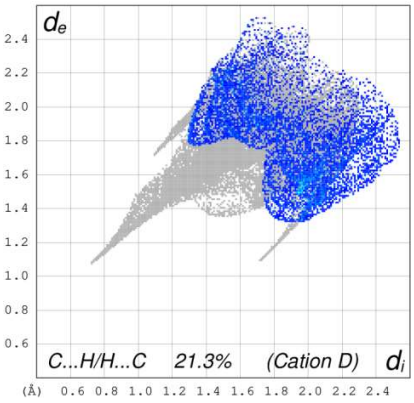
(b3)



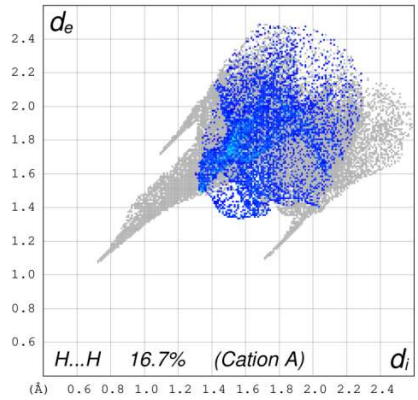
(c1)



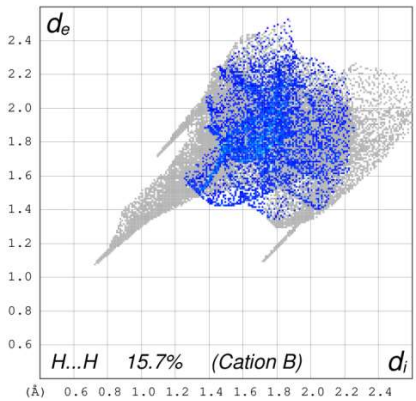
(c2)



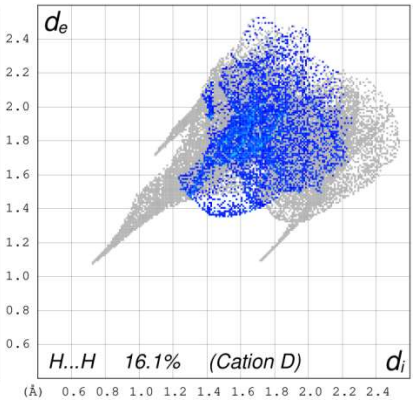
(c3)



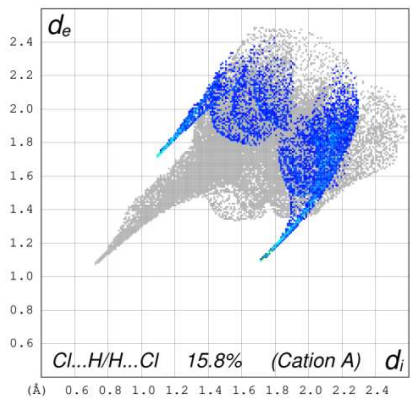
(d1)



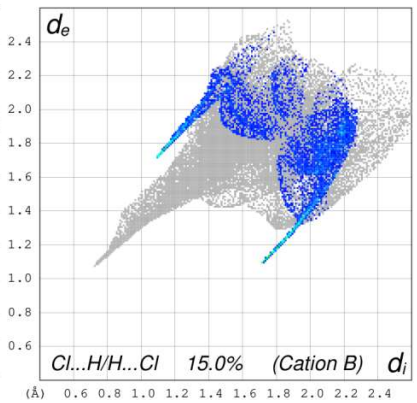
(d2)



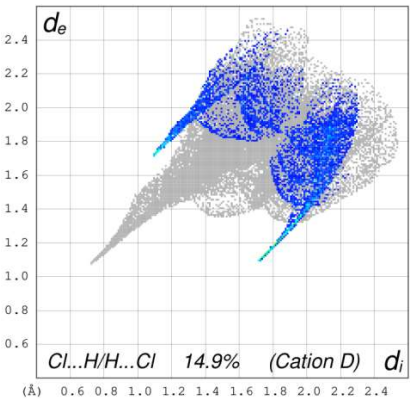
(d3)



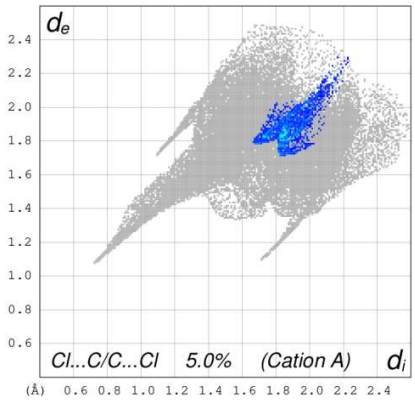
(e1)



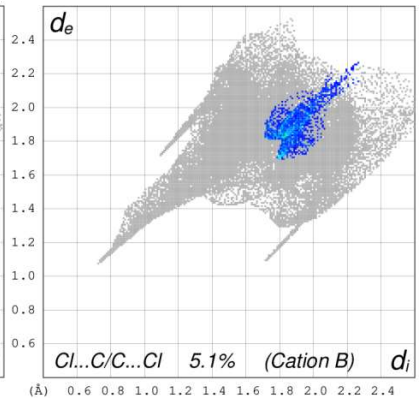
(e2)



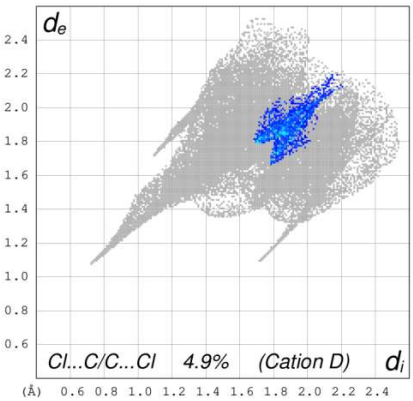
(e3)



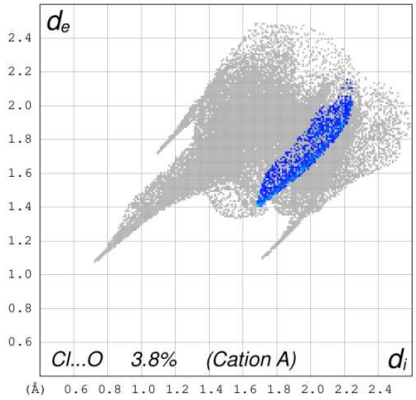
(f1)



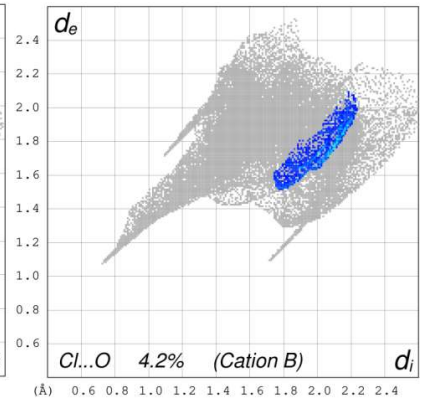
(f2)



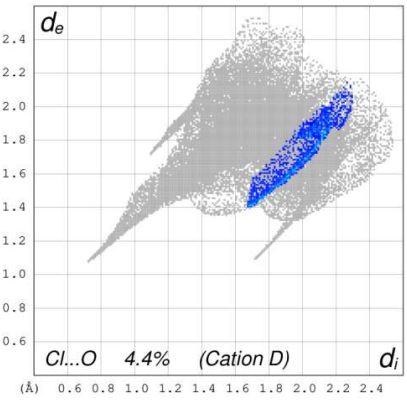
(f3)



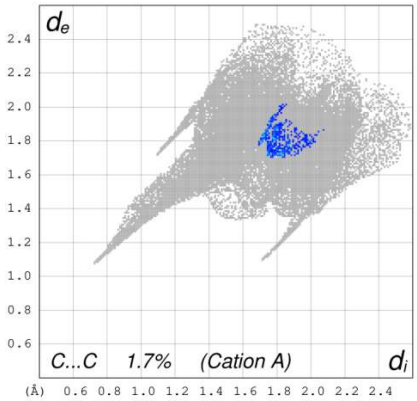
(g1)



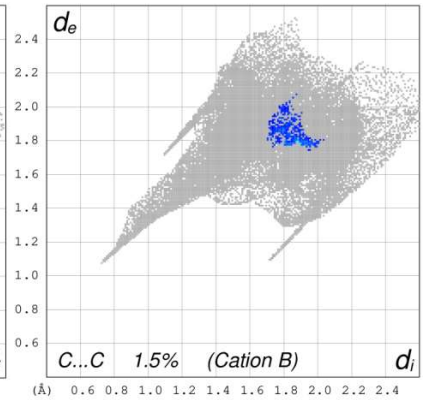
(g2)



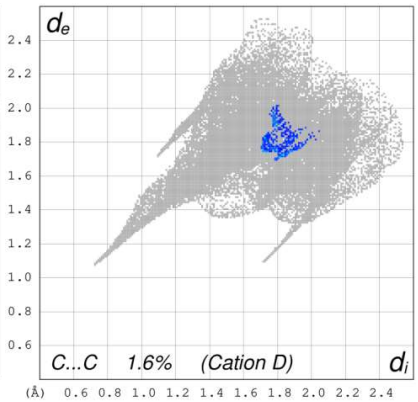
(g3)



(h1)



(h2)



(h3)

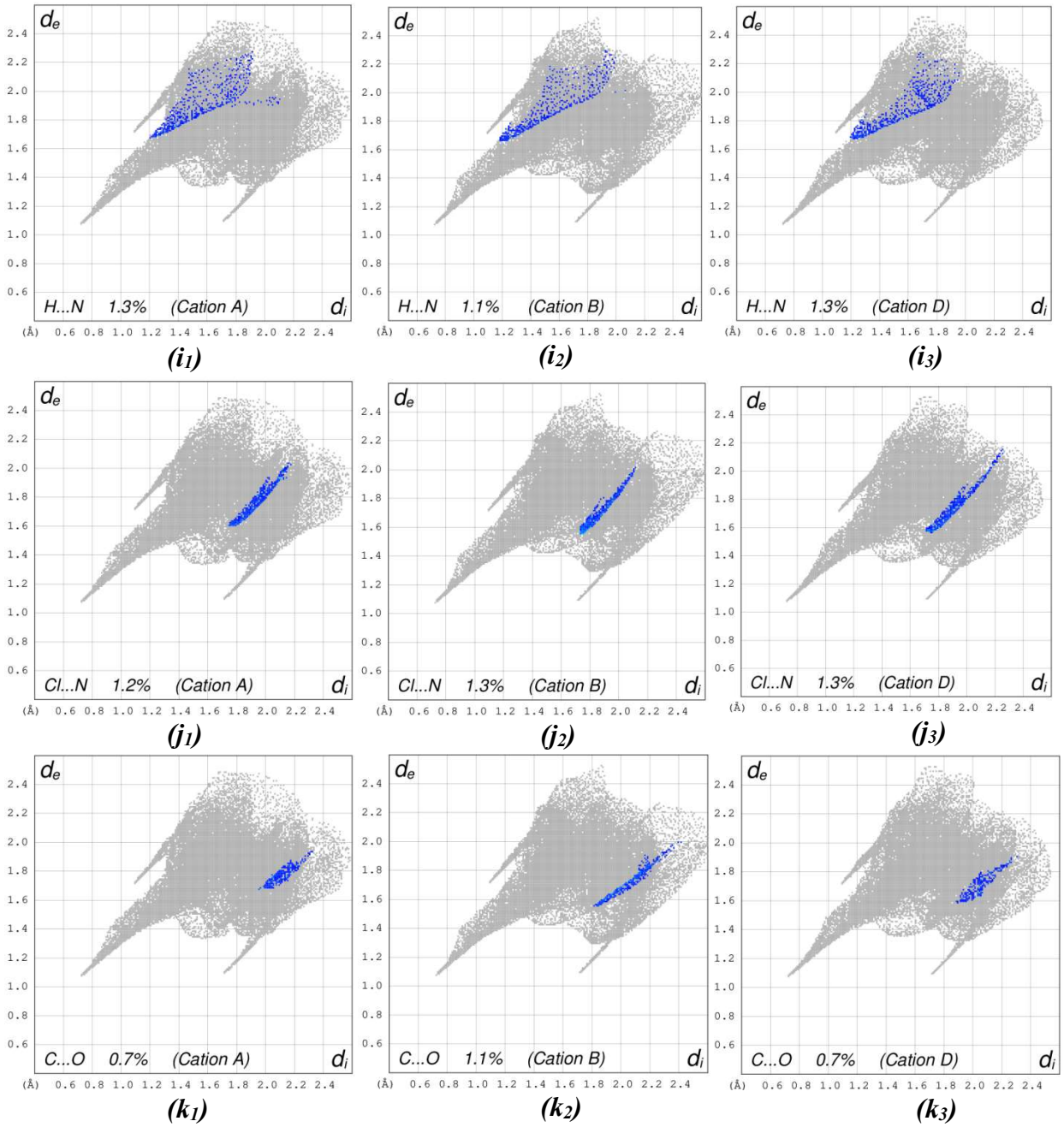


Figure 56: Graphiques 2D montrant les contributions des différents contacts intermoléculaires à la *SH* autour des cations o-chloroanilinium.

X.3. Etude comparative

Nous présentons à travers cette étude comparative un bilan de l'ensemble des interactions intermoléculaires identifiées dans les matériaux étudiés ainsi que leurs contributions (**Figure 57**). Cette analyse a été réalisée en se basant sur les résultats des analyses de la surface d'Hirshfeld (en mode de représentation *dnorm*) pour les quatre composés étudiés dans cette partie.

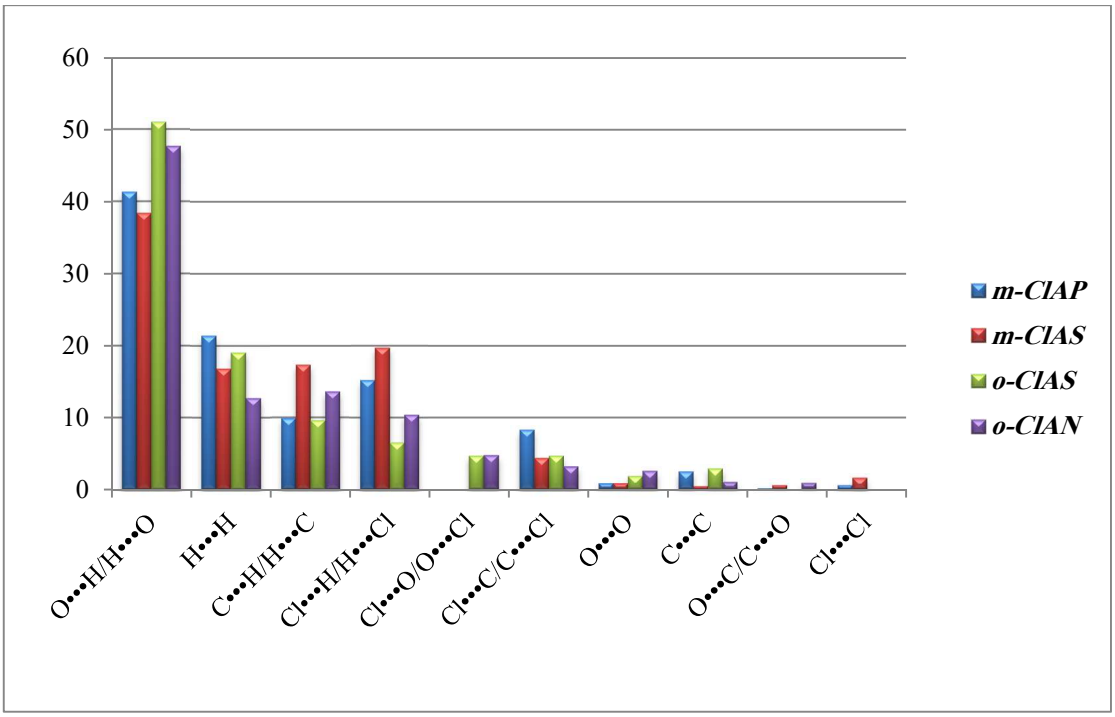


Figure 57: Pourcentage relatif aux contributions de différents contacts à la surface Hirshfeld des composés étudiés (***m-ClAP, m-ClAS, o-ClAS*** et ***o-ClAN***).

On observe que les contacts les plus dominants sont de type O···H/H···O avec des contributions d'environ 50% et 40% pour les composés à base d'o-chloroanilinium et de m-chloroanilinium respectivement. Tandis que les contacts de type Cl···H montrent des contributions plus grandes dans les composés ***m-ClAS*** (19.7%) et ***m-ClAP*** (15.2%) que les composés ***o-ClAN*** (10.4%) et ***o-ClAS*** (6.5%).

Le composé ***m-ClAP*** représente une contribution des contacts H···H (**21.4%**) assez importante suivies des contributions des composés ***o-ClAS (19%)***, ***m-ClAS (16.8%)*** et ***o-ClAN (12.7%)***. Les contacts entre les atomes de carbone et d'hydrogène (C···H) situés des deux côtés de la *SH* englobant les composés ***m-ClAP*** et ***o-ClAS*** montrent des taux de participation

inférieurs à 10%, alors que ces contacts présentent des contributions de 17.3% et 13.6% pour les composés ***m-ClAS*** et ***o-ClAN***.

Comme nous l'avons indiqué précédemment dans les études structurales, l'analyse des surfaces Hirshfeld des composés à base d'o-chloroanilinium révèlent aussi la présence des contacts entre les atomes de chlore et d'oxygène (Cl···O) avec des contributions de (4.6%) pour le composé ***o-ClAS*** et elles participent jusqu'à 4.4% dans le composé ***o-ClAN***. Il est important de noter que ces contacts sont absents dans les composés à base de m-chloroanilinium. Au contraire, on observe que les interactions halogène –halogène (Cl···Cl) sont présent uniquement dans les composés à base de m-chloroanilinium.

En résumé, les packings cristallins des composés à base de ***m-ClA*** sont caractérisés par plus d'interactions de type H…H, Cl…H et Cl…Cl alors que les interactions de type O…H et Cl…O présentent des contributions plus significatives dans le cas des composés à base de ***o-ClA***

XI. Les propriétés optiques non linéaires du composé *o-ClAN*

Les composés hybrides organique-inorganique ont fait l'objet de plusieurs études intensives en raison de leurs propriétés remarquables polyvalentes. Les dérivés d'anilinium ont reçu aussi une attention importante ces dernières années, à cause de leurs applications intéressantes en tant que matériaux de départ dans de multiples processus industriels et pharmaceutiques **[26-27]**. Comme exemple, le m-chloroaniline est utilisé comme précurseur pour la synthèse d'antimicrobiens et de bactéricides : Chlorhexidine **[28]**. Les halogénures d'anilinium sont utilisés dans l'élaboration des dispositifs optoélectroniques avec des caractéristiques optiques non linéaire intéressantes. L'efficacité NLO élevée observée pour ces composés est corrélée à la forte polarisabilité des molécules avec des liaisons π-conjuguées de la partie organiques et au réseau étendu des interactions intermoléculaires entre les cations organiques et les anions inorganiques, ce qui favorise le transfert de charge. D'autre part, ces composés sont bien étudiés en raison de la facilité des approches synthétiques, pour leurs stabilités chimique et mécanique et leurs capacités à cristalliser dans des structures non centro-symétriques adaptées aux applications NLO de second ordre. Dans ce contexte nous poursuivons nos investigations depuis plusieurs années sur les composés hybrides dérivés de l'anilinium **[29-31]**.

Les processus optiques non linéaires sont des phénomènes spécifiques à certains composés capables d'obtenir sous l'application d'un champ lumineux intense une polarisation de milieux, cette polarisation dépend d'une manière non-linéaire de l'amplitude du champ électrique appliqué. Dans la plupart des cas, l'origine physique de cette manifestation se produit au niveau atomique, tandis que la nature des atomes constituant le matériau et la structure cristalline jouent un rôle très important dans la réponse optique. Selon ces caractéristiques le matériau peut donner lieu à un certain nombre des processus non linéaires. Ainsi les différentes interactions entre les entités d'un matériau non centrosymétrique avec une excitation lumineuse, par l'intermédiaire de la polarisation induite peuvent engendrer divers processus de second ordre.

Dans cette partie nous présentons les propriétés optiques non linéaires (**ONL**) du second harmonique (**SHG**) et du troisième harmonique (**THG**) du composé ***o-ClAN*** qui présente une structure non centrosymétrique décrite dans la partie précédente.

XI.1. Caractérisation spectroscopiques UV-Visible

Afin de connaitre les domaines d'absorption des composés étudiés, une étude spectrale préalable est nécessaire avant d'effectuer les mesures de leurs propriétés optiques non-linéaires. Ces mesures nous permettent de choisir les longueurs d'onde les plus appropriées pour les processus d'excitation. Dans ce contexte, nous avons effectué une étude spectrale UV-Visible comparative du composé hybride ***o-ClAN*** avec le produit de départ o-chloroaniline. Les mesures ont été conduites avec deux approches : ***i)*** en solution pour le produit de départ avec une concentration de 10^{-5} mol/l afin de s'affranchir des problèmes de saturations puis ***ii)*** sur les cristaux broyés pour le composé hybride ***o-ClAN***. L'avantage des mesures à l'état solide consiste à la réduction de l'effet de solvant qui peut éventuellement altérer les propriétés du matériau analysé. Les spectres d'absorption obtenus pour les deux composés ***o-ClA*** et ***o-ClAN*** sont présentés sur la **figure 58**. Les propriétés d'absorption de ces composés ont été étudiées dans la gamme spectrale [250 nm- 900 nm] où se situent les différentes transitions électroniques discutées dans **le chapitre II** (méthodes expérimentales).

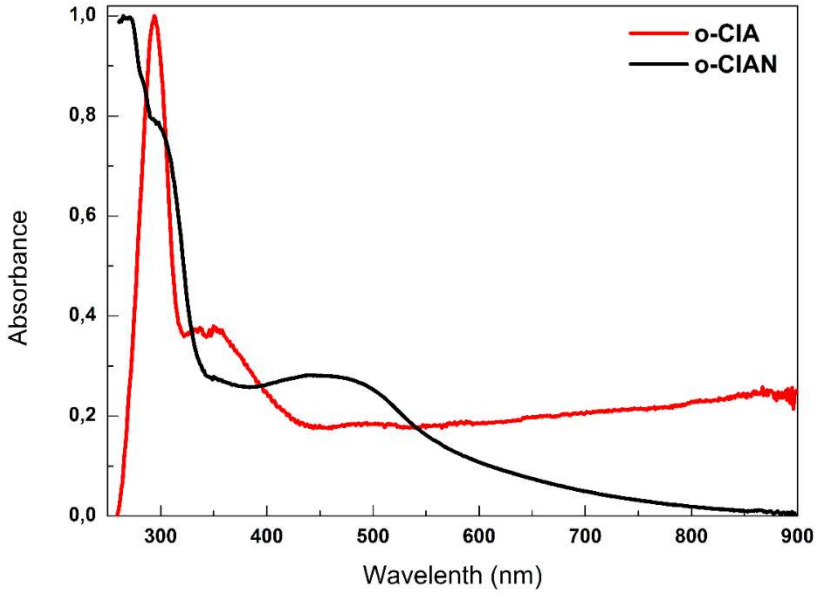


Figure 58: Les spectres d'absorption des composés à base d'o-chloroaniline. La matrice organique ((***o-ClA***) (rouge) et le composés hybride (***o-ClAN***) en **noir**.

Ces spectres présentent des structures bien résolues avec une absorption maximale à la longueur d'onde λmax=293nm pour la matrice organique avant le griffage de l'anion (produit de départ ***o-ClA***) et à 269 nm pour le composé hybride (***o-ClAN)***. Ces bandes d'absorption sont associées aux transitions π→π* des entités aromatiques. Nous observons également une large bande d'absorption entre 320 et 430 nm avec un pic centré à 350 nm pour la matrice ***o-ClA***.

Une large bande entre λ=390 nm et λ=570 nm avec un maximum centré à 450 nm est également observée pour le composé hybride ***o-ClAN***. Cette bande peut être attribuée aux transitions de type n→π* et indique clairement un déplacement de la bande d'absorption de faible énergie vers le rouge. Le fait que le composé ***o-ClAN*** montre une absorption maximale à une longueur d'onde plus élevée (vers 450 nm), reflète un fort transfert de charge se produisant entre le groupe donneur d'électrons (le groupement ammonium) et le groupe accepteur d'électrons (l'anion). Cette observation montre une amélioration de l'efficacité de transfert de charge dans les composés hybrides, comparé au produit de départ ***o-ClA*.**

XI.2. Mesure optique non linéaire (*ONL*)

XI.2.1. Préparation de l'échantillon

Pour les mesures ONL, l'échantillon a été préparé par la compression la poudre obtenue à partir des monocristaux broyés. La poudre est placée dans un porte-échantillon en acier et pressée via un poussoir planaire qu'on frappe avec un marteau, de la poudre supplémentaire est ajoutée jusqu'à ce qu'on obtient une pastille bien solide.

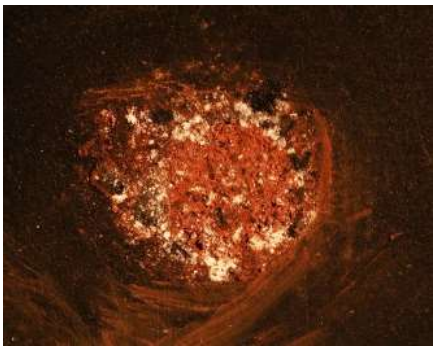


Figure 59: Poudre du composé ***o-ClAN*** avant les mesures ONL (5mm de diamètre).

XI.2.2. Les résultats des mesures ONL

Plus d'informations structurales concernant la polarité de l'échantillon ont été obtenues par réflectométrie diffuse non linéaire à température ambiante. Pour la caractérisation, le composé ***o-ClAN*** a été compressé sous forme de pastille puis irradié par des impulsions femto-secondes. Ces impulsions ont été amplifiées de manière régénérative et accordables à partir d'un système laser Titane-Sapphire avec un OPA (amplificateur paramétrique optique). Etant donné que le composé analysé est un matériau moléculaire, la lumière était légèrement focalisée sur la surface de l'échantillon afin d'éviter les processus de de dégradation thermique de l'échantillon sous le faisceau Laser.

Pour une génération efficace de la seconde (SGH) et de la troisième harmonique (TGH), l'intensité de pic incident est de l'ordre 10^{14} W/m^2 avec une puissance temporelle moyenne de 59mW à λ=1400nm. La lumière diffusée est collectée à un angle faible avec une fibre otique et couplée dans un spectrographe (IsoPlane SCT320 and PIXIS:2KB/BUV, Princeton Instruments). Afin de comparer les intensités absolues émises, un échantillon de référence a été préparé à partir de $LiNbO_3$ (noté LNO dans la suite) dont les propriétés optique non linéaire sont bien connues.

La procédure de travail concernant l'étude de la polarité peut être résumée comme suit :

- Synthèse du matériau à analyser.
- Compression de la poudre en pastille.
- Obtention d'un spectre de réémission pour trouver un triplé de longueurs d'onde appropriées, de SHG et de THG avec une absorption négligeable.
- Enregistrement de spectres harmoniques.
- Détermination des signaux harmoniques $S_{n\omega}$ par intégration du pic corrigé de la ligne de base respective sur une échelle d'énergie en eV.
- Calcul du rapport harmonique f_R.
- Si f_R>≈1, le matériau est probablement polaire, si f_R<<1, la produit présente des caractéristiques non polaires.

XI.2.3. Discussion les propriétés optiques non-linéaires

Suite au processus d'irradiation avec des impulsions femto-seconde à 1400 nm, le composé ***o-ClAN*** présente des signatures correspondantes à la seconde (SHG) et à la troisième (THG) harmonique à 700 et 467 nm respectivement (**Figure 60**). Ces résultats sont également indiqués par le rapport harmonique mesuré f_r allant jusqu'à $5.6x10^7$ qui se rapproche de celui de la valeur de du composé de référence $LiNbO_3$ ($1.0x10^9$). Cette constatation a deux conséquences :

1) parce que f_r est bien au-dessus de l'unité, cette mesure confirme la polarité du composé ***o-ClAN***.

2) le signal THG du composé ***o-ClAN*** normalisé à son homologue SHG est plus prononcé que pour le composé de référence $LiNbO_3$ (LNO).

L'inspection visuelle confirme ce résultat (**Figure 60, bas**) : alors que la signature du composé $LiNbO_3$, avec une longueur d'onde λ=1400nm apparait dans une teinte rouge-magenta, le composé ***o-ClAN*** incorpore des composants cyan relativement plus grands à 467 nm, apparaissant ainsi dans une teinte plus bleue.

Cependant, les signaux ONL du composé ***o-ClAN*** dépend fortement du temps et se détériore de manière significative lors d'une exposition prolongée (**Figure 60, haut**). Cette décroissance temporelle peut être expliquer par les dommages thermiques constatés lors du processus d'excitation du composé ***o-ClAN***.

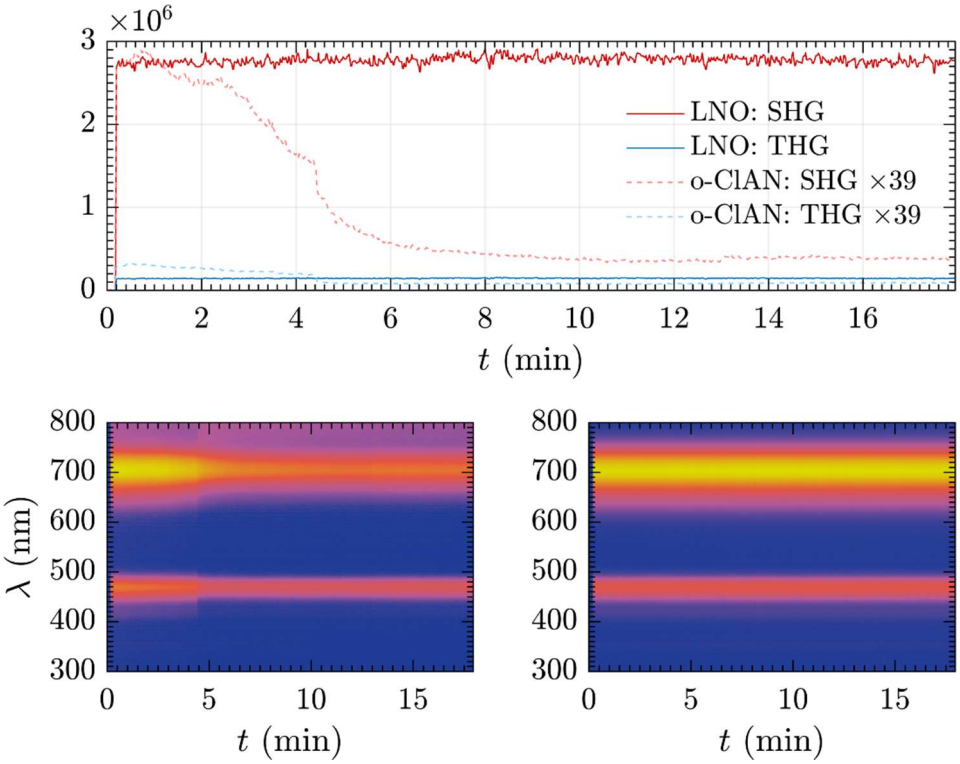


Figure 60: En haut: les lignes continues présentent l'émissions de deuxième (rouge) et de troisième (bleue) harmonique du composé de référence $LiNbO_3$ (LNO) et les lignes discontinues présentent les émissions SGH et TGH du composé ***o-ClAN*** en fonction du temps. **En bas:** les spectres normalisés du composé ***o-ClAN*** (**à gauche**) et du composé de référence $LiNbO_3$ (LNO) (**à droite**) passage du jaune (signal fort) au bleu (signal faible).

En revanche, le composé de référence $LiNbO_3$ (LNO) n'a pas montré de dégradation du signal ou de l'échantillon au fil du temps. Ceci est corrélé d'une part à la composition chimique de ce matériau et d'autre part à ses propriétés structurales.

Afin de s'affranchir des dommages thermiques induits lors des processus excitation-émission et notamment pour des matériaux moléculaires de la même famille des composés étudiés dans ce travail, l'utilisation des longueurs d'onde dans l'infrarouge lointain (longues longueurs d'onde) serait plus favorable. Alternativement, nous pourrons également diminuer) la puissance moyenne du Laser tout en maintenant la même intensité maximale, c'est-à-dire en diminuant le taux de répétition des impulsions. Ainsi l'exposition globale ne diminue pas, en revanche la dissipation thermique à l'intérieur du matériau sera plus efficace.

XII. Conclusion

Les structures cristallines de quatre nouveaux composés à base de chloroaniline sont obtenues par deux méthodes différentes de préparation. Les collectes des données de diffraction des rayons X ont été réalisées à basse température (100K). Les structures hydroxonium o-chloroanilinium sulfate (***o-ClAS***) et m-chloroanilinium dihydrogène phosphate (***m-ClAP***) cristallisent dans le même groupe d'espace *P21/c* et la structure bis(m-chloroanilinium) sulfate (***m-ClAS***) dans un groupe d'espace *P-1*. Suite à nos travaux de recherche sur les composés à base de chloroaniline, nous avons réussi à préparer le composé o-chloroanilinium nitrate (***o-ClAN***) qui cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique (*Pna21*), intéressant pour les propriétés optiques non linéaires (***ONL***). Toutes les structures montrent que les anions ont une géométrie tétraédrique (SO_4^-, $H_2PO_4^-$) et plane (NO_3^-). La géométrie des matrices organiques sont légèrement similaires, et la protonation des matrices organiques dans ces composés est confirmée d'une part par les longueurs des liaisons C—NH_3^+ (C—NH_2 1.386(4) Å **[21]**), et d'autre part à travers la diminution des angles liés aux atomes halogène et des angles liés aux groupements ammonium. Les analyses structurales révèlent que les structures du composé (***m-ClAP***) et (***o-ClAN***) contiennent des doubles couches anioniques [C-A-A-C] parallèles au plan (*ac*). Tandis que, les anions sulfates dans les deux composés (***o-ClAS***) et (***m-ClAS***) se développent parallèlement à l'axe *c* avec un empilement de types A-C-A et A-C-C-A respectivement. En revanche chaque paire de cations chloroanilinium de la même couche sont disposés côte à côte par l'extrémité contenant les atomes d'halogène dans les plans (*ab*) pour les composés ***o-ClAS*** et ***m-ClAP*** et *ac* pour le composé (***m-ClAS***). A partir de ces résultats on peut conclure clairement qu'il y a de grandes similitudes dans les arrangements moléculaires dans les composés à base d'acides minéraux et de chloroaniline.

Il est très intéressant de noter que les empilements cristallins des quatre composés étudiés présentent de nombreuses propriétés similaires. Ils sont caractérisés par des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogènes dans lesquels les cations et les anions forment de couches alternées parallèles entre elles. Tous les cations et les anions sont impliqués dans plusieurs interactions intermoléculaires de forces variables. Chaque groupement ammonium du composé ***m-ClAS*** est lié par des liaisons hydrogène cation-anion (N—H···O) avec trois entités anioniques différentes. Les composés ***o-ClAS*** et ***m-ClAP*** présentent deux types de liaisons hydrogène: trois liaisons hydrogène de type cation-anion N—H···O, et trois (***o-ClAS***) et deux (***m-ClAP***) liaisons hydrogène de type O—H···O. Un troisième type d'interactions halogène-oxygène (Cl···O) est révélé dans la structure du composé ***o-ClAS***.

On remarque que le composé ***o-ClAN*** présente plus d'interactions cations-anion (N—H···O). En effet, les trois groupements ammonium de la structure jouent le rôle de donneurs de quatre liaisons hydrogène chacun avec trois anions nitrate différents. Ce composé présente également, une interaction halogène-oxygène (Cl···O) similaire à celle décrite dans la structure du composé ***o-ClAS***.

La comparaison de l'ensemble des liaisons hydrogène répertoriées dans les quatre composés, révèle que les liaisons hydrogènes de type N—H···O sont assez comparables. Il est intéressant de noter que les liaisons hydrogène les plus fortes (de type O—H···O) sont observées dans les structures des composés ***o-ClAS*** [O1HY—H3HY···O2: 2.4813(1) Å et O1HY—H2HY···O1: 2.5595(7) Å] et ***m-ClAP*** [O1—H1···O3: 2.5656(1) Å] respectivement. Ces deux composés présentent d'autres particularités : les interactions anions-anions ont été observées uniquement dans le packing cristallin du composé ***m-ClAP***. On note également que le composé ***o-ClAS*** est caractérisé par une charpente anionique formée par l'intermédiaire de l'ion hydronium.

Les analyses des surfaces Hirshfeld (*SH*) en mode de représentation *dnorm* et *de* englobant les composés ***m-ClAP***, ***m-ClAS***, ***o-ClAS*** et ***o-ClAN*** nous ont permis de mener une étude approfondie sur la classification ainsi que la quantification des contributions des différentes interactions intermoléculaires observées dans ces composés. L'examen des empreintes digitales issues de ces analyses a été effectué et révèle que les contacts les plus dominants sont de type cation-anion O···H/H···O suivis de ceux de type H···H et C···H/H···C. A partir de l'étude comparative établie à partir des résultats de l'analyse des *SH*, on peut conclure que les packings cristallins des composés à base de ***m-ClA*** sont caractérisés par plus d'interactions de type H…H, Cl…H et Cl…Cl alors que les interactions de type O…H et Cl…O présentent des contributions plus significatives dans le cas des composés à base de ***o-ClA***.

L'analyse structurale du composé ***o-ClAN*** montre que sa structure peut être décrite dans une classe de symétrie cristalline pyroélectrique (*Pna21*). C'est dans ce contexte que nous avons étudié ses propriétés Optiques Non-Linéaires (ONL). Les mesures ONL montrent que le composé ***o-ClAN*** présente une remarquable génération de deuxième (SHG) et troisième (THG) harmoniques. Ce résultat confirme sa polarité, induite par les différentes interactions intermoléculaires. Les résultats obtenus ont également été comparés à ceux du matériau de référence $LiNbO_3$ et montrent que le rapport (THG/SHG) du composé étudié est plus prononcé que pour LiNbO3. Ce qui montre le potentiel d'utilisation de cette famille de matériaux dans le domaine de l'optique.

XIII. Références

[1] R. Benali-Cherif, R. Takouachet, E.-E. Bendeif & N. Benali-Cherif, (2014). Acta Cryst. C70, 323– 325.
[2] E. –E. Bendeif, S. Dahaoui, M. Francois, N. Benali-Cherif & C. Lecomte, (2005). Acta Cryst. B61, 700– 709.
[3] Agilent (2015). CrysAlis PRO. Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA.
[4] L. J. Farrugia, (2012). J.Appl. Cryst. 45, 849-854.
[5] M. C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone & G. Polidori, (2015). J. Appl. Cryst. 48, 306-309.
[6] G. M. Sheldrick, (2015). Acta Cryst. C71, 3-8.
[7] S. L. Beko, J. W. Bats, E. Alig & M. U. Schmidt, (2013). J.Chem.Cryst. 43, 655.
[8] J.P.Jasinski, J.A.Golen, A.S.Praveen, H.S.Yathirajan & B. Narayana, (2011). Acta Cryst. E67, o2925.
[9] H. Khemiri, S. Akriche, M. Rzaigui, (2008). Acta Cryst. E64, o526.
[10] R. J. Attrell, C. M. Widdifield, I. Korobkov & D. L. Bryce, (2012). Cryst.Grouth Des. 12, 1641.
[11] L. Gray & P. G. Jones, (2002). Z. Naturforsch. 57 b, 61–72.
[12] P. Blamurugan, R. Jagan & K. Sivakumar,(2010). Acta Cryst. C66, o109-o113.
[13] R. H. Blessing, (1986). Acta Cryst. B42, 613-621.
[14] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, & J. C. Guitel, (1988). Acta Cryst. C44, 99-102.
[15] R. Kefi, S. Abid, C. B. Nasr & M. Rzaigui, (2007). Mater.Res.Bull. 42, 404.
[16] K. Kaabi, C. B. Nasr & F. Lefebvre, (2004). Mater.Res.Bull. 39, 205.
[17] S. L. Beko, J. W. Bats, E. Alig & M. U. Schmidt, (2013). J.Chem.Cryst. 43, 655.
[18] I. P. S. Kapoor, M. M. Kapoor & G. Singh, (2010). Indian J Chem. 49B, 1556-1560.
[19] L. Zhang, (2009). Acta Cryst. E65, o2421.
[20] A. I. Gubin, G. D. Khakimzhanova, N. N. Nurakhmetov, R. S. Erkasov & M. Z. Buranbaev, (1990). Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr.Rep.). 35, 1568.
[21] G. Ploug-Sorensen & E. K. Andersen, (1985). Acta, Cryst. C41, 613-615.
[22] S. K. Nayak, S. J. Prathapa & T. N. G. Row, (2009). J.Mol.Struct. 935, 156.
[23] H. F. Qiana & W. Huang.. Acta Cryst. (2011). E67, o2059.
[24] J. Janczk & G. J. Pertpétuo, (2001). Acta Cryst. C57, 1431-1433.
[25] G. J. Perpetuo & J. Janczak, (2004). Acta Cryst. C60, o768.
[26] H. Below,N. Lehan andA. Kramer. Microchim. Acta .2004. 146, 129–135.
[27] P. Yunnikova, T. A. Akent'eva andG. A. Aleksandrova Pharm. Chem. J.2013. 46, 27–29.
[28] I. Bayar, L. Khedhiri, E. Jeanneau, F. Lefebvre and C. Ben Nasr. Journal of Molecular Structure,2017. 1137, 373-379.
[29] E.-E. Bendeif, S. Dahaoui, M. François, N. Benali-Cherif, C. Lecomte, Acta Crystallogr. 2005. B61, 700-709.
[30] Z. Boutobba, A. Direm, N. Benali-Cherif, Acta Crystallogr. 2010.E66, o595-o596.
[31] N. Dadda, A. Nassour, B. Guillot, N. Benali-Cherif, C. Jelsch, Acta Crystallogr. 2012.A68, 452-463.

Conclusion Générale

Conclusion Générale et Perspectives

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons mené une étude sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés physiques de nouveaux composés hybrides organiques-inorganiques à base d'amines. Cette étude multidisciplinaire a été effectuée au sein de laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (**LASPI2A**), faculté des Sciences et Technologie de l'Université Abbes Laghrour-Khenchela, en collaboration avec le laboratoire Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (**CRM2**) de l'Université de Lorraine (Nancy-France). Elle s'appuie sur la caractérisation par diffraction des rayons X à basse température des composés hybrides préparés à partir des matrices organiques, susceptibles d'accepter un proton. Pour les processus de protonation, nous avons utilisé l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique. La protonation de ces composés conduit à la formation des interactions intermoléculaires de même nature que celles observées entre les molécules biologiquement actives (ex : médicaments, ADN, ARN,…). Dans ce contexte, notre travail cible les composés hybrides à base de la mélamine ainsi que les dérivés de Chloroaniline.

Nous avons présenté dans la première partie de cette thèse deux composés hybrides à base de mélamine qui ont été synthétisés et caractérisés par la diffraction des rayons X sur monocristal et à basse température (100K). Les résolutions structurales ont révélé que dans le cas du composé (***MeS***), la mélamine a été doublement protonée suite à l'interaction avec l'acide sulfurique, alors que dans le cas du composé (***MeN***), un seul groupement a été protoné à l'issu de la réaction entre la mélamine et l'acide nitrique. On note aussi que le composé ***MeN*** montre une substitution du groupement amine par un oxygène ce qui se traduit par une organisation structurale et un empilement cristallin riche en interactions intermoléculaires. Les empilements des deux composés ***MeS*** et ***MeN*** sont caractérisés par des couches parallèles et des chaines infinies respectivement. Chaque paire de cations voisins de la structure ***MeS*** est liée par deux liaisons hydrogène de type cation-cation (N—H···N) formant un dimère, tandis que les cations ammelinium (***MeN***) se connectent via une liaison hydrogène de type N—H···O formant une chaine cationique infinie. Le packing cristallin présente également des liaisons hydrogène entre les cations melaminium et ammelinium et les entités anioniques formant ainsi des cycles de type $R_2^2(8)$.

L'analyse de la surface Hirshfeld de ces composés a permis de mener une investigation détaillée et comparative des différentes interactions intermoléculaires entre les entités constitutives de ces composés. Elle révèle que les interactions les plus dominantes dans les composés ***MeS*** et ***MeN*** sont de type O···H/H···O (61.8% pour ***MeS*** et 51.8% pour ***MeN***

respectivement) suivis par les interactions H···H et N···H/H···N. A partir de cette analyse on peut en déduire que le packing cristallin de composé ***MeS*** est caractérisé par des interactions plus fortes que celui du composé ***MeN***.

A partir des données de diffraction des rayons X à haute résolution, nous avons effectué des analyses de la densité électronique et des propriétés topologiques des deux composés ***MeS*** et ***MeN***. Ces investigations montrent clairement que le modèle multipolaire permet une description plus précise de la densité électronique et notamment les liaisons chimiques non prises en compte par le modèle sphérique IAM. Le test de la liaison rigide ($|\Delta Z_{A,B}| < 10^{-3}$(Å^2)) confirme ces résultats et montre une excellente déconvolution de la densité électronique de l'agitation thermique des atomes. Les paramètres issus de la distribution électronique présentent des similitudes manifestes dans les deux composés. L'analyse topologique de la densité électronique a permis de quantifier les propriétés topologiques de ces composés à partir des caractéristiques de la densité électronique aux points critiques des liaisons. Les Laplaciens négatifs et l'accumulation de la densité électronique aux points critiques révèlent que toutes les liaisons intra atomique sont covalentes. Le caractère hybride de ces composés est confirmé par le potentiel électrostatique créé autour de l'unité asymétrique. Les différentes liaisons des deux composés analysés présentent des caractéristiques assez similaires. Cependant, la comparaison des potentiels électrostatiques calculés dans les deux composés et plus particulièrement autour des anions montre clairement que l'étendue du potentiel est plus petite autour de l'anion nitrate (composé ***MeN***) que celle du potentiel observé autour de l'anion sulfate (composé ***MeS***). Ces résultats sont en parfait accord avec les propriétés structurales ainsi que les paramètres extraits à partir de l'analyse de la surface d'Hirshfeld

La seconde famille des matériaux étudiée dans le cadre de cette thèse est à base d'ortho et meta-chloroaniline. Dans ce contexte, nous avons élaboré et caractériser quatre nouveau composés hybrides à savoir : ***m-ClAP***, ***m-ClAS***, ***o-ClAS*** et ***o-ClAN***. Les composés ***m-ClAP***, ***m-ClAS*** et ***o-ClAS*** cristallisent dans des groupes d'espaces centrosymétrique, tandis que la structure de composé ***o-ClAN***, elle est décrite dans une classe de symétrie cristalline pyroélectrique (*Pna21*) intéressante pour des mesures de propriétés d'optiques non linéaires (**ONL**). Il est intéressant de noter que le composé ***o-ClAS*** est caractérisé par la présence d'un cation rare : l'hydroxonium, très impliqué dans des liaisons hydrogène fortes.

Les études structurales menées sur cette famille de composés montrent que les empilements cristallins des quatre composés présentent de nombreuses similitudes. Ils sont caractérisés par des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogènes dans lesquels tous les

cations et les anions sont impliqués dans plusieurs interactions intermoléculaires. Tous les groupements ammonium sont impliqués dans trois liaisons hydrogène de type N—H···O. Nous observons que les liaisons hydrogènes N—H···O (cation-cation) sont assez comparables. En revanche, les interactions O—H···O les plus fortes sont observées dans les composés ***o-ClAS*** et ***m-ClAP***. On note également que les interactions anions-anions ont été observées uniquement dans le packing cristallin du composé ***m-ClAP***. Quand au composé ***o-ClAS***, il est caractérisé par une charpente anionique formée par l'intermédiaire de l'ion hydronium. On remarque que les packings cristallins des composés ***o-ClAS*** et ***o-ClAN*** sont caractérisés par un troisième type d'interactions halogène-oxygène (Cl···O).

Des informations complémentaires sur les différentes interactions intermoléculaires et contacts atomiques, notamment les interactions H···H ont été obtenues à partir des analyses des surfaces Hirshfeld (*SH*) de ces quarte composés hybrides (***m-ClAP***, ***m-ClAS***, ***o-ClAS*** et ***o-ClAN).*** Ces analyses permettent également la quantification des contributions des différentes interactions intermoléculaires observées dans ces composés. Nous observons que les contacts les plus dominants sont de type cation-anion O···H/H···O suivis par les contributions des contacts H···H et C···H/H···C. A partir de l'étude comparative que nous avons réalisé à partir des résultats de l'analyse des *SH*, on remarque que les packings cristallins des composés à base de ***m-ClA*** sont caractérisés par plus d'interactions de type H…H, Cl…H et Cl…Cl alors que les interactions de type O…H et Cl…O présentent des contributions plus significatives dans le cas des composés à base de ***o-ClA***. Ces resultats sont en très bon accord avec les informations obtenues à partir des analyses structurales de ces matériaux.

Nous avons également étudié les propriétés Optiques Non-Linéaires (ONL) du composé ***o-ClAN***. Les résultats de cette étude montrent que le composé ***o-ClAN*** présente des propriétés ONL de second (SHG) et troisième (THG) ordre très intéressantes. Les résultats obtenus ont également été comparés à ceux du matériau de référence $LiNbO_3$ Cette comparaison montre le potentiel d'utilisation de cette famille de matériaux dans le domaine de l'optique

Dans la continuité de cette étude, nous envisageons d'enrichir les résultats de l'analyse de la densité électronique réalisée sur les composés hybrides obtenus par l'étude des propriétés topologiques des interactions interatomiques. Ceci permettra d'obtenir des informations complémentaires sur la réactivité et les mécanismes d'interactions de ces matériaux.

Annexes

Annexe A : Melaminium Sulfate

***Tableau A1**: Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (Å²).*

Atome	*x*	*y*	*z*	U_{iso*}/U_{eq}
S1	0.15741 (2)	0.43155 (2)	−0.22445 (2)	0.00530 (1)
N1	0.37538 (2)	0.41728 (3)	0.11593 (3)	0.00690 (3)
N5	0.43470 (2)	0.59637 (3)	0.04717 (3)	0.00704 (3)
O1	0.20549 (2)	0.58376 (3)	−0.17728 (3)	0.00991 (3)
O2	0.22064 (2)	0.31854 (3)	−0.21675 (3)	0.00912 (3)
O3	0.06618 (2)	0.44144 (3)	−0.36447 (3)	0.01150 (4)
N3	0.36016 (2)	0.67899 (3)	0.13498 (3)	0.00661 (3)
N9	0.45397 (2)	0.33549 (3)	0.04166 (3)	0.00943 (4)
O4	0.14182 (2)	0.38168 (3)	−0.12769 (3)	0.01021 (3)
N7	0.30561 (2)	0.49983 (3)	0.20486 (3)	0.00854 (3)
C2	0.34554 (2)	0.53166 (3)	0.15230 (3)	0.00603 (3)
N8	0.40925 (2)	0.85379 (3)	0.05636 (3)	0.00940 (4)
C6	0.42092 (2)	0.45166 (3)	0.06666 (3)	0.00624 (3)
C4	0.40101 (2)	0.70919 (3)	0.07739 (3)	0.00617 (3)
H7B	0.2839 (8)	0.5792 (13)	0.2276 (12)	0.024 (3)*
H9A	0.4853 (8)	0.3557 (14)	0.0182 (12)	0.031 (3)*
H8A	0.3931 (7)	0.9272 (12)	0.0838 (11)	0.021 (2)*
H7A	0.2958 (8)	0.4072 (14)	0.2107 (12)	0.029 (3)*
H9B	0.4514 (7)	0.2436 (12)	0.0630 (10)	0.017 (2)*
H8B	0.4336 (7)	0.8742 (12)	0.0181 (10)	0.016 (2)*
H3	0.3379 (9)	0.7601 (15)	0.1551 (12)	0.031 (3)*
H1	0.3659 (8)	0.3232 (15)	0.1202 (12)	0.034 (3)*

***Tableau A2**: Facteurs d'agitation thermique anisotropes (Å²).*

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.00716 (2)	0.00379(2)	0.00703(2)	−0.00005 (2)	0.00552 (2)	−0.00025 (2)
N1	0.00984 (8)	0.00463(6)	0.01017(8)	0.00021 (5)	0.00824 (7)	0.00020 (6)
N5	0.00947 (8)	0.00485 (6)	0.01043(8)	0.00042 (6)	0.00807 (7)	0.00031 (6)
O1	0.01215 (8)	0.00492 (6)	0.01645(8)	−0.00221 (6)	0.01095 (8)	−0.00257 (6)
O2	0.01197 (8)	0.00563(6)	0.01476(10)	0.00203 (6)	0.01089 (7)	0.00088 (6)
O3	0.00905 (8)	0.01443(10)	0.00808 (8)	0.00144 (7)	0.00423 (7)	−0.00087 (7)
N3	0.00946 (7)	0.00464 (6)	0.00911(7)	0.00007 (5)	0.00752 (7)	0.00005 (5)
N9	0.01336 (9)	0.00562(7)	0.01535(10)	0.00147 (6)	0.01200 (9)	0.00024 (7)
O4	0.01824 (10)	0.00673 (7)	0.01410(9)	0.00048 (6)	0.01425 (8)	0.00085 (6)
N7	0.01211 (9)	0.00695 (7)	0.01240(9)	−0.00008 (6)	0.01055 (8)	0.00036 (6)
C2	0.00724 (8)	0.00529 (7)	0.00716(8)	0.00020 (6)	0.00539 (7)	0.00021 (6)
N8	0.01568 (10)	0.00470 (7)	0.01433(10)	0.00019 (6)	0.01263 (9)	0.00066 (6)
C6	0.00732 (8)	0.00515 (7)	0.00800 (8)	0.00050 (6)	0.00575 (7)	0.00020 (6)
C4	0.00772 (8)	0.00487 (7)	0.00763(8)	0.00011 (6)	0.00575 (7)	0.00022 (6)

***Tableau A3**: Longueurs des liaisons (Å) au sein du composé **MeS**.*

Atome	*Distance*	*Atome*	*Distance*
S1—O3	1.4601 (3)	N3—H3	0.929 (13)
S1—O2	1.4774 (3)	N9—C6	1.3179 (4)
S1—O1	1.4817 (3)	N9—H9A	0.823(12)
S1—O4	1.4969 (3)	N9—H9B	0.852 (10)
N1—C2	1.3521 (4)	N7—C2	1.3055 (4)
N1—C6	1.3676 (4)	N7—H7B	0.931(11)
N1—H1	0.843 (13)	N7—H7A	0.836(12)
N5—C6	1.3332 (4)	N8—C4	1.3095 (4)
N5—C4	1.3410 (4)	N8—H8A	0.866(11)
N3—C2	1.3511 (4)	N8—H8B	0.868 (10)
N3—C4	1.3743 (4)		

***Tableau A4**: Angles entre les liaisons (°) au sein du composé **MeS**.*

Angle	*Valeur*	*Angle*	*Valeur*
O3—S1—O2	111.018 (17)	C2—N7—H7B	120.2
O3—S1—O1	110.949 (18)	C2—N7—H7A	118.4 (8)
O2—S1—O1	108.738 (16)	H7B—N7—H7A	121.2
O3—S1—O4	109.531 (19)	N7—C2—N3	121.43 (3)
O2—S1—O4	108.594 (15)	N7—C2—N1	120.71 (3)
O1—S1—O4	107.928 (16)	N3—C2—N1	117.84 (2)
C2—N1—C6	120.32 (2)	C4—N8—H8A	120.2 (7)
C2—N1—H1	122.6 (8)	C4—N8—H8B	118.7 (7)
C6—N1—H1	117.1 (8)	H8A—N8—H8B	121.0 (10)
C6—N5—C4	116.84 (2)	N9—C6—N5	119.90 (3)
C2—N3—C4	120.20 (2)	N9—C6—N1	117.56 (3)
C2—N3—H3	119.9 (8)	N5—C6—N1	122.52 (3)
C4—N3—H3	119.7 (8)	N8—C4—N5	120.08 (3)
C6—N9—H9A	118.0 (9)	N8—C4—N3	117.84 (3)
C6—N9—H9B	120.4 (7)	N5—C4—N3	122.04 (3)
H9A—N9—H9B	120.7 (11)		

***Tableau A5**: Angeles de torsion (°) au sein du composé **MeS**.*

Angles de torsion	*Valeur*	*Angles de torsion*	*Valeur*
C4—N3—C2—N7	−178.98 (3)	C2—N1—C6—N9	175.55 (3)
C4—N3—C2—N1	2.32 (4)	C2—N1—C6—N5	−2.65 (5)
C6—N1—C2—N7	−177.09 (3)	C6—N5—C4—N8	−177.72 (3)
C6—N1—C2—N3	1.61 (4)	C6—N5—C4—N3	4.52 (4)
C4—N5—C6—N9	−178.61 (3)	C2—N3—C4—N8	176.59 (3)
C4—N5—C6—N1	−0.44 (4)	C2—N3—C4—N5	−5.60 (4)

Annexe B : Ammelinium Nitrate

***Tableau B1**: Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (Å²).*

Atome	*x*	*y*	*z*	U_{iso*}/U_{eq}
O2	0.80844 (3)	0.36479 (6)	0.79028 (2)	0.01348 (5)
O1	0.20337 (4)	0.42063 (5)	0.81771 (2)	0.01341 (5)
O4	0.62846 (4)	0.38086 (6)	0.64184 (2)	0.01544 (6)
O3	0.57515 (4)	0.33532 (7)	0.78690 (3)	0.01776 (6)
N5	0.26387 (3)	0.34040 (5)	0.67086 (2)	0.00982 (5)
N1	0.01479 (3)	0.33225 (5)	0.66963 (2)	0.01011 (5)
N4	0.07284 (3)	0.24743 (5)	0.51492 (2)	0.00937 (5)
N2	−0.17250 (3)	0.25037 (5)	0.51654 (2)	0.01095 (5)
N6	0.67012 (3)	0.35978 (5)	0.73925 (2)	0.01039 (5)
N3	0.32295 (4)	0.24896 (6)	0.52263 (3)	0.01240 (5)
C1	0.16339 (4)	0.36764 (6)	0.72592 (3)	0.00923 (5)
C3	0.21770 (4)	0.27791 (5)	0.56843 (2)	0.00867 (5)
C2	−0.02705 (4)	0.27497 (5)	0.56646 (2)	0.00848 (5)
H1	−0.0511 (12)	0.3488 (17)	0.7059 (8)	0.024 (2)*
H31	0.2936 (12)	0.2145 (16)	0.4554 (8)	0.022 (2)*
H5	0.3652 (12)	0.3516 (18)	0.7036 (9)	0.025 (2)*
H32	0.4183 (12)	0.2798 (17)	0.5580 (8)	0.024 (2)*
H22	−0.1982 (12)	0.2134 (17)	0.4504 (8)	0.024 (2)*
H21	−0.2412 (12)	0.2675 (16)	0.5497 (8)	0.023 (2)*

***Tableau B2**: Facteurs d'agitation thermique anisotropes (Å²).*

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O2	0.00736 (9)	0.01936 (12)	0.01227 (10)	−0.00034 (8)	0.00091 (7)	−0.00276 (8)
O1	0.01505(11)	0.01774 (12)	0.00675(9)	0.00017 (9)	0.00237 (7)	−0.00154 (8)
O4	0.01176 (10)	0.02449 (14)	0.00921(10)	0.00125 (9)	0.00198 (8)	0.00165 (9)
O3	0.00980(10)	0.03136 (17)	0.01299(11)	−0.00087 (10)	0.00481 (8)	0.00199 (11)
N5	0.00820(11)	0.01357 (11)	0.00721(9)	−0.00087 (8)	0.00170 (7)	−0.00119 (7)
N1	0.00884(9)	0.01387 (11)	0.00792(9)	0.00004 (8)	0.00304 (7)	−0.00070 (8)
N4	0.00782(10)	0.01241 (11)	0.00774(9)	−0.00065 (7)	0.00221 (7)	−0.00087 (7)
N2	0.00781(11)	0.01404 (11)	0.01036(10)	−0.00061 (8)	0.00187 (8)	−0.00024 (8)
N6	0.00826(10)	0.01230 (11)	0.01011 (10)	0.00017 (8)	0.00213 (8)	−0.00073 (8)
N3	0.00883(9)	0.01941 (13)	0.00949 (10)	−0.00056 (9)	0.00359 (8)	−0.00204 (9)
C1	0.00986(11)	0.01054 (11)	0.00707(10)	0.00014 (8)	0.00229 (8)	0.00015 (8)
C3	0.00823(9)	0.01024 (11)	0.00753(10)	−0.00029 (8)	0.00243 (8)	−0.00022 (8)
C2	0.00812(10)	0.00921 (10)	0.00796(10)	−0.00017 (8)	0.00225 (8)	0.00023 (8)

***Tableau B3**: Longueurs des liaisons (Å) au sein du composé **MeN**.*

Atome	***Distance***	***Atome***	***Distance***
O2—N6	1.2571 (4)	N1—H1	0.900 (10)
O1—C1	1.2219 (4)	N4—C3	1.3300 (4)
O4—N6	1.2556 (4)	N4—C2	1.3314 (4)
O3—N6	1.2510 (4)	N2—C2	1.3198 (4)
N5—C3	1.3693 (4)	N2—H22	0.879 (11)
N5—C1	1.3711 (4)	N2—H21	0.892 (10)
N5—H5	0.911 (11)	N3—C3	1.3205 (5)
N1—C2	1.3702 (4)	N3—H31	0.888 (11)
N1—C1	1.3727 (5)	N3—H32	0.888 (11)

***Tableau B4**: Angles entre les liaisons (°) au sein du composé **MeN**.*

Angle	***Valeur***	***Angle***	***Valeur***
C3—N5—C1	121.80 (3)	C3—N3—H31	118.1 (7)
C3—N5—H5	117.7 (7)	C3—N3—H32	118.7 (7)
C1—N5—H5	120.2 (7)	H31—N3—H32	122.8 (10)
C2—N1—C1	121.61 (3)	O1—C1—N5	122.43 (3)
C2—N1—H1	123.6 (7)	O1—C1—N1	122.83 (3)
C1—N1—H1	114.8 (7)	N5—C1—N1	114.74 (3)
C3—N4—C2	116.82 (3)	N3—C3—N4	119.95 (3)
C2—N2—H22	117.5 (7)	N3—C3—N5	117.60 (3)
C2—N2—H21	120.6 (7)	N4—C3—N5	122.45 (3)
H22—N2—H21	121.8 (10)	N2—C2—N4	119.26 (3)
O3—N6—O4	120.72 (3)	N2—C2—N1	118.18 (3)
O3—N6—O2	119.13 (3)	N4—C2—N1	122.54 (3)
O4—N6—O2	120.15 (3)		

***Tableau B5**: Angeles de torsion (°) au sein du composé **MeN**.*

Angles de torsion	***Valeur***	***Angles de torsion***	***Valeur***
C3—N5—C1—O1	179.03 (4)	C1—N5—C3—N3	−177.84 (3)
C3—N5—C1—N1	−1.42 (5)	C1—N5—C3—N4	2.52 (5)
C2—N1—C1—O1	179.35 (4)	C3—N4—C2—N2	178.83 (3)
C2—N1—C1—N5	−0.19 (5)	C3—N4—C2—N1	0.10 (5)
C2—N4—C3—N3	178.61 (3)	C1—N1—C2—N2	−177.86 (3)
C2—N4—C3—N5	−1.76 (5)	C1—N1—C2—N4	0.88 (5)

Annexe C : m-Chloroanilinium Dihydrogène Phosphate

***Tableau C1**: Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (Å²).*

Atome	*x*	*y*	*z*	U_{iso*}/U_{eq}
P1	0.41118 (2)	0.42792(4)	0.73363 (4)	0.00870 (9)
Cl1	0.09263 (2)	0.23019(6)	0.46734(6)	0.02533 (11)
O3	0.37320 (6)	0.25035 (13)	0.65114 (13)	0.01219 (19)
O4	0.40186 (6)	0.60953 (13)	0.62743 (12)	0.01128 (18)
N1	0.33507 (7)	0.58608 (16)	0.30241(15)	0.0103 (2)
O1	0.37358 (7)	0.47727 (15)	0.89740 (13)	0.0168 (2)
H1	0.3834	0.3905(13)	0.9669(13)	0.025*
O2	0.50219 (6)	0.40126(13)	0.78328(16)	0.0194 (2)
H2	0.5110	0.2925(16)	0.8218(15)	0.029*
C3	0.25018 (8)	0.58668 (18)	0.30806 (17)	0.0113 (2)
C2	0.21671 (8)	0.42591 (19)	0.37522 (18)	0.0136 (2)
C4	0.20533 (9)	0.7456 (2)	0.2507 (2)	0.0175 (3)
C1	0.13601 (8)	0.4289 (2)	0.38307 (19)	0.0160 (3)
C6	0.08914 (8)	0.5852 (2)	0.3263 (2)	0.0197 (3)
C5	0.12459 (9)	0.7433 (2)	0.2602 (2)	0.0220 (3)
H2C	0.2484 (11)	0.318 (3)	0.416 (3)	0.018 (5)*
H3C	0.0345 (14)	0.581 (3)	0.332 (3)	0.032 (6)*
H4C	0.2299 (12)	0.850 (3)	0.206 (3)	0.028 (5)*
H5C	0.0933 (14)	0.846 (4)	0.216 (3)	0.040 (7)*
H1N	0.3618 (12)	0.598 (3)	0.408 (3)	0.024 (5)*
H2N	0.3503 (12)	0.680 (3)	0.244 (3)	0.021 (5)*
H3N	0.3531 (13)	0.482 (3)	0.253 (3)	0.028 (5)*

***Tableau C2**: Facteurs d'agitation thermique anisotropes (Å²).*

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
P1	0.01182 (15)	0.00494 (14)	0.00919 (16)	0.00024 (10)	0.00071 (11)	−0.00023 (10)
Cl1	0.01972 (18)	0.0274 (2)	0.0296 (2)	−0.00762 (13)	0.00588 (15)	0.00622 (15)
O3	0.0175 (5)	0.0065 (4)	0.0125 (5)	−0.0022 (3)	0.0015 (4)	−0.0007 (3)
O4	0.0164 (4)	0.0069 (4)	0.0102 (4)	0.0000 (3)	0.0005 (3)	0.0009 (3)
N1	0.0116 (5)	0.0084 (5)	0.0111 (5)	0.0008 (4)	0.0023 (4)	0.0005 (4)
O1	0.0310 (6)	0.0104 (4)	0.0099 (4)	0.0057 (4)	0.0059 (4)	0.0014 (3)
O2	0.0128 (4)	0.0093 (4)	0.0346 (7)	0.0000 (3)	−0.0027 (4)	0.0041 (4)
C3	0.0125 (5)	0.0104 (5)	0.0109 (6)	0.0011 (4)	0.0014 (4)	−0.0008 (4)
C2	0.0139 (6)	0.0116 (6)	0.0151 (6)	0.0000 (4)	0.0013 (5)	−0.0001 (4)
C4	0.0172 (6)	0.0142 (6)	0.0214 (7)	0.0041 (5)	0.0031 (5)	0.0039 (5)
C1	0.0158 (6)	0.0178 (6)	0.0148 (6)	−0.0026 (5)	0.0029 (5)	−0.0004 (5)
C6	0.0133 (6)	0.0246 (7)	0.0211 (7)	0.0035 (5)	0.0023 (5)	0.0002 (5)
C5	0.0174 (7)	0.0212 (7)	0.0271 (8)	0.0075 (5)	0.0017 (6)	0.0038 (6)

***Tableau C3**: Longueurs des liaisons (Å) au sein du composé **m-ClAP**.*

Atome	*Distance*	*Atome*	*Distance*
P1—O3	1.5024(10)	C3—C4	1.3848 (18)
P1—O4	1.5134(11)	C3—C2	1.3887 (18)
P1—O2	1.5633(10)	C2—C1	1.3851 (18)
P1—O1	1.5631(10)	C2—H2C	0.95 (2)
Cl1—C1	1.7372 (15)	C4—C5	1.388 (2)
N1—C3	1.4535(16)	C4—H4C	0.93 (2)
N1—H1N	0.91 (2)	C1—C6	1.387(2)
N1—H2N	0.86 (2)	C6—C5	1.386(2)
N1—H3N	0.89 (2)	C6—H3C	0.94 (2)
O1—H1	0.8200(6)	C5—H5C	0.93 (3)
O2—H2	0.8200(8)		

***Tableau C4**: Angles entre les liaisons (º) au sein du composé **m-ClAP**.*

Angle	*Valeur*	*Angle*	*Valeur*
O3—P1—O4	115.22 (6)	C2—C3—N1	117.93 (11)
O3—P1—O2	111.94 (6)	C1—C2—C3	117.62 (12)
O4—P1—O2	105.73(6)	C1—C2—H2C	121.3(13)
O3—P1—O1	110.21 (6)	C3—C2—H2C	121.1(10)
O4—P1—O1	105.10(5)	C3—C4—C5	118.86 (14)
O2—P1—O1	108.19(7)	C3—C4—H4C	119.3 (13)
C3—N1—H1N	110.8 (13)	C5—C4—H4C	121.8 (13)
C3—N1—H2N	112.6 (14)	C2—C1—C6	122.13 (13)
H1N—N1—H2N	106.3 (19)	C2—C1—Cl1	118.61 (11)
C3—N1—H3N	114.5 (15)	C6—C1—Cl1	119.26 (11)
H1N—N1—H3N	109 (2)	C5—C6—C1	118.65 (13)
H2N—N1—H3N	103 (2)	C5—C6—H3C	121.6 (14)
P1—O1—H1	109.5	C1—C6—H3C	119.7 (14)
P1—O2—H2	109.5	C6—C5—C4	120.84 (14)
C4—C3—C2	121.89 (12)	C6—C5—H5C	119.3 (15)
C4—C3—N1	120.17 (12)	C4—C5—H5C	119.7 (15)

***Tableau C5**: Angeles de torsion (°) au sein du composé **m-ClAP**.*

Angles de torsion	*Valeur*	*Angles de torsion*	*Valeur*
C4—C3—C2—C1	0.1 (2)	C3—C2—C1—Cl1	−179.73 (11)
N1—C3—C2—C1	178.84 (13)	C2—C1—C6—C5	−0.2 (2)
C2—C3—C4—C5	−0.3 (2)	Cl1—C1—C6—C5	179.64 (13)
N1—C3—C4—C5	−178.99 (14)	C1—C6—C5—C4	0.1 (3)
C3—C2—C1—C6	0.2 (2)	C3—C4—C5—C6	0.2 (3)

Annexe D : bis(m-Chloroanilinium) Sulfate

***Tableau D1**: Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (Å^2).*

Atome	*x*	*y*	*z*	U_{iso*}/U_{eq}
S1	0.29770(5)	0.73711 (3)	0.97615 (2)	0.01016(6)
Cl1B	0.26477(6)	0.93909(4)	0.58964 (2)	0.02050 (7)
Cl1A	0.21528(6)	0.42830(4)	0.58341 (2)	0.02133(16)
O1	0.21033(5)	0.70656 (10)	1.07496 (6)	0.01363(16)
O2	0.30079 (16)	0.59605(10)	0.93696 (6)	0.01353(16)
O3	0.54316(15)	0.79978(10)	0.95948 (6)	0.01378(16)
O4	0.13288(16)	0.84875(10)	0.93563 (6)	0.01382(16)
N1B	−0.13616 (19)	0.60153 (12)	0.87661 (7)	0.01191 (17)
C2A	0.2462 (2)	0.27672 (14)	0.74722 (8)	0.0132 (2)
C2B	0.0489 (2)	0.75685 (14)	0.73702 (8)	0.0131 (2)
C3A	0.3636 (2)	0.18081 (13)	0.80639(8)	0.01194 (19)
C3B	−0.1272 (2)	0.65463 (13)	0.78146 (8)	0.01159 (19)
C4B	−0.2997 (2)	0.60586 (15)	0.73842 (9)	0.0150 (2)
C1B	0.0479 (2)	0.81022 (14)	0.64677 (8)	0.0140 (2)
C1A	0.3616 (2)	0.31055 (15)	0.65829(8)	0.0148 (2)
C4A	0.5881 (2)	0.11807 (15)	0.77881 (9)	0.0163 (2)
C5B	−0.2955 (2)	0.66170 (16)	0.64806(9)	0.0178 (2)
C6B	−0.1221 (2)	0.76469 (15)	0.60159(9)	0.0170 (2)
C6A	0.5875 (2)	0.25197 (16)	0.62858(9)	0.0175 (2)
C5A	0.6996 (2)	0.15536 (16)	0.68964(10)	0.0193 (2)
N1A	0.2434	0.1431	0.8996(10)	0.013
H2B	0.167 (3)	0.793 (2)	0.7659 (12)	0.016 (4)*
H5B	−0.408 (3)	0.629 (2)	0.6186 (13)	0.024 (5)*
H4B	−0.416 (3)	0.534 (2)	0.7718 (12)	0.015 (4)*
H6B	−0.121 (4)	0.810 (2)	0.5375 (14)	0.027 (5)*
H2A	0.089 (3)	0.319 (2)	0.7653 (13)	0.021 (5)*
H6A	0.657 (3)	0.276 (2)	0.5694 (13)	0.023 (5)*
H4A	0.664 (3)	0.054 (2)	0.8206 (13)	0.021 (5)*
H1NB	−0.245 (4)	0.652 (2)	0.9103 (14)	0.024 (5)*
H2NB	0.010 (4)	0.608 (2)	0.8918 (14)	0.030 (5)*
H3NB	−0.186 (3)	0.508 (2)	0.8887 (12)	0.016 (4)*
H1NA	0.093 (3)	0.192 (2)	0.9078 (13)	0.024 (5)*
H3NA	0.340 (3)	0.170 (2)	0.9411 (13)	0.022 (5)*
H2NA	0.226 (3)	0.045 (2)	0.9098 (13)	0.024 (5)*
H5A	0.861 (4)	0.117 (2)	0.6711 (13)	0.025 (5)*

***Tableau D2**: Facteurs d'agitation thermique anisotropes (Å²).*

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.00873 (11)	0.01042 (12)	0.01128 (11)	−0.00055 (8)	−0.00172 (9)	−0.00141 (9)
Cl1B	0.01948 (15)	0.01863 (15)	0.01973 (14)	−0.00382 (11)	0.00116 (11)	0.00415 (11)
Cl1A	0.02343 (16)	0.02402 (16)	0.01554 (13)	−0.00161 (12)	−0.00503 (1)	0.00244 (11)
O1	0.0144 (4)	0.0141 (4)	0.0116 (4)	−0.0003 (3)	−0.0007 (3)	−0.0013 (3)
O2	0.0131 (4)	0.0122 (4)	0.0164 (4)	0.0006 (3)	−0.0034 (3)	−0.0048 (3)
O3	0.0089 (3)	0.0158 (4)	0.0168 (4)	−0.0029 (3)	−0.0015 (3)	−0.0032 (3)
O4	0.0121 (4)	0.0120 (4)	0.0177 (4)	0.0014 (3)	−0.0047 (3)	−0.0009 (3)
N1B	0.0115 (4)	0.0125 (4)	0.0115 (4)	−0.0019 (3)	−0.0015 (3)	−0.0011 (3)
C2A	0.0122 (5)	0.0146 (5)	0.0124 (5)	−0.0009 (4)	−0.0010 (4)	−0.0021 (4)
C2B	0.0124 (5)	0.0131 (5)	0.0135 (5)	−0.0016 (4)	−0.0022 (4)	−0.0011 (4)
C3A	0.0115 (5)	0.0119 (5)	0.0123 (5)	−0.0014 (4)	−0.0005 (4)	−0.0028 (4)
C3B	0.0119 (5)	0.0115 (5)	0.0112 (4)	0.0006 (4)	−0.0019 (4)	−0.0015 (3)
C4B	0.0141 (5)	0.0161 (5)	0.0154 (5)	−0.0023 (4)	−0.0039 (4)	−0.0014 (4)
C1B	0.0147 (5)	0.0117 (5)	0.0137 (5)	−0.0008 (4)	0.0001 (4)	0.0009 (4)
C1A	0.0163 (5)	0.0153 (5)	0.0128 (5)	−0.0032 (4)	−0.0023 (4)	−0.0017 (4)
C4A	0.0133 (5)	0.0163 (5)	0.0189 (5)	0.0010 (4)	−0.0014 (4)	−0.0035 (4)
C5B	0.0178 (6)	0.0211 (6)	0.0163 (5)	−0.0014 (4)	−0.0075 (4)	−0.0029 (4)
C6B	0.0195 (6)	0.0177 (6)	0.0137 (5)	0.0010 (4)	−0.0048 (4)	−0.0006 (4)
C6A	0.0171 (6)	0.0195 (6)	0.0148 (5)	−0.0032 (4)	0.0028 (4)	−0.0047 (4)
C5A	0.0143 (5)	0.0206 (6)	0.0219 (6)	0.0016 (5)	0.0017 (4)	−0.0061 (5)
N1A	0.013	0.014	0.011	−0.001	−0.001	−0.001

***Tableau D3**: Longueurs des liaisons (Å) au sein du composé **m-ClAS**.*

Atome	*Distance*	*Atome*	*Distance*
S1—O2	1.4729(9)	C3A—N1A	1.4575 (12)
S1—O4	1.4801(9)	C3B—C4B	1.3895 (17)
S1—O3	1.4834(9)	C4B—C5B	1.3904 (18)
S1—O1	1.4873(9)	C4B—H4B	0.955 (18)
Cl1B—C1B	1.7366 (13)	C1B—C6B	1.3876 (19)
Cl1A—C1A	1.7334(13)	C1A—C6A	1.3857 (19)
N1B—C3B	1.4508(15)	C4A—C5A	1.3898 (19)
N1B—H1NB	0.88 (2)	C4A—H4A	0.944 (19)
N1B—H2NB	0.91 (2)	C5B—C6B	1.3913 (19)
N1B—H3NB	0.871 (19)	C5B—H5B	0.93 (2)
C2A—C3A	1.3878(17)	C6B—H6B	1.00 (2)
C2A—C1A	1.3902(17)	C6A—C5A	1.393(2)
C2A—H2A	0.964 (19)	C6A—H6A	0.91 (2)
C2B—C3B	1.3889(17)	C5A—H5A	0.97 (2)
C2B—C1B	1.3893(17)	N1A—H1NA	0.937(19)
C2B—H2B	0.956 (19)	N1A—H3NA	0.97 (2)
C3A—C4A	1.3873(17)	N1A—H2NA	0.87 (2)

***Tableau D4**: Angles entre les liaisons (°) au sein du composé **m-ClAS**.*

Angle	*Valeur*	*Angle*	*Valeur*
O2—S1—O4	109.42(5)	C6B—C1B—C2B	121.98 (12)
O2—S1—O3	110.20(5)	C6B—C1B—Cl1B	119.37 (10)
O4—S1—O3	109.93(5)	C2B—C1B—Cl1B	118.66 (10)
O2—S1—O1	109.99(5)	C6A—C1A—C2A	121.76 (12)
O4—S1—O1	108.53(5)	C6A—C1A—Cl1A	119.82 (10)
O3—S1—O1	108.74(5)	C2A—C1A—Cl1A	118.42 (10)
C3B—N1B—H1NB	111.6 (13)	C3A—C4A—C5A	118.65 (12)
C3B—N1B—H2NB	110.7 (13)	C3A—C4A—H4A	120.1(12)
H1NB—N1B—H2NB	110.3 (19)	C5A—C4A—H4A	121.2(12)
C3B—N1B—H3NB	109.0 (12)	C4B—C5B—C6B	120.69 (12)
H1NB—N1B—H3NB	104.5 (17)	C4B—C5B—H5B	119.3 (12)
H2NB—N1B—H3NB	110.5 (17)	C6B—C5B—H5B	120.0
C3A—C2A—C1A	117.98(11)	C1B—C6B—C5B	118.89 (12)
C3A—C2A—H2A	122.7 (11)	C1B—C6B—H6B	119.1 (12)
C1A—C2A—H2A	119.3 (11)	C5B—C6B—H6B	121.9(12)
C3B—C2B—C1B	117.63 (11)	C1A—C6A—C5A	118.76 (12)
C3B—C2B—H2B	123.1 (11)	C1A—C6A—H6A	119.1 (12)
C1B—C2B—H2B	119.3 (11)	C5A—C6A—H6A	122.2(12)
C4A—C3A—C2A	121.91(11)	C4A—C5A—C6A	120.92 (12)
C4A—C3A—N1A	119.55(10)	C4A—C5A—H5A	118.8 (12)
C2A—C3A—N1A	118.52(10)	C6A—C5A—H5A	120.2(12)
C2B—C3B—C4B	122.08(11)	C3A—N1A—H1NA	109.8 (12)
C2B—C3B—N1B	118.82(11)	C3A—N1A—H3NA	111.5 (11)
C4B—C3B—N1B	119.06(11)	H1NA—N1A—H3NA	110.3 (16)
C3B—C4B—C5B	118.74(12)	C3A—N1A—H2NA	106.8(13)
C3B—C4B—H4B	118.8 (11)	H1NA—N1A—H2NA	110.3 (17)
C5B—C4B—H4B	122.4 (11)	H3NA—N1A—H2NA	108.1(16)

***Tableau D5**: Angeles de torsion (°) au sein du composé **m-ClAS**.*

Angles de torsion	*Valeur*	*Angles de torsion*	*Valeur*
C1A—C2A—C3A—C4A	−0.69 (19)	C2A—C3A—C4A—C5A	1.3 (2)
C1A—C2A—C3A—N1A	−179.32 (10)	N1A—C3A—C4A—C5A	179.94 (11)
C1B—C2B—C3B—C4B	0.08 (18)	C3B—C4B—C5B—C6B	−0.1 (2)
C1B—C2B—C3B—N1B	−177.63 (11)	C2B—C1B—C6B—C5B	−0.5 (2)
C2B—C3B—C4B—C5B	−0.12 (19)	Cl1B—C1B—C6B—C5B	−179.84 (10)
N1B—C3B—C4B—C5B	177.59(11)	C4B—C5B—C6B—C1B	0.4 (2)
C3B—C2B—C1B—C6B	0.21(19)	C2A—C1A—C6A—C5A	0.7 (2)
C3B—C2B—C1B—Cl1B	179.59(9)	Cl1A—C1A—C6A—C5A	−178.82 (11)
C3A—C2A—C1A—C6A	−0.36 (19)	C3A—C4A—C5A—C6A	−0.9 (2)
C3A—C2A—C1A—Cl1A	179.20(10)	C1A—C6A—C5A—C4A	−0.1 (2)

Annexe E : Hydroxonium o-Chloroanilinium Sulfate

***Tableau E1**: Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (Å²).*

Atome	*x*	*y*	*z*	U_{iso*}/U_{eq}
S1	1.01576 (2)	0.13883 (2)	0.26761 (2)	0.00734 (4)
Cl1	0.70194 (2)	0.16511 (2)	0.55675 (2)	0.01493 (4)
O1	1.07772 (6)	0.15640 (5)	0.13214 (5)	0.01089 (8)
O2	1.11105 (6)	0.05024 (5)	0.34543 (5)	0.01196 (9)
O3	1.00494 (6)	0.26582 (5)	0.33329 (5)	0.01178 (9)
O4	0.87517 (5)	0.07418 (5)	0.25009 (5)	0.01180 (9)
O1HY	0.17010 (6)	0.11332 (5)	0.57961 (5)	0.01105 (8)
N1	0.81314 (6)	0.42011 (6)	0.46391 (6)	0.00921 (9)
C5	0.38769 (8)	0.33712 (8)	0.34718 (8)	0.01651 (13)
C2	0.66678 (6)	0.39220 (6)	0.42228 (6)	0.00854 (9)
C3	0.59082 (7)	0.48200 (7)	0.34542 (7)	0.01095 (10)
C4	0.45072 (7)	0.45415 (8)	0.30761 (7)	0.01448 (12)
C1	0.60452 (7)	0.27447 (6)	0.46054 (7)	0.01063 (10)
C6	0.46446 (8)	0.24636 (8)	0.42345 (8)	0.01504 (12)
H3C	0.6314 (13)	0.5614 (12)	0.3178 (12)	0.015 (3)*
H4C	0.3997 (14)	0.5208 (13)	0.2551 (13)	0.020 (3)*
H5C	0.2905 (14)	0.3211 (13)	0.3213 (13)	0.022 (3)*
H6C	0.4202 (15)	0.1627 (14)	0.4550 (14)	0.027 (3)*
H1N	0.8225 (13)	0.4152 (13)	0.5531 (13)	0.020 (3)*
H2N	0.8415 (13)	0.4968 (13)	0.4324 (13)	0.018 (3)*
H3N	0.8729 (13)	0.3646 (12)	0.4259 (13)	0.016 (3)*
H1HY	0.1468 (16)	0.0609 (16)	0.6333 (15)	0.033 (4)*
H2HY	0.1354 (14)	0.1869 (14)	0.5997 (14)	0.026 (3)*
H3HY	0.1470 (16)	0.0929 (15)	0.4999 (16)	0.032 (4)*

***Tableau E2**: Facteurs d'agitation thermique anisotropes (Å²).*

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.00800 (6)	0.00757 (6)	0.00642 (6)	0.00087(4)	−0.00043 (4)	−0.00014(4)
Cl1	0.01627 (8)	0.01144 (7)	0.01708 (8)	0.00107(5)	0.00034 (6)	0.00535
O1	0.0145 (2)	0.01032 (19)	0.00789 (9)	0.00062(15)	0.00259 (16)	0.00012(15)
O2	0.0134 (2)	0.0122 (2)	0.0102 (2)	0.00458 (16)	−0.00310(16)	0.00067(16)
O3	0.0136 (2)	0.00917 (18)	0.0126 (2)	0.00145(15)	0.00161(16)	−0.00321(16)
O4	0.01007 (19)	0.0134 (2)	0.0119 (2)	−0.00299(16)	−0.00226(16)	0.00225(16)
O1HY	0.0128 (2)	0.01012 (19)	0.0103 (2)	−0.00026(16)	−0.00072(16)	0.00073(16)
N1	0.0070 (2)	0.0102 (2)	0.0104 (2)	−0.00003(16)	−0.00030(17)	0.00075(17)
C5	0.0096 (3)	0.0221 (3)	0.0177 (3)	−0.0021(2)	−0.0027 (2)	−0.0015 (3)
C2	0.0070 (2)	0.0100 (2)	0.0086 (2)	0.00013(17)	0.00011 (18)	0.00017(18)
C3	0.0096 (2)	0.0127 (2)	0.0105 (2)	0.00150(19)	−0.00003 (19)	0.0020 (2)
C4	0.0098 (3)	0.0200 (3)	0.0136 (3)	0.0023 (2)	−0.0023 (2)	0.0012 (2)
C1	0.0105 (2)	0.0099 (2)	0.0115 (2)	−0.00032(19)	0.00037(19)	0.00068(19)
C6	0.0112 (3)	0.0158 (3)	0.0180 (3)	−0.0039 (2)	−0.0002(2)	−0.0006 (2)

***Tableau E3**: Longueurs des liaisons (Å) au sein du composé **o-ClAS**.*

Atome	*Distance*	*Atome*	*Distance*
S1—O3	1.4557 (5)	N1—H3N	0.886 (12)
S1—O4	1.4818 (5)	C5—C4	1.3914(11)
S1—O2	1.4826 (5)	C5—C6	1.3924(11)
S1—O1	1.4917 (5)	C5—H5C	0.958 (14)
Cl1—C1	1.7250 (7)	C2—C3	1.3853(9)
O1HY—H1HY	0.790 (16)	C2—C1	1.3908(10)
O1HY—H2HY	0.843 (15)	C3—C4	1.3908(10)
O1HY—H3HY	0.849 (16)	C3—H3C	0.937 (12)
N1—C2	1.4561 (8)	C4—H4C	0.979 (13)
N1—H1N	0.895 (13)	C1—C6	1.3890(10)
N1—H2N	0.885 (13)	C6—H6C	1.001 (14)

***Tableau E4**: Angles entre les liaisons (°) au sein du composé **o-ClAS**.*

Angle	*Valeur*	*Angle*	*Valeur*
O3—S1—O4	112.40 (3)	C6—C5—H5C	121.1 (8)
O3—S1—O2	110.54 (3)	C3—C2—C1	
O4—S1—O2	108.61 (3)	C3—C2—N1	
O3—S1—O1	109.45 (3)	C1—C2—N1	119.19 (6)
O4—S1—O1	107.70 (3)	C2—C3—C4	119.44 (6)
O2—S1—O1	108.01 (3)	C2—C3—H3C	121.8 (7)
H1HY—O1HY—H2HY	109.2 (14)	C4—C3—H3C	118.8 (7)
H1HY—O1HY—H3HY	113.7 (15)	C3—C4—C5	120.09 (7)
H2HY—O1HY—H3HY	110.4 (13)	C3—C4—H4C	117.1 (8)
C2—N1—H1N	110.6 (8)	C5—C4—H4C	122.8 (8)
C2—N1—H2N	111.0 (8)	C6—C1—C2	120.25 (6)
H1N—N1—H2N	112.2 (12)	C6—C1—Cl1	120.40 (5)
C2—N1—H3N	110.6 (8)	C2—C1—Cl1	119.34 (5)
H1N—N1—H3N	109.8 (11)	C1—C6—C5	119.20 (7)
H2N—N1—H3N	102.5 (11)	C1—C6—H6C	119.1 (8)
C4—C5—C6	120.47 (7)	C5—C6—H6C	121.7 (8)
C4—C5—H5C	118.4 (8)		

***Tableau E5**: Angeles de torsion (°) au sein du composé **o-ClAS**.*

Angles de torsion	*Valeur*	*Angles de torsion*	*Valeur*
N1—C2—C3—C4	−179.42 (6)	C3—C2—C1—Cl1	−179.78 (5)
C2—C3—C4—C5	0.16 (11)	N1—C2—C1—Cl1	0.27 (9)
C6—C5—C4—C3	−0.73 (12)	C2—C1—C6—C5	0.28 (11)
C3—C2—C1—C6	−0.85 (10)	Cl1—C1—C6—C5	179.19 (6)
N1—C2—C1—C6	179.20 (6)	C4—C5—C6—C1	0.51 (12)

Annexe F : tri(o-Chloroanilinium Nitrate)

***Tableau F1**: Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (Å^2).*

Atome	*x*	*y*	*z*	U_{iso*}/U_{eq}
Cl1A	0.61629 (3)	0.66209 (8)	0.46413 (4)	0.02481 (11)
Cl1B	0.38459 (4)	0.17974 (11)	0.63153 (2)	0.02868 (15)
Cl1D	0.38526 (4)	0.21128 (10)	0.29598 (3)	0.02870 (14)
O1AN	0.24502 (9)	0.8721 (2)	0.56182 (7)	0.0191 (3)
N1B	0.32057 (11)	0.2026 (3)	0.50831 (8)	0.0168 (3)
N1AN	0.27838 (10)	0.7103 (3)	0.54315 (8)	0.0167 (3)
O5AN	0.25854 (10)	0.1078 (2)	0.39071 (7)	0.0209 (3)
N1D	0.31867 (11)	0.2866 (3)	0.17556 (8)	0.0156 (3)
N3AN	0.27613 (10)	0.7783 (3)	0.21015 (8)	0.0164 (3)
O8AN	0.25117 (10)	0.6169 (2)	0.23547 (7)	0.0225 (3)
O3AN	0.32906 (10)	0.7192 (3)	0.50362 (8)	0.0279 (4)
N2AN	0.22349 (11)	0.2710 (3)	0.37731 (8)	0.0173 (3)
C2B	0.40696 (11)	0.1878 (3)	0.51257 (9)	0.0149 (3)
O6AN	0.17245 (10)	0.2755 (3)	0.33792 (9)	0.0286 (4)
N1A	0.68153 (11)	0.7376 (3)	0.34361 (8)	0.0168 (3)
C2A	0.59531 (13)	0.7228 (3)	0.34635 (9)	0.0169 (4)
C2D	0.40538 (12)	0.2886 (3)	0.17897 (9)	0.0152 (3)
O9AN	0.32952 (10)	0.7700 (3)	0.17286 (8)	0.0284 (4)
O7AN	0.24453 (10)	0.9419 (2)	0.22514 (8)	0.0236 (3)
C3B	0.45231 (13)	0.1823 (3)	0.46086 (13)	0.0217 (4)
O4AN	0.24242 (11)	0.4285 (3)	0.40583 (8)	0.0271 (4)
O2AN	0.25816 (11)	0.5463 (2)	0.56665 (8)	0.0275 (3)
C1A	0.55827 (13)	0.6889 (3)	0.40073 (10)	0.0184 (4)
C1B	0.44296 (13)	0.1772 (3)	0.56805 (10)	0.0193 (4)
C3D	0.44994 (14)	0.3261 (3)	0.12807 (12)	0.0228 (4)
C4B	0.53467 (14)	0.1670 (4)	0.46524 (17)	0.0304 (5)
C6A	0.47583 (15)	0.6773 (4)	0.40438 (13)	0.0280 (5)
C6B	0.52531 (15)	0.1622 (4)	0.57233 (13)	0.0283 (5)
C1D	0.44270 (13)	0.2564 (3)	0.23328 (10)	0.0204 (4)
C4D	0.53245 (16)	0.3322 (4)	0.13183 (16)	0.0306 (5)
C3A	0.55011 (13)	0.7439 (3)	0.29481 (13)	0.0242 (4)
C5B	0.57061 (14)	0.1565 (4)	0.52068 (16)	0.0337 (6)
C4A	0.46776 (15)	0.7306 (4)	0.29848 (16)	0.0322 (5)
C6D	0.52523 (15)	0.2617 (4)	0.23714 (14)	0.0301 (5)
C5D	0.56963 (15)	0.3010 (4)	0.18628 (16)	0.0347 (6)
C5A	0.43111 (16)	0.6985 (4)	0.35250 (16)	0.0348 (6)
H6A	0.4502 (17)	0.651 (4)	0.4410 (14)	0.027 (8)*
H1NB	0.3040 (17)	0.317 (4)	0.5231 (14)	0.020 (7)*
H2NB	0.3067 (18)	0.206 (4)	0.4713 (18)	0.037 (9)*
H4B	0.563 (2)	0.164 (5)	0.4298 (16)	0.036 (9)*
H1ND	0.3001 (18)	0.167 (5)	0.1864 (14)	0.025 (8)*
H6B	0.5472 (17)	0.151 (4)	0.6118 (14)	0.028 (8)*
H4D	0.5600 (19)	0.357 (5)	0.0967 (15)	0.034 (9)*

H3ND	0.2992 (17)	0.387 (5)	0.1966 (14)	0.023 (7)*
H3D	0.4240 (17)	0.346 (4)	0.0933 (14)	0.021 (7)*
H1NA	0.6972 (18)	0.832 (5)	0.3643 (15)	0.028 (8)*
H3NB	0.2973 (16)	0.107 (4)	0.5266 (13)	0.018 (6)*
H3NA	0.7026 (18)	0.625 (5)	0.3534 (14)	0.026 (8)*
H2ND	0.3053 (18)	0.303 (4)	0.1357 (15)	0.024 (8)*
H5B	0.626 (2)	0.133 (6)	0.5258 (19)	0.054 (11)*
H2NA	0.6973 (18)	0.768 (5)	0.3071 (16)	0.031 (9)*
H6D	0.5468 (18)	0.237 (5)	0.2740 (15)	0.040 (9)*
H3B	0.4294 (18)	0.194 (4)	0.4251 (15)	0.025 (8)*
H4A	0.4401 (19)	0.740 (6)	0.2632 (16)	0.043 (10)*
H3A	0.5757 (17)	0.764 (5)	0.2591 (14)	0.025 (8)*
H5D	0.629 (2)	0.314 (5)	0.1913 (18)	0.048 (10)*

***Tableau F2**: Facteurs d'agitation thermique anisotropes (Å^2).*

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cl1A	0.0339 (3)	0.0265 (2)	0.01406 (16)	0.0001 (2)	0.0046 (2)	0.0021 (2)
Cl1B	0.0368 (4)	0.0356 (3)	0.0136 (2)	0.0016 (3)	−0.0051 (2)	−0.00026 (18)
Cl1D	0.0349 (3)	0.0370 (3)	0.0142 (2)	0.0038 (2)	−0.0042 (2)	0.0026 (3)
O1AN	0.0224 (7)	0.0160 (6)	0.0189 (7)	0.0003 (5)	0.0060 (6)	−0.0011 (5)
N1B	0.0164 (8)	0.0194 (8)	0.0146 (7)	−0.0005 (6)	−0.0019 (6)	0.0025 (6)
N1AN	0.0145 (8)	0.0178 (7)	0.0178 (8)	0.0001 (6)	−0.0006 (6)	−0.0012 (6)
O5AN	0.0223 (8)	0.0187 (7)	0.0217 (7)	0.0003 (6)	−0.0036 (6)	0.0027 (5)
N1D	0.0161 (8)	0.0158 (7)	0.0149 (7)	0.0002 (6)	−0.0011 (6)	0.0004 (5)
N3AN	0.0137 (8)	0.0206 (8)	0.0149 (7)	−0.0001 (6)	0.0011 (6)	0.0021 (6)
O8AN	0.0300 (9)	0.0171 (7)	0.0205 (7)	−0.0003 (6)	0.0095 (6)	0.0019 (5)
O3AN	0.0237 (8)	0.0302 (8)	0.0298 (9)	−0.0012 (6)	0.0149 (7)	−0.0049 (7)
N2AN	0.0162 (8)	0.0222 (8)	0.0136 (7)	−0.0006 (6)	−0.0013 (6)	0.0005 (6)
C2B	0.0138 (8)	0.0155 (8)	0.0153 (8)	0.0001 (6)	−0.0005 (7)	0.0003 (6)
O6AN	0.0240 (8)	0.0328 (9)	0.0290 (9)	0.0039 (7)	−0.0144 (7)	−0.0030 (7)
N1A	0.0180 (8)	0.0197 (8)	0.0128 (7)	−0.0007 (6)	0.0023 (6)	0.0012 (6)
C2A	0.0170 (9)	0.0168 (8)	0.0170 (8)	0.0003 (7)	0.0024 (7)	−0.0013 (6)
C2D	0.0158 (9)	0.0143 (8)	0.0155 (8)	0.0006 (6)	−0.0005 (6)	−0.0010 (6)
O9AN	0.0223 (8)	0.0343 (9)	0.0286 (9)	0.0048 (7)	0.0139 (7)	0.0082 (7)
O7AN	0.0284 (8)	0.0169 (7)	0.0256 (8)	0.0008 (6)	0.0065 (6)	−0.0011 (6)
C3B	0.0243 (10)	0.0208 (9)	0.0201 (9)	−0.0032 (7)	0.0065 (10)	−0.0012 (8)
O4AN	0.0336 (9)	0.0206 (8)	0.0271 (9)	0.0016 (6)	−0.0108 (7)	−0.0045 (6)
O2AN	0.0343 (9)	0.0177 (7)	0.0305 (9)	0.0019 (6)	0.0078 (7)	0.0051 (6)
C1A	0.0198 (10)	0.0168 (9)	0.0188 (9)	−0.0005 (7)	0.0045 (7)	−0.0003 (6)
C1B	0.0216 (10)	0.0178 (9)	0.0183 (9)	0.0006 (7)	−0.0065 (7)	−0.0002 (7)
C3D	0.0227 (11)	0.0217 (10)	0.0239 (10)	−0.0011 (8)	0.0066 (9)	0.0003 (8)
C4B	0.0240 (11)	0.0227 (10)	0.0446 (14)	−0.0020 (8)	0.0129 (13)	−0.0034 (11)
C6A	0.0218 (12)	0.0219 (11)	0.0404 (14)	−0.0007 (8)	0.0114 (10)	0.0010 (9)
C6B	0.0224 (11)	0.0213 (10)	0.0412 (14)	0.0010 (8)	−0.0137 (10)	0.0011 (9)
C1D	0.0204 (10)	0.0218 (9)	0.0189 (9)	0.0025 (7)	−0.0045 (8)	−0.0024 (7)
C4D	0.0214 (11)	0.0269 (11)	0.0436 (15)	−0.0020 (9)	0.0113 (11)	−0.0013 (10)

C3A	0.0250 (10)	0.0264 (10)	0.0212 (9)	0.0028 (8)	−0.0048 (10)	−0.0016 (9)
C5B	0.0163 (10)	0.0231 (10)	0.062 (2)	0.0014 (8)	−0.0003 (12)	0.0010 (12)
C4A	0.0239 (11)	0.0308 (12)	0.0420 (15)	0.0033 (9)	−0.0122 (12)	−0.0006 (12)
C6D	0.0237 (12)	0.0302 (12)	0.0363 (14)	0.0041 (9)	−0.0125 (10)	−0.0055 (9)
C5D	0.0159 (11)	0.0288 (13)	0.059 (2)	0.0000 (9)	0.0005 (11)	−0.0056 (11)
C5A	0.0156 (11)	0.0304 (13)	0.058 (2)	0.0004 (9)	0.0003 (11)	−0.0030 (12)

***Tableau F3**: Longueurs des liaisons (Å) au sein du composé **o-ClAN**.*

Atome	***Distance***	***Atome***	***Distance***
Cl1A—C1A	1.733 (2)	C2A—C3A	1.390 (3)
Cl1B—C1B	1.729 (2)	C2D—C1D	1.386 (3)
Cl1D—C1D	1.731 (2)	C2D—C3D	1.387 (3)
O1AN—N1AN	1.276 (2)	C3B—C4B	1.391 (3)
N1B—C2B	1.458 (3)	C3B—H3B	0.89 (3)
N1B—H1NB	0.87 (3)	C1A—C6A	1.390 (3)
N1B—H2NB	0.86 (4)	C1B—C6B	1.390 (3)
N1B—H3NB	0.85 (3)	C3D—C4D	1.390 (4)
N1AN—O3AN	1.230 (2)	C3D—H3D	0.90 (3)
N1AN—O2AN	1.250 (2)	C4B—C5B	1.384 (5)
O5AN—N2AN	1.263 (2)	C4B—H4B	0.93 (4)
N1D—C2D	1.459 (3)	C6A—C5A	1.392 (4)
N1D—H1ND	0.88 (3)	C6A—H6A	0.94 (3)
N1D—H3ND	0.87 (3)	C6B—C5B	1.386 (4)
N1D—H2ND	0.93 (3)	C6B—H6B	0.96 (3)
N3AN—O9AN	1.228 (2)	C1D—C6D	1.390 (3)
N3AN—O7AN	1.248 (2)	C4D—C5D	1.387 (5)
N3AN—O8AN	1.277 (2)	C4D—H4D	0.93 (3)
N2AN—O6AN	1.232 (2)	C3A—C4A	1.389 (3)
N2AN—O4AN	1.260 (2)	C3A—H3A	0.92 (3)
C2B—C1B	1.385 (3)	C5B—H5B	0.96 (4)
C2B—C3B	1.388 (3)	C4A—C5A	1.375 (5)
N1A—C2A	1.453 (3)	C4A—H4A	0.92 (3)
N1A—H1NA	0.82 (3)	C6D—C5D	1.387 (4)
N1A—H3NA	0.85 (3)	C6D—H6D	0.92 (3)
N1A—H2NA	0.88 (3)	C5D—H5D	1.01 (4)
C2A—C1A	1.387 (3)	C5A—H5A	1.00 (4)

***Tableau F4**: Angles entre les liaisons (º) au sein du composé **o-ClAN**.*

Angle	*Valeur*	*Angle*	*Valeur*
C2B—N1B—H1NB	110.6 (19)	C6A—C1A—Cl1A	120.45 (18)
C2B—N1B—H2NB	110 (2)	C2B—C1B—C6B	120.0 (2)
H1NB—N1B—H2NB	105 (3)	C2B—C1B—Cl1B	119.43 (16)
C2B—N1B—H3NB	112.2 (18)	C6B—C1B—Cl1B	120.56 (18)
H1NB—N1B—H3NB	108 (3)	C2D—C3D—C4D	119.6 (3)
H2NB—N1B—H3NB	111 (3)	C2D—C3D—H3D	118.5 (18)
O3AN—N1AN—O2AN	122.20 (18)	C4D—C3D—H3D	121.9 (18)
O3AN—N1AN—O1AN	120.03 (18)	C5B—C4B—C3B	120.1 (3)
O2AN—N1AN—O1AN	117.77 (18)	C5B—C4B—H4B	123 (2)
C2D—N1D—H1ND	110 (2)	C3B—C4B—H4B	117 (2)
C2D—N1D—H3ND	109.8 (19)	C1A—C6A—C5A	118.9 (3)
H1ND—N1D—H3ND	113 (3)	C1A—C6A—H6A	121.1 (18)
C2D—N1D—H2ND	107.0 (19)	C5A—C6A—H6A	120.0 (18)
H1ND—N1D—H2ND	107 (3)	C5B—C6B—C1B	119.4 (2)
H3ND—N1D—H2ND	110 (3)	C5B—C6B—H6B	123.8 (18)
O9AN—N3AN—O7AN	122.21 (18)	C1B—C6B—H6B	116.7 (18)
O9AN—N3AN—O8AN	120.36 (18)	C2D—C1D—C6D	120.1 (2)
O7AN—N3AN—O8AN	117.43 (17)	C2D—C1D—Cl1D	119.19 (16)
O6AN—N2AN—O4AN	121.31 (19)	C6D—C1D—Cl1D	120.67 (19)
O6AN—N2AN—O5AN	121.06 (18)	C5D—C4D—C3D	119.9 (3)
O4AN—N2AN—O5AN	117.63 (18)	C5D—C4D—H4D	123 (2)
C1B—C2B—C3B	120.6 (2)	C3D—C4D—H4D	117 (2)
C1B—C2B—N1B	119.81 (19)	C4A—C3A—C2A	119.3 (3)
C3B—C2B—N1B	119.58 (19)	C4A—C3A—H3A	121.8 (18)
C2A—N1A—H1NA	110 (2)	C2A—C3A—H3A	118.9 (18)
C2A—N1A—H3NA	110 (2)	C4B—C5B—C6B	120.6 (2)
H1NA—N1A—H3NA	113 (3)	C4B—C5B—H5B	123 (3)
C2A—N1A—H2NA	111 (2)	C6B—C5B—H5B	116 (3)
H1NA—N1A—H2NA	105 (3)	C5A—C4A—C3A	120.5 (3)
H3NA—N1A—H2NA	108 (3)	C5A—C4A—H4A	123 (2)
C1A—C2A—C3A	120.1 (2)	C3A—C4A—H4A	117 (2)
C1A—C2A—N1A	119.68 (19)	C5D—C6D—C1D	119.3 (3)
C3A—C2A—N1A	120.2 (2)	C5D—C6D—H6D	124.1 (19)
C1D—C2D—C3D	120.4 (2)	C1D—C6D—H6D	117 (2)
C1D—C2D—N1D	119.76 (18)	C4D—C5D—C6D	120.6 (2)
C3D—C2D—N1D	119.83 (19)	C4D—C5D—H5D	122 (2)
C2B—C3B—C4B	119.3 (3)	C6D—C5D—H5D	117 (2)
C2B—C3B—H3B	121 (2)	C4A—C5A—C6A	120.7 (3)
C4B—C3B—H3B	120 (2)	C4A—C5A—H5A	122 (3)
C2A—C1A—C6A	120.5 (2)	C6A—C5A—H5A	117 (3)
C2A—C1A—Cl1A	119.03 (17)		

***Tableau F5**: Angeles de torsion (°) au sein du composé **o-ClAN**.*

Angles de torsion	***Valeur***	***Angles de torsion***	***Valeur***
C1B—C2B—C3B—C4B	-0.3 (3)	C3D—C2D—C1D—C6D	0.1 (3)
N1B—C2B—C3B—C4B	-179.65 (18)	N1D—C2D—C1D—C6D	-178.8 (2)
C3A—C2A—C1A—C6A	-0.5 (3)	C3D—C2D—C1D—Cl1D	179.66 (17)
N1A—C2A—C1A—C6A	179.1 (2)	N1D—C2D—C1D—Cl1D	0.8 (3)
C3A—C2A—C1A—Cl1A	179.68 (17)	C2D—C3D—C4D—C5D	-0.1 (4)
N1A—C2A—C1A—Cl1A	-0.7 (3)	C1A—C2A—C3A—C4A	0.0 (3)
C3B—C2B—C1B—C6B	0.4 (3)	N1A—C2A—C3A—C4A	-179.6 (2)
N1B—C2B—C1B—C6B	179.71 (18)	C3B—C4B—C5B—C6B	-0.4 (3)
C3B—C2B—C1B—Cl1B	-178.83 (15)	C1B—C6B—C5B—C4B	0.4 (3)
N1B—C2B—C1B—Cl1B	0.5 (3)	C2A—C3A—C4A—C5A	0.5 (4)
C1D—C2D—C3D—C4D	-0.3 (3)	C2D—C1D—C6D—C5D	0.4 (4)
N1D—C2D—C3D—C4D	178.6 (2)	Cl1D—C1D—C6D—C5D	-179.1 (2)
C2B—C3B—C4B—C5B	0.3 (3)	C3D—C4D—C5D—C6D	0.6 (4)
C2A—C1A—C6A—C5A	0.5 (3)	C1D—C6D—C5D—C4D	-0.8 (4)
Cl1A—C1A—C6A—C5A	-179.67 (18)	C3A—C4A—C5A—C6A	-0.5 (4)
C2B—C1B—C6B—C5B	-0.4 (3)	C1A—C6A—C5A—C4A	0.0 (4)
Cl1B—C1B—C6B—C5B	178.75 (18)		

Résumé

Les composés hybrides organiques-inorganiques présentent de nombreuses propriétés intéressantes et occupent une place très importante dans la vie quotidienne. Ces composés couvrent plusieurs secteurs d'activité très variés tel que les produits cosmétiques, le domaine biomédical ou l'industrie. C'est pourquoi nous avons consacré notre travail à la synthèse et à la caractérisation structurale par diffraction des rayons X à basse température de nouveaux composés hybrides à base d'amines. L'objectif de cette thèse est d'étudier leurs propriétés physico-chimiques. La première partie de notre travail est dédiée à l'étude structurale de deux composés à base de mélamine (***MeS*** et ***MeN***) confirmant les différentes interactions par l'analyse de la surface Hirshfeld. Pour approfondir cette étude structurale, une étude de la densité électronique des deux composés est mise en œuvre. Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons synthétisé quatre nouveaux composés hybrides à base de chloroaniline (***m-ClAP***, ***m-ClAS***, ***o-ClAS*** et ***o-ClAN***), qui sont étudiés par diffraction des rayons X sur monocristaux. Des interprétations quantitatives et qualitatives ont été effectuées à l'aide d'analyses de la surface Hirshfeld englobant l'unité asymétrique des composés. Une étude des propriétés optiques non linéaire du composé ***o-ClAN*** qui cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique a été également réalisée.

Mots-clés : composés hybrides, diffraction des rayons X, amine, propriétés physico-chimiques, surface Hirshfeld, la densité électronique, propriétés optiques non linéaires.

Abstract

The hybrid organic-inorganic compounds have many interesting properties and occupy a very important place in everyday life. These compounds cover several varied activity sectors and are used as cosmetics and biomedical or industrial products. In this context, we have devoted our work to the synthesis and structural characterization at low temperature using X-ray diffraction of new hybrid compounds based on amines. The objective of this thesis is to study their physicochemical properties. The first part of our work was dedicted to the structural study of two melamine-based compounds (***MeS*** and ***MeN***). The different intermolecular interactions were analyzed and their contributions quantified using the Hirshfeld surface-based approach. A complementary study of the distribution of the electronic density was also carried out in order to better understand the properties of these materials. In the second part of this thesis, we present the synthesis and characterization of the structural and physical properties of four new chloroaniline-based hybrid compounds (***m-ClAP***, ***m-ClAS***, ***o-ClAS*** and ***o-ClAN***). We performed a thorough structural property analysis as well as the nonlinear optical properties of the ***o-ClAN*** compound that exhibits a crystalline structure described in a class of pyroelectric symmetry.

Keywords: hybrid compounds, X-ray diffraction, amine, physic-chemical properties, Hirshfeld surface, electron density, nonlinear optical properties