

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abbes Laghrou Khenchela
Faculté des Sciences et Technologies
Département des Sciences de la Matière



THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de **Docteur**
de l'Université Abbes Laghrou - Khenchela -
En Chimie et Physique de la Matière Condensée

Par Melle :

ARROUDJ Samiha

Intitulée

*Synthèse ; Caractérisation et Propriétés
Optiques Non Linéaires des Matériaux*

Soutenance publique prévue le : 04 /07 /2018.

Membres du Jury :

Pr. Djelloul abdelkader	Président	Université Abbes Laghrou - Khenchela -
Pr. Bouchouit Karim	Encadreur	Ecole Normal Supérieure de Constantine -3-
Pr. Sahraoui Bouchta	Co-encadreur	Université d'Angers - France -
Pr. Boudraa Mhamed	Examineur	Université des frères Mentouri Constantine
Pr. Boumaza Abdecharif	Examineur	Université Abbes Laghrou - Khenchela-
Dr. Khemissi Saadeddine	Examineur	Université Abbes Laghrou - Khenchela-

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (LASPI²A), Faculté des Sciences et Technologies, Université Abbes Laghrour de Khenchela et dans le laboratoire Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université Constantine -1-.

Je commence par remercier mon encadreur qui a dirigé ce travail durant toutes ces années le Professeur **Pr. Bouchouit Karim**. Je le remercie tout particulièrement pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet, pour la confiance qu'il m'a accordé, pour les conseils avisés et l'aide qu'il a su me prodiguer tout au long de ce parcours, ainsi que pour sa patience et sa compréhension pendant toute la réalisation de ma thèse et ses précieuses orientations durant toute ma carrière de chercheur.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au professeur **Chibani Aissa** pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université Constantine-1-, dans le cadre d'un stage de formation de courte durée au cours de l'année 2016.

Un autre personne, qui a participé de près à cette thèse et qui mérite tout le témoignage de ma reconnaissance, Je tiens à remercier aussi **Dr. Abdelmalek Bouraoui** pour les judicieux conseils qu'il m'a apportés. C'est avec une extrême gentillesse, qu'il a toujours fait preuve d'une grande disponibilité malgré son emploi du temps très chargé.

Je tiens à manifester ma gratitude à Monsieur **Saleh Aida**, Professeur à l'université Mentouri Constantine département de physique du laboratoire de Couches minces et interfaces pour réaliser mes couches minces dans son laboratoire.

Ma profonde reconnaissance au **Pr. Bouchta Sahraoui** d'Institute des Sciences université d'Angers –France- le co-encadreur de ma thèse et pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, dans le cadre des stages de formation de courte durée. Je tiens à lui exprimer mes plus sincères remerciements pour l'intérêt manifesté, la chaleur de son accueil, la confiance témoignée et le soutien constant accordé durant mon séjour.

Au Professeur **Pr. Djelloul Abdelkader** qui m'a fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse et accepter sa présidence. Vos connaissances, votre expérience et vos grandes qualités humaines sont pour moi source d'estime et d'enseignement.

Au Professeur **Pr. Boudraa Mhamed** de l'université des frères Mentouri Constantine-1- qui a accepté de faire partie de ce jury.

Au Professeur Pr. **Boumaza Abdecharif** et au Docteur **Dr. Khemissi Saadeddine** c'est un honneur pour moi que vous soyez des examinateurs de cette thèse. Je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail.

Tous mes remerciements à : Feriel sahki, Mehdi Bouchouit, Nora Chouha, Esmâ Lamera, Awatef Ayadi, Said tabakhout pour leur soutien et leur gentillesse.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu soit de pré ou de loin.

Liste des abréviations

ONL: Optique Non Linéaire.

THG : Third Harmonic Generation.

SHG: Second Harmonic Generation.

RSA : Absorption Saturable inverse.

LB film : Langmuir-Blodgett films.

Z-Scan: technique z-scan.

PMMA: Polyméthacrylate de méthyl.

γ : hyperpolarisabilité .

RX : Rayons X.

Tfus : Température du fusion.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

A : Accepteur.

D : Donneur.

TCI : Transfert de Charge Intramoléculaire .

d : épaisseur de la couche mince.

Rdt : Rendement.

FTIR : Infra-rouge à transformée de Fourier.

UV-VIS : Ultraviolet –visible.

Généralités expérimentales

Résonance magnétique nucléaire:

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés à la température ambiante sur des appareils : Brüker advance DP 250 (**250 MHz**), Brüker Advance AC 300 (**300 MHz**) et Brüker Advance DMX300 (**300 MHz**). Seules les fréquences de ces appareils seront précisées dans les parties expérimentales.

Les déplacements chimiques sont donnés en échelle δ et exprimés en partie par million (ppm), le TMS étant utilisé en référence interne ($\delta = 0$). Les spectres sont enregistrés dans le chloroforme deutéré CDCl_3 (sauf indication contraire) et extrapolés à dilution infinie.

Les abréviations suivantes ont été utilisées:

J = constante de couplage en Hz.

s = singulet

d = doublet

t = triplet

q = quadruplet

dd = doublet de doublet

td = triplet dédoublé

m = multiplet

Spectrométrie Infrarouge :

Les spectres IR ont été enregistrés sur un :

- Spectromètre **Shimadzu FT/IR-8201 PC** du laboratoire UR CHEMS du département de chimie de la faculté des sciences exactes de l'université Mentouri-Constantine.

- Spectromètre **Perkin-Elmer Frontier** du laboratoire LASPI²A département de chimie de la faculté des sciences et technologies de l'université Abess Lgharour - Khenchela-.

Les composés solides sont greffés sur des pastilles en KBr. Les fréquences d'absorption sont données en cm^{-1} .

Spectrométrie UV-Visible

Les spectres UV-vis ont été enregistrés sur un :

-Spectrophotomètre **Optizen 1220** du URCHMS de l'université Mentouri Constantine.

Point de fusion :

Les points de fusion ont été déterminés manuellement dans un bain d'huile de paraffine et la température de fusion de chaque composé a été contrôlée par l'œil.

Diffraction des rayons X :

Les mesures des intensités diffractées sont réalisées sur un diffractomètre Nonius KappaCCD. La longueur d'onde utilisée est celle du molybdène ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$).

Chromatographies :

Les chromatographies sur colonne ont été effectuées sur du gel de silice Merck 60 (230-400 Mesh). Les chromatographies analytiques (CCM) ont été effectuées sur plaques en aluminium recouvertes de gel de silice (Merck 60 F₂₅₄, épaisseur : 0.2 mm) et ont été révélées à l'aide d'une lampe UV réglée à 254 nm.

Dédicace

Je dédie ce manuscrite :

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi mon père le Maître

ARROUDJ TAHAR,

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; ma mère que j'adore.

A mes frères.

A mes sœurs.

Sommaire

Sommaire

Introduction Générale	01
Chapitre I : Etude bibliographique.....	04
I-Historique	05
II-1-Définition d'un complexe métallique	06
II-1-1-a- Les métaux de transition	06
II-1-1-b-La solvatation	07
II-1-2-Les différents types de ligands:.....	08
II-1-3-Classification des ligands selon le formalisme de Green	10
II-2-La nomenclature des complexes organométalliques	12
II-2-1-La classification des complexes organométalliques	13
II-3-Généralité sur les métaux utilisés	14
II-3-1-Le cuivre Cu	14
II-3-1-a- Les applications des complexes de cuivre	15
II-3-2-Le Cobalt Co.....	18
II-3-2-a- Les applications des complexes de Cobalt.....	19
II-3-3-Le mercure Hg	21
II-3-3-a- Les applications des complexes de mercure.....	22
Chapitre II: Etude structurale des complexes de coordinations	23
I-Synthèse des complexes de coordination	24
I -1-Généralité sur les ligands utilisés	24
I-1-a-La quinoléine.....	25
I-1-b-Propriétés physico-chimiques	25
I-2-a- La pyridine	26
I-2-b-Propriétés physico-chimiques	26
I-2-Préparation des nouveaux complexes de coordination	27
I-2-1- Mode opératoire de préparation les complexes de coordination	27

II-Etude cristallographique des structures des complexes des coordinations.....	29
a- Enregistrement des intensités.....	29
b- Résolution et affinement des structures	29
II-1-Etude structurale du complexe [Bis(quinoline) copper (+II) dichloride].....	30
II-1-1-Description du la structure.....	30
II-1-2- Environnement de l'atome de cuivre	31
II-1-3-L'empilement du la structure [Bis(quinoline) copper(+II) dichloride].....	32
II-1-4 -Liaison hydrogène dans le complexe [Bis(quinoline) copper (+II) dichloride].....	35
II-2-Etude structurale du complexe [Diaquabis (pyridine) cobalt (+II) dichloride]...	37
II-2-1- Description du la structure	37
II-2-2- Environnement de l'atome de cobalt.....	38
II-2-3- L'empilement du la structure [Diaqua bis(pyridine) cobalt (+II) dichloride].....	39
II-2-4-a- Les molécules d'eau (H ₂ O).....	42
II-2-4-b- Les atomes chlore (Cl).....	43
II-2-4-c- Les atomes chlore et les molécules d'eau	44
II-2-5- Les liaisons hydrogènes.....	44
II-3-Etude structurale du complexe [Bis (quinoline) mercury (+II) dichloride].....	44
II-3-1-Description du la structure	44
II-3-2- Environnement de l'atome de mercure	45
II-3-3- L'empilement du la structure [Bis(quinoliéine) mercury (+II) dichloride].....	46
II-3-4- Les liaisons hydrogènes.....	49
II-4-Etude structurale du complexe [Bis(quinoline)coblat (+II) dichloride].....	50
II-4-1- Description du la structure	50
II-4-2- Environnement de l'atome de cobalt	51
II-4-3-L'empilement du la structure [Bis(quinoline) cobalt(+II) dichloride].....	52
Conclusion.....	56
Chapitre III : Les bases de schiff.....	57
I- Synthèse des bases de schiff	60

II-Préparation et caractérisation des imines	60
II-1-Mode opératoire général pour l'obtention des composés appartenant à la série 1.....	61
II-2- Mode opératoire général pour l'obtention de la série 2.....	63
II-3-Mode opératoire général pour l'obtention de la série 3.....	65
III-Etude cristallographique (E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine).....	65
a- Etude préliminaire.....	66
b - Enregistrement des données de diffraction des trois composés	66
III-1- Description de la structure	67
IV-Etude cristallographique du composé : (E)-N-(2-méthoxy-phényl)-1-(4-nitro phényl) méthanimine.....	68
a- Etude préliminaire	68
IV-1-Description de la structure.....	69
V-Etude structurale de composé : (1E,2E)-N-(2-fluorophényl)-3-phenyl prop-2- en- 1-imine.....	71
a-Etude préliminaire	71
V-1-Description de la structure	72
Chapitre IV : Généralité sur les propriétés ONL.....	75
I-Introduction	76
II-Utilisations et les applications des quelques matériaux d'ONL.....	76
III-Généralités sur l'optique non-linéaire.....	81
III-1-Introduction	81
III-2-La polarisation de la matière.....	81
III-2-1-Polarisation macroscopique.....	83
IV-1-Technique de la génération d'harmoniques	84
IV-2-Génération du Troisième Harmonique (THG)	84
IV-3-Montages expérimentaux pour la GTH.....	86
IV-3-a-Modèle de calcul de χ^3 (Kubodera et Kobayashi).....	88
Chapitre V : Résultats des propriétés ONL - Génération de la troisième harmonique (GTH) -	89
I-Introduction	90

II- Caractérisations spectroscopiques UV-Visible.....	90
III- Mesure optique non linéaire (ONL).....	91
III- 1- Résultat expérimentaux de la GTH.....	91
III- 2- Molécules à caractère dipolaire.....	91
IV- Résultats expérimentaux sur les propriétés ONL.....	92
IV-1-Préparation des couches minces de nos composés.....	92
IV-2-Les spectres UV-Vis.....	92
a- Les complexes de coordination.....	92
b- Les bases de shiff.....	93
IV-3- Propriétés optiques non linéaires.....	95
IV-3-1- Les mesures de GTH	95
Conclusion générale.....	101
Références bibliographiques.....	104
Liste des publications et communications.....	111
Publications.....	112
Communications.....	113
Annexe	114
Résumé.	

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de la science impose de nouveaux choix de différentes molécules organiques et inorganiques avec des nouvelles stratégies de synthèses qui sont très différents de ceux employés dans les années passées. Durant les dernières années, un grand effort a été porté sur la synthèse de nouvelles molécules moins chère et très efficaces dans les différents domaines d'applications.

Les complexes de coordination et les complexes organométalliques à bases azotés sont utilisés dans plusieurs domaines d'application et de ce fait un grand nombre de recherches ont été consacré à l'étude de ces composés. Ils sont utilisés comme, réactifs pour la synthèse organique, catalyseurs, matériaux avec de nouvelles propriétés électriques (supraconducteurs, semi-conducteurs), optiques et l'optique non linéaire, magnétique, ...etc [1].

Les complexes en général sont apparus assez rapidement comme très prometteurs dans le domaine d'optique non linéaire (ONL). Ils sont intéressants en raison principalement de leurs facilités de mise en œuvre et de la possibilité de concevoir des matériaux multifonctionnels. Pour qu'une molécule soit active en optique non linéaire (ONL), elle doit avoir une polarisabilité élevée. Ses électrons doivent être fortement délocalisés (par exemple les électrons π dans une molécule organique conjuguée). L'effet est encore plus important pour les molécules à fort transfert de charge intramoléculaire dans lesquelles il y a un groupement électro-donneur et un groupement électro-attracteur interagissant à travers un système π conjugué. Ces systèmes fortement conjugués et hautement polarisables sont très étudiés en raison de leurs propriétés optiques non-linéaires proches de certains chromophores, ceux des structures ONL organiques et organométalliques avec des seuils de dommage très élevés (l'ordre de GW/cm^2) [2,3].

De grand nombre de travaux de recherche ont été consacrés a l'étude des dérivés d'azobenzènes à base d'hétérocycles azotés et d'azobenzène dans l'ingénierie moléculaire et en optique non linéaire, en particulier, l'optique non linéaire quadratique, il est établi que les fortes hyperpolarisabilités recherchées pour des systèmes moléculaires nécessitent une forte délocalisation de charges obtenues avec les molécules à transfert de charge linéaire pour le cas des systèmes dipolaires constitués de donneurs accepteurs séparés par un transmetteur π conjugué[4].

En plus les effets du troisième ordre (THG) d'optique non linéaire ne nécessitent pas de conditions particulières relatives à la structure de symétrie du matériau.

Le travail présenté au cours de cette thèse pour à objectif principal la préparation, l'identification structurale de deux familles des matériaux différente (complexes de coordination et base de schiff) et l'étude de la réponse non linéaire par la génération de la troisième harmonique (GTH).

Le premier chapitre est porté sur des rappels bibliographiques sur la chimie de coordination, des généralités sur les métaux de transition utilisés et l'intérêt des complexes de coordination à base de métaux de transition dans les différents domaines d'application.

Dans le deuxième chapitre de cette thèse nous avons présenté la synthèse de quatre nouveaux complexes de coordination et l'étude structurale de ces composés par la diffraction des rayons X sur monocristal. Dans ce chapitre nous présenterons aussi la description détaillée des différentes liaisons responsables de la cohésion et la stabilité des structures.

Le troisième chapitre de cette thèse décrit la synthèse de treize (13) composés organiques (bases de schiff). On a introduit aussi quelques caractérisations faites par différentes techniques d'analyse spectrales telles que : RMN¹H, RMN¹³C et IR. Nous donnerons aussi la description structurale par la diffraction des rayons X sur monocristal.

Le quatrième chapitre est dédié à des généralités sur les matériaux utilisés dans le domaine d'optique non linéaire et l'importance de l'ingénierie moléculaires dans l'optique non linéaire. Et quelques recherches bibliographiques sur les différents types des matériaux dans l'optique non linéaire. En présente aussi la méthode de mesure de la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre, le modèle de calcul et la description du montage expérimental utilisé pour les mesures ONL (GTH).

Au cours du cinquième chapitre nous présenterons les résultats expérimentaux concernant les propriétés optiques non linéaires (THG) de deux familles de composés (complexes de coordination et bases de schiff) en forme de couche mince réalisée par la technique de génération de la troisième harmonique. Aussi nous donnerons la technique d'élaboration des couches minces utilisée.

En conclusion, un bilan de l'ensemble de ces études est présenté, suivi des perspectives que ce travail laisse envisager.

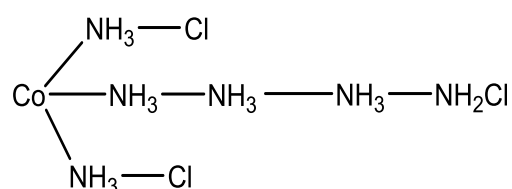
Chapitre I :
Etude bibliographique

I-Historique

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913), chimiste alsacien qui a passé une grande partie de sa vie à Zürich, est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. Il a soutenu sa thèse de doctorat sur l'étude de la structure et la stéréochimie des composés azotés. Il est revenu à Zurich, en Suisse.

À la fin du 19^e siècle, il se posait beaucoup de questions sur les composés des métaux de transition, que l'on savait analyser. Par exemple, les solutions de chlorure de cobalt dans l'ammoniaque, desquelles on isolait des produits correspondant à une analyse élémentaire $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$.

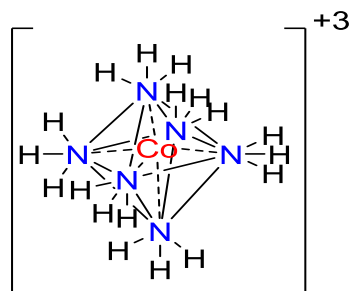
Des formules telles que celle-ci furent proposées par analogie avec la chimie organique :



C'est en 1893 que Werner eut l'inspiration (à deux heures du matin, paraît-il) que le nombre de groupements fixés sur l'ion métallique n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation. D'où quelques postulats qu'il proposa :

- 1) Les métaux possèdent deux types de valence, la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspond au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique.
- 2) La valence primaire correspond au nombre d'oxydation.
- 3) La valence secondaire correspond au nombre de coordination.
- 4) La valence primaire est satisfaite par des ions. Dans l'exemple ci-dessus, trois ions chlorures Cl^- .
- 5) La valence secondaire est satisfaite par des ions (positifs ou, le plus souvent, négatifs) ou par des molécules.
- 6) Dans l'exemple ci-dessus : les 6 molécules d'ammoniac.
- 7) On écrira donc la formule du complexe : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Le cation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ est l'entité complexe.
- 8) Les valences secondaires sont dirigées vers des positions fixes de l'espace autour de l'atome central :





9) Le polyèdre dont les sommets sont constitués par les atomes directement liés à l'ion métallique s'appelle le **polyèdre de coordination**.

En 1895, il a acquis la nationalité Suisse, et il est nommé professeur à l'université de Zurich.

Les travaux du père de la chimie moderne Werner, publiés dès 1905 dans son premier livre, ont donné une première explication à ce phénomène et établi les concepts de base de la chimie de coordination, ce qui a permis l'évolution de ce domaine et engendré de nos jours un vaste champ de recherche [5,6].

II-1-Définition d'un complexe métallique :

Un complexe est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands [7].

II-1-1-a- Les métaux de transition [8, 9] :

Les métaux de transition occupent 90% de la classification périodique. Ces éléments présentent une configuration électronique incomplète de la sous-couche de valence (d ou f pour les éléments de transition profonde avec au moins un des degrés d'oxydation (Bloc d ou f).

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'il semble assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux. Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter des orbitales (d) insaturés en électrons. Les 5 orbitales (d) se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund.

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité à former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence.

La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance d'une orbitale du ligand, avec des orbitales vides du métal. Leur caractéristique la plus importante est la gamme étendue de leur degré d'oxydation, à l'exception de Hg, les éléments extrêmes de chaque période du bloc (d) n'ont qu'un seul degré d'oxydation différent de zéro.

Du fait de ces nombreux degrés d'oxydation stables, les éléments du bloc (d) possèdent donc une chimie rédox très riche. Les degrés d'oxydation inférieurs donnent un caractère réducteur à l'espèce considérée, tandis que les degrés d'oxydation supérieurs donnent un caractère oxydant.

II-1-1-b-La solvatation [10] :

La formation d'un complexe à partir de molécules de solvant est appelée solvatation, ou hydratation si le solvant est l'eau. Lorsqu'un ion se trouve en solution, sa charge électrique génère un champ électrostatique qui polarise les molécules autour de lui. On distingue trois zones autour de cet ion (l'exemple ci-dessous est donné pour un cation) :

- **La sphère de coordination interne** (ou 1^{ère} sphère de coordination) : les molécules de solvant et, parfois, des anions, sont directement fixés sur le cation. Cette zone peut être souvent bien caractérisée (nombre et position des ligands).

- **La sphère de coordination externe** (ou 2^{ième} sphère de coordination) : les molécules de solvant et les anions sont orientés par le champ électrique du cation, mais ne sont pas directement fixés sur lui. Ils peuvent cependant y être reliés par des ponts hydrogène.

Cette zone est difficile à analyser.

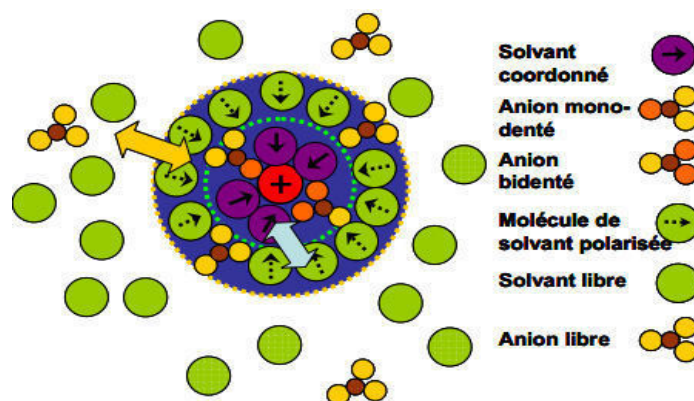


Figure I.1 : Schéma sphère de coordination

• **Le solvant, non influencé par le cation.**

Des échanges se déroulent continuellement entre le solvant et les sphères de coordination, si bien qu'il faut considérer l'édifice complexe comme étant une structure moyenne. Lorsqu'un cation se déplace au sein d'une solution, il emporte avec lui ses deux sphères de coordination.

Le nombre de coordination NC est égal au nombre de liaisons chimiques cation-ligand.

Le nombre de solvation est le nombre de molécules se déplaçant avec le cation (1^{ère} + 2^{ième} sphères de coordination). Pour les aqua ions il est souvent environ le double du nombre de coordination.

Aqua ions

Métaux alcalins : liaisons non directionnelles, NC = 4-8

Métaux alcalino-terreux : liaisons non directionnelles, NC = 6-8

Métaux d au nombre d'oxydation usuel : liaisons directionnelles, NC = 6

Métaux 4f : liaisons non directionnelles, NC = 8-10.

Lorsque les liaisons ne sont pas directionnelles, l'échange entre les molécules de solvant libres et complexées est souvent très rapide (10^6 - 10^9 s⁻¹)

II-1-2-Les différents types de ligands:

Un ligand peut être un atome, un ion ou une molécule associée à l'atome central dans un complexe. Les ligands peuvent être constitués d'un seul atome tels que les halogénures, des molécules neutres comme l'eau et l'ammoniac ou des molécules complexes neutres ou chargées (organiques ou inorganiques) et sont généralement des donneurs d'électrons, donc des bases.

Les ligands jouent un rôle très important dans la chimie organométallique, depuis qu'ils peuvent provoquer des changements dans les propriétés chimiques et physiques des complexes des métaux de transitions [11,12].

Lorsque des ligands comme ceux-ci donnent un doublet d'électrons à un seul atome métallique ils sont nommés **monodentates**, le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ et d'autres complexes comme $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{Cl})_4]^{2-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ne contiennent que des ligands monodentates NH_3 , Cl^- et CN^- [1,3].

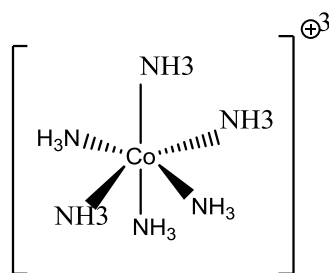


Figure I.2 : Complexe contenant un ligand monodentate NH_3

Les ligands contenant deux atomes dont chacun d'entre eux peut simultanément former une liaison en cédant deux électrons à un seul ion métallique sont **bidentates** ; Ils sont également dits (**chélatant**), comme l'éthylènediamine ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-H}_2\text{N}$).

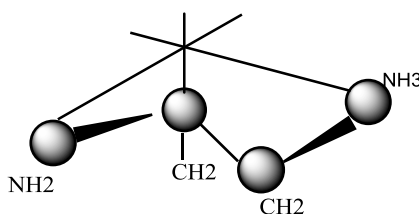


Figure I.3 : Complexe contenant un ligand bidentate – éthylènediamine-

Lorsque le ligand est attaché par trois liaisons ou plus il s'agit d'un ligand tridentate (diéthylènetriamine), tétradentate et ainsi de suite généralement polydentate. Les ligands peuvent également servir comme ponts entre plusieurs atomes métalliques, par exemple le complexe $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ qui contient trois atomes de chlore pontants [13,14;15].

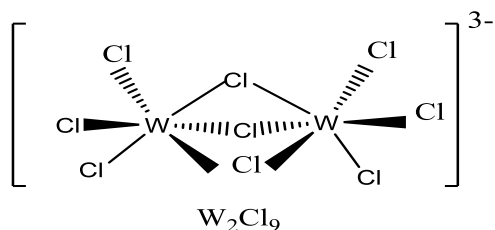
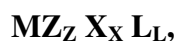


Figure I.4 : Complexe contenant un ligand pontants Cl

On peut mettre en évidence les caractéristiques d'un composé de coordination (nombre d'électrons du complexe, nombre d'électrons de valence, nombre de coordination du métal et le nombre d'électrons de valence inutilisable) par le formalisme de MLH Green :



tel que le nombre d'électrons N est égal au nombre d'électrons de la couche de valence du complexe :

$$N = m + x + 2l$$

m : nombre d'électrons du métal à l'état d'oxydation (0)

x : nombre de ligands de type X (donneur d'un seul électron au métal)

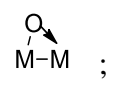
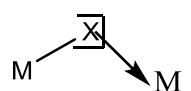
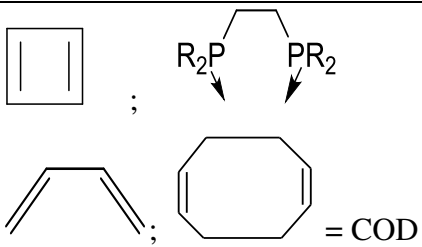
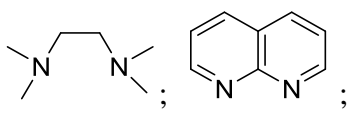
l : nombre de ligands de type L (donneur de deux électrons au métal).


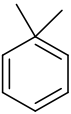



II-1-3-Classification des ligands selon le formalisme de Green [16] :

Le formalisme de M.L.H.Green est basé sur le nombre d'électrons et le nombre de valence et ramène tous les ligands à seulement trois types **L**, **X** et **Z**. Les ligands du type **L** sont des ligands neutres à nombre pair d'électrons, apportent deux électrons appariés au métal et ne modifient pas le nombre de valence de ce dernier. Leur dissociation du complexe avec les électrons de la liaison conduit à des molécules neutres. Un ligand du type **X** est à nombre impair d'électrons. Il apporte un électron au métal et modifie le nombre de valence de celui-ci d'une unité. La dissociation d'un ligand **X** du complexe avec les électrons de liaison conduit à des fragments anioniques. Les ligands du type **Z** sont des acides de Lewis. Le métal leur apporte deux électrons appariés. Ce type de ligands modifie le nombre de valence du métal de deux unités.

Le formalisme de GREEN est particulièrement utile pour analyser les réactions fondamentales qui se produisent dans la sphère de coordination du métal dont la connaissance est nécessaire pour la conception de nouveaux complexes organométalliques et la prévision de leur utilisation dans la synthèse organique.

Tableau I.1 : Classement des quelques ligands selon GREEN.

Electron	Ligand	Formalisme
0	BF ₃ , CH ₃ , AlCl ₃ , SO ₂ , H ⁺ -Acide de Lewis-	X
1	H, CH ₃ , -alkyle, -Ph,-aryle,-CH=CH ₂ , -C=CR, -CN, -COR-η ¹ -C ₅ H ₅ , η ¹ -C ₃ H ₃ , -F, -Cl,-Br,-I,- SO ₂ R, -SCN, -OR, -NCO, -ONO ₂ , NR ₂ , - PR ₂ , AsR ₂ ,-N ₃ ,NO,-SiR ₃ ,SnR ₃ , GeR ₃ , Mn(CO) ₅ , -Co(CO) ₄ , AuPR ₃	Z
2	-S-S, -SCH ₂ CH ₂ S, -O ²⁻ , -CO ₃ -SO ⁴⁻ ,=CR ₂ , =NR, =O, =S OH ₂ , OR ₂ , THF, DMSO, NR ₃ , PR ₃ , P(OR ₃), AsR ₃ , :CO, :CNR, :NCR, :CR ₂ ,CH ₂ =CH ₂	X₂ L
3	≡C-R, ≡N :NO, - :NR ₂ η ² -acac, η ³ -C ₃ H ₅ , η ² -O ₂ C-R, η ² -S ₂ C-NR ₂ , Ponts:  ; 	X₃ XL
4	 Diamines, bipyridines 	X₂L L₂

5	Diényle:  ($\eta^5\text{C}_5\text{H}_5$ ou Cp);  $\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$	XL_2
6	Cyclopentatriène :  Arène : 	X_2L_2
7	 Cyclopentatriène	XL_3
8	$\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)$ $\quad \quad \quad $ $\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)$ EDTA;	L_2X_3

II-2-La nomenclature des complexes organométalliques

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des Ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement. La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée. Mais pour un très grand nombre d'entre eux les règles suivantes suffisent.

Nous représentons la nomenclature selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [17].

Pour écrire le nom d'un complexe, on nomme d'abord les ligands (indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule) par ordre alphabétique (on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer) et on met une terminaison «o » pour les anions à la fin de leurs noms. Les molécules et les cations ne changent pas, mais on peut citer quatre exceptions : H_2O : aqua ; NH_3 : amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle. On met, ensuite, le nom du métal suivi de

son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de **0** (Le nombre d'oxydation de l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel). Pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « **ate** » au nom du métal.

Les ligands portants sont indiqués par le symbole **μ**. On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe.

Tableau I.2 : Préfixes des complexes

Le nombre de ligands	Le préfixe	Le préfixe (ligand composé)
1	Mono	/
2	Di	Bis
3	Tri	Tris
4	Tetra	Tétrakis
5	Penta	/
6	Hexa	Hexakis

II-2-1-La classification des complexes organométalliques [18]

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires).

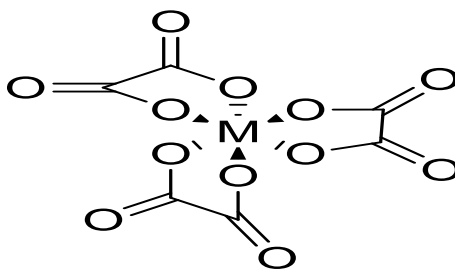


Figure I.5: Complexe monométallique

Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques, on la désigne par les termes : bimétallique (**binucléaire**), trimétallique (**trinucléaire**), polymétallique (**polynucléaire**).

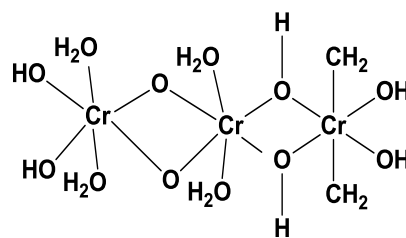
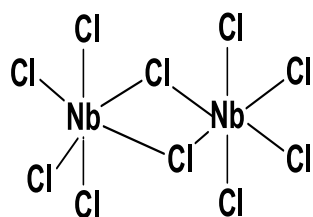


Figure I.6: Complexe bimétallique, Nb^V Figure I.7: Complexe trimétallique, Cr^{III}

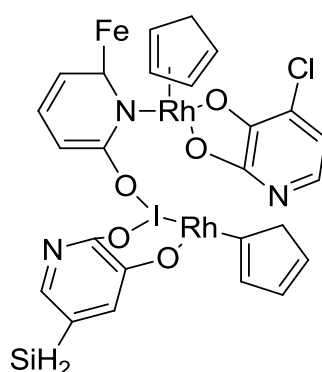


Figure I.8: Complexe polymétallique, Rh .

II-3-Généralité sur les métaux utilisés

II-3-1-Le cuivre (Cu)

Le **cuivre** est un élément chimique classé par les éléments de transition de symbole (**Cu**) et de numéro atomique ($Z= 29$) dans le même groupe que l'or et l'argent au tableau périodique. Le cuivre est situé au-dessus de l'hydrogène dans la série électromotrice. Il cède ses électrons plus difficilement que le fer, le zinc, l'étain et l'hydrogène, mais il est plus actif que l'argent, le mercure, ou l'or [19].

Tableau I.3: Etats d'oxydation et stéréochimie de cuivre [20].

Etat d'oxydation	Numéro de coordination	Géométrie
Cu^1, d^{10}	2	Linéaire
	3	Plane
	4	Tétraèdre
	4	Plane Distordue
	5	pyramidal carré
	3	trigonale plane

Cu^{II}, d⁹	4	Tétraèdre (déformée)
	4	plan Carré
	6	octaédrique Distorde
	5	trigonal bipyramidale
	5	pyramidal carré
	6	Octaèdre
	8	Dodécaèdre Distorde
Cu^{III}, d⁸	4	plan Carré

Le cuivre a une configuration $3d^{10}$. Elle possède trois états d'oxydation stables: Cu (I), Cu (II) et Cu (III) et la géométrie de l'atome central dépend de l'état d'oxydation (tableau 3). Les Cu (0) composés ne sont pas confirmés comme stables, cependant des intermédiaires réactifs ne se produisent pas [20].

La plupart des composés de cuivre (I) peuvent être oxydés en composés de cuivre (II), mais l'oxydation du cuivre (III) est plus difficile. Les complexes cuivre (II) qui ont la configuration électronique à d^9 sont habituellement en plans carrés, cependant il y a souvent deux ligands supplémentaires ou des molécules des solvants à des distances légèrement plus grandes, un au-dessus et un au-dessous du plan des quatre ligands les plus proches. Cette configuration du cuivre est caractéristique de Jahn-Teller distorsion pour octaédrique régulière ou de symétrie tétraédrique qui a un effet sur sa stéréochimie. Une distorsion typique de coordination 6 est un allongement le long d'un axe de pliage quatre afin qu'il y ait une matrice plane de quatre liaisons courtes Cu-L et deux longs trans [20].

II-3-1-a- Les applications des complexes de cuivre :

Le cuivre, bien que requis par tous les organismes vivants à faible concentration pour son rôle important dans les complexes d'enzymes respiratoires et certaines formes de superoxyde dismutase (SOD), a été largement utilisé comme algicide pour empêcher la croissance de cyanobactéries toxiques en raison de sa toxicité à forte concentration. Il a également été rapporté que le cuivre peut catalyser l'oxydation de la dopamine en mélanine qui, dans le cerveau, peut réduire l'étendue du stress oxydatif en liant des métaux tels que le fer et le cuivre [21].

Le cuivre a été utilisé depuis le Moyen-âge pour le traitement des maladies comme l'arthrite. Il a été démontré que les complexes de cuivre trouvés dans les

médicaments non stéroïdiens, anti-inflammatoires sont plus actifs par rapport aux ligands libres et les sels de cuivre inorganiques.

Tout au long des années de la recherche scientifique, on a trouvé que le cuivre (II) possède diverses caractéristiques, Il est notamment antiulcéreux [22], antiambien [23], antidiabétiques[24], anticonvulsivant[25], anti-inflammatoire[26], antimicrobien [27] et anti-tumeur [28].

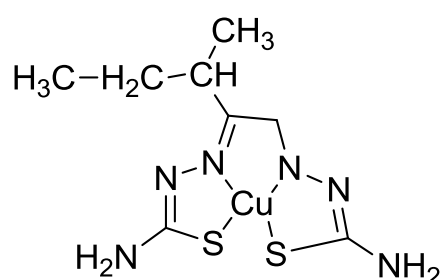


Figure I.9 : Le premier complexe de Cu^{+2} testé pour l'activité anti-tumeur.

De nombreux exemples de réactions asymétriques catalysées par des complexes de cuivre avec des systèmes de ligands chiraux existent. En particulier, les différents cuivre-bis (oxazoline), catalyseurs sont efficaces pour des réactions de formation de liaisons carbone-carbone tels que aldol [29], Mukayama-Michael [30], Diels-Alder [31], hétéro Diels-Alder [32],[33], cycloaddition dipolaire [34],[35].

En plus, on trouve le complexe Cu-semicorrine a été utilisé avec succès comme catalyseur pour la cyclisation d'alcényl-diazocétones, bien que les réactions de certains substrats aient montré une énantiosélectivité modeste Shibasaki et al. Ont utilisé avec succès la cyclisation de la diazocétone avec du Cu-bis (oxazoline) pour la construction du squelette du cycle CD du phorbol.

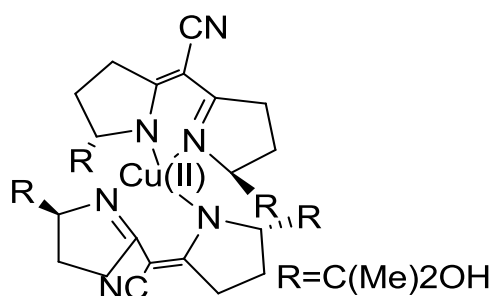
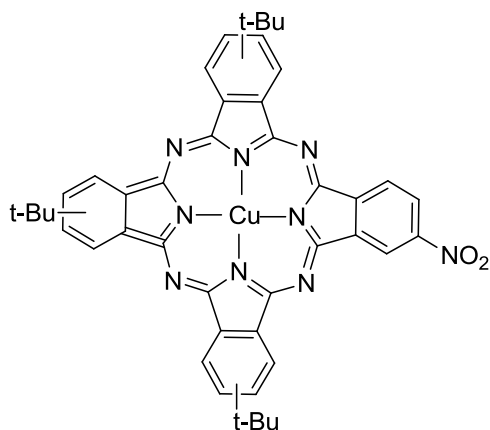


Figure I.10: Cu-semicorrin utilisé comme Catalyseur dans les réactions de cyclopropanation [36].

Les couches minces alternantes du complexe (Cu^{II}) montrent une dépendance quadratique de l'intensité de la génération de la seconde harmonique (SHG) avec le nombre de couches, et une amélioration par rapport au ligand libre. Des plus les films

minces de PMMA revêtus par centrifugation ,dopés avec des complexes tels que le zinc et vanadium donnent également SHG à 532 nm après polissage électrique ou polarisation à 110°C pendant 30 minutes [37],[38].



$$\chi^2 [\text{SHG}] = 1.63 \times 10^{-5} \text{ esu (LB film) [39]}$$

Figure I.11 : Complexe du cuivre Cu^{II} étudié pour SHG.

La tendance observée à l'augmentation de la valeur de la seconde hyperpolarisation β dans la séquence $\text{Co}^{\text{II}} < \text{Ni}^{\text{II}} < \text{Cu}^{\text{II}}$ est corrélée à l'amplitude des moments primaires à l'état fondu et aux polarisabilités des ions métalliques [40].

En général, les valeurs de THG des complexes organométalliques à base de cuivre, cités ci-dessous, déposés sur les substrats en verre sont essentiellement indépendantes de l'épaisseur de film. Quant aux échantillons revêtus par **PMMA** par la technique spin-coating, ils montrent des améliorations de THG solides attribuables à l'agrégation moléculaire, en augmentant la concentration des solutions utilisées pour préparer les échantillons [41].

La maximum valeur de la χ^3 égale $1,3 \times 10^{-11}$ (esu) avec une épaisseur 1,650 nm fondamentale est associée à une résonance à trois photons.

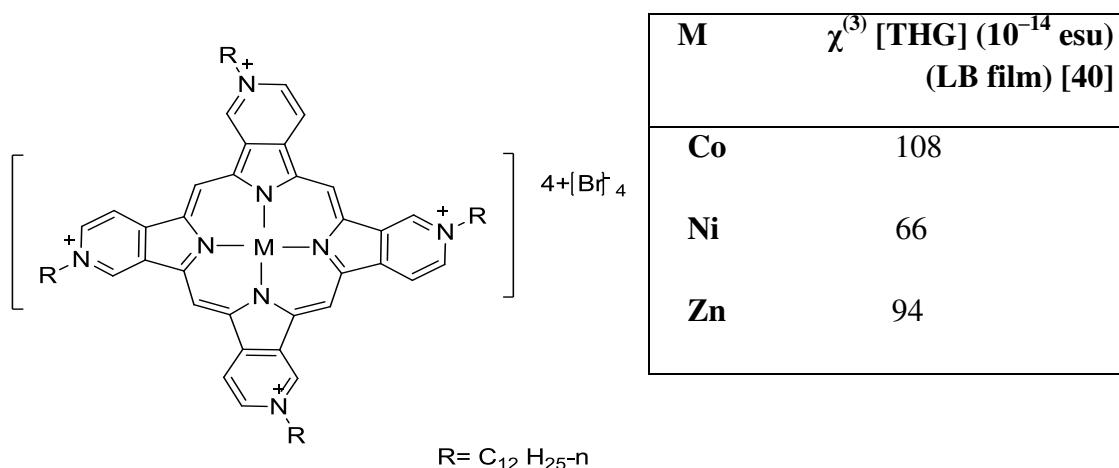


Figure I.12 : Complexe du (M) étudié pour THG.

II-3-2-Le Cobalt (Co)

Le cobalt est le premier métal de transition du groupe VIII-B; il possède une configuration électronique externe de $3d^7 4s^2$. Il partage avec les deux autres membres du groupe VIII-B en l'occurrence le fer et le nickel, la caractéristique de pouvoir être ferromagnétique. Comme le fer, le cobalt est exclusivement présent sous deux états d'oxydation (+2) et (+3).

Le cobalt peut former des complexes octaédriques de symétrie O_h et tétraédriques de symétrie T_d du Cobalt(II) est bien connue, à partir des études à l'état solide [42].

Dans son état d'oxydation (+2), le Cobalt utilise une configuration d^7 qui tend à former les complexes tétraédriques, vu que la différence d'énergie de stabilisation entre le champ octaédrique et le champ tétraédrique, est plus faible que celle dans les autres métaux de transition [43].

Tableau I.4 : Etats d'oxydation et stéréochimie de cobalt [19]

Etat d'oxydation	Numéro de coordination	Géométrie
Co ⁻¹ , d ¹⁰	4	Tétraèdre
Co ⁰ , d ⁹	4	Tétraèdre
Co ^I , d ⁸	3	Plane
	4	Tétraèdre
	5	Trigonal bipyramidal
	5	Pyramide carrée
	6	Octaèdre

$\text{Co}^{\text{II}}, d^7$	3	Trigonal
	4	Tétraèdre
	4	Plane carrée
	5	Trigonal bipyramidal
	4	Pyramide carrée
	5	Pyramide carrée
	6	Octaèdre
	8	Dodécaèdre
$\text{Co}^{\text{III}}, d^6$	4	Tétraèdre
	4	plane Carrée
	5	Pyramidal Carrée
	5	Trigonal bipyramidal
	6	Octaèdre
$\text{Co}^{\text{IV}}, d^5$	4	Tétraèdre
	6	Octaèdre
$\text{Co}^{\text{V}}, d^4$	4	Tétraèdre

II-3-2-a- Les applications des complexes de Cobalt :

Le cobalt (Co) possède un intérêt moins fréquemment que d'autres ions métalliques, mais on peut trouver leur applications dans une gamme de réactions organiques caractéristiques telles que l'alkylation, l'addition conjuguée, d'oligomérisation, d'acylation, de réarrangement et de la synthèse du groupe fonctionnel. Il reste vrai de dire que les applications des composés Co en catalyse sont limitées par rapport à d'autres métaux tels que le palladium et le ruthénium, ce qui présente un espace pour le développement futur de la chimie de l'élément.

Les complexes de cobalt sont d'un usage médical plus limité par rapport à des complexes de cuivre. Depuis les premières études ont rapporté sur l'activité biologique des complexes de cobalt en 1952 [44], On trouve le complexe cobalt (III) de moutardes bidentés, qui semblent agir comme un agent hypoxie sélective [45]. Certains complexes ont déjà été trouvés actifs, non seulement contre la leucémie et le lymphome des lignées cellulaires [46], mais aussi contre les souches de bactéries [47].

En outre, les complexes de cobalt possèdent des propriétés analogues à l'insuline in vivo [48, 49], antifongiques [50] et une activité d'antioxydant [51].

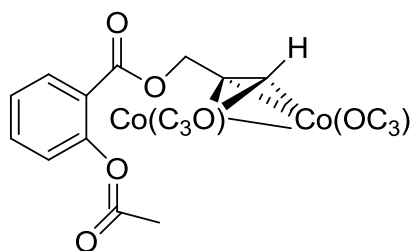


Figure I.13 : L'analogie de cobalt-alcyne de l'anti-inflammatoire de l'aspirine non stéroïdien.

Les complexes de Co comme les complexes du fer sont les catalyseurs les plus actifs au sein de la colonne 9 des métaux, mais ils sont beaucoup moins actifs que la famille de fer (II). Divers complexes Co (III) ont été rapportés avec des activités antimicrobiennes.

Par exemple, un Co (III) de la famotidine de médicament connu anti-ulcère avéré avoir une plus grande activité antimicrobienne contre E. coli et de M. lysodeikticus than le médicament libre de métal [52].

Parmis les catalyseurs de cobalt (Co) qui est largement étudié le complexe cobalt (III) β -agostique (d^6) qui convertit l'éthylène en polymère de haut poids moléculaire de polydispersité.

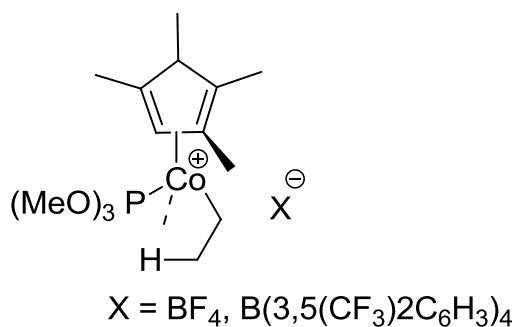


Figure I.14 : Le complexe β -agostique.

Les matériaux qui présentent un comportement optique non linéaire (NLO) sont utiles, car ils permettent la manipulation des propriétés fondamentales des faisceaux de lumière laser, et sont donc d'une grande importance technologique dans des domaines tels que le traitement de données optiques et de stockage.

Cependant, des études ultérieures de THG de 1064 nm sur des films LB de certains complexes du (Co^{II}) indiquent que la métallation n'a pas d'effets significatifs sur les réponses NLO. Par contre récemment, les résultats de 532 nm **Z-scan** avec des

complexes tels que du cobalt et du zinc révèlent des valeurs très importantes, avec une nette dépendance vis-à-vis du centre métallique, et les deux complexes du cuivre et du zinc montrent également **RSA** [53].

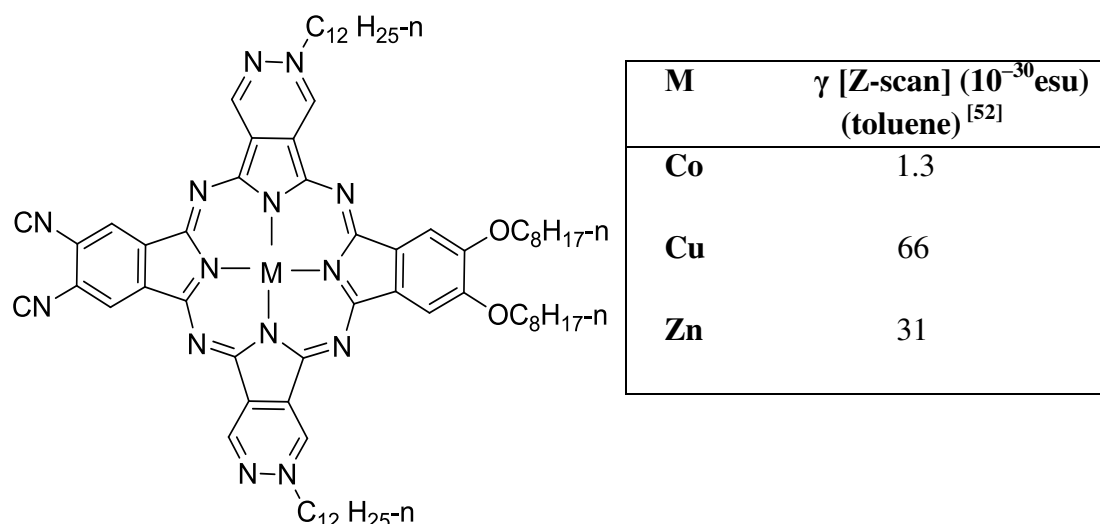


Figure I.15 : Structure du complexe étudié par Z-scan.

II-3-3-Le mercure (Hg)

Le **mercure** est un élément chimique de symbole (**Hg**) et de numéro atomique ($Z=80$). C'est un métal argenté brillant. Il est communément connu sous le nom d'argent rapide et était anciennement nommé hydrargyrum.

Le mercure (II) a une grande tendance à former des complexes, et les nombres de coordinations caractéristiques et les arrangements stéréochimiques sont : la coordination deux linéaire, et quatre tétraédrique. La coordination octaédrique est moins courante. Peu de complexes de coordination trois et cinq sont également connus. Le mercure forme des composés organométalliques MR_2 avec une géométrie linéaire. Il semble qu'il y a un caractère covalent considérable dans les liaisons mercure-ligand, spécialement dans les composés de coordination 2. Plus de ligands peuvent être ajoutés aux molécules linéaires HgX_2 pour donner des complexes tétraédriques, mais les deux ligands ajoutés seront faiblement liés au métal [54].

Le métal Hg(II) montre une préférence marquée pour les ligands (**S**) plus que pour les ligands (**O**). En effet, le nom mercaptan pour les thiols (RSH) est parvenu de l'affinité du mercure pour le soufre. Des composés comme $[Hg_2(SPh_3)]^-$ et $[Hg_2(Sme)_6]^{2-}$ sont bien établis. Les dithiocarbamates du mercure(II) [55], des exemples : $Hg(Et_2dtc)_2$ et des espèces plus compliquées comme $[Hg_5(Et_2dtc)_8]^{2+}$ sont également connus.

II-3-3-a- Les applications des complexes de mercure :

Les réponses NLO des complexes sont associées à des excitations intenses à l'UV-visible, qui sont décalés vers le rouge-schift sur la complexation et les valeurs d'hyper polarisation β_0 des complexes tels Hg et Zn sont donc plus grands que ceux de leurs ligands libres [56].

Les valeurs d'hyperpolarisation β_0 des complexes ci-dessous confirment que la valeur β_0 de complexe de Hg plus grande que celle de Zn en raison de groupe (NBu₂) est un donneur d'électrons plus fort que le complexe de Zn en raison de la forte acidité de Lewis de Zn^{II} par rapport au mercure Hg^{II}.

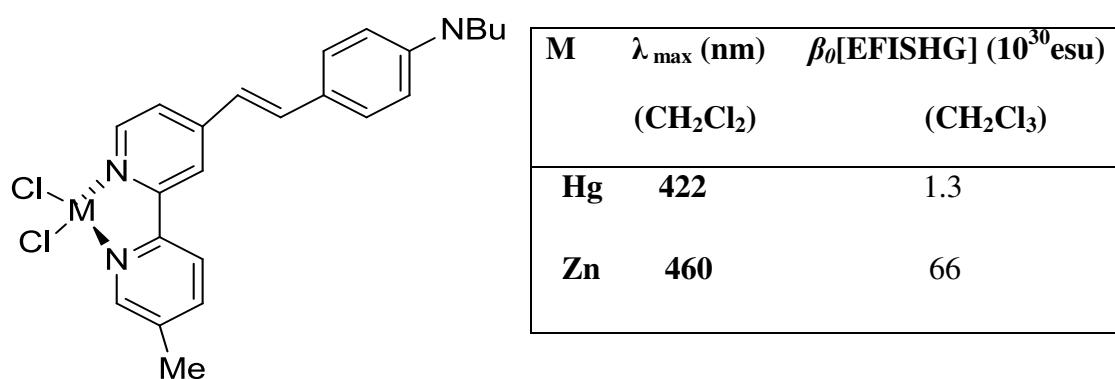


Figure I.16 : Structure du complexe à base de Zn et Hg.

Chapitre II :
Etude structurale des complexes
de coordinations

I-Synthèse des complexes de coordination :

Dans ce chapitre de thèse nous avons exploré la synthèse de nos matériaux qui font partie de la chimie de coordination afin d'obtenir des complexes aux architectures et comportement variés, Compte tenu de l'importance de la géométrie des centres métallique et de leur environnement, une étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal a systématiquement été menée sur les complexes formés, ainsi qu'une étude des propriétés optique non linéaire.

Notre synthèse est basé sur la création des nouveaux composés -complexes de coordination - à base de azo(pyridine) pour cela nous précédons des réactions de complexation par condensation entre des ligands aromatiques Quinoléine (Qui) et Pyridine (Pyr) avec des sels métalliques tels que : CuCl_2 , CoCl_2 et HgCl_2 .

Dans le tableau ci-dessous présent les molécules synthétisé dans ce chapitre.



Schéma II.1

I -1-Généralité sur les ligands utilisés :

I-1-a-La quinoléine :

La quinoléine, également nommée leucoline, 1-azanaphthalène, est un composé organique aromatique hétérocyclique de formule chimique $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. Elle peut être décrite schématiquement comme étant formée par la "soudure" d'une molécule de benzène et d'une molécule de pyridine. C'est un liquide incolore hygroscopique possédant une odeur forte [57].

La quinoléine c'est un motif très commun dans les composés bioactifs et divers dérivés de la quinoléine sont connus dans une large gamme de propriétés pharmacologiques permettant leur utilisation en tant qu'agents anti-cancéreux, anti-VIH, et les agents anti-hypertenseurs [58].

Les quinoléines et leurs dérivés peuvent améliorés les propriétés optiques électroniques, optoélectroniques, ou non linéaires avec d'excellentes propriétés mécaniques [59].

I-1-b- Propriétés physico-chimiques :

La quinoléine est peu soluble dans l'eau, mais sa solubilité dans les solvants organiques est bonne. Lorsqu'elle est exposée à la lumière, C'est une base très faible de pKa et 4,94.

Tableau II.1: Les propriétés physiques chimiques de quinoléine

	Propriétés physiques		Propriétés chimiques	
	Formule brute	C ₉ H ₇ N [Isomères]	T fusion	-15 °C
	Masse molaire	129,1586 ± 0,0079 g/mol C 83,69 %, H 5,46 %, N 10,84 %,	T ébullition	237,7 °C à 760 mm Hg 163,2 °C à 100 mm Hg
	Moment dipolaire	2,29 ± 0,11 nm	Solubilité	Peu soluble dans l'eau froide. Soluble dans l'eau chaude. Miscible avec l'éther, l'éthanol, le disulfure de carbone. Dissout le soufre, le phosphore, le trioxyde d'arsenic
	Diamètre moléculaire	0,623 nm	Masse volumique	1,093 g·ml ⁻¹ à 25°C
			Point critique	508,85 °C

I-2-a- La pyridine :

La pyridine, nommée azine, est un composé organique aromatique hétérocyclique. Sa structure proche de la structure de benzène avec le groupement OH est remplacée par l'atome d'azote de formule chimique C_5H_5N . La pyridine est un liquide organique, incolore appartenant aux amines hétérocycliques [61].

En outre la pyridine et ses dérivés sont connus pour procéder diverses applications pharmacologiques comme antibactérienne, anti-tumoral, antiparasite et l'activité analgésique. Il est rapporté que la plupart des conjugués de 3-amino contenant des groupes pyridine avaient une bonne activité in vitro [62].

I-2-b-Propriétés physico-chimiques :

La pyridine est un liquide dans les conditions normales de pression et de température. La pyridine est miscible dans l'eau et avec la plupart des solvants organiques habituels. La pyridine du $pK_a = 5.22$ est une base faible. Elle existe sous la forme d'un liquide limpide, légèrement jaunâtre ayant une odeur désagréable et pénétrante (aigre, putride et évoquant le poisson) [62].

Tableaux II.2: Les propriétés physiques chimiques de pyridine.

	Propriétés physiques		Propriétés chimiques	
	Formule brute	C_5H_5N [Isomères]	T fusion	$-41.6\ ^\circ C$
	Masse molaire	$79,0999 \pm 0.0046$ g/mol C 75%, H 6.37% ; N 17.71%	T ébullition	$115.2\ ^\circ C$
	Moment dipolaire	$2,215 \pm 0,010$ nm Polarité moyenne, moins polaire que l'eau et les alcools mais plus polaire que l'acétate d'éthyle, le dichloro -méthane.	Solubilité	Miscible dans l'eau

	Diamètre moléculaire	0,522 nm	Masse volumique	0.98 g·cm ⁻³ à 20 °C
			Point critique	56.6 bar à 345.85 °C

I-2-Préparation de nouveaux complexes de coordination :

La préparation des matériaux proposés dans ce chapitre ou les complexes de coordination synthétisée basé sur l'action d'un ligand sur un sel métallique dans un solvant adéquat par condensation.

En principe la synthèse des quatre composés de coordination a été obtenue par l'action d'un (2 mmol.) de ligand sur (1 mmol.) de sel métallique dans un mélange de solvant acétonitrile à reflux pendant (1h) schéma II.2., donne lieu à une précipitation presque immédiate d'un solide puis on filtre et on laisse le filtrat recristalliser .Après 15-30 jours on obtient des cristaux des complexes adéquats pour la diffraction des rayons X.

Les réactions sont illustrées dans le schéma ci-dessous :

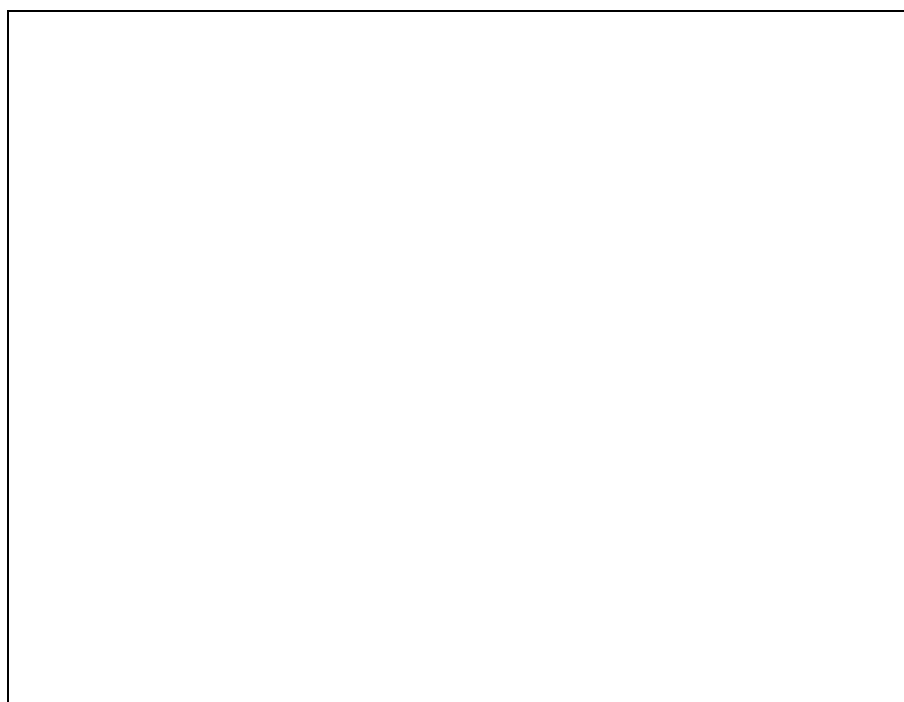


Schéma II.2 : Les complexes de coordination synthétisés.

I-2-1-Mode opératoire de préparation des complexes de coordination :

Dans un ballon de 50 ml, on mélangé 2 mmole de ligands aromatique (Qui, Pyr) dans 10 ml du acétonitril et 1 mmole du sel métallique à base de chlorures. Sous agitation

magnétique à 100°C dans un montage à reflux, la solution est refroidie. Le précipité formé filtré on laisse le filtrat à l'air libre. On obtient des cristaux adéquats pour la DRX.

[Bis (quinoline) copper (+II) dichloride]

(1)

Selon le mode opératoire (I-2-1) et à partir de 237 mg de la quinoléine et du 134 mg chlorure de cuivre CuCl_2 .

On obtient 70 mg du [Bis (quinoline) copper (+II)dichloride] (1).

Aspect : cristaux marron ; **Rdt**=56% ; **Tfus**=225°C. **IR(KBr, cm^{-1}):**v: 777.1,1314.2, 1479.1, 1499.3,1527.3, **UV-Vis (CHCl_3 , λ (nm)):**238,298.

[Diaquabis (pyridine) cobalt (+II) dichloride]

(2)

Dans un ballon de 50 ml, on introduit de 320 mg ligands aromatique pyridine dans 10 ml du acétonitril et du 165 mg chlorure de cobalt dihydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Après 1h sous agitation magnétique à la température 100°C dans un montage à reflux, le mélange réactionnel est refroidi. Le mélange formé filtré on laisse le filtrat à l'air libre.

On obtient 96mg du [Diaquabis (pyridine) cobalt (+II) dichloride](2).

Aspect : cristaux mauve; **Rdt**=11% ; **Tfus**=262°C. **IR(KBr, cm^{-1}):**v:693.2,1043.3, 1445.3, 1604.4, 3308.2, 3423.

[Bis (quinoline) mercury (+II) dichloride]

(3)

Dans un ballon de 50 ml, on introduit 237mg de la quinoléine dans 10 ml du acétonitril et 271 mg du chlorure de mercure HgCl_2 . Après 1h sous agitation magnétique à 100°C dans un montage à reflux, le mélange réactionnel est refroidi. Le mélange formé filtré on laisse le filtrat à l'air libre.

On obtient du 20mg [Bis (quinoline) mercury (+II) dichloride](4).

Aspect : cristaux marron claire ; **Rdt**=4%;**Tfus**= 232°C .**IR(KBr,cm⁻¹)**:v:3417, 1596, 1500, 1338,1222,1146,833,428;**UV-Vis (CHCl₃, λ(nm))**: 238,298.

[Bis (quinoline) cobalt (+II) dichloride]

(4)

Dans un ballon de 50 ml, on introduit 237mg de quinoléine dans 10 ml du acétonitril et 98 mg du chlorure de cobalt. Après 1h sous agitation magnétique à la température 100°C dans un montage à reflux, le mélange réactionnel est refroidi. Le mélange formé filtré on laisse le filtrat à l'air libre.

On obtient 60mg du [Bis (quinoline) cobalt (+II) dichloride].

Aspect : cristaux marron foncé ; **Rdt**=16%;**Tfus**= 257°C . **IR(KBr,cm⁻¹)**:v:3417,1596, 1500, 1338,1222,1146,833,428; **UV-Vis (CHCl₃,λ (nm))**:238,292.

II-Etude cristallographique des structures des complexes des coordinations :

Dans cette partie nous présentons les propriétés structurales de nos quartes nouvelles complexes mesurées à base température (150K).

a- Enregistrement des intensités :

Les intensités diffractées par un monocristal de dimension (chaque cristal à son dimensions) ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre automatique Kappa CCD en utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) à 150 K.

b- Résolution et affinement des structures :

L'ensemble des données de diffraction du chaque composé étudiée ont été traitées à l'aide du programme WingX avec les paramètres de maille indiqués, dans le tableau II.3, tous les atomes non hydrogène ont été affinés en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotrope.

Le modèle structural du chaque composé a été proposé par le programme SIR 2004.

Tableau II.3 : Données cristallographique et conditions d'enregistrement de nos composés.

Les composés	Qui + CuCl ₂	Pyr+CoCl ₂ .2H ₂ O	Qui + HgCl ₂	Qui + CoCl ₂
Formule chimique	(C ₉ H ₇ N Cl) ₂ Cu	(C ₅ H ₇ NOCl) ₂ Co	(C ₉ H ₇ N Cl) ₂ Hg	(C ₉ H ₇ N Cl) ₂ Co
Masse molaire (g/mol ⁻¹)	527.2	324.06	503.02	388.14
Température (K)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Longueur d'onde (nm)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Système cristallin	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	P-1	Cc	P2/n
Paramètre de maille				
a (Å)	16.296(1)	6.1718(3)	7.7849(7)	7.7864(3)
b (Å)	6.987(2)	6.5358(3)	14.1080(14)	7.0874(6)
c (Å)	16.054(5)	8.5379(4)	14.8582(0)	14.5616 (2)
α (°)	90	109.199(3)	90	90
β (°)	119.23(1)	102.822(3)	92.244	90.174(0)
γ (°)	90	97.484	90	90
Dimension (mm ³)	0.15×0.1×0.1	0.1×0.1×0.1	0.18×0.13×0.1	0.24×0.18×0.1
Couleur du cristal	marron	mauve	marron	mauve
Volume (Å ³)	1595.1	309.49	1630.6(3)	1595.2
Z	8	2	4	2
Réflexion collecté	2072	1093	3444	2658
Réflexion indépendante (R _{int})	0.0318	0.0201	0.0323	0.026
F(000)	1048	165	1000	1035

II-1-Etude structurale du complexe [Bis(quinoline) copper (+II) dichloride] :

II-1-1-Description de la structure :

L'unité asymétrique de ce nouveau complexe de coordination [(C₉H₇N)₂ CuCl₂] est constituée de deux molécules de la quinoléine (C₉H₇N)₂ avec les deux atomes de chlore (2Cl) structurellement liées entre eux par l'atome métallique M(Cu). La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par le centre d'inversion le cuivre (Cu) qui forment le complexe [Bis (quinoline) copper (+II) dichloride].

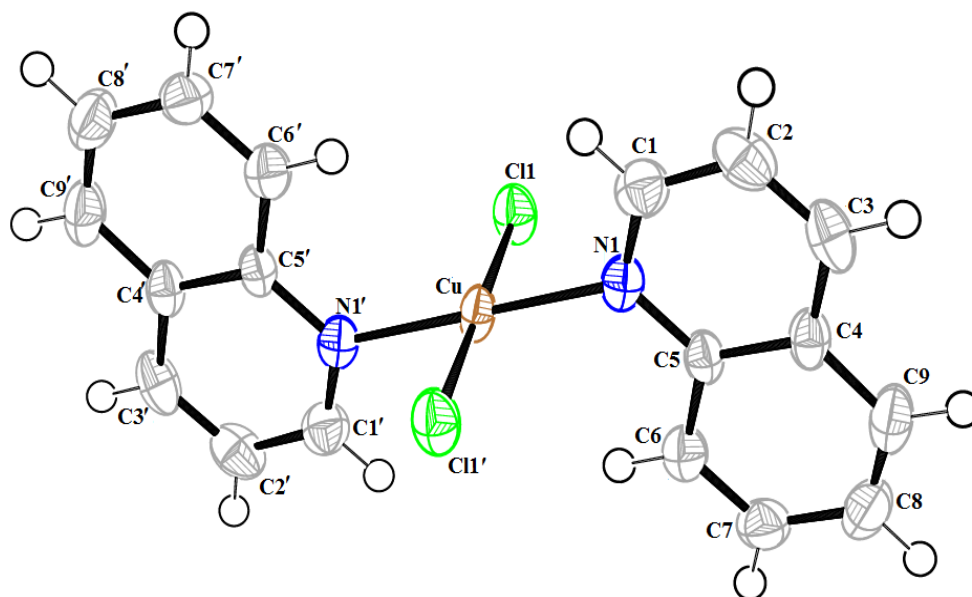


Figure II.1: Unité asymétrique du complexe $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$

La structure de complexe $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$ présente une géométrie plane, formant une configuration plane due aux différentes interactions intermoléculaires impliquant les deux atomes (2Cl) et deux ligands quinoléine $(C_9H_7N)_2$.

Dans la structure de complexe [Bis (quinoline) copper (II) dichloride] les liaisons $\langle C-C \rangle$ des deux ligands quinoléine sont de même ordre mêmes parce que la structure est centrosymétrique. Tous les atomes du complexe $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$ appartiennent au plan de l'unité molécule. Les liaisons $\langle C-C \rangle$ de la molécule quinoléine varient entre 1.356 \AA et 1.426 \AA avec une valeur moyenne $\langle C-C \rangle$ de 1.390 \AA . Le composé [Bis (quinoline) copper (II) dichloride] est un complexe mononucléaire.

II-1-2- Environnement de l'atome de cuivre :

Le centre métallique (Cu) du complexe $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$ est coordonné par quatre liaisons 2(Cu-Cl) et 2(Cu- N) liées par l'atome Cu(II) localisé en position spéciale qui est le centre de symétrie, ce complexe forme ainsi un environnement plan carré centrosymétrique.

L'atome de cuivre Cu(II) du complexe $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$ adopte un environnement un plan-carrée [Cu N2 Cl2] formant différentes distances et angles entre les ces atomes.

Le centre d'inversion Cu(II) dans le complexe $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$ est entouré par deux atomes d'azote (2N) de ligands quinoléine et deux atomes du chlore (2Cl) avec des angles (N1-Cu-N2) et (Cl1-Cu-Cl2) qui sont égaux de 180° .

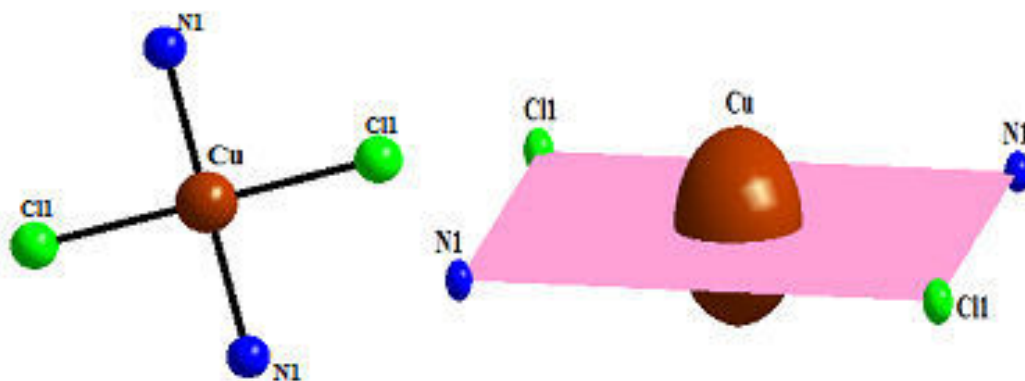


Figure II.2 : L'environnement formé par l'atome de Cu

L'atome de cuivre (Cu) présente la coordination quatre.

Tableau II.4 : Les différentes distances autour de centre métalliques dans le complexe $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$

Atome 1	Atome 2	Distance (Å°)
N	Cu	2.008
Cu	Cl	2.237

Tableau II.5: Les différents angles forment le plan carré de complexe $[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2]$

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
N	Cu	Cl	90.36
Cl	Cu	Cl	180

II-1-3-L'empilement du la structure [Bis(quinoline) copper(+II) dichloride]

L'empilement cristallin du complexe [Bis (quinoline) copper (+II) dichloride] est formé par des couches organiques constituées par les ligands quinoléine et des couches minérales constituées par les deux atomes du chlore tous liée par le centre d'inversion le cuivre (Cu) qui se développent dans les trois directions dans l'espace. La cohésion entre ces couches est assurée par différents types d'interactions.

La structure cristalline du complexe $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$ est principalement construites par la base d'un réseaux tridimensionnel de liaisons hydrogènes .

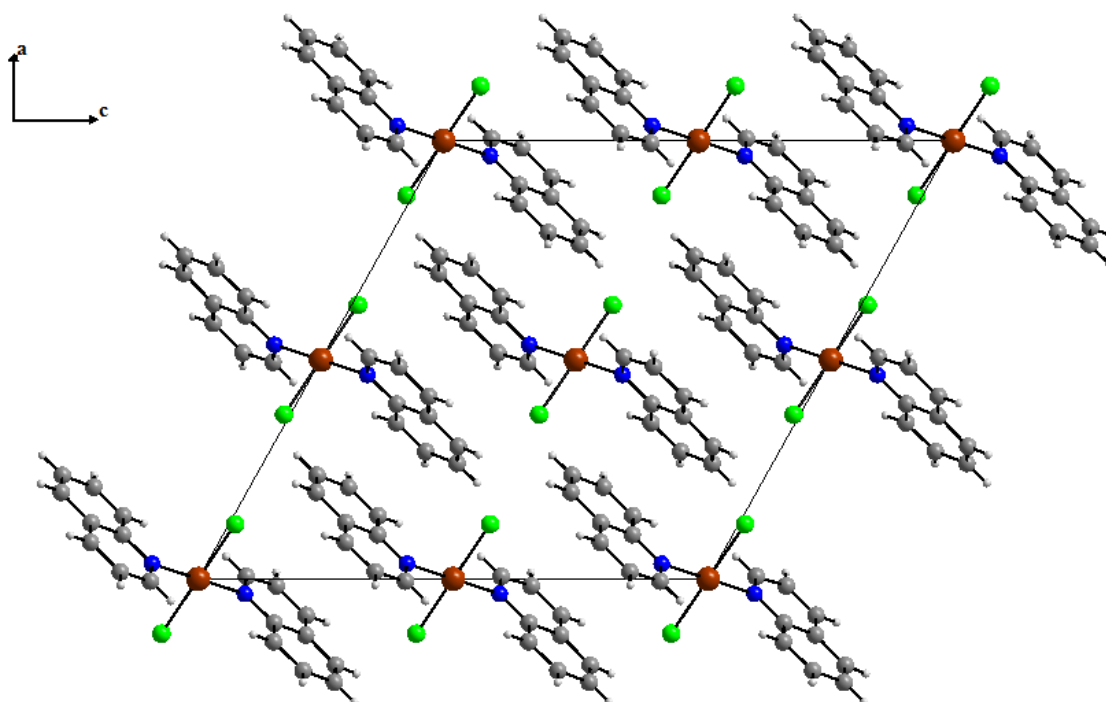


Figure II.3 : L'empilement cristalline du complexe $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$.

Dans cette structure $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$ le ligand organique quinoléine est un bicyclic formé d'un cycle benzène et cycle pyridinium qui est déployé sous formes de couches parallèles suivant l'axe b. Le bicyclic peut être considéré comme un système plan.

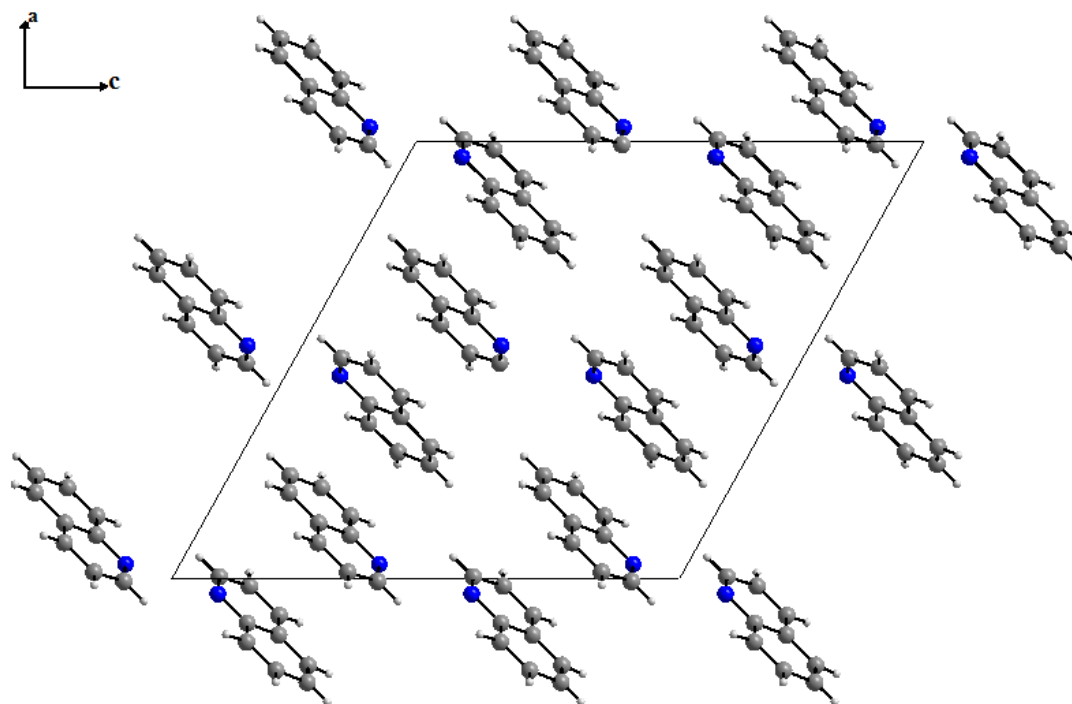


Figure II.4 : Projection des ligands organiques quinoléine sur le plan (ac).

Les molécules de notre complexe [Bis (quinoline) Copper (+II) dichloride] forment un angle de 77.56° entre deux plans qui que nous avons mis en évidence dans la figure suivante :

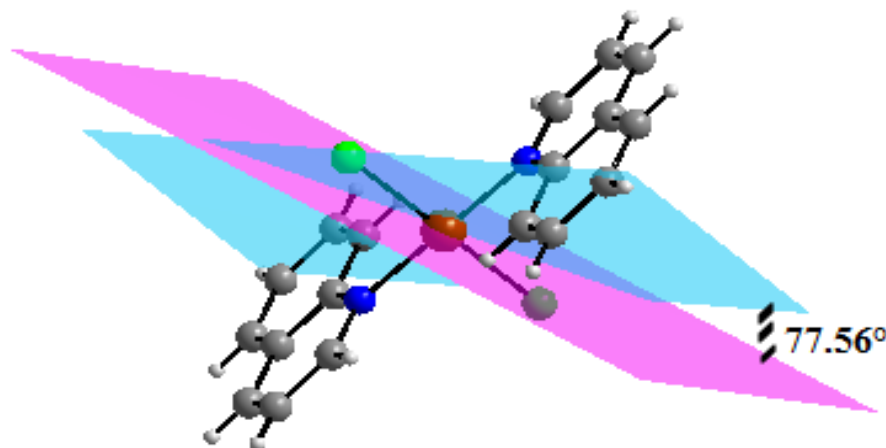


Figure II.5 : L'angle formé par l'alignement des molécules dans l'enchaînement tridimensionnel.

La coordination du ligand dans le nouveau complexe impose une géométrie plan-carrée avec des angles de liaisons (N-Cu-N) et (Cl-Cu-Cl) qui sont toutefois égaux des 180° .

Les valeurs des angles de liaison $\langle \text{N-Cu-N} \rangle$ égale à 180° confirmant la bonne planéité de la structure. Ce modèle de structures a base de quinoléine et le chlorure de métaux du transition a été observés dans : les deux structures, trans-Dichloridobis(quinolin-kN)-palladium(II) [63] et dichlorobis (quinoline-N) cobalt (II) [64].

Dans la maille élémentaire du réseau le centre d'inversion (Cu) se trouve au sommet et au centre de la maille (0.0.0) et $(1/2, 1/2, 1/2)$ selon l'axe c.

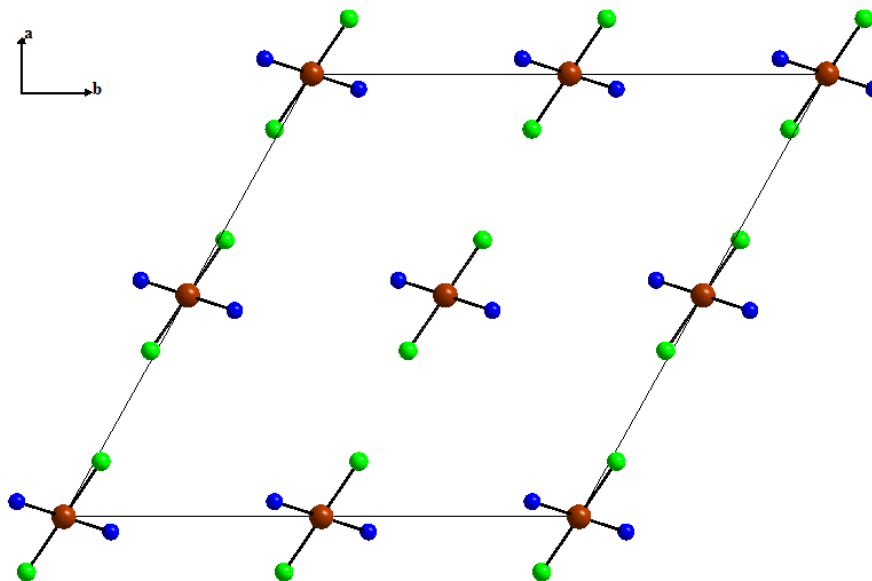


Figure II.6: Les positions de centre métallique dans la maille.

La coordination du ligand dans le nouveau complexe impose une géométrie plane avec des angles (N1-Cu-N2) et (Cl1-Cu-Cl2) qui sont toutefois égaux des 180° .

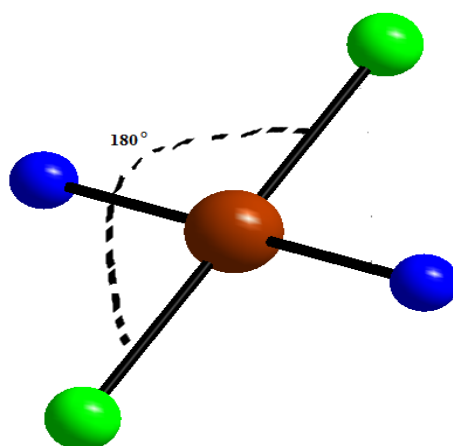


Figure II.7: Les angles formés dans le plan-carré.

L'angle de dièdre Cu-N2-Cl et le ligand est 89.64° ce qui montre clairement la bonne planéité de la structure. Les angles de deux dièdres (Cl₂-Cu-N₁₁-Cu) et (C₃-C₇-N₁₁-Cu) sont respectivement 89.64° et 90.36° .

En effet, dans la structure [(C₉H₇N)₂ CuCl₂] les quatre atomes (Cu,Cl; N,C) sont quasiment coplanaire comme l'indique l'angle de torsion (Cu-Cl₁-N₁-C₅) égale à $96,1^\circ$.

II-1-4-Liaison hydrogène dans le complexe [(C₉H₇N)₂ CuCl₂] :

Tous les atomes d'hydrogènes de complexe de coordination [Bis (quinoline) copper (+2) dichloride] .Ont été localisés sur des cartes de densité électronique.

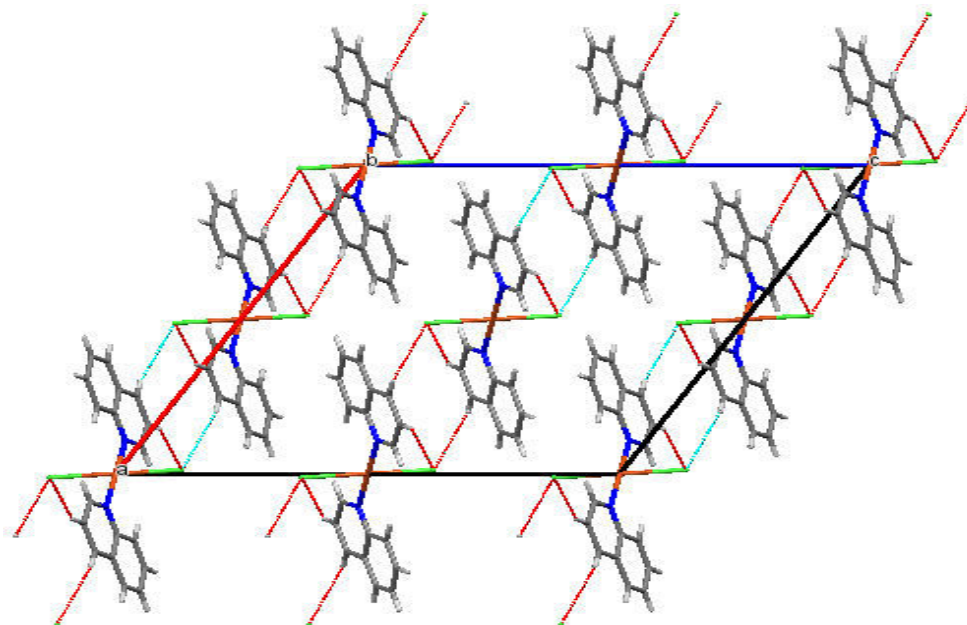


Figure II.8 : Les différentes interaction moléculaire dans la structure cristalline du complexe $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$.

Dans notre structure $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$; il y a deux type intermoléculaires et intramoléculaire : La première interaction s'établit entre l'atome de chlore et des atomes d'hydrogène et de carbone (C3-H3...Cl1) est de 0.930 \AA .

La deuxième interaction s'établit entre (C2-H2...Cl1) est de 0.929 \AA . Ces types de liaisons permettent la stabilité de la molécule et assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin qui est du type Van Der Walls.

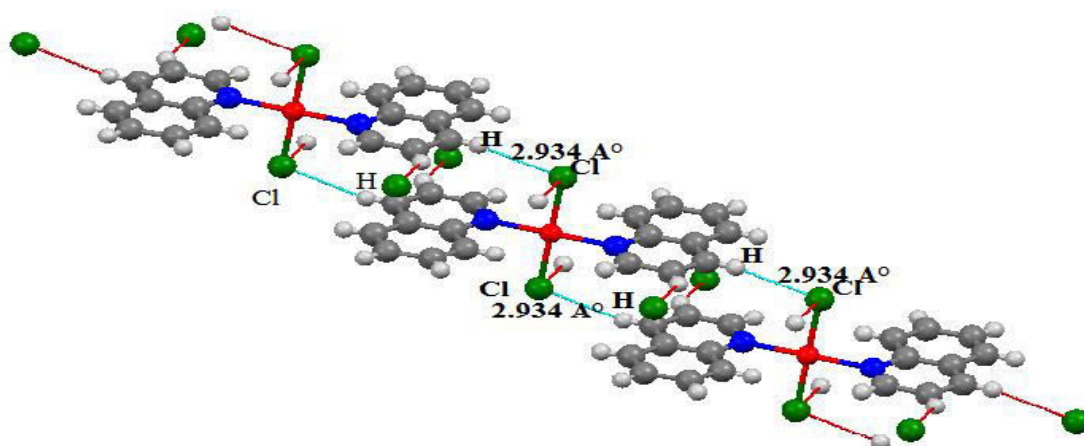


Figure II.9: La distance interatomique entre l'atome (H) et l'atome (Cl) dans la structure de complexe $[(C_9H_7N)_2 CuCl_2]$.

II-2-Etude structurale du complexe [Diaquabis (pyridine) cobalt (+II) dichloride] :

II-2-1- Description de la structure :

L'unité asymétrique de la structure du complexe de coordination $[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2]$ est constituée de deux ligands le pyridine ,deux atomes du chlore (2Cl) et deux molécules d'eau (H_2O) tous sont liées à un atome métallique M(Co) ce dernier se trouvant sur une position spéciale : c'est un centre d'inversion.

La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par l'interaction entres ces atomes.

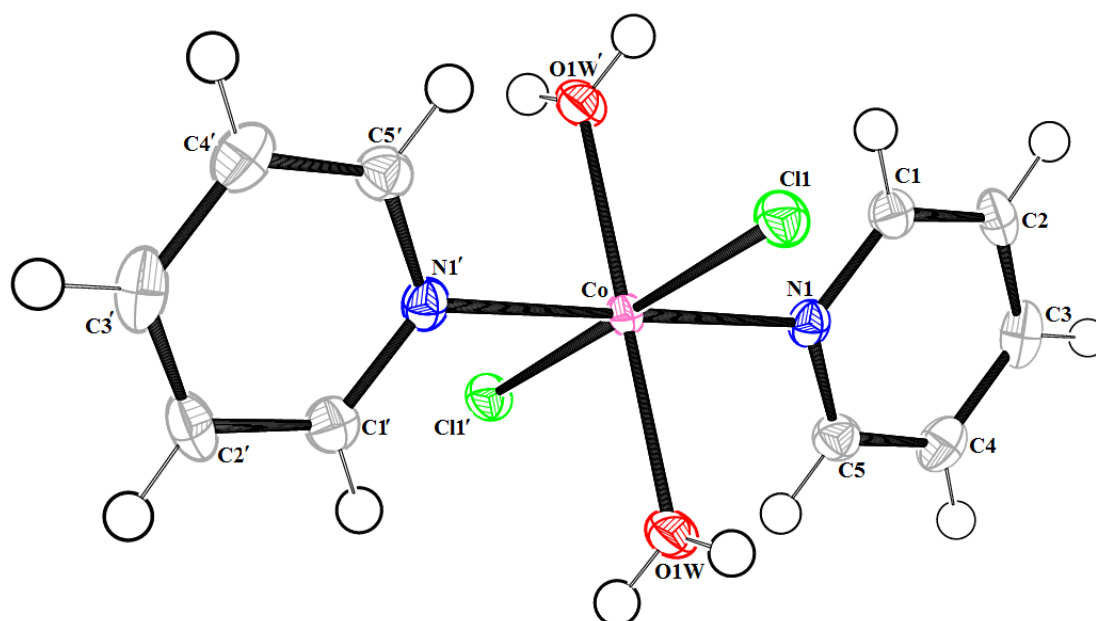


Figure II.10: L'unité asymétrique du complexe [Diaqua bis(pyridine) cobalt(+II) dichloride].

La structure moléculaire du complexe [Diaqua bis(pyridine) cobalt(+II) dichloride] est caractérisée par une géométrie plane légèrement déformée, formant une configuration plane due aux différentes interactions intermoléculaires qui impliquent les deux atomes de chlore, les deux atomes d'oxygène et les deux ligands pyridine. Ces quatre groupes sont légèrement inclinés dans le même sens par rapport au plan moyen du cycle aromatique qui constitue deux molécules de pyridine.

Dans la structure du complexe [Diaqua bis(pyridine) cobalt(+II) dichloride] les liaisons $\langle C-C \rangle$ de deux ligands pyridine sont pratiquement les mêmes parce que la structure est centrosymétrique. On trouve dans la structure du nouveau complexe $[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2]$ le ligand pyridine possède une bonne planéité .

Les liaisons de ce dernière $\langle C-C \rangle$ sont comprises entre 1.37\AA et 1.38\AA avec une valeur moyenne $\langle C-C \rangle$ égale 1.38\AA .

Dans l'unité asymétrique du complexe $[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2]$ existent une différence de distances et d'angles entre eux .

On constate des différences au niveau des angles internes du cycle pyridine, avec une valeur moyenne $\langle C-C-C \rangle$ est de $118,9(2)$, et les angles de $\langle C-Co-O \rangle$, $\langle Cl-Co-N \rangle$ et $\langle N-Co-O \rangle$ sont respectivement d'ordre de 91.26 , 90.28° et 92.62° .

Tous les atomes qui constituent le ligand pyridine présente une géométrie typique d'une hybridation sp^2 .

II-2-2-Environnement de l'atome de cobalt :

L'atome de cobalt $Co(II)$ du complexe $[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2]$ est hexacoordiné, il présente un environnement $[CoO_2N_2Cl_2]$ formant un octaèdre très étiré selon un axe $(Cl-Cl)$. La coordination six du cobalt correspond à des liaisons avec deux atomes d'oxygènes (2O) provenant des deux molécules d'eau, deux atomes d'azote (2N) viennent de deux cycles pyridine et deux atomes de chlore (2Cl). Le centre métallique cobalt Co de complexe est entouré par des environnements de coordination bien distincts.

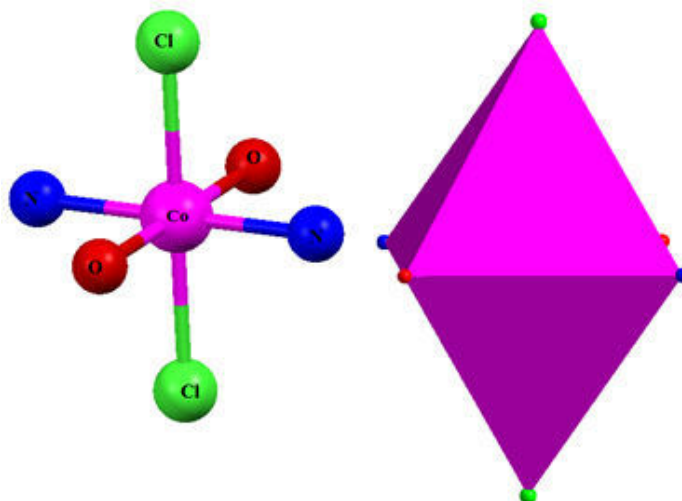


Figure II.11: L'environnement du Co.

Le complexe $[(C_5H_7NO)_2CoCl_2]$ présente un environnement, sa sphère de coordination peut être décrite comme un octaèdre, le plan équatorial est définie par quatre atomes deux atomes d'oxygène (2O) appartenant aux molécules d'eau et deux

atomes d'azote (2N) de ligands pyridine . La position apicale est occupée par les deux atomes de chlore (Cl).

Dans le plan équatorial le centre d'inversion Co(II) est entouré par deux atomes d'oxygènes (2O) des deux molécules d'eau avec des distances (Co-O) égale 2.1081Å et deux atomes d'azote (2N) de ligands pyridine avec des distances (Co-N) égale à 2.126Å, deux autres atomes de chlore (2Cl) viennent compléter la sphère de coordination en position axiale Co-Cl égale 2.508 Å.

II-2-3-L'empilement du la structure [Diaquabis(pyridine) cobalt (+II) dichloride]:

L'empilement cristallin de la molécule se présente comme une succession de l'unité asymétrique du complexe $[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2]$ en formant des couches parallèles se développement selon l'axe $[011]$:

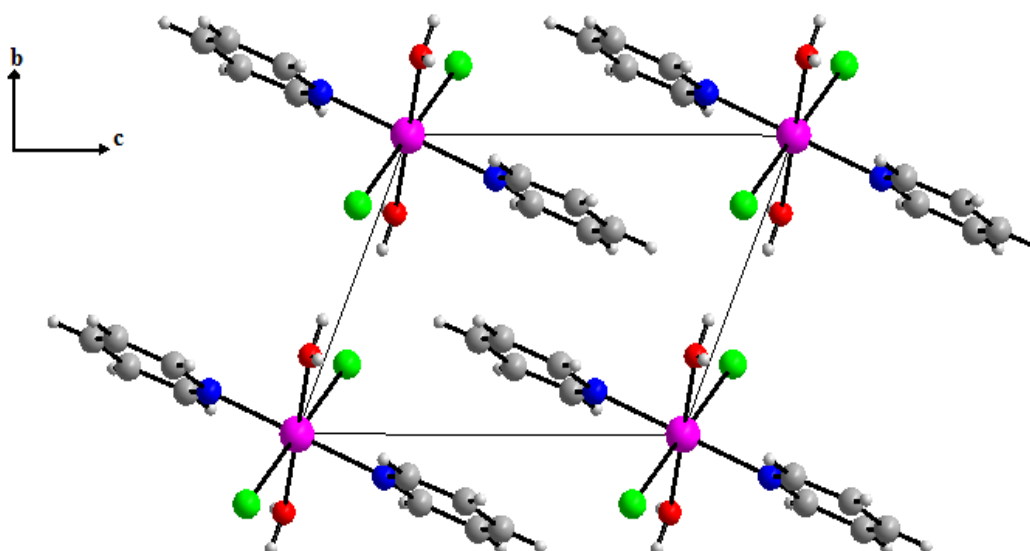


Figure II.12 : L'empilement cristalline du complexe $[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2]$.

La structure du complexe [Diaqua bis(pyridine) cobalt(+II) dichloride] se trouve dans le même plan parce que la structure est centrosymétrique.

Dans la structure du complexe $[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2]$ on trouve le deux cycles pyridine se déploie sous formes de couches juxtaposé parallèlement selon l'axe c .

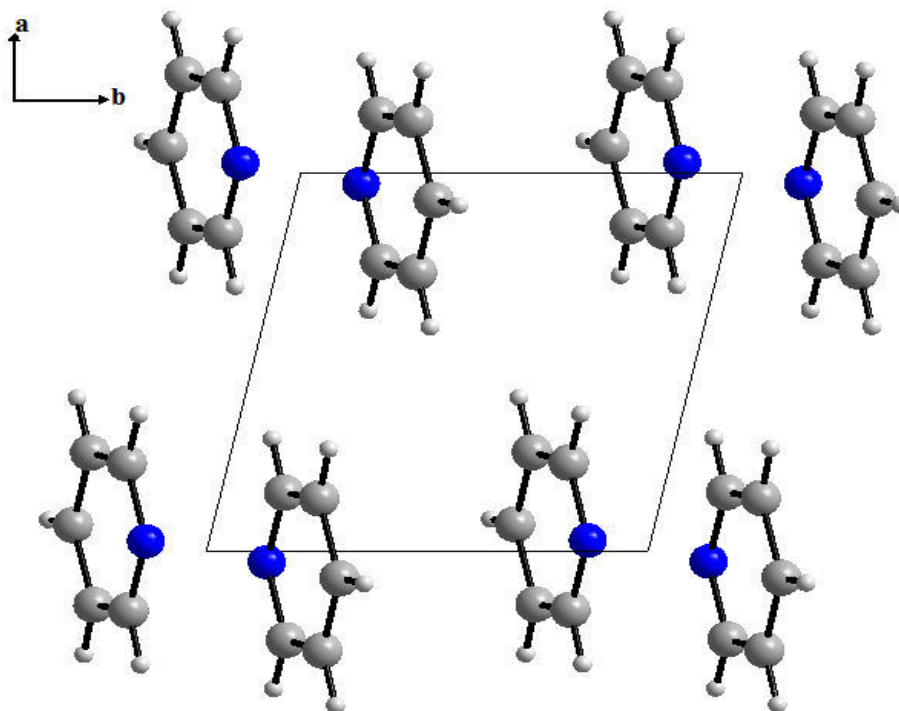


Figure II.13: Projection des cycles pyridines dans la maille sur le plan (ab).

Les molécules responsables de l'enchaînement tridimensionnel dans le complexe [Diaqua bis(pyridine) cobalt (+II) dichloride] s'alignent sur deux plans qui forment un angle de $63,65^\circ$ que nous avons mis en évidence dans la figure suivante :

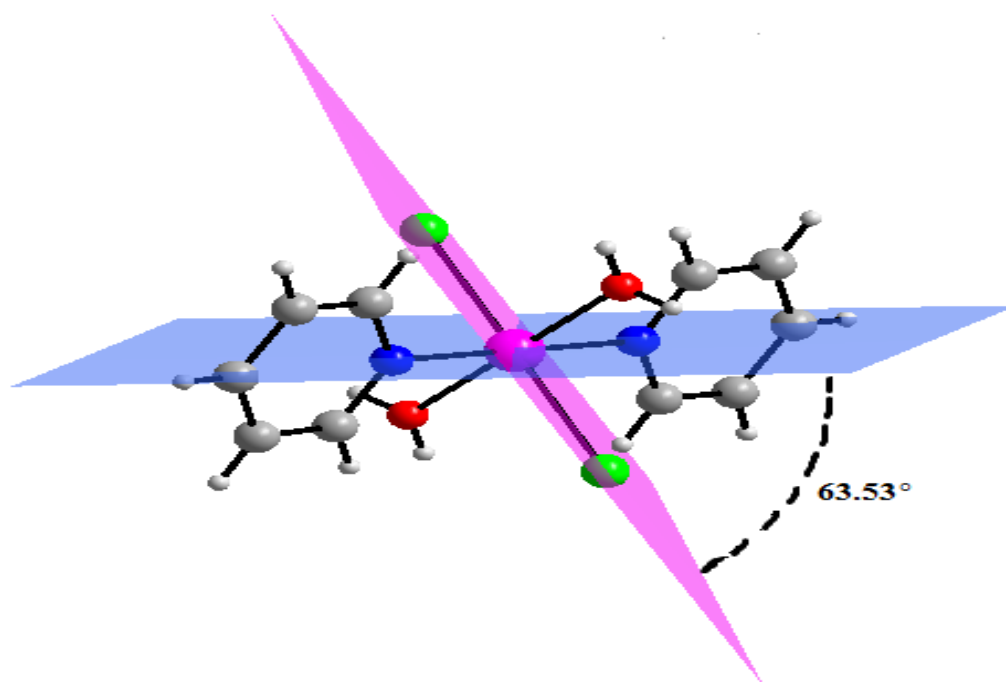


Figure II.14: Angle formé par l'alignement des molécules dans l'enchaînement tridimensionnel.

Dans la maille élémentaire, l'atome cobalt (Co) se trouve sur le centre d'inversion du complexe $[(C_5H_7NO)_2CoCl_2]$. Il est entouré par six atomes : deux atomes de chlorure, deux atomes d'azote du cycle pyridine et deux molécules d'eau qui forment un octaèdre quasi-régulier.

Le centre d'inversion de la structure cristalline de l'unité asymétrique du complexe $[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2]$ est entouré par les six atomes liés entre eux par des fortes liaisons métalliques de type $\langle Co-Cl \rangle$, $\langle Co-N \rangle$ et $\langle Co-O \rangle$.

Dans le complexe $[(C_5H_7N)_2 CoCl_2]$ l'atome (Co) établit trois liaisons (Co-Cl), (Co-N) et (Co-O).

Les atomes autour du centre d'inversion (Co) qui sont le chlore, l'oxygène et l'azote forment un octaèdre avec les différents angles et distances présentés dans les tableaux 6 et 7.

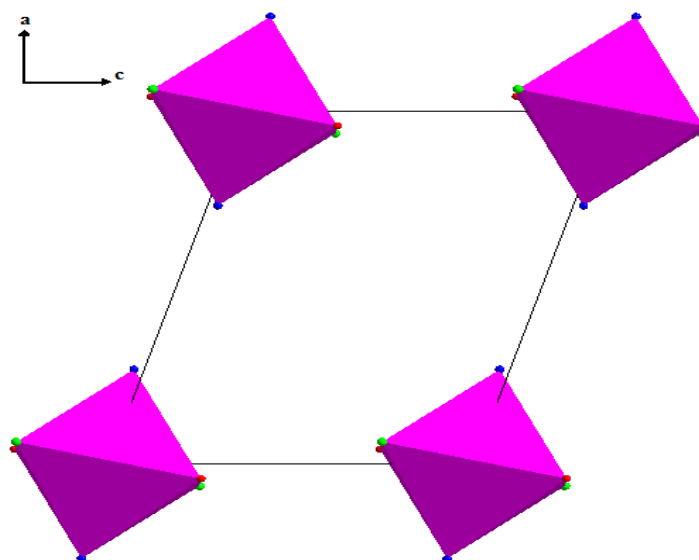


Figure II.15: Projection des octaèdres sur le plan (ac)

Les six atomes de l'octaèdre sont liés par différentes distances tel que la distance entre ce dernier avec l'atome d'azote $\langle Co-N \rangle$ égale à 2.126 \AA , la distance entre $\langle Co-O \rangle$ et $\langle Co-Cl \rangle$ sont respectivement de l'ordre de 2.108 \AA et 2.508 \AA .

Dans les deux tableaux suivants les différentes distances et angles de liaisons.

On constate les différentes distances et angles forment l'octaèdre dans **les tableaux II.6 et II.7** :

Tableau II.6: Les distances entre les atomes dans l'octaèdre du complexe $[(\text{C}_5\text{H}_7\text{NO})_2\text{CoCl}_2]$.

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
N1	Co1	2.126
O1W	Co1	2.1081
Cl1	Co1	2.5082

Tableau II.7: Les différents angles forment l'octaèdre dans le complexe $[(\text{C}_5\text{H}_7\text{NO})_2\text{CoCl}_2]$.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
Co1	O1W	H1W	126.00
Co1	O1W	H2W	120.00
H1W	O1W	H2W	109(3)
O1W	Co1	O1W	180.00
O1W	Co1	Cl1	91.26
Cl1	Co1	Cl1	180.00
C4	C5	N1	122.8(2)
Co1	N1	C1	122.0
C1	N1	C5	117.5(2)

II-2-4-a- Les molécules d'eau :

La molécule d'eau joue un rôle très important dans le réseau d'interaction inter moléculaire dans l'édifice cristallin du complexe.

Elle assure la cohésion et la stabilité de la structure par des liaisons hydrogènes.

Les molécules d'eau se déploient deux à deux sur des doubles files suivant le plan (ab)

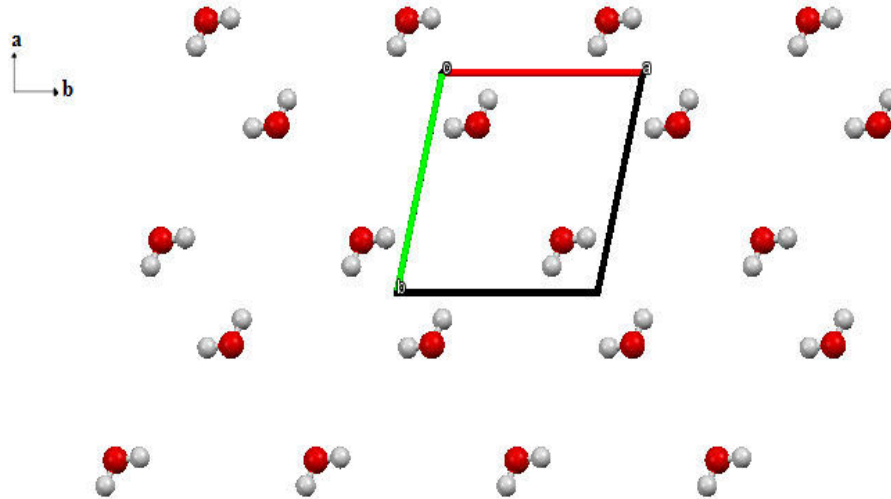


Figure II.16: Position des molécules d'eau dans le réseau suivant le plan (ab).

La caractéristique géométrique de la molécule d'eau est la suivante : une distance entre l'atome d'oxygène (Ow1) et l'atome d'hydrogène (H1) égale 0.801Å et entre (Ow1) l'atome d'hydrogène (H2) égale 0.795Å par chacune des liaisons et un angle à 109.50° . Cette dernière valeur est supérieure à l'angle conventionnel de la molécule d'eau environ de 104.5° .

II-2-4-b- Les atomes de chlore (Cl) :

Les atomes de chlore se déploie en zigzag selon l'axe c à une géométrie plane suivant le plan (ac).

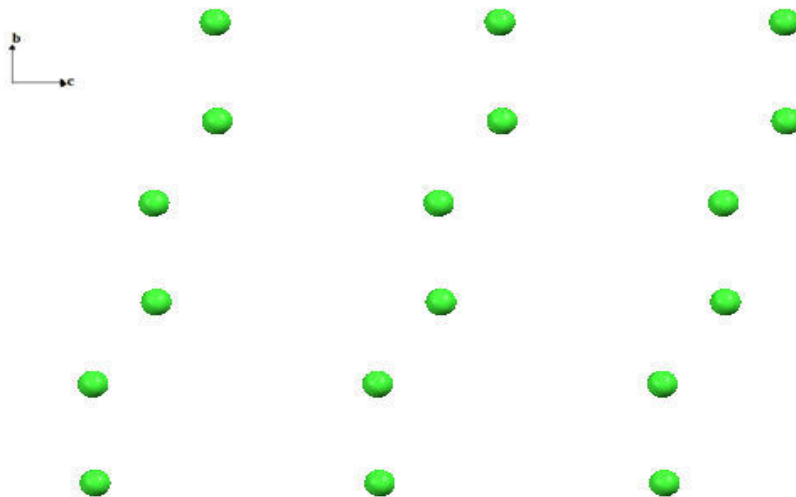


Figure II.17 : Projection de l'atome chlore selon le plan (ab).

II-2-4-c- Les atomes chlore et les molécules d'eau :

Les atomes de chlore et les molécules d'eau se déploient sous formes de zig-zag alternés aussi les atomes de chlore qui se trouvent en sandwich entre les molécules d'eau.

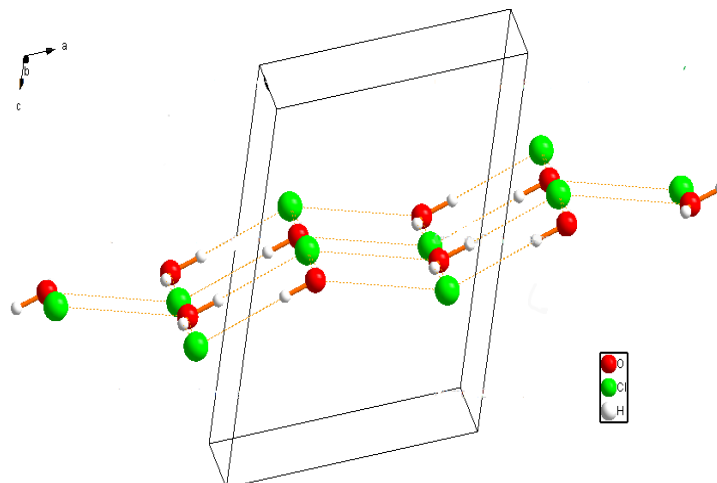


Figure II.18 : Alternance de couches des atomes chlorure et de molécules d'eau sur le plan (ac)

II-2-4-c- Les liaisons hydrogènes :

L'édifice cristallin du composé $[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2]$ est maintenu des liaisons hydrogène moyen intermoléculaires. Dans notre structure on a deux types des liaisons hydrogènes moyen intermoléculaires entre O1W-H...Cl1, O2W-H...Cl1 qui assurent le maintien de l'édifice cristallin.

II-3-Etude structurale du complexe [Bis (quinoline) mercury (+II) dichloride] :

II-3-1-Description de la structure :

L'unité asymétrique de la structure nouveau complexe [Bis (quinoline) Mercury (+II) dichloride] est constituée de deux ligand quinoléine, deux atomes de chlore (2Cl) et un atome de mercure (Hg).

La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par des interactions entre ces atomes.

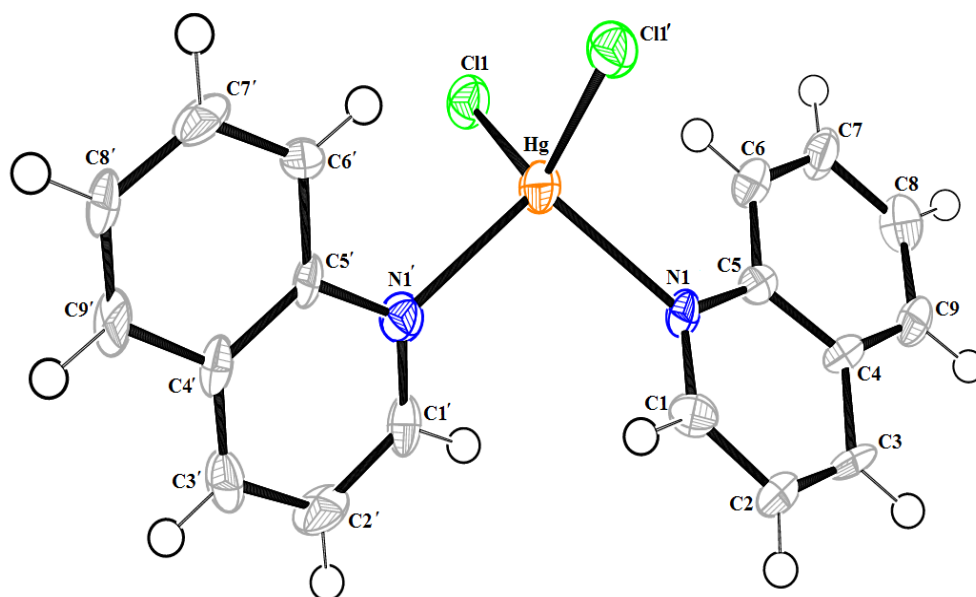


Figure II.19 : Unité asymétrique du complexe $[(C_9H_7N)_2 HgCl_2]$.

La structure moléculaire de complexe [Bis(quinoline) mercure (+II) dichlorure] est caractérisée par une géométrie plane légèrement déformée, formant une configuration plane due aux différentes interactions intermoléculaires impliquant les deux atomes de chlore et les deux ligands quinoléine. Ces deux groupes sont légèrement courbés dans le même sens par rapport au plan moyen du cycle aromatique.

Les liaisons $\langle C-C \rangle$ des deux ligands quinoléine sont différentes, elles sont comprises entre 1.326 \AA et 1.458 \AA avec une valeur moyenne $\langle C-C \rangle$ égale à 1.393 \AA . Tous les atomes du ligand quinoléine présentent une hybridation de sp^2 .

Dans la structure de ce complexe les liaisons $\langle C-C \rangle$ des deux ligands sont différentes parce que la structure est centrosymétrique.

II-3-2- Environnement de l'atome de mercure :

Le centre métallique mercure Hg(II) est localisé au milieu du complexe $[(C_9H_7N)_2 HgCl_2]$ c'est-à-dire l'atome de mercure Hg est entouré par deux atomes de chlore (2Cl) et deux atomes d'azote (2N) provenant des deux ligands quinoléine viennent compléter la sphère de coordination, il adopte aussi un environnement $[Hg_2N_2Cl_2]$ tétracoordiné centrosymétrique déformé.

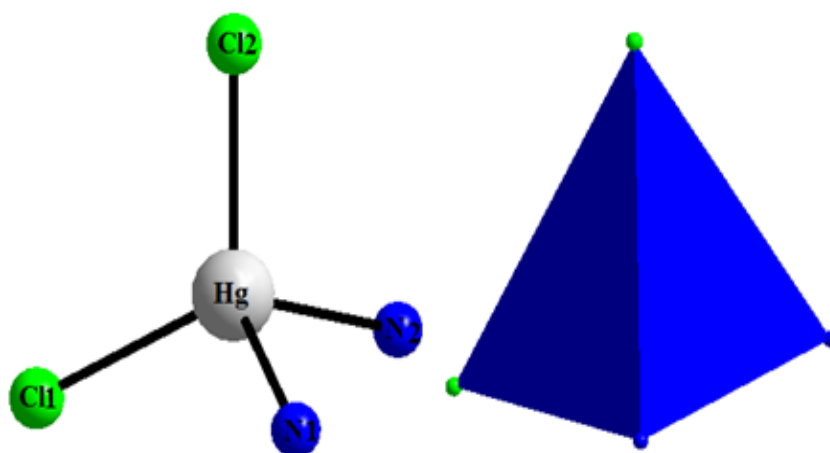


Figure II.20: L'environment du Hg.

La position apicale de tétraèdre est occupée par l'atome de chlore (Cl). Les longueurs des liaisons de (Hg-N1) et (Hg-Cl2) respectivement égal à 2.33Å, la 2.43Å ; les distances entre (Hg-Cl1) ; (Hg-Cl2) et (Hg-N2); (Hg-N2) sont respectivement de l'ordre de 2.43 Å, 2.43 Å et 2.33 Å, 2.33 Å.

II-3-3-L'empilement du la structure[Bis(quinoliéine)Mercury (+II) dichloride] :

L'empilement cristallin de la molécule se présente comme une succession de l'unité asymétrique du complexe $[(C_9H_7NO)_2 HgCl_2]$ sous forme parallèle et une chaîne latérale des molécules de quinoléine parallèle développement selon le plan (ac)

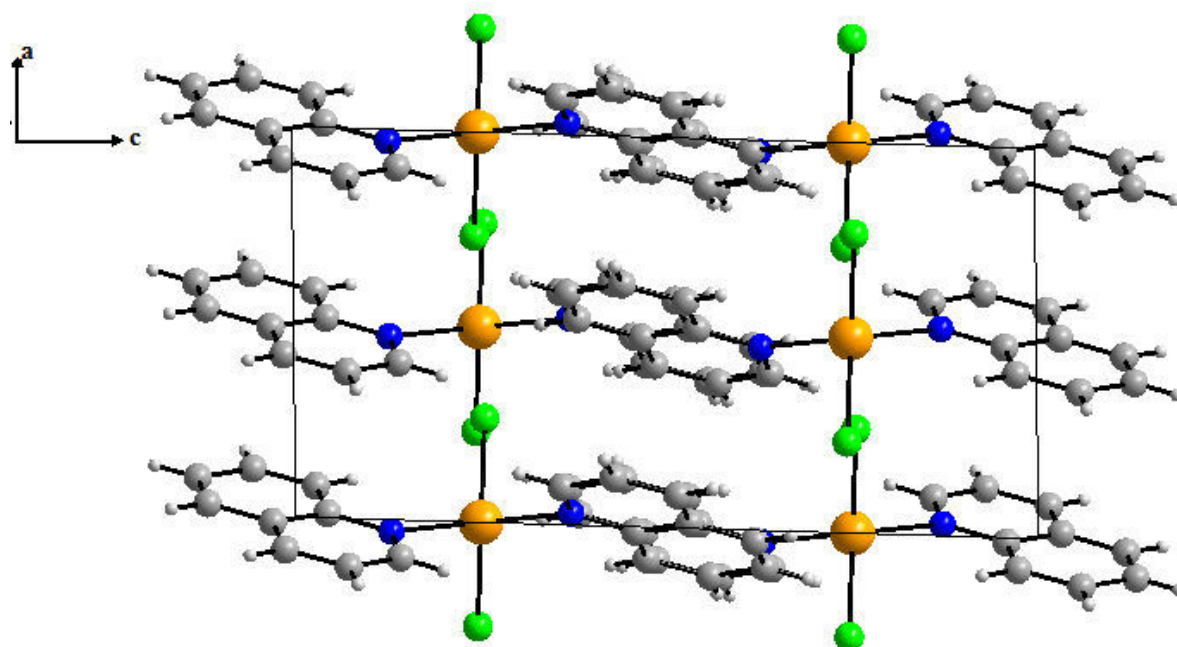


Figure II.21: Packing et structure tridimensionnelle du complexe $[(C_9H_7N)_2 HgCl_2]$ suivant le plan (ac).

La structure de complexe [Bis(quinoline) Mercury dichloride (+II)] ne se trouve pas dans le même plan parce que la structure est centrosymétrique contrairement au groupement (N2-Hg-Cl2) qui est déposé dans le même plan.

Dans la maille élémentaire du réseau le bicyclic quinoléine du complexe $[(C_9H_7NO)_2 HgCl_2]$ se déploie sous formes des couches parallèles suivant l'axe b, en plus on le trouve au sommet et au centre de la maille (0.0.0) et (1/2,1/2,1/2) selon l'axe b.

Les valeurs des angles du bicyclic sont autour de 120° , le bicyclic peut être considéré comme un système plan.

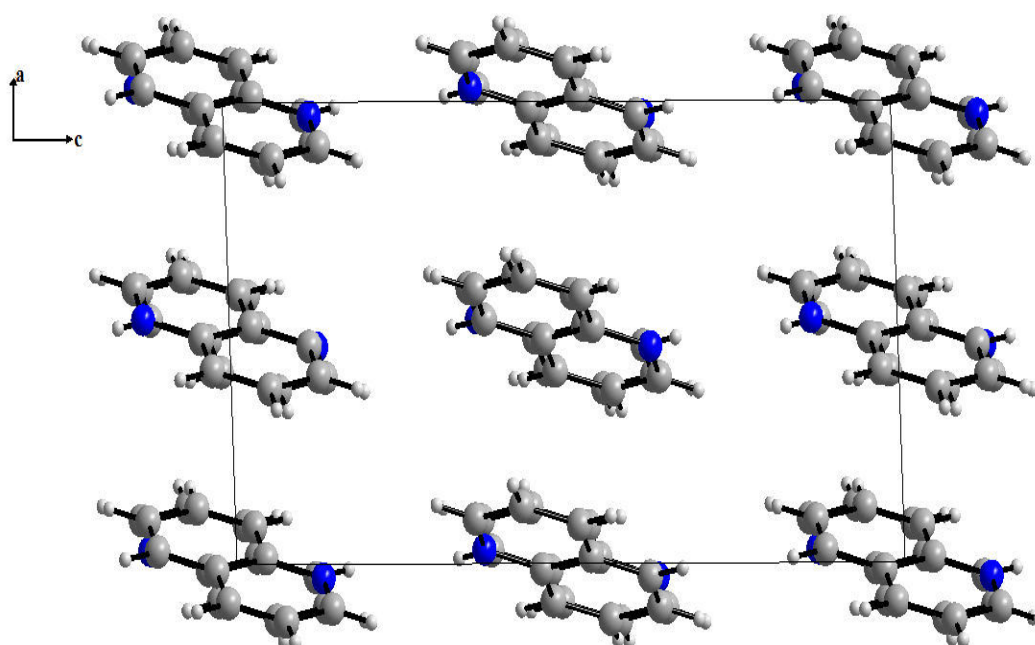


Figure II.22 : Projection des cycles pyridines dans la maille sur le plan (ab).

Les molécules responsables de l'enchaînement tridimensionnel, dans le complexe [Bis(quinoline) Mercury (+II) dichloride] s'alignent sur deux plans qui forment un angle de 104.14° , que nous avons mis en évidence dans la figure suivante :

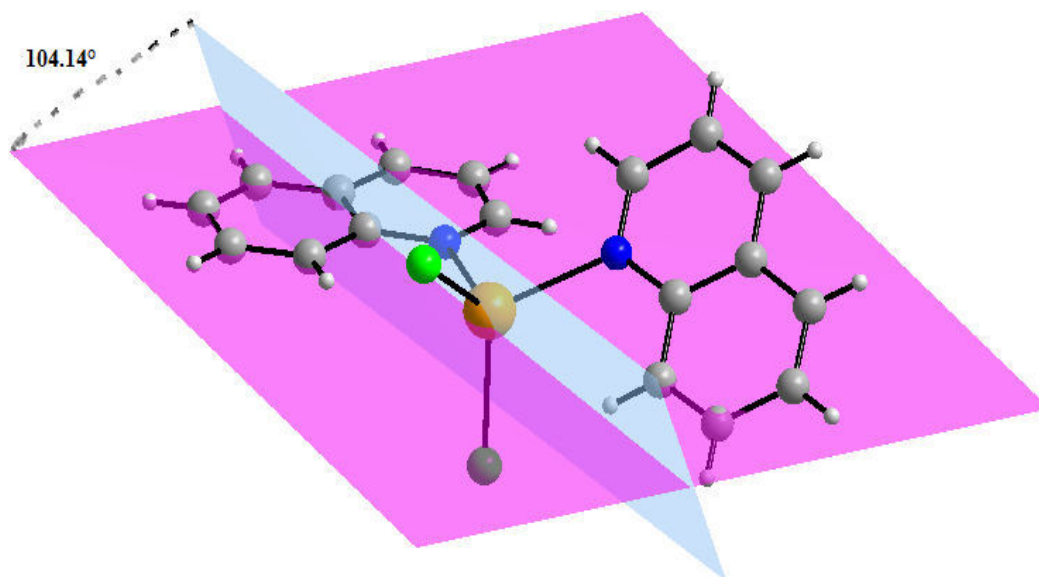


Figure II.23 : Angle formé par l'alignement des molécules dans l'enchaînement tridimensionnel.

L'atome de mercure (Hg) est localisé au centre du complexe $[(C_9H_7N)_2 HgCl_2]$, il est entouré par quatre atomes : deux atomes de chlorure (Cl) et deux atomes d'azote (N) du deux cycle quinoléine (C_9H_7N) ; Ces quatre atomes forment un tétraèdre présente des différentes distances et angles .

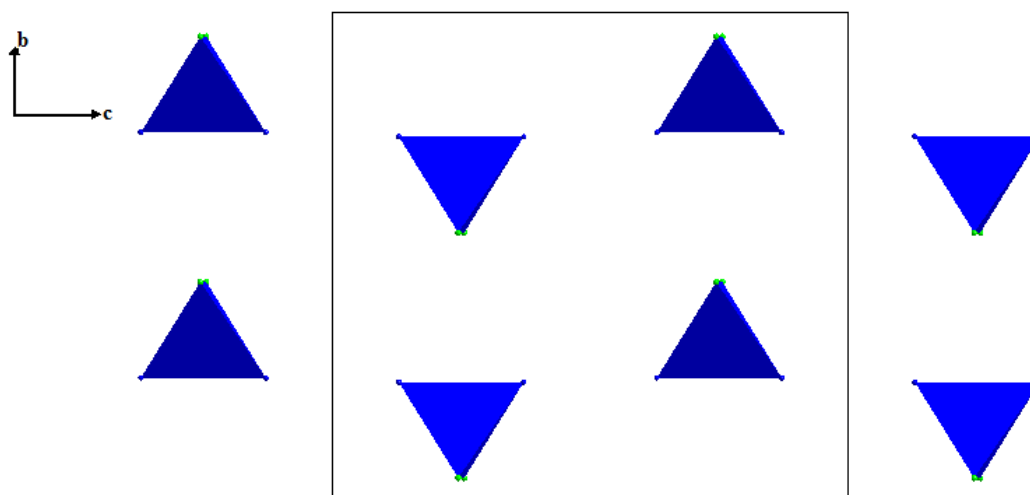


Figure II.24 : Projection des tétraèdres sur le plan (bc).

La projection des tétraèdres dans le plan (bc) montre leur distribution en zig-zag suivant l'axe a. Ils se déploient aussi en files le long de l'axe b à 1/4 et 3/4 orienté dans deux sens inversés.

Les tétraèdres sont caractérisés par deux types de liaisons (Hg –N et Hg–Cl).

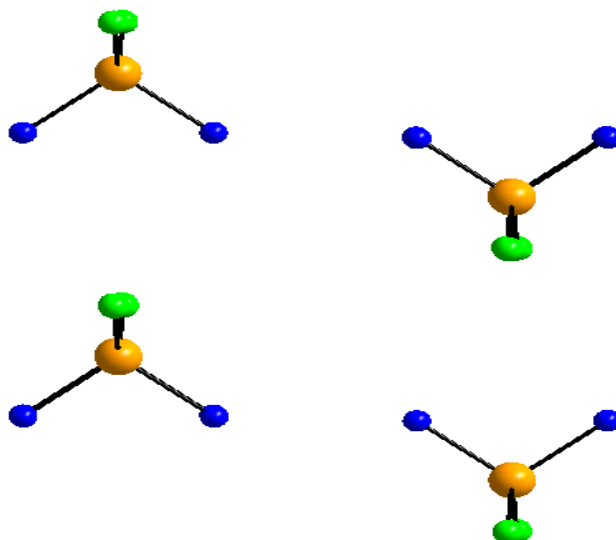


Figure II.25 : Projection des tétraèdres sur le plan (bc).

Tableau II.8: Les différentes distances des atomes avec le centre métallique Hg.

Atome 1	Atome 2	Distance (Å°)
Hg	N1	2.332
Hg	N2	2.338
Hg	C1	2.336
Hg	Cl2	2.435

Tableau II.9: Les différents angles entre les atomes liés avec le centre métallique Hg.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
C11	Hg	N1	104.35
C11	Hg	N2	103.99
N1	Hg	N2	101.34
C11	Hg	Cl2	116.82

II-3-4- Les liaisons hydrogènes :

L'édifice cristallin du composé $[(C_9H_7N)_2 HgCl_2]$ est maintenu par des liaisons hydrogène faibles intermoléculaires et intramoléculaires.

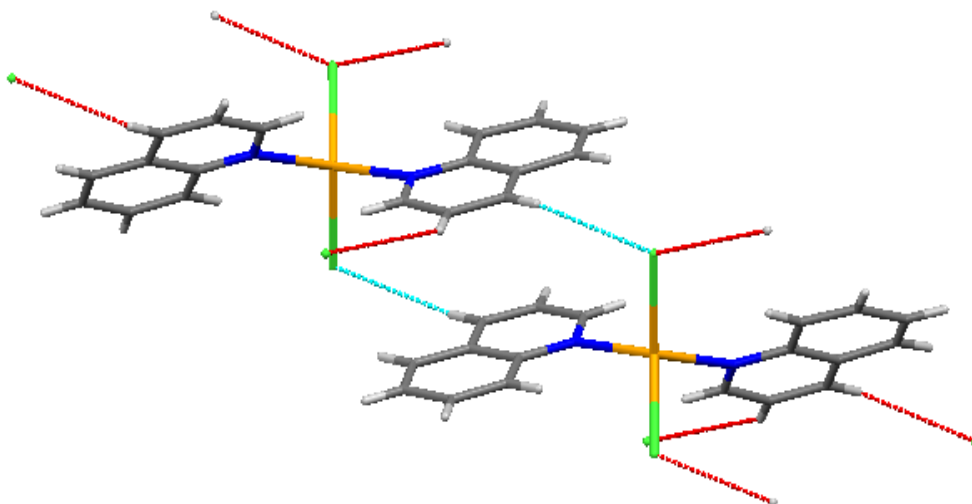


Figure II.26: Les interactions dans le complexe $[(C_9H_7N)_2 HgCl_2]$.

Dans notre structure on a des liaisons d'hydrogènes intermoléculaires entre C2-H2...Cl2, C3-H3....Cl2, C16-H16...Cl1 et une liaison intramoléculaire C8-H8-Cl2. La construction de la structure cristalline est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

II-4-Etude structurale du complexe [Bis(quinoline) cobalt (+II) dichloride] :

II-4-1-Description de la structure :

L'unité asymétrique de la structure du complexe [Bis(quinoline) cobalt(+II) dichloride] est constituée de deux ligand quinoléine, deux atomes chlore (2Cl) et d'un atome de mercure (Co). La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par l'interaction entre ces atomes.

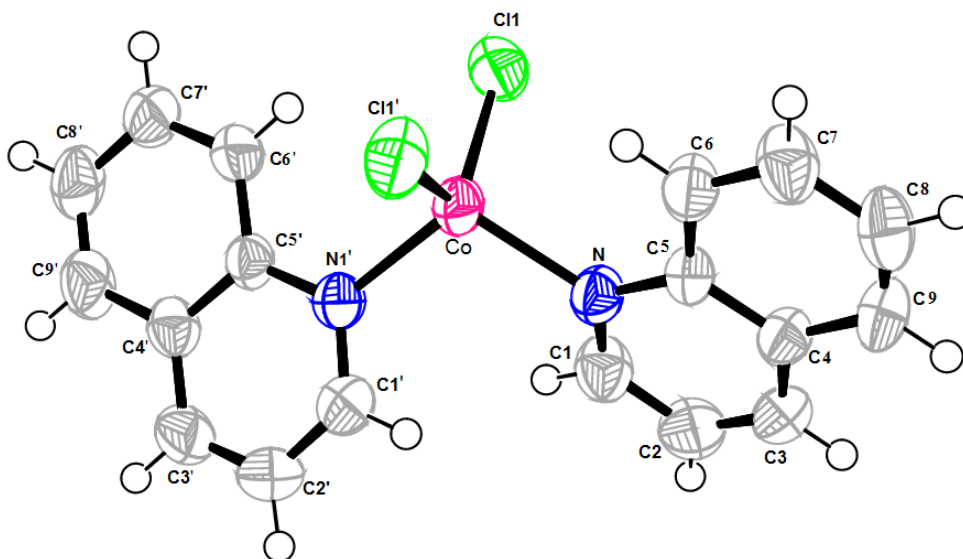


Figure II.27: Unité asymétrique du complexe $[(C_9H_7N)_2 CoCl_2]$.

La structure moléculaire du complexe organométallique [Bis(quinoline) cobalt (+II) dichloride] est caractérisée par une géométrie plane légèrement déformée, formant une configuration plane due aux différentes interactions intermoléculaires impliquant les deux atomes de chlore et les deux ligands quinoléine. Ces deux groupements sont légèrement courbés dans le même sens par rapport au plan moyen du cycle aromatique qui est constitué par deux molécules l'un de benzène et l'autre de pyridine.

Dans le complexe $[(C_9H_7N)_2 CoCl_2]$ l'atome d'azote (N) de ligand quinoléine avec l'atome de cobalt (Co) et l'atome de chlore (Cl) font union pour former l'unité asymétrique du complexe $[(C_9H_7N)_2 CoCl_2]$.

II-4-2-Environnement de l'atome de cobalt :

La coordination quatre du cobalt correspond à des liaisons avec deux atomes d'azote (2N) provenant des deux ligands quinoléine et deux de atomes de chlore (2Cl). Le centre d'inversion cobalt Co(II) présente un environnement $[CoN_2Cl_2]$ formant un tétraèdre avec des distances Co-N égale 2.07Å et (Co-Cl) égale 2.24Å.

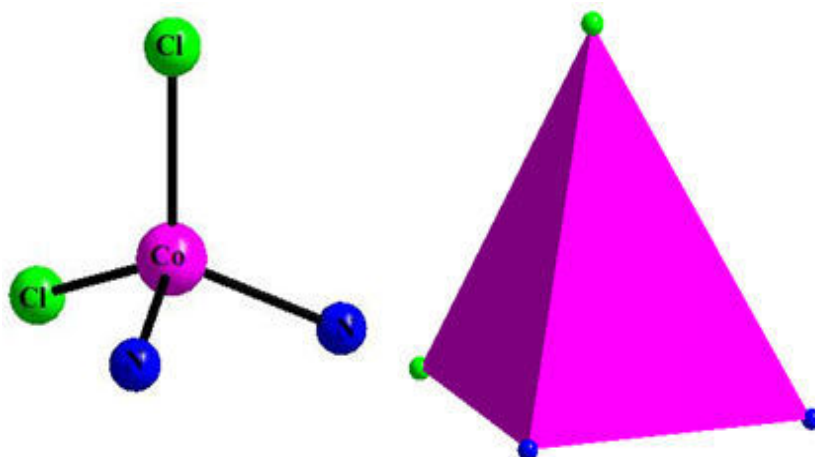


Figure II.28 : L'environnement formé par l'atome de Co.

Le complexe de coordination $[(C_9H_7N)_2 CoCl_2]$ forment un tétraèdre par les quatre atomes : deux atomes de chlorure (Cl) ,deux atome d'azote (N) du deux cycle quinoléine (C_9H_7N) ; Ces quatre atomes sont présente différentes distances entre ces atomes : la distance entre $\langle Co - N \rangle$ égale à 2.07 \AA la distance $\langle Co - Cl \rangle$ égale 2.244 \AA . L'atome de cobalt se trouve légèrement en dehors du plan $[N_2Cl_2]$, l'angle de torsion ce plan égale à 2.33° .

II-4-3-L'empilement de la structure [Bis(quinoline) Cobalt(+II) dichloride] :

L'empilement cristallin est constitué d'entité de complexe [Bis quinoline cobalt (+2) dichloride] formée par les interactions entre les deux molécules de quinoléine, et les deux atomes de chlore entourées par l'atome de centre d'inversion le cobalt (Co^{+2}) qui se développent dans les trois directions de l'espace.

L'empilement cristallin de la molécule $[(C_9H_7N)_2 CoCl_2]$ forment des couches qui se développent entre eux par différents type d'interaction. La structure cristalline du complexe $[(C_9H_7N)_2 CoCl_2]$ est principalement construite par la base d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogènes .

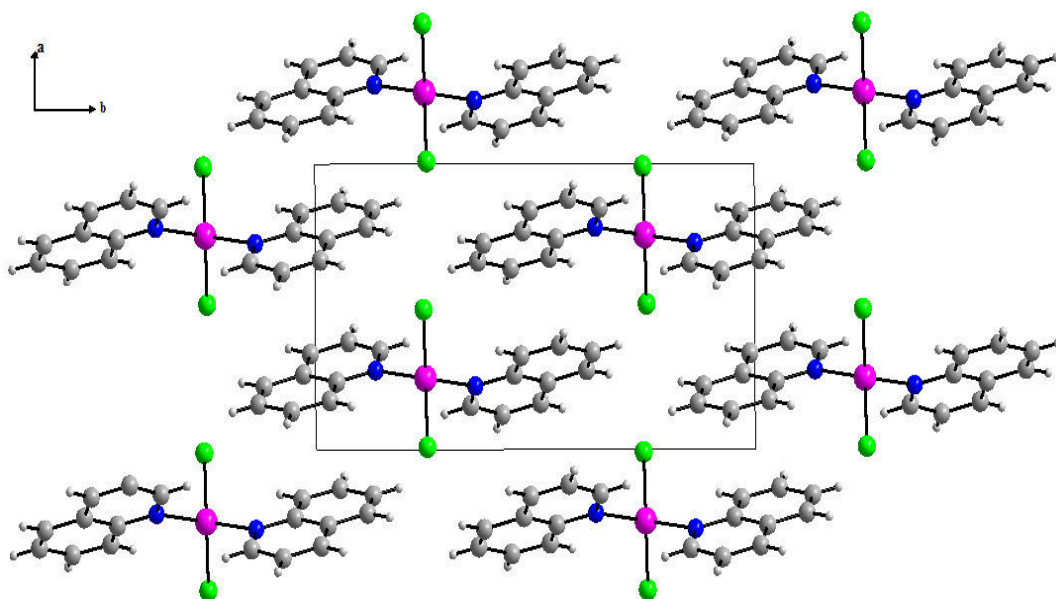


Figure 29: L'empilement du complexe $[(C_9H_7N)_2 CoCl_2]$.

La projection des couches organiques quinoléine dans le plan (ab) montre la distribution des molécules qui s'enchaînent suivant les deux axes a et b pour former des couches qui se déploient orthogonalement .

La projection sur le plan (ac) montre la formation des couches organiques.

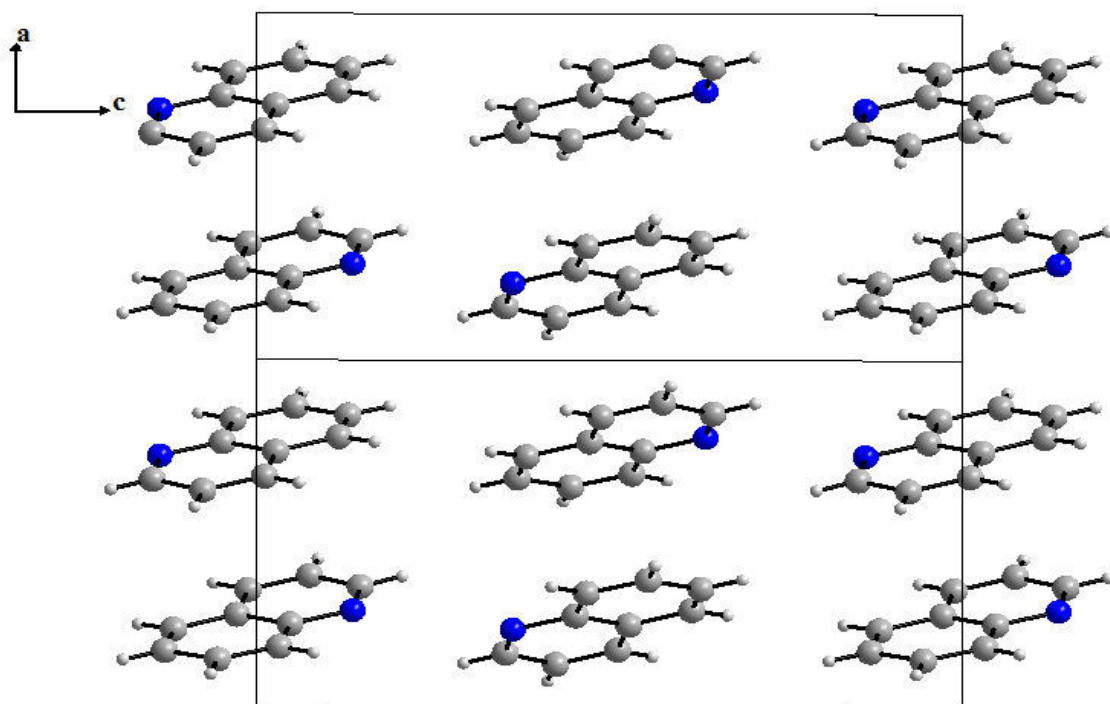


Figure II.30: Projection des couches quinoléine dans la maille sur le plan (ab).

La figure suivante aussi présente les différentes interactions entre l'atome chlore (Cl) et les atomes hydrogènes de cycles quinoléines

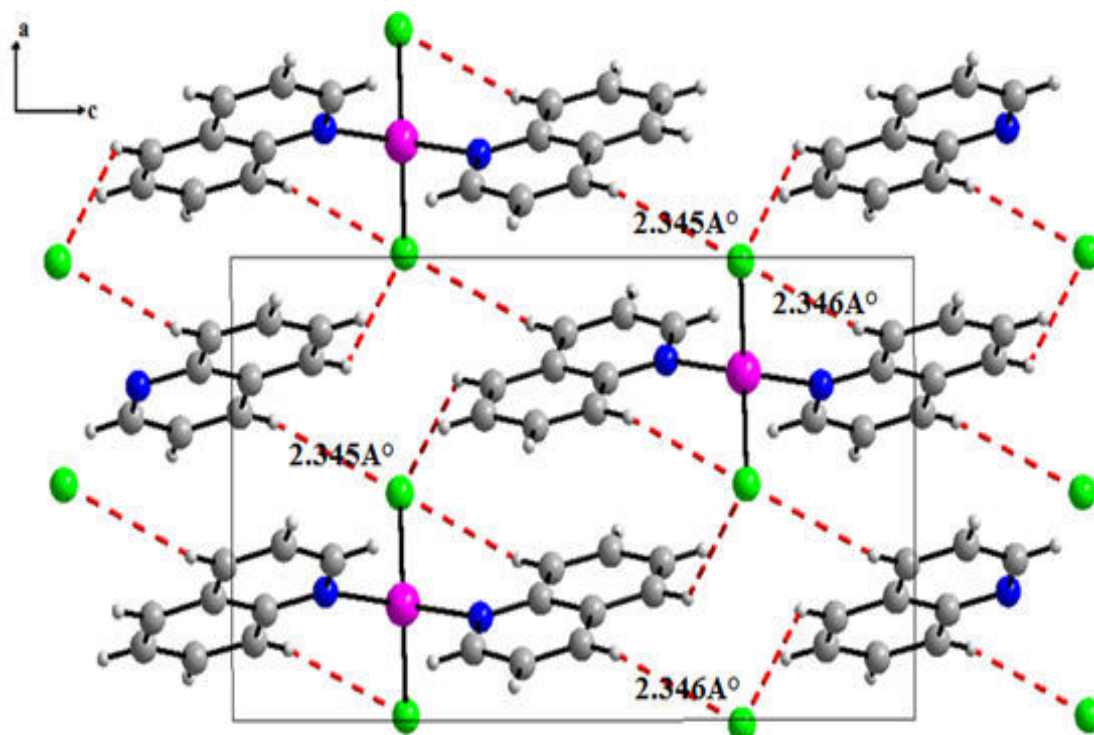


Figure II.31: Les différentes interactions entre l'atome chlore (Cl) et les atomes hydrogènes de cycles quinoléines.

La coordination quatre du cobalt correspond à des liaisons avec quatre liaisons provenant des deux atomes de chlorure (2Cl), deux atomes d'azote (2N) des deux cycles quinoléine $2(C_9H_7N)$; Ces quatre atomes sont présente différentes distances avec le centre d'inversion (Co) : la distance entre $\langle Co-N1 \rangle$ égale à 2.07 \AA la distance $\langle Co-Cl2 \rangle$ égale 2.244 \AA .

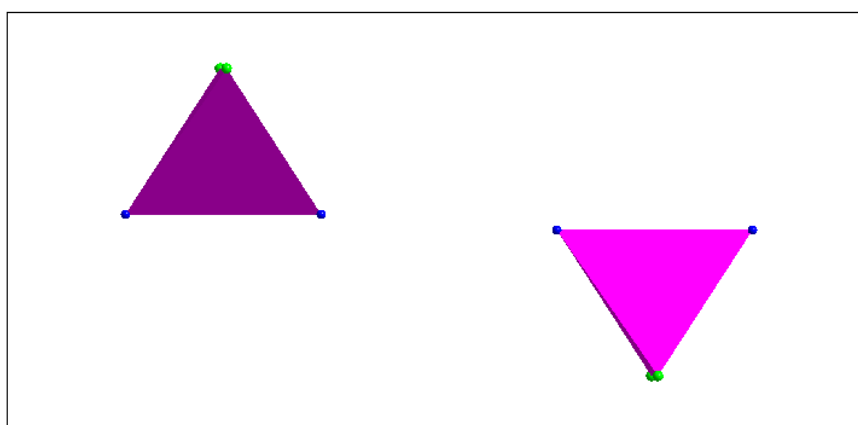


Figure II.32: Le tétraèdre formé dans le complexe $[(C_9H_7N)_2 CoCl_2]$.

Tableau II.10: Les différentes longueurs d'onde (Å) dans les quartes complexes.

	Complexe 1	Complexe 2	Complexe 3	Complexe 4
N1- M	2.006	2.126	2.332	2.070
N2-M	2.006	2.126	2.338	2.065
Cl1-M	2.237	2.508	2.336	2.065
Cl2-M	2.237	2.508	2.435	2.244
O-M	-----	2.108	-----	-----

Tableau II.11: Les différents angles ($^{\circ}$) dans les quartes complexes.

	Complexe 1	Complexe 2	Complexe 3	Complexe 4
Cl1-M-Cl2	180	180	116.61	91.11
Cl1-M-N1	89.36	89.72	104.35	82.3
Cl1-M-N2	89.64	90.28	103.99	85.3
N1-M-N2	180	180	101.34	91.0
O-M-Cl1	-----	91.26	-----	-----
O-M-N1	-----	91.26	-----	-----

Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie, le travail de synthèse de quatre nouveaux composés de coordination et l'étude des structures cristallines de ces derniers à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristaux à basse température et à température ambiante.

Les quarts composés cristallisent dans différents systèmes cristallins. La cohésion et la stabilité des structures sont assurées par des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogènes.

Chapitre III :
Synthèse et caractérisation de
quelques imines aromatiques

I- Synthèse des bases de schiff :

L'objectif de cette partie est la synthèse et l'évaluation des propriétés optique non linéaire de quelques imines aromatiques. Dans cette partie, nous avons synthétisé trois séries des composés à partir d'aldéhydes aromatiques différemment substitués :

Série 1 :

Les imines appartenant à cette série ont été préparés à partir d'aldéhydes et d'amines aromatiques. Neuf composés ont été obtenus avec des rendements acceptables. Tous les composés ont identifiés par les méthodes spectroscopiques usuelles. La réaction est représentée dans le schéma suivant :

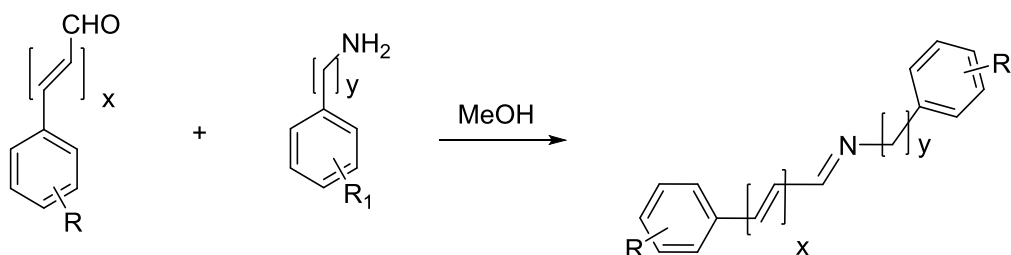


Schéma III.1

Tableau III.1 : Imines préparées appartenant à la série 1.

Composé	R	R ₁	x	y	Rdt
1	4-NO ₂	4-F	0	0	28%
2	4-NO ₂	2-F	0	0	5%
3	4-NO ₂	H	0	1	28%
4	3-NO ₂	4-F	0	0	61%
5	3-NO ₂	2-F	0	0	62%
6	4-Cl	4-F	0	0	44%
7	4-Cl	2-F	0	0	44%
8	4-NO ₂	-OCH ₃	0	0	65%
9	H	2-F	1	0	21%

Série 2 :

Les composés de la deuxième série ont été obtenus par l'action de 2 équivalents d'aldéhyde sur 1 équivalent d'un composé di-aminé. Deux composés ont été préparés avec d'excellents rendements. La réaction est représentée dans le schéma suivant :

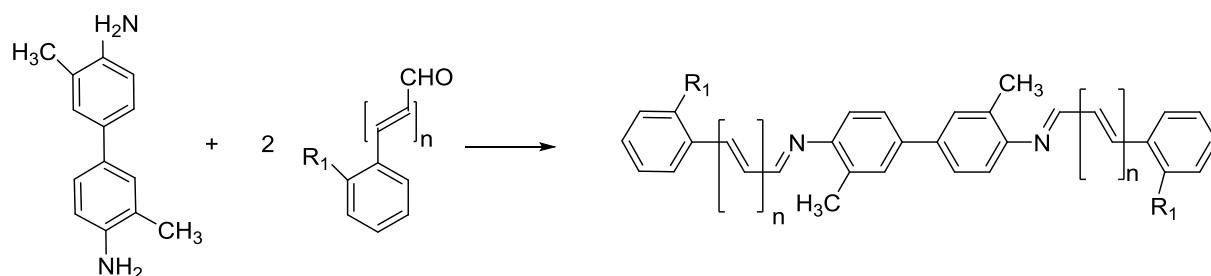


Schéma III.2

Tableau III.2 : Imines préparées appartenant à la série 2.

Composé	R ₁	n	Rdt
10	OH	0	90%
11	H	1	85%

Série 3 :

La série 3 préparée est composée de deux imines. Ces derniers ont été obtenus par l'action de 2 équivalents d'amine aromatiques sur 1 équivalent du *p*-phthaldéhyde. La réaction est représentée dans le schéma suivant :

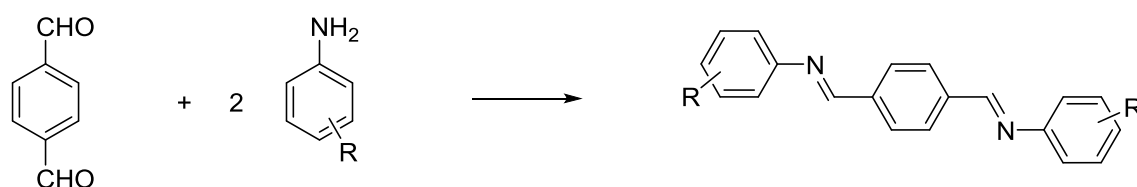


Schéma III.3

Tableau III.3 : Imines préparées appartenant à la série 3.

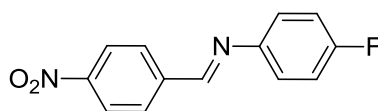
Composé	R	Rdt
12	4-F	66%
13	2-F	80%

II-Préparation et caractérisation des imines:

II-1-Mode opératoire général pour l'obtention des composés appartenant à la série 1 :

Dans un ballon de 50 ml, 1.1 équivalent d'aldéhyde, 1 équivalent d'amine et un volume adéquat de méthanol sont introduit. Le mélange est agité à la température ambiante jusqu'à disparition du produit de départ (l'évolution de la réaction est suivie par CCM). A la fin de la réaction, le mélange est abandonné au réfrigérateur jusqu'à précipitation satisfaisante du solide. Le solide formé est filtré, lavé si nécessaire avec du méthanol, puis séché à l'air libre. La pureté du composé obtenu est contrôlée par la CCM.

N-(4-fluorophényl)-1-(4-nitrophényl)méthanamine (1)

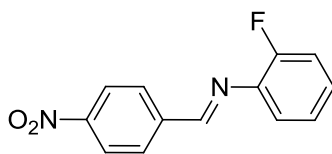


(1)

Selon le mode opératoire et à partir de 1.1 mmol du 4-nitrobenzaldéhyde et de 1 mmol du 4-fluoroaniline, on obtient le *N*-(4-fluorophényl)-1-(4-nitrophényl)méthanamine (1).

Aspect : solide jaune; **R_f**(chloroforme)=0.87; **Rdt**=28%; **Tfus**=110°C. **IR (KBr, cm⁻¹) :** ν 3417, 1596, 1500, 1338, 1222, 1146, 833; **UV-Vis (CHCl₃, λ (nm)):** 292, 350; **RMN¹H (250MHz, CDCl₃):** δ 8.68 (s, 1H, N=CH), 8.35 (d, 2H, Ar-H, J =8.4Hz), 8.10 (d, 2H, Ar-H, J =8.1Hz), 7.30-7.13 (m, 4H, Ar-H).

N-(2-fluorophényl)-1-(4-nitrophényl)méthanamine (2)



(2)

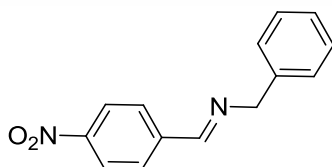
A partir de 1.1 mmol du 4-nitrobenzaldéhyde et du 1 mmol du 2-fluoroaniline et selon le mode opératoire général, on obtient le *N*-(2-fluorophényl)-1-(4-nitrophényl)méthanamine (2).

Aspect : solide jaune; **R_f**(chloroforme)=0.7; **Rdt**=5%; **Tfus**= 135°C. **IR(KBr, cm⁻¹) :** ν 3487, 3332, 1504, 1335, 1338, 1203, 1103, 759; **UV-Vis (CHCl₃, λ (nm)):** 265;

RMN¹H (250MHz, CDCl₃): δ 8.68 (s, 1H, N=CH), 8.35 (d, 2H, Ar-H, $J=8.5$ Hz), 8.15 (d, 2H, Ar-H, $J=8.5$ Hz), 7.28-7.24 (m, 4H, Ar-H).

***N*-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine (3)**

A partir de 1.1 mmol de 4-nitrobenzaldéhyde et 1 mmol de benzylamine et selon le mode opératoire général, on obtient le *N*-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine (3)

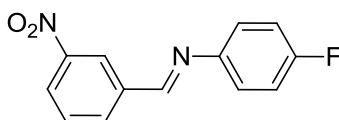


(3)

Aspect: Cristaux marron; **R_f** (chloroform)=0.79; **Rdt**=28%; **Tfus**= 90°C; **IR (KBr, cm⁻¹):** ν 3444, 1539, 1515, 1342, 1153, 740; **UV-Vis (CHCl₃, λ (nm)):** 285; **RMN¹H (250 MHz, CDCl₃):** δ 8.50 (s, 1H, N=CH), 8.30 (d, 2H, Ar-H, $J= 8.6$ Hz), 7.98 (d, 2H, Ar-H, $J= 8.6$ Hz), 7.43-7.30 (m, 5H, Ar-H), 4.92 (s, 2H, CH₂).

***N*-(4-fluorophényl)-1-(3-nitrophényl)méthanamine (4)**

A partir de 1.1 mmol de 3-nitrobenzaldéhyde et 1 mmol de 4-fluoroaniline et selon le mode opératoire général, on obtient le *N*-(4-fluorophényl)-1-(3-nitrophényl) méthanamine (4)

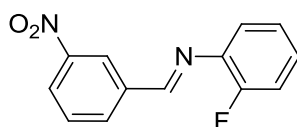


(4)

Aspect : solide jaune; **R_f** (AcOEt/Hex (1/1))=0.83; **Rdt**=61%; **Tfus**=113°C ; **IR (KBr ,cm⁻¹):** ν 3082, 2935, 2770, 1554, 1373, 1146, 696; **UV-Vis(CHCl₃, λ (nm)):** 264, 326; **RMN¹H (250 MHz, CDCl₃):** δ 8.78 (t, 1H, Ar-H, $J=1.8$ Hz), 8.57 (s, 1H, N=CH), 8.39-8.34 (m, 1H, Ar-H), 8.28 (d, 1H, Ar-H, $J=7.7$ Hz), 7.70 (t, 1H, Ar-H, $J=7.9$ Hz), 7.32-7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.15 (t, 2H, Ar-H, $J=8.4$ Hz).

***N*-(2-fluorophényl)-1-(3-nitrophényl)méthanamine (5)**

A partir de 1.1 mmol de 3-nitrobenzaldéhyde et 1 mmol de 2-fluoroaniline et selon le mode opératoire général, on obtient le *N*-(2-fluorophényl)-1-(3-nitrophényl) méthanamine (5).

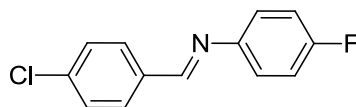


(5)

Aspect : Solide jaune; **R_f** (AcOEt/Hexane (1/1))=0.83; **Rdt**=62%; **Tfus**= 101°C; **IR (KBr, cm⁻¹):** ν 3433, 3004, 1639, 1527, 1149; **UV-Vis (CHCl₃, λ (nm)):** 260, 326; **RMN¹H (250 MHz, CDCl₃):** δ 8.79 (t, 1H, Ar-H, $J=1.8$ Hz), 8.68 (s, 1H, N=CH), 8.41-8.38 (m, 1H, Ar-H), 8.33 (d, 1H, Ar-H, $J=7.7$ Hz), 7.72 (t, 1H, Ar-H, $J=7.9$ Hz), 7.26-7.8 (m, 4H, Ar-H).

1-(4-Chlorophényl)-*N*-(4-nitrophényl)méthanamine (6)

A partir de 1.1 mmol du 4-chlorobenzaldéhyde et 1 mmol du 4-fluoroaniline et selon le mode opératoire général, on obtient le 1-(4-chlorophényl)-*N*-(4-nitrophényl)méthanamine (6).

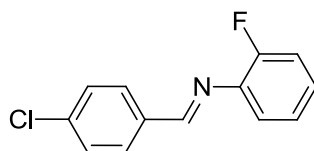


(6)

Aspect : Cristaux jaunes; **R_f** (chloroforme)=0.78; **Rdt**=44%; **Tfus**= 95°C; **IR (KBr, cm⁻¹):** ν 3114, 1624, 1502, 1216, 834; **UV-Vis (CHCl₃, λ (nm)):** 272, 318; **RMN¹H (250 MHz, CDCl₃):** δ 8.45 (s, 1H, N=CH), 7.87 (d, 2H, Ar-H, $J=7.8$ Hz), 7.49 (d, 2H, Ar-H, $J=7.4$ Hz), 7.33-7.06 (m, 4H, Ar-H).

1-(4-chlorophényl)-*N*-(2-fluorophényl)méthanimine (7)

A partir du 1.1 mmol de 4-chlorobenzaldéhyde et 1 mmol de 2-fluoroaniline et selon le mode opératoire général, on obtient le 1-(4-chlorophényl)-*N*-(2-fluorophényl)méthanimine (7).

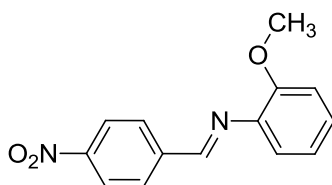


(7)

Aspect : cristaux beige ; **R_f** (chloroforme)=0.78; **Rdt**=44%; **Tfus**= 89°C; **IR (KBr, cm⁻¹):** ν 3436, 1624, 1492, 1153, 1091; **UV-Vis (CHCl₃, λ (nm)):** 270, 322; **RMN¹H (250 MHz, CDCl₃):** δ 8.53 (s, 1H, N=CH), 7.91 (d, 2H, Ar-H, $J=7.9$ Hz), 7.49 (d, 2H, Ar-H, $J=7.4$ Hz); 7.33-7.03 (m, 4H, Ar-H).

(*N*-(2-méthoxyphényl)-1-(4-nitrophényl)méthanimine (8)

A partir du 1.1 mmol de 4-nitrobenzaldéhyde et de 1 mmol de *o*-anisidine, on obtient le (*N*-(2-méthoxyphényl)-1-(4-nitrophényl)méthanimine (8).

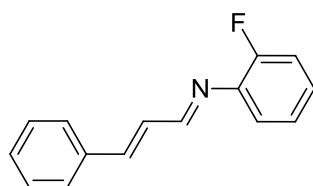


(8)

Aspect : Cristaux marron; **R_f**(chloroforme)=0.84; **Rdt**=65%; **Tfus**= 155°C; **IR (KBr, cm⁻¹):** ν 3436, 2850,1620, 1488,1400, 1137, 790; **UV-Vis (CHCl₃, λ (nm)):** 275, 370; **RMN¹H (250 MHz, CDCl₃):**10.1-10.3(m,2H,Ar-H), 8.44 (d, 2H, Ar-H, *J*=8.4 Hz),8.12 (d, 2H, Ar-H, *J*=8.1 Hz);6.75-6.77(m,2H, Ar-H),3.90(s,1H,N-CH),1.60 (s,3H,O-CH₃).**RMN¹³C (62.5MHz, CD Cl₃) :** δ 158.43, 152.12, 149.04, 141.39, 140.36, 130.36, 130.57, 129.15, 127.81, 123.94, 121.18,120.47, 111.47.

***N*-(2-fluorophényl)-3-phénylprop-2-èn-1-imine (9)**

A partir de 1.1 mmol de cinammaldéhyde et 1 mmol de 2-fluoroaniline et selon le mode opératoire général, on obtient le *N*-(2-fluorophényl)-3-phénylprop-2-èn-1-imine (9).



(9)

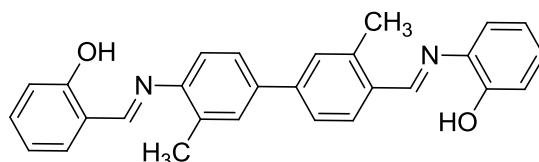
Aspect : Cristaux jaune; **R_f**(chloroforme)=0.52; **Rdt**=21%; **Tfus**=102°C; **IR (KBr, cm⁻¹) :** ν 1602, 1479, 995, 747, 1947, 1234; **UV-Vis(CHCl₃, λ (nm)):** 270, 367; **RMN¹H (250 MHz, CD Cl₃):** δ 8.37 (t, 1H, *J*=4.0 Hz),, 7.59 (d, 2H, *J*=7.2 Hz),7.48-7.41 (m, 3H), 7.22-7.16 (m, 6H). **RMN¹³C (62.5MHz, CDCl₃):** δ 163.99, 163.97, 144.88, 135.35, 129.76, 128.91, 128.50, 127.58, 124.48, 124.45, 121.47, 116.32, 116.16.

II-2- Mode opératoire général pour l'obtention de la série 2 :

Dans un ballon de 50 ml, on introduit 1 équivalent *o*-tolidine, 2.1 équivalents d'aldéhyde et un volume adéquat de méthanol. Le mélange est agité à la température ambiante jusqu'à disparition du produit de départ (la réaction est suivie par CCM). Le mélange est abandonné au réfrigérateur jusqu'à précipitation satisfaisante du solide. Le solide formé est filtré, lavé si nécessaire avec du méthanol, puis séché à l'air libre. La pureté du composé obtenu est contrôlée par la CCM.

2-((2-méthyl-4-(3-méthyl-4-(*N*-(2-hydroxyphénylméthylène)amino)phényl)phényl imino) méthyl)phénol (10)

A partir de 2.1 mmol d'aldéhyde salicylique et 1 mmol de *o*-tolidine et selon le mode opératoire général, on obtient le 2-((2-méthyl-4-(3-méthyl-4-(*N*-(2-hydroxyphényl méthylène)amino) phényl)phénylimino)méthyl) phénol (10).

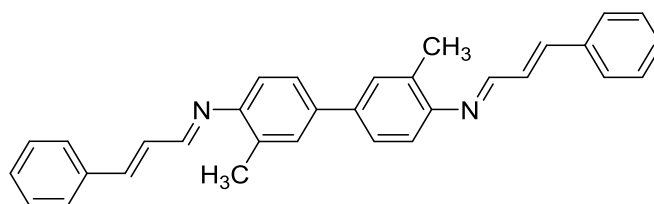


(10)

Aspect : Solide jaune; **R_f**(chloroforme)=0.87; **Rdt**=90%; **Tfus**=98°C; **IR (KBr, cm⁻¹)** : ν 2869, 2545, 2221, 1697, 1392, 1226, 1072; **UV-Vis (CHCl₃, λ (nm))**: 214, 278, 330, 501; **RMN¹H (250 MHz, CDCl₃)**: δ 13.65 (s, 2H, OH), 8.65 (s, 2H, N=CH), 7.56-7.38 (m, 8H, Ar-H), 7.24 (d, 2H, Ar-H, $J = 7.7$ Hz), 7.10 (m, 4H, Ar-H), 2.51 (s, 6H, CH₃).

2-méthyl-*N*-((*E*)-3-phénylallylidène)-4-(3-méthyl-4-amino((*E*)-3-phénylallylidène) phényl) benzène amine (11)

A partir de 2.1 mmol de cinammaldéhyde et 1 mmol de *o*-tolidine et selon le mode opératoire général, on obtient le 2-méthyl-*N*-((*E*)-3-phénylallylidène)-4-(3-méthyl-4-amino((*E*)-3-phénylallylidène) phényl)benzène-amine (11).



(11)

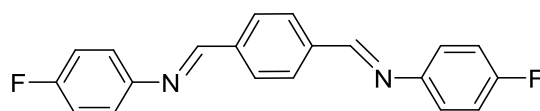
Aspect : Solide orange; **R_f** (chloroforme)=0.88; **Rdt**= 85% **Tfus**=113 °C; **IR (KBr, cm⁻¹)** : ν 3436, 2943, 2904, 2306, 1674, 1458, 1434, 1257, 1176, 1022, 837; **UV-Vis (chloroforme, λ (nm))**: 303, 366, 381. **RMN¹H (250 MHz, CDCl₃)**: δ 8.27-8.23 (m, 2H, N=CH), 7.62-7.58 (m, 4H, Ar-H), 7.50-7.36 (m, 10H, Ar-H,=CH), 7.21-7.17 (m, 4H, Ar-H), 7.00 (d, 2H, Ar-H, $J = 7.8$ Hz), 2.46 (s, 6H, CH₃); **RMN¹³C (62.9 MHz, CDCl₃)**: δ 161.3, 150.3, 143.8, 138.3, 135.7, 132.5, 129.6, 129.0, 128.9, 128.9, 127.6, 125.2, 118.2, 18.3.

II-3-Mode opératoire général pour l'obtention de la série 3 :

Dans un ballon de 50 ml, on introduit 1 équivalent de *p*-phthaldéhyde, 2 équivalents du fluoroaniline et un volume adéquat de méthanol. Le mélange est agité à la température ambiante jusqu'à la disparition du produit de départ (la réaction est suivie par CCM). Le mélange est abandonné au réfrigérateur jusqu'à précipitation satisfaisante du solide. Le solide formé est filtré, lavé si nécessaire avec du méthanol, puis séché à l'air libre. La pureté du composé obtenu est contrôlée par la CCM.

1,1'-(1,4-phénylene)bis(*N*-(4-fluorophényl)méthanimine) (12)

A partir de 1 mmol de *p*-phthaldéhyde et 2 mmol de 4-fluoroaniline et selon le mode opératoire général, on obtient le 1,1'-(1,4-phénylene)bis(*N*-(4-fluorophényl)méthanimine) (12)

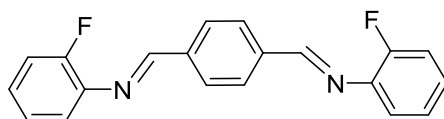


(12)

Aspect : Solide vert; **R_f** (chloroforme)=0.75; **Rdt**= 66% ; **Tfus**=98°C; **IR (KBr, cm⁻¹)** : ν 3468, 3416, 2874, 1622, 1498, 1244, 840; **UV-Vis (chloroforme, λ (nm))**: 242, 296, 346. **RMN¹H (250 MHz, CDCl₃)**: δ 8.54 (s, 2H, N=CH), 8.04 (s, 4H, Ar-H), 7.37-7.25 (m, 4H, Ar-H), 7.14 (t, 4H, Ar-H, $J=8.7$ Hz).

1,1'-(1,4-phénylene)bis(*N*(4-fluorophényl)méthanimine) (13)

A partir de 1mmol de *p*-phthaldéhyde et 2 mmol de 2-fluoroaniline et selon le mode opératoire général, on obtient le 1,1'-(1,4-phénylene)bis(*N*(4-fluorophényl)méthanimine) (13).



(13)

Aspect : solide vert; **R_f** (chloroforme)=0.71; **Rdt**=80%; **Tfus**=155°C; **IR (KBr, cm⁻¹)** : ν 3414, 3082, 1936, 1626, 1486, 1216, 1216, 834, 748; **UV-Vis (chloroforme, λ (nm))** : 303, 366, 381. **RMN¹H (250 MHz, CDCl₃)**: δ 8.64 (s, 2H, N=CH), 8.08 (s, 4H, Ar-H), 7.25-7.17 (m, 8H, Ar-H).

III-Etude cristallographique (E)-*N*-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine

Le mélange réactionnel **3** (voir le mode opératoire) est obtenu avec un rendement de 28%, à partir du 4- Nitrobenzaldehyde et Benzylamine.

Les monocristaux du composé **3** ont été obtenus par une recristallisation.

a- Etude préliminaire :

Un cristal adéquat pour la diffraction des rayons X mesurant approximativement $0.38 \times 0.29 \times 0.13 \text{ mm}^3$ a été choisi.

b- Enregistrement des données de diffraction des trois composés :

Les mesures des intensités diffractées sont réalisées sur un diffractomètre Nonius KappaCCD. La longueur d'onde utilisée est celle du molybdène $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

La structure a été résolue par les méthodes directes en utilisant SIR2004. L'affinement de l'ensemble des paramètres structuraux a été réalisé par SHELXL97.

Les résultats ont été obtenues par utilisation de : ORTEP3, et MERCURY (composé 1,2 et 3) et Diamond (composé 3).

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques ainsi que les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau **III.4**.

Tableau III. 4 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Paramètres structuraux	Conditions d'enregistrement	Condition d'affinement
$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ Monoclinique , P 21/c $a = 14.8986 (20) \text{ \AA}$ $b = 10.5675 (15) \text{ \AA}$ $c = 7.5772 (8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96.252 (44)^\circ$ $\gamma = 90$ $V = 1185.850 (420) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ Dimensions : $0.38 \times 0.29 \times 0.13 \text{ mm}^3$	Diffractomètre KappaCCD Radiation $K\alpha \text{ Mo}$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ 9080 réflexions mesurées. $T = 150 \text{ (K)}$	4559 paramètres $R = 4.9 \%$ $R_w = 16.8 \%$ $S = 1.02$ $\mu = 0.21 \text{ mm}^{-1}$ $\Delta/\rho_{\text{max}} = 0.38 \text{ e \AA}^{-3}$ $\Delta/\rho_{\text{min}} = -0.45 \text{ e \AA}^{-3}$ 12484 réflexions utilisées pour l'affinement

III-1- Description de la structure :

L'unité asymétrique de nouveau composé (E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine est constituée de deux molécules 4-Nitrobenzaldehyde et Benzylamine structurellement liées entre eux par une liaison imine (C=N) donnant naissance à ce nouveau composé.

Dans la structure de ce nouveau composé, il est clair que le cycle nitrobenzène adopte la configuration (E) par rapport à la liaison (C=N).

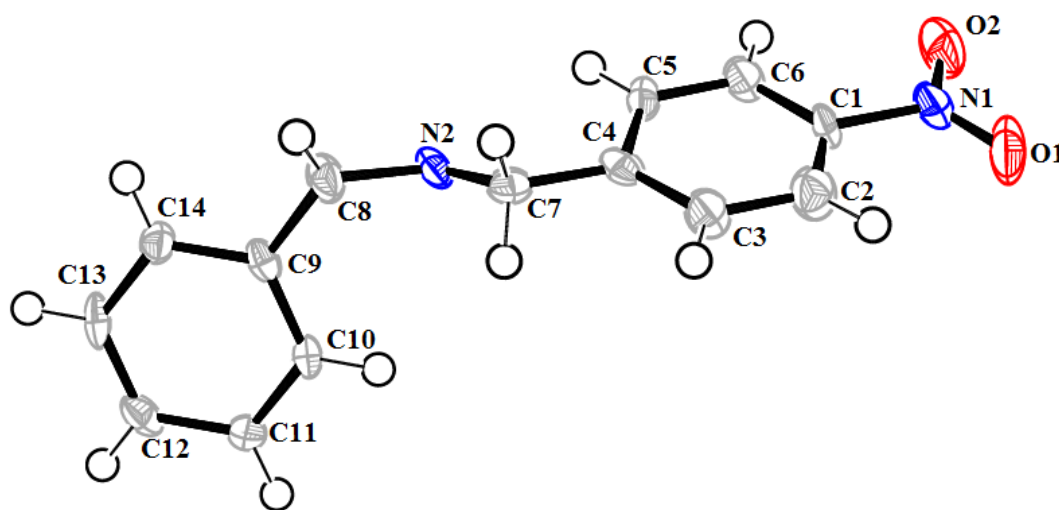


Figure III.1: L'unité asymétrique du composé (E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine

La structure de ce nouveau composé (E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine est caractérisée par une géométrie déformée, qui adopte une configuration (E) se qui explique la stabilité de ce composé; en plus sa stabilité est due aux différentes interactions atomiques entre les deux molécules 4-nitrobenzaldehyde, benzylamine et la fonction imine. Ces trois groupements sont courbés dans différents plans par rapport au plan moyen de la fonction imine de ce composé (E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine.

La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par des fortes interactions inter et intramoléculaires. La structure de composé (E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine] est asymétrique.

Dans le composé (E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine les deux cycles 4-nitrobenzaldehyde et benzylamine sont liés entre eux par la liaison imine (C=N)

pour former l'unité asymétrique du composé (E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine avec de différentes distances et angles de liaisons.

Les atomes des deux groupements 4-nitrobenzaldehyde et benzylamine présentent une hybridation sp^2 .

Le cycle benzénique de la molécule nitrobenzène et le groupe nitro NO_2 possèdent une bonne planéité par rapport au plan moyen de la molécule toluène.

La structure de nouveau composé (E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine est centrosymétrique.

L'empilement cristallin du nouveau composé (E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine se présente comme une succession de l'unité asymétrique du composé $[C_{14}H_{12}N_2O_2]$ en formant des couches parallèles selon l'axe b :

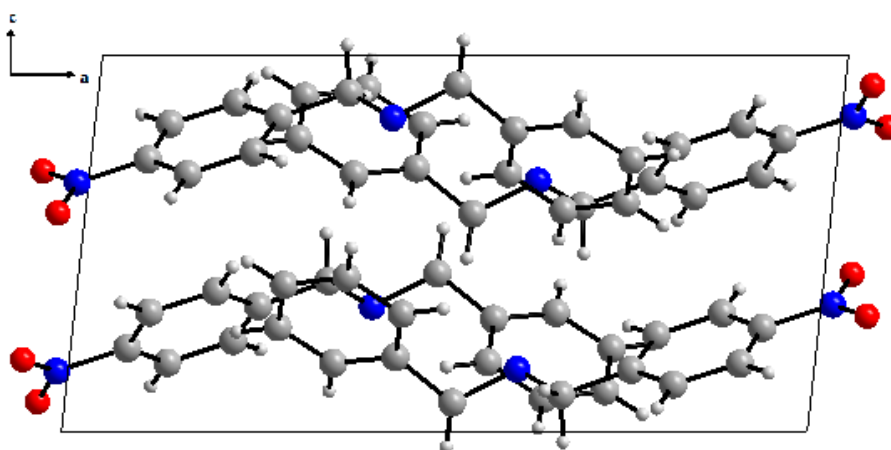


Figure III.2: L'empilement cristallin du composé $[C_{12}H_{12}NO_3]$

La structure de composé (E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine se trouve dans une conformation différente.

IV-Etude cristallographique du composé : (E)-N-(2-méthoxy-phényl)-1-(4-nitrophényl)méthanamine :

Le mélange réactionnel **8** (voir le mode opératoire) est obtenu avec un rendement de 65%, à partir du 4-nitrobenzaldehyde et O-anisidine.

Les monocristaux du composé **8** ont été obtenus par une recristallisation.

a- Etude préliminaire :

Un cristal adéquat pour la diffraction des rayons X mesurant approximativement $0.48 \times 0.40 \times 0.04 \text{ mm}^3$ a été choisi.

Les données cristallographiques ainsi que les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Paramètres structuraux	Conditions d'enregistrement	Condition d'affinement
$C_{12}H_{10}NO_3$ Monoclinique , P21/c $a = 7.1828 (9) \text{ \AA}$ $b = 7.2879 (7) \text{ \AA}$ $c = 23.7714 (28) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.4820 (4)^\circ$ $\gamma = 90$ $V = 1240.559(374) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ Dimensions $0.3 \times 0.05 \times 0.04 \text{ mm}^3$	Diffractomètre KappaCCD Radiation $K\alpha$ Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ 5224 réflexions mesurées. $T = 150 \text{ (K)}$	325 paramètres $R = 4.9 \%$ $R_w = 16.8 \%$ $S = 1.02$ $\mu = 0.21 \text{ mm}^{-1}$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.38 \text{ e \AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.45 \text{ e \AA}^{-3}$ 4083 réflexions utilisées pour l'affinement

IV-1-Description de la structure

L'unité asymétrique de ce nouveau composé (E)-N-(2-méthoxy-phényl)-1-(4-nitrophényl) méthanimine est constituée de deux molécules de 4-nitrobenzaldehyde et O-anisidine, structurellement liées entre eux par la liaison imine (C=N) qui forme ce nouveau composé. La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par un réseau d'interactions inter et intramoléculaires.

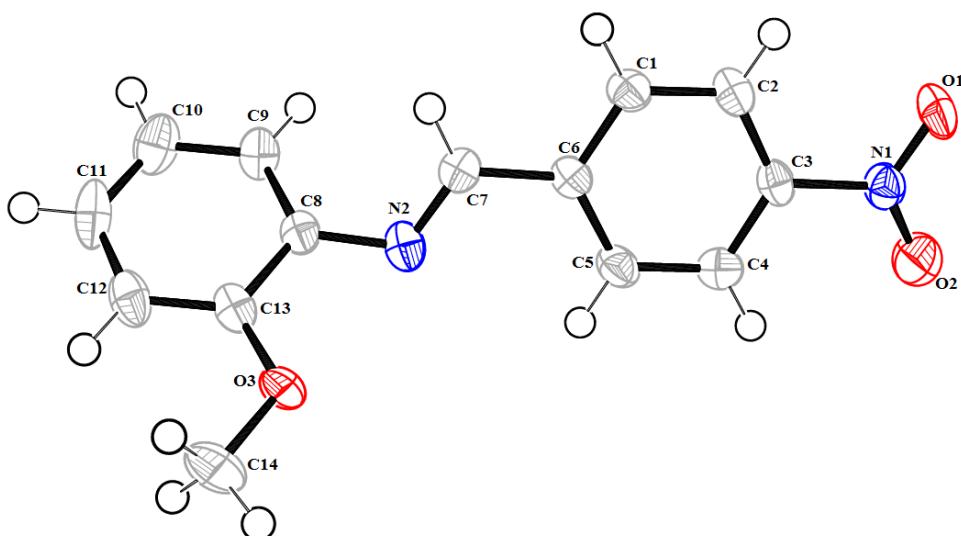


Figure III.3 : L'unité asymétrique du composé [(E)-N-(2-méthoxy-phényl)-1-(4-nitrophényl) méthanimine]

La structure moléculaire de ce nouveau base de schiff [(E)-N-(2-méthoxy-phényl)-1-(4-nitrophényl) méthanimine] est caractérisée par une géométrie plane déformée, formant une configuration (E) très claire par rapport à la liaison imine (C=N) due aux différentes interactions intermoléculaires qui impliquent les deux fragments 4-nitrobenzaldehyde et O-anisidine et qui constituent ce nouveau composé . Ces deux fragments sont légèrement courbés dans différents sens par rapport au plan moyen du cycle aromatique qui constitue la molécule de nitrobenzène.

Le groupe méthoxy est pratiquement co-planaires avec le cycle benzénique adjacent. Le nouveau composé [C₁₂H₁₀NO₃] impose une structure stable parce que cette dernière adopte une configuration (E).

L'empilement cristallin de la molécule se présente comme une succession de l'unité asymétrique du composé [C₁₂H₁₀NO₃] en formant des couches parallèles qui se développent sous forme zig-zag selon l'axe c :

L'empilement cristallin de la molécule [C₁₂H₁₀NO₃] forme des couches qui se développent sous formes des couches liés entre eux par différents type d'interaction.

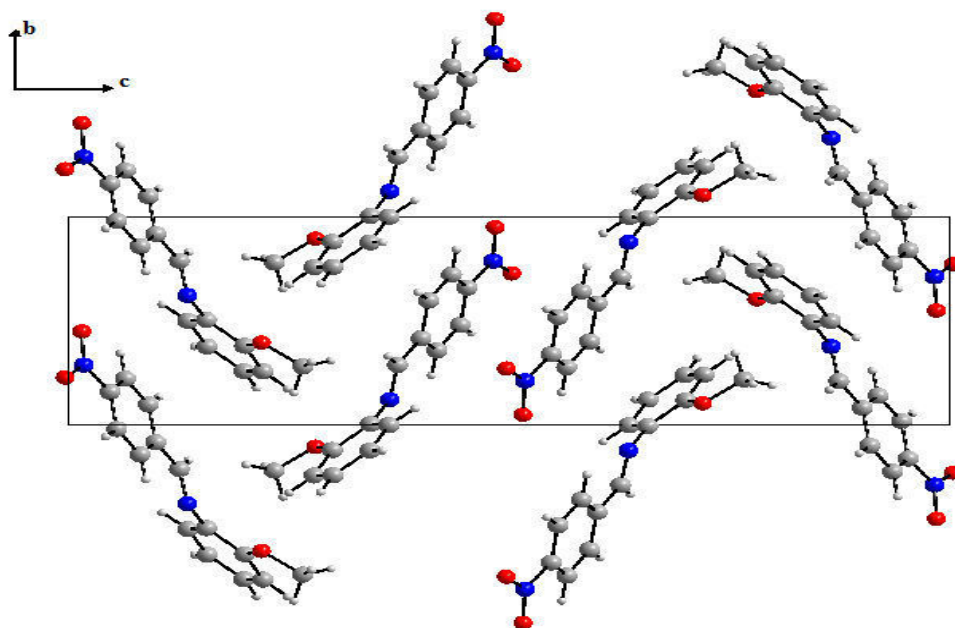


Figure III.4 : L'empilement cristallin du composé $[C_{12}H_{10}NO_3]$

En outre la structure de nouveau composé [(E)-N-(2-méthoxy-phényl)-1-(4-nitrophényl) méthanimine] se trouve dans différent plan parce que la structure est non centrosymétrique .

V-Etude structurale de composé : (1E,2E)-N-(2-fluorophényl)-3-phénylprop-2-en-1-imine

Le mélange réactionnel **9** (voir le mode opératoire) est obtenu avec un rendement de 21%, à partir du de 2-Fluoroaniline et cinamaldehyde.

Les monocristaux du composé **9** ont été obtenus par une recristallisation.

a- Etude préliminaire :

Un cristal adéquat pour la diffraction des rayons X mesurant approximativement 0.39×0.30×0.07 mm a été choisi.

Les données cristallographiques ainsi que les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Paramètres structuraux	Conditions d'enregistrement	Condition d'affinement
$C_{15}H_{10}FN$ Monoclinique ,P21/c $a = 12.9362(7) \text{ \AA}$ $b = 7.5968 (7) \text{ \AA}$ $c = 13.0073 (7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 112.6892 (20)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ $V = 1179.351 (159) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ Dimensions $0.39 \times 0.30 \times 0.07 \text{ mm}^3$	Diffractomètre Kappa CCD Radiation $K\alpha$ Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ 3680 réflexions mesurées. $T = 150 \text{ (K)}$	9427 parameters $R = 4.9 \%$ $R_w = 16.8 \%$ $S = 1.02$ $\mu = 0.21 \text{ mm}^{-1}$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.38 \text{ e \AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.45 \text{ e \AA}^{-3}$ 4083 réflexions utilisées pour l'affinement

II-3-1-Description de la structure :

L'unité asymétrique de ce nouveau imine [(1E,2 E)-N-(2-fluorophenyl -3-phenylprop -2-en-1-imine)] est constituée de deux molécules de cinamaldehyde et 2-fluoranylne structurellement liées entre eux par la liaison imine (C=N) se qui forme ce nouveau composé. La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

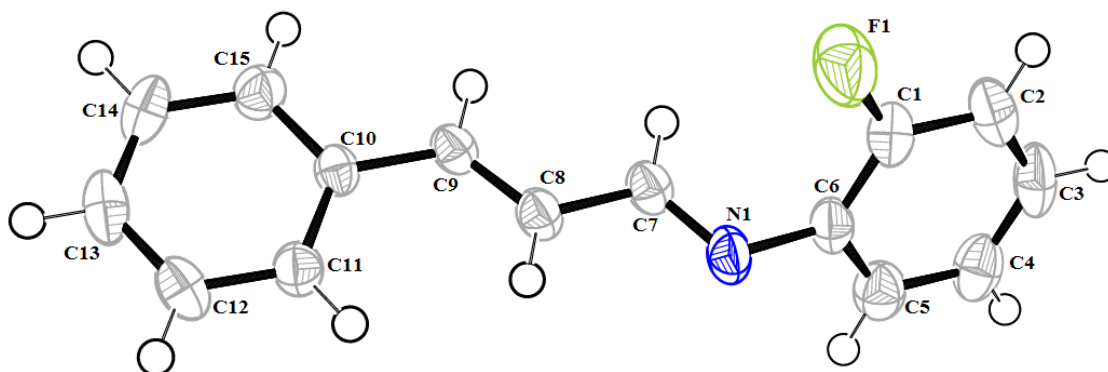


Figure III.5: Unité asymétrique du composé $[C_{15}H_{13}NF]$.

La structure moléculaire de nouveau composé [(1E,2 E)-N-(2-fluorophenyl -3-phenylprop -2-en-1-imine)] est caractérisée par une géométrie plane déformée , formant une configuration (E) par rapport à la liaison (C=N) due aux différentes interactions intermoléculaires qui impliquent les deux molécules cinamaldehyde et 2-fluoroaniline et qui forment ce nouveau imine [(1E,2 E)-N-(2-fluorophenyl -3-phenylprop -2-en-1-imine)].

Dans ce nouveau composé [C₁₅H₁₃NF] les deux groupements; le cinamaldehyde et le 2-fluoroaniline sont liés entre eux par une liaison imine (C=N) et qui font union pour former l'unité asymétrique du composé [(1E,2 E)-N-(2-fluorophenyl -3-phenylprop -2-en-1-imine)] avec des différentes distances et angles de liaison.

En plus dans la structure du composé [C₁₅H₁₃NF] les deux cycles aromatiques possèdent une géométrie plane. La structure moléculaire de composé [(1E,2 E)-N-(2-fluorophenyl-3-phenylprop-2-en-1-imine)] est caractérisée par une géométrie déformée, formant une configuration (E).

La structure de composé [(1E,2E)-N-(2-fluorophenyl -3-phenylprop -2-en-1-imine)] est non centrosymétrique.

L'empilement cristallin est constitué d'entités de nouveau composé [(1E,2 E)-N-(2-fluorophenyl -3-phenylprop -2-en-1-imine)] formée par les interactions entre les deux molécules de cinamaldehyde et 2-fluoroaniline qui se développent dans les trois directions de l'espace.

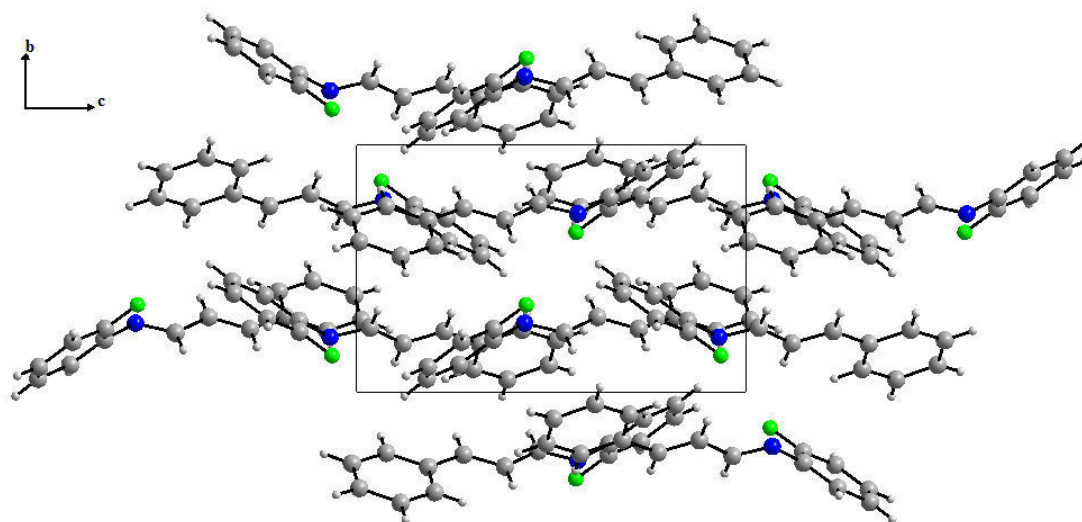


Figure III.6 : L'empilement cristallin du composé [C₁₅H₁₃NF].

La structure de nouveau composé [(E)-N-(2-méthoxy-phényl)-1- (4-nitrophényl) méthanimine] est non centrosymmetrique.

Chapitre IV:
Généralité sur les
propriétés ONL

I-Introduction :

Les matériaux organiques pour l'optique non linéaire (ONL) varient des matériaux à cristaux moléculaires, cristaux liquides, composés organométalliques et de bases de Schiff. L'intérêt récent de ces matériaux pour des applications dans le domaine de l'optique, vient en premier lieu du fait que, par ingénierie moléculaire, il est aujourd'hui possible de conférer à un matériau des propriétés appropriées. Les matériaux massifs ou des structures en couches minces avec une non-linéarité élevée peuvent être facilement utilisées pour les dispositifs ONL et des applications comme les commutateurs optiques, modulateurs, dispositifs pour les processus de mélanges de fréquences, des capteurs optiques, des circuits intégrés optiques pour les télécommunications et l'informatique optique [65]. Récemment, beaucoup d'efforts ont été consacrés pour comprendre l'origine de la non-linéarité dans les systèmes et de relier les réponses non-linéaires optiques à la structure électronique et la géométrie moléculaire pour la conception et la fabrication des matériaux ONL d'hyperpolarisabilité moléculaire importante [66- 67].

Ainsi, la longueur des systèmes conjugués comprenant des groupements tels que le benzène, l'azobenzène, les hétérocycles est un facteur essentiel contribuant à l'amélioration des effets non linéaires. Les propriétés physiques particulières de ces systèmes NLO sont régies par le degré élevé de délocalisation électronique le long de l'axe de transfert de charge. En raison de leurs applications potentielles, dans les dispositifs photoniques, les propriétés optiques non linéaires des matériaux ont généré beaucoup d'efforts expérimentaux [68-69] ainsi que des recherches théoriques [70].

II-Utilisations et applications de quelques matériaux dans ONL :

Récemment, les activités de recherche ont été orientées vers le développement de nouveaux systèmes NLO moléculaires organiques et polymères. La supériorité des matériaux NLO organiques a été évaluée en raison de leur polyvalence et de la possibilité d'une fabrication sur mesure, pour des utilisations finales particulières. Les matériaux NLO organiques offrent plusieurs avantages par rapport aux matériaux NLO inorganiques:

- Ils présentent de grandes figures non-linéaires de mérite.
- Ils supportent des seuils de dommages optiques élevés (GW cm^{-1}).
- Ils montrent des temps de réponse rapides (sous-picosecondes).
- Ils peuvent être facilement obtenus sous la forme de films ultra-minces, de fibres et même de cristaux liquides.

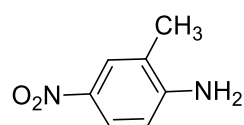
- Leur flexibilité architecturale facilite le contrôle des propriétés physiques sur une gamme très large.

Comme il existe un grand nombre de processus NLO, l'exigence d'un matériau NLO individuel est limitée à une application particulière. Par exemple, les monocristaux sont prometteurs pour la conversion de fréquence, tandis que les polymères greffés par colorant NLO semblent convenir aux guides d'onde, ...etc.

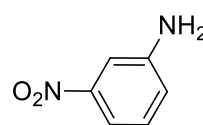
Cependant, les matériaux nécessaires à la conception des dispositifs NLO doivent remplir certaines conditions de base:

- De grandes valeurs non linéaires de mérite.
- Gamme de transparence appropriée.
- Haute résistance aux dommages optiques.
- Une biréfringence adéquate pour la bonne stabilité environnementale etc.

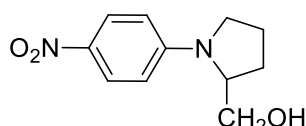
Les molécules suivantes sont parmi quelques exemples étudiés pour l'ONL



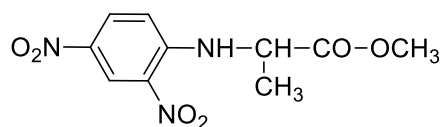
2-methyl-4-nitroaniline [71-72]



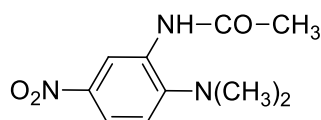
3-nitroaniline [73]



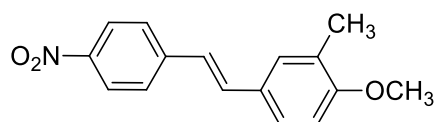
(1-(4-nitrophenyl)pyrrolidin-2-yl)methanol [74-75]



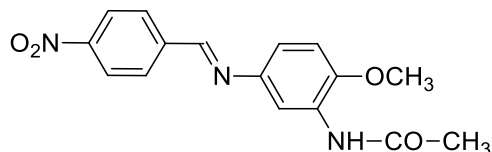
methyl 2-((2,4-dinitrophenyl)amino)propanoate [76]



N-(2-(dimethylamino)-5-nitrophenyl)acetamide [77]



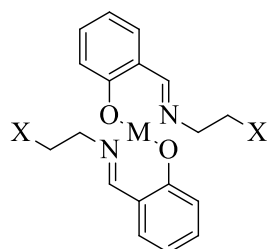
(E)-1-methoxy-2-methyl-4-(4-nitrostyryl)benzene [78]



(E)-N-(2-methoxy-5-((4-nitrobenzylidene)amino)phenyl)acetamide [79]

J. Melissa Floyd, et Coll [80] ont rapporté que les spectres d'absorption linéaires des complexes de cuivre Cu(II) et de nickel Ni (II) dépendent de la géométrie du métal, l'environnement octaédrique dans le complexe de Ni (II) étant le plus faiblement absorbant à 532 nm et dans le plan carré du complexe de Cu (II) étant le plus fortement absorbant à 532 nm.

La dépendance des propriétés optiques non linéaires du troisième ordre THG sur l'absorption linéaire signifie que les propriétés optiques non linéaires varient sensiblement entre les complexes, même si elles contiennent toutes le même chromophore.



M= Ni(II), Cu(II)
X=OH; CH₂Cl₂

Figure IV.1: la structure du complexe à base du cuivre et nickel

M	X	Hyperpolarizabilité, (γ) (10^{-31} esu)
Ni	OH	6,6
Cu	OH	13.5
Ni	CH Cl ₂	0.14
Cu	CH Cl ₂	0.83

Les propriétés optiques non linéaires (ONL), des complexes à base azo-iminopyridine conjugué avec les cations métalliques tel que le zinc et d'argent étudié par **B. Kulyk, et Coll [81]** ont révélé que les processus de la deuxième et la troisième générations d'harmoniques (GSH,GTH) résultent d'une susceptibilité non linéaire du deuxième et troisième ordre de complexe du zinc dépasse celui-ci le complexe d'argent.

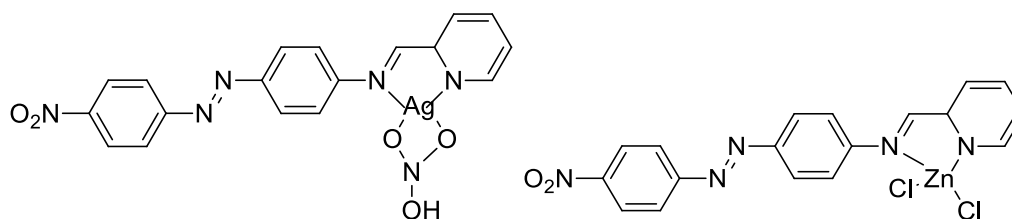


Figure IV.2 : la structure des complexes à base azo-iminopyridine.

Par la technique Z-Scan l'indice de réfraction d'optique non linéaire et le coefficient d'absorption optique non linéaire de la deuxième hyperpolarisabilité NL transverse l'absorption pour le zinc(II) par rapport à l'azo-iminopyridine et l'argent (I), une estimation non-linéarité de ces complexes mérite comme des prometteurs pour des applications de dispositifs optiques.

Nallamuthu Ananthi, et Coll [82] Ont rapporté les mesures de la deuxième hyperpolarisabilités par la technique du Z-scan avec un faisceau de 8 ns d'impulsions laser. Présente une longueur de délocalisation d'électrons est la même pour tous les complexes métalliques étudiés, les complexes se distinguent par le transfert électronique qui a eu lieu entre le métal et le ligand.

Par conséquent, ils montrent de différentes réponses non linéaires. De même, la dimension et la conformation des complexes métalliques sont également responsables de la différence des propriétés optiques non linéaires.

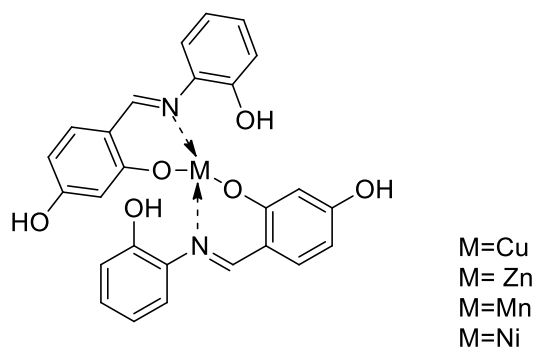


Figure IV.3 : Le Bis (5-hydroxy-2-((E)-((2-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenoxy).

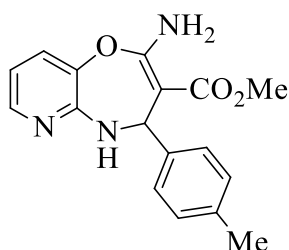
Les études de la non-linéarité des complexes cuivre, zinc et nickel présentent une bonne réponse non linéaire de troisième ordre alors le complexe de manganèse n'a pas montré d'activité ONL.

Une nouvelle série de (E) -1- (4-substitué) -3- (4-hydroxy-3-nitrophényl) prop-2-èn-1-one à été synthétisée par réaction de condensation Claisen-Schmidt qui à été étudié par *Amrita Saha et Coll. [83]*. Ils ont rapporté la caractérisation optique non linéaire par la technique

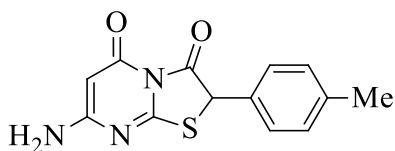
de z-scan avec des impulsions de nanosecondes. Ces échantillons ont avéré une absorption non linéaire forte à 532 nm et le coefficient d'absorption non linéaire de ces échantillons augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de l'énergie caractéristique phonon. Cette relation exprime le rôle de phonons dans l'origine de l'absorption non linéaire dans ces composés. La dépendance déclarée de non-linéarité optique des dérivés de chalcone sur l'énergie caractéristique de phonon vous aidera dans la conception de classe similaire de nouvelles molécules avec des coefficients non linéaires élevés.

Sofiani et coll [84], ont rapporté de nouvelles molécules organiques conjuguées (1) et (2) à base de pyrimidine, qui ont été synthétisé et qui présentent une susceptibilité non linéaire du troisième ordre élevée selon la structure cristalline, et qui présentent une grande corrélation avec les valeurs de l'écart de la bande d'absorption UV-Vis. Le résultat montre une augmentation des valeurs de l'hyperpolarisabilité avec l'augmentation de la délocalisation des électrons π , Ce qui affecte la sensibilité et hyperpolarisabilité.

On peut conclure pour la molécule S2 que leurs vibrations et leurs contributions inter-moléculaires peuvent être très importantes. Comme dernière remarque la susceptibilité d'optique non linéaire élevée de deux molécules organiques synthétisées, en conjonction avec sa bonne transparence à la longueur d'onde infrarouge, ces matériaux sont pointés comme un moyen prometteur pour les applications photoniques et système de limitation optique.



methyl 2-amino-4-(*p*-tolyl)-4,5-dihydropyrido[3,2-*b*][1,4]oxazepine-3-carboxylate (1)



7-amino-2-(*p*-tolyl)-2*H*-thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-3,5-dione (2)

Figure IV.4: Les complexes étudiés à base de pyrimidine.

III-Généralités sur l'optique non-linéaire :

III-1-Introduction :

Lorsqu'un matériau est soumis à l'action d'une onde électromagnétique, il est le siège d'une polarisation induite qui détermine entièrement la réponse à l'excitation du rayonnement. Pour de faibles intensités, la polarisation induite est directement proportionnelle à l'amplitude du champ électrique extérieur. La réponse optique du matériau est considérée comme linéaire.

L'ensemble de ces phénomènes résultant d'une interaction rayonnement – matière ayant une réponse diélectrique non linéaire en fonction de l'excitation est regroupé sous l'appellation : Optique Non Linéaire.

Le domaine d'optique non linéaire (ONL) est trop vaste il apparait et explique l'étude des phénomènes qui se produisent comme une conséquence de la modification des propriétés optiques d'un système matériel sous l'action d'un champ électromagnétique. En fait, le domaine d'optique non linéaire est découvert par Franken et ses collaborateurs en 1961 de la génération de second harmonique. Le groupe (Franken et al.), a mis en évidence ce phénomène en générant à travers un cristal de quartz la seconde harmonique à environ 347,2 nm d'un laser à rubis pulsé d'une longueur d'onde de 694,3 nm. C'est la génération de second harmonique (GSH) [85].

Dans cette partie on rappelle les principes de base et le formalisme de l'optique non linéaire. Nous nous intéresserons ensuite plus particulièrement aux processus non linéaires du troisième ordre et aux particularités de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois.

III-2-La polarisation de la matière :

Lorsque on soumise la matière à un champ électrique oscillant E , les charges positives sont entraîné dans le sens du champ alors que les charges négatives sont entraînées dans les sens inverse du champ induisant un dipôle oscillant. Sous l'action d'un champ électromagnétique, le dipôle induit par la de la déformation du nuage électrique oscille autour de sa position d'équilibre à la fréquence du champ. On parle alors de la polarisation.

III-2-1-Polarisation macroscopique :

Lorsqu'un faisceau lumineux se propage dans un milieu, il faut prendre en compte deux aspects couplés. D'une part, il faut considérer la réponse du milieu suite à l'excitation de l'onde. Dans le cas d'un matériau diélectrique, les charges libres du

milieu se mettent en mouvement sous l'action du champ électromagnétique oscillant associé au faisceau lumineux. D'autre part, l'oscillation de ces charges rayonne un champ électromagnétique qui vient s'ajouter à l'onde incidente. Il faut considérer les deux aspects simultanément étant donné que le champ rayonné induit lui-même une polarisation du milieu diélectrique, qui rayonne un nouveau champ et ainsi de suite. Pour traiter ce problème, nous nous placerons dans un modèle semi-classique. nous considérerons que la réponse du milieu au champ incident se fait sous forme d'une polarisation non-linéaire, pour rendre compte des effets observés. Lorsqu'une onde électromagnétique E se propage dans un milieu, celui-ci répond en se polarisant avec une polarisation P , qui joue elle-même le rôle d'une source.

La propagation de la lumière dans un milieu transparent est gouvernée par ses propriétés diélectriques et la réponse au champ électromagnétique, au niveau microscopique, est exprimée par la polarisation:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \dots (1)$$

Avec α est la polarisabilité linéaire.

L'expression la plus utilisée afin d'exprimer la polarisation macroscopique est alors :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \dots (2)$$

Le terme $\chi^{(1)}$ représente la susceptibilité linéaire, une quantité tenseur de rang deux. Il est directement relié à l'indice de réfraction linéaire du milieu également responsable de l'absorption linéaire et est le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est faible.

En raison des lasers et les champs élevés qu'ils produisent, la réponse du milieu à une telle excitation n'a plus la forme linéaire, donc il est maintenant nécessaire de tenir compte d'autres termes dits non linéaires qui apparaissent dans l'équation précédente (équation 2).

Ceci est accompli par l'écriture de la nouvelle expression de la polarisation qui dépend du champ électrique comme une expansion en série de Taylor en fonction des pouvoirs carrés, cubes ou plus, de l'intensité de l'onde incidente.

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots) \dots (3)$$

Les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les susceptibilités non linéaires respectivement d'ordre deux et trois. Le deuxième terme correspond à l'optique non linéaire

produisant des effets du second ordre comme par exemple la génération de la seconde harmonique. Il dépend fortement de la symétrie du milieu.

Le troisième terme correspond à l'optique non linéaire produisant des effets du troisième ordre. Ces effets ne dépendent pas de la symétrie du milieu car ils peuvent intervenir même dans les milieux possédant un centre d'inversion. On peut citer comme exemples, la génération de la troisième harmonique, diffusion Raman... etc.

Finalement, la polarisation peut s'écrire comme la somme d'une polarisation linéaire d'une polarisation non linéaire P.

Cette dernière fait intervenir les susceptibilités non linéaires optiques χ d'ordre (n) et qui sont en réalité des tenseurs de rang (n+1).

$$\vec{P} = P^{(N)} + P^{(NL)}$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots) \dots(4)$$

L'unité et l'ordre de grandeur des susceptibilités sont utiles à préciser : $\chi^{(1)}$ est une grandeur sans dimension qui est de l'ordre de l'unité, $\chi^{(2)}$ la dimension de l'inverse d'un champ électrique (unité m/V). $\chi^{(3)}$ la dimension de l'inverse du carré du champ, dont l'ordre de grandeur est (m²/V²).

III-2-2- Polarisation microscopique :

Au niveau microscopique, le nuage électronique de chaque atome ou entité moléculaire peut se déformer sous l'effet du champ électrique extérieur créant ainsi un moment dipolaire induit. En raison de la polarisation du milieu, le moment dipolaire de l'entité polarisable dépend alors d'un champ électrique local E_{loc}^{\rightarrow} plutôt que du champ électrique associé à l'onde électromagnétique.

On peut donc relier l'amplitude de l'onde au dipôle créé via la notion de polarisabilité, qui est une caractéristique propre à chaque atome.

La polarisation microscopique peut s'écrire en fonction du champ électrique local suivant la relation ci-dessous:

$$P^{\rightarrow} = N(\alpha E_{loc}^{\rightarrow} + \beta E_{loc}^{\rightarrow 2} + \gamma E_{loc}^{\rightarrow 3} + \dots) \dots(5)$$

Le terme N désigne la densité volumique des particules (nombre de particules par unité de volume), et α représente le tenseur de polarisabilité linéaire. Les termes β et γ sont les tenseurs de polarisabilité non linéaires respectivement d'ordre deux et trois, également appelés tenseurs d'hyperpolarisabilité non linéaire.

L'hyperpolarisabilité du premier ordre β , caractérise la réponse non linéaire d'une unité élémentaire (liaison chimique, molécule) du matériau.

IV-Technique de la génération d'harmoniques :

IV-1-Génération du Troisième Harmonique (GTH) :

L'expression "troisième harmonique" vient du fait que pour une longueur d'onde initiale (fondamentale), on génère la longueur d'onde trois fois plus petite. On obtient donc une fréquence trois fois plus importante. Ce processus ne requière pas de conditions de symétrie et est susceptible de se produire dans tous les matériaux.

Cette technique nous permet d'obtenir des informations sur la susceptibilité non linéaire du troisième ordre en utilisant le même montage expérimental.

La génération du troisième harmonique ou THG (Third Harmonic Generation) est une mesure directe qui nous permettant mesurer de la contribution électronique de la partie réelle de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$: [86-87].

Soit :

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \dots \dots \dots (6)$$

$\vec{E}(t)$: Champ électrique monochromatique incident sur un milieu non linéaire.

La polarisation non linéaire qui apparaît dans le milieu peut se mettre sous la forme 7)

$$\vec{p}^{<3>}(t) = \chi^{<3>} \cdot \vec{E}^3(t) = \chi^{<3>} \cdot \vec{E}_0 \cos^3(\omega \cdot t) \dots \dots (7)$$

La linéarisation de la fonction cosinus laisse apparaître une composante à 3ω dans l'expression de la polarisation comme le montre la relation (8)

$$\vec{P}^{<3>}(t) = \frac{1}{4} \chi^{<3>} \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(3 \cdot \omega \cdot t) + \frac{3}{4} \chi^{<3>} \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \dots \dots (8)$$

Le premier terme décrit une réponse à la pulsation ω_3 causée par le champ incident appliqué à la pulsation ω . Ce terme conduit à la génération du troisième harmonique. Le second terme décrit une contribution non linéaire de la polarisation à la fréquence du champ incident qui correspond à une dépendance avec l'indice de réfraction du milieu.

Dans cette expérience, la silice (SiO_2) est utilisée comme matériau de référence. La génération du troisième harmonique est une interaction optique au cours de laquelle trois photons d'énergie ωh interagissent avec un photon d'énergie $3\omega h$.

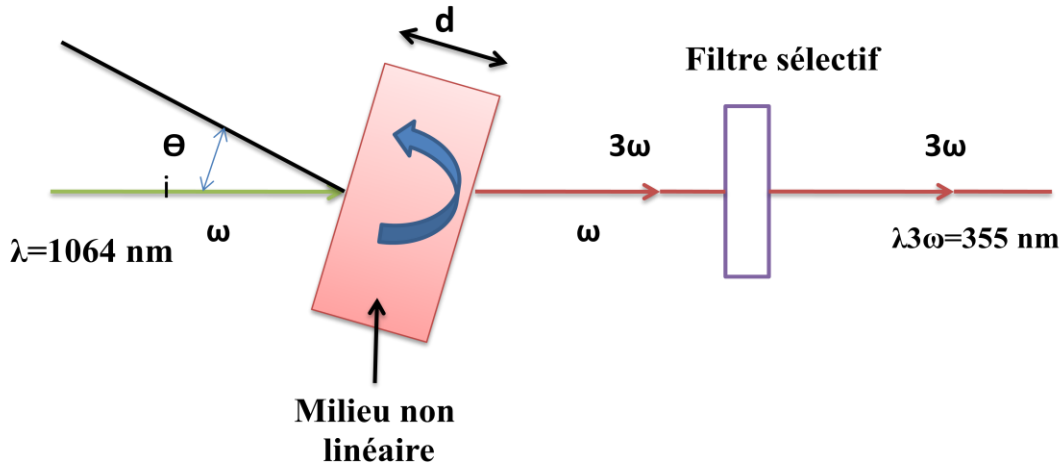


Figure IV.5 Principe de la technique de la THG.

Dans la technique de THG illustrée par la figure IV.5, on utilise les franges de Maker qui caractérise une variation de la longueur du chemin optique dans l'échantillon lorsqu'il subit un mouvement rotationnel. On peut alors observer le signal de l'intensité du troisième harmonique en fonction de l'angle d'incidence θ_i . La longueur du chemin optique L dans l'échantillon est donnée par la relation (9).

$$L = \frac{d}{\cos \theta_t} \dots\dots(9) \quad \text{Avec} \quad \theta_t = \arcsin \frac{\sin \theta_i}{n_0} \dots\dots (9)$$

où d désigne l'épaisseur de l'échantillon et n_0 l'indice de réfraction linéaire de ce dernier.

En l'absence d'absorption et de diffusion, l'intensité du troisième harmonique obtenue pour un échantillon dépend du déphasage $\Delta\Psi$ entre les deux ondes :

$$\Delta\psi = \Delta K \cdot L = \frac{6\pi\Delta n}{\lambda\omega} \cdot L = \left(\frac{\pi}{Lc}\right) \cdot L \dots\dots\dots(10)$$

Avec : $\Delta n = |n_{3\omega} - n_\omega| \dots\dots\dots (11)$

Où λ_ω désigne la longueur d'onde fondamentale et L_c la longueur de cohérence égale à la distance selon laquelle l'onde limite et l'onde libre du troisième harmonique accumulent un déphasage égal à π .

La longueur de cohérence est égale à la différence entre deux chemins optiques correspondant à un maximum et un minimum consécutifs de l'intensité du troisième harmonique.

L'intensité du troisième harmonique obtenue pour un échantillon transparent (tel qu'un échantillon de silice SiO₂ : matériau de référence) est donnée par la relation.

$$I_{3\omega} = \frac{576.\pi^6}{n_{3\omega}.n_{\omega}^3.\lambda_{\omega}^2.c^2} \cdot (\chi^{<3>})^2 \cdot I_{\omega}^3 \cdot L^2 \cdot \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi.L}{2.Lc}\right)}{\frac{\pi.L}{2.Lc}} \right)^2 \dots(12)$$

Les résultats expérimentaux obtenus se présentent sous forme de franges de Maker.

IV-3-Montages expérimentaux pour la GTH.

Dans ce travail, la source utilisée pour étudier les propriétés de la génération du troisième harmonique (GTH) est un laser Nd:YAG modèle : Continuum, Il délivre des impulsions d'une durée de 15 ps et à une longueur d'onde de 1064 nm avec une fréquence de répétition des impulsions de 10 Hz. La polarisation naturelle de laser est verticale dans le plan d'incidence de l'échantillon (Polarisation P).cette direction faite une influence sur les propriétés non linéaires c -à-d ; il est obligatoire d'ajuster la polarisation incidente vers l'échantillon. Nous avons donc placé, avant l'échantillon, une lame demi-onde en quartz à haute résistance au flux. La polarisation après l'échantillon est sélectionnée par un polariseur conventionnel. Le rapport entre le signal de troisième harmonique généré par notre échantillon et l'intensité du fondamental nous impose une grande dynamique dans le filtrage.

L'ensemble filtrant permettant de couper l'IR et de sélectionner le signal harmonique est constitué d'un filtre interférentiel, et de filtres de densité et d'un filtre KG3 ce qui permet d'obtenir une grande dynamique d'atténuation avec un rapport de 10-9 entre la transmission de l'onde fondamentale et celle du signal du troisième harmonique. La détection est assurée par un photomultiplicateur à tube (**Model: Hamamatsu**) connecté à un oscilloscope numérique synchronisé avec le laser.

L'oscilloscope réalise une mesure crête à crête de la tension de pulses de GTH est mesure une valeur moyenne sur un nombre prédéfini de pulses. Le montage utilisé pour les expériences de franges de Maker est schématisé sur la figure **IV.6**.

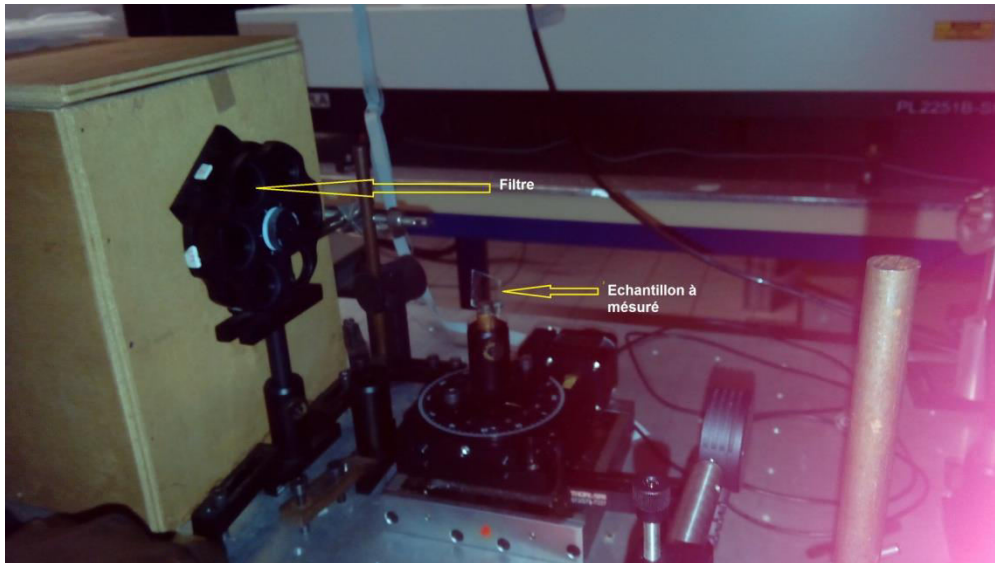


Figure IV.6: Montage expérimental de la génération du troisième harmonique.

La mesure de franges de Maker nécessite la mesure de l'intensité de la THG en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental. La figure IV.7 donne un aperçu des franges de Maker de la GTH générée par une lame de silice de 1 mm d'épaisseur utilisée comme référence.

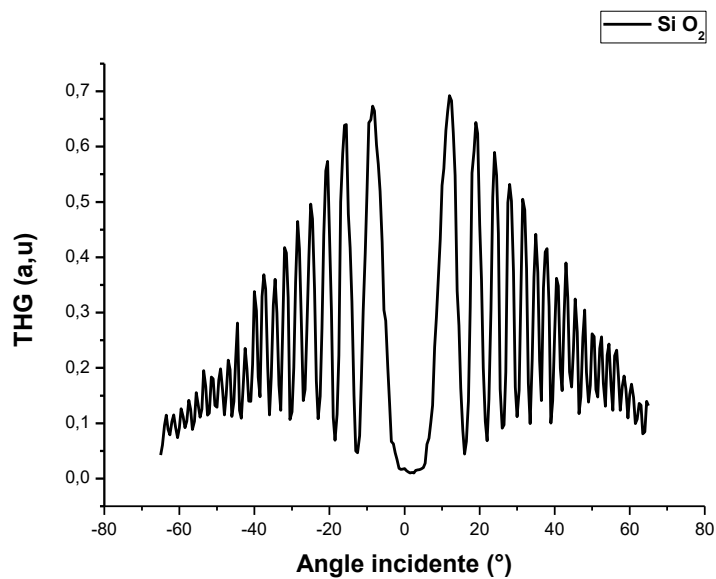


Figure IV.7 : Frange de Maker obtenu pour le matériau de référence : Silice (SiO_2).

Nous avons adapté un moteur électrique à courant continu, muni d'un réducteur, à une platine de rotation. L'alimentation du moteur par une faible tension, permet une rotation lente de l'échantillon. La mesure se fait en lançant l'acquisition des données

et la rotation de l'échantillon initialement en incidence normale. Nous arrêtons l'acquisition lorsque l'échantillon a tourné de 90°.

Il nous est ensuite possible de tracer le signal de GTH en fonction de l'angle. La précision angulaire dépend du temps entre deux mesures (la vitesse de rotation étant constante) et donc du nombre de pulses choisi pour le moyennage. Ce montage à première vue très simple, s'est avéré précis et efficace.

IV-3-a-Modèle de calcul de χ^3 (Kubodera et Kobayashi) :

Ce modèle propose deux approches suivant que l'absorption du matériau est négligeable ou non [88-89]. Ce modèle compare directement les amplitudes maximales des intensités lumineuses du troisième harmonique du milieu à étudier avec celles d'une lame de silice fondue SiO₂ de 1 mm d'épaisseur utilisée comme référence. La silice, dont la formule chimique est SiO₂, est également utilisée comme matériau de référence pour le calibrage du montage expérimental de cette technique (GTH).

C'est un matériau largement utilisé dans les applications optiques et constitue, dans la majeure partie des cas, le matériau de base entrant dans la fabrication de systèmes optiques. La figure IV.7 donne un aperçu des franges de Maker de la GTH générée par une lame de silice de 1 mm d'épaisseur utilisée comme référence.

Pour une absorption faible, la relation utilisée pour déterminer l'ordre de grandeur de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre est donnée par la formule :

$$\frac{\chi^{<3>}}{\chi_s^{<3>}} = \frac{2 l_{c.s}}{\pi l} \cdot \sqrt{\frac{I^{3w}}{I_s^{3w}}} \dots\dots\dots (1)$$

Avec $\chi_{silice}^{<3>} = 2.0 \times 10^{-22} m^2/V^2$ [90-91].

Dans le cas où l'absorption est significative ($T < 0,9$), la relation devient :

$$\frac{\chi^{<3>}}{\chi_s^{<3>}} = \frac{2}{\pi} L_s \frac{\alpha/2}{1 - e^{-(\alpha d/2)}} \cdot \sqrt{\frac{I^{3w}}{I_s^{3w}}} \dots\dots\dots (2)$$

Où :

α : désigne le coefficient d'absorption linéaire du matériau à la longueur d'onde fondamentale.

Chapitre V :
Résultats des propriétés
ONL
Génération de la
troisième harmonique
(GTH)

I- Introduction :

Les matériaux organiques conjugués ont fait l'objet de nombreux efforts de recherche tant du point de vue synthèse que propriétés. Ces dernières années, la chimie des matériaux organiques conjugués s'est illustrée dans différents domaines touchant aux matériaux à propriétés spécifiques telles que les propriétés optiques, électriques et magnétiques. Nous pouvons citer par exemple la réalisation de matériaux pour l'étude de l'organisation supramoléculaire, la réalisation de matériaux ONL ou électroluminescents. Depuis l'avènement des lasers, les phénomènes ONL de nombreux matériaux organiques ou inorganiques ont pu être mis en évidence. L'optique non linéaire (ONL) a connu de grande avancée au cours de ces dernières années. Les effets non linéaires en optique sont à la base d'un grand nombre d'applications : spectroscopie [89-90], métrologie [91], traitement d'images [92-93].

Les processus optiques non linéaires sont des manifestations spécifiques à certains matériaux capables d'acquies sous l'effet d'un champ lumineux, une polarisation dépendant de façon non-linéaire de l'amplitude du champ électrique. Dans la plupart des cas, l'origine physique de cette propriété se situe au niveau microscopique du matériau (nature des atomes ou des molécules constituant le matériau, ainsi que sa structure cristalline). C'est selon ses différents paramètres que le milieu peut donner lieu à certains nombres d'effets non linéaires. Ainsi les interactions avec une excitation lumineuse, dans les matériaux non centrosymétriques, par l'intermédiaire de la polarisation induite peuvent engendrer divers processus du second ordre.

Ce chapitre est consacré à la caractérisation optique non linéaire de deux familles des composés : les complexes de coordination et les Bases de schiff. Nous allons étudier en particulier les propriétés optiques non linéaires du troisième harmonique (THG), nous avons utilisé pour cet effet des mesures d'absorption optique réalisées dans le domaine de l'UV-Visible.

II- Caractérisations spectroscopiques UV-Visible :

Dans cette partie de caractérisation, nous avons fait une étude spectrale UV-visible comparative des deux familles des composés synthétisés complexe de coordination et base de schiff. Cette étude spectrale est obligatoire avant d'effectuer les mesures optiques non-linéaires de nos composés, et cela pour connaître leur domaine d'absorption.

III- Mesure optique non linéaire (ONL) :

L'étude de nos composés les complexe de coordination et les base de Schiff connaît un intérêt grandissant depuis quelques années. En outre leurs intérêt fondamental pour la nature des liaisons intervenant entre eux, ces composés présentent également des propriétés physico-chimiques et optiques remarquables. Ces matériaux jouent un rôle important dans les dispositifs électroniques ; ils interviennent dans le transfert d'énergie du fait de leur richesse en liaisons hydrogènes.

III-1- Résultat expérimentaux de la GTH:

Récemment, les activités de recherche ont été orientées vers le développement de nouveaux systèmes NLO moléculaires organiques et polymères. La supériorité des matériaux NLO organiques a été évaluée en raison de leur polyvalence et de la possibilité d'une fabrication sur mesure, pour des utilisations finales particulières [85]. Cependant, les matériaux nécessaires à la conception des dispositifs NLO doivent remplir certaines conditions de base:

- De grandes valeurs non linéaires de mérite.
- Gamme de transparence appropriée.
- Haute résistance aux dommages optiques.
- Une biréfringence adéquate pour la bonne stabilité environnementale etc.

III- 2- Molécules à caractère dipolaire :

Les molécules dipolaires « push-pull » représentent la première famille de molécules qui présentent de fortes propriétés ONL quadratiques [96-97]. Ce sont en fait des molécules constituées d'un groupe électro-accepteur (A) et d'un groupe électro-donneur (D) reliés par un pont π -conjugué polarisable. Les propriétés ONL de ce type de molécule sont caractérisées par un fort transfert de charge intramoléculaire (TCI) de faible énergie. Ces molécules sont également appelées molécules en forme de bâtonnet, fortement unidimensionnelles et dipolaires moléculaires.



Figure V.1: Modèle d'une molécule Push-Pull.

IV- Résultats expérimentales sur les propriétés ONL :

IV-1-Préparation des couches minces de nos composés :

Les couches minces de nos matériaux synthétisés ont été préparées avec les mêmes étapes, les deux types des composés ont été dissous dans le solvant dichlorométhane (CH_2Cl_2).

Le principe de dépôt est basé sur une diffusion homogène de la solution sur le substrat en rotation à une vitesse angulaire de 800 à 1000 tours par minute.

Dépôt de spin - coating avec une épaisseur contrôlée a été utilisé pour fabriquer des films minces de molécules étudiées sur des lames de verre BK7.

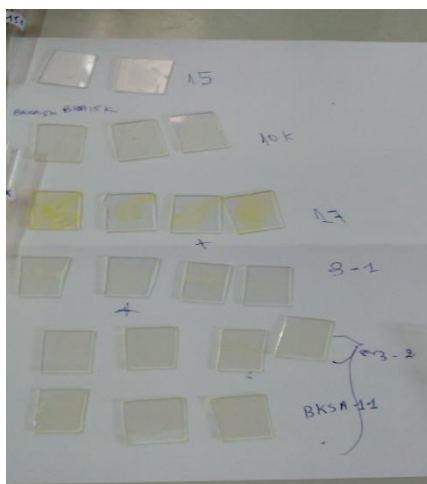


Figure IV.2 : Quelques dépôts ont été réalisés par la technique Spin – Coating .

Les épaisseurs des couches étaient proches de 30-90 nm pour les complexes de coordination.

Les épaisseurs des couches étaient proches de 200-390 nm pour les bases de schiff.

IV-2-Les spectres UV-Vis :

Les spectres d'absorption UV-visible de deux types de matériaux synthétisés (Complexes de coordination et des bases de schiff) ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Perkin-Elmer.

a- Les complexes de coordination :

La figure suivante présente les spectres d'absorption UV-visible des trois complexes organométalliques.

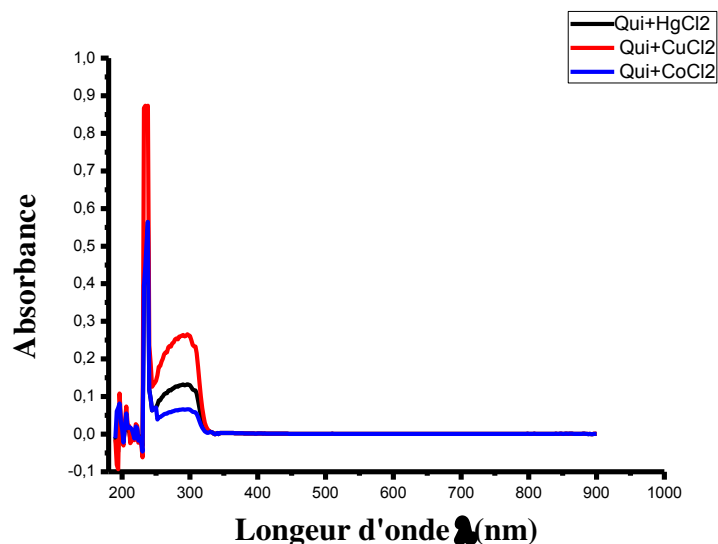


Figure IV.3: Spectres UV-visible des trois complexes organométalliques.

Le maximum d'absorption pour les trois complexes est situé à environ 298 nm et 300 nm correspondant à la transition $\pi-\pi^*$.

Un déplacement des bandes d'absorption vers les plus longueur d'onde de la chaîne conjuguée (blue-shift) a été observé.

b- Les bases de Schiff :

Les spectres d'absorption UV-visibles des trois séries des bases de schiff : série 1 (composé 1 jusqu'au 9), série 2 (composé 10 et 11) et la série 3 (composé 12 et 13) sont reportés sur les figures suivantes :

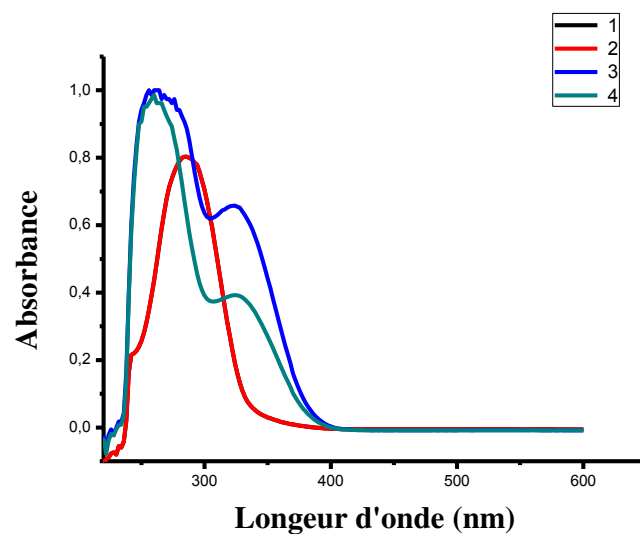


Figure IV.4: Spectres UV-visible série 1-a-.

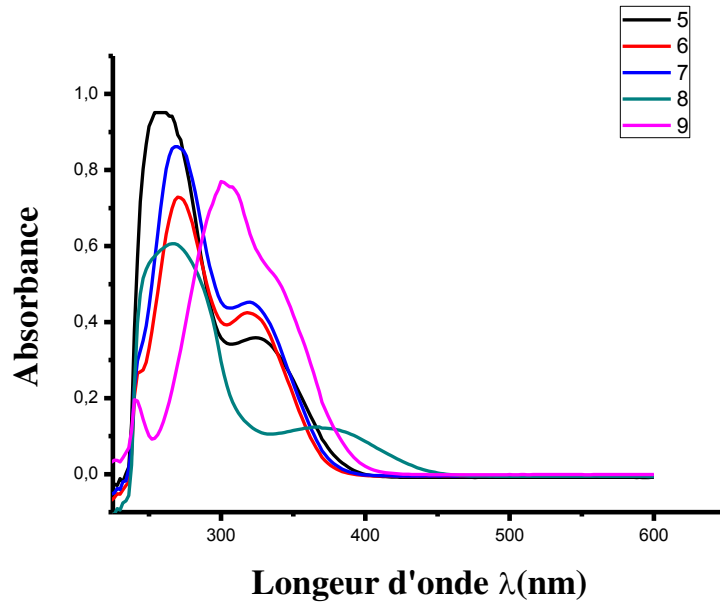


Figure IV.5 : Spectres UV-visible série 1-b-.

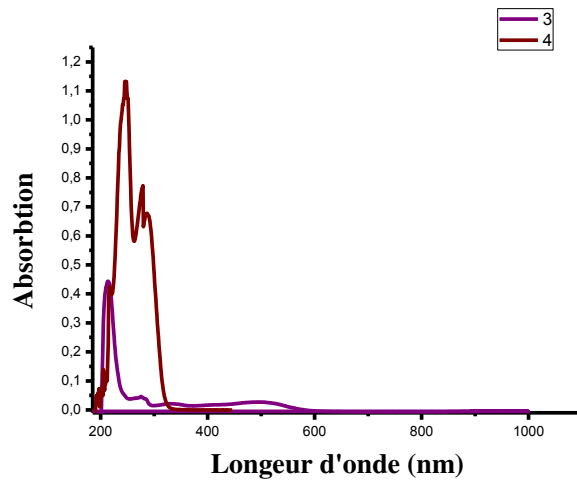


Figure IV.6 : Spectres UV-visible série 2.

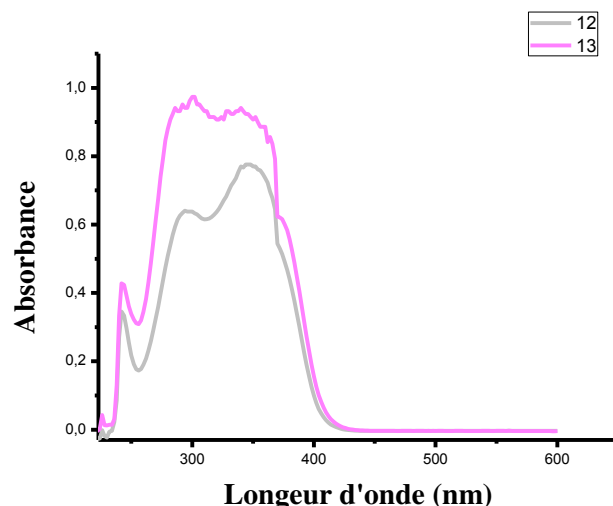


Figure IV.7: Spectres UV-Visible série 3.

Le maximum d'absorption pour les dérivés d'azo-benzène de 1 jusqu'aux 12 est situé à environ 240 nm et 387 nm correspondant à la transition $\pi-\pi^*$. La bande $\pi-\pi^*$ des dérivés d'azo-benzène se déplacent généralement de façon bathochrome sous l'influence des interactions universelles, tandis que les interactions spécifiques avec les solvants ayant une capacité d'accepteur de liaisons H contribuent à son déplacement hypsochromique.

IV-3- Propriétés optiques non linéaires :

IV-3-1-Les mesures de GTH :

La contribution électronique des composés étudiés a été évaluée par la génération de troisième harmonique (THG) expérience en transmission.

Les analyses ont été effectuées sur des films minces au moyen d'un Q-switched Nd: YAG travaillant à 1064 nm avec une durée d'impulsion de 16 ps, le taux de répétition de 10 Hz et 1,6 mJ par impulsion électrique. Les films minces de 200 nm ont été montés sur une scène tournante et le faisceau focalisé pour assurer des effets non linéaires. Le signal TH généré d'abord a été affaibli par des filtres de densité puis sélectionnés en utilisant un filtre interférentiel (355 nm) avant d'atteindre le tube photomultiplicateur (**Modèle: Hamamatsu**).

Une partie du faisceau d'entrée a été prélevée et mesurée par une photodiode rapide pour surveiller et contrôler l'énergie d'entrée. La dépendance angulaire de l'intensité de la THG conduit à ce qu'on appelle les franges de Maker [96]. L'expérience a été étalonné en utilisant une plaque de silice fondue ($\chi_{THG}^{<3>} = 2 \cdot 10^{-22} [m^2/V^2]$) [97] qui est

fréquemment utilisé comme référence standard à ($\lambda_\omega = 1064$ nm) pour les effets d'ONL cubes.

Pour extraire la susceptibilité non linéaire du troisième ordre NLO, nous avons supposé que la troisième harmonique (TH) est générée par le film mince; et le milieu est d'être sans pertes et dispersion. L'intensité de la TH produite est donnée par la formule suivante [85, 86]:

$$\chi^{(3)} = \chi_{silica}^{(3)} \frac{2 l_{c,q}}{\pi d} \sqrt{\frac{I^{3\omega}}{I_{silica}^{3\omega}}},$$

$$l_{c,s} = \frac{\lambda_\omega}{6(n_{s(3\omega)} - n_{s(\omega)})} \dots\dots\dots (3)$$

Avec $\chi^{<3>}$ et $\chi_{silica}^{<3>}$ représentent les susceptibilités non linéaires du troisième ordre des matériaux étudiés et de la silice, respectivement, $I^{3\omega}$ et $I_s^{3\omega}$ sont les troisièmes intensités harmoniques des matériaux étudiés et la silice, respectivement, λ_ω est la longueur d'onde du faisceau fondamental ($\lambda = 1064$ nm), $n_{s(\omega)}$ et $n_{s(3\omega)}$ sont les indices de réfraction de la silice à la longueur d'onde fondamentale et le signal du troisième harmonique, respectivement ($n_{s(\omega)} = 1.4496$ à 1064 nm et $n_{s(3\omega)} = 1.4761$ à 355 nm).

Le tableau illustre les résultats expérimentaux de l'intensité TH en fonction de l'angle d'incidence. Les valeurs des films minces de nos composés ont été évaluées en comparant le signal TH avec celui du matériau de référence. En utilisant la formule (3) dans nos calculs.

Les valeurs obtenues à partir des mesures des matériaux étudiés sont énumérés dans les tableaux IV.1 et IV.2.

Tableau IV.1 : Epaisseur des couches minces (d) et les valeurs de susceptibilité du troisième ordre optique non linéaire ($\chi_{THG}^{<3>}$) des complexes de coordination obtenues à partir de l'expérience.

Matériaux	Structure chimique	L'épaisseur d (nm)	$\chi_{THG}^{<3>} 10^{-22}$ [m^2/V^2]
1		100	247.652
2		90	93.740
3		92	102.267
4		85	100.262
Silice		---	2

Tableau IV.2: Epaisseur des couches minces (d) et les valeurs de susceptibilité du troisième ordre optique non linéaire ($\chi_{THG}^{<3>}$) des bases de Schiff couches minces obtenues à partir de l'expérience.

Matériaux	Structure chimique	L'épaisseur d (nm)	$\chi_{THG}^{<3>} 10^{-22}$ [m^2/V^2]
1		109	28.6

2		160	15.16
3		380	28.04
4		199	10.25
5		242	5.21
6		223	5.31
7		275	11.93
8		125	43.05
9		136	20.75

10		240	187.72
11		387	218.64
12		134	24.11
13		132	18.59
Silice		---	2

D'après le tableau (IV.2) on peut remarquer que les valeurs que la susceptibilité électrique non linéaire de troisième ordre de nos composés mesurés sont plus fortes que celles de la silice (SiO₂ matériaux de référence). La plus grande valeur est observé pour les deux composés 10 et 11 respectivement $\chi_{\text{THG}}^{<3>} = 187.72 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ et $\chi_{\text{THG}}^{<3>} = 218.64 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ en raison de la longueur de la chaîne du système conjugué π .

Nous avons observé que la susceptibilité électronique de troisième ordre non linéaire $\chi_{\text{THG}}^{<3>}$ n'est pas liée seulement au nombre des liaisons π conjugué, mais également aux autres facteurs tels que : la nature et la position du groupe donneur et accepteur. Selon nos résultats obtenus après les mesures faites on remarque à partir du composé 1 jusqu'au le composé 7 qu'ils contiennent le même squelette, la seule différence se réfère à la position du groupe donneur **F** et le **Cl** qui font la différence de la susceptibilité de troisième ordre.

On rappelle que le groupe donneur F est plus électronégatif que le chlore.

En plus on observe aussi la valeur de la susceptibilité de troisième ordre du composé 8 est très grande par rapport au composé 1 jusqu'au le composé 7 est égale à $\chi_{\text{THG}}^{<3>} = 43.05 \text{ m}^2/\text{V}^2$ en raison de la présence du groupement méthoxy (O-CH₃), contiennent la même formule chimique, la seule différence se réfère à le métal utilisé qui font la différence de la susceptibilité de troisième ordre. On rappelle que le métal **Hg** est plus électronégatif que le **Ni**.

En plus on observe aussi la valeur de la susceptibilité de troisième ordre du composé 15 est inférieure par rapport aux composés 3, 4 et surtout le composé 1, égale à $\chi_{\text{THG}}^{<3>} = 93.740 \text{ m}^2/\text{V}^2$ en raison de la présence du métal **Ni**.

On conclura que cette série des complexes de coordination présente de forte non linéarités de troisième ordre GTH que les bases de schiff.

Dans le tableau (V.1) on trouve que les valeurs de la susceptibilité électrique non linéaire de troisième ordre de nos composés mesurés sont plus fortes que celles de la silice (SiO₂ matériaux de référence).

La plus grande valeur est observé pour le composé 1 puis le composé 3 et 4 respectivement avec $\chi_{\text{THG}}^{<3>} = 247.65 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$, $\chi_{\text{THG}}^{<3>} = 102.26 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ et $\chi_{\text{THG}}^{<3>} = 100.26 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ en raison de la longueur de la chaîne du système conjugué π et le métal utilisé.

Nous avons remarqué que la susceptibilité électronique de troisième ordre non linéaire $\chi_{\text{THG}}^{<3>}$ n'est pas liée seulement aux nombre de liaisons π conjugué parce qu'ils contiennent les mêmes squelettes, mais également aux autres facteurs tels que : le métal utilisé et la position du groupement donneur et accepteur. Selon nos résultats obtenus après les mesures faites on remarque les trois composés 1, 3 et 4.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse est subdivisé en trois grandes parties que sont : la synthèse chimique, les caractérisations par diffraction des RX, RMN, IR, UV-vis et les propriétés ONL.

La première partie de notre travail a été consacrée à la synthèse et la préparation de deux différentes familles de composés organiques ; des complexes de coordination et des bases de schiff. Pour les matériaux cristallisés, ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal et à basse température.

Pour les complexes de coordination [Bis(quinoline)copper(+II) dichloride] , [Diaquabis (pyridine) cobalt(+II) dichloride],[Bis (quinoline) mercury (+II) dichloride]; [Bis(quinoline)cobalt (+II) dichloride.], Nous avons montré que ces composés cristallisent dans différents systèmes cristallins et présentent des arrangements moléculaires différents dont la cohésion et la stabilité sont assurées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

Pour la famille de base de schiff synthétisée. Nous avons synthétisé 13 composés organiques, parmi eux 3 composés cristallins et les autres sous forme de poudre présentant des différentes chaînes conjuguées qui sont :

(E) -N-(4-fluorophényl) -1-(4-nitrophényl) méthanimine

(E) -N-(2-fluorophényl) -1-(4-nitrophényl) méthanimine

(E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl) méthanimine

N-(4-fluorophényl) -1-(3-nitrophényl) méthanimine

N-(2-fluorophényl) -1-(3-nitrophényl) méthanimine

(E)-1-(4-Chlorophényl) -N-(4-nitrophényl) méthanimine

(E)-1-(4-chlorophényl) -N-(2-fluorophényl) méthanimine

(E)-N-(2-méthoxyphényl)-1-(4-nitrophényl)méthanimine

(1E,2E)-N-(2-fluorophényl)-3-phénylprop-2-en-1-imine.

((2-méthyl-4-(3-méthyl-4-(N-(2-hydroxyphénylméthylène)amino)phényl)phényl imino) méthyl) phénol.

2-methyl-*N*-((*E*)-3-phénylallylidène)-4-(3-méthyl-4-amino((*E*)-3-phénylallylidène) phényl) benzène-amine.

(1*E*-1'*E'*)-1,1'-(1,4-phénylène)bis(*N*(4-fluorophényl)méthanimine).

(*E*)-*N*-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthanamine

(1*E*, 2 *E*)-*N*-(2-fluorophényl -3-phenylprop -2-en-1-imine.

Les trois composés cristallins sont caractérisés par diffraction des RX sur monocristal et qui sont : (1*E*-1'*E'*)-1,1'-(1,4-phénylène)bis(*N*(4-fluorophényl) méthane imine) ,(*E*)-*N*méthoxy phényl)-1-(4-nitrophényl)méthanimine et (*E*)-*N*-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthane amine. Par la diffraction des RX nous avons montré que ces composés cristallisent dans différents systèmes cristallins et présentent des arrangements moléculaires différents dont la cohésion et la stabilité sont assurées par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

La deuxième partie de notre travail a été consacrée aux différents matériaux orientés vers le domaine d'ONL, les techniques de caractérisation de nos composés synthétisés et le modèle théorique utilisés pour calculer la susceptibilité non linéaire du troisième ordre (χ^3).

La troisième partie a été dédiée à la détermination des susceptibilités électriques non linéaires du troisième ordre (χ^3), les composés ont été étudiés sous forme des couches minces. Afin de comprendre l'origine de la réponse non linéaire du troisième ordre, nous avons effectué des mesures sur les deux séries de molécules. Nous avons observé que la susceptibilité électronique de troisième ordre non linéaire $\chi_{\text{THG}}^{<3>}$ dans les deux familles étudiées n'est pas liée seulement au nombre de liaisons π conjugué, mais également à la nature et la position des groupements donneurs et accepteurs.

**Références
bibliographiques**

Références

- [1] Y.Cui, Y. Zhang, P.N. Prasad, J.S. Schildkraut, D.J. Williams., *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *61*, 18.
- [2] B. J Coe., *J. Chem. Eur.*, **1999**, *5*, 9.
- [3] a) K.C. Rustagi, J. Ducuing., *Opt. Commun.*, **1974**, *10*, 261.
b) A. G-Gonzalez, M. Canva, G. I. Stegeman, *J. Opt. Soc. Am.* **2000**, *17*, 12.
- [4] I. Papagiannouli, K. Iliopoulos, D. Gindre, B. Sahraoui, O. Krupka, V. Smokal, A. Kolendo, S. Couris. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *554*, 112.
- [5] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, **1893**, *3*, 267.
- [6] a) S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Chem.*, **1893**, *5*, 147.
b) S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Chem.*, **1899**, *19*, 109.
- [7] Huheey, Keiter & Keiter, *Chimie inorganique*, Éd De Boeck. (546 HUHE)
- [8] D. H. Busch. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 847.
- [9] W. M. Latimer, « Oxidation States Of The Elements And Their Potentials In Aqueous Solution », 2nd Ed, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey., **1952**.
- [10] Cotton F. A, G. Wilkinson, GAUSS, L. Paul, “ Basic Inorganic Chemistry”, 2nd Ed., John Wiley & Sons Editions, 1987.
- [11] G.W. Parshall, S.D. Ittel. “*Homogeneous Catalysis*”, John Wiley, New York., **1992**.
- [12] A. Dedieu, “*Transition metal hydrides VCH*”, New York., **1992**.
- [13] Cotton F.A, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, “*Advanced Inorganic Chemistry*”, 5th Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **1999**.
- [14] Cotton F. A, G. Wilkinson, P.L. Gaus., “*Basic inorganic chemistry*”, Ed. John Wiley **1995**.
- [15] S. F. A. Kettle, “*Physico-chimie inorganique*” Ed. DeBoeck, **1999**.
- [16] M.L.H. Green. *J. of Organomet Chem.*, **1995**, *500*, 127.
- [17] R Panico and J C Richer, “*Nomenclature UICPA des Composés Organiques*”, Masson Éditeurs, Paris, 1994.
- [18] Prof. J.-C. Bünzli, *Chimie de coordination*, *Chimie de coordination-2005/6* Ch.1
- [19] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed. John Wiley - 6-
- [20] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, Bochmann M. *Advanced Inorganic Chemistry*”. 6th Ed. John Wiley & Sons, Inc, **1999**. Chapter 17H, 854-855 (A),

- [21] Y. Sun, A. Ninh Pham, T. David Waite, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **2015**, *161*, 118.
- [22] M. J. F.A. Tuorkey, K.K. Abdul-Aziz, *Biomed. & Pharmacother.*, **2009**, *63*, 194.
- [23] S. Sharma, F. Athar, M.R. Maurya, A. Azam *Eur. J. Med. Chem.*, **2005**, *40*, 1414.
- [24] N. Yasumatsu, Y. Yoshikawa, Y. Adachi, H. Sakurai, *Bioorg. Med. Chem.*, **2007**, *15*, 4917.
- [25] M.S.Y. Veitia, F. Dumas, G. Morgant, J.R.J. Sorenson, Y. Frapart, A. Tomas. *Biochimie.*, **2009**, *91*, 1286.
- [26] K.D. Rainsford, K. Brune, M.W. Whitehouse, *Aspirin and Related Drugs.*, **1977**, 109.
- [27] T.C. Pederson, S.D. Aust, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1973**, *52*, 1071.
- [28] D. Kovala-Demertzi, *Inorg. Biochem.*, **2000**, *79*, 153.
- [29] D. A. Evans, Murry, J. A. Kozlowski, M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5814.
- [30] D.A. Evans, T. Rovis, M.C. Kozlowski, J. S. Tedrow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1994.
- [31] V.K. Aggarwal, E.S. Anderson, D. E. Jones, K. B. Obierey, R. Giles, *Chem Commun.*, **1998**, 1985.
- [32] S. Yao, M. Johannsen, H. Audrain, R.G. Hazell, K.A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8599.
- [33] J. Thorhouse, M. Johannsen, K. Jørgensen, A. Angew, *J. Chem.*, Int. Ed. Engl. **1998**, *37*, 2404.
- [34] K. B. Jensen, R. G. Hazell, Jørgensen, K. A., *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 2353.
- [35] M. Miura, M. Enna, K. Okuro, M. Nomura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 4999.
- [36] R. Tokunoh, H. Tomiyama, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 2449.
- [37] M.Q. Tian, T. Wada, H. Kimura, H. Sasabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A.*, **1997**, *294*, 271.
- [38] M.-Q. Tian, T. Wada, H. Kimura-Suda, H. Sasabe. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 861.

- [39] G. Rojo, G. Martin, F. Agullo Lopez, T. Torres, H. Heckmann, M. Hanack, *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, *104*, 7066.
- [40] G. Rojo, G. de la Torre, J. Garcia-Ruiz, I. Ledoux, T. Torres, J. Zyss, F. Agullo-Lopez, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *245*, 27.
- [41] H. S. Nalwa, M. K. Engel, M. Hanack, G. Pawlowski. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *71*, 2070.
- [42] M. Nicolau, G. Rojo, T. Torres, F. Agullo-Lopez, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1999**, *3*, 703.
- [43] F. A. Cotton, G. Wilkinson. "Advanced Inorganic Chemistry", 5ème Edn, p. 727-730, John Wiley et fils, New York (1988).
- [44] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.*, **1980**, 768.
- [45] D. C. Ware, B. D. Palmer, W. R. Wilson, W. A. Denny, *J. Med. Chem.*, **1993**, *36*, 1839.
- [46] I. Ott, B. Kircher, R. Gust, *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, *98*, 485.
- [47] H. Lopez-Sandoval, M. E. Londono-Lemos, R. Garza-Velasco, I. Poblano-Melendez, P. Granada - Macias, I. Gracia-Mora, N. Barba-Behrens, *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, *102*, 1267.
- [48] K. Matsumoto, S. Yamamoto, Y. Yoshikawa, M. Doe, Y. Kojima, H. Sakurai, H. Hashimoto, M. N. Kajiwara, *Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, *78*, 1077.
- [49] J. Lv, T. Liu, S. Cai, X. Wang, L. Liu, Y. Wang, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, *100*, 1888.
- [50] T. Takeuchi, A. Bottcher, C. M. Quezada, T. J. Meade, H. B. Gray, *Bioorg. Med. Chem.*, **1999**, *7*, 815.
- [51] F. Dimiza, A. N. Papadopoulos, V. Tangoulis, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, D. P. Kessissoglou, G. Psomas, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 4517.
- [52] H.-S. Fei, L. Han, X.-C. Ai, R. Yin, J.-C. Shen, *Chin. Sci. Bull.*, **1992**, *37*, 298.
- [53] G. de la Torre, D. Gray, W. Blau, T. Torres, *Synth. Met.*, **2001**, *121*, 1481.
- [54] N. A. Bella, Timothy N. Branston, W. Clegg, L. Parker, E. S. Raper, Ch. Sammon, Ch. P. Constable, *Inorg. Chim. Acta.*, **2001**, *319*, 130.
- [55] A. M. Bond, R. Colton, A. F. Hollenkamp, B. F. Hoskins, K. Mc Gregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *7*, 109.

- [56] M. Bourgault, K. Baum, H. L. Bozec, G. Pucetti, Ledoux, I. Zyss, *New J. Chem.*, **1998**, 517.
- [57] D. Gilroy, D.R. "Nitrogen and Phosphorus Solvents" 2nd, Quinoline A2
BUHLER, D. J. Reed. Amsterdam, Elsevier. **2**: 283-291. (1990). 4.11
- [58] A. I. Almansour, N Arumugam, R. S. Kumar, J. C. Menéndez, H. A. Ghabbour, H.K. Fun, R. R. Kumar, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, 56,6900 ,6903.
- [59] B. Lecointre, R. Azzouz, L. Bischoff, *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55 ,1913.
- [60] D. Shahabi, H. Tavakol, *J. Mol. Liq.*, **2016**, 220, 324.
- [61] O.A. Zalata, M.A. Elsayed, *J. Environ. Chem Eng.*, **2013**, 1,137.
- [62] Y. Hu, J. Zhang, Ch. Yu, Q. Li, F. Dong, G. Wang, Z. Guo, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2014**, 70, 44.
- [63] W. Wang, D. Huang, H. Zhu, C. Chen, Q. Liu. *Acta Cryst.*, **2001**. 57, 587 ,588.
- [64] J. Pons, J. Garcí'a-Anto'n, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Acta Cryst.* **2008**. 64, 621.
- [65] S.V. Nitta, A. Jain, P.C. Wayner, Jr. W. N. Gill, J.L. Plawsky, *J. Appl. Phys.*, **1999**, 86,5870.
- [66] Sébastien Rabastes, PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon (2002)
- [67] K. Kubodera, H. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 182, 103.
- [68] X. H. Wang, D.P. West, N. B. McKeown, T. A. King, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **1998**, 15, 1895.
- [69] C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, U. Meier, *Phys. Rev. B.*, **2000**, 61,10688
- [70] U. Gubler, and C. Bosshard, *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 10702.
- [71] P. V. Vidakovic, M. Coquillay, F. I. Salin, *Opt. Soc. Am. B.*, **1987**, 4, 998.
- [72] J. Zyss, *J. Non-Cryst. Solids.*, **1982**, 47, 211.
- [73] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch, J. L. Bernstein, *J. Appl. Phys.*, **1979**, 50, 2523.
- [74] I. Ledoux, D. Josse, P. Vidakovic, J. Zyss, *J. Opt. Eng.*, **1986**, 25, 202.
- [75] J. Zyss, J. F. Nicoud, M. Coquillay, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 4160.
- [76] J. L. Oudar, R. J. Hierle, *Appl. Phys.*, **1977**, 48, 2699.

- [77] P. Kerkoc, M. Zgonik, K. Sutter, C. Bosshard, P. Gunter *J. Opt. Soc. Am. B*, **1990**, 7, 313.
- [78] J. D. Bierlein, L. K. Cheng, Y. Wang, W. Tam, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, 56, 423.
- [79] T. Gotoh, T. Tsunekawa, T. Kondoh, S. Kukuda, H. Mataka, M. Iwamoto, Maeda, Y *SPIE Proc.*, **1990**, 1337, 272.
- [80] J. M. Floyd, G. M. Gray, A. G. Van Engen Spivey, Ch. M. Lawson, Timothy M. Pritchett, M. J. Ferry, R. C. Hoffman, A. G. Mott. *Inorganica Chimica Acta*, **2005**.
- [81] B. Kulyk, D. Guichaoua, A. Ayadi, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui, *Org. Electron.* **2016**.
- [82] N. Ananthi, U. Balakrishnan, S. Velmathi, K. B. Manjunath, G. Umesh. *Optics and Photonics Journal*, **2012**.
- [83] a)-A. Saha, V. Shukla, S. Choudhury, J. Jayabalan. *Chem. Phys. Lett.*, **2016**.
 b)-S. Amrita, S. Vijay, Ch. Sudip, J. Jayabalan. *Chem. Phys. Lett.*, **2016**.
- [84] Z. Soufiane, S. Khannyra, A. Boucetta, M. El Jouad, K. Bouchouit, H. Serrar, S. Boukhris, Souizi, A. Migalska-Zalas. *Opt Quant Electron.*, **2016**.
- [85] M. Kiguchi, M. Kato, M. Okunaka, Y. Taniguchi., *Appl. Phys. Lett.* 60 (16), 20 April **1992**.
- [86] Kajzar, F., *Messier, Rev. Sci. Instrum.* 58 (11), pp. 2081-2085(187)
- [87] Kautek, W., Kruger, J., Lenzner, M., Srtania, S., Spielmann, C., Krausz, F., *Appl. Phys. Lett* (**1996**).
- [88] K. Kubodera, H. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 1, 182.
- [89] X. H. Wang, D. P. West, N. B. McKeown, T. A. King, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **15**, **1998**,
- [90] C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, U. Meier, *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 16, 10688-10701.
- [91] T. R., Gilson, Henora, P. J. *Laser Raman Spectroscopy*. John Wiley and sons Ltd, **1970**.
- [92] R. R. Alfano *Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Academic Presse Inc. **1984**.
- [93] J. Petykiewicz, *odstawy fizyczne optyki scalonej*, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1989**.
- [94] K. Gniadek, *Optyczne przetwarzanie informacji*, Wydawnictwo Naukowe PWN, **1992**.

- [95] J. Dakin, Clushow, Optical fiber sensors. Principles and components; Artech House Inc., B. **1988**.
- [96] Xuan, Ng. Phu, Ferrier, J. L., Gazengel, J., Rivoire, G., Brekhovskikh, G. L., Kudriavtseva, A. D., Sokolovskaia, A. I., N. V. Tcherniega. *Opt Commun.*, **1988**, *68*, 244.
- [97] K. D., Singer, J. E., Sohn, L. A., King, H. M., Gordon, H. E., Katz, Dirk, C. W., J. *Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, **1989**, *6*, 1339.
- [98] R. Orlov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **1966**, *11*, 410.
- [99] D. Maker, R. W. Terhune, M. F. Niseno and C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, **1962**, *8*, 21,
- [100] U. Gubler and C. Bosshard, *Phys. Rev B.*, **2000**, *16*, 10702.

Liste des travaux scientifiques réalisés

Liste des publications et communications:

Publication :

1-Samiha Arroudj, L.Messaadia, A.Bouraiou, S.Bouacida, K. Bouchouit ,B. Sahraoui.

Effect of the complexation on the NLO electronic contribution in film based conjugated quinoline ligand.

Physica B 516 (2017) 1–6.

2-Samiha Arroudj, K. Bouchouit, A. Bouraiou, L. Messaadia ,S. Bouacida , Z.Sofiani , S. Taboukhat.

Synthesis, spectral, optical properties and theoretical calculations on Schiff bases ligands containing o-tolidine .

Opt. Mater., (2016).

3- L.Messaadia, **Samiha Arroudj**, K. Bouchouit, N.Benali-Cherif, S.Bouacida, H.Merazig.

Crystal structure and DFT computational studies on diaquabis(pyridine) cobalt (II) dichloride.

Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A.,(2016). 634,130-138.

4- A. Boudjarda, K.Bouchouit, **Samiha Arroudj**, S. Bouacidac, H. Merazigc,

Crystal structure of bis(quinolin-1-ium) tetrachloridoferrate(III) chloride.

Acta Cryst. (2015). E71, m273–m274.

Communication:

1-Samiha Arroudj, K. Bouchouit ,.L. Messaadia.

Crystal Structure, Spectroscopic and DFT Computational Studies on Diaqua bis(pyridine) cobalt(II).

13th International Conference on the frontiers of polymers and advanced materials 2015 March 30–April2, 13th ICFPAM, **Marrakesh, (Morocco)2015.**

2- Samiha Arroudj, K. Bouchouit,. L. Messaadia ,. A. Bouraiou., S. Bouacida, .B.Sahraoui.

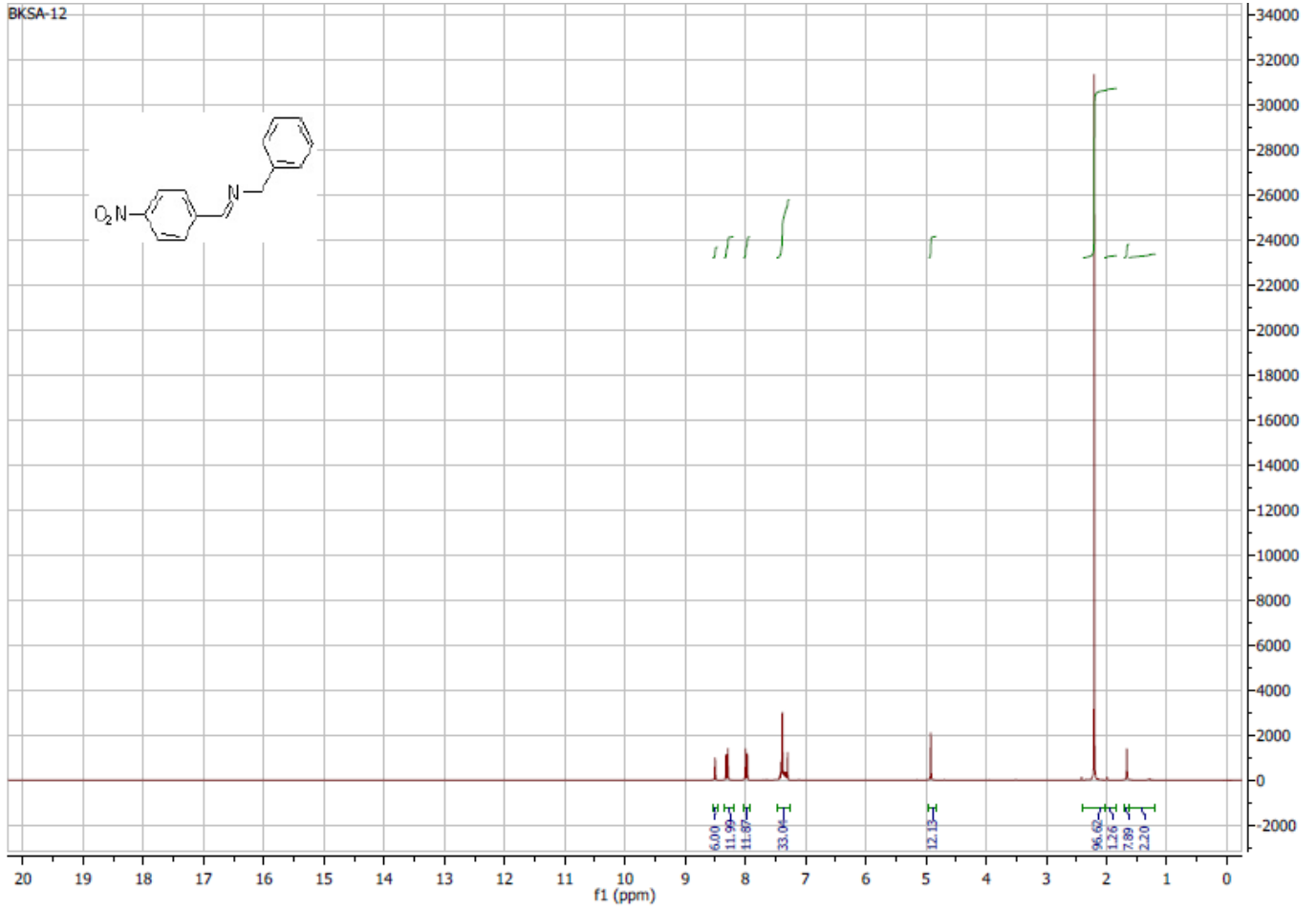
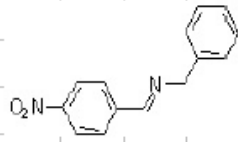
Complexation, Crystal structure, non linear optical proprieties of new mercury (II) complexe containig quinoline ligand.

9^{ième} Edition du congrès national de la société Algérienne de chimie

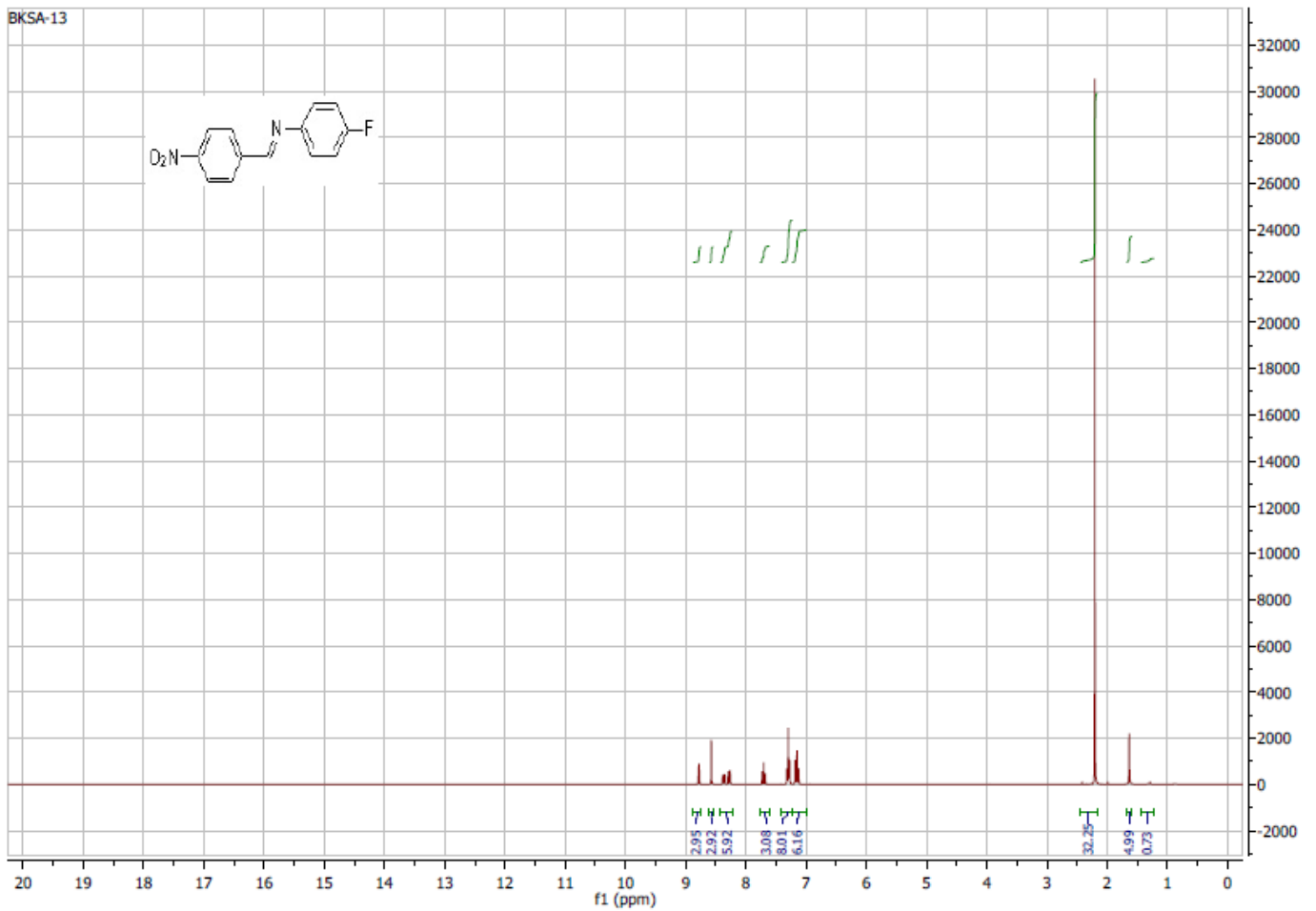
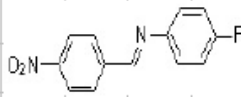
8-10 Mai 2018 (SAC **2018**) à l'USTHB, **Alger (Algérie).**

Annexe RMN

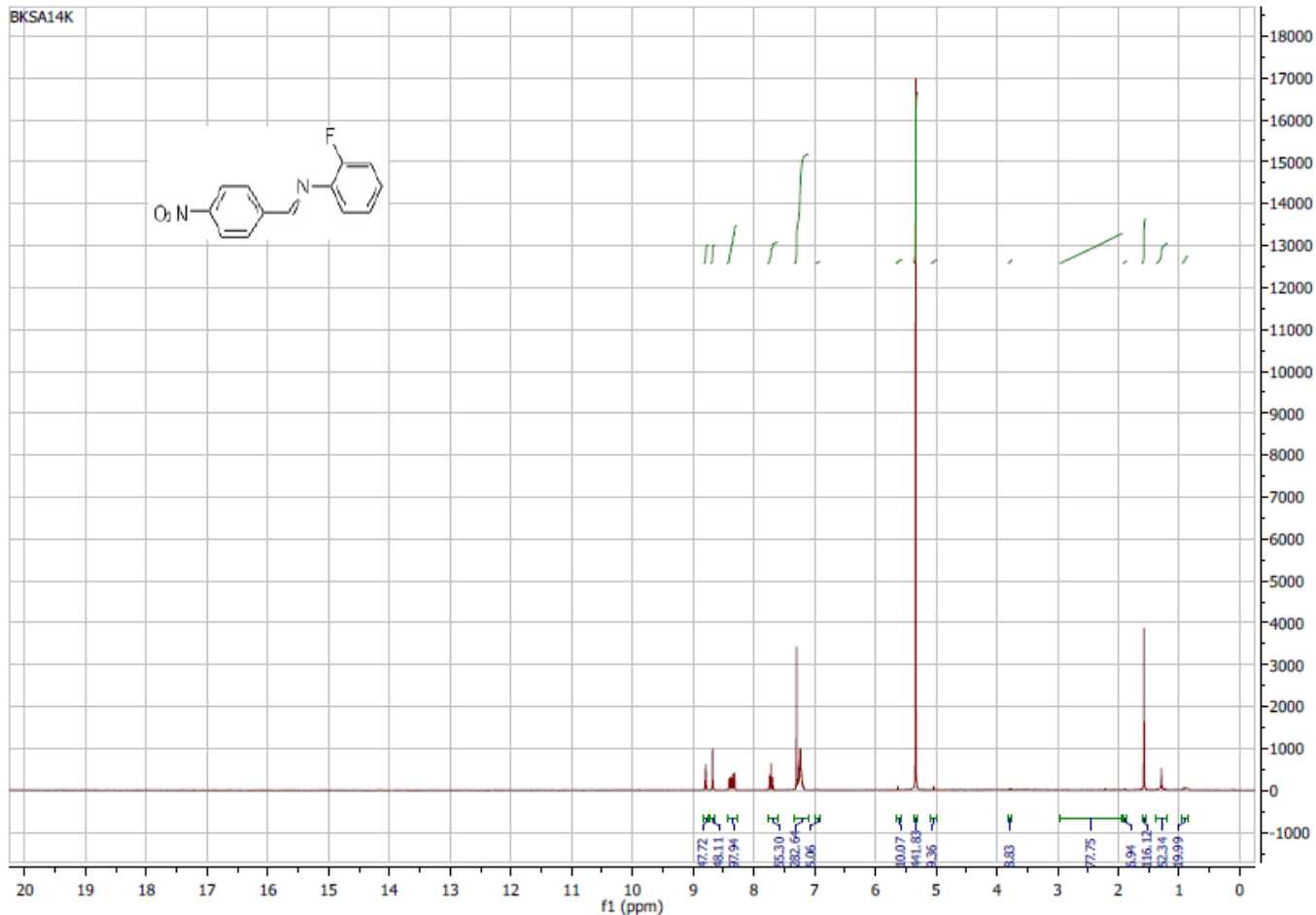
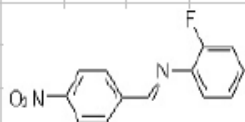
BKSA-12



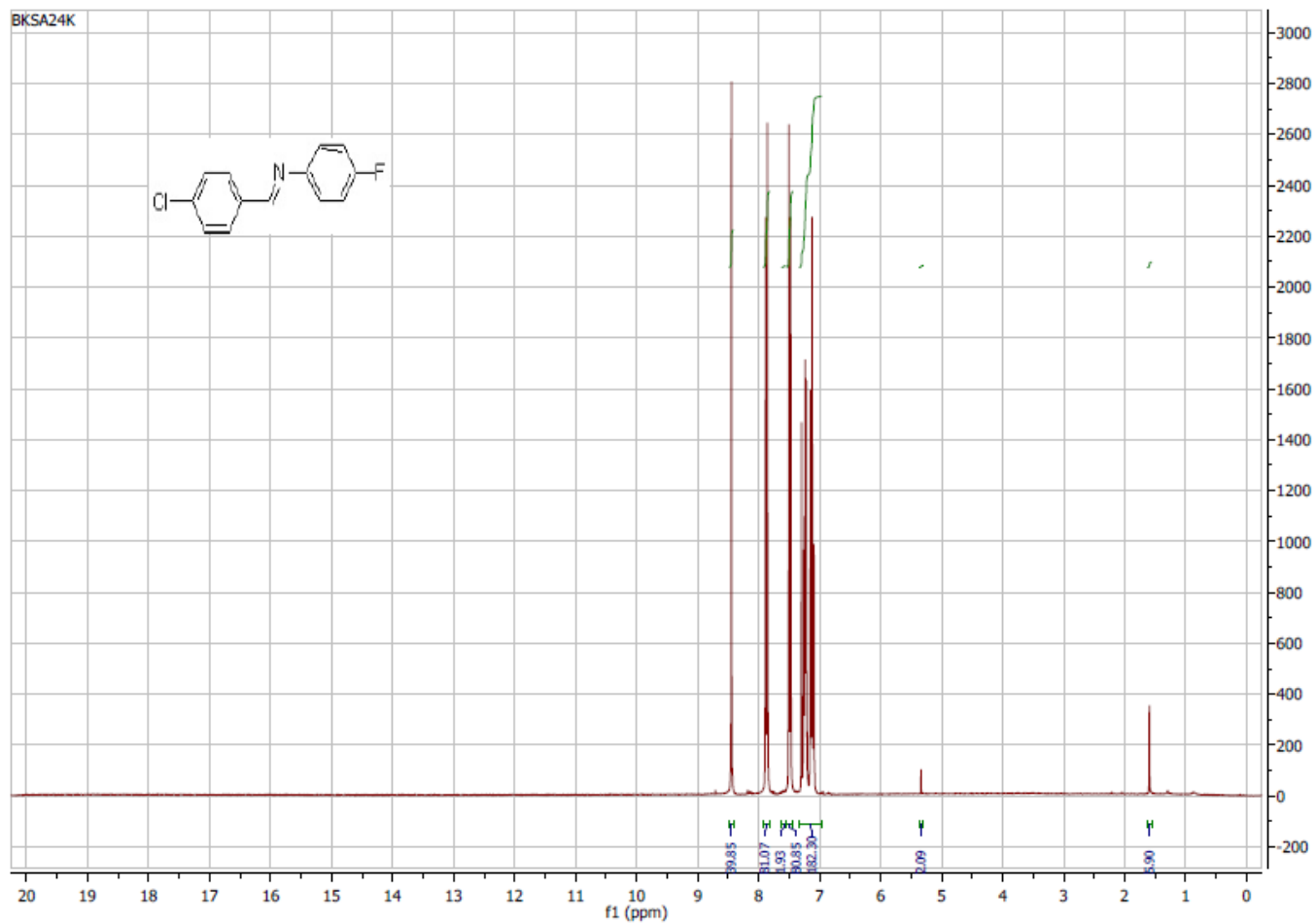
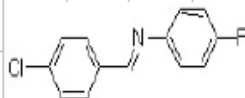
BKSA-13



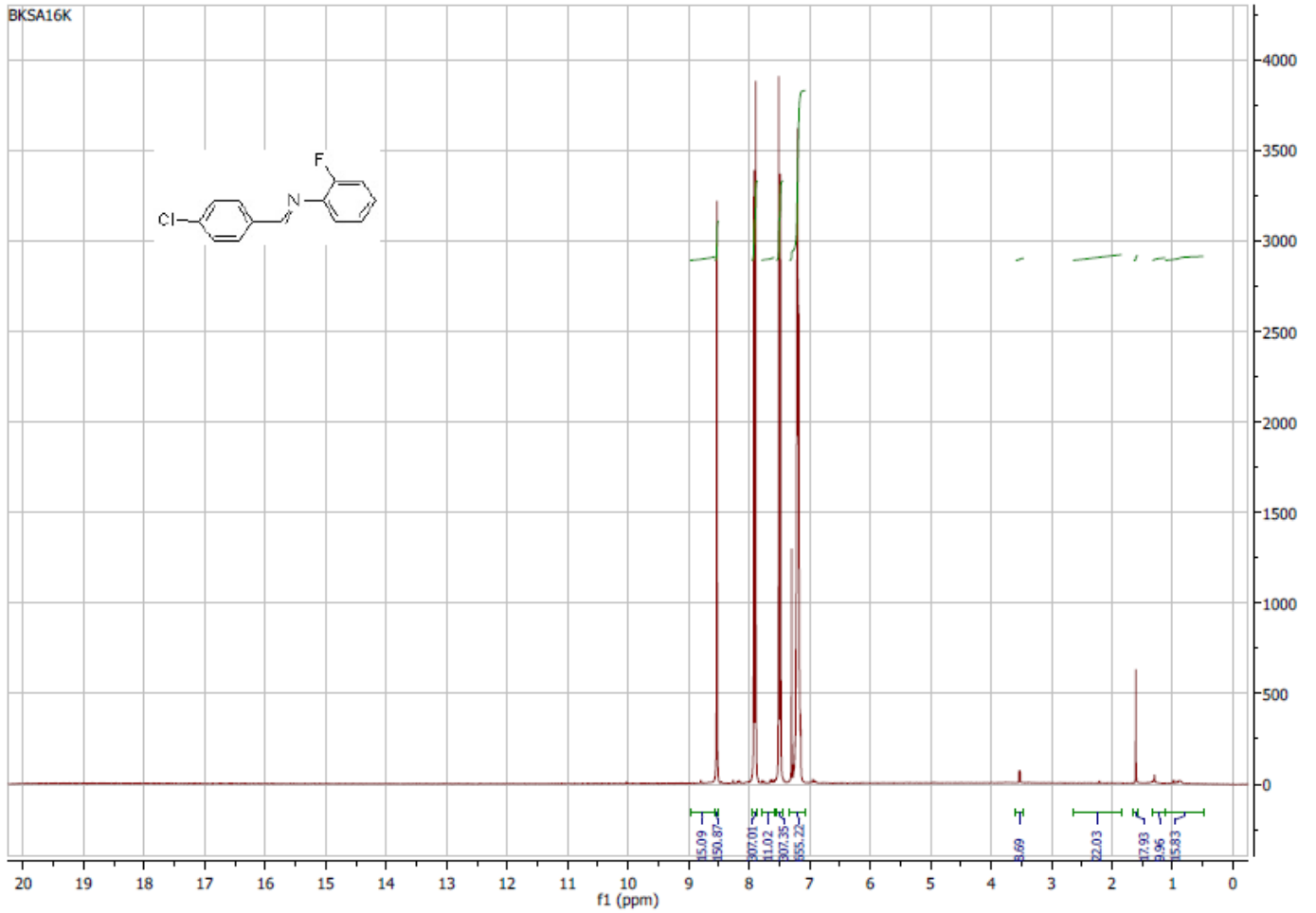
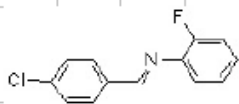
BKSA14K



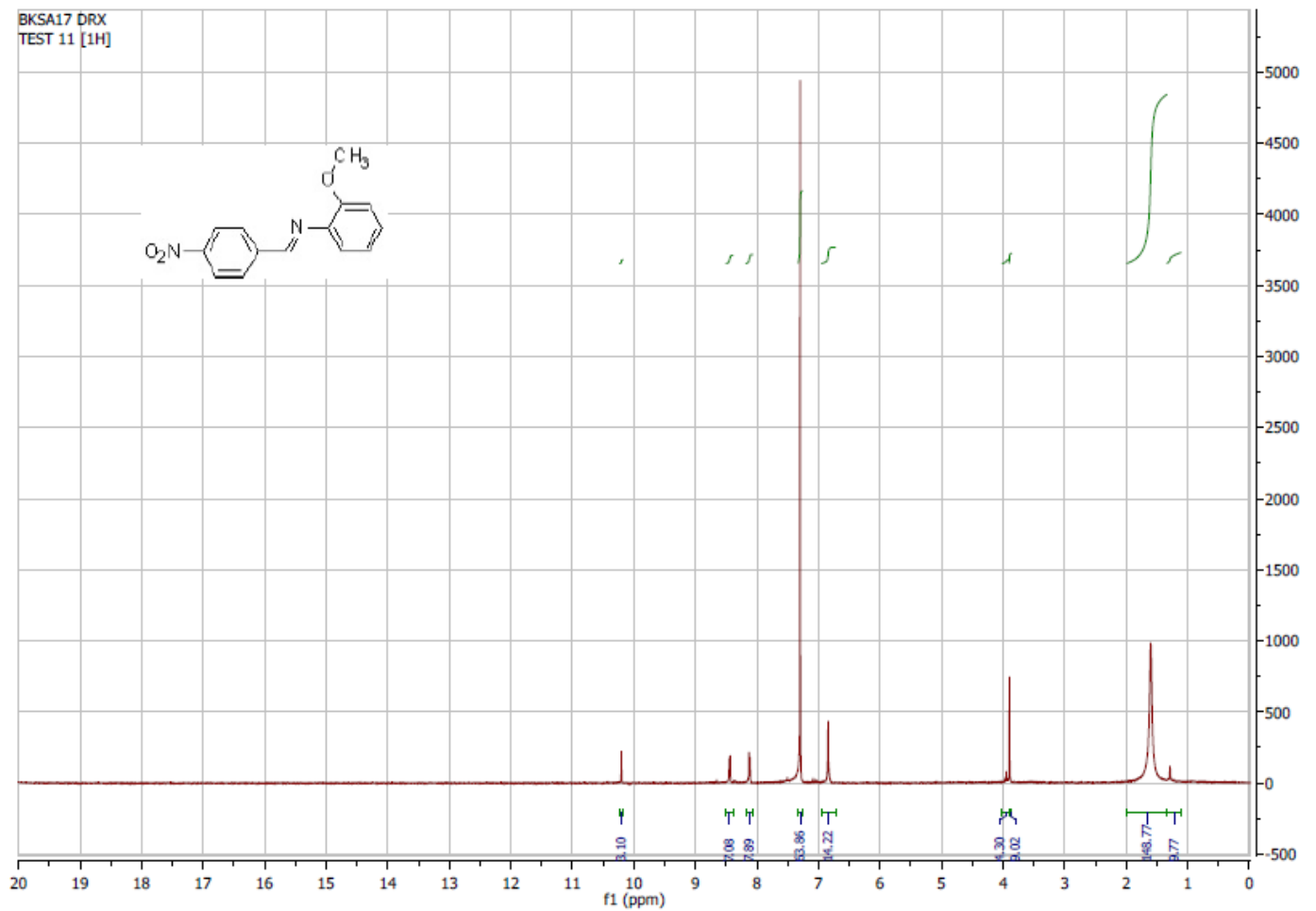
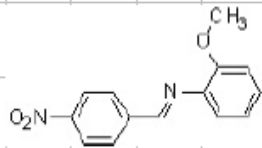
BKSA24K



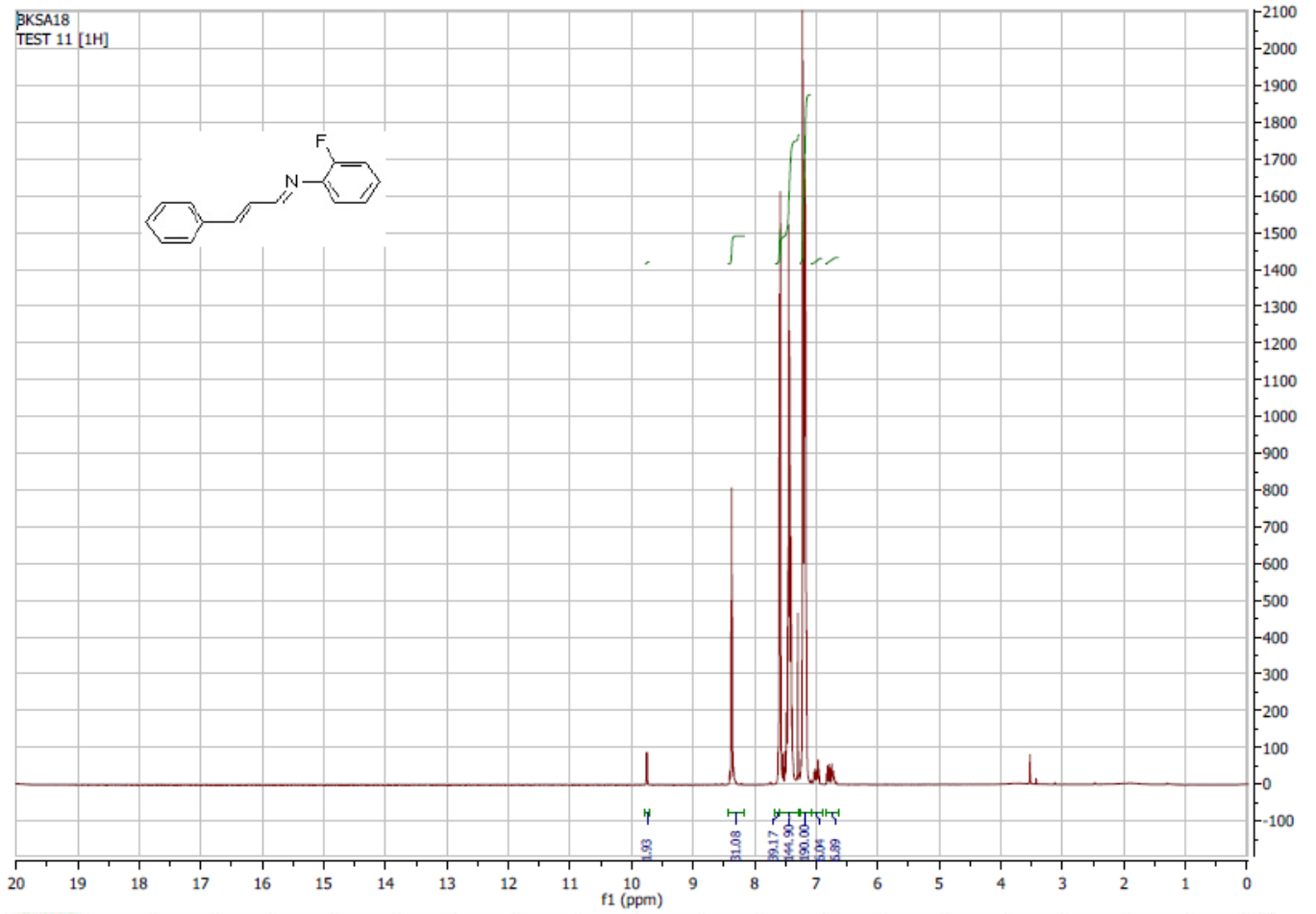
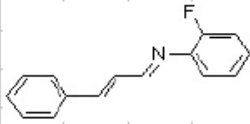
BKSA16K



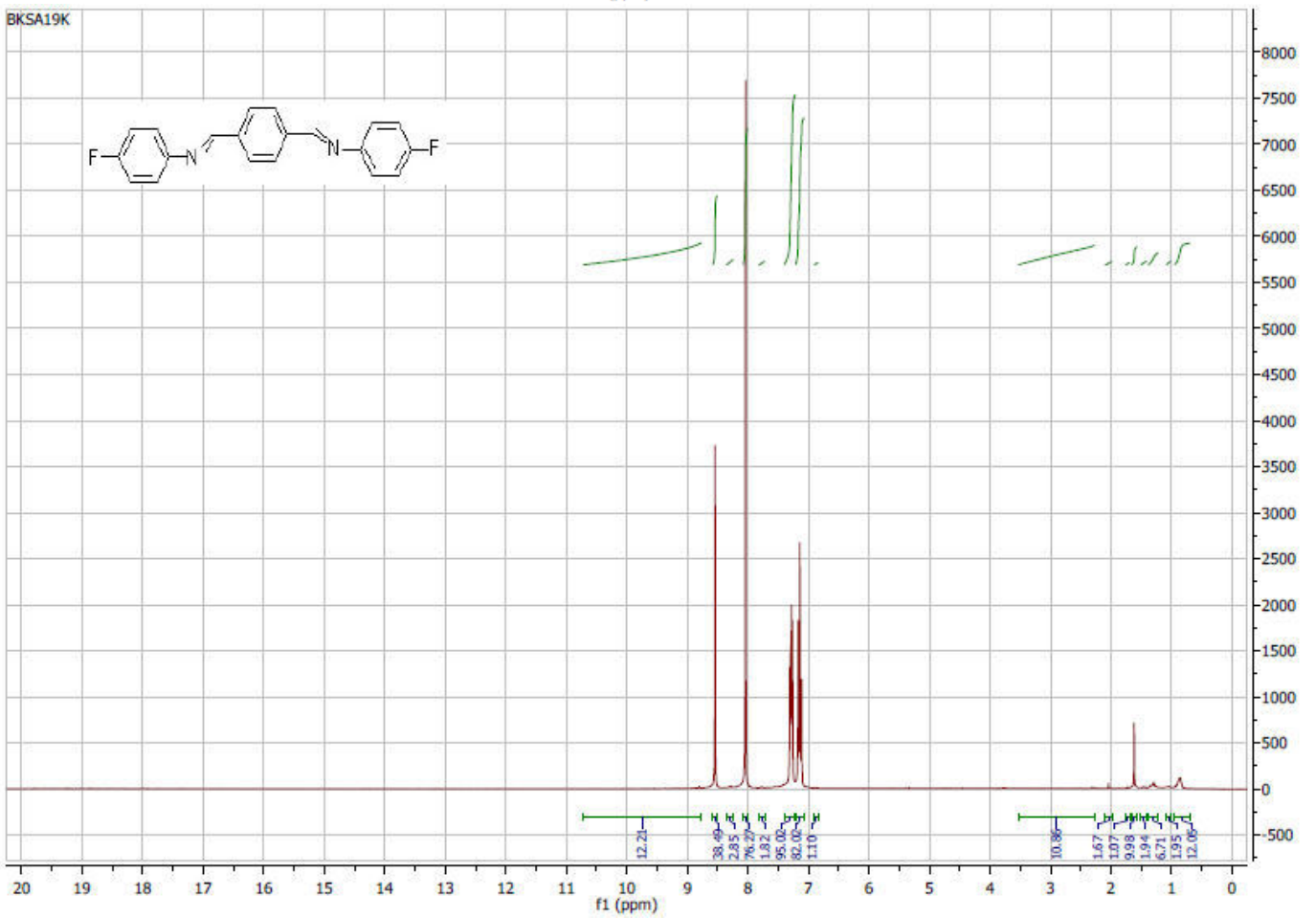
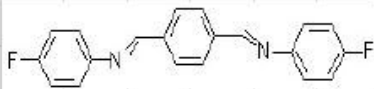
BKSA17 DRX
TEST 11 [1H]



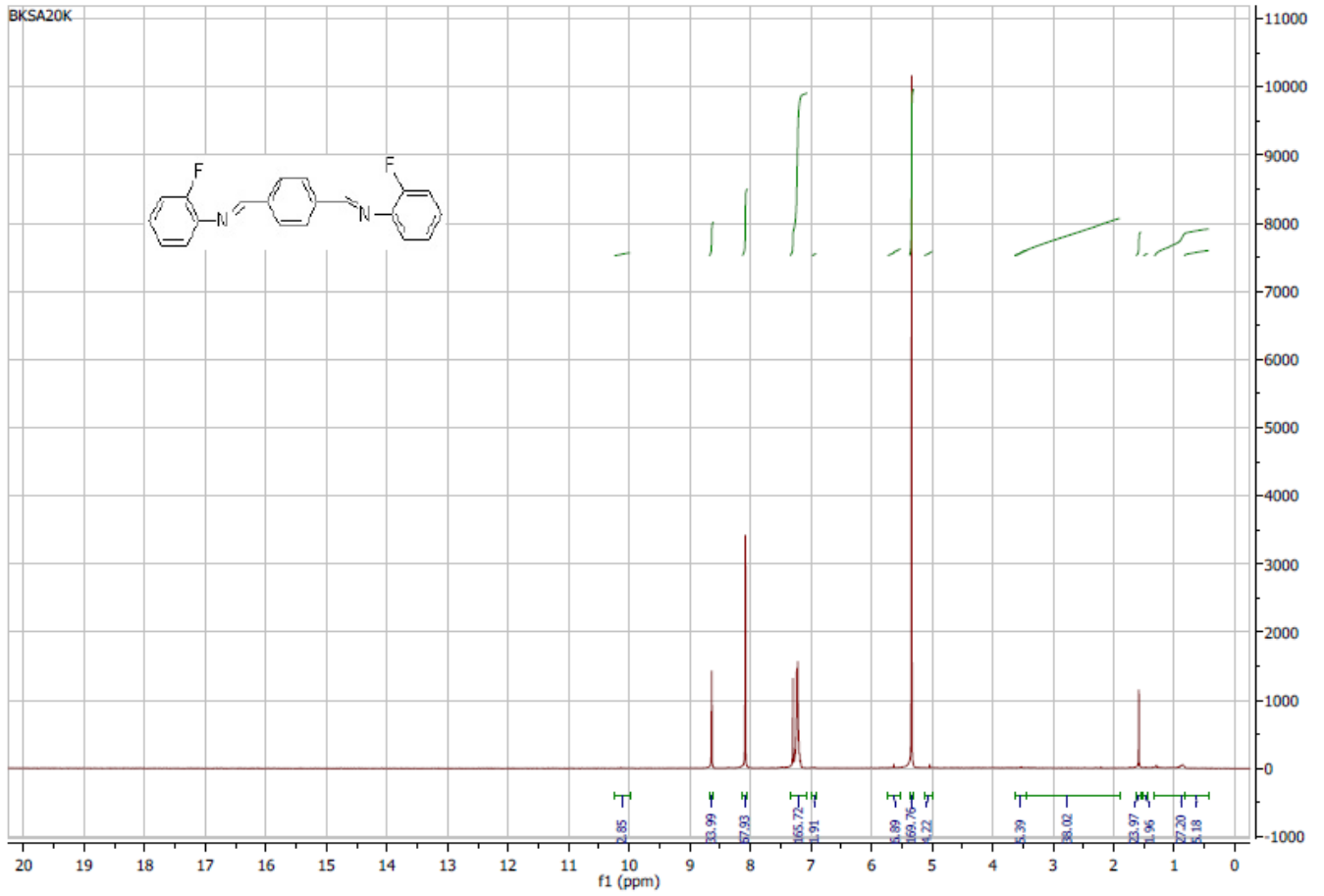
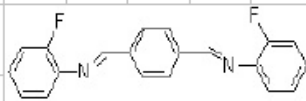
BKSA18
TEST 11 (1H)



BKSA19K



BKSA20K



Annexe FT-IR

Abstract :

This thesis work concerns firstly, the synthesis of two families of materials, one of the coordination complexes and the other of the schiff bases. For crystallized materials of two families, they were characterized by X-ray diffraction on single crystal at low temperature. The crystal structures were solved by direct methods using the SIR92 program. All structures were refined using least squares methods using the SHELX program built into the Wingx software.

For coordination complexes there are four compounds : [Bis(quinoline) copper(+II) dichloride] ,[Diaquabis (pyridine) cobalt(+II) dichloride],[Bis (quinoline) mercury (+II) dichloride] ; [Bis(quinoline)cobalt (+II) dichloride] .

For the family of synthesized schiff bases we synthesized 13 of these 13 compounds consisted of 3 crystallized compound and the others in the form of powders, these molecules have different lengths of the conjugated chain. In this family of schiff bases there are three compounds in the form of crystals characterized by X-ray diffraction which are : (1E-1'E ') - 1,1' - (1,4-phenylene) bis (N (4- fluorophenyl) methanimine), (E) -N- (2-methoxyphenyl) -1- (4-nitro phenyl) methanimine and (E) -N-benzyl-1- (4-nitrophenyl) methanamine.

In the second part, the study of the nonlinear optical properties of the molecules of two families, the coordination complexes and the schiff bases. These systems with strong intramolecular charge transfer represent better adapted materials and interesting candidates for this domain. An experimental and theoretical study of the properties of these molecules was performed using the technique (THG) on thin layers using pulse laser sources at (1064 nm). Good results have been obtained, show the influence of the electron transfer processes as well as the effect of the electron donor and acceptor groups on the improvement of the nonlinear optical properties of the third order.

Keywords: Coordination Complex, Schiff Base, DRX, Thin Layer, ONL, THG.

Résumé :

Ce travail de thèse concerne, en première partie la synthèse de deux familles des matériaux l'un des complexes de coordination et l'autre des bases de schiff. Pour les matériaux cristallisés de deux familles, ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal à basse température.

Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le programme SIR92. Toutes les structures ont été affinées par les méthodes de moindres carrés à l'aide du programme SHELX intégré dans le logiciel Wingx.

Pour les complexes de coordination on a quatre composés : [Bis(quinoline) copper(+II) dichloride] , [Diaquabis (pyridine) cobalt(+II) dichloride],[Bis (quinoline) mercury (+II) dichloride] ; [Bis(quinoline)cobalt (+II) dichloride] .

Pour la famille des bases de schiff synthétisée nous avons synthétisés 13 composé parmi ces 13 composés on a 3 composé cristallisé et les autres sous formes des poudres, ces molécules ont différentes longueurs de la chaîne conjuguée. Dans cette famille des bases de schiff on a trois composés sous forme des cristaux caractérisés par diffraction des RX qui sont : (1E-1'E')-1,1'-(1,4-phénylene)bis(N(4-fluorophényl)méthanimine), (E)-N-(2-méthoxy phényl)-1-(4-nitrophényl)méthanimine et (E)-N-benzyl-1-(4-nitrophényl)méthan amine.

En deuxième partie, l'étude des propriétés optiques non linéaires des molécules de deux familles les complexes de coordination et les base de schiff , Ces systèmes à fort transfert de charge intramoléculaire représentent des matériaux mieux adaptés et des candidats intéressants pour ce domaine. Une étude expérimentale et théorique des propriétés de ces molécules a été effectuée au moyen de la technique (THG) sur des couches minces en utilisant sources laser impulsion à (1064 nm). Des bons résultats ont été obtenus, montrent l'influence des processus de transfert d'électrons ainsi que l'effet des groupements donneurs et accepteurs d'électrons sur l'amélioration des propriétés optique non linéaire du troisième ordre.

Mots clés : Complexe de coordination, Base de schiff , DRX, Couche mince , ONL , THG.

الملخص :

يهتم هذا البحث في المقام الأول بت اليه عائلتين من المواد ، الأولى مجمعات التنسيق والأخرى من قواعد شيف ، بالنسبة للمواد المتبلورة لعائلتين ، تم تمييزها بواسطة حيود الأشعة السينية على بلورة مفردة عند درجة حرارة منخفضة.

تم حل التركيبات البلورية بالطرق المباشرة باستخدام برنامج SIR92. تم تنقيح جميع الهياكل باستخدام أساليب المربعات الصغرى باستخدام برنامج SHELX المدمج في برنامج Wingx.

بالنسبة لمجمعات التنسيق ، هناك أربعة مركبات: [ثنائي (كولينولين) نحاس (+ 2) ثنائي كلوريد ، ديا اكوا بي ، بيريدين) كوبالت (+ 2) ثنائي كلوريد) ، (ثنائي (كولينولين) زئبق (+ 2) ثنائي كلوريد) ، ثنائي (كولينولين) كوبالت (+ 2) ثنائي كلوريد]؛ بالنسبة لأسرة قواعد شيف ، قمنا بتصنيع 13 مركب من هذه المركبات الثلاثة عشر المكونة 3 مركبات متبلورة والأخرى في شكل مساحيق ، هذه الجزيئات لها أطوال مختلفة من السلسلة المترافقة . في هذه العائلة من قواعد شيف هناك ثلاثة مركبات في شكل بلورات تتميز بحيود أشعة إكس وهي: (1-1) - (1'E-1'E) - 1' - 4-4 فينيل (ثنائي)-N-4- فلوروفينيل ميثان ايمين) و(-N-E- مينو كسيفينيل-1-4- نيترو فينيل ميثان ايمين) و(-N-E- بنزيل-1-4- (نتروفيل)ميثان ايمين).

في الجزء الثاني ، تم دراسة الخصائص البصرية غير الخطية لجزيئات للعائلتين ، مجمعات التنسيق وقواعد شيف هذه الأنظمة ذات نقل قوي داخل الجزيئات تمثل مواد أكثر تكيفاً وأفضل المرشحين لهذا المجال. تم إجراء دراسة تجريبية ونظرية لخصائص هذه الجزيئات باستخدام تقنية الخصائص البصرية غير الخطية من الدرجة الثالثة. على طبقات رقيقة باستخدام مصادر ليزر نابضة عند (1064 نانومتر). تم الحصول على نتائج جيدة ، وإظهار تأثير عمليات نقل الإلكترون وتأثير مجموعات المانحين والمتلقي للإلكترون على تحسين الخصائص البصرية غير الخطية من الدرجة الثالثة.

الكلمات المفتاحية : مجمع التنسيق ، قاعدة شيف ، حيود الأشعة السينية ، طبقة رقيقة ، الخصائص البصرية غير الخطية ، تحسين الخصائص البصرية غير الخطية من الدرجة الثالثة.

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/301608318>

Synthesis, spectral, optical properties and theoretical calculations on schiff bases ligands containing o-tolidine

Article in *Optical Materials* · January 2016

CITATIONS

0

READS

59

10 authors, including:



Abdelmalek Bouraiou

University of Constantine 1

104 PUBLICATIONS 111 CITATIONS

SEE PROFILE



Bohdan Kulyk

University of Angers

37 PUBLICATIONS 198 CITATIONS

SEE PROFILE



Sofiane Bouacida

Université Larbi Ben Mhidi

403 PUBLICATIONS 322 CITATIONS

SEE PROFILE



Zouhir Sofiani

Université Ibn Tofail

44 PUBLICATIONS 282 CITATIONS

SEE PROFILE

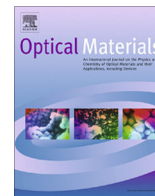
Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Green Electrochemistry [View project](#)



Electrochemical Polymerization of new conjugated compounds for Electrochromic Devices and Organic Solar Cells [View project](#)



Synthesis, spectral, optical properties and theoretical calculations on schiff bases ligands containing o-tolidine



S. Arroudj^a, M. Bouchouit^b, K. Bouchouit^{c,*}, A. Bouraiou^b, L. Messaadia^c, B. Kulyk^d, V. Figa^e, S. Bouacida^b, Z. Sofiani^f, S. Taboukhat^{d,g}

^a Faculté des Sciences et Technologie, Université Abbes Laghrour-Khenchela, 40000 Khenchela, Algeria

^b Unité de recherche de Chimie de l'Environnement, et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université Frères Mentouri, Constantine 25000, Algeria

^c Laboratoire Energétique Appliquée et Matériaux, Université de Jijel, Jijel 18000, Algeria

^d LUNAM Université, Université d'Angers, CNRS UMR 6200, Laboratoire MOLTECH-Anjou, 2 Bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex, France

^e Department of Industrial Engineering – University of Naples “Federico II”, Via Claudio 21, 80125 Naples, Italy

^f LOPCM Laboratory, Faculty of Science, Ibn Tofail University, Kenitra, Morocco

^g Laboratory of Materials Engineering and Biosciences, ENS, University Hassan II, Casablanca, Morocco

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 October 2015

Received in revised form 27 December 2015

Accepted 30 December 2015

Available online 4 January 2016

Keywords:

Schiff base

NLO, THG, DFT

Hyperpolarizability (β)

ABSTRACT

This paper explores the synthesis, structure characterization and optical properties of two new schiff bases. These compounds were obtained by condensation of o-tolidine with salicylaldehyde and cinnamaldehyde. The obtained ligands were characterized by UV, ¹H and NMR. Their third-order NLO properties were measured using the third harmonic generation technique on thin films at 1064 nm. The electric dipole moment (μ), the polarizability (α) and the first hyperpolarizability (β) were calculated using the density functional B3LYP method with the lanl2dz basis set. For the results, the title compound shows nonzero β value revealing second order NLO behaviour.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Many researches are focused on the design of new molecules for nonlinear optical (NLO) properties due to their potential application like optical switches, modulators, optoelectronic, photonic applications, optical computing and integrated optical circuits for telecommunications [1,2]. The molecular nature of the materials offers considerable design possibilities which should permit to scale up the favourable molecular nonlinear optical properties to macroscopic devices [3–8]. Organic nonlinear optical materials with π -conjugated systems represent a large class of such materials with high nonlinearity, fast response and high optical damage threshold [9–15]. However, their use for applications is limited by their rather poor mechanical and thermal stabilities and the lack of sufficiently large single crystals of optical quality.

Schiff bases are organic materials obtained by condensation of amines with carbonyl compounds, discovered by Nobel Prize winner (Hugo Schiff) [16]. In the field of coordination chemistry schiff base compounds are essential, especially in the formation of complexes of schiff bases because these ligands are potentially capable

of forming stable complexes with metal ions [17]. Schiff bases complexes and ligand are extensively studied for their large applications; they are used into measure and control the intensity of the radiation, optical computers, in imaging systems, as well as organic materials in reversible optical memories as in the molecular memory storage, and photodetectors in biological systems [18–20].

In this paper, we present the synthesis of two new schiff bases. These compounds were characterized by UV, ¹H and NMR. Their third-order NLO properties were measured using the third harmonic generation technique on thin films at 1064 nm. The quantum chemical parameters, such as EHOMO, ELUMO, ΔE (energy gap), dipole moment (μ), average polarizability and first hyperpolarizability were calculated using Density Functional Theory (DFT).

2. Experimental

2.1. Materials and instrumentation

All chemicals reagents and solvents were of analytical grade and were used as received. ¹H NMR and ¹³C NMR spectra were recorded on a Brüker Avance DPX 250 spectrometer at 250 MHz for proton and at 62.9 MHz for ¹³C. UV spectra were recorded on UV/Vis Spectrophotometer Optizen 1220.

* Corresponding author.

E-mail address: karim.bouchouit@laposte.net (K. Bouchouit).

2.2. Synthesis

The compounds **1** and **2** were obtained by condensation of *o*-tolidine with salicylaldehyde and cinnamaldehyde, respectively using methanol as solvent at room temperature [21]. Note that no purification was needed and the corresponding compounds **1** and **2** were isolated by simple filtration after precipitation in 90% and 85% of yields.

2.3. Preparation of schiff bases **1** and **2**

2-((2-methyl-4-(3-methyl-4-(*N*-(2-hydroxyphenylmethylene) amino)phenyl)phenylimino) methyl)phenol **1** and 2-methyl-*N*-((*E*)-3-phenylallylidene)-4-(3-methyl-4-amino(*E*)-3-phenylallylidene) phenyl)benzenamine **2** (see Fig. 1) were prepared according to the reported method [17]. *o*-Tolidine (5 mmol) and salicylaldehyde or cinnamaldehyde (10 mmol) in methanol (20 mL) were stirred for 24 h at r.t. The formed precipitate was filtered, washed with cold methanol and dried at reduced pressure.

2-((2-methyl-4-(3-methyl-4-(*N*-(2-hydroxyphenylmethylene) amino)phenyl)phenylimino) methyl)phenol (**1**)

Yield = 90%; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃): δ 13.65 (s, OH, 2H), 8.65 (s, N=CH, 2H), 7.56–7.38 (m, Ar–H, 8H), 7.24 (d, *J* = 7.7 Hz, Ar–H, 2H), 7.10 (m, Ar–H, 4H), 2.51 (s, CH₃, 6H); (chloroform, λ (nm)): 214, 278, 330, 501.

2-methyl-*N*-((*E*)-3-phenylallylidene)-4-(3-methyl-4-amino (*E*)-3-phenylallylidene) phenyl) benzenamine (**2**)

Yield = 85%; ¹H NMR (250 MHz; CDCl₃): δ 8.27–8.23 (m, N=CH, 2H), 7.62–7.58 (m, Ar–H, 4H), 7.50–7.36 (m, Ar–H, =CH, 10H), 7.21–7.17 (m, Ar–H, 4H), 7.00 (d, *J* = 7.8 Hz, Ar–H, 2H), 2.46 (s, CH₃, 6H); ¹³C NMR (62.9 MHz; CDCl₃): δ 161.3, 150.3, 143.8, 138.3, 135.7, 132.5, 129.6, 129.0, 128.9, 128.9, 127.6, 125.2, 118.2, 18.3; UV–Vis (chloroform, λ (nm)): 303, 366, 381.

2.4. Preparation of thin films

The molecule **1** and **2** were dissolved in dichloromethane (30 mg/ml). Spin deposition with controlled thickness was used to fabricate thin films of studied molecules on BK7 glass slides. The principle of deposition is based on a homogeneous spreading out of the solution on the rotating substrate with an angular speed of 800e1000 rpm. After the deposition, thin films were heated in a 70 °C oven for 30 min in order to eliminate any remaining solvent. The thicknesses of the layers were around 200 nm.

2.5. Nonlinear optical properties

2.5.1. THG measurements

Electronic contribution to third order NLO susceptibility of the studied compound was evaluated by third harmonic generation (THG) experiment by transmission. The analyses were performed

on thin films using a Q-switched Nd:YAG laser working at 1064 nm with 16 ps pulse duration, 10 Hz repetition rate and 1.6 mJ energy per pulse. The thin films of 200 nm were mounted on a rotating stage and the beam focalised to ensure nonlinear effects. The TH generated signal was firstly weakened by density filters then selected using an interferential filter (355 nm) before reaching the photomultiplier tube (Model: Hamamatsu). A portion of the input beam was picked off and measured by a fast photodiode to monitor the input energy. The angular dependence of the THG intensity leads to the so-called Maker fringes [22]. The experiment was calibrated using a fused silica plate ($\chi_{\text{THG}}^{(3)} = 2 \cdot 10^{-22} [m^2/V^2]$, at $\lambda\omega = 1064 \text{ nm}$) [23] which is frequently used as standard reference for cubic NLO effects.

2.5.2. Computational studies

Theoretical calculations were performed using Gaussian 09 suite of program [24]. Geometry optimization for both the molecules studies were carried out at the DFT level of theory using the hybrid density functional B3LYP method (Becke's three-parameter nonlocal exchange functional) [25] and the correlation functional of Lee et al. [26] with the lan12dz basis set. Stationary points have been positively identified for local minima with the number imaginary frequencies (NIMAG = 0). Vibrational band assignments were made using the Gauss-View molecular visualization program [27]. The quantum chemical parameters, such as E_{HOMO} (energy highest occupied orbital), E_{LUMO} (energy of lowest unoccupied molecular orbitals), ΔE (energy gap), dipole moment (μ), average polarizability and first static hyperpolarizability were calculated and discussed.

3. Resultants and discussion

Fig. 2 displays the UV–Vis spectra of two compounds dissolved in chloromethane. These spectra were performed with a cell thickness of about 1 cm and a very weak concentration ($\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$). The spectra showed that these compounds absorb in a weak zone between 200 nm and 350 nm. From these spectra we can notice that the absorption bands attributed to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition. Making a comparison between both the absorption spectra of studied molecules, it can be seen as an obvious blue-shift of the absorption peak wavelength with the increase of the length of conjugation chain.

To extract the third order NLO susceptibility, we have assumed that third harmonic (TH) is generated by thin film; and the medium is being without losses and dispersion. The intensity of the generated TH is given by the following formula [28,29]:

$$\frac{\chi_s^{(3)}}{\chi_s^{(3)}} = \frac{2}{\pi} \frac{I_{c,q}}{d} \sqrt{\frac{I_{3\omega}^2}{I_{\omega}^2}}, \quad (1)$$

$$I_{c,s} = \frac{\lambda_{\omega}}{6(n_s(3\omega) - n_s(\omega))}$$

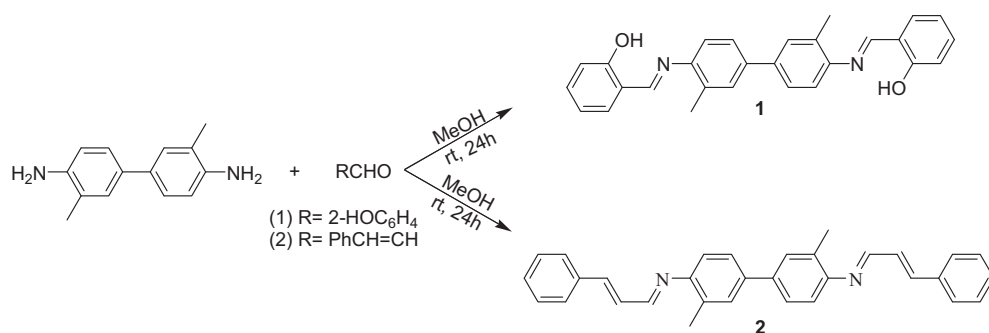


Fig. 1. Synthesis of compounds **1** and **2**.

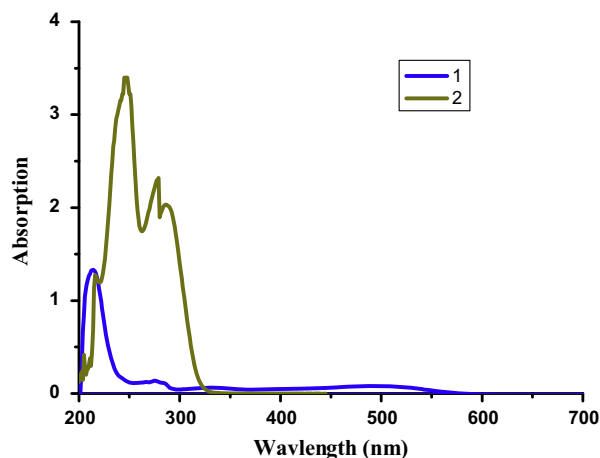


Fig. 2. The absorption spectra of molecules 1 and 2.

were $\chi^{(3)}$ and $\chi_s^{(3)}$ denote third order nonlinear susceptibilities of the studied materials and silica, respectively, $I^{3\omega}$ and $I_s^{3\omega}$ are the third harmonic intensities of the materials studied and silica, respectively, λ_ω is the wavelength of the fundamental beam ($\lambda_\omega = 1064$ nm), and $n_{s(\omega)}$ and $n_{s(3\omega)}$ are the refractive indices of silica at the wavelength of the fundamental and the third harmonic beam, respectively ($n_{s(\omega)} = 1.4496$ at 1064 nm and $n_{s(3\omega)} = 1.4761$ at 355 nm).

Fig. 3 illustrates the experimental result of TH intensity as a function of incident angle. The $\chi_{\text{THG}}^{(3)}$ values of pigments thin films were evaluated by comparing the TH signal with that from reference material. In our calculations using formula 1. The values derived from THG measurements of the investigated materials are listed in Table 1. Also, we can observe from Fig. 3 (2) the THG signal seem to decrease gradually. This phenomenon due to inhomogeneities on the sample surface and the thickness of the film for compound 2, which cause signal fluctuations.

The values of third order nonlinear optical susceptibility of schiff bases thin films at a measurement wavelength of 1064 nm have been estimated at $1.9 \cdot 10^{-20} [m^2/V^2]$ and $2.2 \cdot 10^{-20} [m^2/V^2]$ for molecule 1 and 2 respectively (Table 1). These values are two orders of magnitude larger than $\chi_{\text{THG}}^{(3)}$ the value of silica, which is the reference material for THG method. Also, we can observe from Table 1 that $\chi_{\text{THG}}^{(3)}$ of molecule 2 is bigger than $\chi_{\text{THG}}^{(3)}$

Table 1

The values of third order nonlinear optical susceptibility ($\chi_{\text{THG}}^{(3)}$) of schiff bases thin films obtained from THG experiment.

Simple	d (nm)	$\chi_{\text{THG}}^{(3)} \cdot 10^{22} [m^2/V^2]$
1	270	187.72
2	230	218.64
Silica	–	2

Table 2

Calculated dipole moment (debye), average polarizability $\bar{\alpha}(\text{\AA}^3)$ and first hyperpolarizability β_0 (esu) for ligands (1, 2).

Components	(1)	(2)
μ_x	–3.5113	–1.3195
μ_y	–1.7418	0.5626
μ_z	0.1976	–0.1637
μ_{tot} (Debye)	3.9246	1.4437
$\bar{\alpha}(\text{\AA}^3)$	61.80	84.120
β_0 (esu)	0.160×10^{-30}	2.62×10^{-30}

Table 3

Calculated quantum chemical parameters of the molecule 1 and 2 calculated at DFT level using the B3LYP/lan12dz basis set.

Ligands	Total energy (Hartrees)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
(1)	–1341.16523439	–5.455	–2.002	3.453
(2)	–1344.84812627	–5.441	–2.371	3.07

of molecule 1, this difference is due to the number of π -conjugated system, molecule 2 is longer than 1. These results are in good agreement with the results obtained from Density Functional Theory (DFT); therefore the charge transfer in the ligand 2 is greater than ligand 1.

All quantum chemical calculations were performed using Density Functional Theory (DFT).

The Gaussian 09 program [24] was used to calculate the total dipole moment μ , average polarizability $\bar{\alpha}$ and the first static hyperpolarizability (β_0) using the B3LYP/lan12dz basis set based on the finite field approach. The polarizabilities and first static hyperpolarizabilities characterize the response of a system in an applied electric field [30], while the definition can be found elsewhere [31–33]. The (β_0) components of Gaussian 09 output are reported in atomic units and therefore the calculated values are

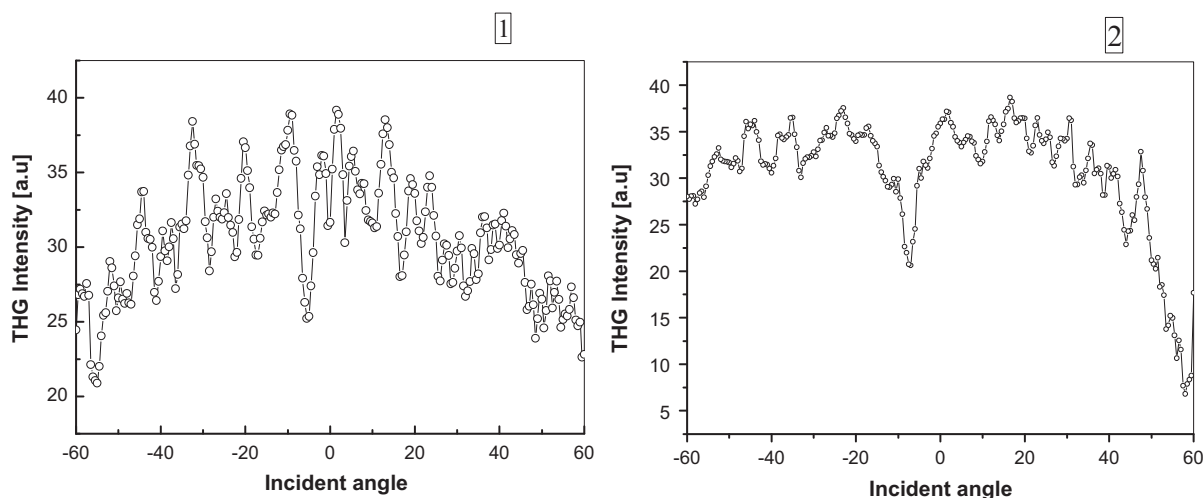


Fig. 3. Third harmonic intensity as a function of the incident angle.

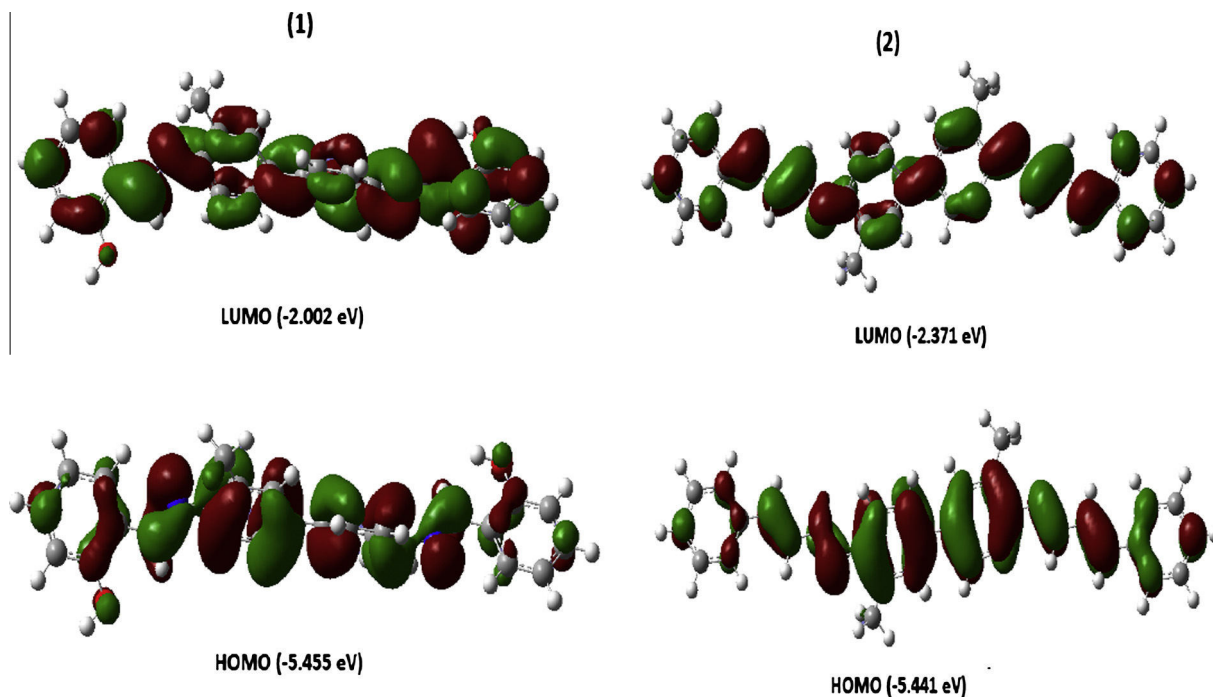


Fig. 4. The frontier molecular orbitals of the molecules 1 and 2.

converted into esu units ($1 \text{ a.u.} = 8.6393 \times 10^{-33} \text{ esu}$). According to the present study, the calculated values of total dipole moment μ , the average polarizability $\bar{\alpha}$, and the first static hyperpolarizability (β_0) of molecule 2 are equal to 1.4437 debye, 84.120 \AA^3 , and $2.62 \times 10^{-30} \text{ esu}$, respectively and for molecule 1 these values are 3.9246 D, 61.80 \AA^3 , and $0.160 \times 10^{-30} \text{ esu}$ (Table 2). The first static hyperpolarizability of molecule 2 is 3.47 times greater than those of molecule 1. The significant difference between molecule 1 and the 2 is the introduction of an extra double bond with will enhance the conjugation of the system. The results indicate that compound 2 have better NLO properties than 1.

The energy gap ($\Delta E_{L-H} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), explains the eventual charge transfer interaction taking place within the molecules. The HOMO represents ability to donate an electron and LUMO represents the ability to obtain an electron. The energy gap was calculated at B3LYP/lan12dz level, which reveals the chemical reactivity of molecules and proves the occurrence of eventual charge transfer within molecules. The frontier orbital gap helps to characterize the chemical reactivity and kinetic stability of the molecules. A molecule with a small frontier orbital gap is more polarizable and is generally associated with a high chemical reactivity, low kinetic stability and is also termed as soft molecule [34]. The calculated HOMO and LUMO gaps are presented in Table 3, the frontier orbital gaps of molecule 2 and 1 are to be 3.07 a.u. and 3.453 a.u., respectively. Which clearly shows that 2 slightly more reactive than its 1. The 3D plots of the frontier orbitals HOMO and LUMO, for the both molecules are as shown in Fig. 4. It can be seen that, the HOMO for the molecules 1 and 2 is delocalized almost over the whole π -conjugated system, While the LUMO, and is also delocalized over the whole molecules. The LUMO energy for the molecule 2 is lower than the molecule 1 reflecting intermolecular charge transfer and delocalization of electron density within the molecule.

4. Conclusion

In this work we have presented the synthesis, the structural characterization, the study of the nonlinear optical properties

(NLO) and the theoretical calculations of two new schiff bases ligands. These ligands were obtained by condensation of o-tolidine with salicylaldehyde and cinnamaldehyde, respectively, using methanol as solvent at room temperature. Their compositions were inferred from UV–Vis and multinuclear NMR spectroscopy. The ligand 2 exhibits more interesting nonlinear optical properties than 2. The chemical structural showed clearly that the differences between the two schiff bases are mostly due to the number of π -conjugated system. These results are in good agreement with results obtained from Density Functional Theory (DFT); therefore the charge transfer in the compound 2 is greater than compound 1.

References

- [1] D.S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, New York, 1987.
- [2] H. El Ouazzani, S. Dabos-Seignon, D. Gindre, K. Iliopoulos, M. Todorova, R. Bakalska, P. Penchev, S. Sotirov, Ts. Kolev, V. Serbezov, A. Arbaoui, M. Bakasse, B. Sahraoui, Novel styrylquinolinium dye thin films deposited by pulsed laser deposition for nonlinear optical applications, *J. Phys. Chem. C* 116 (12) (2012) 7144–7152.
- [3] D.J. Williams, P. Prasad, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991.
- [4] J.L. Brédas, C. Adant, P. Tack, A. Persoon, B.M. Pierce, *Chem. Rev.* 94 (1994) 243.
- [5] F. Kajzar, J.D. Swalan, *Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics*, Gordon and Breach Publishers, 1996.
- [6] M.G. Kuzyk, C.W. Dirk, *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*, Marcel Dekker, 1998.
- [7] J.V. Moloney, *Nonlinear Optical Materials*, Springer, New York, 1998.
- [8] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*, Academic Press, Boston, 1994.
- [9] D. Josse, R. Heirle, I. Ledoux, J. Zyss, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 2251.
- [10] B.F. Levine, C.G. Bethea, C.D. Thermond, R.T. Lynch, J.L. Bernstein, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 2523.
- [11] R. Hierle, J. Badan, J. Zyss, *J. Cryst. Growth* 69 (1984) 545.
- [12] B. Sahraoui, X. Nguyen Phu, M. Sallé, A. Gorgues, *Opt. Lett.* 23 (23) (1998) 1811–1813.
- [13] T. Kolev, I.V. Kityk, J. Ebothe, B. Sahraoui, *Chem. Phys. Lett.* 443 (4) (2007) 309–312.
- [14] A. Migalska-Zalas, Z. Sofiani, B. Sahraoui, I.V. Kityk, S. Tkaczyk, V. Yuvshenko, J.-L. Fillaut, J. Perruchon, T.J.J. Muller, *J. Phys. Chem. B* 108 (38) (2004) 14942–14947.
- [15] K. Iliopoulos, A. El-Ghayoury, H. El Ouazzani, M. Pranaitis, E. Belhadj, E. Ripaud, M. Mazari, M. Sallé, D. Gindre, B. Sahraoui, *Opt. Express* 20(23)(2012) 25311–25316.

- [16] M.A. Ashraf, K. Mahmood, A. Wajid, [Synthesis, characterization and biological activity of schiff bases](#), *IPCBE* 10 (2011) 1–7.
- [17] P. Souza, J.A. Garcia-Vazquez, J.R. Masaguer, *Transit. Met. Chem.* 10 (1985) 410.
- [18] K. Tanaka, R. Shimoura, M.R. Caira, [Synthesis, crystal structures and photochromic properties of novel chiral Schiff base macrocycles](#), *Tetrahedron Lett.* 51 (2) (2010) 449–452.
- [19] G. Pistolis, D. Gegiou, E. Hadjoudis, [Effect of cyclodextrin complexation on thermochromic Schiff bases](#), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 93 (2–3) (1996) 179–184.
- [20] K. Brodowska, E. Lodyga-Chruscinska, [Schiff bases—interesting range of applications in various fields of science](#), *ChemInform* 46 (11) (2014) 129–134, 68, 2.
- [21] B.R. Parekh, N.A. Langalia, K.A. Thaker, *J. Indian Chem. Soc.* 61 (6) (1984) 558–560.
- [22] D. Maker, R.W. Terhune, M.F. Niseno, C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 8 (1962) 21.
- [23] U. Gubler, C. Bosshard, *Phys. Rev. B* 16 (2000) 10702.
- [24] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Crossi, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [25] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [27] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView Version 5.0.9*, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [28] K. Kubodera, H. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 182 (1) (1990) 103–113.
- [29] X.H. Wang, D.P. West, N.B. McKeown, T.A. King, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (7) (1998) 1895–1903.
- [30] C.R. Zhang, H.S. Chen, G.H. Wang, *Chem. Res. Chin. U.* 20 (2004) 640–646.
- [31] Y. Sun, X. Chen, L. Sun, X. Guo, W. Lu, *J. Chem. Phys. Lett.* 381 (2003) 397–403.
- [32] O. Christiansen, J. Gauss, J.F. Stanton, *J. Chem. Phys. Lett.* 305 (1999) 147–155.
- [33] D.A. Kleinman, *Phys. Rev.* 126 (1962) 1977–1982.
- [34] I. Fleming, [Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions](#), John Wiley and Sons, New York, 1976. 05–27.



Crystal structure and DFT computational studies on diaquabis(pyridine) cobalt(II) dichloride

L. Messaadia, S. Arroudj, K. Bouchouit, N. Benali-Cherif, S. Bouacida & H. Merazig

To cite this article: L. Messaadia, S. Arroudj, K. Bouchouit, N. Benali-Cherif, S. Bouacida & H. Merazig (2016) Crystal structure and DFT computational studies on diaquabis(pyridine) cobalt(II) dichloride, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 634:1, 130-138, DOI: 10.1080/15421406.2016.1191893

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2016.1191893>



Published online: 26 Sep 2016.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Crystal structure and DFT computational studies on diaquabis(pyridine) cobalt(II) dichloride

L. Messaadia^a, S. Arroudj^b, K. Bouchouit^a, N. Benali-Cherif^b, S. Bouacida^c, and H. Merzig^c

^aLaboratoire Energetique Appliquee et Materiaux, Universite de Jijel, Jijel, Algeria; ^bFaculte des Sciences et Technologie Universite Abbes Laghrour-Khenchela, Khenchela, Algeria; ^cUnite de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moleculaire Structurale, CHEMS, Universite Constantine, Algeria

ABSTRACT

Single-crystal diffraction experiment was carried out using the high-resolution home diffractometer equipped with an area detector. Data sets were collected at room temperature (293 K) Mo K_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The molecule structure of Diaquabis(pyridine) cobalt(II) dichloride crystallizes in a space group *P*-1 of triclinic system with cell parameters $a = 6.1718(3) \text{ \AA}$, $b = 6.5395(3) \text{ \AA}$, $c = 8.5379(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.199(3)^\circ$, $\beta = 102.822(3)^\circ$, $\gamma = 97.484(3)^\circ$ and $V = 309.49(3) \text{ \AA}^3$. The molecular geometry were calculated using the density functional method (B3LYP) with 3-21G basis set. The calculated results show that the optimized geometry can well reproduce the crystal structure. The electric dipole moment (μ), the polarizability (α) and the first hyperpolarizability (β) were calculated using the density functional B3LYP method with the lanl2dz basis set. For the results, the title compound shows nonzero (β) value revealing second order NLO behavior.

KEYWORDS

X-ray; single crystal; organometallic; DFT; hyperpolarizability (β); NLO

1. Introduction

In the recent years many researches were established on the physical and chemical properties of the complexes organics witch present a great potential for photonic and the nonlinear optical (NLO) properties due to their high molecular transfer charge [1,2].

Considerable number of organometallic compounds have been studied for their potential applications in nonlinear optics, ferroelectric, superconductivity, magnetic and electrical properties [3–6]. Pyridine ligands have received considerable attention in the fields of coordination chemistry and molecular materials. This ligand is of interest due to his capacity to act towards metal atoms with various coordination modes and for their high degree of electronic [7–10].

In this paper, we present the results of the X-ray single-crystal diffraction and the molecular geometry calculation of the diaquabis(pyridine) cobalt(II) dichloride [C₁₀H₁₄Cl₂Co₁N₂O₂] compound. This compound crystallizes in a space group *P*-1 of triclinic system with cell

CONTACT K. Bouchouit ✉ karim.bouchouit@laposte.net

CCDC 951979 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223 336 033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/gmcl.

This paper was originally submitted to *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Volumes 627–628, Proceedings of the 13th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM 2015).

parameters $a = 6.1718(3) \text{ \AA}$, $b = 6.5395(3) \text{ \AA}$, $c = 8.5379(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.199(3)^\circ$, $\beta = 102.822(3)^\circ$, $\gamma = 97.484(3)^\circ$ and $V = 309.49(3) \text{ \AA}^3$. Using the density functional method (B3LYP) with 3-21G basis set the molecular geometry is calculated. The calculated results were a good agreement with the results obtained from crystal structure.

2. Experiments

2.1. Preparation

The title compound $[\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{NO})_2, 2\text{H}_2\text{O}]$ was obtained from an acetonitrile solution of the CoCl_2 (0.23793g, 1mmol) and the pyridine ligand ($160\mu\text{l}$; 2mmol) was refluxed for 1h at room temperature. The blue crystals suitable for X-ray analysis were precipitated and washed in water.

X-ray

Single-crystal diffraction experiment was carried out using the high-resolution home diffractometer equipped with an area detector. Data sets were collected at room temperature (293 K) Mo K_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The compound crystallizes in a space group $P-1$ of triclinic system with cell parameters respectively: $a = 6.1718(3) \text{ \AA}$, $b = 6.5395(3) \text{ \AA}$, $c = 8.5379(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 109.199(3)^\circ$, $\beta = 102.822(3)^\circ$, $\gamma = 97.484(3)^\circ$ and $V = 309.49(3) \text{ \AA}^3$. The crystal structure was solved by direct methods using SIR92 (WINGX) [11] and refined by a full matrix least-square method using SHELXL97 [12]. Non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms were located by Fourier difference map and refined with isotropic thermal parameters. Details of the collected parameters, crystallographic data and final agreement factors are presented in the Table 1. All hydrogen bonds are listed in Tables 1.

2.2. Computational methods

Theoretical calculations were performed with the Gaussian 09 program [13]. The complex was optimized using the hybrid density functional B3LYP method (Becke's three-parameter nonlocal exchange functional [14] and the correlation functional of Lee et al [15] with the lanl2dz basis set. Stationary points have been positively identified for local minima (with the number imaginary frequencies $\text{NIMAG} = 0$). Vibrational band assignments were made using the Gauss-View molecular visualization program [16]. The optimized geometric parameters (bond lengths and angles) of the title compound have been calculated using B3LYP/lanl2dz method. Theoretical and experimental geometric parameters are listed in Table 2.

3. Results and discussion

3.1. Structures and crystal packing

The asymmetric unit of Diaquabis(pyridine) cobalt(II) chloride compound (see Figure 1) consists one Co metal located on inversion center, bonded at two pyridine ligands and coordinated by two water molecules and two chloride atoms.

Table 1. Crystal data and structure refinement for Diaquabis(pyridine) cobalt(II) chloride.

$C_5H_7ClCoNO$	$Z = 2$
$M_r = 162.03$	$F(000) = 165$
Triclinic, P-1	$D_x = 1.739 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 6.1718 (3) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 6.5395 (3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 1741 reflections
$c = 8.5379 (4) \text{ \AA}$	$\theta = 2.6\text{--}25.0^\circ$
$\alpha = 109.199 (3)^\circ$	$\mu = 1.81 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 102.822 (3)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$
$\gamma = 97.484 (3)^\circ$	Prism, white
$V = 309.49 (3) \text{ \AA}^3$	$0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$
Data collection	
APEXII, Bruker-AXS diffractometer	1038 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: Enraf Nonius FR590	$R_{\text{int}} = 0.015$
Graphite monochromator	$\theta_{\text{max}} = 25.0^\circ, \theta_{\text{min}} = 2.6^\circ$
CCD rotation images, thick slices scans	$h = -7 \rightarrow 7$
2758 measured reflections	$k = -7 \rightarrow 7$
1093 independent reflections	$l = -10 \rightarrow 10$
Refinement	
Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.020$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.043$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1.10$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.P)^2 + 0.3101P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
1093 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
87 parameters	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.21 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.21 \text{ e \AA}^{-3}$

The projection of the structure on the plan (a,c) (see Fig. 2) shows that this one is formed by chains along the direction b. These chains are constituted by the pyridine ligands. The cohesion and the stability of the structure are insured by a three-dimensional network of hydrogen bonding interactions O–H ...Cl.

Table 2. Selected molecular structure parameters.

Parameters	Experimental	B3LYP/lanl2dz
Bond lengths (Å°)		
C1-C2	1.380	1.402
C2-C3	1.377	1.406
C3-C4	1.383	1.406
C4-C5	1.383	1.402
Cl1-Co1	2.508	2.454
N1-Co1	2.126	1.998
O1W-Co1	2.108	2.239
Bond angles (°)		
C-C-C	118,9°	119.11°
C-Cl-O	91.26°	81.00°
Cl-Co-N	90.29°	91.29°
N-Co-O	92.62°	91.78°
C3-C4-C5	119.0°	119.26°
C2-C3-C4	118.5°	118.55°
C1-C2-C3	119.2°	119.26°

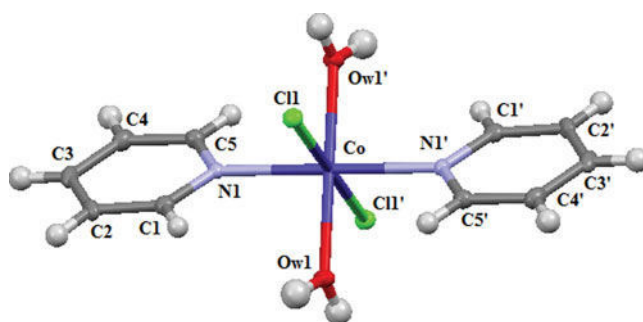


Figure 1. Molecule structure of Diaquabis(pyridine) cobalt(II) chloride compound.

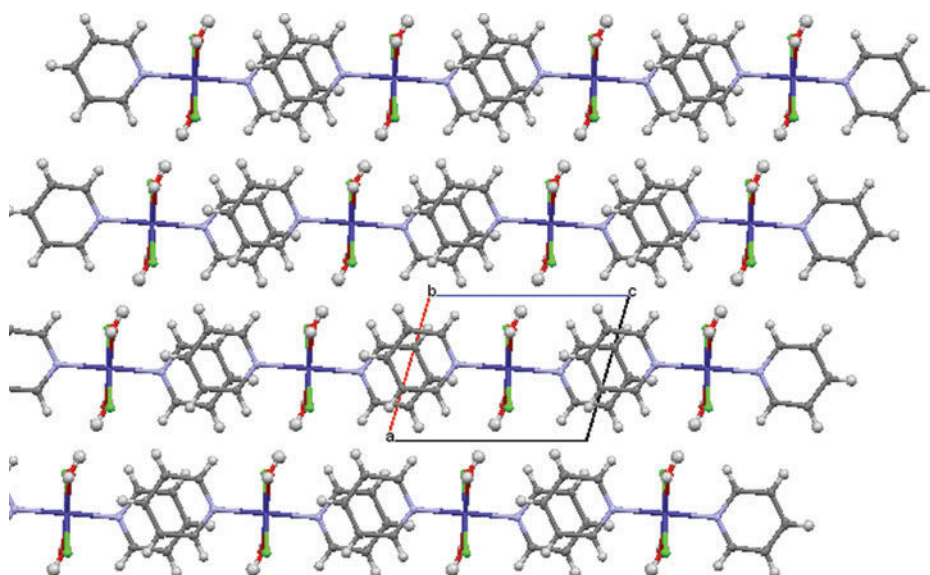


Figure 2. Packing diagram of the structure along the b axis.

The environment of the atom of cobalt is an octahedron defined by two N donor atoms of the pyridine ligand with the length of Co–N bond of 2.126 Å, O atoms of two water molecules with the length of Co–Ow bond of 2.108 Å and two Cl atoms on length bond of 2.508 Å.

The environment octahedral of the atom of Co ($\text{CoN}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$) develops in a chain following a and c at $\frac{1}{2}$ of a and $\frac{1}{2}$ of c (see Fig. 3).

Both pyridine ligands possess a plane geometry situated in the same plane and are substituted at N1. The lengths of C–C and C–N bonds of the pyridine ligands are comparable to the results found in the literature [17–20] with an average distance respectively of C–C and C–N bonds of 1.381 Å and 1.341 Å.

The crystal packing of the studied compound is stabilized by a complex hydrogen bonding network involving the coordinating water molecules as donors to the Cl acceptor atoms of the chloride atoms, forming four medium-strength interactions (Table 3). These hydrogen bonds arrange the complex molecules into layers parallel to the c axis (Fig. 4).

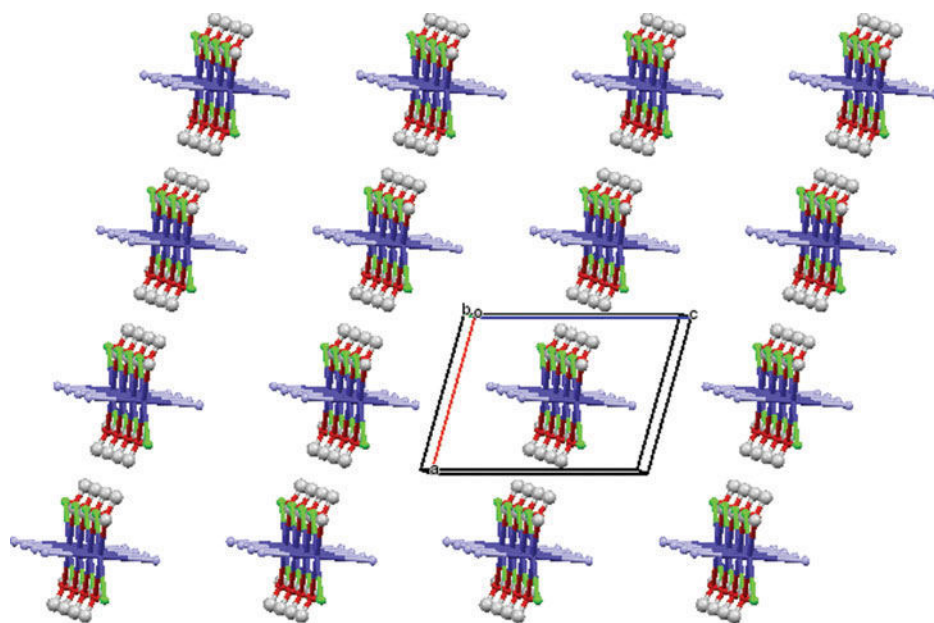


Figure 3. Packing diagram the environment of the atom of cobalt.

Table 3. The calculated average polarizability α_{tot} (Å^3).

Molecule	α_{xx} (ua)	α_{yy} (ua)	α_{zz} (ua)	$\langle \alpha \rangle$ (Å^3)
$[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2, H_2O]$	155.580	114.985	234.920	24,937

3.2. Optimized structure

From Table 2, we can see that the optimized bond lengths are slightly longer than the experimental values and the bond angles are slightly different from the experimental ones. In general, all the calculated parameters are in good agreement with the reported experimental data. The biggest difference of bond lengths between the experimental and the calculated values is found at O1W-Co1 bond, with the different value being 0.131Å for lan12dz. For the bond angles, the biggest difference occur at C-Cl-O bond angle, with the different value being 10.26° . It can be noted that the experimental results are for the solid phase and the theoretical calculations are for the gas phase.

3.3. Polarizability and hyperpolarizability

Dipole polarizabilities calculated at the B3LYP/3-21G level of theory are shown in Table 3.

In this work, molecular polarizability (α) is calculated using DFT at B3LYP/3-21G.

The calculated total dipole moments and polarizability are equal to 3,065 Debye and $24,937\text{Å}^3$ respectively. The electric dipole moment μ_e of a molecule is a quantity of fundamental importance in structural chemistry. When a molecule is subject to an external electric field E , the molecular charge density may rearrange and hence the dipole moment may change. This change can be described by the tensor Eq. (1)

$$\mu_{tot} = \mu_0 + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k \quad (1)$$

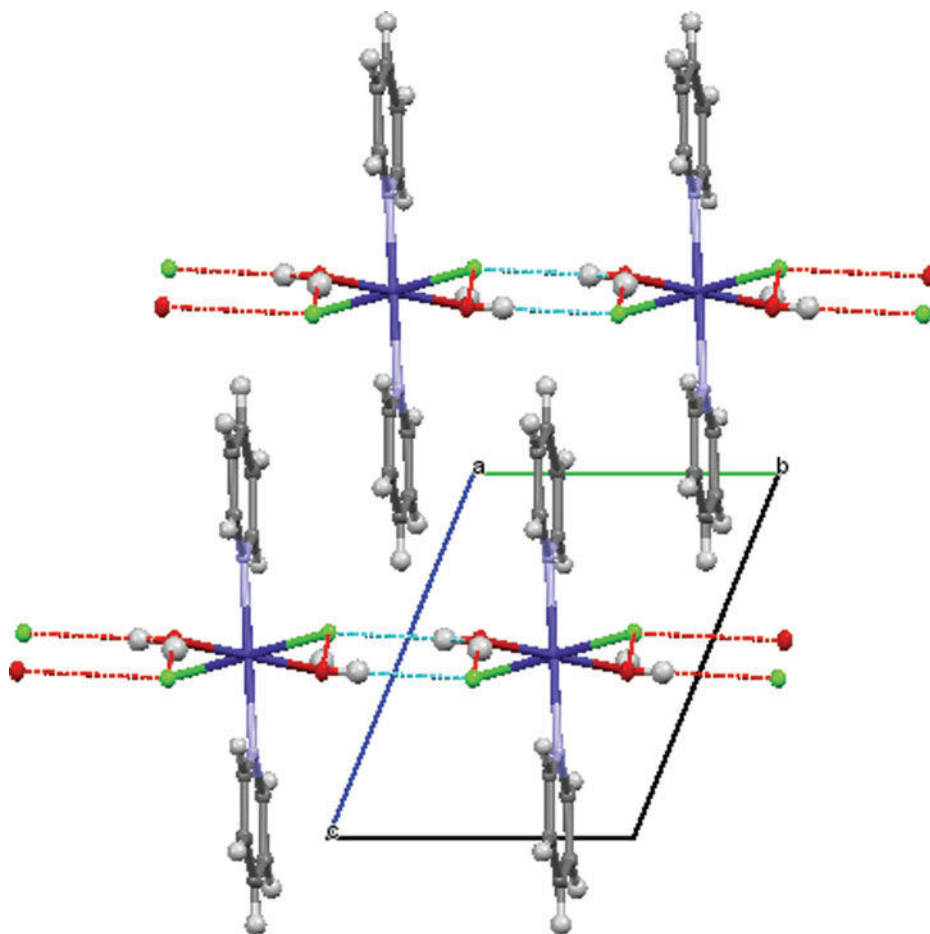


Figure 4. The three-dimensional packing of Diaquabis(pyridine) cobalt(II) chloride viewed down the *a* axis.

Where μ_0 is the dipole in the absence of a field and μ_{tot} is the dipole moment in the presence of the field. α_{ij} is the dipole polarizability tensor, β_{ijk} define the first hyperpolarizability tensor components.

The average static polarizability $\langle \alpha_{ij} \rangle$ tensor is defined, in terms of cartesian components as:

$$\alpha_{ij} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (2)$$

First hyperpolarizability is a third rank tensor that can be described by a $3 \times 3 \times 3$ matrix. The 27 Components of the 3D matrix can be reduced to 10 components due to the Kleinman symmetry. ($\beta_{xyy} = \beta_{yxy} = \beta_{yyx}$, $\beta_{yyz} = \beta_{zyy} = \beta_{yzy}$, . . . likewise other permutations also take same value).

The output from Gaussian 09 provides 10 components of this matrix as β_{xxx} , β_{xxy} , β_{xyy} , β_{yyy} , β_{xxz} , β_{xyz} , β_{yyz} , β_{xzz} , β_{yzz} , β_{zzz} , respectively.

The components of β can be calculated using the following equation:

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{i \neq j} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}).$$

Table 4. All β components and β_{tot} calculated using B3LYP for $[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2, H_2O]$.

Complex	Hyperpolarizability	
$[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2]$	β_{xxx}	0.7173742
	β_{xyy}	-0.0183112
	β_{xyy}	11.872
	β_{yyy}	2308
	β_{xxz}	0.0286649
	β_{xyz}	0.010822
	β_{yyz}	-2.7984977
	β_{xzz}	-0.0040349
	β_{yzz}	-79.4962344
	β_{zzz}	-0.0642012
	$\beta_{tot} \times 10^{30}(\text{esu})$	193,59

Using the x, y and z components of β , the magnitude of the first hyperpolarizability tensor can be calculated.

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}$$

The complete equation for calculating the magnitude of b from GAUSSIAN09 output is given as follows.

$$\beta_{tot} = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2}.$$

The values of the first hyperpolarizability tensors of the output file of Gaussian09 are reported in atomic units (a.u.), the calculated values were converted into electrostatic units (1 a.u. = 8.6393×10^{-33} esu).

All the β components and the final β_{tot} values calculated using GAUSSIAN09, for the molecules under investigation are given in Table 4.

3.4. Effect of HOMO–LUMO energies

The DFT calculated HOMO–LUMO gaps at B3LYP/ lanl2dz level of theory for Diaquabis (pyridine) cobalt (II) dichloride is show in Table 5.

The electronic absorption corresponds to the transition from the ground to the first excited state and is mainly described by one electron excitation from HOMO to LUMO. The HOMO represents the ability to donate an electron, LUMO as an electron acceptor represents the ability to obtain an electron. Both HOMO and LUMO are the main orbitals that take part in chemical stability [21]. The eigenvalues of LUMO and HOMO and their energy gap reflect the chemical activity of the molecule. To understand this phenomenon in the context of molecular orbital theory, we examined the molecular HOMOs and molecular LUMOs of the title compound and showed in Fig. 5

The HOMO–LUMO energy gaps were calculated as 4,161 eV.

Table 5. B3LYP/ 3-21G energy gap calculated for $[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2, H_2O]$.

Molecule	HOMO (au)	LUMO (au)	E_{gap} (eV)
$[(C_5H_7NO)_2 CoCl_2, H_2O]$	-0,21869	-0,06577	4,161

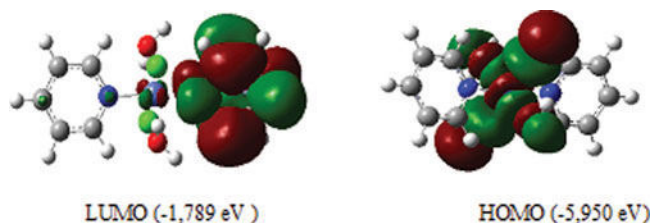


Figure 5 HOMO and LUMO of the complex.

4. Conclusions

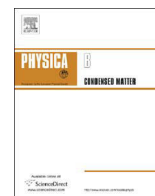
In this work, we presented the results on the calculation and single crystal of a new complexes organometallic compound. The crystals of studied compound were obtained from reflux of solution aqueous and characterised by single crystal X-ray diffraction at 298 K. This compound crystallizes in *P-1* space group of triclinic system. The structure is formed by chains formed by the ligands pyridine. The cohesion and the stability of the structure are insured by a three-dimensional network of two different kinds of hydrogen bonding interactions O–H ... Cl.

The molecular geometry were calculated using the density functional method (B3LYP) with 3-21G basis set. The calculated results show that the optimized geometry can well reproduce the crystal structure. The electric dipole moment (μ), the polarizability (α) and the first hyperpolarizability (β) were calculated using the density functional B3LYP method with the lanl2dz basis set

References

- [1] Nalwa, H. S., Hanack, M., Pawlowski, G., & Engel, M. K. (1999). *Chem. Phys.*, 245(1), 17–26.
- [2] Yang, C. J., & Jenekhe, S. A. (1994). *Chemistry of Materials*, 6(2), 196–203.
- [3] Cornils, B., & Herrmann, W. A. (1996). *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds* (Vol. 2). Weinheim: VCH.
- [4] Brinckman, F. E., Blair, W. R., Jewett, K. L., & Iverson, W. P. (1977). *Journal of Chromatographic Science*, 15(11), 493–503.
- [5] Elschenbroich, C., & Salzer, A. (1989). *Organometallics: A concise introduction* (Vol. 13). Weinheim: VCH.
- [6] Baghurst, D. R., Michael, D., Mingos, P., & Watson, M. J. (1989). *Journal of Organometallic Chemistry*, 368(3), C43–C45.
- [7] Manson, J. L., Arif, A. M., Incarvito, C. D., Liable-Sands, L. M., Rheingold, A. L., & Miller, J. S. (1999). *J. Sol. State Chem.*, 145(2), 369–378.
- [8] Bianchini, C., Giambastiani, G., Luconi, L., & Meli, A. (2010). *Coord. Chem. Review*, 254(5), 431–455.
- [9] Kawano, T., Shinomaru, T., & Ueda, I. (2002). *Org. Lett.*, 4(15), 2545–2547.
- [10] Kang, D. M., Kang, J. W., Park, J. W., Jung, S. O., Lee, S. H., Park, H. D., & Kwon, S. K. (2008). *Adv. Mat.*, 20(10), 2003–2007.
- [11] Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.*, 32, 837–838.
- [12] Sheldrick, G. M. (1997). *SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*. University of Göttingen: Germany.
- [13] Frisch, M. J. et al. (2009). Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [14] Becke, A.D. (1993). *J. Chem. Phys.* 98, 5648.
- [15] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. (1988). *Phys. Rev. B*, 37 785.
- [16] Dennington, R. II, Keith, T., J., Millam (2008). GaussView, Version 5.0.9, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.

- [17] Bouchouit, K., Bendheif, L., & Benali-Cherif, N. (2004). *Acta Cryst., Section E: Struct. Rep. Online*, 60(2), 272–274.
- [18] Altin, E., Kirchmaier, R., & Lentz, A. (2004). *Zeitschrift für Kristallographie-New Cryst. Struct.*, 219(1–4), 35–36.
- [19] Bianchini, C., Giambastiani, G., Mantovani, G., Meli, A., & Mimeau, D. (2004). *J. Organomet. Chem.*, 689(8), 1356–1361.
- [20] Abu-Surrah, A. S., Lappalainen, K., Piironen, U., Lehmus, P., Repo, T., & Leskelä, M. (2002). *J. Organomet. Chem.*, 648(1), 55–61.
- [21] Pearson, R. G. (1989). *J. Org. Chem.*, 54, 1423–1430.



Effect of the complexation on the NLO electronic contribution in film based conjugated quinoline ligand



S. Arroudj^a, A. Aamoum^b, L. Messaadia^c, A. Bouraiou^d, S. Bouacida^{d,e}, K. Bouchouit^{f,*},
B. Sahraoui^{g,*}

^a Faculté des Sciences et Technologie Université Abbes Laghrour-Khenchela, 40000 Khenchela, Algeria

^b Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC), Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali, 24000 Eljadida, Morocco

^c Laboratoire Energétique Appliquée et Matériaux, Université de Jijel, Jijel 18000, Algeria

^d Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université Constantine1, 25000, Algeria

^e Département Sciences de la Matière, Université Oum El Bouaghi, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

^f Ecole Normal Supérieure de Constantine, Ville Universitaire, Ain El Bey Ali Mendjeli, Constantine, Algeria

^g LUNAM Université, Université d'Angers, CNRS UMR 6200, Laboratoire MOLTECH-Anjou, 2 Bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Organometallic

Coordination complexes

NLO

THG

Hyperpolarizability (β)

ABSTRACT

In this paper we present the complexation, single crystal structure and the third harmonic generation response of the quinoline ligand and its mercury complex. Crystals structure of Bis(quinoline) Mercury (II) dichloride, ($C_{18}H_{14}Cl_2HgN_2$) is obtained from aqueous solution and characterized by single crystal X-ray diffraction at room temperature. This complex crystallizes in centrosymmetric space group. The structure is formed by chains along c axis. These chains are constituted by the quinoline ligand. The electronic contribution $\chi_{THG}^{<3>}$ is measured using the third harmonic generation technique on thin films at 1064 nm for quinoline ligand and its mercury complex incorporated in PMMA matrices. The first hyperpolarizability (β), the polarizability (α) and the electric dipole moment (μ) were calculated using the density functional B3LYP method with the LANL2DZ basis set. The obtained results for the quinoline ligand and its Hg complex show non zero (β).

1. Introduction

Organometallic compounds of group II metal have been subject of many investigations due to their applications in the field of optoelectronics and photonics [1–4]. They are produced from the combination of organic ligands with a metal compound (complex) giving birth to crystals with high transparency and large nonlinear optical coefficients [5–7]. Therefore, the organometallic compounds are organic materials that incorporate nitrogen-metal bonds. These kinds of compounds have been known for a long time, and their unique properties have been widely used to affect synthetic transformations. Due to their importance, the preparation and structural characterization of this family of compounds have been widely studied [8–12].

Organometallic compounds are diverse and versatile molecules, containing bonds between carbon or nitrogen and metal. In these compounds, metal-element bonds give largely covalent character. The preparation and the functionalized of coordination complexes was the subject of many investigations motivated by their potential applications such as optical computers, imaging systems, memory storage and photodetectors [13]. Because of the presence of redox-active metal

centers, metal organometallic transition and complexes coordination are an important class of nonlinear optical (NLO) molecules, providing extensive opportunities for modulation of NLO responses. Organic coordination compounds are considered as promising class of materials for many applications in photonics. Nonlinear optical metal-organic materials offer more advantages in comparison with other classes of NLO materials, due to their larger electro-optic coefficients, faster response time, larger bandwidth, lower dielectric constant and higher laser damage threshold. These advantages are explained by the structural motifs of these complex metals that are closely related to the environment and the redox activity of the metals as well as the number of coordination sites, which are provided by the donating groups of organic ligands.

As a continuation to our previous investigations on non linear optical properties of materials [14–17]. We are reporting in this work the synthesis, structural characterization and the electronic contribution NLO responses. Crystals structure of Bis (quinoline) Mercury (II) dichloride, ($C_{18}H_{14}Cl_2HgN_2$) grown from aqueous solution containing quinoline ligand were characterized by a single crystal X-ray diffraction at 298 K. Their third-order NLO properties were measured using the

* Corresponding authors.

E-mail addresses: karim.bouchouit@laposte.net (K. Bouchouit), bouchta.sahraoui@univ-angers.fr (B. Sahraoui).

third harmonic generation technique on thin films at 1064 nm. The quantum chemical parameters, such as EHOMO, ELUMO, ΔE (energy gap), first hyperpolarizability, average polarizability and dipole moment were calculated by using the Density Functional Theory (DFT). Therefore, this work was undertaken to explore the NLO properties of quinoline ligand and its mercury complex doped in PMMA matrices.

2. Experiment

2.1. Preparation

The crystals of the complex [Bis(quinoline) Mercury (II) dichloride] were prepared by the mixture of the Quinoline ligand and HgCl_2 with the ratio 2:1 in acetonitrile solution. The solution was stirred for 15 min at room temperature. The formed precipitate was separated by filtration and washed with H_2O then, was recrystallized by slow evaporation from a dichloromethane solution.

2.2. Preparation of thin films

Quinoline ligand and its Hg complex were dissolved in the chloromethane with PMMA (Sigma-Aldrich, $M_w=15,000\text{g/mol}$) at 20 wt% of the concentration of composition. The obtained solutions were deposited by spin coating technique on BK7 glass substrates with an angular speed of 800–1200 rpm. After the deposition, the thin films of the studied compounds were dried using an oven at 60 °C for 20 min, in order to eliminate any remaining solvent. The thicknesses of the layers around 100 nm were measured with a 6 M DEKTAK profilemeter.

2.3. X-ray diffraction measurements

A single crystal of the studied complex, $\text{HgCl}_2(\text{Quin})_2$, with dimensions of $0.13 \times 0.12 \times 0.09\text{ mm}^3$, was selected for single crystal X-ray diffraction analysis. Data collection was performed at 298 K, on a Bruker APEXII diffractometer, CCD area detector equipped with a graphite monochromatized MoK α radiation ($\lambda=0.71073\text{ \AA}$). The crystallographic data and experimental details for structural analysis are summarized in Table 1. The reported structure was solved by direct methods with SIR2002 [18] to locate all the non-H atoms which were refined anisotropically with SHELXL97 [19], using full-matrix least-squares on F^2 procedure from the software WinGX suite [20]. All the H atoms were placed in the calculated positions and constrained to ride on their parent atoms.

2.4. THG Nonlinear optical properties measurements

Third-order NLO effects of the quinoline ligand and its mercury complex are evaluated by using the third harmonic generation (THG) measurement which is carried out by means of the rotational Maker fringe technique [21]. We used the output beam of a mode-locked Nd:YAG/YVO4 laser generating at $\lambda=1064\text{ nm}$ as a fundamental beam, with 16 ps pulse duration and 10 Hz repetition rate. The input laser pulses energy was controlled by a laser power-energy meter to be 160 mJ pulse power. Details about the experimental setup are reported in our previous works [22,23].

2.5. Computational studies

Our theoretical calculations are done by using the Gaussian 09 package [24]. The geometry optimization of the studied compounds was carried out with Density Functional Theory (DFT) using the hybrid functional density B3LYP method (Becke's three-parameter nonlocal exchange functional) [25] and the functional correlation of Lee et al. [26], with the LANL2DZ basis set (Los Alamos National Laboratory 2 Double f). We have used the imaginary frequencies number (NIMAG=0)

Table 1
Crystallographic data and refinement parameters for $\text{HgCl}_2(\text{Quin})_2$.

	Complex
Formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{HgN}_2$
Formula weight	529.8
Crystal habit, color	Prism, Colorless
Crystal system	monoclinic
Space group	$C 2/c$
a (Å)	7.7849(7)
b (Å)	14.1080(14)
c (Å)	14.8582(14)
α (deg.)	90
β (deg.)	92.244(3)
γ (deg.)	90
Volume (Å ³)	1630.62(3)
Z	4
Density (calculated, g cm^{-3})	2.158
Absorption coefficient (mm^{-1})	9.766
F(000)	1000
Crystal size (mm)	$0.15 \times 0.1 \times 0.1$
θ range for data collection (deg.)	2.74–28.11
Reflections collected	7126
Independent reflections	1994
R_{int}	0.030
Reflections with $I \geq 2\sigma(I)$	1941
Number of parameters	105
Goodness-of-fit on F^2	1.10
Final R indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.015
R indices [all data]	$R_1=0.0156$, $wR_2=0.0342$
Largest difference peak and hole (Å ⁻³)	0.76, -0.68

to identified the stationary points. The Gauss-View molecular visualization program [27] is used to realize the vibrational band assignments. All quantum chemical parameters, such as: E_{HOMO} , E_{LUMO} , energy gap, dipole moment (μ), average polarizability, anisotropy of the polarizability and first static hyperpolarizability are calculated and discussed in this study.

3. Results and discussion

3.1. Structure and crystal packing

The asymmetric unit of Bis(quinoline) Mercury (II) dichloride compound (see Fig. 1) consists of one Hg metal located at two fold axis, bonded at two quinoline ligands monodentate via N atoms and coordinated by two chloride atoms.

The projection of the structure on the plan (b,c) (see Fig. 2) shows that this one is formed by chains along the [001] crystallographic direction. These chains are constituted by the quinoline ligand. The packing is consolidated by slipped P-P stacking with centroid to centroid distance of 3.6872(14) Å to 3.9240(14) Å between quinoline rings; no classical hydrogen bonds are found.

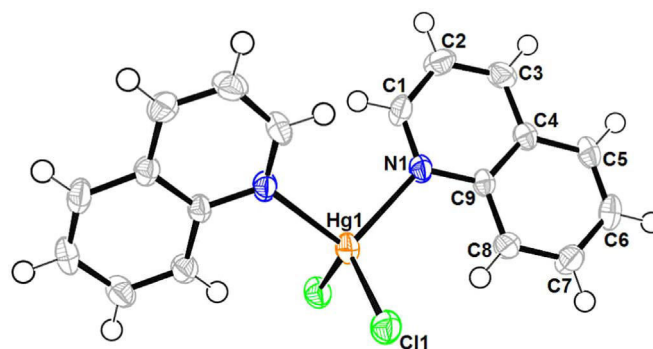


Fig. 1. The related complex molecular geometry of Mercury. Displacement ellipsoids are drawn at 50% level of probability. H atoms are represented as small spheres of arbitrary radius. Non-labelled atoms are generated by two fold axis.

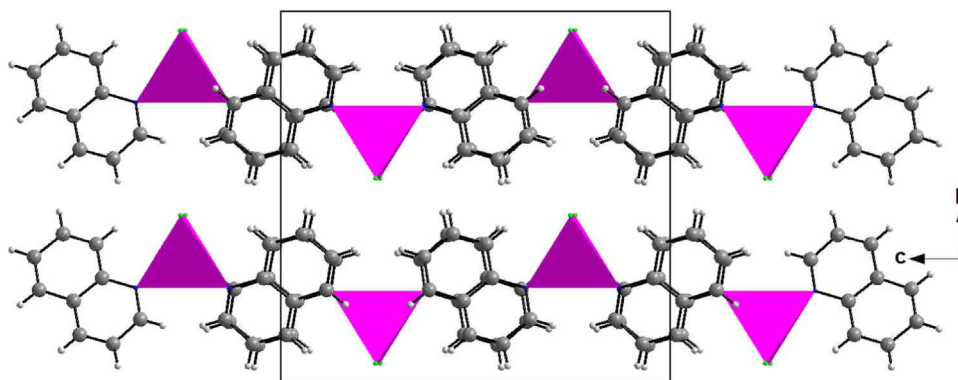


Fig. 2. A part of crystal packing showing alternating layers at $b=1/4$ and $b=3/4$ along the c axis.

The environment of the mercury atom Hg (II) exhibits a tetrahedral coordination defined by two N donor atoms of the quinoline ligand with the length of Hg–N bond of 2.126 Å and two Cl atoms on bond length of 2.508 Å. The environment tetrahedral of the atom of Co ($\text{CoN}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$) develops in chain following a direction at $1/4$ and $3/4$ of b . The both quinoline ligand possess a plane geometry. The lengths of C–C and C–N bonds of the ligand is comparable to the results found in the literature with an average distance respectively of C–C and C–N bonds of 1.381 Å and 1.341 Å.

3.2. Nonlinear optical properties

The third order NLO susceptibility of the silica (SiO_2) plate has been used as a reference material for THG measurements. Third order nonlinear optical susceptibility of SiO_2 was estimated to be at $\lambda_\omega=1064$ nm [28].

For the calculation of electronic contribution $\chi^{<3>}$ susceptibilities we have used the model of K. Kubodera and H. Kobayashi [29]:

$$\chi^{(3)} = \chi_{\text{silica}}^{(3)} \frac{2}{\pi} \frac{l_{c,q}}{d} \sqrt{\frac{I_s^{3\omega}}{I_{\text{silica}}^{3\omega}}},$$

$$l_{c,s} = \frac{\lambda_\omega}{6(n_{s(3\omega)} - n_{s(\omega)})} \quad (1)$$

where $\chi^{<3>}$ and $\chi_{\text{silica}}^{<3>}$ are the third order nonlinear susceptibilities of the studied compounds and silica (SiO_2), respectively, $I_s^{3\omega}$ and $I_{\text{silica}}^{3\omega}$ are the TH intensities of the compounds studied and the standard reference (silica), respectively, λ_ω is the wavelength of the fundamental beam ($\lambda_\omega=1064$ nm), and $n_{s(\omega)}$ and $n_{s(3\omega)}$ are the refractive indices of silica at

the wavelength of the fundamental and the third harmonic beam, respectively ($n_{s(\omega)}=1.4496$ at 1064 nm and $n_{s(3\omega)}=1.4761$ at 355 nm).

Fig. 3 illustrates the experimental results of TH intensity as a function of incident angle. The $\chi_{\text{THG}}^{<3>}$ values of compounds thin films were evaluated by comparing the TH signal with that from reference material. The third order nonlinear optical susceptibility ($\chi_{\text{THG}}^{<3>}$) values of the thin films of the studied compounds were evaluated by using formula (1). The values derived from THG measurements of the investigated materials are listed in Table 2.

The values of the third order NLO properties electronic contribution of the quinoline ligand and its mercury complex incorporated in PMMA matrices thin films at a measurement wavelength of 1064 nm have been estimated at $0.36 \cdot 10^{-20} [\text{m}^2/\text{V}^2]$ and $2.47 \cdot 10^{-20} [\text{m}^2/\text{V}^2]$ for quinoline ligand (Quin) and their complex $\text{HgCl}_2(\text{Quin})_2$ respectively (Table 2). These values of $\chi_{\text{THG}}^{<3>}$ are two orders of magnitude larger than the value of silica which is the reference material for THG method. Also, we can observe from Table 2 that the electronic contribution $\chi_{\text{THG}}^{<3>}$ of the mercury complex is more better than that of the quinoline ligand, this difference is due to the structural motif of this metal complex which is closely related to the environment, the redox activity of the mercury metal and the metal bonds which are provided by the nitrogen atom of quinoline ligand.

4. Quantum chemical calculations

4.1. First hyperpolarizability

The first static hyperpolarizability (β_0) and the related properties (α, β and $\Delta\alpha$) of the quinoline ligand and its mercury complex were calculated

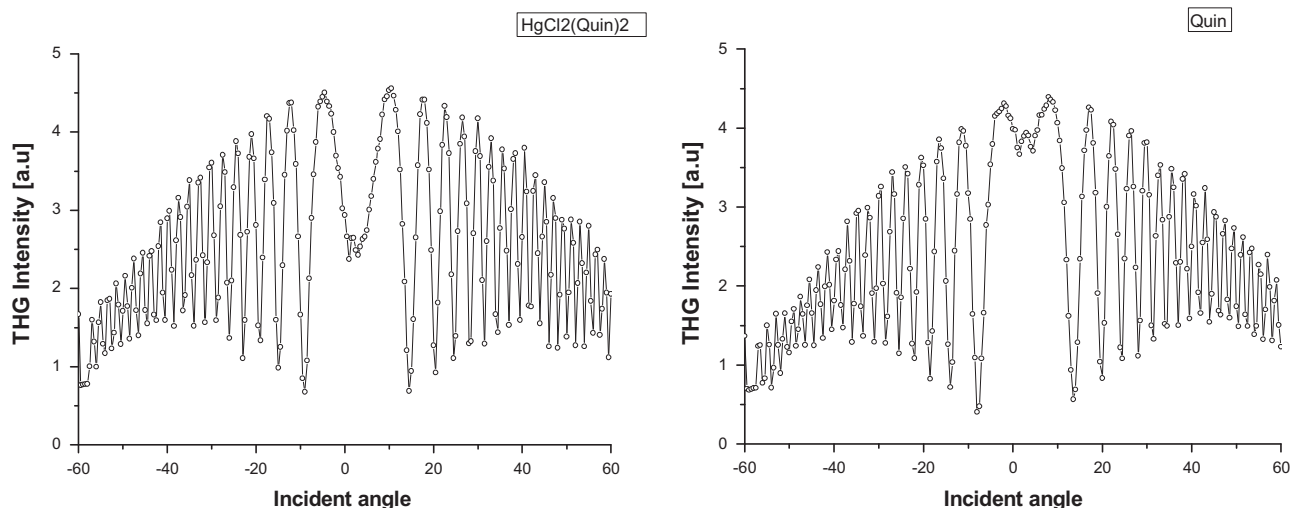


Fig. 3. Third harmonic intensity as a function of the incident angle for quinoline ligand Quin and its Hg complex $\text{HgCl}_2(\text{Quin})_2$ doped in PMMA.

Table 2

The values of third order nonlinear optical susceptibility ($\chi_{THG}^{(3)}$) of studied materials thin films obtained from THG experiment.

Sample	d (nm)	10^{22} [m ² /V ²]
Quin	360	36.67
HgCl ₂ (Quin) ₂	~100	247.65
PMMA [29]	–	5
Silica	–	2

using the B3LYP/ LANL2DZ basis set, based on the finite field approach. The First hyperpolarizability is a third order tensor which can be described by a $3 \times 3 \times 3$ matrix. The 27 components of the 3D matrix can be reduced to 10 components due to the Kleinman symmetry [30]. The total dipole moment μ , the average polarizability α , the anisotropy of the polarizability, and the first static hyperpolarizability (β_0), using x, y, and z components could be written as follows:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3}$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xx}\alpha_{yy}\alpha_{zz}]^{1/2}$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \text{ and } \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx}$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}$$

The (β) components of GAUSSIAN 09 output are reported in atomic units and therefore the calculated values are converted into esu units (1 a.u. = 8.6393×10^{-33} esu). The components of the first hyperpolarizability of the quinoline ligand and its mercury complex are shown in Table 3. The computed values of the dipole moment μ_{tot} , average polarizability α , and the first static hyperpolarizability (β_0) of the molecule HgCl₂(Quin)₂ are equals to 10.7848 Debye, 36.068 Å³, and 1.32×10^{-30} esu, respectively, and are illustrated in Tables 3, 4. In the case of the Quin molecule, these values are: 2.4578 Debye, 14.312 Å³ and 1.01×10^{-30} esu. The calculated dipole moment of the complex is about 4.38 times greater than the ligand. The stronger dipole moment of the compound HgCl₂(Quin)₂ leads to an increased polarity. As shown in Table 3. The first hyperpolarizability of the HgCl₂(Quin)₂ molecule is 1.31 times higher than that of the Quin molecule. It can be concluded that, the NLO properties of the complex outperforms that of ligand. Moreover, it is clear that, there is an inverse relationship with the first hyperpolarizability values and HOMO-LUMO energy band gap for the quinoline ligand and the Hg complex.

Table 3

Calculated components β and β_{tot} , using B3LYP/LANL2DZ for both molecules.

Components	HgCl ₂ (Quin) ₂	Quin
β_{xxx}	0.131009	112.912
β_{xyy}	-114.696	26.8846
β_{yyy}	-0.0600488	-5.14076
β_{yyy}	131.968	15.786
β_{xxz}	-0.0508313	0.464432
β_{xyx}	106.587	0.677425
β_{yyz}	-0.0790988	-0.972994
β_{xzz}	0.0785609	-3.54454
β_{yzz}	135.55	10.6607
β_{zzz}	-0.041609	-1.33911
β_{tot} (esu)	1.32×10^{-30}	1.01×10^{-30}

Table 4

Calculated total dipole moment μ (Debye), polarizability α (Å³), anisotropy of the polarizability (esu) and the first hyperpolarizability β_0 (esu) for the compounds HgCl₂(Quin)₂ and Quin.

Components	HgCl ₂ (Quin) ₂	Quin
μ_x	-0.0011	-0.3324
μ_y	10.7848	2.4352
μ_z	-0.0018	-0.0012
μ_{tot} (Debye)	10.7848	2.4578
α_x	227.532	149.358
α_y	194.331	101.547
α_z	308.348	38.842
$\bar{\alpha}$ (Å ³)	36.068	14.312
$\Delta\alpha$ (esu)	0878×10^{-30}	0829×10^{-30}

4.1.1. Frontier molecular orbitals (HOMO - LUMO) analysis

The optimization of the molecular geometry for both molecules in the gas phase has been calculated in order to study the stability of the total energy and the energy band gap between the frontier molecular orbitals ($\Delta E_{H-L} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) using (DFT) at B3LYP/ LANL2DZ level. In Tables 3, 4 we have presented the calculations results of NLO properties for the investigated molecules together with the values of HOMO and LUMO energies. The frontier orbitals gap helps to characterize the chemical reactivity and kinetic stability of the molecules. Which means that, a molecule with a small frontier orbital gap is more polarizable and is generally associated with a high chemical reactivity, low kinetic stability and is also termed soft molecule [31–33]. Table 5 shows the total energy, E_{LUMO} , E_{HOMO} and ΔE_{H-L} energy band gap of the quinoline ligand and its mercury complex. The calculations indicate that the molecule HgCl₂(Quin)₂ has lower value of total energy and energy difference (ΔE_{H-L}) than Quin. Therefore, the complex is more reactive than the ligand. The 3D plots of the frontier molecular orbitals HOMO and LUMO, for both compounds HgCl₂(Quin)₂ and Quin were shown in Fig. 4. It can be seen from the (Fig. 4) that, the HOMO for compound HgCl₂(Quin)₂ is mainly located over the chlorine atoms with small contributions on the quinoline rings. The LUMO is mostly centered only on the two quinoline rings.

In the quinoline ligand, the HOMO is localized over the whole π -conjugated system and the LUMO is distributed throughout the molecule. The LUMO and HOMO energy for the complex HgCl₂(Quin)₂ are lower than the ligand Quin reflecting intermolecular charge transfer and delocalization of electron density within the molecule. Additionally, the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied orbital (LUMO) gap describes the eventual charge transfer interactions taking place within the complex.

5. Conclusion

The complexation of one new mercury (II) compound containing quinoline ligand, third order nonlinear optical properties, single crystal characterization and the theoretical calculations were discussed. Third-order nonlinear optical response of the quinoline ligand and its mercury complex has been determined by means of THG Maker fringe under picosecond laser pulses. The mercury complex present a more

Table 5

Calculated quantum chemical parameters of the HgCl₂(Quin)₂ and Quin calculated at DFT level using the B3LYP/ LANL2DZ basis set.

Parameters	Compounds	
	HgCl ₂ (Quin) ₂	Quin
Total energy (Hartrees)	-876.49857887	-401.86032750
E_{HOMO} (eV)	-6.872	-6.516
E_{LUMO} (eV)	-2.378	-1.715
ΔE_{H-L} (eV)	4.494	4.801

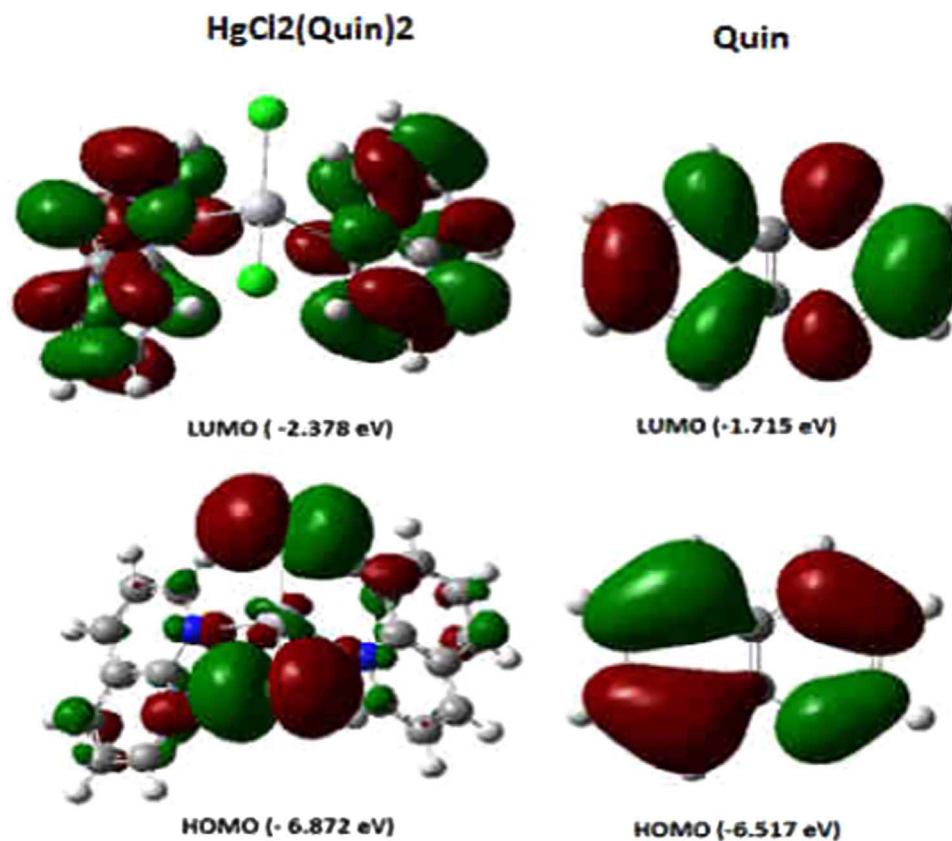


Fig. 4. Frontier molecular orbitals of the quinoline ligand **Quin** and the Hg complex **HgCl₂(Quin)₂**.

interesting NLO properties than quinoline ligand. The structural formula of compounds showed clearly that, the differences between the quinoline ligand and the Hg complex are mostly due to the redox activity of the mercury metal and the metal bonds which are provided by the nitrogen atom of quinoline ligand. Crystals structure of Bis(quinoline) Mercury (II) dichloride, (C₁₈H₁₄Cl₂HgN₂) were grown from aqueous solution and characterized by single crystal X-ray diffraction at 150 K. The experiments and theoretical calculations, the geometrical optimization, total dipole moment μ , the average polarizability $\bar{\alpha}$, anisotropy of the polarizability and the first static hyperpolarizability (β_0) of the title molecules have been investigated by using density functional method B3LYP/ LANL2DZ basis set. The aim of this study is to calculate the settings of the non-linear optical properties of the quinoline ligand and its mercury complex. The first hyperpolarizability shows that, the molecule *HgCl₂(Quin)₂* has a good nonlinear optical (NLO) behaviour. The calculated HOMO–LUMO energy band gap explains the eventual charge transfer interaction taking place within the molecule.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2017.04.011>.

References

- [1] H.S. Nalwa, S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC press, 1996.
- [2] N.J. Long, *Organometallic Compounds for Nonlinear Optics—The Search for Enlightenment*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 21–38.
- [3] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, 2003.
- [4] F. Simoni, C. Umeton, Eds; Wiley: New York, 1997; chapter I, pp 1–48.
- [5] C.E. Powell, M.G. Humphrey, Nonlinear optical properties of transition metal acetylides and their derivatives, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 725–756.
- [6] B.J. Coe, Molecular materials possessing switchable quadratic nonlinear optical properties, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 2464–2471.
- [7] C.G. Pierpont, C.W. Lange, The chemistry of transition metal complexes containing catechol and semiquinone ligands, *Progress. Inorg. Chem.* 41 (2007) 331–442.
- [8] K. Iliopoulos, A. El-Ghayoury, H. El Ouazzani, M. Pranaitis, E. Belhadj, E. Ripaud, M. Mazari, M. Sallé, D. Gindre, B. Sahraoui, Nonlinear absorption reversing between an electroactive ligand and its metal complexes, *Opt. Express* 20 (2012) 25311–25316.
- [9] I. Fuks-Janczarek, J.-M. Nunzi, B. Sahraoui, I.V. Kityk, J. Berdowski, A.M. Caminade, J.-P. Majoral, A.C. Martineau, P. Frere, J. Roncali, Third-order nonlinear optical properties and two-photon absorption in branched oligothiénylenevinylenes, *Opt. Commun.* 209 (2002) 461–466.
- [10] B. Sahraoui, I. Kityk, P. Hudhomme, A. Gorgues, Temperature-pressure Anomalies of Electro-Optic coefficient in C60-TTF derivatives, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6295–6299.
- [11] H. El Ouazzani, K. Iliopoulos, M. Pranaitis, O. Krupka, V. Smokal, A. Kolendo, B. Sahraoui, Second- and Third-Order Nonlinearities of Novel Push-Pull Azobenzene Polymers, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 1944–1949.
- [12] B. Sahraoui, J. Luc, A. Meghea, R. Czaplinski, J.-L. Fillaut, A. Migalska-Zalas, Nonlinear optics and surface relief gratings in alkynyl-ruthenium complexes (26pp) *J. Opt. A: Pure Appl. Opt. (Spec. Issue Opt. Nanocomposite Mater.)* 11 (2009) 024005 (26pp).
- [13] O. Maury, H. Le Bozec, Molecular engineering of octupolar NLO molecules and materials based on bipyridyl metal complexes, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 691–704.
- [14] K. Bouchouit, Z. Essaidi, S. Abed, A. Migalska-Zalas, B. Derkowska, N. Benali-Cherif, S. Sahraoui, *Chem. Phys. Lett.* 455 (2008) 270–274.
- [15] K. Bouchouit, E.E. Bendeif, H.E. Ouazzani, S. Dahaoui, C. Lecomte, N. Benali-Cherif, S. Sahraoui, *Chem. Phys.* 375 (2010) 1–7.
- [16] B. Kouissa, K. Bouchouit, S. Abed, Z. Essaidi, B. Derkowska, B. Sahraoui, *Opt. Commun.* 293 (2013) 75–79.
- [17] S. Arroudj, M. Bouchouit, K. Bouchouit, A. Bouraiou, L. Messaadia, B. Kulyk, V. Figa, S. Bouacida, Z. Sofiani, S. Taboukhat, Synthesis, spectral, optical properties and theoretical calculations on schiff bases ligands containing o-tolidine, *Opt. Mater.* 56 (2016) 116–120.
- [18] M.C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 38 (2003) 381–388.
- [19] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* 64 (2008) 112–122.
- [20] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849–854.
- [21] D. Maker, R.W. Terhune, M.F. Nisenso, C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 8 (1962) 21.
- [22] K. Bouchouit, B. Derkowska, A. Migalska-Zalas, S. Abed, N. Benali-Cherif, B. Sahraoui, *Dyes Pigments* 86 (2010) 161–165.
- [23] M. Bouchouit, Y. Elkouari, L. Messaadia, A. Bouraiou, S. Arroudj, S. Bouacida, S. Taboukhat, K. Bouchouit, *Opt. Quant. Electron.* 48 (2016) 178.
- [24] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato,

- X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Crossi, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [25] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [27] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView Version 5.0.9, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [28] U. Gubler, C. Bosshard, *Phys. Rev. B* 16 (2000) 10702.
- [29] K. Kubodera, H. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 182 (1990) 103–113.
- [30] X.H. Wang, D.P. West, N.B. McKeown, T.A. King, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998) 1895–1903.
- [31] B. Kulyk, A.P. Kerasidou, L. Soumahoro, C. Moussallem, F. Gohier, P. Frère, B. Sahraoui, Optimization and diagnostic of nonlinear optical features of π -conjugated benzodifuran-based derivatives, *RSC Adv.* 18 (2016) 14439–14447.
- [32] D.A. Kleinman, *Phys. Rev.* 126 (1962) 1977–1979.
- [33] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley and Sons, New York, 1976, pp. 05–27.

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/289686326>

Crystal structure of bis(quinolin-1-ium) tetrachloridoferrate(III) chloride

Article · December 2015

DOI: 10.1107/S2056989015024548

CITATIONS

0

READS

56

5 authors, including:



K. Bouchouit

Ecole Normale Supérieure de Constantine

48 PUBLICATIONS 249 CITATIONS

SEE PROFILE



Sofiane Bouacida

Université Larbi Ben Mhidi

419 PUBLICATIONS 428 CITATIONS

SEE PROFILE



Hocine Merazig

Unité de Recherche de chimie de l'environnement et Moléculaire ...

326 PUBLICATIONS 325 CITATIONS

SEE PROFILE

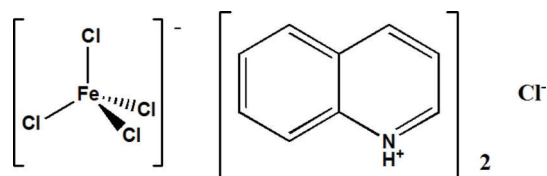
Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Fluorescent compounds [View project](#)



fracture du radius [View project](#)



Crystal structure of bis(quinolin-1-ium) tetrachloridoferrate(III) chloride

Azzedine Boudjarda,^a Karim Bouchouit,^{a*} Samiha Arroudj,^b Sofiane Bouacida^{c,d} and Hocine Merzig^c

^aFaculté des Sciences Exactes et Informatique, Département de Chimie, Université de Jijel, 18000 Jijel, Algeria, ^bLaboratoire des Structures, Propriétés et Interactions InterAtomiques, Université de Khenchela, 40000 Khenchela, Algeria, ^cUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université Constantine 1, 25000, Algeria, and ^dDépartement Sciences de la Matière, Université Oum El Bouaghi, Algeria. *Correspondence e-mail: karim.bouchouit@laposte.net

Received 19 November 2015; accepted 21 December 2015

Edited by A. M. Chippindale, University of Reading, England

The asymmetric unit of the title hybrid compound, $(C_9H_8N)[FeCl_4]Cl$, comprises a tetrahedral tetrachloridoferrate(III) anion, $[FeCl_4]^-$, a Cl^- anion and two quinolinium cations. There are $N-H \cdots Cl$ hydrogen-bonding interactions between the protonated N atoms of the quinolinium cations and the chloride anion, which together with $\pi-\pi$ stacking between adjacent quinolinium rings [centroid-to-centroid distances between C_6 and C_5N rings in adjacent stacked quinolinium cations of 3.609 (2) and 3.802 (2) Å] serve to hold the structure together.

Keywords: crystal structure; hybrid compounds; tetrachloridoferrate(III) anion; $N-H \cdots Cl$ hydrogen bonding.

CCDC reference: 1443665

1. Related literature

For non-linear optical properties of hybrid compounds, see: Bouchouit *et al.* (2008, 2010, 2015); Jayalakshmi & Kumar (2006); Sankar *et al.* (2007). For similar structures containing the $[FeCl_4]^-$ anion, see: Khadri *et al.* (2013); Chen & Huang (2010); Prommon *et al.* (2012); Kruszynski *et al.* (2007).

2. Experimental

2.1. Crystal data

$(C_9H_8N)_2[FeCl_4]Cl$
 $M_r = 493.43$
 Triclinic, $P\bar{1}$
 $a = 8.424$ (2) Å
 $b = 10.435$ (3) Å
 $c = 13.022$ (4) Å
 $\alpha = 109.626$ (18)°
 $\beta = 100.197$ (19)°

$\gamma = 90.893$ (19)°
 $V = 1057.7$ (5) Å³
 $Z = 2$
 Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 1.35$ mm⁻¹
 $T = 295$ K
 $0.12 \times 0.05 \times 0.04$ mm

2.2. Data collection

Bruker APEXII diffractometer
 Absorption correction: multi-scan
 (SADABS; Sheldrick, 2002)
 $T_{min} = 0.899$, $T_{max} = 0.922$

9378 measured reflections
 3738 independent reflections
 2927 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0.043$

2.3. Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$
 $wR(F^2) = 0.074$
 $S = 1.01$
 3738 reflections

235 parameters
 H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{max} = 0.29$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0.31$ e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$N1A-H1A \cdots Cl5^i$	0.86	2.16	3.014 (3)	174
$N1B-H1B \cdots Cl5$	0.86	2.21	3.043 (3)	163

Symmetry code: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 2$.

Data collection: APEX2 (Bruker, 2011); cell refinement: SAINT (Bruker, 2011); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SIR2002 (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012) and DIAMOND (Brandenburg & Berndt, 2001); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 2012).

Acknowledgements

MESRS and DG-RSDT (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et la Direction Générale de la Recherche – Algérie) are thanked for financial support.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: CQ2018).

References

- Bouchouit, K., Bendeif, E. E., EL Ouazzani, H., Dahaoui, S., Lecomte, C., Benali-cherif, N. & Sahraoui, B. (2010). *Chem. Phys.* **375**, 1–7.
- Bouchouit, K., Bougharraf, H., Derkowska-Zielinska, B., Benali-cherif, N. & Sahraoui, B. (2015). *Opt. Mater.* **48**, 215–221.
- Bouchouit, K., Essaidi, Z., Abed, S., Migalska-Zalas, A., Derkowska, B., Benali-cherif, N., Mihaly, M., Meghea, A. & Sahraoui, B. (2008). *Chem. Phys. Lett.* **455**, 270–274.
- Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2011). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
- Chen, L.-Z. & Huang, M.-N. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, m377.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Jayalakshmi, D. & Kumar, J. (2006). *Cryst. Res. Technol.* **41**, 37–40.
- Khadri, A., Bouchene, R., Bouacida, S., Merazig, H. & Roisnel, T. (2013). *Acta Cryst.* **E69**, m190.
- Kruszynski, R., Wyrzykowski, D., Styczen, E. & Chmurzynski, L. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, m2279–m2280.
- Prommon, P., Promseenong, P. & Chainok, K. (2012). *Acta Cryst.* **E68**, m211–m212.
- Sankar, R., Raghavan, C. M. & Jayavel, R. (2007). *Cryst. Growth Des.* **7**, 501–505.
- Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.

supporting information

Acta Cryst. (2015). E71, m273–m274 [doi:10.1107/S2056989015024548]

Crystal structure of bis(quinolin-1-ium) tetrachloridoferrate(III) chloride

Azzedine Boudjarda, Karim Bouchouit, Samiha Arroudj, Sofiane Bouacida and Hocine Merazig

S1. Comment

Hybrid compounds are one of the important categories of materials. They have received much attention in research areas including nonlinear optics, second harmonic generation (SHG), third harmonic generation (THG) and optical switching [Bouchouit *et al.* (2008); Bouchouit, *et al.* (2010); Jayalakshmi *et al.* (2006); Sankar *et al.* (2007); Bouchouit *et al.* (2015)]. A considerable number of hybrid organic/inorganic compounds have been extensively studied for their promising properties. Crystals of many of these materials can be grown from aqueous solution (Khadri *et al.* (2013); Chen *et al.* (2010); Prommon *et al.* (2012); Kruszynski *et al.* (2007)]. In the present work, a mixture of water and acetonitrile is used as solvent for the reaction of quinoline with iron (III) chloride and leads to the generation of crystals of bis-(quinolinium)tetrachloroferrate(III) chloride.

The asymmetric unit of the title hybrid compound consists of a tetrachloroferrate anion, $(\text{FeCl}_4)^-$, a chloride Cl^- anion and two quinolinium cations, $(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})^+$ (Fig. 1). The iron atom lies at the centre of a regular tetrahedron and it is coordinated to four Cl atoms with Fe—Cl bond lengths in the range 2.1862 (10) to 2.2013 (10) Å. The lengths of the C—C and C—N bonds in the two independent quinolinium cations are comparable to the related distances found in the literature. The quinolinium cations stack on top of each other, held together by π – π interactions. The centroid to centroid distances between C_6 and C_5N rings in adjacent stacked quinolinium cations are 3.609 (2) and 3.802 (2) Å.

The projection of the structure onto the *a-c* plane (Fig. 2) shows the N—H \cdots Cl hydrogen bonding interactions between the N—H groups of the quinolinium cations and the Cl^- anions which, together with the π – π interactions, serve to stabilize the structure.

S2. Experimental

Quinoline, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, (0.2 mmol) and iron (III) chloride, FeCl_3 , (0.1 mmol) were dissolved in a mixture of water (10 ml) and acetonitrile (10 ml) at ambient temperature over a period of approximately 30 minutes. After this period, a brown precipitate appeared which was removed by filtration. The filtrate was then left at room temperature until brown crystals appeared.

S3. Refinement

All non-H atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. The remaining H atoms were localized on Fourier maps but introduced in calculated positions and treated as riding on their parent atom (C and N) with C—H = 0.93 Å and N—H = 0.86 Å with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}$

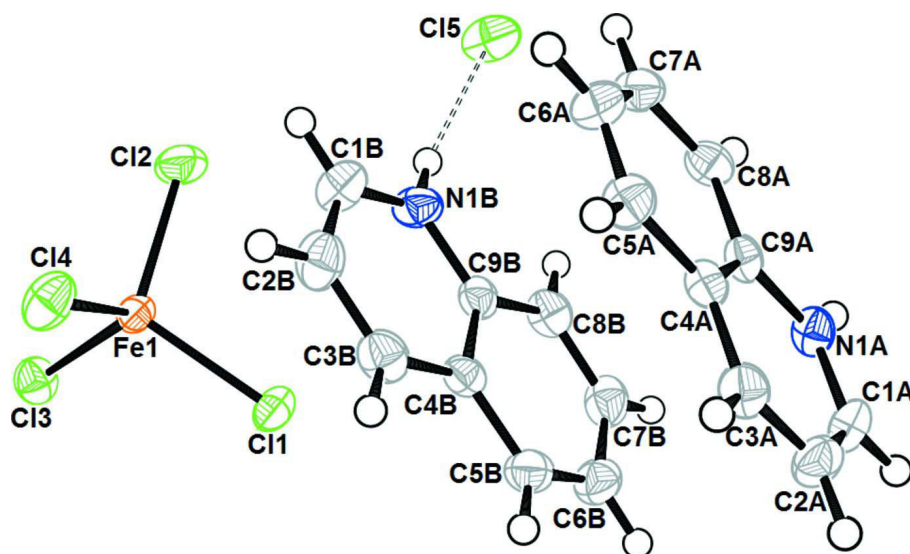


Figure 1

An ORTEP-3 (Farrugia, 2012) plot of the title compound, with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

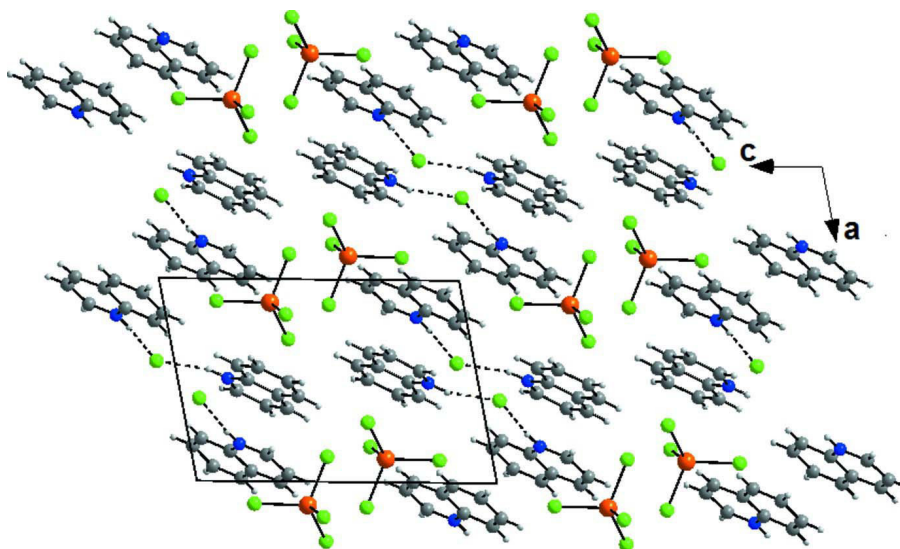


Figure 2

A packing diagram of the title compound, viewed along the *b* axis, showing the N—H···Cl hydrogen bonds as dashed lines.

Bis(quinolin-1-ium) tetrachloridoferrate(III) chloride

Crystal data

$(C_9H_8N)_2[FeCl_4]Cl$

$M_r = 493.43$

Triclinic, $P\bar{1}$

Hall symbol: $-P\ 1$

$a = 8.424\ (2)\ \text{\AA}$

$b = 10.435\ (3)\ \text{\AA}$

$c = 13.022\ (4)\ \text{\AA}$

$\alpha = 109.626\ (18)^\circ$

$\beta = 100.197\ (19)^\circ$

$\gamma = 90.893\ (19)^\circ$

$V = 1057.7\ (5)\ \text{\AA}^3$

$Z = 2$

$F(000) = 498$
 $D_x = 1.549 \text{ Mg m}^{-3}$
 Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 Cell parameters from 2434 reflections
 $\theta = 2.5\text{--}24.9^\circ$

$\mu = 1.35 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 295 \text{ K}$
 Prism, brown
 $0.12 \times 0.05 \times 0.04 \text{ mm}$

Data collection

Bruker APEXII
 diffractometer
 Graphite monochromator
 CCD rotation images, thin slices scans
 Absorption correction: multi-scan
 (SADABS; Sheldrick, 2002)
 $T_{\min} = 0.899$, $T_{\max} = 0.922$
 9378 measured reflections

3738 independent reflections
 2927 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.043$
 $\theta_{\max} = 25.1^\circ$, $\theta_{\min} = 3.1^\circ$
 $h = -10 \rightarrow 9$
 $k = -12 \rightarrow 12$
 $l = -15 \rightarrow 15$

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$
 $wR(F^2) = 0.074$
 $S = 1.01$
 3738 reflections
 235 parameters
 0 restraints
 Primary atom site location: structure-invariant
 direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier
 map
 Hydrogen site location: inferred from
 neighbouring sites
 H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0268P)^2 + 0.0315P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.29 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0.30 \text{ e \AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Fe1	0.11617 (5)	-0.18619 (4)	0.64487 (3)	0.02192 (12)
Cl4	0.29503 (9)	-0.33664 (7)	0.60671 (6)	0.03500 (19)
Cl3	-0.12466 (8)	-0.28089 (7)	0.55023 (6)	0.02990 (18)
Cl1	0.17477 (8)	-0.00943 (7)	0.59992 (6)	0.02792 (17)
Cl5	0.40919 (9)	0.25683 (8)	1.05985 (6)	0.0361 (2)
Cl2	0.11071 (11)	-0.11756 (8)	0.82228 (6)	0.0407 (2)
N1A	0.8158 (3)	0.5396 (2)	0.83436 (18)	0.0227 (5)
H1A	0.7565	0.5992	0.8689	0.027*
N1B	0.4922 (3)	0.1123 (2)	0.83299 (18)	0.0263 (5)
H1B	0.4486	0.1429	0.8906	0.032*
C4A	0.9484 (3)	0.3350 (3)	0.8123 (2)	0.0209 (6)
C3B	0.6376 (3)	0.0137 (3)	0.6543 (2)	0.0286 (7)

H3B	0.689	-0.0202	0.5941	0.034*
C3A	1.0018 (3)	0.3528 (3)	0.7215 (2)	0.0256 (6)
H3A	1.0639	0.2886	0.6816	0.031*
C8B	0.4286 (3)	0.3164 (3)	0.7925 (2)	0.0269 (6)
H8B	0.3793	0.348	0.8539	0.032*
C9A	0.8504 (3)	0.4318 (3)	0.8695 (2)	0.0214 (6)
C2B	0.6258 (3)	-0.0606 (3)	0.7210 (2)	0.0317 (7)
H2B	0.6671	-0.1457	0.7061	0.038*
C6A	0.9269 (3)	0.2136 (3)	0.9376 (2)	0.0312 (7)
H6A	0.9539	0.1416	0.9625	0.037*
C7A	0.8267 (3)	0.3101 (3)	0.9917 (2)	0.0282 (7)
H7A	0.7859	0.2996	1.0505	0.034*
C7B	0.4349 (3)	0.3917 (3)	0.7256 (2)	0.0310 (7)
H7B	0.3901	0.4754	0.7418	0.037*
C4B	0.5727 (3)	0.1417 (3)	0.6753 (2)	0.0211 (6)
C9B	0.4972 (3)	0.1909 (3)	0.7676 (2)	0.0217 (6)
C5A	0.9848 (3)	0.2239 (3)	0.8496 (2)	0.0277 (6)
H5A	1.0486	0.1579	0.8137	0.033*
C1B	0.5514 (3)	-0.0082 (3)	0.8115 (2)	0.0319 (7)
H1B1	0.5431	-0.0585	0.8576	0.038*
C5B	0.5761 (3)	0.2235 (3)	0.6085 (2)	0.0274 (7)
H5B	0.6258	0.1942	0.5471	0.033*
C8A	0.7892 (3)	0.4185 (3)	0.9588 (2)	0.0244 (6)
H8A	0.724	0.4826	0.9951	0.029*
C1A	0.8687 (3)	0.5569 (3)	0.7502 (2)	0.0274 (7)
H1A1	0.8423	0.6326	0.7302	0.033*
C2A	0.9637 (3)	0.4630 (3)	0.6912 (2)	0.0282 (7)
H2A	1.0007	0.4752	0.6317	0.034*
C6B	0.5079 (3)	0.3445 (3)	0.6328 (2)	0.0309 (7)
H6B	0.5097	0.3965	0.5873	0.037*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Fe1	0.0269 (2)	0.0194 (2)	0.0219 (2)	0.00239 (16)	0.00657 (17)	0.00933 (17)
Cl4	0.0363 (4)	0.0294 (4)	0.0470 (5)	0.0126 (3)	0.0145 (4)	0.0193 (4)
Cl3	0.0271 (4)	0.0295 (4)	0.0319 (4)	-0.0008 (3)	0.0076 (3)	0.0082 (3)
Cl1	0.0317 (4)	0.0243 (4)	0.0322 (4)	0.0010 (3)	0.0065 (3)	0.0154 (3)
Cl5	0.0490 (5)	0.0359 (4)	0.0313 (4)	0.0214 (4)	0.0196 (4)	0.0149 (3)
Cl2	0.0691 (6)	0.0341 (4)	0.0230 (4)	0.0088 (4)	0.0136 (4)	0.0126 (3)
N1A	0.0248 (12)	0.0170 (12)	0.0259 (13)	0.0046 (9)	0.0097 (10)	0.0043 (10)
N1B	0.0307 (13)	0.0301 (14)	0.0209 (12)	0.0049 (11)	0.0092 (11)	0.0101 (11)
C4A	0.0192 (13)	0.0188 (14)	0.0216 (14)	0.0011 (11)	0.0015 (11)	0.0042 (12)
C3B	0.0278 (15)	0.0293 (17)	0.0266 (16)	0.0024 (13)	0.0097 (13)	0.0046 (13)
C3A	0.0248 (15)	0.0246 (16)	0.0260 (15)	0.0023 (12)	0.0104 (12)	0.0043 (13)
C8B	0.0255 (15)	0.0257 (16)	0.0272 (16)	0.0052 (12)	0.0086 (13)	0.0041 (13)
C9A	0.0180 (13)	0.0197 (15)	0.0228 (14)	-0.0033 (11)	0.0016 (12)	0.0041 (12)
C2B	0.0358 (17)	0.0210 (16)	0.0387 (18)	0.0083 (13)	0.0113 (15)	0.0085 (14)

C6A	0.0361 (17)	0.0306 (17)	0.0308 (17)	0.0038 (14)	0.0027 (14)	0.0175 (14)
C7A	0.0302 (16)	0.0335 (17)	0.0215 (15)	-0.0024 (13)	0.0030 (13)	0.0116 (13)
C7B	0.0296 (16)	0.0240 (16)	0.0372 (18)	0.0035 (13)	0.0004 (14)	0.0108 (14)
C4B	0.0190 (14)	0.0234 (15)	0.0186 (14)	-0.0006 (11)	0.0030 (11)	0.0048 (12)
C9B	0.0186 (14)	0.0222 (15)	0.0217 (14)	-0.0022 (11)	0.0011 (12)	0.0059 (12)
C5A	0.0278 (15)	0.0238 (16)	0.0315 (16)	0.0070 (12)	0.0041 (13)	0.0101 (13)
C1B	0.0357 (17)	0.0297 (17)	0.0359 (18)	0.0046 (14)	0.0097 (14)	0.0170 (14)
C5B	0.0268 (15)	0.0330 (17)	0.0223 (15)	-0.0012 (13)	0.0042 (13)	0.0099 (13)
C8A	0.0236 (14)	0.0273 (16)	0.0197 (14)	0.0036 (12)	0.0059 (12)	0.0039 (12)
C1A	0.0300 (16)	0.0217 (15)	0.0345 (17)	-0.0011 (12)	0.0081 (14)	0.0138 (13)
C2A	0.0302 (16)	0.0298 (17)	0.0296 (16)	-0.0002 (13)	0.0135 (13)	0.0127 (14)
C6B	0.0298 (16)	0.0327 (18)	0.0319 (17)	-0.0022 (13)	-0.0007 (14)	0.0169 (14)

Geometric parameters (Å, °)

Fe1—C12	2.1862 (10)	C9A—C8A	1.399 (4)
Fe1—C11	2.1880 (9)	C2B—C1B	1.386 (4)
Fe1—C14	2.1901 (10)	C2B—H2B	0.93
Fe1—C13	2.2013 (10)	C6A—C5A	1.356 (4)
N1A—C1A	1.317 (3)	C6A—C7A	1.408 (4)
N1A—C9A	1.367 (3)	C6A—H6A	0.93
N1A—H1A	0.86	C7A—C8A	1.360 (4)
N1B—C1B	1.319 (4)	C7A—H7A	0.93
N1B—C9B	1.370 (3)	C7B—C6B	1.398 (4)
N1B—H1B	0.86	C7B—H7B	0.93
C4A—C3A	1.404 (4)	C4B—C9B	1.407 (4)
C4A—C9A	1.412 (4)	C4B—C5B	1.411 (4)
C4A—C5A	1.419 (4)	C5A—H5A	0.93
C3B—C2B	1.359 (4)	C1B—H1B1	0.93
C3B—C4B	1.410 (4)	C5B—C6B	1.358 (4)
C3B—H3B	0.93	C5B—H5B	0.93
C3A—C2A	1.362 (4)	C8A—H8A	0.93
C3A—H3A	0.93	C1A—C2A	1.388 (4)
C8B—C7B	1.361 (4)	C1A—H1A1	0.93
C8B—C9B	1.400 (4)	C2A—H2A	0.93
C8B—H8B	0.93	C6B—H6B	0.93
C12—Fe1—C11	108.97 (4)	C8A—C7A—C6A	120.6 (3)
C12—Fe1—C14	110.06 (4)	C8A—C7A—H7A	119.7
C11—Fe1—C14	110.70 (4)	C6A—C7A—H7A	119.7
C12—Fe1—C13	108.87 (4)	C8B—C7B—C6B	120.7 (3)
C11—Fe1—C13	109.03 (4)	C8B—C7B—H7B	119.6
C14—Fe1—C13	109.18 (4)	C6B—C7B—H7B	119.6
C1A—N1A—C9A	123.3 (2)	C9B—C4B—C3B	118.3 (2)
C1A—N1A—H1A	118.3	C9B—C4B—C5B	117.5 (2)
C9A—N1A—H1A	118.3	C3B—C4B—C5B	124.2 (2)
C1B—N1B—C9B	122.9 (2)	N1B—C9B—C8B	120.6 (2)
C1B—N1B—H1B	118.5	N1B—C9B—C4B	118.2 (2)

C9B—N1B—H1B	118.5	C8B—C9B—C4B	121.2 (2)
C3A—C4A—C9A	118.6 (2)	C6A—C5A—C4A	120.1 (3)
C3A—C4A—C5A	123.9 (3)	C6A—C5A—H5A	119.9
C9A—C4A—C5A	117.6 (2)	C4A—C5A—H5A	119.9
C2B—C3B—C4B	120.7 (3)	N1B—C1B—C2B	120.6 (3)
C2B—C3B—H3B	119.7	N1B—C1B—H1B1	119.7
C4B—C3B—H3B	119.7	C2B—C1B—H1B1	119.7
C2A—C3A—C4A	120.6 (3)	C6B—C5B—C4B	120.8 (3)
C2A—C3A—H3A	119.7	C6B—C5B—H5B	119.6
C4A—C3A—H3A	119.7	C4B—C5B—H5B	119.6
C7B—C8B—C9B	119.1 (3)	C7A—C8A—C9A	118.9 (3)
C7B—C8B—H8B	120.4	C7A—C8A—H8A	120.5
C9B—C8B—H8B	120.4	C9A—C8A—H8A	120.5
N1A—C9A—C8A	120.6 (2)	N1A—C1A—C2A	120.5 (3)
N1A—C9A—C4A	117.8 (2)	N1A—C1A—H1A1	119.7
C8A—C9A—C4A	121.6 (2)	C2A—C1A—H1A1	119.7
C3B—C2B—C1B	119.3 (3)	C3A—C2A—C1A	119.2 (3)
C3B—C2B—H2B	120.4	C3A—C2A—H2A	120.4
C1B—C2B—H2B	120.4	C1A—C2A—H2A	120.4
C5A—C6A—C7A	121.1 (3)	C5B—C6B—C7B	120.6 (3)
C5A—C6A—H6A	119.4	C5B—C6B—H6B	119.7
C7A—C6A—H6A	119.4	C7B—C6B—H6B	119.7
C9A—C4A—C3A—C2A	1.8 (4)	C5B—C4B—C9B—N1B	179.7 (2)
C5A—C4A—C3A—C2A	-179.2 (3)	C3B—C4B—C9B—C8B	-179.3 (2)
C1A—N1A—C9A—C8A	-179.4 (2)	C5B—C4B—C9B—C8B	-0.2 (4)
C1A—N1A—C9A—C4A	0.2 (4)	C7A—C6A—C5A—C4A	1.6 (4)
C3A—C4A—C9A—N1A	-1.4 (4)	C3A—C4A—C5A—C6A	-179.3 (3)
C5A—C4A—C9A—N1A	179.6 (2)	C9A—C4A—C5A—C6A	-0.3 (4)
C3A—C4A—C9A—C8A	178.2 (2)	C9B—N1B—C1B—C2B	1.3 (4)
C5A—C4A—C9A—C8A	-0.8 (4)	C3B—C2B—C1B—N1B	0.1 (4)
C4B—C3B—C2B—C1B	-1.1 (4)	C9B—C4B—C5B—C6B	-0.4 (4)
C5A—C6A—C7A—C8A	-1.8 (4)	C3B—C4B—C5B—C6B	178.6 (3)
C9B—C8B—C7B—C6B	0.4 (4)	C6A—C7A—C8A—C9A	0.7 (4)
C2B—C3B—C4B—C9B	0.7 (4)	N1A—C9A—C8A—C7A	-179.8 (2)
C2B—C3B—C4B—C5B	-178.3 (3)	C4A—C9A—C8A—C7A	0.6 (4)
C1B—N1B—C9B—C8B	178.2 (3)	C9A—N1A—C1A—C2A	0.6 (4)
C1B—N1B—C9B—C4B	-1.7 (4)	C4A—C3A—C2A—C1A	-1.0 (4)
C7B—C8B—C9B—N1B	-179.7 (2)	N1A—C1A—C2A—C3A	-0.1 (4)
C7B—C8B—C9B—C4B	0.2 (4)	C4B—C5B—C6B—C7B	1.0 (4)
C3B—C4B—C9B—N1B	0.6 (4)	C8B—C7B—C6B—C5B	-1.0 (4)

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1A—H1A \cdots Cl5 ⁱ	0.86	2.16	3.014 (3)	174

N1B—H1B...C15	0.86	2.21	3.043 (3)	163
---------------	------	------	-----------	-----

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$.