

République algérienne démocratique et populaire

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



N° de série :.....

## Mémoire de fin d'étude

*Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)*

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimies Des Matériaux**

**Etude cristallographique des complexes à base de  
m-chloroaniline : Etude des interactions  
intermoléculaires.**

*Réalisé par : - Keziz Ahlem  
- Djellal Fadjra*

*Membres de jury :*

**Dr Direm Amani** Président  
*Maitre de Conférences à l'Université Abbes Laghrou de Khenchela.*

**Dr Athmani Hamza** Encadreur  
*Maitre de Conférences à l'Université Abbes Laghrou de Khenchela.*

**Dr Boughougal Amina** Examineur  
*Maitre de Conférences à l'Université Abbes Laghrou de Khenchela.*

*Présenté le : .../07/2021*

## **Remerciements**

Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu le tout puissant qui nous a donné la force et la volonté d'achever ce travail.

On désire adresser, un merci tout particulier, à notre promoteur Mr Athmani Hamza, pour ses pertinents et judicieux conseils tout au long de notre travail.

Nous voudrions exprimer toutes nos reconnaissances au Dr Direm Amani, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury.

Nos remerciements vont également au Dr Boughougal Amina, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie des membres de jury.

Nous remercions chaleureusement tous les enseignants du département de sciences de la matière de l'université Abbes Laghrour – Khenchela.

Enfin, nous présentons toute notre gratitude à tous ceux ou celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

**Sommaire**

Liste des Figures	I
Liste de Tableaux	II
Introduction Générale	1
<b>Chapitre I : Etat de l'art</b>	
I.1. Introduction	4
I.2. Classification des composés hybrides	5
I.3. Les liaisons hydrogène	5
I.3.1. Définition de La liaison d'hydrogène	6
I.3.2. La liaison hydrogène à trois propriétés	8
I.3.3. Les différents types de liaisons hydrogène	8
I.3.4. Caractéristique des liaisons hydrogène	9
I.4. Les hybrides à base de chloroaniline	12
I.5. Conclusion	17
I.6. Références bibliographiques	18
<b>Chapitre II : Diffraction des rayons X</b>	
II.1. Introduction	20
II.2. Définition des rayons X	21
II.3. La nature des rayons X	21
II.4. Propriétés des rayons X	22
II.5. L'interaction des photons X avec la matière	22
II.5.1. L'effet photo électrique	22
II.5.2. Effet Compton	23
II.6. Production des rayons X	23
II.7. La diffraction des rayons X	25

---

II.8. Principe de la diffraction des rayons X	25
II.9. Les méthodes d'analyses par diffraction RX	27
II.9. 1. Diffraction RX sur monocristal	27
II.9.2. Diffraction RX sur poudre	28
II.10. La détermination de la structure cristalline	28
II.10.1. Méthode essais erreurs	29
II.10.2. Méthode de l'atome lourd	29
II.10.3. Méthode de Patterson	29
II.10.4. Les méthodes directes	30
II.11. Références bibliographiques	32
 <b>Chapitre III : Etude structurale des composés hybrides à base de m-chloroaniline</b>	
III.1. Introduction	33
III.2. Partie expérimentale	33
III.2.1. Préparation des cristaux	33
III.2.2. Enregistrement des intensités	33
III.2.3. Résolution et affinement	34
III.3. La structure m-chloroanilinium dihydrogène phosphate m-ClAP	35
III.3.1. L'unité asymétrique	35
III.3.2. Entité cationique du composé m-ClAP	35
III.3.3. Les liaisons hydrogène	37
III.4. La structure bis (m-chloroanilinium) sulfate	41
III.4.1. L'unité asymétrique	41
III.4.2. Description de la structure cristalline du composé m-ClAS	41
III.4.3. Entité cationique du composé m-ClAS	42

III.4.4. Liaisons hydrogène	43
III.5. Conclusion	47
III.6. Références bibliographiques	48
Conclusion Générale	49

## *Liste des figures et des tableaux*

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> : La nacre irisée à l'intérieur d'une coquille de Nautilus.	4
<b>Figure I.2</b> : (a) Liaisons Van der Waals et (b) Liaisons hydrogènes.	5
<b>Figure I.3</b> : (a) Liaisons iono-covalentes et (b) Liaisons covalentes.	5
<b>Figure I.4</b> : Représentation schématique de la liaison hydrogène.	7
<b>Figure I.5</b> : Les trois paramètres géométriques	7
<b>Figure I.6</b> : les charges partielles dans la liaison hydrogène.	8
<b>Figure I.7</b> : liaisons hydrogène à deux centres.	9
<b>Figure I.8</b> : liaisons hydrogène à trois centres.	10
<b>Figure I.9</b> : liaisons hydrogène chélates.	10
<b>Figure I.10</b> : liaisons hydrogène bifurquée.	11
<b>Figure I.11</b> : liaisons hydrogène à quatre centres.	11
<b>Figure I.12</b> : liaisons hydrogène tandem.	12
<b>Figure I.13</b> : Les interactions de type N—H···O.	15
<b>Figure I.14</b> : Les liaisons hydrogène avec les halogènes de type N—H···Br et N—H···Cl.	15
<b>Figure I.15</b> : Les deux interactions Cl···O observées dans les structures à base de m-chloroaniline.	16
<b>Figure I.16</b> : Liaisons hydrogène de type N—H···N et N—H···S entre la chloroanilinium et thiocyanate.	16
<b>Figure II.1</b> : La main d'Alfred Von Kolliker prise le 23 janvier 1896 et le portrait de Wilhelm Röntgen.	20
<b>Figure II.2</b> : le spectre électromagnétique.	21
<b>Figure II.3</b> : effet photoélectrique.	23
<b>Figure II.4</b> : Effet Compton.	23
<b>Figure II.5</b> : Tube des rayons.	24
<b>Figure II.6</b> : Production par rayonnement de freinage.	24
<b>Figure II.7</b> : Production par transition électronique.	25
<b>Figure II.8</b> : Schéma illustrant la loi de Bragg.	26
<b>Figure II.9</b> : Cliché de diffraction.	26
<b>Figure II.10</b> : Diffraction x sur monocristal.	27
<b>Figure II.11</b> : Diffraction RX sur poudre.	28

---

<b>Figure II.12</b> : La détermination de la structure cristalline.	29
<b>Figure III.1</b> : Unité asymétrique de <i>m-ClAS</i> ( $C_6H_7ClN^+.H_2PO_4^-$ ).	35
<b>Figure III.2</b> : Projection des cations selon l'axe <i>c</i> du composé <i>m-ClAP</i> .	36
<b>Figure III.3</b> : Projection des liaisons hydrogène du composé <i>m-ClAP</i> dans le plan ( <i>bc</i> ).	38
<b>Figure III.4</b> : Liaisons hydrogène formées autour des cations <i>m</i> -chloroanilinium.	39
<b>Figure III.5</b> : Cycles $R_3^3(12)$ et $R_2^3(10)$ produisant des couches cationiques et anioniques	39
<b>Figure III.6</b> : formation des chaînes infinies anioniques par la combinaison des cycles $R_4^4(16)$ .	40
<b>Figure III.7</b> : Unité asymétrique du composé <i>m-ClAS</i> .	41
<b>Figure III.8</b> : Empilement cristallin du composé <i>m-ClAS</i> suivant le plan ( <i>bc</i> ).	42
<b>Figure III.9</b> : Projection des réseaux de liaisons hydrogène dans la structure de <i>m-ClAS</i> .	44
<b>Figure III.10</b> : Environnement anionique autour des cations.	45
<b>Figure III.11</b> : Formation des cycles par les deux groupements ammonium.	46

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau I.1</b> : les différentes catégories des liaisons hydrogène.	9
<b>Tableau I.2.</b> Données cristallographiques des structures 3-chloroaniline déposées dans la CSD (ConQuest)	13
<b>Tableau III.1</b> : Données cristallographiques et les conditions d'enregistrement de : <i>m-ClAS</i> et <i>m-ClAP</i> .	34
<b>Tableau III.2</b> : Paramètres et résultats de l'affinement des structures <i>m-ClAS</i> et <i>m-ClAP</i> .	35
<b>Tableau III.3</b> : Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans l'entité cationique.	37
<b>Tableau III.4:</b> Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)	37
<b>Tableau III.5</b> : Distances et angles dans le cation.	43
<b>Tableau III.6</b> : Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).	44

# *Introduction Générale*

## Introduction Générale

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

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

La recherche sur les composés hybrides organique-inorganiques fait l'objet d'un grand intérêt durant ces dernières décennies. Cette recherche est surtout stimulée par le transfert de protons entre les deux entités formant le matériau, à savoir la matrice organique et l'anion inorganique, ce qui leur confère de nombreuses applications tels que l'optique, le magnétisme, en tant que semi-conducteurs et des matériaux électroluminescente [1-6]. En termes d'application, ces composés hybrides sont déjà très utilisés dans l'industrie, notamment dans l'élaboration de revêtements l'automobile [7], le textile, la construction, l'isolation thermique hybrides, les cellules photovoltaïques [8-9], les médicaments, les cosmétiques, etc. [10]. C'est l'intérêt et l'utilité de cette recherche qui nous ont conduit à travailler sur les composés hybrides, analyser l'architecture de ces structures par la diffraction des rayons X et étudier les différentes interactions dans leurs réseaux cristallins.

Dans ce travail, nous décrivons les différentes interactions des liaisons hydrogène, qui sont d'une grande importance en chimie et en biochimie. Elles sont particulièrement connues pour être responsable des types d'empilement, de la forme et de la symétrie des cristaux et par conséquent des propriétés remarquables de ces matériaux. C'est d'ailleurs lorsque les recherches découvrirent que c'est la liaison hydrogène qui couple les bases puriques (couples adénine-thymine et cytosine, guanine), qu'ils se mirent sur la piste de la configuration en double hélice de l'ADN [11]. Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom « liaison de la vie ».

L'objet de ce travail est l'étude de l'organisation structurale à partir des mesures de diffraction des rayons X à basse température. Les composés étudiés ont été synthétisés à partir d'un composé organique aromatique contenant une amine primaire pour obtenir une série de composés dits 'hybrides ou semi-organique'. L'utilisation des acides forts laisse prévoir une libération complète des protons ce qui induit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le site susceptible d'accepter un proton. Dans le cadre de cette recherche, nous sommes intéressés aux composés à base de la chloroaniline qui présente un groupement  $\text{NH}_2$  favorisant la formation de liaisons hydrogène.

Pour atteindre l'objectif visé, le travail sera structuré autour de trois chapitres :

-Le premier chapitre présente des notions relatives aux composés hybrides et leurs intérêts dans l'utilisation quotidienne ainsi que la classification de ces composés qui est basée sur les types d'interaction entre les entités. Une analyse détaillée des liaisons hydrogène pour des composés sélectionnés a été faite en utilisant la CSD.

-Le second chapitre traite la méthode utilisée pour caractériser les composés hybrides organiques-inorganiques, et en particulier les techniques de caractérisation par la DRX sur monocristal.

-Le dernier chapitre comporte la préparation de deux composés à base de m-chloroaniline et leur caractérisation par la DRX à basse température, suivies par une étude cristallographique.

Nous terminons par une conclusion générale représentant un bilan des résultats obtenus qui souligne l'apport de notre travail et nous exposerons les perspectives que ce travail laisse envisager.

**Références bibliographiques**

- [1] R. P. Doyle, P. E. Kruger, M. Julve, F. Lloret & M. Nieuwenhuyzen. (2002). *Cryst. Eng. Comm.* 4, 13–16.
- [2] J. Zaccaro, & A. Ibanez. (2000). *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2, 515–524.
- [3] C. R. I. Chisholm & S. M. Haile. (2000). *Solid State Ionics*, 229, 136–137.
- [4] D. B. Mitzi. (2001). *Chem. Mater.* 13, 3283.
- [5] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui & S. Saito. (1994). *Appl. Phys. Lett.* 65, 676.
- [6] D. B. Mitzi. (1996). *Chem. Mater.* 8, 791.
- [7] A. Houel. (2011). « Revêtements polyesters hybrides organiques-inorganiques par voie sol-gel ». Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon (France).
- [8] F. Witt, M. Kruszynska, H. Borchert & J. R. Parisi. (2010). *J. Phys. Chem. Lett., Mater. & Interf.* 2, 2694.
- [9] J. J. Wang, Y. Q. Wang, F. F. Cao, Y. G. Guo & L. J. Wan. (2010). *J. Amer. Chem. Soc.* 132, 12218.
- [10] C. J. Besecker & W. A. Marritt. (1990). *Chem. Abstr.* 113, 134256.
- [11] S. Aruna, G. Bhagavannarayana, P. Sagayaraj. (2007). *Journal of Crystal Growth.* 304 (1), 184-190.

*Chapitre I*  
*Etat De L'Art*

## I.1. Introduction

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



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

(Exemple d'un matériau hybride).

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont des systèmes hybrides dans lesquels coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre l'organique et l'inorganique mais également des comportements nouveaux. A l'échelle nanométrique, ces matériaux sont capables de combiner les propriétés des molécules organiques et inorganiques, dans un matériau hybride unique, ce qui permet de profiter des propriétés électroniques [1], la grande efficacité de luminescence [2] et la rigidité des sous réseaux inorganiques et la flexibilité et la diversité structurale des sous réseaux organiques [3].

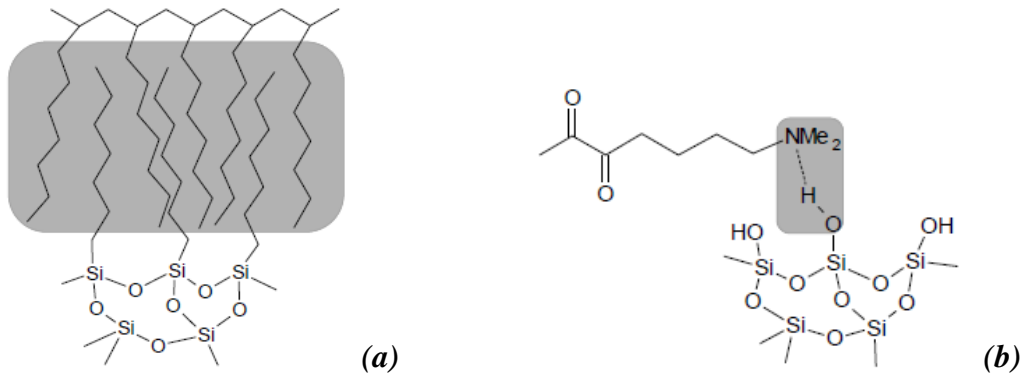
Certains domaines d'applications tirent bénéfice de la richesse des fonctionnalités des composés hybrides comme des applications de la protection [4], des couches réfléchissantes ou anti-reflet [5], de matériaux photochromiques [6], cellules solaires, l'emballages alimentaires [7], semi conducteurs [8] etc.

Les liaisons hydrogène qui sont présentes dans ces composés sont de même nature que celles qui se forment entre les molécules biologiquement actives et leurs sites de fixations dans l'organisme. Ces interactions sont également identiques à celles qui régissent les réactions entre les acides aminés et les phosphates et qui sont à la base d'une multitude de mécanismes réactionnels faisant participer l'ADN, l'ARN, l'ATP et l'ADP [9].

## I.2. Classification des composés hybrides

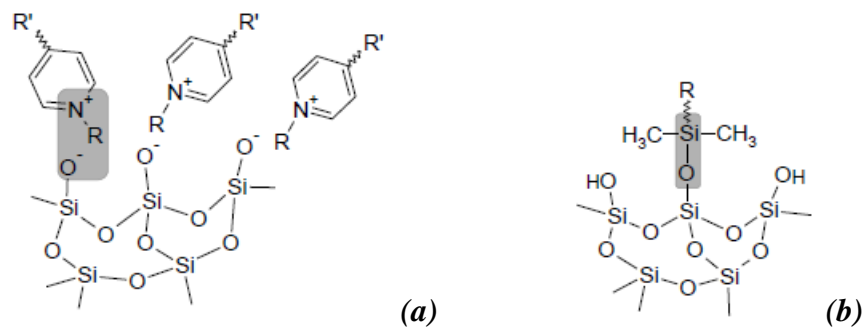
Selon la nature ou la force des interactions entre les différentes entités, Sanchez a classé ces composés en deux familles :

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



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

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



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

## I.3. Les liaisons hydrogène

L'un des objectifs de ce travail de mémoire est l'étude de composés à transfert de proton, et l'analyse des liaisons hydrogène dans les réseaux cristallins de la chloroaniline. Beaucoup de publications du 19<sup>ème</sup> au début du 20<sup>ème</sup> siècle tourne autour de la liaison hydrogène [10-12]. Le terme « liaison hydrogène » est apparu après 1930, quand Pauling a fait une étude générale sur la nature de la liaison chimique [13] où il a remarqué que les liaisons hydrogène sont formées dans certaines mesures par l'oxygène ou par des atomes d'azote. Le terme de

liaison hydrogène était utilisé par Huggins en 1931 dans son étude sur le rôle de l'hydrogène dans la conduction des ions  $H^+$  et  $OH^-$  dans l'eau [14].

Quatre papiers définitifs sur la liaison hydrogène ont été édités entre 1935 et 1936, sur les liaisons hydrogène dans l'eau et la glace [15] et sur les liaisons du groupement hydroxyle dans les hydroxydes métalliques [16]. Une année plus tard, deux articles, l'un sur les ponts hydrogène dans la glace et l'eau et l'autre sur les ponts hydrogène dans les composés organiques ont été publiés [17,18]. Dans le deuxième article, l'auteur décrit une grande variété de liaisons intra et intermoléculaires avec O-H et N-H comme donneurs et N et O comme atomes accepteurs.

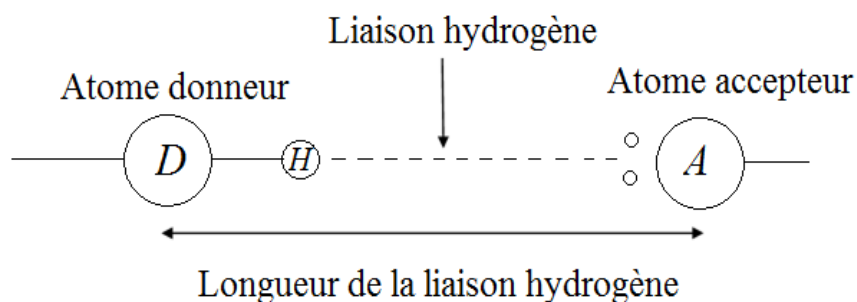
L'arrivée de la diffraction des rayons X a permis la publication d'un certain nombre d'études de composés, possédant des structures basées sur les liaisons hydrogène.

### I.3.1. Définition de la liaison d'hydrogène

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

- 1)- un atome d'hydrogène H lié à un atome électronégatif  $D$  (comme donneur);
- 2)- un autre atome électronégatif  $A$  (comme accepteur).

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

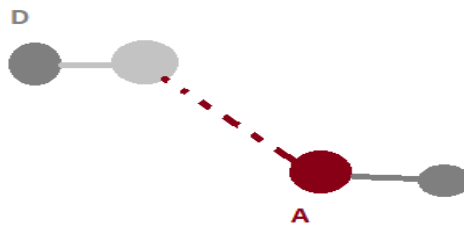


**Figure I.4** : Représentation schématique de la liaison hydrogène.

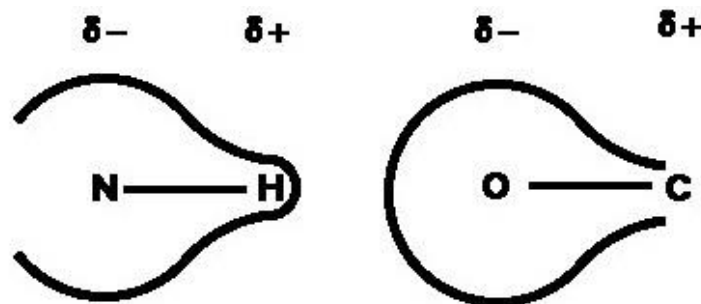
On définit la liaison hydrogène par trois variables:

- La distance donneur-hydrogène :  $D-H$
- L'interaction hydrogène-accepteur :  $H...A$
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur :  $D-H...A$ .

Plus la liaison hydrogène est forte plus l'angle  $D-H...A$  est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit.

**Figure I.5** : Les trois paramètres géométriques de la liaison hydrogène.

Les liaisons hydrogène de même que les liaisons de Van der Waals sont modélisées par des interactions de type dipôle-dipôle. Le nuage électronique de l'atome d'hydrogène est attiré par l'atome donneur qui est relativement plus électronégatif que l'atome H [19] créant ainsi une charge partielle positive sur l'hydrogène. Cette charge positive est attirée par la charge partielle négative portée par l'atome accepteur donnant ainsi naissance à une interaction désignée par pont hydrogène (**Figure I.6**).

**Figure I.6** : les charge partielles dans la liaison hydrogène.

### I.3.2. La liaison hydrogène à trois propriétés

-Comme les liaisons covalentes, la liaison hydrogène est directionnelle : elle s'aligne suivant l'axe de la liaison covalente qui lui est associée. Cette propriété permet d'avoir des

architectures moléculaires très bien définies comme dans la glace ou dans l'eau, ou encore dans les molécules biologiques telles que les protéines ou l'ADN.

-Les liaisons hydrogène peuvent se plier en fonction de la température. Cette propriété donne aux structures moléculaires une souplesse et possibilité d'évoluer.

-Enfin, la liaison hydrogène est capable de transférer des ions  $H^+$  entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux. Sans elle, ceux-ci seraient inertes et la vie ne serait pas possible, car les molécules biologiques doivent en permanence réagir pour rester actives.

### I.3.3. Les différents types de liaisons hydrogène

La distance entre les deux atomes électronégatifs est en rapport inverse avec le type de liaison, cette dernière est faible et tend vers l'interaction de Van Der Waals quand la distance est grande. La plus courte liaison hydrogène tend vers la liaison covalente. Les liaisons hydrogène peuvent être classées dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles. Les liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires quand ils font parties de deux molécules différentes. Quand  $D$  et  $A$  sont identiques les liaisons hydrogène sont dites homonucléaires et quand  $D$  et  $A$  sont différents elles sont dites hétéro-nucléaires.

Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogènes dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles (**Tableau I.1**) [20].

**Tableau I.1** : les différentes catégories des liaisons hydrogène.

	Liaisons Fortes	Liaisons modérées	Liaisons faibles
Type d'interaction D-H...A	Majoritairement Covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
Distances	D-H H...A	D-H < H...A	D-H << H...A
H...A (Å)	~1.2-1.5	~ 1.5-2.2	2 2.2-3
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2 3.2	3.2-4.0
D-H...A (°)	175-180	130-180	90-150
Energie de la liaison (kcal. mol <sup>-1</sup> ).	14-40	4-15	<4

Exemples	-Dimères en phase gazeuse d'acides forts ou de bases fortes. -Pseudohydrates. -Complexes d'acide fluorhydrique.	-Acides. -Alcools. -Phénols -Hydrates. -Molécules biologiques	-Dimères en phase gazeuse d'acides faibles ou de bases faibles. - Liaisons type C-H...O/N. - Liaisons type O/N-H... $\pi$
----------	---	---	---

### I.3.4. Caractéristique des liaisons hydrogène

#### a\ Liaisons hydrogène à deux centres

La liaison hydrogène forte est presque linéaire avec un seul atome accepteur, elle est dite à deux centres.

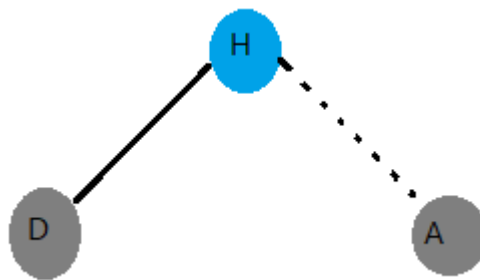
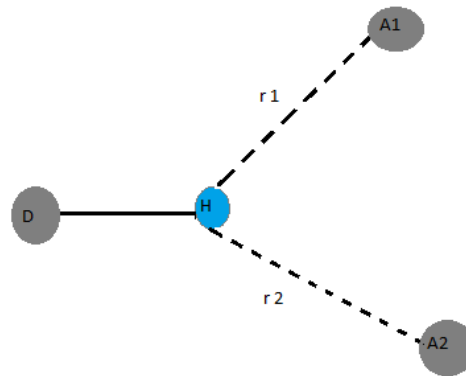


Figure I.7 : liaisons hydrogène à deux centres.

#### b\ Liaisons hydrogène à trois centres

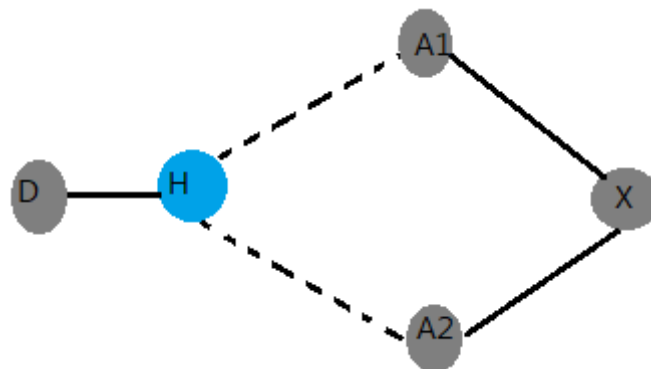
On considère les liaisons hydrogène moyennes comme étant tri-centrées ou à trois centres, quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : en formant une liaison covalente et deux liaisons hydrogène. Du fait que ce sont des forces attractives, l'hydrogène devrait être proche du plan de D, A1 et A2 dans ce cas la somme des angles est proche de  $360^\circ$  ( $\theta_1 + \theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$ ). Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où  $r_1 \neq r_2$



**Figure I. 8 :** liaisons hydrogène à trois centres.

### c) Liaisons hydrogène chélates

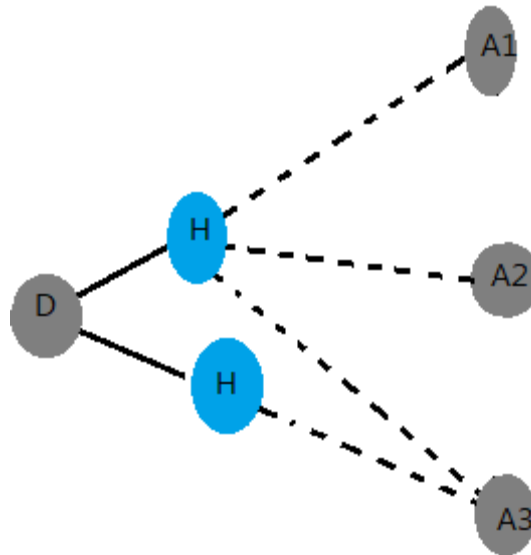
Une liaison hydrogène chélate est une liaison à trois centres, où l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : un à partir d'une liaison covalente et deux par deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X, présente aussi une liaison hydrogène chélate, dans ce cas les deux liaisons hydrogène sont à deux centres.



**Figure I.9 :** liaisons hydrogène chélates.

### d) Liaisons hydrogène bifurquée

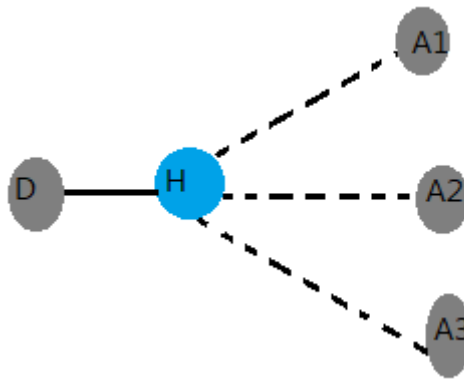
La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée. Cette description fut utilisée d'abord dans la structure de la  $\alpha$ -glycine par Albrecht et Corey.



**Figure I.10** : liaisons hydrogène bifurquée.

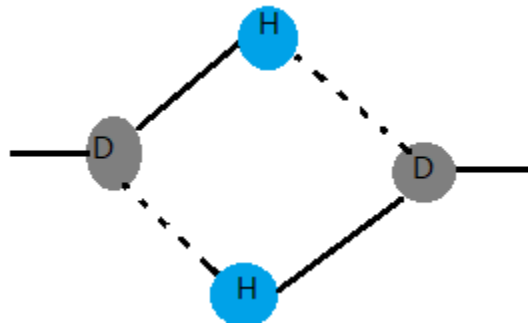
#### e) Liaisons hydrogène à quatre centres

Lorsque l'atome d'hydrogène établit trois liaisons hydrogène avec trois atomes accepteurs différents, cette configuration est dite liaison hydrogène à quatre centres (**Figure I.11**). Ce type de liaison hydrogène est rarement observé dans les structures cristallines (1%). Les distances H...A sont plus longues que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres et la somme des angles D-H...A, doit être supérieur à  $90^\circ$ .



**Figure I.11** : liaisons hydrogène à quatre centres.

**f) Liaisons hydrogène tandem** La liaison hydrogène tandem (**Figure I.12**) est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau où les atomes d'hydrogène sont désordonnés.



**Figure I.12 :** liaisons hydrogène tandem.

#### I.4. Les hybrides à base de chloroaniline

L'aniline, aussi appelée aminobenzène ou phénylamine, est un composé organique basique, de formule  $C_6H_5-NH_2$  (ou  $C_6H_7N$ ) ; qui se présente sous forme d'un liquide huileux. Les structures d'aniline et ses dérivés sont largement étudiés en raison de leur importance en industries pharmaceutique, cosmétique, électro-optique, ainsi que plusieurs autres applications dans l'industrie comme la production des colorants, des pesticides et des cirages [21-23]. Dans les produits pharmaceutiques, elle est utilisée comme précurseur pour produire la chlorhexidine, les antimicrobiens, les bactéricides et dans la fabrication des pesticides. L'aniline est aussi une matière première importante pour de nombreuses utilisations industrielles telles que les peintures à l'huile, le caoutchouc et les matières plastiques [24]. Elle est aussi largement étudiée pour son utilisation dans la conduction électrique, l'électroluminescence, les piles rechargeables et les applications anticorrosion [25-27]. Dans la plupart des cas, ces applications résultent des interactions intermoléculaires en particulier les liaisons hydrogène. La compréhension de ces interactions non covalentes s'est avérée très utile en raison de leur solidité et de leurs propriétés directionnelles [28]. La force et la direction des liaisons hydrogène sont responsables de la formation de l'état solide et d'autres propriétés physiques [29].

Parmi les dérivés d'aniline, la chloroaniline qui est utilisée comme catalyseur dans la production de plusieurs herbicides, l'urée et les insecticides (par exemple, le monuron, le diflumbenzuron), les colorants azoïques, les pigments, les produits pharmaceutiques et les cosmétiques. Elle est aussi un précurseur des agents antimicrobien et bactéricide largement utilisé dans la fabrication de pesticides, y compris le pyraclostrobine, l'anilofos, le monolinuron et le chlorphthalim [30].

Des études cristallographiques sur les complexes de chloroaniline protonés sont largement publiées au cours de ces dernières décennies. Dans la base de données Cambridge

Structural DataBase (ConQuest ver. 1.18), 262 structures organiques ou organique-inorganique ont été rapportées et qui contiennent la molécule chloroaniline, parmi elles 90 structures cristallines montrent un transfert de proton (chloroanilinium). Dans tous les cas, l'hydrogène de l'acide organique ou inorganique est libéré et lié au groupe -NH<sub>2</sub> du chloroaniline (formation du cation chloroanilinium) équilibré dans la structure par la formation d'un anion à partir de l'acide qui libère le proton en question. Dans cette étude nous allons effectuer une analyse cristallographique des composés à base de 3-chloroaniline.

En regardant de près les structures qui ont été rapportées dans la banque de données CSD, on compte neuf structures qui montrent le cation m-chloroanilinium. Nous avons réalisé une étude détaillée et revu les fichiers *cif* des composés organique-inorganiques à base de chloroaniline rapportés dans la CSD (**Tableau I.2**).

**Tableau I.2.** Données cristallographiques des structures de 3-chloroaniline déposés dans la CSD (ConQuest)

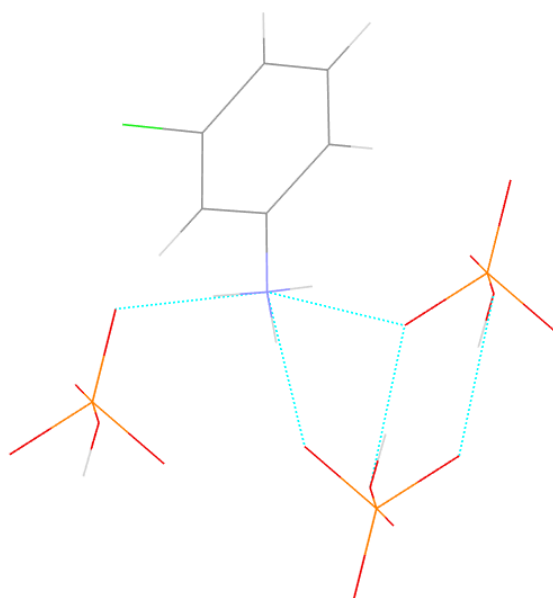
Ref Code	Groupe d'espace	Paramètres de la maille (Å, °, Å <sup>3</sup> )	Nom du composé La formule
EBECUM	C2/c	a=31.5746(14), b = 6.15039(13), c = 7.97979(16) α = 90, β = 90.9433(14), γ = 90 V=1549.43, Z=4	bis(3-chloroanilinium) hydrogen phosphate[31]. 2(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> Cl N <sup>+</sup> ), H O <sub>4</sub> P <sup>2-</sup>
FAQKOA	Pbca	a = 10.4137(16), b = 9.6232(11), c = 16.059(2) α = 90 β = 90, γ = 90 V=1609.32, Z=8	3-chloroanilinium nitrate[32] C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> Cl N <sup>+</sup> , N O <sub>3</sub> <sup>-</sup>
FAQKUG	P 2 <sub>1</sub> /n	a=10.684(2), b= 7.2667(12), c = 12.229(2) α = 90, β = 104.27(2), γ = 90 V=920.13, Z=4	3-chloroanilinium perchlorate[33]. C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> Cl N <sup>+</sup> , Cl O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HASQEZ	P c a 2 <sub>1</sub>	a = 16.1551(5), b = 5.5958(2), c = 8.4538(2) α = 90, β = 90, γ = 90 V=764.23, Z=4	3-Chloroanilinium bromide[34] C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> Cl N <sup>+</sup> , Br <sup>-</sup>

RUXWOY	P1	a=6.7856(6), b=11.797(5), c=15.113(4) $\alpha = 67.80(3), \beta = 80.388(17), \gamma = 74.82(2)$ V=1077.89, Z=2	3-chloroanilinium (diphenyl phosphate) benzene solvate[35] $C_{12} H_{10} O_4 P^-$
RUXYAM	P 2 <sub>1</sub> /c	a= 15.742(4), b= 7.7102(9), c= 7.0694(12) $\alpha = 90, \beta = 99.36(2), \gamma = 90$ V=846.617, Z=4	3-chloroanilinium thiocyanate[36] $C_6 H_7 Cl N^+, C N S^-$
SIQBEB	P 2 <sub>1</sub> /c	a= 7.3995(1), b= 27.8489(6) c= 9.8246(2) $\alpha = 90, \beta = 131.349(1), \gamma = 90$ V=1519.82, Z=4	3-chloroanilinium 2,4-dinitrobenzenesulfonate[37] $C_6 H_3 N_2 O_7 S^-, C_6 H_7 Cl N^+$
UFAJOA	P 2 <sub>1</sub> /n	a= 4.3982(12) b= 5.9208(14), c= 28.696(7) $\alpha = 90, \beta = 92.644(9), \gamma = 90$ V=746.473, Z=4	3-Chloroanilinium chloride[38] $C_6 H_7 Cl N^+, Cl^-$
YAGNIF	P 2 <sub>1</sub> /c	a= 12.7848(3) b= 6.7767(2), c= 16.1702(4) $\alpha = 90, \beta = 105.081(2), \gamma = 90$ V=1352.72, Z=4	3-Chloroanilinium 4-methylbenzenesulfonate[39] $C_7 H_7 O_3 S^-$

Dans cette partie, nous avons effectué une étude comparative des composés à base de chloroaniline. Les interactions de la l'm-chloroaniline avec l'acide phosphorique, l'acide nitrique, l'acide perchlorique, l'acide thiocyanique, acide 2,4-dinitrobenzène sulfonique, l'acide chlorhydrique et l'acide 4-methylbenzene sulfonique ont conduit à des structures cristallines centrosymétriques, tandis que l'interaction de la m-chloroaniline avec l'acide bromhydrique et le diphenyl phosphate montrent des structures cristallines non-centrosymétriques qui sont intéressantes pour étudier les applications optiques notamment les propriétés d'optique non linéaire.

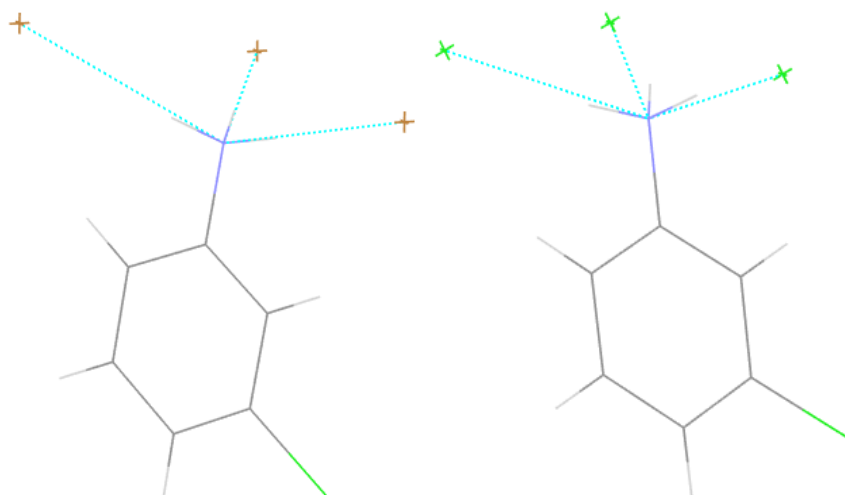
La cohésion cristalline de tous les composés contenant des cations m-chloroanilinium est assurée par des liaisons hydrogène de type N—H...O (**Figure I.13**), sauf pour les deux composés m-chloroanilinium avec les halogénures (bromure et chlorure) qui ne présentent que

des liaisons hydrogène fortes de types  $N-H\cdots Cl$  ou  $N-H\cdots Br$  (**Figure I.14**). Les cations m-chloroanilinium dans les structures m-chloroanilinium nitrate et m-chloroanilinium perchlorate présentent des interactions de type halogène $\cdots$ oxygène  $Cl\cdots O$  [3.218(4) Å] et [3.156(1) Å] respectivement (**Figure I.15**), ainsi que des liaisons de type  $N-H\cdots O$ . Les interactions de m-chloroaniline avec l'acide thiocyanique présentent deux types de liaisons hydrogène  $N-H\cdots S$  et  $N-H\cdots N$  (**Figure I.16**).



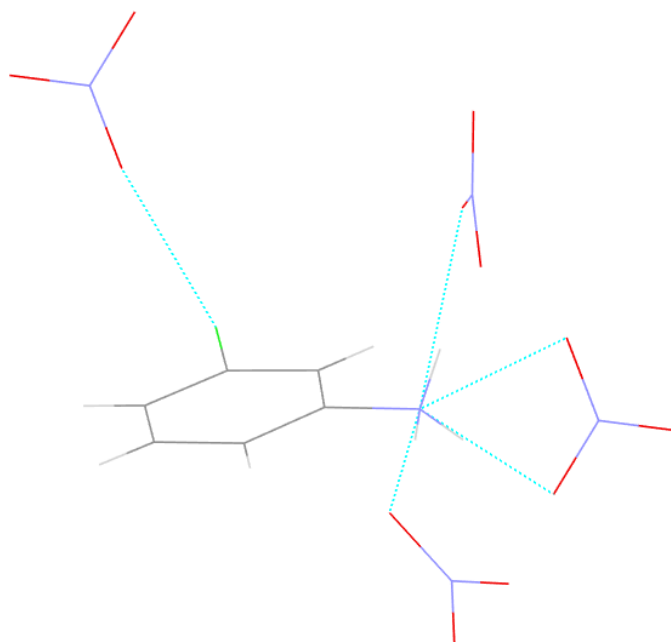
bis(3-chloroanilinium) hydrogène phosphate. Ref Code [EBECUM]. Code couleur : C =gris, H =gris clair, Cl = vert, N = bleu, O = rouge, P = jaune.

**Figure I.13** : Les interactions de type  $N-H\cdots O$ .



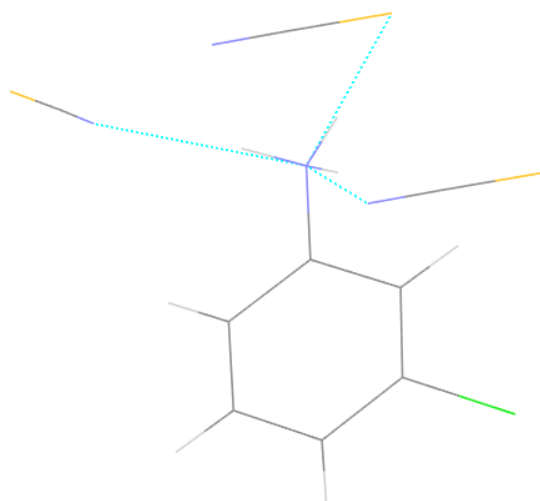
3-chloroanilinium bromide, Ref Code [HASQEZ] & 3-chloroanilinium chloride, Ref Code [UFAJOA]. Code couleur : C =gris, H =gris clair, Cl = vert, N = bleu, Br = marron.

**Figure I.14 :** Les liaisons hydrogène avec les halogènes de type N—H···Br et N—H···Cl.



m-chloroanilinium nitrate. Ref Code [FAQKOA]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, Cl = vert, N = bleu, O = rouge.

**Figure I.15 :** Les deux interactions Cl···O observées dans les structures à base de m-chloroaniline.



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

**Figure I.16 :** Liaisons hydrogène de type N—H···N et N—H···S entre le chloroanilinium et le thiocyanate.

## **I.5. Conclusion**

Dans ce chapitre consacré aux composés hybrides et aux liaisons hydrogène, nous avons essayé de révéler à travers les édifices cristallines, l'importance des matériaux hybrides. Ces composés organiques-inorganiques présentent un intérêt croissant pour les chimistes, les physiciens et les biologistes en résultant des entités organiques et inorganiques. Ces composés ne présentent pas seulement une alternative de créativité à la conception de nouvelles structures et composés pour la recherche académique mais aussi leurs caractéristiques améliorées ou inhabituelles permettent le développement d'applications industrielles innovantes.

L'analyse des structures cristallines prouve l'importance de la liaison hydrogène qui permet d'avoir des structures moléculaires très bien définies comme dans la glace ou dans l'eau, et d'organiser les structures biologiques régulières telles que les protéines et l'ADN. La formation d'une liaison hydrogène entre deux molécules augmente la polarité de chacune d'elles. Cela a pour objectif d'accroître la propriété d'autres atomes de la molécule, non encore engagés dans une liaison hydrogène, à être donneur ou accepteur de proton et favoriser ainsi la formation d'une deuxième liaison, et ainsi de suite. L'analyse des structures cristallines fournit trois types de liaisons hydrogène fortes, faibles et modérées.

## I.6. Références bibliographiques

- [1] C. Sanchez, H. Arribart & M. M. Giraud-Guille, (2005). *Nature Mater.* 4, 277.
- [2] S. Mann, in *Biomimetic Materials Chemistry*, ed. S. Mann, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, 1.
- [3] Sana AHMAD thèse de doctorat Preparation And Characterization Of Cyclopentadienyltitanium-Based Organic-Inorganic Hybrid Materials.
- [4] C. Sanchez & F. Ribot, (1994). *new journal of chemistry.* 18, 1007.
- [5] R. A. Vaia & J. F. Maguire, (2007). *Chem. Mater.* 19, 2736–2751.
- [6] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville & M. Popall, (2005). *J. Mater. Chem.* 15, 3559–3592.
- [7] S. Frings, H.A. Meinema, C.F.V. Nostrum & R. V-Linde, (1998). *Prog. Org. Coat.* 33, 126.
- [8] J. Malzbender, G. de With & J.M.J.D. Toonder, (2000). *Thin Solid Films.* 372, 134.
- [9] A. Morales & A. Duran, (1997). *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 8, 451.
- [10] W.A.Uher, haut-und nebervalen und die constitution deer ammonium bverbindungen. *liebigs Ann* (1902). *Chem.* 332 p 261-97.
- [11] A.Hantzsch. Uber die isomerie-gleichgewichte des acetessigesters und die sogenannteisorrhopesis seiner saltz. *Berichte* 43 , (1910). 049-76.
- [12] P.Pfeiffer. Zur Kenntnis der sauren salze dre carbonsauren. *Berichte An* 47 , (1914). 1580-95.
- [13] L.Pauling, *J Am Chem. Soc* 53,(1931) 1367-1400.
- [14] M.L.Huggins . The rols of hydrogen bonds in conduction by hydrogen and hydroxyl ion .*J.Am.Chem. Chem.Soc*,53 (1931).3190-91.9 .
- [15] L.Pauling, The structure and entropy of ice and other crystals with some randomness of atomic arrangement. *Am. Chem.Soc*,57(1935),2680-84.
- [16] J.D.Bernal,& H.D.Megaw,Fonction of hydrogen in intermolecular forces. *Proc Roy Soc (London)* 151 A,384-410,p193.
- [17] M.L.Huggins,Hydrogen bridges in ice and liquid water.*J.Phys.Chem*,40,723-31,1936a.
- [18] M.L.Huggins,Hydrogen bridges in organic compounds.*J.Org.Chem*,1,405-56.1936b.
- [19] L.Pauling . The nature of the chemical bond.Cornell University Press,Ithaca: NY.(1939). P.29.
- [20] L.Pauling . The nature of the chemical bond. Ithaca, NY: Cornell university Press, (1939). 18.
- [21] H. Kataoka, (1996). *J. Chromatogr. A* 733, 19.

- [22] R.D. Voyksner, R. Straub, J.T. Keever, H.S. Freeman & W.N. Hsu, (1993). *Environ. Sci. Technol.* 27, 1665.
- [23] L.M. Games & R.A. Hites, (1977). *Anal. Chem.* 49, 1433.
- [24] R. Anitha, S. Athimoolam, M. Gunasekaran & K. Anitha, (2014). *J. Mol.Struct.* 1076, 115.
- [25] C.T. Yan, T.S. Shih & J.F. Jen, (2004). *Talanta* 64, 650–654.
- [26] H.L. Wang, F. Huang, A.G. Mac Diamid, Y.Z. Wang, D.D. Gebler & A.J. Epstein, (1996). *Synth. Met.* 78, 33–37.
- [27] P. Novak, K. Muller, K.S.V. Santhanam & O. Haas, (1997). *Chem. Rev.* 97, 207–281.
- [28] C.B. Aakeroy & K.R. Seddon, (1993). *Chem. Soc. Rev.* 22, 397–407.
- [29] D. Braga, G. R. Desiraju, J. S. Miller, A. G. Orpen, Sarah (Sally) & L. Price (2002). *CrystEngComm.* 4(83), 500–509.
- [30] Ashford, R. D. (2011). *Ashford's Dictionary of Industrial Chemistry*, 3rd ed. Botus Fleming, England: Wavelength Publications.
- [31] Yuya Yoshii, N.Hoshino, T.Takeda, T.Akutagawa, *J.Phys.Chem.C* (2015), 119, 20845.
- [32] I.Bayar, L.Khedhiri, E.Jeanneau, F.Lefebvre, C.Ben Nasr, *J.Mol.Struct.* (2017), 1137,373
- [33] I.Bayar, L.Khedhiri, E.Jeanneau, F.Lefebvre, C.Ben Nasr, *J.Mol.Struct.* (2017),1137, 373
- [34] R.J.Attrell, C.M.Widdifield, I.Korobkov, D.L.Bryce, *Cryst.Growth Des.* (2012),12, 1641
- [35] M.G.Babashkina, K.Robeyns, Y.Filinchuk, D.A.Safin, *New J.Chem.* (2016), 40, 1230.
- [36] M.G.Babashkina, K.Robeyns, Y.Filinchuk, D.A.Safin, *New J.Chem.* (2016), 40, 1230.
- [37] I.U.Khan, M.N.Arshad, O.Sahin, H.Mubashar-Ur-Rehman, A.Munir, S.Humayun, A.M.Asiri, *Jiegou Huaxue* (2013), 32, 1465.
- [38] L.Gray, P.G.Jones, *Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci.* (2002), 57, 61.
- [39] J.P.Jasinski, J.A.Golen, A.S.Praveen, H.S.Yathirajan, B.Narayana, *Acta Crystallogr., Sect.E:Struct.Rep.Online* (2011), 67, o2925.

*Chapitre II*  
*Diffraction Des Rayons X*

## II.1. Introduction

À la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, Wilhelm Röntgen, comme de nombreux physiciens de l'époque, se passionne pour les rayons cathodiques qui ont été découverts par Hittorf en 1869, ces nouveaux rayons avaient été étudiés par Crookes. À cette époque, tous les physiciens savent reproduire l'expérience de Crookes mais personne n'a eu l'idée d'application de ces rayonnements. En 1895, Wilhelm Röntgen reproduit l'expérience à de nombreuses reprises en modifiant ses paramètres expérimentaux (types de cibles, tensions différentes, etc.). Le 8 novembre 1895, il parvient à rendre lumineux un écran de platine cyanure de baryum. C'est une intuition que l'on peut qualifier de « géniale » qui va mener Röntgen dans la direction des découvertes : il décide de faire l'expérience dans l'obscurité en plongeant son tube de Crookes dans un caisson opaque. Le résultat est identique à la situation normale. Röntgen place ensuite différents objets de différentes densités entre l'anode et l'écran fluorescent et en déduit que le rayonnement traverse la matière d'autant plus facilement que celle-ci est peu dense et peu épaisse. Plus troublant encore, lorsqu'il place des objets métalliques entre le tube et une plaque photographique, il parvient à visualiser l'ombre de l'objet sur le négatif. Röntgen parvient à en déduire que les rayons sont produits dans la direction des électrons du tube et que ce rayonnement est invisible et très pénétrant. Comme il ne trouve pas de dénomination adéquate pour ses rayons, Röntgen les baptise « Rayons X » [1]. Le premier cliché est celui de la main d'Anna Bertha Röntgen (22 décembre 1895, pose de 20 min.), il s'agit de la première radiographie, la radiologie est née (voir la figure II.1).



**Figure II.1** : La main d'Bertha prise le 23 janvier 1896 et le portrait de Wilhelm Röntgen.

## II.2. Définition des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques (photons) comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infra-rouges. Leurs longueurs d'ondes sont comprises approximativement entre 0,001 nanomètre et 10 nanomètres ( $10^{-12}$  m et  $10^{-8}$  m), correspondant à des fréquences de  $3.10^{16}$  Hz à  $3.10^{20}$  Hz. L'énergie de ces photons va d'une centaine d'électron-volt, à environ un MeV. Ce sont des rayonnements ionisants utilisés en médecine (imagerie médicale, ...etc.) et dans l'industrie (cristallographie).

La fréquence est le nombre de cycle par unité de temps d'une onde. Son unité de mesure est l'Hertz (Hz). Les rayons X ont une haute fréquence, de  $3 \times 10^{16}$  Hz à  $3 \times 10^{20}$  Hz, alors que la lumière visible possède une fréquence de  $4,3 \times 10^{14}$  Hz jusqu'à  $7,5 \times 10^{14}$  Hz. C'est donc pourquoi les rayons X sont beaucoup plus dangereux. De plus, la fréquence est inversement proportionnelle à la longueur d'onde. Donc, plus la fréquence est grande plus la longueur d'onde sera petite, l'inverse étant aussi vrai [2].

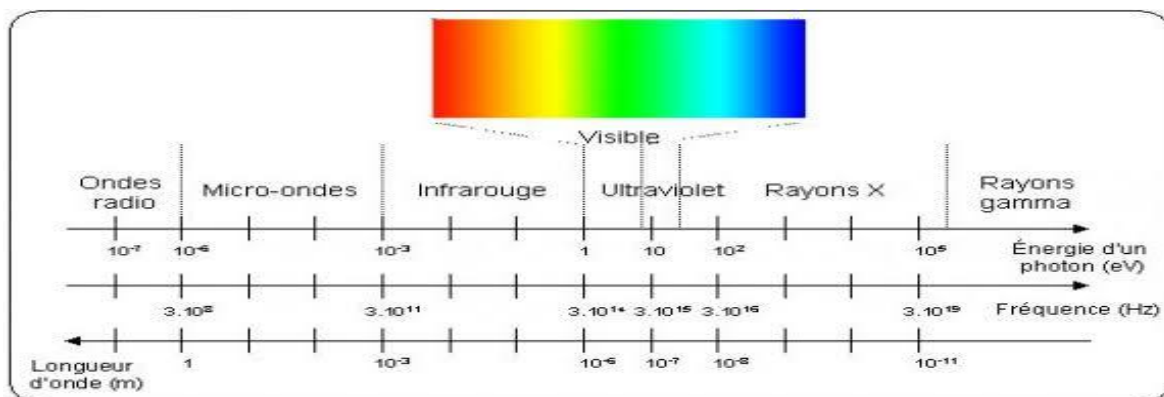


Figure II.2 : le spectre électromagnétique.

## II.3. La nature des rayons X

Les rayons X sont des photons électromagnétiques qui se déplacent dans le vide à la vitesse de la lumière  $c$ . Un rayonnement (ou une onde) électromagnétique consiste en la propagation d'un champ électrique  $E$  et d'un champ magnétique  $B$  perpendiculaires. Ces champs oscillent en phase et sont eux-mêmes perpendiculaires à la direction de propagation. Une onde électromagnétique sinusoïdale est caractérisée par sa fréquence de vibration  $U$  (ou par sa période  $T=1/U$ ) et par son amplitude. La longueur d'onde est la distance que parcourt l'onde pendant une période, soit  $l=cT=c/U$ . En général, un rayonnement électromagnétique est constitué par la superposition de rayonnements de fréquences différentes. Certaines interactions du rayonnement électromagnétique avec la matière, comme l'effet photoélectrique, ne sont pas explicables dans le cadre du modèle ondulatoire, mais peuvent s'interpréter si l'on considère le rayonnement comme un flux discontinu de paquets d'énergie

(ou quanta d'énergie) appelés photons. Chaque photon transporte, à la vitesse de la lumière, un quantum d'énergie  $E$  bien déterminée. Liée à la fréquence  $n$  du rayonnement par la relation de Planck-Einstein :  $E = h n$  ;  $h$  est la constante de Planck.

## II.4. Propriétés des rayons X

Ils sont facilement absorbés par l'air, et par l'atmosphère. Les télescopes à rayons X (qui détectent les rayons X émis par les étoiles) doivent être placés dans des satellites. Dans les radiographies médicales, la source de rayons X doit être proche du patient. L'ordre de grandeur de leur longueur d'onde étant celui des distances interatomiques dans les cristaux (métaux, roches...), ils peuvent être diffractés par ces cristaux, ce qui permet de faire de l'analyse chimique et de l'analyse de phase [1].

## II.5. L'interaction des photons X avec la matière

Lorsqu'un faisceau de rayons X pénètre dans un milieu matériel, on constate une diminution progressive de son intensité. Cette diminution du nombre de photons, l'atténuation du faisceau est due essentiellement à l'interaction des photons avec les électrons. Dans un tel processus, l'énergie perdue se retrouve sous deux formes : une partie  $E_A$  est absorbée par le milieu et une partie  $E_D$  est diffusée et sort de la matière dans une direction différente de la direction du faisceau initial. Les phénomènes d'atténuation et d'absorption sont à l'origine des applications et des effets des rayons X en radiodiagnostic et en radiothérapie.

Deux types d'interactions entre photon X et matière sont envisageables : l'effet photoélectrique et l'effet Compton. L'effet photoélectrique prédomine aux faibles énergies.

### II.5.1. L'effet photo électrique

Le photon entre en collision avec un électron des couches internes de l'atome. L'énergie  $E$  du photon incident est transférée à l'électron qui est éjecté de sa couche. Une partie de cette énergie est utilisée pour "extraire" l'électron interne (énergie de liaison  $W$ ), l'excédent d'énergie se retrouve sous forme d'énergie cinétique  $E_{cin}$  de l'électron éjecté. Par conséquent,  $E = W + E_{cin}$ . L'effet photoélectrique ne peut avoir lieu que si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron. L'énergie cinétique du photoélectron est finalement transférée au milieu lors d'ionisations ultérieures. Le retour de l'atome à l'état fondamental s'accompagne d'une émission d'énergie sous forme d'un photon de fluorescence ou d'un électron Auger. Le photon de fluorescence est émis lorsqu'un électron des couches supérieures prend la place laissée vacante par l'électron éjecté. Parfois, pour des milieux de  $Z$  petit, le photon de fluorescence produit un nouvel effet photoélectrique avec émission d'un électron : c'est l'effet Auger.

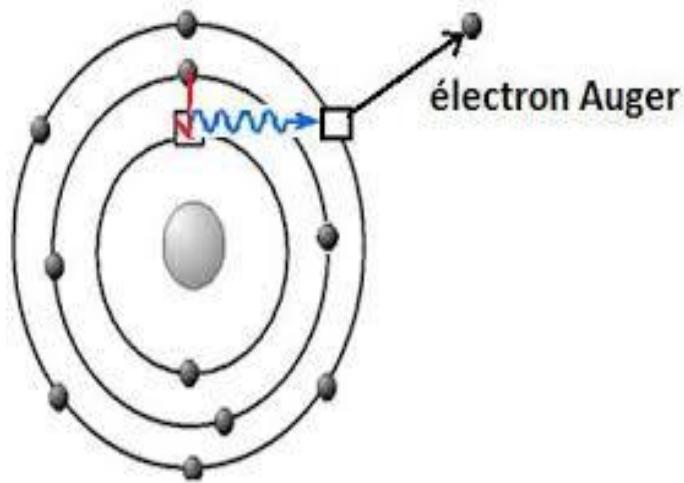


Figure II.3 :effet photoélectrique.

### II.5.2. Effet Compton

Le photon entre en collision avec un électron libre ou faiblement lié auquel il cède une partie de son énergie. Un photon d'énergie plus faible est diffusé dans une direction différente de la direction initiale. Pour les photons X étudiés ici, la majeure partie de l'énergie est emportée par le photon diffusé.

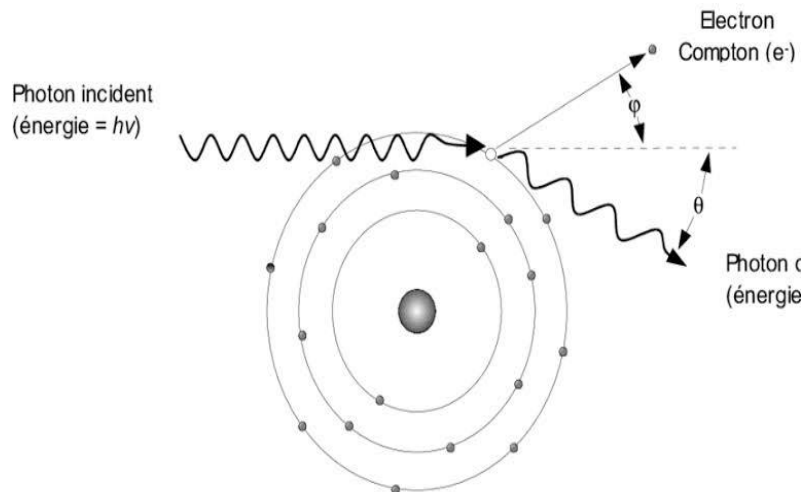
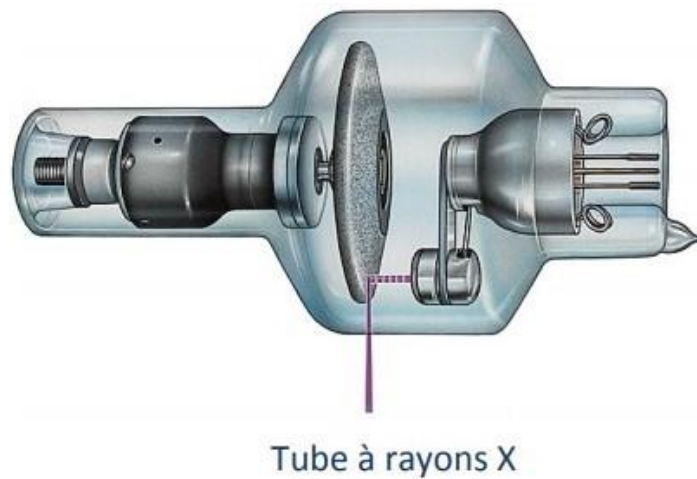


Figure 4 : Effet Compton.

### II.6. Production des rayons X

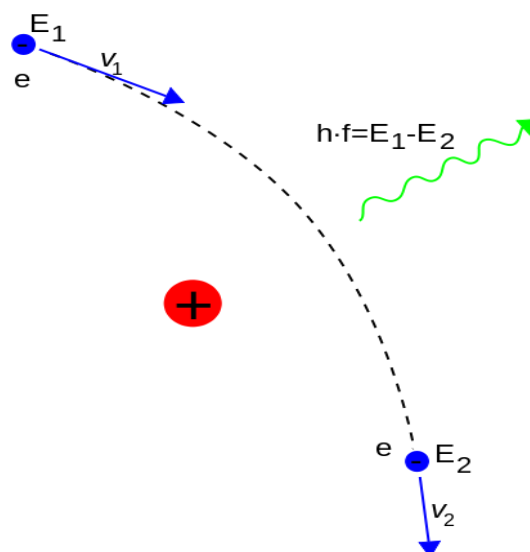
Les rayons X peuvent être produits par des changements d'orbites d'électrons provenant des couches électroniques, ou par accélération de particules. Ce dernier type de production est le plus couramment utilisé. On distingue cependant deux modes d'accélération de particules pour produire des rayons X.



**Figure II.5 :** Tube à rayons X.

Les rayons X peuvent être produits de deux manières

a) Le freinage des électrons sur une cible dans le tube à rayons X. les électrons sont extraits d'une cathode de tungstène chauffée, accélérés par une tension électrique dans un tube sous vide, ce faisceau sert à bombarder une cible métallique (anode ou anticathode). C'est le principe des tubes à rayons X, la source la plus répandue dans les laboratoires. Une haute tension électrique de l'ordre de 20 à 100 kV, est établie entre deux électrodes. Il se produit un courant d'électrons de la cathode vers l'anode, plus couramment appelée anticathode ou cible. Les électrons sont alors freinés par les atomes de la cible, en provoquant un rayonnement continu de freinage, dont une partie du spectre est dans le domaine des rayons X. Ces rayons X excitent les atomes de la cible, et ceux-ci réémettent un rayonnement X par le phénomène de fluorescence X.



**Figure II.6 :** Production par rayonnement de freinage.

b) Les électrons accélérés ont une énergie suffisante pour exciter certains des atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. Ces atomes excités émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental. Une faible portion, 1% environ de l'énergie cinétique cédée par les électrons est rayonnée sous forme de rayons X, les 99 % restants sont convertis en énergie thermique.

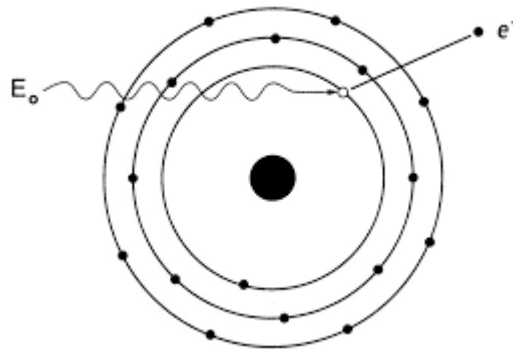


Figure II.7 : Production par transition électronique.

## II.7. La diffraction des rayons X

La diffraction des RX est une technique expérimentale de choix pour caractériser la structure tridimensionnelle d'un composé à l'état cristallin, en association ou non avec d'autres molécules. Elle permet, d'une part, de décrire la géométrie d'une conformation stable (de basse énergie) du système en termes de longueur de liaison, d'angle de valence et d'angle de torsion. D'autre part, l'examen des forces intermoléculaires (interactions électrostatiques, ponts hydrogène, interactions  $\pi$ , contacts de van der Waals...) assurant la cohésion cristalline fournit des indications sur les liaisons faibles susceptibles d'être mises en jeu lors des différentes interactions intermoléculaires (interaction d'un ligand avec son récepteur, par exemple) [3].

## II.8. Principe de la diffraction des rayons X

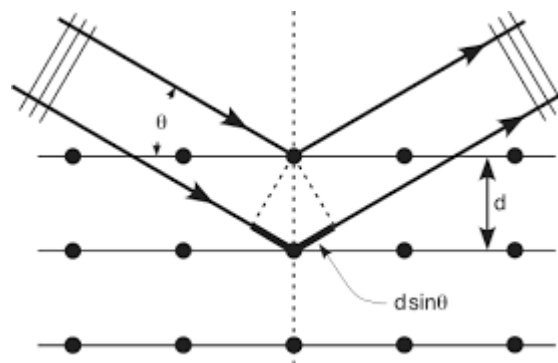
La diffraction des rayons x est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal [4]. Le principe de l'expérience consiste à envoyer un faisceau de rayons X, monochromatique en général, sur un cristal et de détecter l'intensité des rayons diffractés par celui-ci. Les rayons X ont une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances interatomiques et permettent ainsi d'apporter des informations structurales sur l'échantillon. Si un faisceau de rayons X est envoyé sur un cristal, les électrons de ce dernier commencent à osciller et sont soumis à une accélération. Par conséquent chaque électron émet des ondes électromagnétiques de mêmes énergies, qui interfèrent soit de manière constructive, soit de manière destructive. Les atomes du cristal étant arrangés périodiquement les rayons transmis sortent du cristal dans des directions privilégiées et leurs

intensités sont amplifiées. La condition pour l'observation d'un rayon diffracté dans un certain angle par rapport au rayon incident est donnée par la loi de Bragg.

$$2d \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

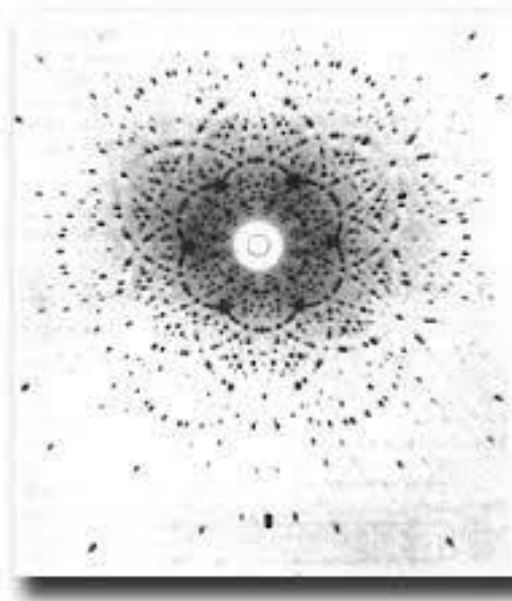
Avec les notations suivantes

$n$  nombre entier ( $\in \mathbb{Z}$ ),  $\lambda$  la longueur d'onde utilisée,  $d$  la distance inter réticulaire (distance entre deux plans réticulaires de la famille de plans  $(hkl)$ ) et  $\theta$  l'angle de Bragg, c'est la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté.



**Figure II.8 :** Schéma illustrant la loi de Bragg.

Les rayons diffractés sont détectés sur un cliché de diffraction (**Figure II.9**) qui est constitué de taches ou pics de Bragg. Le cliché de diffraction contient plusieurs informations. La position des pics de Bragg est caractéristique des paramètres de la maille du cristal tandis que leur intensité est fonction des atomes qui constituent le plan diffractant.



**Figure II.9 :** Image de diffraction.

## II.9. Les méthodes d'analyses par diffraction RX

L'analyse par diffraction des rayons X [5] ou diffractométrie X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique.

### II.9. 1. Diffraction des RX sur monocristal

Un monocristal est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace [6]. Les cristaux les plus communs sont les sels, le sucre, les roches, les métaux, les pierres précieuses (gemmes). Certains objets sont composés d'un seul cristal (par exemple les pierres précieuses), on parle alors de « monocristal ». Mais la plupart des objets sont composés de plusieurs cristaux accolés (ou cristallites), on parle de « poly cristaux ». La diffraction des rayons X par les cristaux est un outil privilégié de détermination de la structure tridimensionnelle des molécules [7-8]. En effet, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal. Le cristal étant un milieu périodique tridimensionnel, ces ondes diffusées interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. La mesure de ces intensités diffractées donne alors accès aux composantes de Fourier de la densité électronique de la molécule. Une détermination structurale consiste donc à repérer, après un certain nombre d'étapes de calcul, les maxima de densité électronique, que l'on assimile aux positions atomiques.



**Figure II.10 :** Diffraction x sur monocristal.

## II.9.2. Diffraction des RX sur poudre

La méthode de diffraction par poudre [9] a été inventée en 1916 par Debye et Scherrer en Allemagne, et en 1917 par Hull aux Etats-Unis. La technique s'est développée progressivement, pendant plus d'un demi-siècle. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil de raies de diffraction. La méthode avait un grand intérêt pendant les années 70, après l'introduction par Rietveld en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un Diagramme de poudre. Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons, la méthode s'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X.



Figure II.11 : Diffraction des RX sur poudre.

## II.10. La détermination de la structure cristalline

La détermination de la structure cristalline d'un composé revient à déterminer les valeurs prises par la densité électronique  $\rho(x,y,z)$  à l'intérieur de la maille [10]. Les positions atomiques correspondent aux maxima de cette densité électronique. Le facteur de structure  $F$  mis en jeu avec la diffraction des RX est la Transformée de Fourier ( $T.F$ ) de  $\rho(r)$  (où  $r(x,y,z)$  est un vecteur de l'espace direct). Inversement  $\rho(r)$  est la transformée de Fourier des  $F \equiv F(R)$  (où  $R(h,k,l)$  est un vecteur de l'espace réciproque). Les techniques utilisées pour la recherche des phases sont de deux types :

- Les méthodes indirectes : on cherche une hypothèse structurale dans l'espace réel, à partir de laquelle les facteurs de structure (modules et phases) seront calculés.
- Les méthodes directes : les phases sont recherchées directement dans l'espace réciproque. Nous proposons ci-après un aperçu volontairement très superficiel des principales méthodes directes.

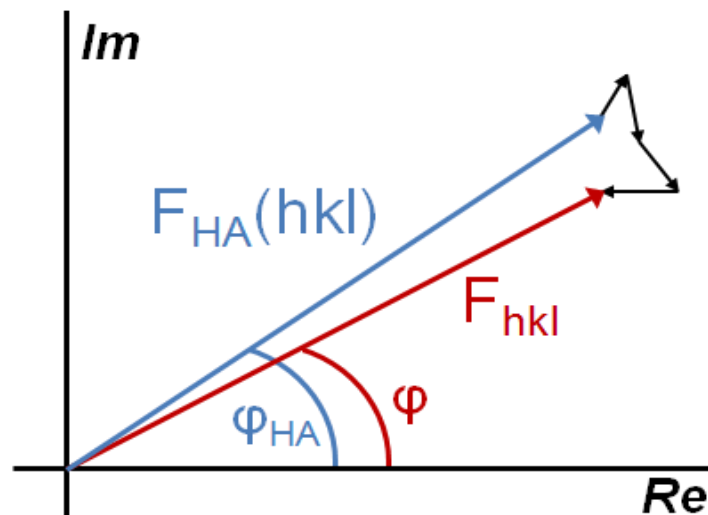


Figure II.12 : Diagramme d'Argand des facteurs de structure.

### II.10.1. Méthode essais et erreurs

Cette méthode est appliquée pour les systèmes très simples avec 1 ou 2 atomes ou pour des systèmes très symétriques. Dans ce cas, il faut que les atomes soient localisés sur des positions spéciales [11].

### II.10.2. Méthode de l'atome lourd

Si la structure possède un atome beaucoup plus "lourd" que les autres la "déconvolution" des pics principaux de la fonction de Patterson permettra de le localiser. On calcule alors les facteurs de structure avec les atomes de ce type en faisant l'hypothèse qu'ils déterminent la phase de la majorité des réflexions les plus intenses. Par approches successives ("fonctions de Fourier différence"), on déduit l'ensemble de la structure.

### II.10.3. Méthode de Patterson

Si aucune structure proche n'est connue, deux méthodes rapides sont possibles et sont les mêmes que celles utilisées en diffraction sur monocristal : les méthodes directes [12-13] et la fonction de Patterson [14-15]. On peut appliquer ces deux méthodes par l'intermédiaire des logiciels SHELX97 [16], SIRPOW [17-18], ou EXPO [19].

Méthode de Patterson ; Si les facteurs de structure et leurs phases sont connus, la distribution de la densité électronique (ou de la densité liée aux noyaux dans le cas des neutrons) dans le volume de la maille élémentaire.

On peut démontrer les propriétés de symétrie suivantes, pour la fonction de Patterson :

- Toutes les fonctions de Patterson sont centrosymétriques.

- Leur type de réseau (P, I, C, F, etc.) est le même que celui du groupe d'espace original de la structure
- Leur groupe d'espace est dérivé du groupe d'espace original en remplaçant tous les éléments de symétrie avec translations (axes hélicoïdaux et plans de glissement) par les éléments correspondants sans translations (axes ordinaires et miroirs passant par l'origine), et en ajoutant un centre de symétrie s'il n'est pas déjà présent.
- Tout élément de symétrie avec translation du cristal devient dans la fonction de Patterson un élément de même nature sans translation et passant par l'origine. Les 230 groupes d'espace conduisent à seulement 23 groupes de Patterson.
- Malgré le problème du recouvrement des pics, des structures ont été résolues à partir de données de poudres au moyen des techniques de Patterson, et cette méthode semble moins sensible aux erreurs sur les intensités que les méthodes directes. Il n'est cependant pas forcément évident de reconstruire la liste des positions atomiques à partir de celle des vecteurs interatomiques.

#### II.10.4. Les méthodes directes

Les méthodes directes sont issues des études sur monocristal et adaptées aux poudres. Elles ont été proposées au départ par Hauptman & Karle [20]. Elles essaient de déterminer directement la phase du facteur de structure à partir des intensités. Les méthodes directes se révèlent particulièrement adaptées dans le cas des molécules lorsque les atomes ont un nombre voisin d'électrons. De nombreux logiciels basés sur ces méthodes sont disponibles : ils sont efficaces et pratiques pour résoudre rapidement le problème de la phase. L'avantage de cette méthode est d'être très rapide et de ne nécessiter que peu d'informations de départ (juste les intensités intégrées  $I_{hkl}$ ). Par contre, dans le cas des poudres, elle est vite limitée au niveau de la taille des molécules : elle ne peut être utilisée que pour les structures cristallines comportant peu d'atomes. Dans le cas des méthodes directes, il est courant d'obtenir, non pas la structure entière, mais seulement une partie des atomes bien placés. Pour permettre de localiser les atomes manquants ou mal placés, on peut utiliser la synthèse de Fourier différence (logiciel SHELXL 97 [21]) qui permet en calculant les déficits en électrons dans la maille, de retrouver la totalité des atomes de la maille cristalline.

Ces méthodes, qui atteignent aujourd'hui des complexités mathématiques très grandes, sont basées sur des hypothèses très simples :

- La densité électronique est positive partout dans l'espace
- Les atomes sont des objets séparés, la densité électronique est fortement "piquée" à leurs positions,
- Les amplitudes des facteurs de structure contiennent des informations sur leurs phases.

Nous ne rentrerons pas ici dans le détail de ces méthodes très complexes. La relation de base des méthodes directes est l'équation de Sayre (1953), qui peut être simplement démontrée en appliquant le théorème de convolution à la transformée de Fourier du carré de la densité électronique

Les méthodes directes reposent sur des propriétés importantes de la densité électronique :

La positivité : La densité électronique est positive en tous points  $\rho(r) \geq 0$ .

L'atomicité : La structure (le cristal) est composée d'atomes discrets

La symétrie, la structure cristalline (origine).

La composition chimique de la maille cristalline.

## II.11. Références bibliographiques

- [1] M. Yan, M.J. Henderson, A. Gibaud, *Appl. Phys. Lett.* 91/2 (2007) 023104.
- [2] [http://e-cours.univ-paris1.fr/modules/uved/envcal/html/rayonnement/1-rayonnement\\_electromagnetique/1-2-les-ondes-electromagnetiques.html](http://e-cours.univ-paris1.fr/modules/uved/envcal/html/rayonnement/1-rayonnement_electromagnetique/1-2-les-ondes-electromagnetiques.html)
- [3] D. M., Kheiker, (1994). *Experimental Technique of X-Ray Structure Analysis of Single Crystals*. In: *Fundamentals of Crystals*. 2e edition. (Ed. B. K. Vainshtein). Springer-Verlag. pp. 278-283.
- [4] E., De Matos Gomes, A. M., Beja, J.A., Paixao, L.A., De Veiga, M. R., Silva, J., Martin-Gil, F.J., Martin-Gil, (1995). *Z.Kristallogr.* 210, 929.
- [5] [www.chez.com/deuns/sciences/drx/drx.html](http://www.chez.com/deuns/sciences/drx/drx.html).
- [6] M.Tournarie, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 242 (1965) 2161.
- [7] A.J.C. Wilson, *X-rays Optics*, London: Methuen & Co LTD. (1962).
- [8] H.M. Rietveld, *Acta Cryst.*, 6 (1967) 266.
- [9] J.I.Langford et D.Louër, *Rep. Prog. Phys.*,59 (1996) 131.
- [10] B., ES-SAKHI, P., GRAVEREAU and C., FOUSSIER. *Powder Diffraction* 13(3), 152-156 (1998)
- [11] w. L. bragg (1913). *procc.R.SOC. London Ser*, A.89,248 -277.
- [12] Giacovazzo C. *International tables for crystallography (Vol. B)* (1995) pp 210-243.
- [13] Noläng B.I. & Tergenius L.E. *Acta Chem. Scand*; Dordrecht : Kluwer Academic Publishers A34(1980) 311-312
- [14] Rossmann M.G. & Arnold E. *International tables for crystallography*; Dordrecht : Kluwer Academic Publishers (Vol. B) (1995) pp 230-263.
- [15] Berg J.E. & Werner P.E. *Zeits. Krist.*, 145(1977) 310-320
- [16] Sheldrick G. *MShelX97-Programs for crystal structure analysis (release 97-2)* ; Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany. (1998)
- [17] Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Burla M.C., Polidori G., Camalli M. J. *Appl. Cryst.*, 27 (1994) 435-436
- [18] Cascarano G., Favia L., & Giacovazzo C. (1992) *J. Appl. Cryst.*, 25 ; 310-317
- [19] Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., & Rizzi R. *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 339-340
- [20] Hauptman H. & Karle J. *ACA Monograph No. 3*. Dayton, Ohio : Polycrystal Book Service (1953)
- [21] Sheldrick G.M. *ShelX97 – Programs for Crystal Structure Analysis (release 97- 2)*., Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany (1998).

## ***Chapitre III***

### ***Etude Structurale des Composés hybrides à base de m-chloroaniline***

### III.1. Introduction

Dans cette partie, nous présentons la synthèse de deux composés hybrides organique-inorganiques à base de m-chloroaniline, lesquels interagissent avec les acides sulfurique et phosphorique. La caractérisation de la structure cristalline de ces composés a été effectuée par la diffraction des rayons X sur monocristal à basse température (100K). Cette technique montre clairement la structure moléculaire et l'empilement des couches cationiques et anioniques à l'état solide cristallin. L'utilisation de ces acides laisse prévoir une libération des protons de l'espèce minérale dans un milieu aqueux, qui conduit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le site susceptible d'accepter un proton à savoir le groupement amine-NH<sub>2</sub> [1-2].

### III.2. Partie expérimentale

#### III.2.1. Préparation des cristaux

Des monocristaux du composé bis(m-chloroanilinium) sulfate (*m-CIAS*) ((C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ClN<sup>+</sup>)<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) sont préparés à température ambiante à partir d'une solution aqueuse contenant des quantités stœchiométriques de l'acide sulfurique et de la m-chloroaniline. Le composé m-chloroanilinium dihydrogène phosphate (*m-CIAP*) (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ClN<sup>+</sup>.H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) a été obtenu après la dissolution de 0.1 mol de m-chloroaniline dans une solution eau-éthanol (50%V-50%V) et de 0.1 mol de l'acide phosphorique.

Après quelques jours d'évaporation à température ambiante des mélanges stœchiométriques, des cristaux transparents sont apparus.

#### III.2.2. Enregistrement des intensités

Pour chaque composé, un monocristal a été choisi, collé sur une tige de silice et monté sur une tête goniométrique. L'enregistrement des intensités a été réalisé à basse température (100 K) sur un diffractomètre D8 venture Bruker équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CMOS100, utilisant la radiation du molybdène K $\alpha$ -Mo ( $\lambda = 0.71073\text{\AA}$ ). La collecte des données a été faite en utilisant le programme APEX3 [3], et la correction d'absorption a été effectuée par le programme ABSORB. Les intensités ont été enregistrées jusqu'à la résolution 0,864 $\text{\AA}^{-1}$  pour *m-CIAS* et légèrement identique à celle du composé *m-CIAP* 0.766  $\text{\AA}^{-1}$ .

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont rapportées dans le **tableau III.1.**

**Tableau III.1** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement de : *m*-*CIAS* et *m*-*CIAP*.

	<i>m</i> - <i>CIAS</i>	<i>m</i> - <i>CIAP</i>
Formule	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> ClNO <sub>4</sub> P
Masse molaire (g/mol)	353.21	225.56
Température (K)	100	100
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.71073
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.59	0.56
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a(Å)	5.6591(3)	17.0468 (12)
b(Å)	8.9301(5)	6.9254 (4)
c(Å)	15.2742(4)	7.9743 (7)
$\alpha$ (°)	81.238(4)	
$\beta$ (°)	79.555(4)	97.207
$\gamma$ (°)	87.616(4)	
Volume (Å <sup>3</sup> )	750.17(7)	933.98 (12)
Z	2	4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.564	1.604
F(000)	364	464
( $\sin \theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.864	0.766
$\theta$ (min, max)	3.3°, 37.9°	3.2°, 33.0°
h (min, max)	-9→9	-25→25
k (min, max)	-15→14	-10→10
l (min, max)	-26→26	-12→12
No. de réflexions mesurées	31677	17242
Réflexions avec [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	6013	2823
R <sub>int</sub>	0.055	0.049

### III.2.3. Résolution et affinement

Les structures cristallines ont été résolues par le biais de l'interface WinGX [4] utilisant les méthodes directes (SIR2014 [5]) grâce auxquelles nous avons pu localiser tous les atomes des composés *m*-*CIAS* et *m*-*CIAP*. L'affinement des modèles structuraux proposés a été réalisé en utilisant le programme SHELXL 2014 [6]. Les atomes de (C, N, O, S, P, Cl) ont été affinés en mode anisotrope, alors que les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différence et affinés avec une agitation thermique isotrope. Après plusieurs cycles d'affinement nous avons obtenu obtenons les facteurs de reliabilité suivants R=0.044 et wR=0.111 et

GoF=1.05 pour le composés *m-ClAS* et R=0.038 et wR=0.100 et GoF=1.04 pour le composés *m-ClAP*. Les cartes de Fourier différence finales ont conduit à une densité résiduelle négligeable montrant un bon affinement dont les paramètres sont consignés dans le tableau suivant.

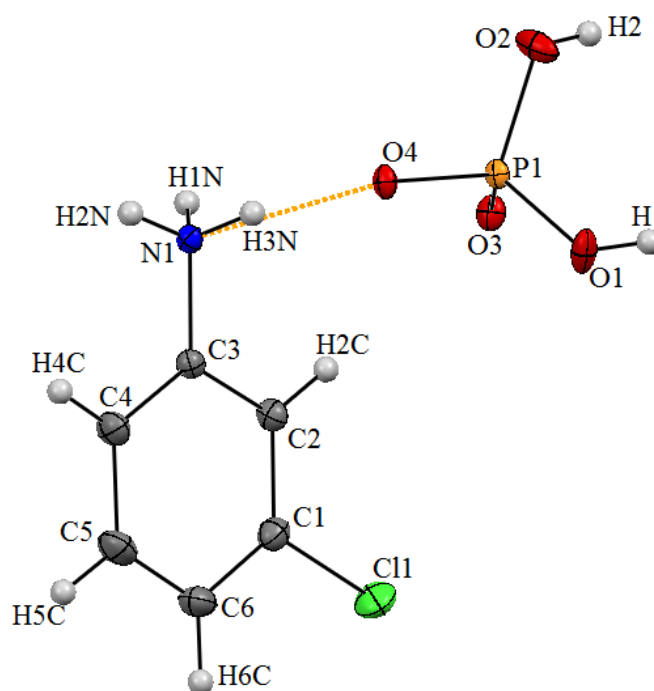
**Tableau III.2** : Paramètres et résultats de l'affinement des structures *m-ClAS* et *m-ClAP*.

Affinement en $F^2$	<i>m-ClAS</i>	<i>m-ClAP</i>
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.044	0.038
$wR(F^2)$	0.111	0.100
$S$	1.05	1.04
No. de réflexions indépendantes	7769	3324
$\Delta\rho$ (min, max) ( $e\text{\AA}^{-3}$ )	-0.80, 0.87	-0.53, 0.79

### III.3. La structure de *m*-chloroanilinium dihydrogène phosphate *m-ClAP*

#### III.3.1. L'unité asymétrique

L'unité asymétrique du complexe *m-ClAP* ( $C_6H_7ClN^+ \cdot H_2PO_4^-$ ), est formée d'un anion minéral, qui est le dihydrogène phosphate ( $H_2PO_4^-$ ) et d'un cation organique protoné le *m*-chloroanilinium ( $C_6H_7ClN^+$ ) (**Figure III.1**). La cohésion cristalline du composé est assurée par deux types de liaisons hydrogène : N—H...O et O—H...O.



**Figure III.1** : Unité asymétrique de *m-ClAS* ( $C_6H_7ClN^+ \cdot H_2PO_4^-$ ).

### III.3.2. Entité cationique du composé *m*-ClAP

La protonation de l'entité organique est réalisée sur le seul site susceptible d'accepter un proton. Ce transfert de protons a permis d'avoir une forme tétraédrique déformée du groupement ammonium et l'élongation de la liaison C—NH<sub>3</sub><sup>+</sup> [1.4535 (2) Å]. Ces changements géométriques ont été aussi observés dans des composés à transfert de proton contenant le cation *m*-chloroanilinium [8].

Les liaisons carbone-carbone aromatique sont comprises entre 1.3848 (18) Å et 1.3887 (18) Å avec une valeur moyenne égale à <1.3866 (10) Å >. En outre à cause de la protonation de la matrice organique, les angles des carbones liés au chlore et au groupement ammonium [C2—C1—C6 (122.14 (13)°) et C2—C3—C4 (121.89 (12)°)] sont plus larges par rapport aux autres angles qui sont compris entre 117.62 (12)° et 120.84 (14)°. Ces angles sont comparables à ceux observés dans le composé 3-chloroanilinium chloride [9] (Tableau III.3). Le cycle benzénique du cation possède une bonne planéité, les déviations du groupement —NH<sub>3</sub><sup>+</sup> et Cl sont de 0.023 Å et 0.010 Å respectivement par rapport au plan moyen du cycle aromatique.

Les entités cationiques se rassemblent en dimères et forment des couches alternées A et B, qui se développent parallèlement à l'axe *b*. On remarque que chaque paire de cation voisin dans la même couche cationique est disposée parallèlement côte à côte par l'extrémité contenant les atomes d'halogène (Figure III.2).

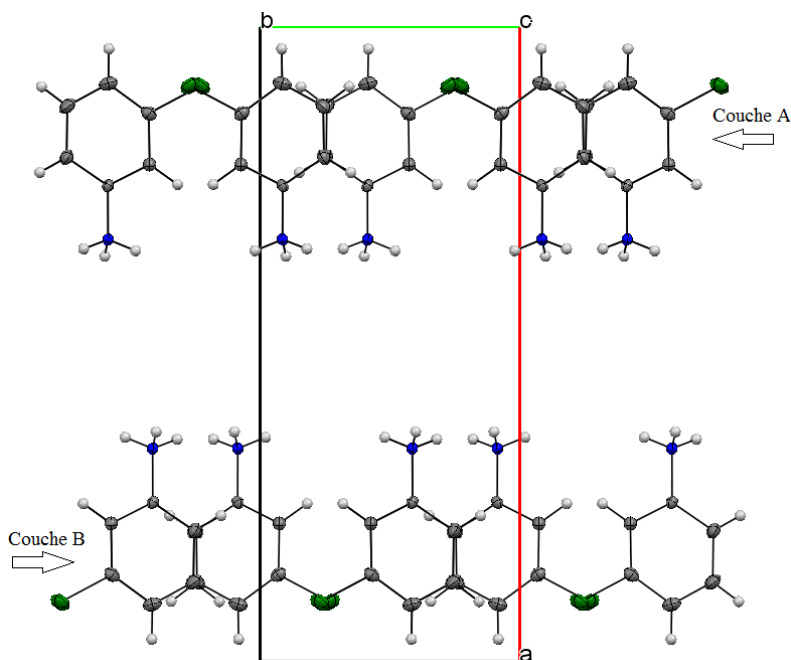


Figure III.2 : Projection des cations selon l'axe *c* du composé *m*-ClAP.

**Tableau III.3 :** Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans l'entité cationique.

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Angles (°)
C2—C1	1.3851 (19)	C2—C1—C6	122.14 (13)
C3—C2	1.3887 (18)	C1—C2—C3	117.62 (12)
C3—C4	1.3848 (18)	C4—C3—C2	121.89 (12)
C4—C5	1.388 (2)	C3—C4—C5	118.86 (14)
C6—C5	1.386 (2)	C6—C5—C4	120.84 (14)
C6—C1	1.387 (2)	C5—C6—C1	118.65 (13)
N1—C3	1.4535 (16)	C4—C3—N1	120.16 (12)
Cl1—C1	1.7372 (15)	C2—C3—N1	117.94 (11)

### III.3.3. Les liaisons hydrogène

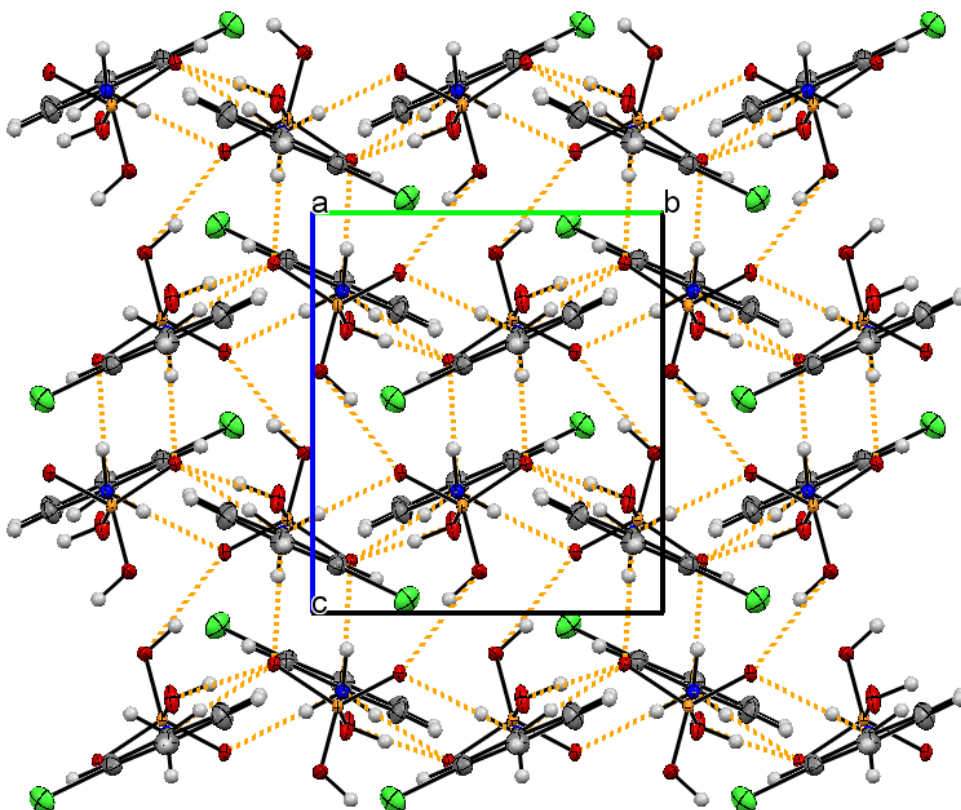
La stabilité et la cohésion cristalline du composé *m*-**ClAP** sont assurées par un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène fortes et moyennes de type N—H...O et O—H...O. De même, les anions sont connectés ensemble via des interactions anion-anion de type O—H...O (**Figure III.3**).

**Tableau III.4:** Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H (Å)	H... <i>A</i> (Å)	<i>D</i> ... <i>A</i> (Å)	<i>D</i> —H... <i>A</i> (°)
N1—H3N...O4	0.91 (2)	1.80 (2)	2.7019 (16)	172 (2)
N1—H2N...O4 <sup>i</sup>	0.86 (2)	1.99 (2)	2.8435 (15)	171 (2)
N1—H1N...O3 <sup>ii</sup>	0.89 (2)	1.85 (2)	2.7391 (15)	170 (2)
O2—H2...O4 <sup>iii</sup>	0.82 (2)	1.96 (2)	2.6404 (14)	140.5 (2)
O1—H1...O3 <sup>iv</sup>	0.82 (2)	1.79 (2)	2.5656 (14)	157.0 (2)

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

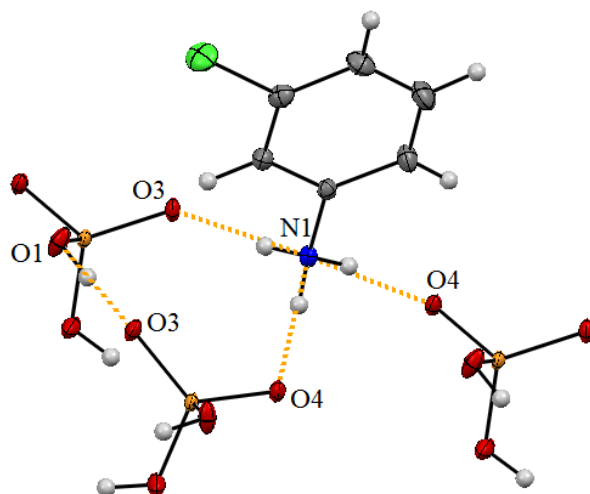
Les cations *m*-chloroanilinium sont engagés avec trois anions dihydrogène phosphate différents en formant ainsi trois liaisons hydrogène fortes intermoléculaires de type N—H...O comparables à celles observés dans des composés similaires [8].



**Figure III.3** : Projection des liaisons hydrogène du composé *m*-ClAP dans le plan (*bc*).

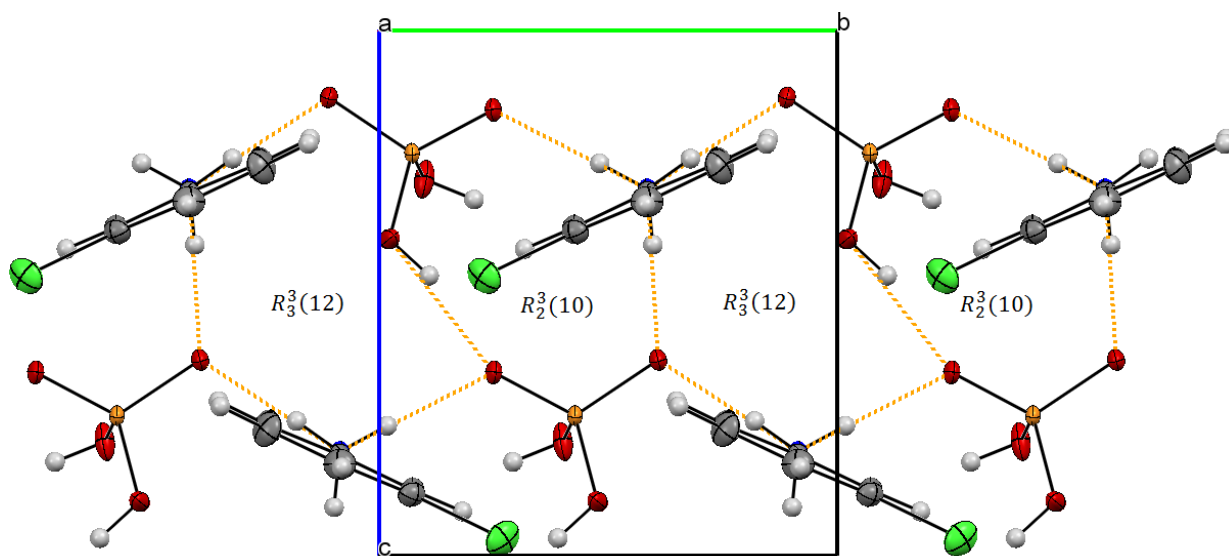
Ces interactions sont générées à partir des trois atomes d'hydrogène du groupement ammonium et des atomes d'oxygène terminaux. Les atomes d'hydrogène H2A et H3A sont liés avec l'atome O4 de deux anions différents [N1—H2A···O4: 2.8435 (15) Å et N1—H3A···O4: 2.7019 (16) Å], et l'atome d'hydrogène H1A est connecté avec l'atome d'oxygène O3 [N1—H1A···O3: 2.7391 (15) Å] (**Figure III.4**).

La combinaison d'une couche cationique et anionique voisine forme des cycles qui s'alternent suivant l'axe *b* de type  $R_3^3(12)$  et  $R_2^3(10)$  parallèle au plan (*bc*). Ces cycles sont formés par les trois liaisons hydrogène de type N—H···O et une liaison intermédiaire de type anion-anion [O1—H1···O3 : 2.5656 (14) Å] (**Figure III.5**).

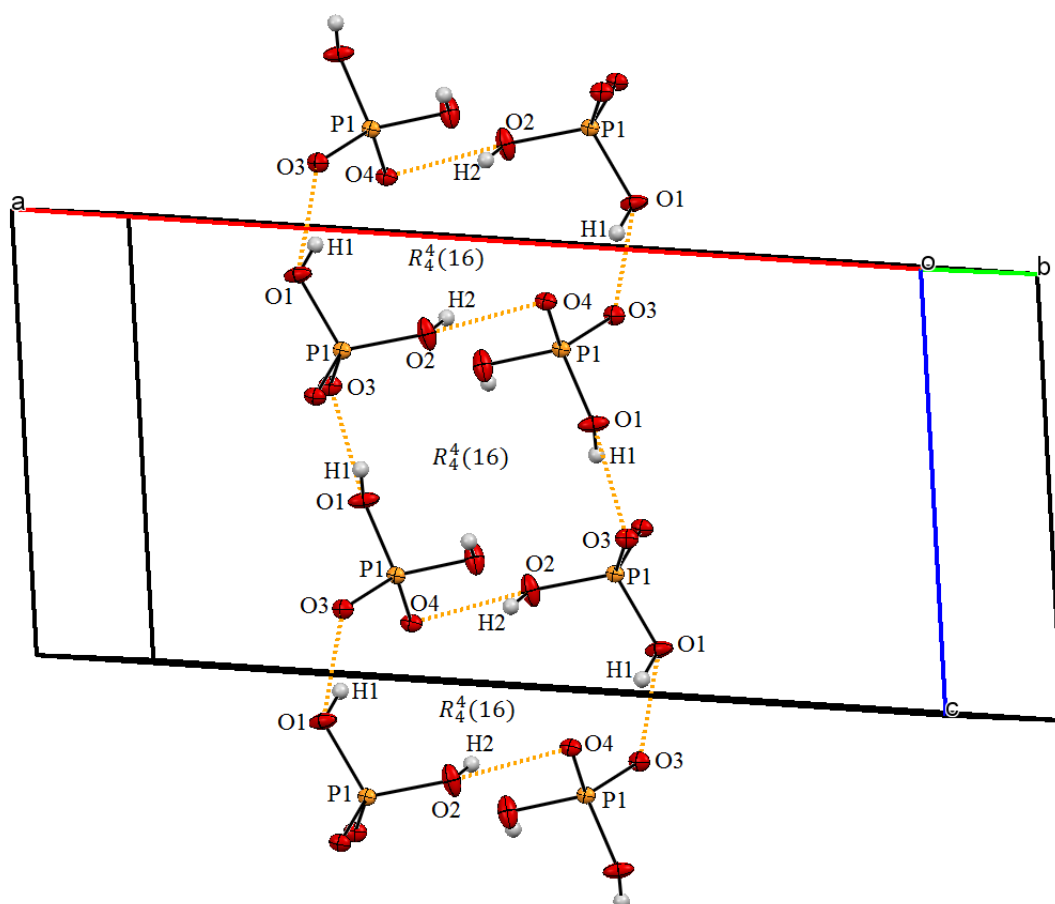


**Figure III.4 :** Liaisons hydrogène formées autour des cations m-chloroanilinium.

Chaque anion  $H_2PO_4^-$  est lié avec quatre anions voisins par l'intermédiaire d'interactions de type O—H...O, entre les oxygène terminaux et non terminaux [O1—H1...O3: 2.5656 (14) Å et O2—H2...O4: 2.6404 (14) Å], cela signifie que l'anion joue, d'une part le rôle d'accepteur via les atomes d'oxygène O3 et O4, et d'autre part le rôle de donneur de deux liaisons via les atomes d'oxygène O1 et O2. Ces interactions décrivent des cycles infinis avec seize (16) atomes ( $R_4^4(16)$ ) se développant suivant l'axe  $c$ , le même type de cycle a été observé dans la structure du 3,5-dimethoxyanilinium dihydrogène phosphate [10]. De même la liaison hydrogène O1—H1...O3 dans la même couche forme une chaîne infinie d'anions  $(H_2PO_4^-)_n$ . Tandis que la liaison O2—H2...O4 est responsable de la cohésion de deux couches anioniques entre elles dans le plan ( $ac$ ) (**Figure III.6**).



**Figure III.5 :** Cycles  $R_3^3(12)$  et  $R_2^3(10)$  produisant des couches cationiques et anioniques voisines dans le plan (100).

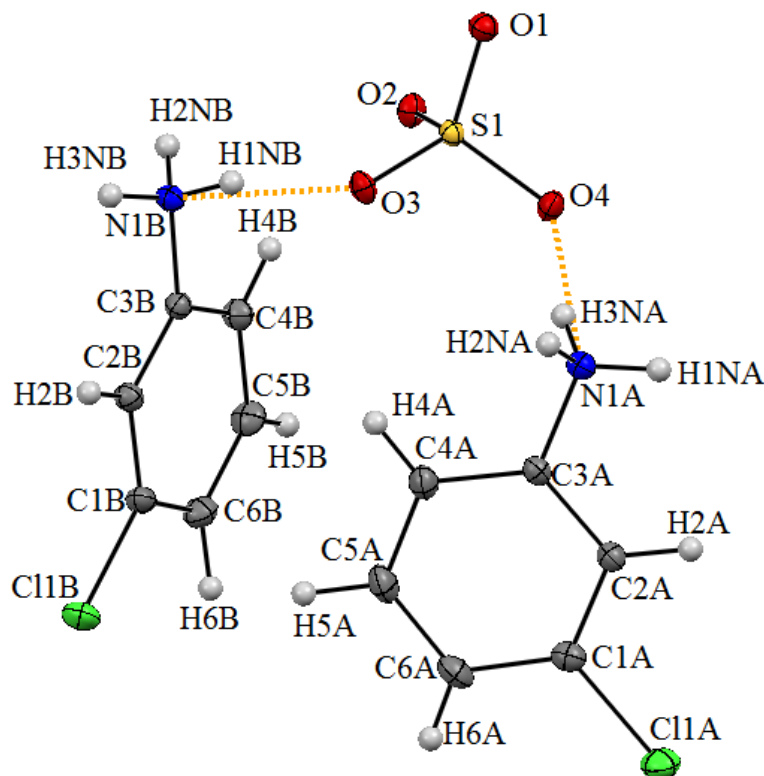


**Figure III.6 :** formation des chaines infinies anioniques par la combinaison des cycles  $R_4^4(16)$ .

### III.4. La structure de bis (m-chloroanilinium) sulfate

#### III.4.1. L'unité asymétrique

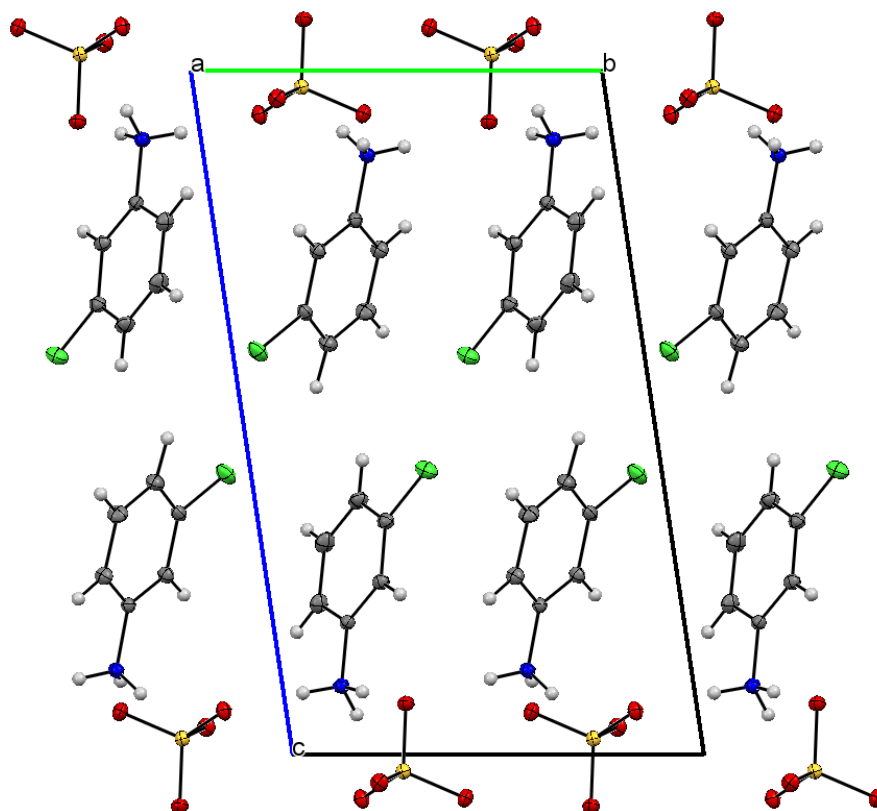
La **Figure III.7** montre que la structure cristalline du composé *m-ClAS* obtenue à partir des données de diffraction des rayons X est constituée d'un anion minéral sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) et de deux cations organiques m-chloroanilinium ( $2 C_5H_7NCl^+$ ). La cohésion du composé est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène entre les anions et les cations.



**Figure III.7** : Unité asymétrique du composé *m-ClAS*.

#### III.4.2. Description de la structure cristalline du composé *m-ClAS*

L'empilement de la structure de ce nouveau composé peut être décrit comme une alternance de réseaux anioniques et de réseaux cationiques (A-C-C-A) dans le plan (*bc*) (**Figure III.8**). Cet arrangement est similaire à celui observé dans le composé bis(3-chloro-4-méthylanilinium) sulfate [11]. Ces couches sont générées par l'assemblage d'une paire de cations m-chloroanilinium, et d'anions sulfate qui sont reliés par des liaisons hydrogène de telle sorte que la couche anionique se situe à  $z=0$  et  $z=1$  dans le plan (*ac*). La structure cristalline du composé *m-ClAS* est comparable à la structure di-3,5-dichloroanilinium sulfate [18], où l'anion du sulfate est positionné entre les deux groupements ammonium dans les deux structures.



**Figure III.8:** Empilement cristallin du composé *m*-ClAS suivant le plan (*bc*).

### III.4.3. Entité cationique du composé *m*-ClAS

Les cycles des deux cations *m*-chloroanilinium de l'unité asymétrique forment un angle dièdre de  $62.79^\circ$ . Les angles et les distances de deux cycles benzéniques présents dans la structure sont similaires. Les distances C—C du premier cycle benzénique (C1A/C6A) sont comprises entre  $1.3857(19) \text{ \AA}$  et  $1.393(2) \text{ \AA}$ , et les angles C—C—C entre  $117.98(11)^\circ$  et  $121.91(11)^\circ$ . Ceux du deuxième cycle aromatique (C1B/C6B) sont compris pour les distances C—C entre  $1.3877(19) \text{ \AA}$  et  $1.3913(19) \text{ \AA}$  et les angles C—C—C entre  $117.63(11)^\circ$  et  $122.08(11)^\circ$ . Les longueurs de liaisons C—N sont C3A—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>  $1.449(3) \text{ \AA}$  et C3B—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>  $1.454(3) \text{ \AA}$ .

Les angles C2A—C3A—C4A ( $121.91(11)^\circ$ ) et C2B—C3B—C4B ( $122.08(11)^\circ$ ) entre les atomes de carbone voisins du groupement ammonium ont des valeurs supérieures aux autres angles du cycle et traduisent l'affaiblissement de la conjugaison entre le cycle benzénique et le groupement ammonium dû à la protonation du site. Les entités cationiques sont planes avec une déviation maximale de  $0.033 \text{ \AA}$ ,  $0.007 \text{ \AA}$ ,  $0.002 \text{ \AA}$ , et  $0.055 \text{ \AA}$  par rapport au plan moyen pour les atomes de C11A, C11B, N1A et N1B respectivement. Les distances et les angles des liaisons dans le composé *m*-ClAS sont consignés dans le **Tableau III.5**.

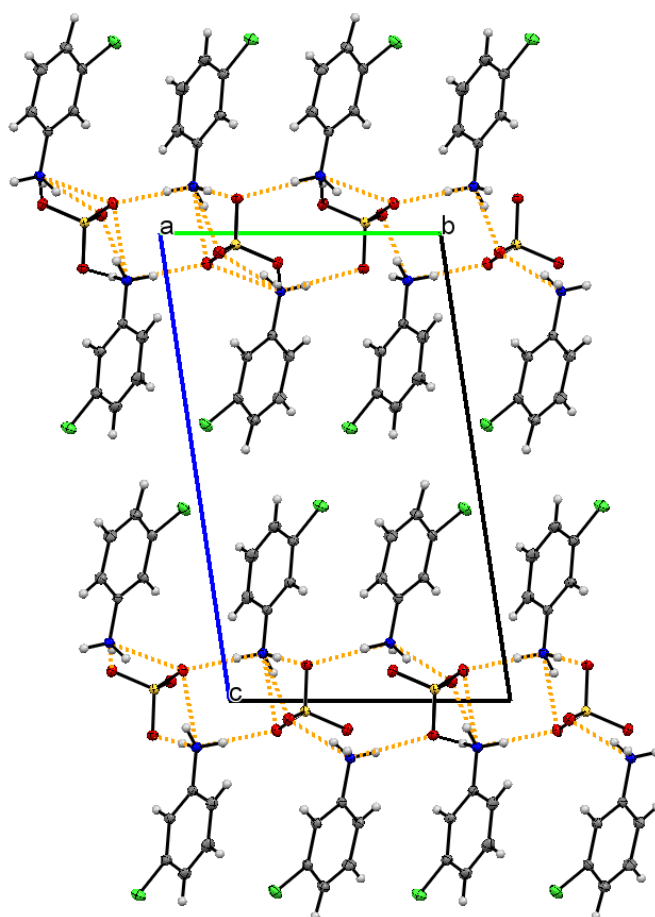
Dans l'empilement cristallin les deux cations m-chloroanilinium voisins se présentent du côté contenant les atomes d'halogène (Cl à Cl) et se répètent alternativement suivant [100] en formant des couches cationiques. Des doubles couches infinies sont formées parallèlement à l'axe *a* dans le plan (*ac*) et sont présentées sur la **figure III.9**. Ces empilements sont observés pour d'autres composés à base les dérivés d'aniline et de sulfate [13].

**Tableau III.5** : Distances et angles dans le cation.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
C2A—C1A	1.3902 (17)	C6A—C1A—C2A	121.76 (12)
C2A—C3A	1.3877 (17)	C3A—C2A—C1A	117.98 (11)
C3A—C4A	1.3874 (17)	C4A—C3A—C2A	121.91 (11)
C4A—C5A	1.3898 (19)	C3A—C4A—C5A	118.65 (12)
C6A—C5A	1.393 (2)	C4A—C5A—C6A	120.92 (12)
C1A—C6A	1.3857 (19)	C1A—C6A—C5A	118.76 (12)
C2B—C1B	1.3893 (17)	C6B—C1B—C2B	121.98 (12)
C2B—C3B	1.3889 (17)	C3B—C2B—C1B	117.63 (11)
C3B—C4B	1.3896 (17)	C2B—C3B—C4B	122.08 (11)
C4B—C5B	1.3905 (18)	C3B—C4B—C5B	118.74 (12)
C5B—C6B	1.3913 (19)	C4B—C5B—C6B	120.69 (12)
C1B—C6B	1.3877 (19)	C1B—C6B—C5B	118.89 (12)
N1A—C3A	1.4552 (16)	C6A—C1A—C11A	119.82 (10)
N1B—C3B	1.4508 (15)	C6B—C1B—C11B	119.36 (10)

#### III.4.4. Liaisons hydrogène

La structure du composé *m-ClAS* présente un réseau tridimensionnel avec un total de neuf liaisons hydrogène entre les groupements ammonium comme donneurs et les anions sulfate comme accepteurs (**Figure III.9**). Les différentes entités anioniques et cationiques forment ainsi des interactions de type N—H...O (**Tableau III.6**). Nous n'avons pas des interactions de type anion-anion comme dans le cas de la structure *m-ClAP* (décrite auparavant).



**Figure III.9 :** Projection des réseaux de liaisons hydrogène dans la structure de *m*-ClAS.

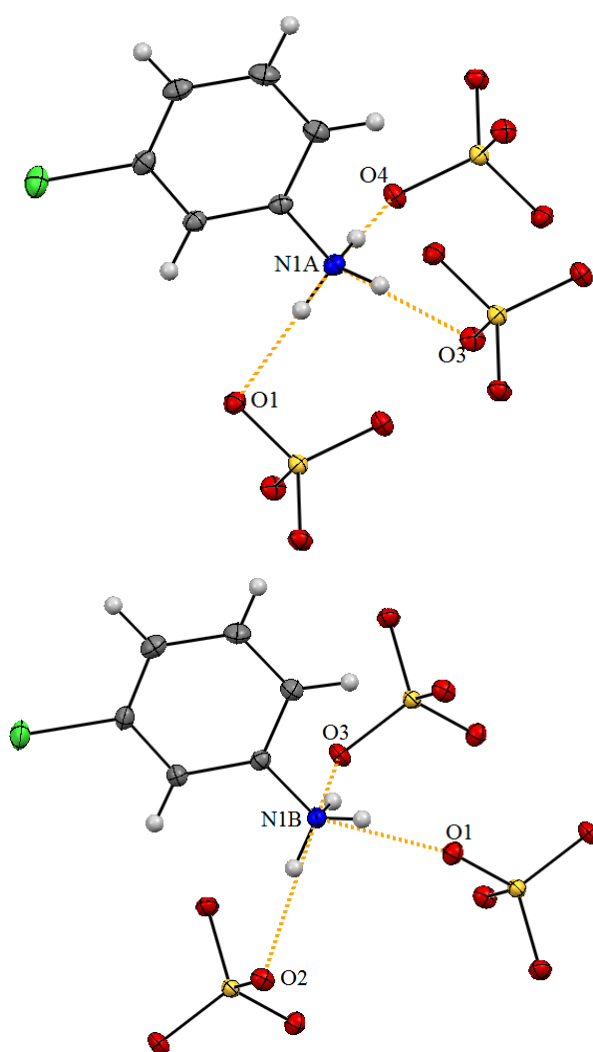
**Tableau III.6 :** Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N1A—H1NA $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0.94 (2)	1.90 (2)	2.8388 (14)	179.0 (19)
N1A—H1NA $\cdots$ O4 <sup>ii</sup>	0.94 (2)	2.481 (19)	2.9976 (14)	114.9 (14)
N1A—H2NA $\cdots$ O3 <sup>iii</sup>	0.97 (2)	1.82 (2)	2.7715 (14)	165.6 (17)
N1A—H3NA $\cdots$ O4 <sup>iv</sup>	0.85 (2)	1.84 (2)	2.6815 (15)	170.1 (19)
N1B—H1NB $\cdots$ O2 <sup>v</sup>	0.89 (2)	2.59 (2)	3.1527 (14)	122.5 (16)
N1B—H1NB $\cdots$ O3 <sup>v</sup>	0.89 (2)	1.89 (2)	2.7591 (14)	166.0 (18)
N1B—H3NB $\cdots$ O2	0.91 (2)	1.89 (2)	2.7874 (14)	171 (2)
N1B—H3NB $\cdots$ O4	0.91 (2)	2.51 (2)	3.0640 (15)	120.1 (17)
N1B—H2NB $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0.871 (19)	1.919 (19)	2.7670 (14)	164.2 (17)

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

Tous les atomes d'oxygènes de l'entité anionique jouent le rôle d'accepteurs de liaisons hydrogène avec les deux cations. L'atome d'oxygène O4 présente le caractère triplement-accepteur, il participe à la formation de trois liaisons hydrogène faibles et/ou fortes avec les deux groupements ammonium (N1A et N1B) [N1A—H3NA $\cdots$ O4: 2.6815 (15) Å, N1B—H3NB $\cdots$ O4: 3.0640 (15) Å et N1A—H1NA $\cdots$ O4: 2.9976 (14) Å]. Les atomes d'oxygène O1

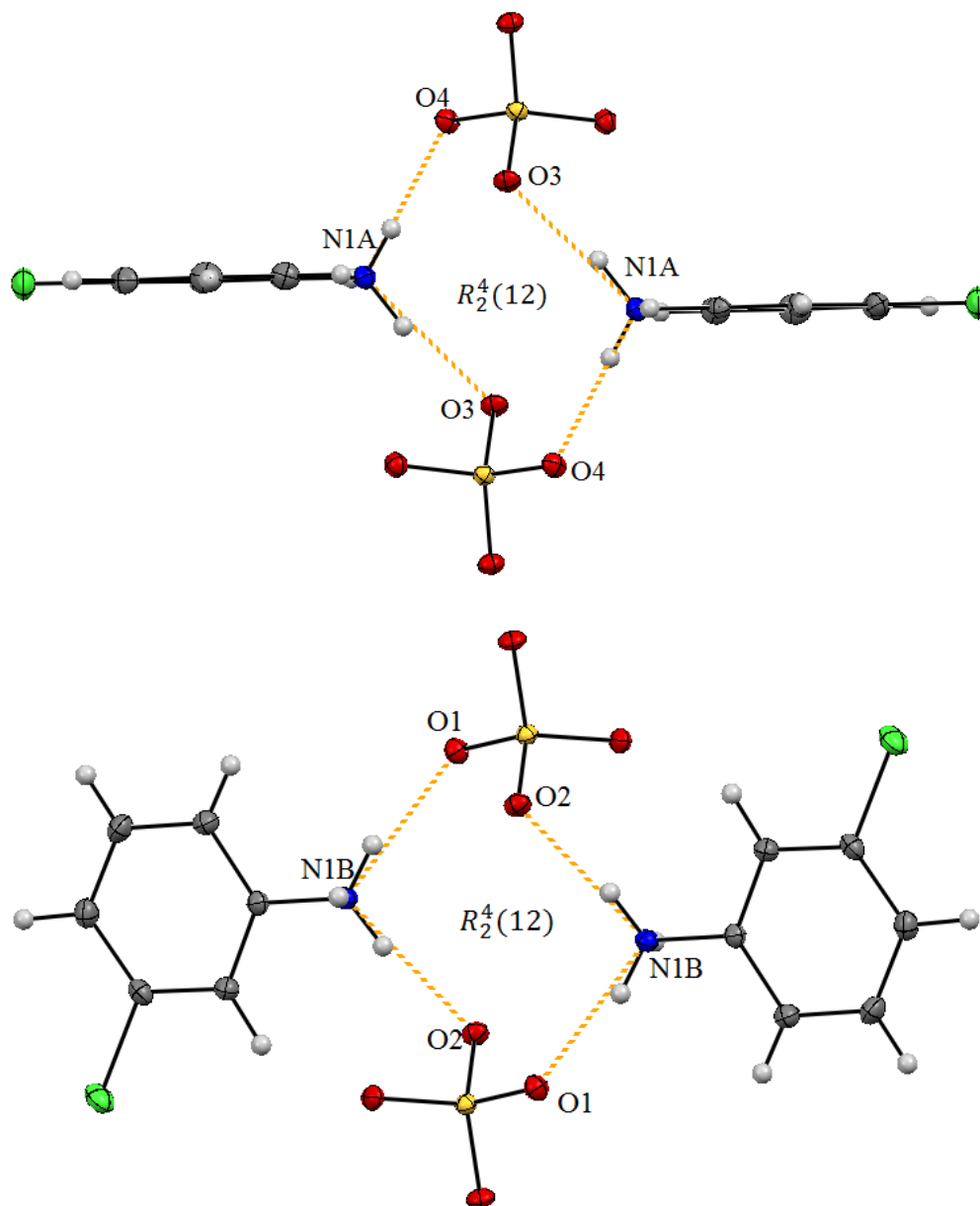
et O3 sont engagés dans deux liaisons hydrogène fortes, avec les deux groupements ammonium [N1A—H1NA···O1: 2.8388 (14) Å, N1B—H2NB···O1: 2.7670 (14) Å, N1A—H2NA···O3: 2.7715 (14) Å et N1B—H1NB···O3: 2.7591 (14) Å]. L'atome d'oxygène O2 est impliqué dans deux liaisons hydrogène avec le groupement ammonium (N1B), avec une interaction faible [N1B—H1NB···O2: 3.1527 (14) Å] et une interaction forte [N1B—H3NB···O2: 2.7874 (14) Å], chaque groupement ammonium du cation est entouré de trois anions formant des liaisons hydrogène avec les groupements ammonium (N1A et N1B) qui assurent la cohésion cristalline entre les différentes couches du composé (**Figure III.10**). Par ailleurs l'anion sulfate a pour environnement six cations.



**Figure III.10** : Environnement anionique autour des cations.

Les entités de l'unité asymétrique de la structure cristalline sont liées par l'intermédiaire des quatre liaisons hydrogène de telle sorte que chaque paire de cations et chaque paire d'anions créent des cycles de douze motifs  $R_2^4(12)$  géré par les liaisons N1A—H2NA···O3 : 2.7715 (14)

Å et N1A—H3NA···O4 : 2.6815 (15) Å pour le groupement ammonium (N1A) et N1B—H2NB···O1: 2.7670 (14) Å et N1B—H3NB···O2: 2.7874 (14) Å pour le groupement ammonium (N1B). De plus ces cycles alternés sont liés entre eux via les interactions entre les atomes O1, O4 et bâtissent des chaînes infinies dans le plan (*bc*) [13] (**Figure III.11**).



**Figure III.11** : Formation des cycles par les deux groupements ammonium.

### III.5. Conclusion

Les structures cristallines des composés à base de chloroaniline sont obtenues par deux méthodes différentes de préparation, la collecte des données de diffraction des RX a été réalisée à basse température (100K). La structures m-chloroanilinium dihydrogène phosphate cristallise dans le groupe d'espace  $P21/c$  et la structure bis(m-chloroanilinium) sulfate dans le groupe d'espace  $P-1$ . La géométrie des molécules organiques sont légèrement similaires, et la protonation des matrices organiques dans ces composés est confirmée par les liaisons C—NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (C—NH<sub>2</sub> 1.386(4) Å [14]), elle est aussi apparente à travers la diminution des angles liés aux atomes halogène et des angles liés aux groupements ammonium. Il est très intéressant de remarquer que l'empilement moléculaire est similaire dans ces structures où les cations et les anions sont sous forme de couches alternées parallèles entre elles. Dans le plan (*ac*), l'étude cristallographique révèle que la structures de m-chloroanilinium dihydrogène phosphate contient des doubles couches anioniques [C-A-A-C], tandis que les anions du sulfate dans le composé bis(m-chloroanilinium) sulfate se développent parallèlement à l'axe *c* avec un empilement de types A-C-A et A-C-C-A respectivement. A partir de ces résultats on peut conclure clairement qu'il y a une similitude d'arrangement moléculaire dans les composés à base d'acides minéraux et de chloroaniline.

Tous les cations et les anions sont impliqués dans plusieurs interactions. Chaque groupement ammonium est lié par des liaisons hydrogène avec trois entités anioniques différentes. La structure *m-ClAP* présentent deux types différents de liaisons hydrogène : trois liaisons hydrogène de type cation-anion N—H...O et deux liaisons hydrogène de type O—H...O.

### III.6. Références bibliographiques

- [1] R. Benali-Cherif, R. Takouachet, E.-E. Bendeif & N. Benali-Cherif, (2014). *Acta Cryst.* C70, 323– 325.
- [2] E. –E. Bendeif, S. Dahaoui, M. Francois, N. Benali-Cherif & C. Lecomte, (2005). *Acta Cryst.* B61, 700– 709.
- [3] Agilent (2015). *CrysAlis PRO*. Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA.
- [4] L. J. Farrugia, (2012). *J.Appl. Cryst.* 45, 849-854.
- [5] M. C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone & G. Polidori, (2015). *J. Appl. Cryst.* 48, 306-309.
- [6] G. M. Sheldrick, (2015). *Acta Cryst.* C71, 3-8.
- [7] S. L. Beko, J. W. Bats, E. Alig & M. U. Schmidt, (2013). *J.Chem.Cryst.* 43, 655.
- [8] R. J. Attrell, C. M. Widdifield, I. Korobkov & D. L. Bryce, (2012). *Cryst.Growth Des.* 12, 1641.
- [9] L. Gray & P. G. Jones, (2002). *Z. Naturforsch.* 57 b, 61–72.
- [10] K. Kaabi, C. B. Nasr & F. Lefebvre, (2004). *Mater.Res.Bull.* 39, 205.
- [11] S. L. Beko, J. W. Bats, E. Alig & M. U. Schmidt, (2013). *J.Chem.Cryst.* 43, 655.
- [12] I. P. S. Kapoor, M. M. Kapoor & G. Singh, (2010). *Indian J Chem.* 49B, 1556-1560.
- [13] L. Zhang, (2009). *Acta Cryst.* E65, o2421.
- [14] G. Ploug-Sorensen & E. K. Andersen, (1985). *Acta, Cryst.* C41, 613-615

## *Conclusion Générale*

## Conclusion Générale

Les travaux réalisés dans le cadre de ce projet de fine d'étude nous ont permis d'approfondir nos connaissances théoriques en résolution structurale et de comprendre certaines facettes des composés hybrides. Cette étude multidisciplinaire a été effectuée au sein du laboratoire des structures, propriétés et interactions Inter Atomique, de la Faculté des Sciences et technologie de l'université Abbes Laghrour-khenchela. Elle s'appuie sur les caractérisations par diffraction des rayons X à basse température des composé hybrides préparés à partir matrices organiques qui sont susceptibles d'accepté un proton à partir d'un acide minéral.

La protonation de ces composés laisse prévoir des interactions de types liaisons hydrogène que nous avons observé dans ces composés et qui sont de même nature que celles qui se forment entre les molécules biologiquement actives (ex : médicaments, ADN, ARN, ...). Nous avons présenté dans ce travail deux composés hybrides à base de la chloroaniline qui ont été synthétisés et caractérisées par diffraction des rayons X à basse température (100K). Les affinements structuraux des composés *m-CIAS* et *m-CIAP* ont révélé que la matrice organique de la chloroanilinium a accepté des protons.

La famille de ces composés synthétisés dans le cadre de ce projet fin d'étude est dédiée aux structures à base de meta-chloroaniline et à la description des différentes interactions présentes au sein de ces structures. Les composés *m-CIAP* et *m-CIAS* cristallisent dans des groupes d'espaces centrosymétrique. Tous les groupements ammonium de deux composés sont impliqués dans trois liaisons hydrogène de type cation-anion  $N-H \cdots O$ . La structure cristalline du composé *m-CIAP* montre un deuxième type d'interaction entre les anions  $O-H \cdots O$ .

Dans la continuité de cette étude, il serait encourageant de synthétiser de nouveaux composés hybrides et de les analyser par plusieurs méthodes de caractérisation. Donc des efforts importants doivent être développés pour mieux identifier tous les paramètres intervenants dans la fabrication et l'étude de ces composés.

## Résumé

Grâce à leurs propriétés remarquables, les composés hybrides organiques-inorganiques occupent une place très importante dans la vie quotidienne et couvrent plusieurs secteurs d'activité très variés tel que les produits cosmétiques, le domaine biomédical ou l'industrie. C'est pourquoi nous avons consacré notre travail à la synthèse et à la caractérisation structurale par diffraction des rayons X à basse température de nouveaux composés hybrides à base d'amines. L'objectif de ce travail est d'étudier leurs arrangements et les liaisons hydrogène. Les deux composé étudié bis (m-chloroanilinium) sulfate et m-chloroanilinium dihydrogène phosphate (*m-CIAS* et *m-CIAP*) montrent une similitude dans les paramètres géométrique et dissimilitude pour l'arrangement moléculaire et les liaisons hydrogène.

**Mots-clés :** composés hybrides, diffraction des rayons X, amine, liaisons hydrogène, m-chloroaniline.

## Abstract

Due to their remarkable properties, organic-inorganic hybrid compounds occupy a very important place in our daily life and cover several very varied sectors of activity such as cosmetics, biomedical field or industry. This is why we have devoted our work to the synthesis and structural characterization by low temperature X-ray diffraction of new amine-based hybrid compounds. The objective of this work is to study their arrangements and hydrogen bonds. The two studied compounds bis (m-chloroanilinium) sulfate and m-chloroanilinium dihydrogen phosphate (m-CIAS and m-CIAP) show similarity in geometrical parameters and dissimilarity in molecular arrangement and hydrogen bonds.

**Keywords:** hybrid compounds, X-ray diffraction, amine, hydrogen bonds, m-chloroaniline.