



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE «Abbes LAGHROUR» DE KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

## Mémoire de fin d'études

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

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie des matériaux**

**Intitulé :**

*Synthèse, caractérisation par diffraction  
des rayons X et propriétés optiques non-  
linéaire des composés semi-organiques*

Réalisé par : -Aggoun Djihen  
- Dernani Ahlem

Membres de jury :

-Malki Asma  
-Djebaili Kenza  
-Falek Wahiba

Dirigé par : Dr. Rim Benali-Cherif

Présenté le : 29/06/2019

# *Dédicace*

*Nous remercions Allah de nos avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir*

*Nous dédions ce modeste travail A :*

*Nos parents qui sont la source de notre réussite.*

*Nos familles qui sont la source de notre fierté.*

*Nos enseignants qui sont la source de notre savoir.*

*Nos amis à qui nous souhaitons le succès, qui nous a toujours unis.*

*Tous ceux qui nous ont aidé à élaborer ce travail.*

*Tous ceux qui nous sont chers.*

*« Qu'Allah les protège tous »*

## REMERCIEMENT

*Tout d'abord nous tenons à remercier « Dieu » le tout puissant, de nous avoir permis d'arriver à ce niveau d'études, et aussi pour nous avoir donné beaucoup de patience et de courage.*

*Nous adressons nos vifs remerciements à notre Encadreur le Docteur « BENALI-CHERIF RIM », pour nous avoir constamment guidé tout long de ce travail et pour les précieux conseils qu'elle nous a donné, et pour sa serviabilité, sa disponibilité et ses conseils constructifs.*

*Nous le remercions sincèrement pour sa présence sa patience et surtout pour ses précieuses orientations vers une vision appropriée de voir les choses.*

*Nous tenons à remercier, les membres du jury Madame «MALKI ASMA » « DJEBAILI KENZA » et « Falek Wahiba » pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail.*

*Nous adressons aussi nos sincères reconnaissances à tous les enseignants de l'Université Abbes laghrour pour leur aide, leurs soutiens et leurs conseils, sans oublier tout le staff administratif du département.*

*Nous avons le plaisir de présenter nos sincères remerciements à toutes les personnes de loin ou de près qui ont participé à nous soutenir pendant toutes les étapes jusqu'à ce jour et à la réalisation de ce mémoire.*

## Liste des abréviations et des symboles

<b>Abréviations</b>	
<b>o-AAB</b>	l'Acide Ortho-Aminobenzoïque.
<b>m-AAB</b>	L'Acide Méta-Aminobenzoïque.
<b>p-AAB</b>	L'Acide Para-Aminobenzoïque.
<b>RX</b>	Rayons X.
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X.
<b>ADN</b>	Acide Désoxyribonucléiques.
<b>ONL</b>	L'Optique Non Linéaire.
<b>CCD</b>	Charge Coupled Device
<b>(o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>/ (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>Se)</b>	l'Acide Ortho Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite.
<b>(m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>/ (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>Se)</b>	l'Acide Meta Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite.
<b>(p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>/ (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>Se)</b>	l'Acide Para Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite.
<b>UV</b>	Ultra-Violet.
<b>SGH</b>	la Génération de Second Harmonique.
<b>THG</b>	Third Harmonic Generation.
<b>Symboles</b>	
<b>H</b>	Hydrogène
<b>O</b>	Oxygène
<b>N</b>	Azote
<b>F</b>	Fluor
<b>C</b>	Carbone
<b>Si</b>	Silicium
<b>T</b>	Température
<b>A</b>	Absorbance
<b>ε</b>	Coefficient d'extinction (mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> .L).
<b>C</b>	Concentration (mol/L)
<b>l</b>	Epaisseur de la cuve (cm).
<b>I<sub>0</sub></b>	Intensité
<b>Mo</b>	Molybdène
<b>Cu</b>	Cuivre
<b>K</b>	kelvin
<b>h, k, l</b>	Les indices de Miller
<b>a,b,c</b>	Paramètres de maille

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
1	Représentation schématique de la liaison hydrogène.	7
2	Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN.	8
3	Liaison hydrogène à trois centres.	11
4	Liaison hydrogène chélate.	11
5	Liaison hydrogène bifurquée.	12
6	Liaison hydrogène à quatre centres.	12
7	Liaison hydrogène Tandem.	12
8	Cristaux et flacon d'acide sélénieux de couleur rose claire.	15
9	Liste des outils et produits utilisés.	16
10	Cristaux vus sous microscope sous formes d'aiguilles du composé (o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> .	18
11	Cristaux vus sous microscope du composé (m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> .	18
12	Cristaux vus sous microscope du composé (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> .	19
13	Les différentes étapes de l'expérience 1.	19
14	Résultat de (4-Aminobenzonitrile+Eau+Acide Sélénieux+ T= 35°C).	20
15	Les différentes étapes de l'expérience 1.	20
16	Résultat de (4-Aminobenzonitrile+Ethanol+Acide Sélénieux).	21
17	Les différentes étapes de l'expérience 3.	21
18	Résultat de (4-Aminobenzonitrile+Méthanol+Acide Sélénieux).	22
19	Résultat de (3-Aminobenzonitrile + Acide sélénieux +Eau).	23
20	Résultat de (3-Aminobenzonitrile + Acide sélénieux + Ethanol).	23
21	Résultat de (3-Aminobenzonitrile +Acide sélénieux + Méthanol).	24
22	Résultat de (Aspartame + Acide Sélénieux + Eau).	25
23	Résultat de (Aspartame +Acide Sélénieux + Ethanol).	25
24	Résultat de (Aspartame + Acide sélénieux + Méthanol).	26
25	Résultats de (Nicotine + Acide Sélénieux + Eau).	26
26	Résultat de (Nicotine +acide sélénieux + Ethanol).	27
27	Résultat de (Nicotine +acide sélénieux + Méthanol).	27
28	Résultat de (Colchicine + Acide sélénieux + Eau).	28
29	Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques.	30
30	Tube de Coolidge.	31
31	Transitions électroniques responsables de la production de rayons X.	32
32	Diagramme résumant les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur monocristal.	33
33	Goniomètre.	34
34	Principe de la loi de Wulff-Bragg.	34
35	Diffractomètre à rayons-X double micro source Cu-Mo SuperNova (Oxford diffraction).	35

<b>36</b>	Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau.	38
<b>37</b>	Phénomène d'absorption avec $I < I_0$ .	39
<b>38</b>	Lampe UV au deutérium.	40
<b>39</b>	Monochromateur à réseau.	40
<b>40</b>	Photomultiplicateur.	41
<b>41</b>	Photodiode.	41
<b>42</b>	Schéma Principe de la technique de la THG.	43
<b>43</b>	Schéma Montage expérimental du troisième harmonique.	44
<b>44</b>	Schéma de la réaction de protonation de l'acide o-aminobenzoïque.	49
<b>45</b>	Cristal du complexe $(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ collé sur le porte échantillon diffractomètre .	49
<b>46</b>	Interactions intra-cation et cation-anion dans l'unité asymétrique du complexe $(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .	50
<b>47</b>	Succession des couches cationiques et anioniques le long de l'axe b.	51
<b>48</b>	Alternance cation-anion dans l'empilement cristallin du complexe $(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .	52
<b>49</b>	Les chaînes $\text{HSeO}_3^-$ et les interactions anion-anion dans le complexe $(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .	53
<b>50</b>	Les interactions cation-cation dans le complexe $(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .	53
<b>51</b>	Réaction de protonation de l'acide m-aminobenzoïque.	55
<b>52</b>	Cristal du complexe $(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ collé sur le porte échantillon diffractomètre.	55
<b>53</b>	Interaction cation-anion dans l'unité asymétrique du complexe $(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .	56
<b>54</b>	Couches cationiques et anioniques formées dans le complexe $(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .	57
<b>55</b>	Empilement cristallin du complexe $(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .	55
<b>56</b>	Interactions cation-anion (en pointillés vert) da le complexe $(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .	58
<b>57</b>	Chaînes formées par les interactions anion-anion dans complexe $(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .	58
<b>58</b>	Réaction de protonation de l'acide p-aminobenzoïque.	60
<b>59</b>	Cristal du composé $(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ collé sur le porte échantillon du diffractomètre.	60
<b>60</b>	Unité asymétrique du complexe $(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .	61
<b>61</b>	Chaînes $[(\text{HSeO}_3^-)]_n^{-n}$ présentes dans la structure du complexe $(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ .	62
<b>62</b>	Empilement cristallin du composé $(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ montrant les différents types d'interactions.	62
<b>63</b>	Empilement du composé $(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ montrant les liaisons	63

## Liste des figures

	hydrogènes de type N-H...O reliant les deux chaînes.	
<b>64</b>	Spectre UV-Vis des solutions mères et des échantillons solides.	67
<b>65</b>	Spectre UV-Vis des cristaux avant et après greffage de l'acide H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> .	67
<b>66</b>	Intensité du troisième harmonique pour les trois échantillons.	70
<b>67</b>	Structures moléculaires de : (a) le composé ortho montrant une liaison hydrogène intra cation très forte (2,677(6) Å). (b) le composé méta et (c) le composé para. La présence des atomes de carbones intercalaires empêche la formation des interactions intramoléculaires dans les composés méta et para.	73
<b>68</b>	Les interactions cations-cations présentent seulement dans le composé ortho.	74
<b>69</b>	Les interactions anion-anion se forment le long de l'axe cristallographique b dans le composé ortho [(o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> ].	74
<b>70</b>	Interactions anion-anion dans le composé méta [(m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> ].	75
<b>71</b>	Les interactions anion-anion se propagent le long de l'axe a dans composé para [(p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> ].	76

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>1</b>	Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques.	6
<b>2</b>	Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faible.	9
<b>3</b>	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe (o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> .	50
<b>4</b>	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe (m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> .	56
<b>5</b>	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> .	61
<b>6</b>	Formules chimiques, groupes d'espaces et bandes d'absorption des trois nouveaux hybrides.	69
<b>7</b>	Résultats expérimentaux de la THG.	70
<b>8</b>	Les valeurs expérimentales de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre ( $\chi^{<3>}$ ) des trois composés semi-organiques étudiés.	72
<b>9</b>	Comparaison des longueurs de liaisons aromatique (C=C) des composés ortho, méta et para.	73
<b>10</b>	Corrélation entre les interactions anion-anion et la réponse ONL des composés ortho, méta et para.	75

---



---

## SOMMAIRE :

Liste des abréviations et symboles.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction général.....02

### Chapitre I : RAPPELS THEORIQUE

**Partie I : Généralité sur les composés hybrides :**

**I.1. Introduction.....05**

**I.2. Définition d'un composé hybride.....05**

**I.3. Classement des matériaux hybrides.....05**

**I.3.a. La classe I.....06**

**I.3.b. La classe II.....06**

**Partie II : Généralité sur la liaison Hydrogène :**

**II.1. Introduction.....07**

**II.2. Définition de la liaison d'hydrogène. ....07**

**II.3. Importance de la liaison Hydrogène.....08**

**II.4. Propriétés des liaisons hydrogène. ....08**

**II.5. Différentes catégories de la liaison hydrogène. ....09**

**II.5.a. Liaisons hydrogène fortes.....10**

**II.5.b. Liaisons hydrogène modérées.....10**

**II.5.c. Liaisons hydrogène faibles.....10**

**II.6. Caractéristiques des liaisons hydrogène .....10**

**II.6.a. Liaison hydrogène à trois centres.....10**

**II.6.b. Liaison hydrogène chélate.....11**

**II.6.c. Liaison hydrogène bifurquée.....11**

**II.6.d. Liaison d'hydrogène à quatre centre.....12**

**II.6.e. Liaison hydrogène Tandem.....12**

**III. Conclusion.....13**

## Chapitre II: SYNTHÈSE

<b>I. Introduction.....</b>	<b>15</b>
<b>II.1. Synthèse des composés (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .....</b>	<b>15</b>
<b>II.1.1. Matériel utilisés.....</b>	<b>16</b>
<b>II.1.2. Mode opératoire.....</b>	<b>17</b>
<b>II. 1.2.a. Cristallogenèse du composé (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.....</b>	<b>18</b>
<b>II. 1.2.b. Cristallogenèse du composé (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .....</b>	<b>18</b>
<b>II.1. 2. c. Cristallogenèse du composé (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .....</b>	<b>18</b>
<b>II.2. Synthèse d'autres matériaux hybrides .....</b>	<b>19</b>
<b>II.2.1. Pour 4-Aminobenzonitrile.....</b>	<b>19</b>
<b>II.2.2. Pour 3-Aminobenzonitrile.....</b>	<b>22</b>
<b>II.2.3. Pour l'Aspartame.....</b>	<b>24</b>
<b>II.2.4. La Nicotine.....</b>	<b>26</b>
<b>II.2.5. La Colchicine.....</b>	<b>28</b>
<b>III. Conclusion.....</b>	<b>28</b>

## Chapitre III: TECHNIQUES D'ANALYSE

<b>I. Diffraction des rayons X : .....</b>	<b>30</b>
<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>30</b>
<b>I.2. Nature des rayons X.....</b>	<b>30</b>
<b>I.3. Production des RX.....</b>	<b>31</b>
<b>I.4. La diffraction des RX.....</b>	<b>32</b>
<b>I.4.1. Définition de la diffraction des RX.....</b>	<b>32</b>
<b>I.4.2. Diffraction des rayons X sur monocristal .....</b>	<b>32</b>
<b>I.5. Principe de diffraction des rayons X.....</b>	<b>34</b>
<b>I.6. Appareillage.....</b>	<b>35</b>
<b>I.7. Principe de la détermination structurale.....</b>	<b>35</b>
<b>I.7.1. Collecte des images de diffraction.....</b>	<b>35</b>
<b>I.7.2. Traitement des images de diffraction.....</b>	<b>36</b>
<b>I.7.2.a. l'indexation des pics de diffraction.....</b>	<b>36</b>
<b>I.7.2.b. intégration des données.....</b>	<b>36</b>

<b>I.7.2.c.</b> Correction des intensités mesurées.....	36
<b>I.7.2.d.</b> La réduction des données.....	36
<b>I.7.3.</b> Résolution structurale.....	37
<b>I.7.4.</b> L'affinement des structures.....	37
<b>II. Spectroscopie ultraviolet UV-Visible :</b>	
<b>II.1.</b> Introduction.....	37
<b>II.2.</b> Définition.....	37
<b>II.3.</b> Principe de la spectrophotométrie UV-visible.....	38
<b>II.4.</b> Appareillage.....	39
<b>II.4.a.</b> Source.....	39
<b>II.4.b.</b> Sélecteur de longueurs d'onde - Le monochromateur.....	40
<b>II.4.c.</b> Cellules.....	40
<b>II.4.d.</b> Détecteur.....	40
<b>III. Propriétés optiques non linéaires :</b>	
<b>III.1.</b> Introduction.....	41
<b>III.2.</b> Généralités sur l'optique non-linéaire.....	41
<b>III.2.a.</b> La polarisation de la matière.....	41
<b>III.2.b.</b> L'optique non-linéaire.....	42
<b>III.3.</b> Technique de la génération d'harmoniques.....	42
<b>III.4. Conclusion.....</b>	<b>45</b>
<b><u>Chapitre IV: ETUDE STRUCTURALE</u></b>	
<b>I. Introduction.....</b>	<b>49</b>
<b>II. Etude structurale du nouveau complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .....</b>	<b>49</b>
<b>II.1.</b> Données cristallographiques du complexe (o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> .....	49
<b>II.2.</b> Description de la structure (o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> .....	50
<b>III. Etude structurale du nouveau complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .....</b>	<b>55</b>
<b>III.1.</b> Données cristallographiques du composé (m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> .....	55
<b>III.2.</b> Description de la structure du complexe (m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> .....	56
<b>IV. Etude structurale du nouveau complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .....</b>	<b>60</b>
<b>IV.1.</b> Données cristallographiques du complexe (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> .....	60
<b>IV.2.</b> Description de la structure du complexe (p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup> .....	61
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>63</b>

---

---

**Chapitre V: CORRELATION STRUCTURES-PROPRIETES ONL**

<b>I. Introduction.....</b>	<b>66</b>
<b>II. Caractérisations spectroscopiques UV-visible.....</b>	<b>66</b>
<b>II.1</b> Comparaison des spectres UV-Vis des cristaux et de leurs solutions mères.....	67
<b>II.2.</b> Comparaison des spectres UV-Vis des produits avant et après greffage.....	67
<b>III. Mesure optique non linéaire (ONL).....</b>	<b>68</b>
<b>III.1.</b> Résultat expérimentaux de la THG.....	68
<b>VI. Corrélations structures-propriétés optiques ONL.....</b>	<b>71</b>
<b>VI.1.</b> Influence de la symétrie cristalline sur les propriétés ONL.....	71
<b>VI.2.</b> Influence de la structure moléculaire.....	72
<b>VI.3.</b> Influence des interactions intermoléculaires.....	73
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>76</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>78</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>79</b>

*INTRODUCTION*  
*GÉNÉRALE*

### Introduction générale

L'histoire de la chimie est en fait l'histoire de l'humanité. Un fruit mûr mangé par l'homme préhistorique c'est de la chimie, la découverte majeure que fut le feu (réaction de combustion) c'est de la chimie. La beauté de Cléopâtre grâce –en partie- aux produits de beauté c'est de la chimie.

Des débats qui nous placent au cœur même du développement de la chimie, une science qui nous révèle le caractère passionnant d'un incessant combat : celui de l'homme et de la matière.

Ces débats souvent violents contribueront à la construction de notre actuelle chimie. Composante essentielle de la révolution industrielle, la chimie connaîtra en effet un essor sans précédent et de nombreux éléments ou composés nouveaux seront alors découverts.

S'élargissant à de tout nouveaux domaines comme la chimie organique et les prémices de la chimie du vivant, la chimie débouchera aussi sur des applications déterminantes comme le blanchiment par le chlore, la préparation de l'eau de Javel ou de la soude, la fabrication à grande échelle de l'acide sulfurique, la distillation du bois ou de la houille, la chimie des colorants artificiels ou encore la naissance de l'industrie pharmaceutique.

Les applications de la chimie sont multiples pour le meilleur comme pour le pire. De la chimie de la beauté à la catalyse de la chimie minérale à la chimie pharmaceutique, c'est un feu d'artifices débridé.

Comme toute science, la chimie peut servir l'humanité par une utilisation raisonnée et éthique. Elle peut aussi la détruire avec tous les Frankenstein pour qui seul compte la finalité dans un monde où le profit est régi en dogme. *Money-théisme contre monothéisme* tel est l'équation à résoudre.

En raison des avancées des connaissances dans la compréhension des mécanismes de certaines fonctions organiques ou encore de l'identification de nouvelles potentialités dans le traitement médical, un besoin pressant et continu en nouvelles structures organiques et complexes organo-minéraux à base d'acides aminés, se fait sentir.

La chimie organique d'hier s'associe aujourd'hui aux molécules biologiques, aux minéraux et aux macromolécules. Elle crée des édifices plus ou moins complexes jusqu'à l'élaboration d'une chaîne supramoléculaire fondée sur des interactions diverses entre molécules et explique leurs propriétés, activités et spécificités.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres principaux :

- Le premier chapitre de ce mémoire est un rappel théorique comprenant deux parties principales :

Dans la première partie de ce chapitre sont présentées des généralités sur les matériaux hybrides organiques-inorganiques et les différentes classes composant ce genre de matériaux.

La deuxième partie est consacrée à la liaison hydrogène, son importance, ses propriétés, ses caractéristiques et ses différentes catégories.

- Dans le deuxième chapitre de ce mémoire est décrite la synthèse de matériaux hybrides à base d'acide sélénieux
- Dans le troisième chapitre nous donnons une description des techniques expérimentales utilisées : la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible et aussi une brève description de l'optique non-linéaire du troisième ordre.
- Afin d'étudier les interactions intermoléculaires assurant la cohésion dans les édifices cristallins, nous présentons dans le quatrième chapitre une série de composés à base d'acide sélénieux et de différents acides aminés (l'acide ortho, méta et para-amino-benzoïque) ont été préparés et caractérisés par diffraction des rayons X à savoir : (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup><sup>[1]</sup>.
- Le chapitre VI de ce mémoire est dédié à la corrélation structures-propriétés des trois complexes hybrides. Nous rapportons dans ce chapitre les caractérisations spectroscopiques UV-Visible ainsi que les résultats expérimentaux des mesures optiques non linéaire du troisième harmonique.

Nous clôturons ce travail par une conclusion générale rassemblant le bilan des travaux présentés.

---

<sup>[1]</sup> Thèse de doctorat, Benali-Cherif. R., Polymorphisme, analyse structurale et propriétés optiques de composés semi-organiques à base d'acides aminés, p 98-120. 2014.

# *CHAPITRE I*

*Rappels théorique*

## I. Généralité sur les composés hybrides :

### I.1. Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux de recherche sont consacrés à la préparation de matériaux hybrides organique-inorganique <sup>[2][3]</sup>. La grande variété de structures organiques associées à différents types de charges minérales (particules de silice, argiles, différents oxydes métalliques,...) a permis de préparer de nombreux matériaux pour différents domaines d'applications : l'optique, les adhésifs, la modification de surface, les membranes etc. L'objectif d'une telle association est de combiner les propriétés complémentaires de chaque constituant en contrôlant la composition et la microstructure de ces matériaux.

Les systèmes hybrides organiques/inorganiques sont source d'un intérêt croissant pour développer des matériaux «multipropriétés» avec coexistence voire couplage entre deux propriétés physiques particulières (magnétisme, optique, conduction...) <sup>[4][5]</sup>.

Ainsi, un cristal organo-minéral est un matériau hybride qui peut être efficace en optique non linéaire grâce à sa composante organique alors que la stabilité structurale est assurée par sa composante inorganique et par les interactions que peut avoir cette composante avec la composante organique.

Les composés semi-organiques ont un intérêt dans le domaine biologique, ils peuvent servir de mimes pour expliquer certains comportements des macromolécules biologiques in vivo, vu qu'ils sont très riches en interactions intermoléculaires via des ponts hydrogène. Nous nous sommes intéressés dans ce manuscrit à la synthèse de ces composés à matrice organique et anion minéral pour étudier ce type d'interaction.

### I.2. Définition d'un composé hybride :

La combinaison d'entités organiques et inorganiques au sein d'un même composé offre des perspectives remarquables, tant en termes de réactivité chimique que de propriétés physiques, ainsi en associant deux entités organique et minérale, une nouvelle classe de complexes dite « hybrides » est apparue. Dans le domaine des composés hybrides, un pas important a été franchi avec l'apparition de composés hybrides organiques-inorganiques auto organisés par la liaison hydrogène <sup>[6]</sup>.

### I.3. Classement des matériaux hybrides :

Le classement des matériaux hybrides se fait en considérant la nature et l'importance ou la force de l'interaction entre les phases organique (O) et inorganique (I) du matériau. Les classes principales sont au nombre de deux et regroupées dans le **tableau 1** <sup>[7]</sup>.

---

<sup>[2]</sup> Sanchez, C. & Ribot, F. (1994). *New J. Chem.* 18, 1007-1047.

<sup>[3]</sup> Wen, J & Wilkes, G. L. (1996). *Chem. Mater.* 8, 1667-1681.

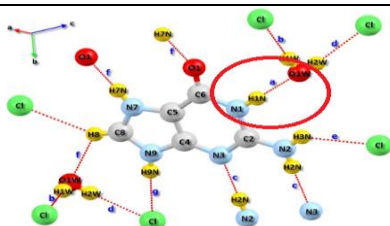
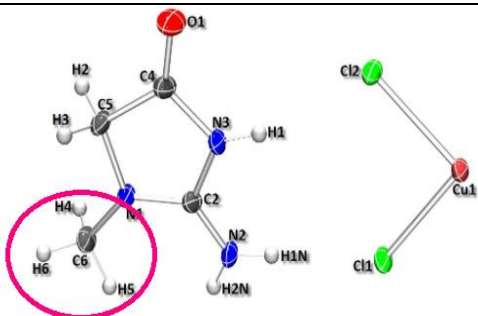
<sup>[4]</sup> Rikken, G. L., Raupach, E., *Nature*. 2000. 405, 932

<sup>[5]</sup> Ouahab, L., Enoki, T., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. 933-941.

<sup>[6]</sup> Wong, M et al. (2001). *J.A.C.S.* 123, 1509.

<sup>[7]</sup> H. Schmidt, J. *Non-Cryst. Solids*, 73, (1985).

Tableau 1 : Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques

Classe	Interaction entre O et I	Structure	Exemple
Classe I	-Faibles : interactions électrostatiques.	- Incorporée : O dans I ou I dans O.	 <p>Liaison hydrogène N—H...O dans le composé CGM</p>
Classe II	-Fortes : liaisons covalentes, ioniques ou de coordination et interactions électrostatique.	-Greffée : O - I -Greffée et incorporée : I et/ ou O dans O – I.	 <p>Liaison covalent dans le composé Hémitetrachlorocuvivre(II) de créatininium</p>

### I.3.a. La classe I :

Les deux sous-réseaux sont liés par des liaisons faibles, de type liaisons d'hydrogène ou de Van der Waals. Indépendamment de la méthode mise en œuvre, la classe I correspond à un système hybride où le composant organique est piégé dans un réseau inorganique. Seules des liaisons hydrogène, de Van der Waals ou encore les interactions  $\pi$ - $\pi$  apportent la cohésion de la structure entière.

Les liaisons entre les deux phases sont faibles mais cette classe de matériaux présente une large diversité de structures et de propriétés finales <sup>[8]</sup>.

### I.3.b. La classe II :

Les interactions peuvent être aussi bien faibles que fortes. La structure résultante présente deux types de configurations issues soit d'une greffe soit d'une greffe et une incorporation d'une phase dans l'autre <sup>[7]</sup>.

La classe II correspond à un système où le composant organique, cette fois, est lié au réseau inorganique par des liaisons fortes comme les liaisons covalentes ou iono-covalentes <sup>[9]</sup>.

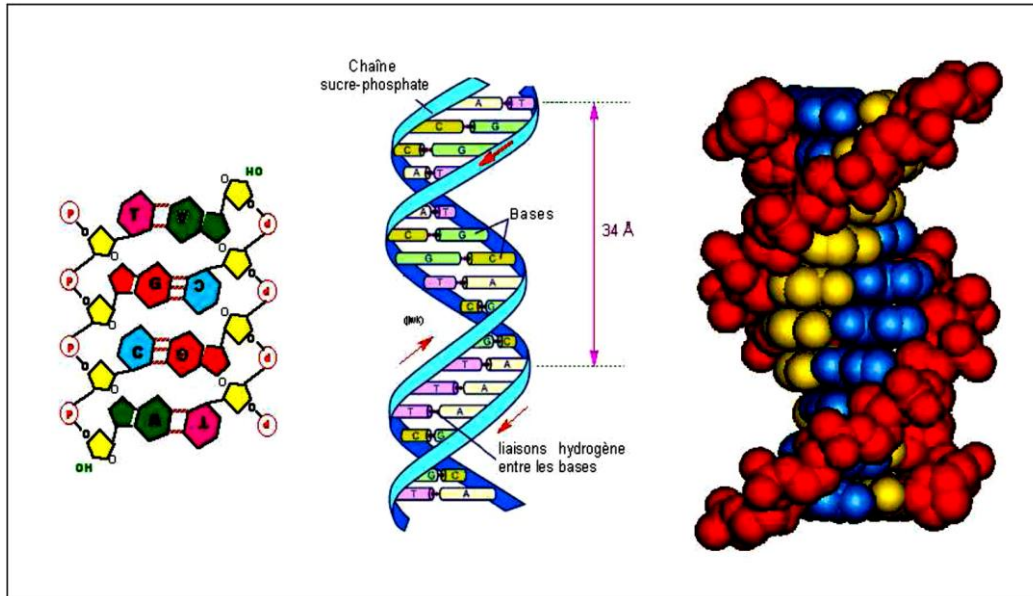
<sup>[8]</sup> Wang B. ; Wilkes. G.L. J.M.S. –Pure Appl. Chem. 1994, 31, 249.

<sup>[9]</sup> SANCHEZ (C.) et RIBOT (F.). – New. J. Chem. 18, p. 1007 (1994).



### II.3. Importance de la liaison Hydrogène

La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif. Les liaisons hydrogène sont présentes dans de nombreux édifices macromoléculaires dont elles assurent la stabilité. La cohésion de la structure en double hélice de l'ADN est assurée par les liaisons hydrogène (**Figure2**) <sup>[16]</sup>



**Figure2** : Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN.

### II.4. Propriétés des liaisons hydrogène :

- 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 <sup>[17]</sup>
- La valeur de la liaison hydrogène se situe dans l'intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de Van Der Waals et les liaisons covalentes.
- Une forte liaison hydrogène rassemble à une liaison covalente et une liaison hydrogène faible rassemble à une interaction de type Van Der Waals <sup>[18]</sup>.

<sup>[16]</sup> Myers J.K, Pace C.N. (1996). Hydrogen Bonding Stabilizes Globular Proteins. *Biophys. J.* 71, 2033-2039.

<sup>[17]</sup> Kholadi, A. Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux composés riches en liaisons hydrogène ayant un intérêt biologique. Thèse de doctorat en chimie. Constantine : université de MENTOURI, 2004, 11. 12. 22. 23p.

<sup>[18]</sup> Desiraju, G.R. (2002). Hydrogen Bridges in crystal Engineering : Interactions without Borders. *Acc. Chem. Res.* 35. 565-573.

- Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit<sup>[19]</sup>.
- La force de la liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif<sup>[20]</sup>.

### II.5. Différentes catégories 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.<sup>[21]</sup>

Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faible. Les propriétés ces trois types sont mentionnées dans le **tableau 2**<sup>[22]</sup>.

**Tableau 2** : Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faible.

	<b>Liaison forte</b>	<b>Liaison modérée</b>	<b>Liaison faible</b>
<b>L'interaction :</b> <b>A—H...B</b>	Majoritairement covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
<b>Distance :</b> H...B (Å) A...B (Å) <b>Angle :</b> A—H...B(°)	A—H ≈ H...B 1.2 — 1.5 2.2 — 2.5 175 — 180	A—H < H...B 1.5 — 3.2 2.5 — 3.2 130 — 180	A—H << H...B 2.2 — 3.2 3.2 — 4.0 90 — 150
<b>Energie de la liaison</b> <b>(Kcal.Mol<sup>-1</sup>) :</b>	14 — 40	4 — 15	< 4
<b>Exemple</b>	-Dimères en phase gazeuse avec des acides forts ou des bases fortes.	-Acides. -Alcools. -Phénols. -Hydrates. - Toutes les molécules	-Dimères en phase gazeuse avec des acides faibles ou des bases faibles. -Composants mineurs à trois centres. -Liaison de type :

<sup>[19]</sup> Pauling, L. (1931). The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. J. Am. Chem. Soc. 57, 1367-1400.

<sup>[20]</sup> Albrecht, G. and Corey, R.B. The crystal structure analysis of glycine. J. Am. Chem. Soc. 61: 1087-103. (1939).

<sup>[21]</sup> Myer, J.K. Pace, C.N. Hydrogen Bonding Stabilizes Globular Proteins. Biophys. J. 71, 2033-2039. (1996).

<sup>[22]</sup> Legon, A.C. and Millen, D.J. Gas phase spectroscopic and the properties of hydrogen-bonded dimer: HCN-HF as the spectroscopic prototype. Chem. Rev. 86: 635- 57. (1993).

	-Sels d'acides. -Pseudohdrates. -Complexes d'acide fluorhydrique.	biologiques.	C—H...O/N -Liaison de type : O/N—H...π
--	---	--------------	--

### II.5.a. Liaisons hydrogène fortes :

Ces liaisons sont formées quand il y a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur.

Une déficience d'électrons dans l'atome donneur, provoque une attirance de l'électron de l'atome d'hydrogène vers cet atome, augmente ainsi la charge positive du proton, alors que l'excès électrons dans le groupe accepteur augmente la charge négative le poussant à créer ainsi une interaction avec le proton. Cette manière de se lier, donne à la liaison hydrogène forte le nom de liaison hydrogène ionique <sup>[23]</sup>.

### II.5.b. Liaisons hydrogène modérées :

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres. L'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène est l'atome accepteur possède un doublet libre d'électrons. Ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature.

### II.5.c. Liaisons hydrogène faibles :

L'énergie des liaisons hydrogène faibles est comparable à celle de l'interaction Van Der Waals, on distingue cette liaison par l'électronégativité de l'atome donneur par rapport à celle de l'hydrogène engagé dans une liaison covalente avec lui comme dans C-H ou Si-H. électrons comme dans un cycle aromatique <sup>[24]</sup>.

## II.6. Caractéristiques des liaisons hydrogène :

A l'état solide, l'empilement des molécules est déterminé par leur forme ainsi qu'une variété de forces intermoléculaires, dont les premiers sont les liaisons hydrogène <sup>[25]</sup>. On peut classer les liaisons hydrogène selon leurs attachements en cinq catégories :

### II.6.a. Liaison hydrogène à trois centres :

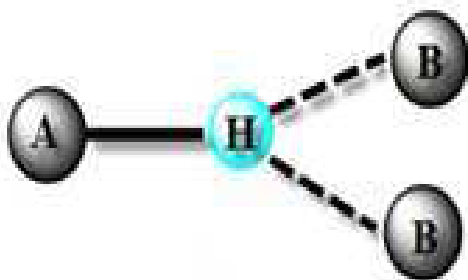
L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes ; avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogènes, elle devrait être proche du plan de A, B1 et B2 ; et la somme des angles est

<sup>[23]</sup> Moussa, S, N. Etude de l'influence de la géométrie et de la protonation de l'anion sur le réseau et le graphe des liaisons hydrogène dans les composés hybrides. Thèse de magistère en chimie. Constantine, Université Mentouri, 2008, p14, 15.

<sup>[24]</sup> Bensegueni, MPedP A. Etude structurale par diffraction des rayons X et établissement des graphes du modèle des liaisons hydrogène de nouveaux composés hybrides. Thèse de doctorat en chimie. Constantine : université de MENTOURI, 2007, 15p.

<sup>[25]</sup> Albrecht G and Corey R.B. (1939). The crystal structure analysis of glycine. J Am chem soc 61:108-13.

proche de  $360^\circ$ . Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques ou  $r_1$  différent de  $r_2$  <sup>[26]</sup> (**Figure3**).

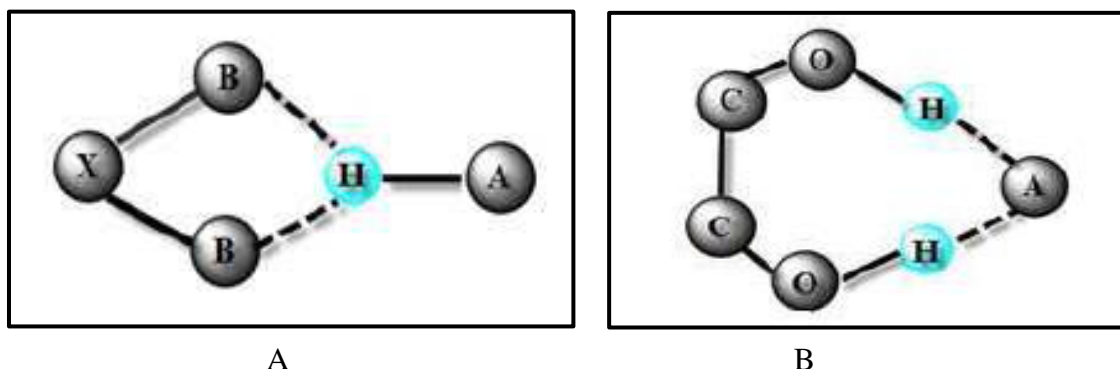


**Figure3.** Liaison hydrogène à trois centres

### II.6.b. Liaison hydrogène chélate :

L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes (**Figure4**).

Il établit une liaison covalente et deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X <sup>[27][28]</sup> (**Forme A**), la figure B présente aussi une liaison hydrogène chélate, dans ce cas les deux liaisons hydrogène sont à deux centres (**Forme B**).



A

B

**Figure4 :** Liaison hydrogène chélate.

### II.6.c. Liaison hydrogène bifurquée :

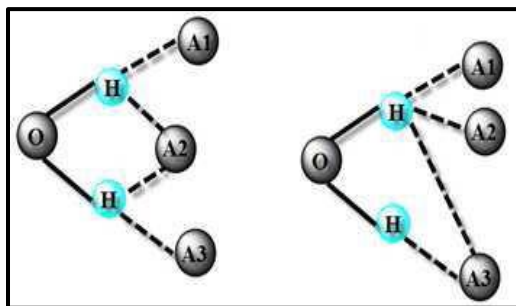
La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée, ou ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et font un angle de l'ordre de  $50^\circ$  <sup>[29]</sup> (**Figure5**).

<sup>[26]</sup> Arnett, E. M. and E. J. Mitchell. Hydrogen bonding VI. A dramatic between proton transfer and hydrogen bonding. J Am Chem Soc 93: 4052-53, 1971.

<sup>[27]</sup> Arnett E.M and Mitchell E.J, (1971). Hydrogen bonding VI. J Am chem soc 93:4052 53.

<sup>[28]</sup> Bagieu-Beucher M. (1990). Acta Cryst. C46, 238-24

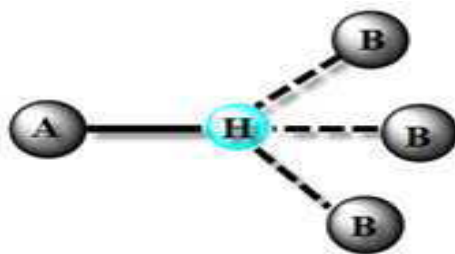
<sup>[29]</sup> Balis M.E. (1968). Antagonists and Nucleic acids. American Elsevier. New York.



**Figure5** : Liaison hydrogène bifurquée.

#### II.6.d. Liaison d'hydrogène à quatre centres :

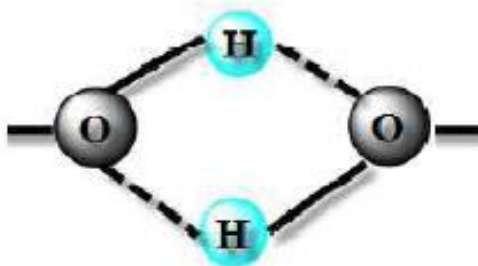
Les liaisons à quatre centres (à trois groupements accepteurs) (**Figure6**), sont rarement observées dans les structures cristallines. Les distances H...B sont généralement plus longues que les liaisons d'hydrogène à trois centres et tous les angles A-H...Bi doivent être supérieures à  $90^\circ$  <sup>[30]</sup>.



**Figure6** : Liaison hydrogène à quatre centres.

#### II.6.e. Liaison hydrogène Tandem :

La liaison hydrogène tandem est généralement observée dans la structure de la molécule d'eau où les atomes d'hydrogène sont désordonnés (**Figure7**). Il existe une corrélation entre les liaisons et les angles, plus l'angle est large plus la liaison est courte. Par conséquent, les distances H...O peuvent varier de 1.6 à 3.0 Å <sup>[31]</sup>.



**Figure7** : Liaison hydrogène Tandem.

<sup>[30]</sup> Desiraju G.R, and Steiner T. (1999). The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology. Oxford University Press. P. 13.

<sup>[31]</sup> Pace C.N, Shirley B.A, McNutt M. (1996). Forces contributing to the conformational stability of proteins. Faseb J. 10, 75-83.

**III. Conclusion :**

Nous avons montré dans ce chapitre quelques concepts sur les composés hybrides et sur la liaison d'hydrogène.

La liaison hydrogène est formée lorsque l'électronégativité définie par Pauling (Pauling, 1939) relatif à l'atome d'hydrogène dans une liaison covalente A-H.

Malgré ce simple concept, comprendre la nature électronique des liaisons hydrogène paraît être plus ambiguë que pour les liaisons covalentes, ioniques et les forces de Van der Waals.

Ceci est parce que le terme de liaisons hydrogène implique un large spectre d'interactions.

Les liaisons d'hydrogène très fortes ressemblent à des liaisons covalentes, alors que les liaisons hydrogène faibles sont plus proches des forces de van der Waals. La majorité des liaisons hydrogène sont distribuées entre ces deux extrêmes

L'étude détaillée sur les liaisons hydrogène a été abordée pour illustrer son rôle dans les composés hybrides dans l'interaction entre l'entité organique et inorganique.

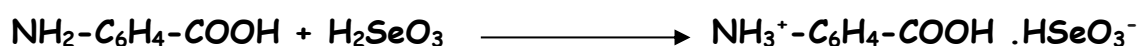
# *CHAPITRE II :*

*Synthèse*

## I. Introduction :

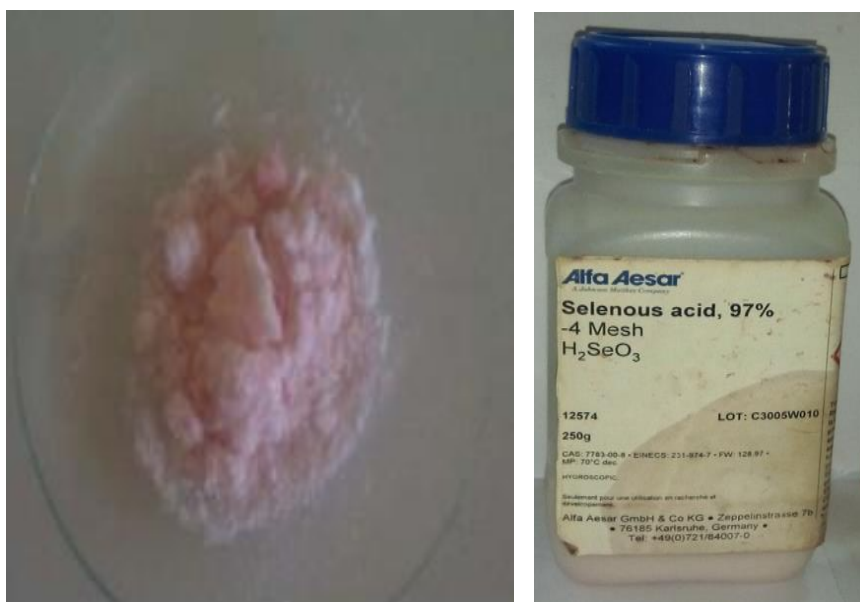
Il existe plusieurs approches pour la synthèse des composés hybrides, et celle utilisée dans la préparation des composés présentés est la réaction de greffage en milieu aqueux (voie humide). L'intérêt de cette voie de synthèse choisie pour notre recherche réside en la multitude de possibilités d'ajustements des paramètres physico-chimiques de synthèse et donc le contrôle de l'état final de la réaction.

La technique de greffage en milieu aqueux consiste à fixer un anion minéral (acide sélénieux,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) sur une matrice organique (acide aminé), par une réaction acido-basique directe. Le but de cette réaction est de greffer un anion minéral sur la matrice organique selon le schéma réactionnel suivant :



### II.1. Synthèse des composés (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> :

On dissout dans un solvant, une quantité bien précise de 0.5g d'un matériau organique (sous forme de poudre d'une masse molaire en g/mol), qui réagit avec l'acide sélénieux (se présente sous forme de cristaux de couleur rose claire) (**Figure 8**) de masse molaire 128.97g/mol préalablement dissout dans l'eau (solution de 1M), cette réaction induit par conséquent à une protonation sur l'atome d'azote N2 d'un matériau organique.



**Figure8** : Cristaux et flacon d'acide sélénieux de couleur rose claire.

## II.1.1. matériel utilisés :



Spatule



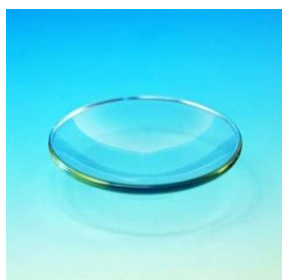
Méthanol



Plaque chauffante



L'eau distillé



verre de montre



Ethanol



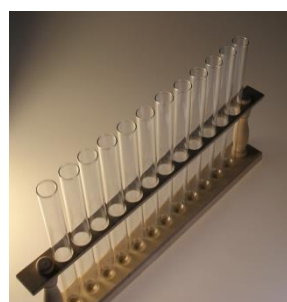
Balance



Béchers



Boite pétrie



Tube à esai



Burette



Support

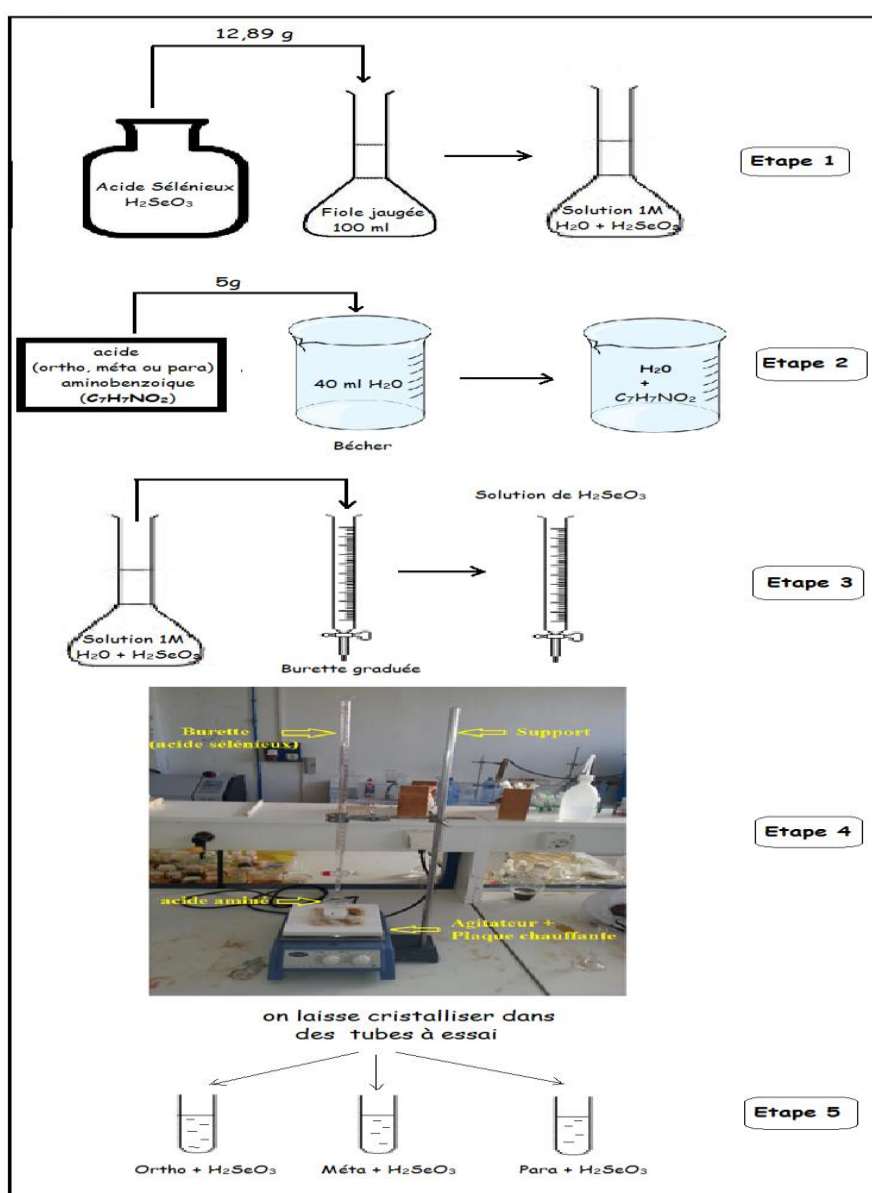
Figure9 : liste des outils et produits utilisés.

## II.1.2. Mode opératoire :

Une solution de 100mL d'acide sélénieux déjà préparée, après avoir dissout complètement à froid 12.897g d'acide sélénieux dans 100mL d'eau (une fiole jaugée de 100mL, solution 1M)

On pèse 0,5g ( $3,6 \cdot 10^{-3}$  moles) de l'acide (ortho, méta ou para) Aminobenzoïque ( $C_7H_7NO_2$ ) que l'on ajoute à 40 ml d'eau distillée. Les trois acides sont peu solubles en milieu aqueux (6 g/l pour l'ortho, 1g/170 ml pour la para et 5.9 g/l pour le méta, à 25°C).

On verse goutte à goutte 3,64 ml ( $3,6 \cdot 10^{-3}$  moles) à partir d'une burette, de la solution préparée de l'acide sélénieux (1M) dans la suspension (eau + acide aminé). La solution ne se clarifie pas à froid, on chauffe à  $T = 50^\circ C$  sous agitation (10 min), la dissolution est totale ce qui montre qu'il y a eu une réaction entre l'acide aminé et l'acide minéral, on laisse cristalliser dans des petits tubes à essai à température ambiante (**schéma 01**).



**Schéma 01** : Préparation des composés

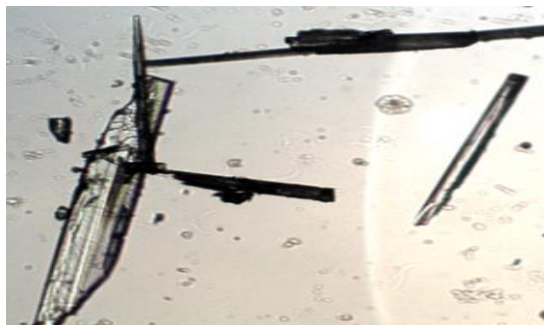
(o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

Après cristallisation, c'est la diffraction des rayons x qui a confirmé la réussite des synthèses ortho, méta et para. Seul le complexe obtenu avec la forme para est hydraté.

#### II.1.2.a. Cristallogénèse du composé (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> :

Les cristaux du composé (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> :

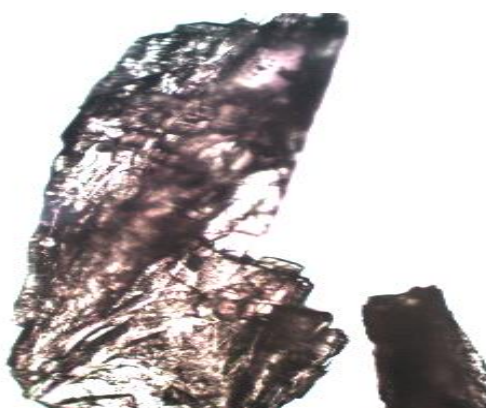
- sont de couleur crevette
- apparaissent immédiatement dès que la solution refroidisse
- et une solution mère de couleur rose claire (**Figure 10**).



**Figure10** : Cristaux vus sous microscope sous formes d'aiguilles du composé (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .

#### II.1.2.b. Cristallogénèse du composé (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> :

Les cristaux du composé (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> apparaissent après 3 jours d'évaporation contrôlée à température constante de la solution réactionnelle, ils sont de couleur marron et sous forme d'agrégat (**Figure11**).



**Figure11** : Cristaux vus sous microscope du composé (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> .

#### II.1.2.c. Cristallogénèse du composé (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> :

Après quelques jours d'évaporation, apparaissent des cristaux incolores sous forme de longues aiguilles (**Figure 12**).


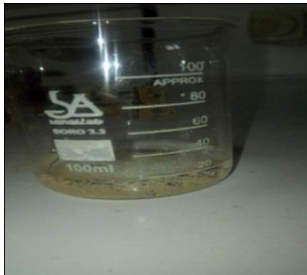




**Figure12** : Cristaux vus sous microscope du composé  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

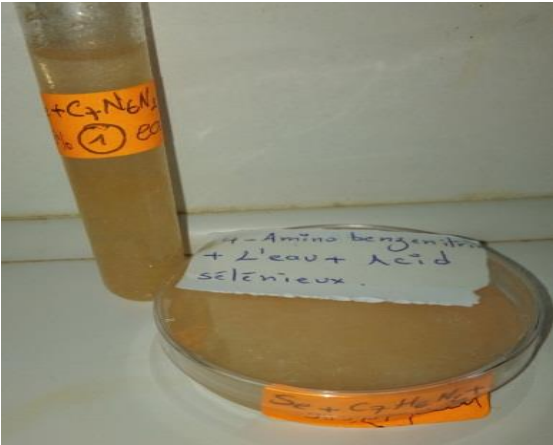
## II.2. Synthèse d'autres matériaux hybrides :

### II.2.1. Pour 4-Aminobenzonitrile :


#### Expérience 1 :

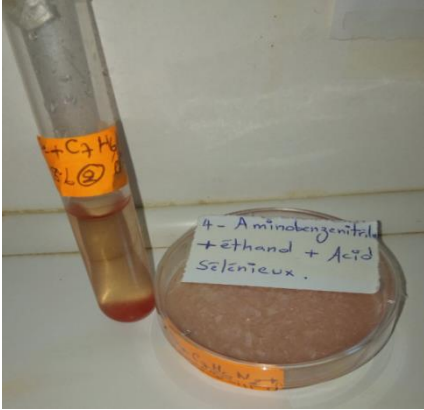
Solvant	Eau
<p><b>Méthode de préparation</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- On rajoute 2mL d'eau distillée dans le bécher qui contient 4-aminobenzonitrile, puis on le place sur un agitateur magnétique, après 20 min d'agitation l 4-aminobenzonitrile ne se dissout pas.</li> <li>- On chauffe le mélange à <math>T=40^{\circ}\text{C}</math> avec agitation durant 15 min, le mélange est resté le même.</li> <li>- On verse goutte à goutte un volume de 4.23mL à partir d'une burette graduée de la solution préparée de l'acide sélénieux au mélange (eau+4-aminobenzonitrile) à la présence de chaleur (<math>T=35^{\circ}\text{C}</math>) et d'agitation pendant 5 min, par conséquence on obtient une solution de couleur crevette (la dissolution maintenant est totale).</li> <li>- Finalement, on divise cette solution en deux parties, une dans un tube à essai et l'autre dans une boîte pétrie et on laisse cristalliser avec le suivi de l'évolution de cette solution en fonction du temps. Toutes ces étapes sont présentées dans la (<b>Figure 13</b>).</li> </ul> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;"> <p>l'eau</p> <p>→</p> </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;"> <p>→</p> </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>

**Figure13** : Les différentes étapes de l'expérience 1.


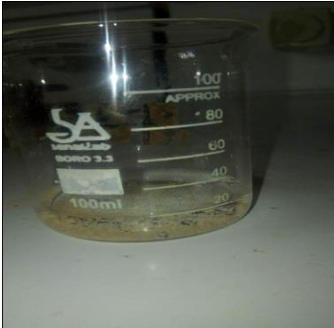
<b>Les Remarques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Après 30min, on a remarqué le début de la formation de petites cristallites de couleur beige coincées dans la solution.</li> <li>✓ 3 heures plus tard, augmentation de la quantité de la formation des cristaux qui précipitent au fond du tube à essai et de la boîte pétrie (<b>Figure 14</b>).</li> </ul>
<b>Les résultats</b>	<div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;"><b>Figure14</b> : Résultat de (4-Aminobenzonitrile+Eau+Acide Sélénieux+ T= 35°C).</p>

### Expérience 2 :

Solvant	Ethanol
<b>Méthode de préparation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• On pèse 0.5g de de 4-aminobenzonitrile que l'on ajoute à 25mL d'éthanol, par l'agitation de quelques seconds, 4-aminobenzonitrile est plus soluble en ce milieu.</li> <li>• On verse goutte à goutte 4.23mL à partir d'une burette de la solution préparée de l'acide sélénieux à la solution précédente avec agitation pendant 10 min sans chauffage , qui conduit à la dissolution totale de la 4-aminobenzonitrile (un mélange rose clair).</li> <li>• En fin, on laisse cristalliser dans un tube à essai et dans une boîte pétrie à température ambiante. Toutes ces étapes sont présentées dans la (<b>Figure 15</b>).</li> </ul> <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;"><b>Figure15</b> : Les différentes étapes de l'expérience 1.</p>

<p><b>Les Remarques</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Après 6 heures d'observation la solution reste liquide de couleur rouge brique claire.</li> <li>✓ 2 jours plus tard, apparence de grains blanc dans le fond de boîte pétrie et le tube à essai un liquide rouge brique claire flottant au-dessus de ces grains.</li> <li>✓ Après 7 jours, on remarque la précipitation totale de la poudre qui est transformée en couleur rouge brique dans le tube à essai, avec un liquide orange qui flotte au-dessus de cette poudre, par contre à la boîte pétrie, on voit que cette poudre de couleur rouge brique a séché au bout de temps (<b>Figure 16</b>).</li> </ul>
<p><b>Les résultats</b></p>	 <p><b>Figure16</b> : Résultat de (4-Aminobenzonitrile+Ethanol+Acide Sélénieux).</p>

### Expérience 03 :

Solvant	Méthanol
<p><b>Méthode de préparation</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• On mélange 0.5g de 4-aminobenzonitrile avec 25 ml de méthanol dans un bécher plus une agitation de 5 min (4-aminobenzonitrile est soluble dans ce milieu).</li> <li>• On verse maintenant goutte à goutte 4,23 ml d'acide sélénieux à partir d'une burette graduée dans la suspension (méthanol+4-aminobenzonitrile) avec une agitation de 10 min on résulte à la fin un mélange de couleur rose claire.</li> <li>• Ensuite on laisse ce dernier cristalliser dans un tube à essai et dans une boîte pétrie (<b>Figure 17</b>).</li> </ul> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin: 0 20px; text-align: center;"> <p><b>Méthanol</b></p> <p>→</p> </div>  </div>

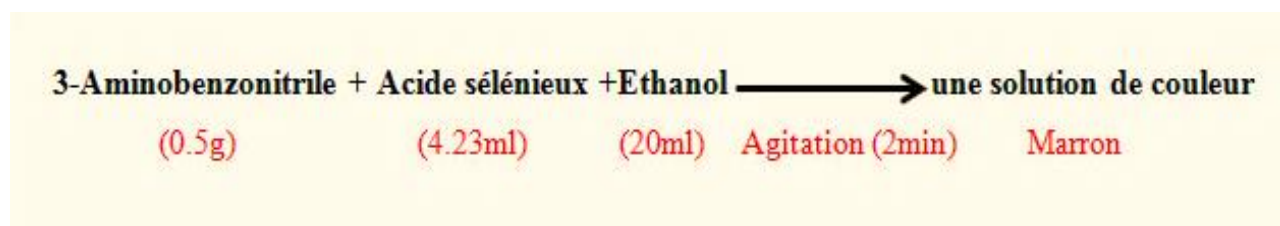


**Les Remarques :**

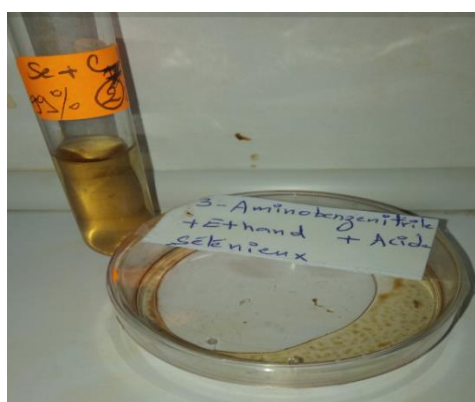
- ✓ Après 3 heures, on observe l'apparition de cristaux sous forme d'aiguilles dans la boîte pétrie (**Figure 19**).
- ✓ 6 jours plus tard, on voit une augmentation de la formation des aiguilles au fond de la boîte pétrie et le tube à essai est encore liquide.



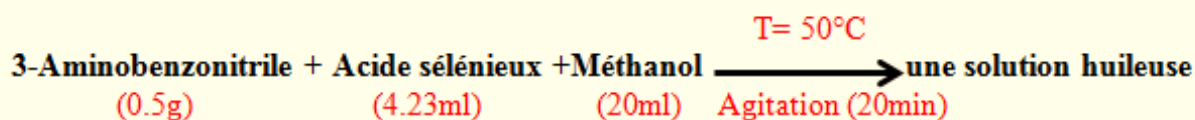
**Figure19** : Résultat de (3-Aminobenzonitrile + Acide sélénieux +Eau).

**Réaction 02 :****Les Remarques :**

- ✓ Après 2 heures d'observation, on note aucun changement la solution reste marron.
- ✓ 7 jours plus tard, on remarque que la solution est totalement sèche (**Figure 20**).



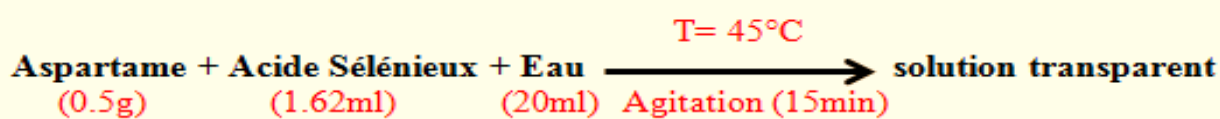
**Figure20** : Résultat de (3-Aminobenzonitrile + Acide sélénieux + Ethanol).

**Réaction 03 :****Les Remarques :**

- ✓ Deux heures plus tard, on note au niveau de la boîte pétrie et le tube à essai des taches marron dans la solution comme de l'huile.
- ✓ Après 4 jours, Solution sèche dans la boîte pétrie. Les taches marron sont plus prononcés (**Figure 21**).



**Figure21 :** Résultat de (3-Aminobenzonitrile +Acide sélénieux + Méthanol).

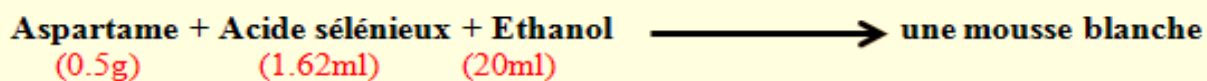
**II.2.3. Pour l'Aspartame :****Réaction 01 :****Les Remarques :**

- ✓ Après 1 heure, on observe une solution transparente avec formation de cristaux sous forme de prisme dans le tube à essai et la boîte pétrie.
- ✓ 4 jours plus tard, une augmentation du pourcentage de la formation des cristaux qui précipitent au fond du tube à essai et de la boîte pétrie (**Figure 22**).



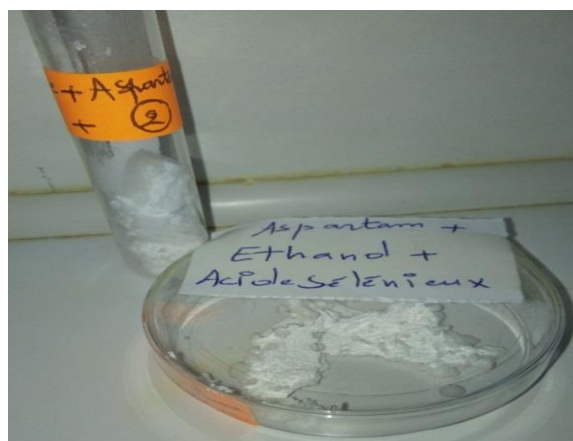
**Figure22:** Résultat de (Aspartame + Acide Sélénieux + Eau).

### Réaction 02 :



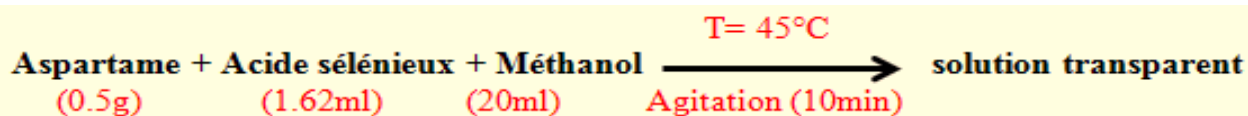
### Les Remarques :

- ✓ Lors de la préparation il y a une formation plus rapide d'une mousse blanche (**Figure 23**).
- ✓ Après 3 heures, on note que la mousse blanche dans le tube à essai et dans la boîte pétrie est sèche.
- ✓ Après 6 jours d'observation, aucun changement.



**Figure23 :** Résultat de (Aspartame +Acide Sélénieux + Ethanol).

### Réaction 03 :

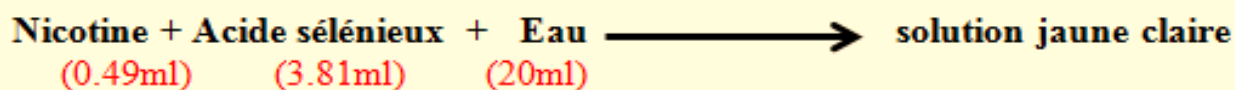


**Les Remarques :**

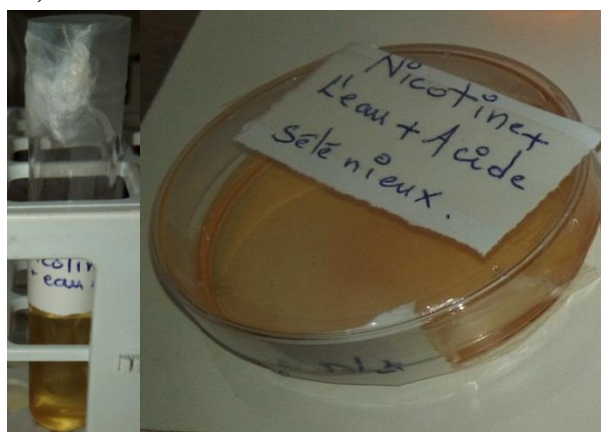
- ✓ Après deux heures d'observation, aucun changement la solution reste transparent.
- ✓ 3 jours plus tard, on a remarqué dans la boîte pétrie le début de la formation des cristaux sous forme de prisme avec des petites graines blanches qui flottent à la surface (**Figure 24**).



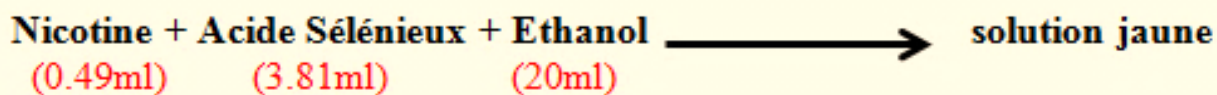
**Figure24** : Résultat de (Aspartame + Acide sélénieux + Méthanol).

**II.2.4. La Nicotine :****Réaction 01 :****Les Remarques :**

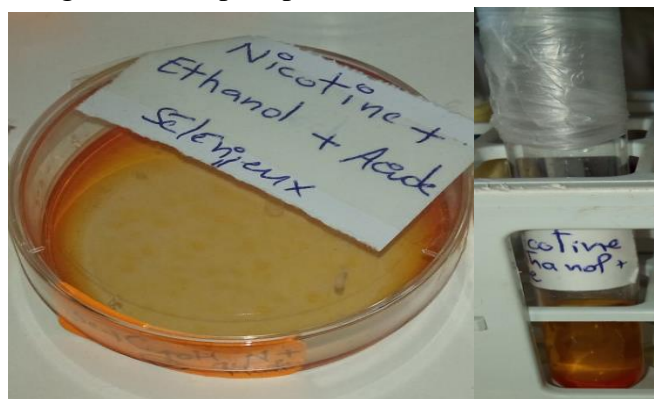
- ✓ 3 heures plus tard, on a remarqué aucun changement le mélange est de couleur jaune claire
- ✓ Après 7 jours, on observe un changement de couleur de jaune clair vers orange (**Figure 25**).



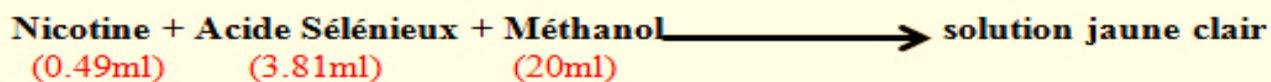
**Figure25** : Résultats de (Nicotine + Acide Sélénieux + Eau).

**Réaction 02 :****Les Remarques :**

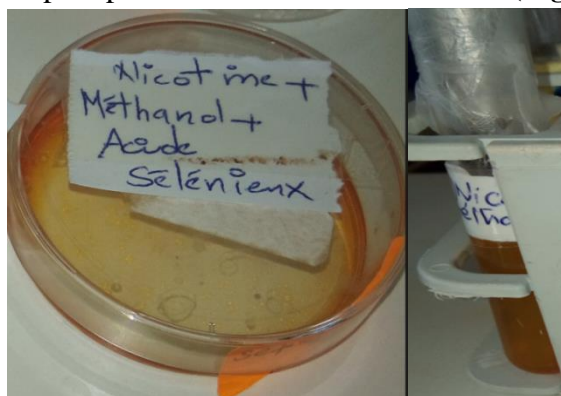
- ✓ Après 2 heures d'observation, aucun changement le liquide reste jaune.
- ✓ 8 jours plus tard, on note la même observation sauf changement de couleur vers l'orange avec une précipitation au fond du tube à essai (**Figure 26**).



**Figure26** : Résultat de (Nicotine +acide sélénieux + Ethanol).

**Réaction 03 :****Les Remarque :**

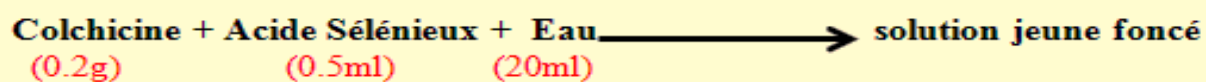
- ✓ Six heures plus tard, on note aucun changement la couleur reste jaune claire.
- ✓ Après 7 jours, la couleur jaune claire se change vers l'orange dans la boîte pétrie et une précipitation au fond de tube à essai (**Figure 27**).



**Figure27** : Résultat de (Nicotine +acide sélénieux + Méthanol).

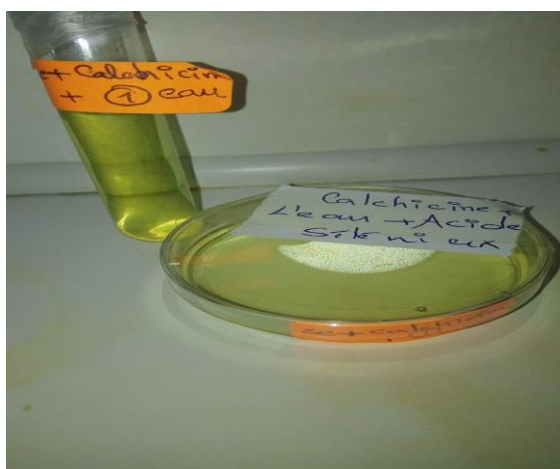
### II.2.5. La Colchicine :

#### La Réaction :



#### Les Remarques :

- ✓ Après 12 heures d'observation, aucun changement (la solution reste jaune).
- ✓ 8 jours plus tard, on note la même observation (aucun changement) (Figure 28).



**Figure28** : Résultat de (Colchicine + Acide sélénieux + Eau).

### III. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons appris à synthétiser des composés organiques-inorganiques par la réaction de greffage en milieu aqueux (voie humide), on a appris aussi à utiliser le solvant le mieux adapter à nos réactions, à surveiller la cristallogenèse et l'apparition des cristaux.

# *CHAPITRE III*

*Techniques d'analyse*

## I. Diffraction des rayons X :

### I.1. Introduction :

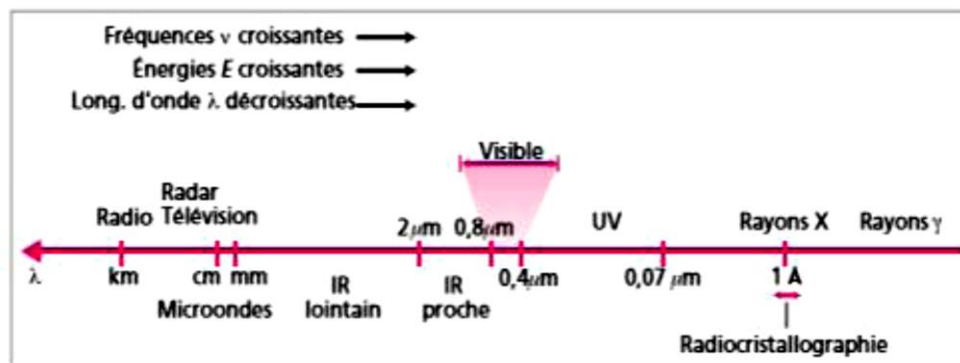
C'est en 1895 que le scientifique Wilhelm Röntgen découvre une nouvelle sorte de rayonnement qui a des propriétés étonnantes. Il se rend compte que le rayonnement traverse la matière, et ce, d'autant plus facilement que celle-ci est peu dense et peu épaisse. Il réalise ainsi de multiples expériences qui consistent à placer des objets de différentes densités entre la source et un écran de platinocyanure de baryum. Ces rayons, il les baptise rayons X.

En 1913, "W. L. Bragg" découvre que des substances dont la forme macroscopique sont cristalline donnent des motifs caractéristiques de rayonnement X réfléchi, et tout à fait différents de ceux produits par des liquides. Dans des matériaux cristallins, pour certaines longueurs d'ondes et certaines directions incidentes définies avec précision, il observe des pics intenses de rayonnement diffracté [32].

C'est immédiatement après la découverte de la diffraction des rayons X par les solides, que l'importance de la diffraction est apparue. Son rôle dans l'identification des solides a constitué l'une des propriétés la plus utilisée dans les sciences de la matière cristallisée [33].

### I.2. Nature des rayons X :

Les rayons X correspondent à une radiation électromagnétique, comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infrarouge, mais sont caractérisés par une longueur d'onde allant approximativement de 0.1 Å pour les rayons X durs à 100 Å pour les rayons X mous (Figure 29). En véhiculant une énergie comprise entre 0.125 et 125 keV, les rayons X sont, après les rayons gamma, les rayons les plus énergétiques du spectre électromagnétique. Ces propriétés font des rayons X un outil essentiel dans la caractérisation des matériaux [34].



**Figure 29:** Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques.

[32] N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, Physique des solides, Edition EDP Sciences, Novembre, Paris – France, p 112, (2002).

[33] C. Trifa., Mémoire magistère en chimie-Option cristallographie- Synthèse, caractérisation de structure par diffraction des rayons X d'oxalates mixtes de Baryum, Calcium, Strontium, Université Constantine. p 1, 4,10. (2005).

[34] Dourdain. S, caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mesoporeuse. Influence de la fonctionnalisation, matière condensée, université du maine, 2006.

### I.3. Production des RX :

Les rayons X peuvent être produits de deux manières très spécifiques :

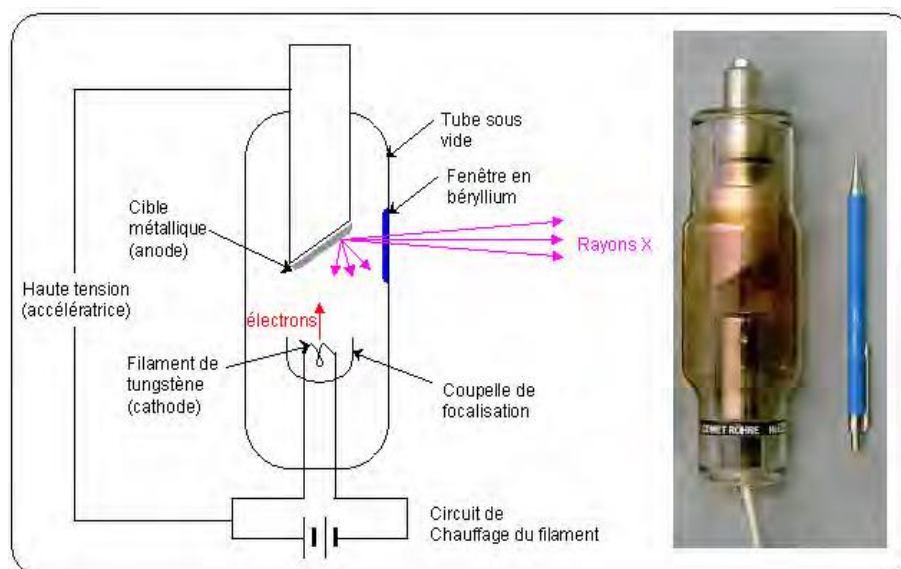
- Par des changements d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques ; du fait de l'énergie importante de photons, les rayons X sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau ; l'excitation donnant la transition peut être provoquée par des rayons X ou bien par un bombardement d'électrons, c'est notamment le principe de la spectrométrie de fluorescence X et de la microsonde de Castaing .

- Par accélération d'électrons (accélération au sens large : freinage, changement de trajectoire); on utilise deux systèmes :

1. le freinage des électrons sur une cible dans un tube à rayons X également appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude(**Figure30**) (**Figure31**): 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 (appelée anode ou anticathode) ; le ralentissement des électrons par les atomes de la cible provoque un rayonnement continu de freinage.

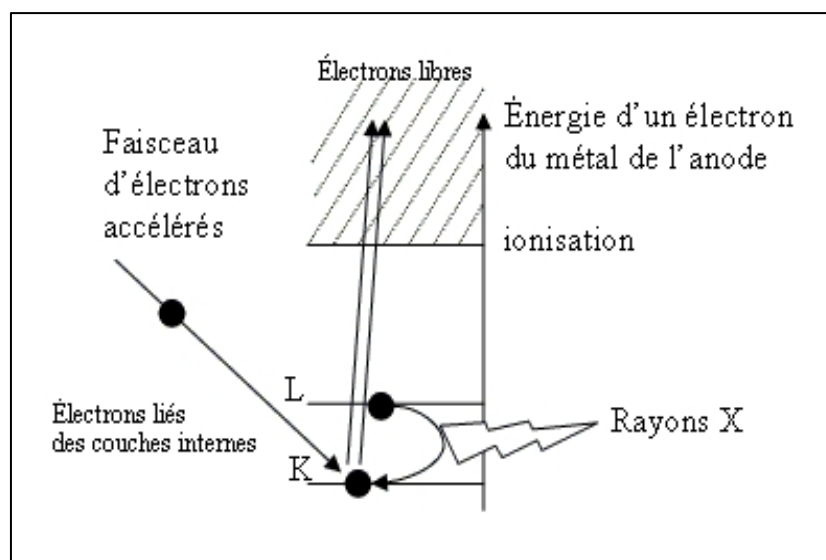
2. la courbure de la trajectoire dans des accélérateurs de particule, c'est le rayonnement dit Synchrotron.

Dans le cas d'un tube à rayons X, on a à la fois un rayonnement continu et un phénomène de fluorescence de la cible <sup>[35]</sup>.



**Figure30** : Tube de Coolidge.

<sup>[35]</sup> J.W. Jaffrey, Method in X-Rays Crystallography Academic Press, London. (1971).



**Figure31** : Transitions électroniques responsables de la production de rayons X.

#### I.4. La diffraction des RX :

##### I.4.1. Définition de la diffraction des RX :

La diffraction des rayons X par les cristaux est un phénomène important pouvant servir à indiquer les positions relatives des atomes dans un solide <sup>[36]</sup>.

Les techniques utilisant la diffraction des rayons X sont universellement utilisées pour identifier la nature chimique et la structure des composés cristallisés. En effet, ces techniques ne s'appliquent qu'à des produits (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique tridimensionnel des atomes. Ces derniers s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs indices de Miller (h, k, l) dans un système de repère de l'espace. Ces techniques permettant aussi de distinguer les produits cristallisés des produits amorphes (verres...) lesquels ne donnent pas de diffraction de rayons X <sup>[37]</sup>.

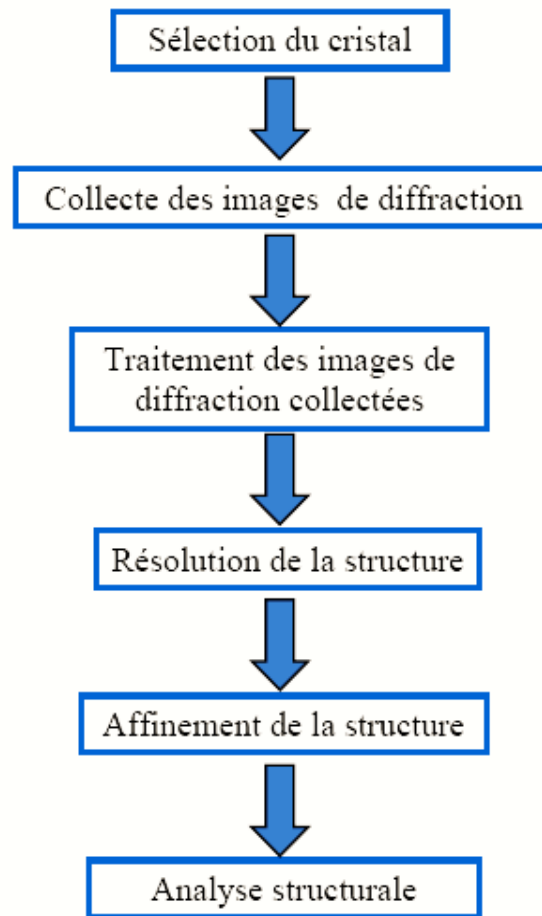
##### I.4.2. Diffraction des rayons X sur monocristal :

Le choix des conditions expérimentales de diffraction des rayons X résulte d'un compromis entre l'objectif de la mesure et les contraintes imposées par le matériau à analyser. Une analyse de diffraction des rayons X peut en effet servir à déterminer la structure d'un composé (diffraction de poudre ou diffraction sur monocristal à basse résolution) mais également servir à déterminer la déformation de la densité électronique de(s) la(les) molécule(s) de ce composé (diffraction sur monocristal à haute résolution). Les contraintes quant à elles sont en général liées au pouvoir diffractant des cristaux, à leur taille (cristallites, monocristal), à l'existence d'une sur structure et à l'absorption des rayons X par ces derniers.

<sup>[36]</sup> C. Aronica, mémoire : Techniques et études des structures cristallines par la diffraction des rayons X, école normale supérieure de chimie de Lyon, p9, 2009.

<sup>[37]</sup> A. H. Compton, S. K. Allison. X-Rays in Theory and Experiment, chap1, p.1. (1954).

La (**Figure 32**) résume les différentes étapes mises en œuvre dans une analyse de diffraction des rayons X sur monocristal.

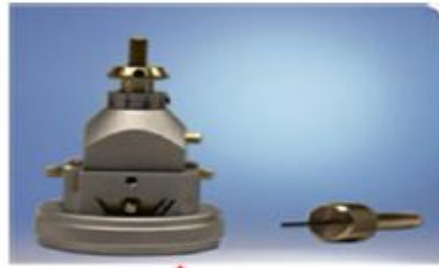


**Figure32:** Diagramme résumant les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur monocristal.

#### Choix du monocristal :

Après la genèse des cristaux, le choix du cristal convenable est crucial pour l'obtention des données d'analyse intéressantes. En général, le cristal idéal ne doit pas présenter de fractures, de maclages. Il doit avoir des faces bien définies, doit être le plus possible isotrope et sa taille doit légèrement être inférieure à la largeur du faisceau de rayon X utilisé. En effet, les cristaux de très petites tailles produisent des intensités de diffraction très faibles alors que les cristaux de grande taille peuvent entraîner des sérieux problèmes de facteur d'échelle ou des problèmes liés à une grande absorption, spécialement les cristaux contenant des atomes lourds. Une fois le bon cristal sélectionné, ce dernier est monté sur la tête goniométrique voir (**Figure 33**) dans un diffractomètre pour la collecte des données <sup>[38]</sup>.

<sup>[38]</sup> Hahn, T. (2006). "Space-group symmetry" *International Tables for Crystallography*, Vol A, 910P. Published by Springer.



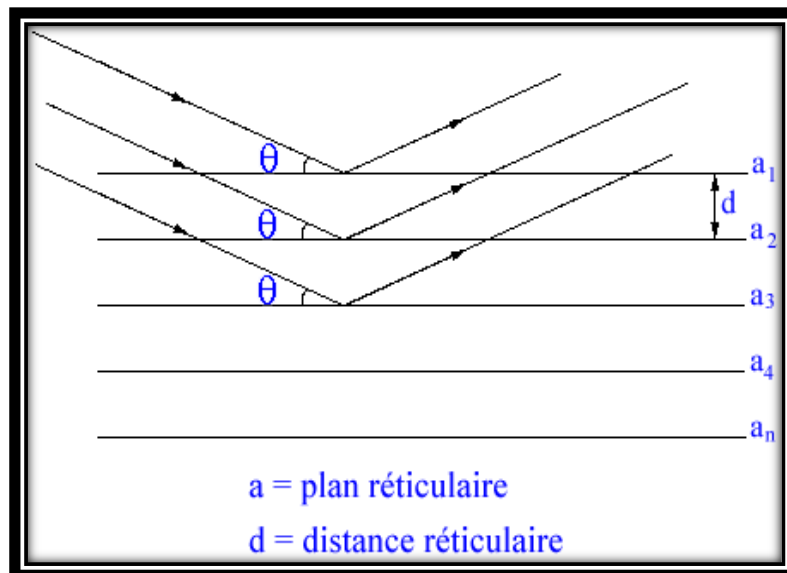
**Figure33** : Goniomètre

### I.5.Principe de diffraction des rayons X :

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite (**Figure 34**). Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut :

$$2d \sin \theta = n\lambda \text{ relation de Bragg}$$

Où  $d$  est la distance des plans réticulaires,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $n$  l'ordre de la réflexion. Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg ( $\theta$ ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif <sup>[39]</sup>.



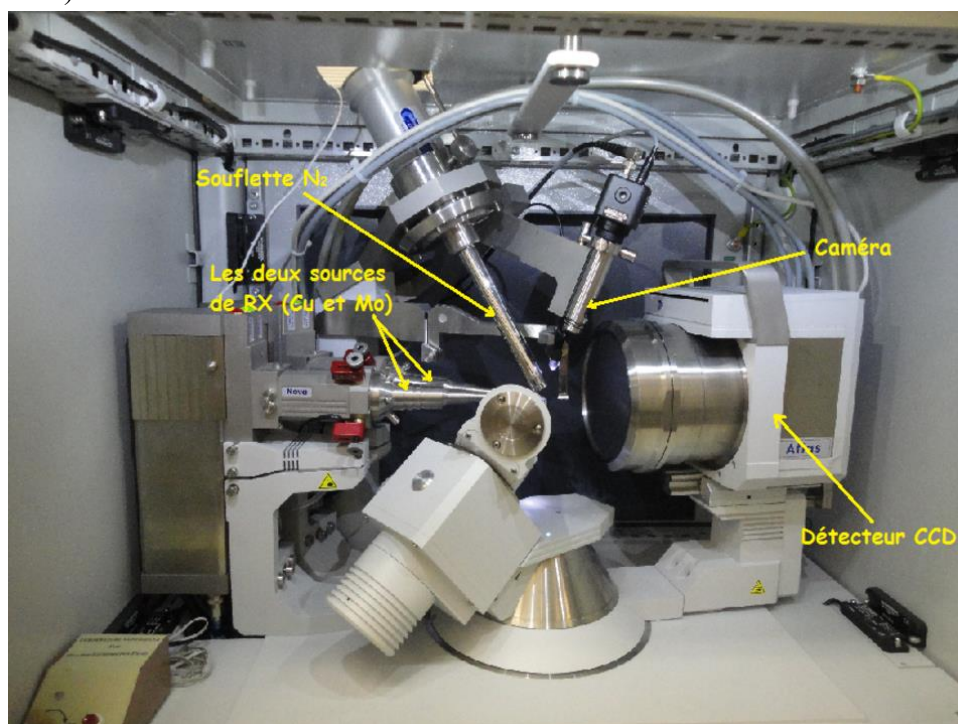
**Figure34** : Principe de la loi de Wulff-Bragg

<sup>[39]</sup> A. Bouhali, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).

## I.6.Appareillage :

### Instruments utilisés pour les mesures de diffraction.

Pour l'acquisition des données utilisées dans les affinements structuraux, nous avons utilisé un diffractomètre 4 cercles haute résolution (SuperNova d'oxford diffraction) équipé de deux micro-sources de rayons X (Mo et Cu), avec un détecteur bidimensionnel ATLAS (**figure 35**). Le système est également équipé d'un dispositif de refroidissement à jet d'azote gazeux (soufflette d'azote) permettant de travailler de 90K à 500K. Le diffractomètre est piloté par un PC fonctionnant sous le système d'exploitation Windows. A noter que toutes les données de diffraction ont été enregistrées avec la longueur d'onde du molybdène ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) sauf pour le composé  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  qui a été enregistré avec la longueur d'onde du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).



**Figure35** : Diffractomètre à rayons-X double micro source Cu-Mo SuperNova (Oxford diffraction).

## I.7. Principe de la détermination structurale :

### I.7.1. Collecte des images de diffraction :

Pour déterminer convenablement la structure d'un composé, il faut effectuer une collecte suffisante d'intensité de rayons X diffractés à une résolution adéquate de manière à ce que le maximum de plans réticulaires du composé soit enregistré.

En général, cette collecte des données de diffraction se fait en deux étapes successives: Une collecte rapide suivie d'une collecte complète. La première collecte permet d'apprécier la qualité du cristal, de déterminer de manière approximative les paramètres de maille et de déterminer ensuite les conditions optimales de la collecte complète (stratégie de collecte des données). Cette détermination approximative des paramètres de maille du composé analysé se fait à partir des pics de diffraction obtenus sur une vingtaine d'images collectées. En effet, de

la liste de ces pics, ceux correspondants aux nœuds du réseau réciproque sont repérés par des vecteurs  $H = ha^* + kb^* + lc^*$  avec h, k et l entiers. Une première indexation est ainsi effectuée et trois vecteurs non-coplanaires de plus petits modules  $a^*$ ,  $b^*$  et  $c^*$  sont donc déterminées. Les paramètres de maille et le système cristallin en sont ensuite déduits.

### I.7.2. Traitement des images de diffraction:

Après la collecte complète des différents pics de diffraction, leur traitement permet de déterminer le groupe d'espace du composé analysé et d'estimer les valeurs précises des intensités des réflexions collectées et les variances qui leur sont associées. Ce traitement se fait en plusieurs étapes :

#### I.7.2.a. l'indexation des pics de diffraction:

Tous les pics de diffraction enregistrés sont indexés par les indices de Miller (h, k et l), image par image en ajustant les pics de diffraction prédits (par le système cristallin) aux pics observés [39].

#### I.7.2.b. intégration des données:

L'intensité de chaque pic de diffraction est estimée pendant l'étape d'indexation en appliquant un masque autour du pic.

#### I.7.2.c. Correction des intensités mesurées :

Un certain nombre de facteurs concourent à altérer les intensités mesurées au cours d'une expérimentation de diffraction des rayons X sur monocristal.

Il s'agit des phénomènes propres à la méthode de mesure (correction de Lorentz et polarisation), des phénomènes liés à la nature du matériau analysé (absorption, extinction) ou au dispositif expérimental (divergence du faisceau).

Pour cette raison, les intensités collectées doivent être corrigées pour obtenir les données les plus précises possibles. Les corrections de Lorentz, de polarisation et d'absorption sont faites au cours de l'intégration alors que la correction d'extinction est faite au cours de l'affinement [40] [41].

#### I.7.2.d. La réduction des données :

Après application de ces différentes corrections, on dispose d'un ensemble de réflexions (hkl) avec pour chacune une estimation de l'intensité diffractée et de son incertitude [42].

[40] Coppens, P., Leiserowitz, L. & Rabinovich, D. (1965). 'Calculation of absorption corrections for camera and diffractometer data' *Acta Cryst.* 18, 1035-1038.

[41] DeTitta, G. T. (1985). ABSORB: An Absorption Correction Program for Crystals Enclosed in Capillaries with Trapped Mother Liquor. *J. Appl. Cryst.* 18, 75-79.

[42] French, S. & Wilson, K. (1979). On the treatment of negative intensity observations. *Acta Cryst. A* 34, 517-525.

### I.7.3. Résolution structurale :

La structure cristalline de composé synthétisé a été résolue par les méthodes directes à l'aide de programme SIR 2002 [43] et SHELXS-97; Les différents paramètres structuraux : positions atomiques, paramètres de déplacement isotropes et les occupations statiques des sites cristallographiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure, à l'aide du programme SHELXL-97. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes Fourier différence et calculées géométriquement par l'intermédiaire des programmes CALC-OH [44] ou XHYDEX [45]. Tous ces programmes ont été utilisés par l'intermédiaire de l'interface WinGX [46].

### I.7.4. L'affinement des structures :

Au cours de l'affinement il est nécessaire d'analyser les résultats. Il faut vérifier que toutes les distances interatomiques et les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et conformes aux données de la stéréochimie. L'affinement est réalisé par le programme SHELXL97 [47] qui ajuste les carrés des facteurs  $F(hkl)$  par la méthode des moindres carrés. Pour caractériser la confiance que l'on peut accorder à une hypothèse structurale [48].

## II. Spectroscopie ultraviolet UV-Visible :

### II.1. Introduction :

Lorsqu'un composé est exposé à des radiations lumineuses dans la région UV- Visible, il peut absorber une quantité spécifique d'énergie lumineuse, on dit dans ce cas que la molécule a subi une excitation électronique, parce que certains électrons de la molécule sont projetés de leur état fondamental à un état excité de niveau d'énergie supérieur. Pour un composé donné, l'énergie nécessaire à une excitation électronique doit correspondre à la différence d'énergie entre l'énergie de l'état fondamental et celle de l'état excité.

### II.2. Définition :

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine

---

[43] Burla M. C, Caliendo R, Camalli.M, Carrozzini. B, Cascarano. G. L, De Caro. L, Giacovazzo. C, Polidori.G.(2005). *J. Appl. Cryst. & Spagna*, R 38, 381–388.

[44] Nardelli.M, (1999). *J.Appl. Crystallography*. 32, 563-571.

[45] Orpen A. G, (1980) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2509.

[46] Farrugia L. J, (1999). *J Appl. Cryst.* 32, 837–838.

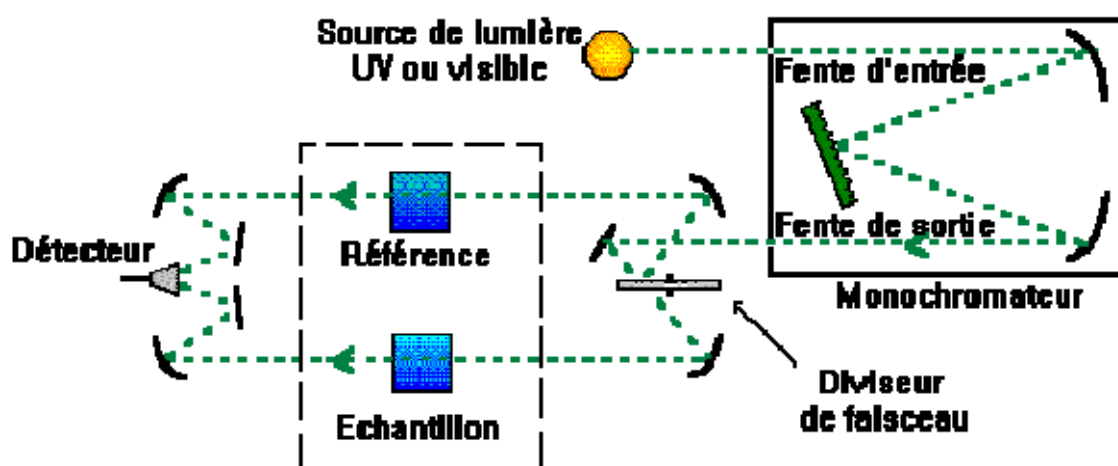
[47] Warren B.E, (1968). *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company.

[48] Lien sur internet : Rappels sur la détermination de structure par diffraction des rayons X 3. ChapitreI. <http://bu.umc.edu.dz/theses/physique/HAM5002.pdf>

d'application compris entre 200 et 800 nm, pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes <sup>[49]</sup>.

### II.3. Principe de la spectrophotométrie UV-visible :

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (**Figure36**). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde <sup>[50]</sup>.



**Figure36:** Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau.

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques <sup>[51]</sup>.

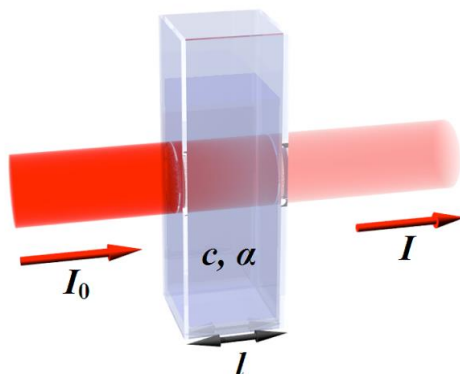
#### La loi de Beer-Lambert :

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre <sup>[50]</sup>.

<sup>[49]</sup> Yahiaoui N., Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi-Ouzou, 2012.

<sup>[50]</sup> Benaissa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.

<sup>[51]</sup> Lamia Boukemara, mémoire magister « étude de l'adsorption des ions phosphate sur desoxy hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, Université Mentouri de Constantine, 2009.



**Figure 37** : Phénomène d'absorption avec  $I < I_0$  .

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes (**Figure 37**).

Cette relation s'écrit :  $\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon C l$

Ou bien sous sa forme actuelle est :  $A : \epsilon C l$

Avec:

**A** : absorbance

**$\epsilon$**  : Coefficient d'extinction ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ).

**C** : Concentration (mol/L)

**l** : Epaisseur de la cuve (cm).

**$I_0$** : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

**I** : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :  
(une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.)<sup>[51]</sup>

#### II.4. Appareillage :

Un spectrophotomètre UV-Visible est constitué :

- d'une source lumineuse ;
- d'une cellule de mesure ;
- d'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur ;
- d'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur ;
- d'un dispositif d'affichage et de traitement du signal ;

##### II.4.a Source :

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse. Dans la région de l'UV (190 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium (**Figure 38**).

Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm.



Figure38: lampe UV au deutérium

#### II.4.b Sélecteur de longueurs d'onde - Le monochromateur :

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques.

Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie. L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueurs d'onde <sup>[52]</sup> (Figure 39).

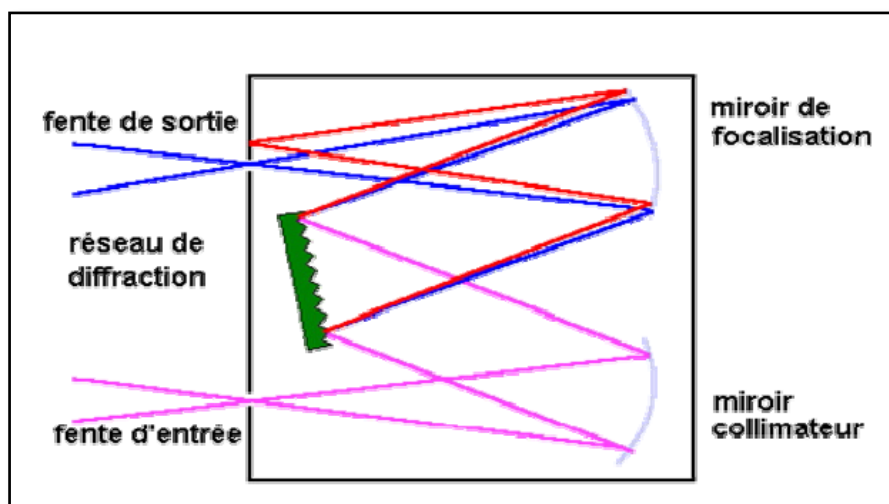


Figure39 : Monochromateur à réseau.

#### II.4.c Cellules :

La cellule d'analyse se présente sous forme de parallélépipède à base carrée de 1 cm de trajet optique ayant deux faces opposées polies.

On utilise des cuves en plastique transparent (milieu aqueux) ou en verre ordinaire (milieu aqueux et organique), destinées aux mesures dans le domaine du visible et des cuves en quartz pour les mesures dans le domaine de l'ultraviolet <sup>[52]</sup>.

#### II.4.d Détecteur :

Le détecteur est un tube photomultiplicateur (Figure 40) qui convertit la lumière reçue en courant.

Ce type de détecteurs est de plus en plus remplacé par des photodiodes (Figure 41) (semi-conducteurs) plus sensibles. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé <sup>[53]</sup>.

<sup>[52]</sup> Boubekka, O. Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique ». Thèse de doctorat en sciences en physique. Université Mentouri - Constantine, 2011, p63.

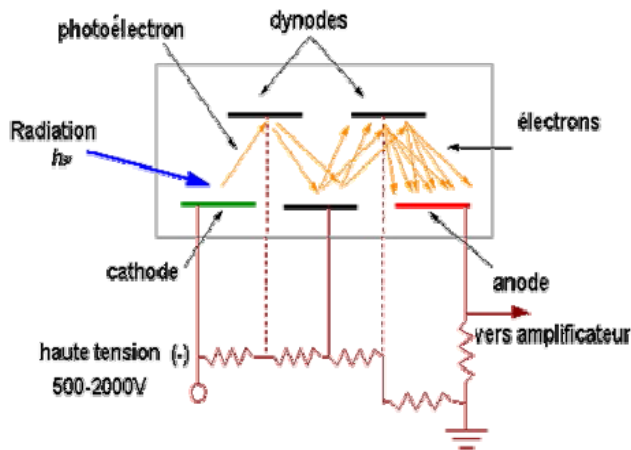


Figure40: photomultiplicateur

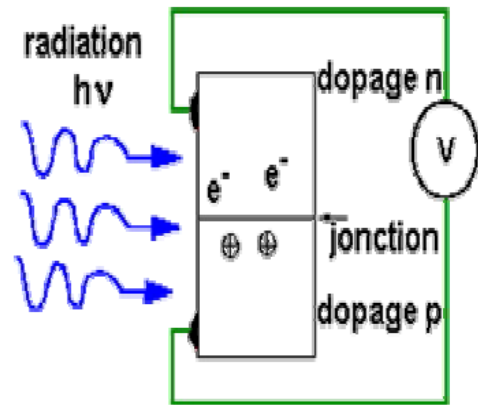


Figure41 : photodiode

### III. Propriétés optiques non linéaires :

#### III.1. Introduction :

Les phénomènes optiques que nous percevons dans notre vie quotidienne, relèvent d'interactions entre la lumière et la matière. Les interactions classiques comme la diffusion, la réfraction, la réflexion s'effectuent dans le domaine de l'optique linéaire. Dans ce cas, l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente. Cela n'est plus vérifié pour de fortes intensités lumineuses comme celles produites par les lasers.

Les propriétés optiques peuvent alors varier en fonction du carré, du cube ou des puissances supérieures de l'intensité de l'onde incidente : il s'agit du domaine de l'optique non linéaire (ONL). Dans cette partie, nous détaillons les approches théoriques et expérimentales des techniques de caractérisation ONL nous permettant de déterminer les propriétés ONL du deuxième et troisième ordre des complexes hybrides semi-organiques étudiés, techniques de génération du second et troisième harmonique.

#### III.2. Généralités sur l'optique non-linéaire :

##### III.2.a. La polarisation de la matière :

Lorsqu'on place un matériau conducteur sous un champ électrique, on obtient un libre déplacement des charges électriques (électrons, ions) sur tout le volume du matériau, autrement dit, on assiste au passage du courant électrique. Si maintenant on réalise cette même expérience avec un matériau parfaitement isolant, les charges ne seront plus conduites mais légèrement déplacées par rapport à leurs positions initiales. On parle alors de polarisation.

### III.2.b. L'optique non-linéaire :

Un rayonnement électromagnétique comme son nom l'indique est constitué d'un champ magnétique et d'un champ électrique. Une lumière agit donc sur un isolant de la même façon qu'un champ électrique seul (polarisation des charges).

Lorsqu'on éclaire un isolant, la polarisation se traduit par la transmission, la diffusion, ou encore l'absorption et la réémission de la lumière. La polarisation induite (P) est alors proportionnelle au champ électrique dont la lumière appliquée est la source.

Dans le cas d'un éclairage intense (cas d'un laser puissant par exemple), la contribution non-linéaire de la réponse de ce même milieu n'est plus négligeable engendrant, en plus de la transmission et diffusion habituelles, la génération d'autres effets optiques telle que la génération d'harmoniques (i.e: fréquences multiples de la fréquence fondamentale). La nouvelle polarisation s'écrit alors sous forme de puissances successives du champ électrique.

### III.3. Technique de la génération d'harmoniques :

#### Génération du Troisième Harmonique (THG) :

La génération du troisième harmonique ou THG (Third Harmonic Generation) est une mesure directe de la contribution électronique de la partie réelle de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre  $\chi^{<3>}$  [53] [54] [55].

Soit  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega t)$  un champ électrique monochromatique incident sur un milieu non linéaire. La polarisation non linéaire qui apparaît dans le milieu peut se mettre sous la forme (01)

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

La linéarisation de la fonction cosinus laisse apparaître une composante à  $3\omega$  dans l'expression de la polarisation comme le montre la relation (0.1) :

$$\vec{P}^{<3>}(t) = \frac{1}{4} \cdot \chi^{<3>} \cdot \vec{E}_0^3 \cdot \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cdot \chi^{<3>} \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (0.1)$$

Le premier terme décrit une réponse à la pulsation  $3\omega$  causée par le champ incident appliqué à la pulsation  $\omega$ . 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<sub>2</sub>) est utilisée comme matériau de référence. La génération du troisième harmonique est une interaction optique au cours de laquelle trois photons d'énergie  $\hbar\omega$  interagissent avec un photon d'énergie  $3\hbar\omega$ .

[53] Kajzar, F., Messier, Review of Scientific Instruments 58 (11), pp. 2081-2085(187).

[54] Kautek, W., Kruger, J., Lenzner, M., Srtania, S., Spielmann, C., Krausz, F. (1996). Applied Physics Letters. 69 (21), 3146-3148.

[55] Reintjes, J. F. (1984). Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases, Academic, Orlando.

Dans la technique de THG illustrée par (Figure 42), 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  $\theta_i$ . La longueur du chemin optique  $L$  dans l'échantillon est donnée par la relation (0.2).

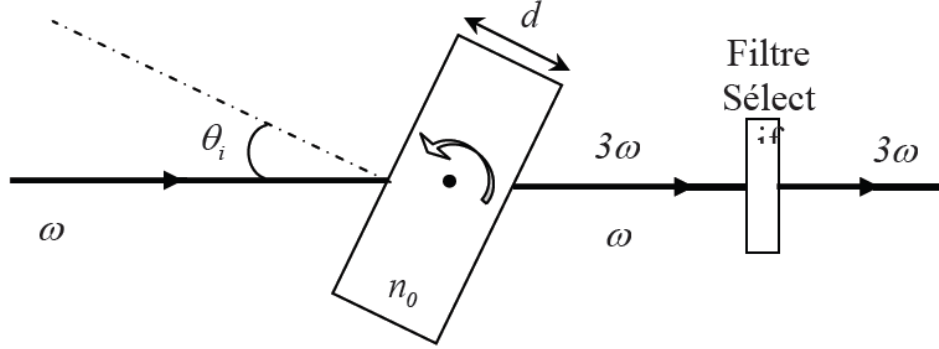


Figure42 : Schéma Principe de la technique de la THG.

$$L = \frac{d}{\cos \theta_t} \quad (0.2) \quad \text{avec} \quad \theta_t = \arcsin \left[ \frac{\sin \theta_i}{n_0} \right] \quad (0.3)$$

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 :

$$\Delta\Psi = \Delta k \cdot L = \left( \frac{6 \cdot \pi \cdot \Delta n}{\lambda_\omega} \right) \cdot L = \left( \frac{\pi}{L_c} \right) \cdot L \quad (0.4)$$

$$\text{Avec} \quad \Delta n = |n_{3\omega} - n_\omega| \quad (0.5)$$

où  $\lambda_\omega$  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  $\pi$ . 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  $\text{SiO}_2$  : matériau de référence) est donnée par la relation (0.6).

$$I_{3\omega} = \frac{576 \cdot \pi^6}{n_{3\omega} \cdot n_\omega^3 \cdot \lambda_\omega^2 \cdot c^2} \cdot (\chi^{<3>})^2 \cdot I_\omega^3 \cdot L^2 \cdot \left( \frac{\sin \left( \frac{\pi \cdot L}{2 \cdot L_c} \right)}{\frac{\pi \cdot L}{2 \cdot L_c}} \right)^2 \quad (0.6)$$

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

### Montages expérimentaux pour la THG.

Nous avons étudiés les propriétés de la génération du troisième harmonique à l'aide d'un laser Nd-YAG Q-Switch (Model : Continuum). Ce laser délivre une énergie de 1,6 mJ par impulsion à une cadence de 10 Hz et à une longueur d'onde de 1064 nm. La durée des pulses est d'environ 15 ps. Le laser est naturellement polarisé verticalement, soit dans le plan d'incidence de l'échantillon (polarisation P). La direction de la polarisation ayant une influence sur les propriétés non-linéaires, il est nécessaire de pouvoir ajuster la polarisation incidente sur l'échantillon. Nous avons donc inséré, avant l'échantillon, une lame demi-onde en quartz (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 des pulses de THG puis mesure une valeur moyenne sur un nombre prédéfini de pulses. Le montage utilisé pour les expériences de franges de Maker est schématisé sur (Figure 43).

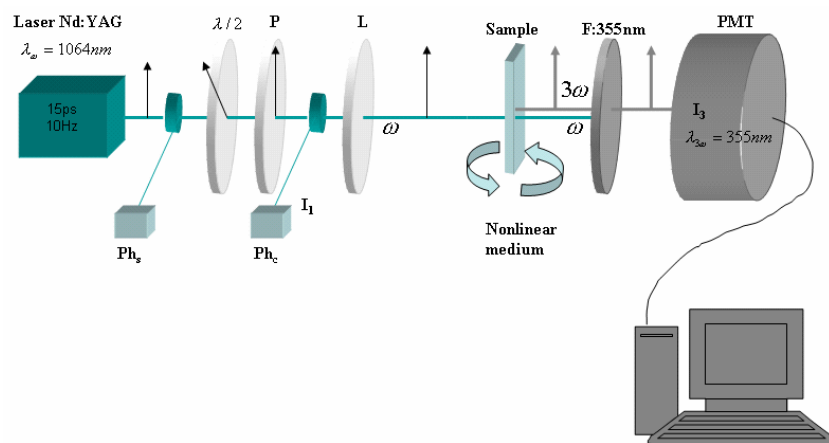


Figure43 : Schéma Montage expérimental du troisième harmonique

Comme nous l'avons vu précédemment, 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. 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  $90^\circ$ . Il nous est ensuite possible de tracer le signal de THG 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 <sup>[56][57]</sup>.

#### III.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté des notions principales sur les différentes techniques d'analyses (DRX, UV, ONL) effectuées pour la caractérisation structurale de nos composés hybrides.

---

<sup>[56]</sup> K. Kubodera, and H. Kobayashi, Determination of third-order nonlinear optical susceptibilities for organic materials by third-harmonic generation, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 182, 1, 103-113 (1990).

<sup>[57]</sup> X. H. Wang, D. P. West, N. B. McKeown, and T. A. King, Determining the cubic susceptibility  $\chi^{(3)}$  of films or glasses by the Maker fringe method: a representative study of spin-coated films of copper phthalocyanine derivation, *J. Opt. Soc. Am. B*, 15, 7, 1895-1903 (1998).

# *CHAPITRE IV :*

*Etude structurale*

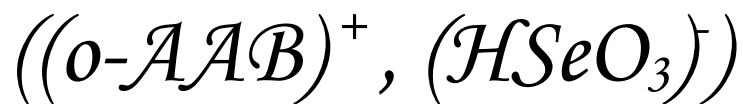
---

*Structures cristallines des  
complexes hybrides semi organiques  
à base de l'acide sélénieux  
( $H_2SeO_3$ )*

---

---

*L'Acide Ortho Ammonium  
Benzoïque Hydrogène Sélénite*



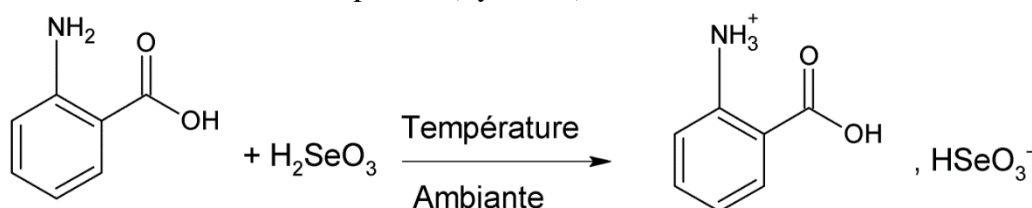
## I. Introduction:

La recherche de nouvelles molécules biologiquement actives nous a incité d'étudier la chimie particulièrement attractive du sélénium, en raison des applications très nombreuses de ses dérivés dans les domaines thérapeutique et biologique. Notre laboratoire s'est intéressé à une nouvelle famille de composés organoséléniés à base de l'acide sélénieux et d'acides aminés. Un domaine en fait très peu exploré malgré l'abondance de travaux sur les dérivés séléniés.

Afin d'étudier les interactions intermoléculaires assurant la cohésion dans les édifices cristallins, une série de composés à base d'acide sélénieux et de différents acides aminés (l'acide ortho, méta et para-aminobenzoïque) ont été préparés et caractérisés par diffraction des rayons X. Nous présentons dans ce chapitre l'étude structurale de trois nouveaux complexes hybrides à base de l'acide sélénieux ((o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>), (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>

## II. Étude structurale du nouveau complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> :

La structure du nouveau complexe hybride organosélénié qui est l'Acide Ortho Ammonium Benzoïque Hydrogène Sélénite ((o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>) obtenu par la réaction entre l'acide ortho-aminobenzoïque et l'acide sélénieux (**Figure 44**). La préparation des cristaux a été décrite en détail dans le chapitre II (Synthèse).



**Figure44** : schéma de la réaction de protonation de l'acide o-aminobenzoïque.



**Figure45** : Cristal du complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> collé sur le porte échantillon du diffractomètre.

### II.1. Données cristallographiques du complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> :

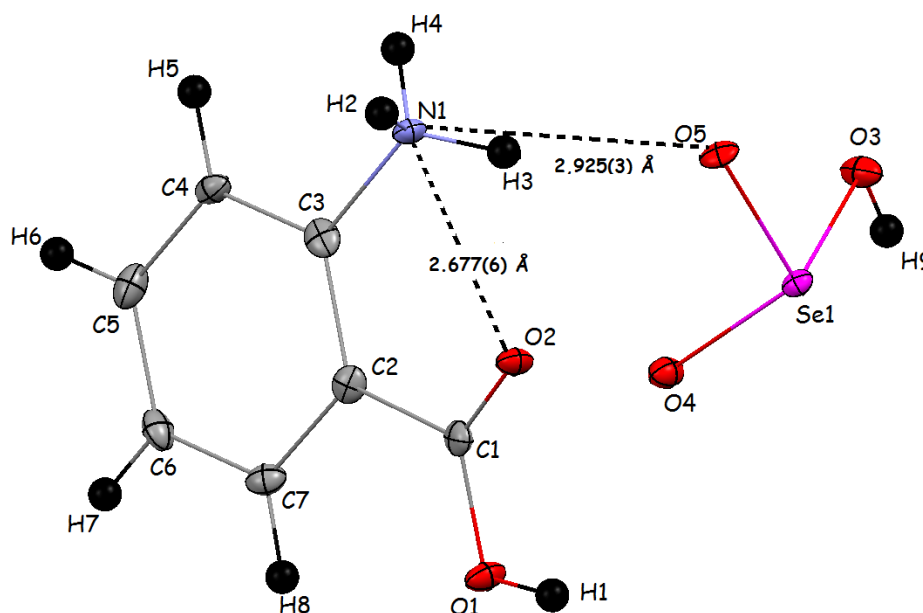
Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrements du composé (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> sont consignées dans le tableau suivant :

**Tableau3** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

$(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$	
Formule chimique	$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_5\text{Se}$
Unité asymétrique	$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_5\text{Se}$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	266,11
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde des RX (Cu) (Å)	1,5418
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, $P 2_1$
Paramètres de maille	$a = 9,3924(3)$ Å, $b = 4,8251(2)$ Å, $c = 9,9231(2)$ Å $\beta = 101,049(3)^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	441,37(2)
Z	2
Densité calculée ( $\text{Mg m}^{-3}$ )	2,002

### II.2. Description de la structure $(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ :

L'unité asymétrique du complexe  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  est constituée d'un cation organique, à savoir l'acide ortho ammonium benzoïque  $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$  et d'un anion minéral, qui est l'hydrogène sélénite  $\text{HSeO}_3^-$  (**Figure 46**).

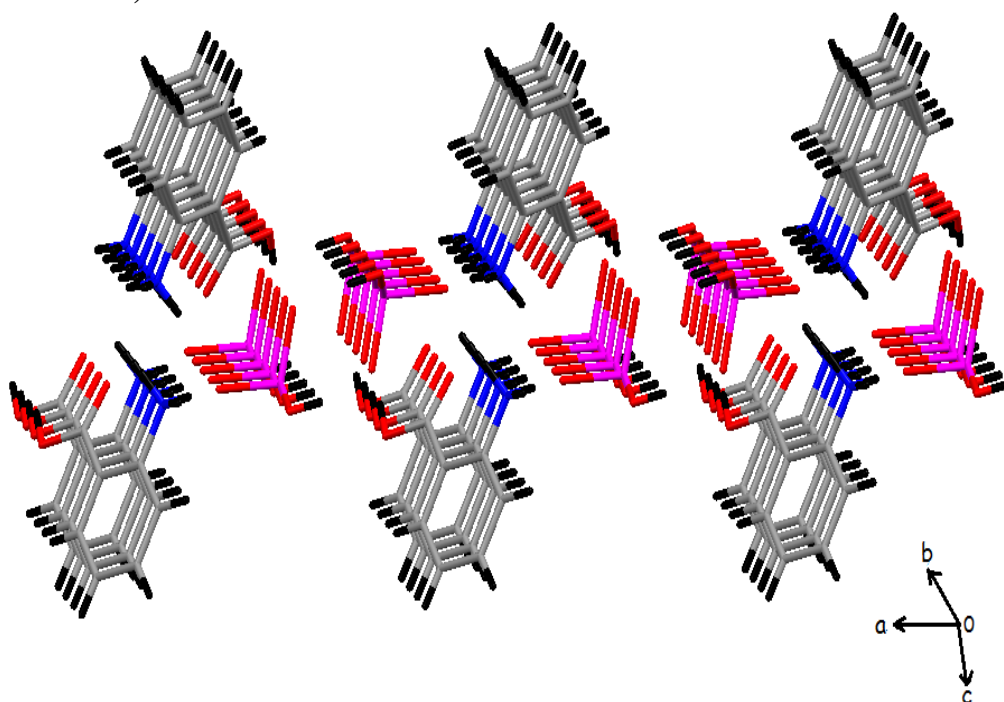


**Figure46**: Interactions intra-cation et cation-anion dans l'unité asymétrique du complexe  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

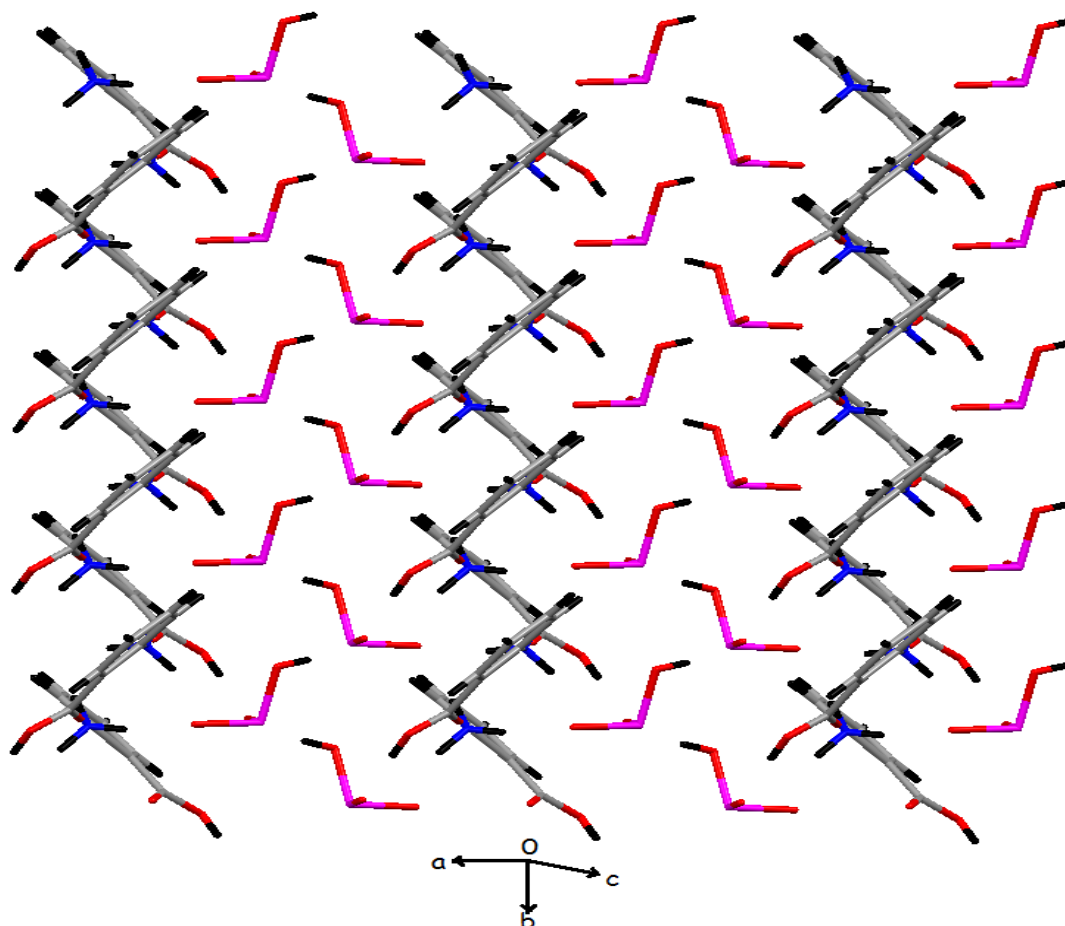
La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par une forte liaison hydrogène cation-anion de type N-H...O [ $N1-H3...O5 = 2,925(3) \text{ \AA}$ ] (figure 64), ce qui explique aussi la petite différence observée entre les liaisons courtes Se-O et la délocalisation asymétrique de la charge négative dans l'anion. On note aussi la présence d'une forte interaction intramoléculaire au sein du cation ( $N1-H3...O2 = 2,677(6) \text{ \AA}$ )

#### Empilement cristallin du complexe $(o\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ :

L'empilement cristallin de la molécule se présente comme une succession de plans cationiques et de plans anionique en formant des couches se développant le long de l'axe **b** (Figures 47 et 48).



**Figure47:** Succession des couches cationiques et anioniques le long de l'axe **b**.

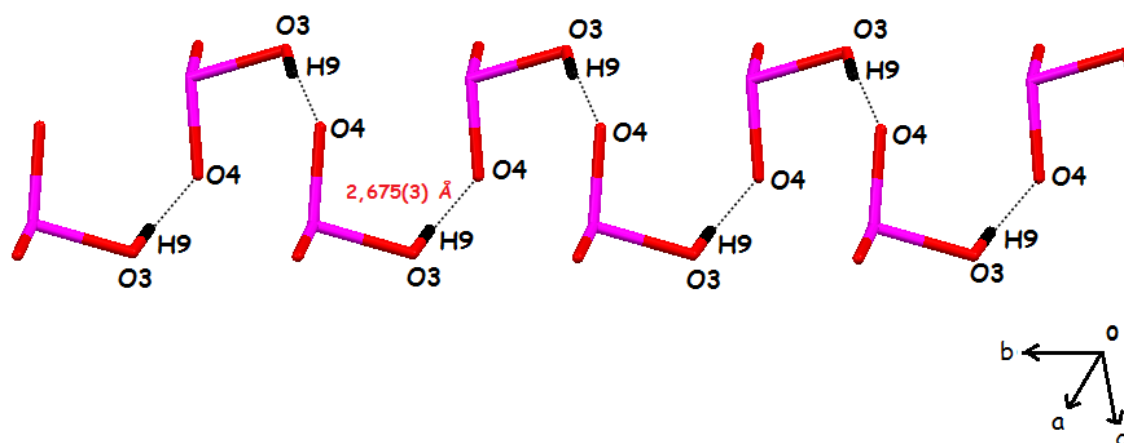


**Figure 48:** Alternance cation-anion dans l'empilement cristallin du complexe  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

La structure cristalline du complexe  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  est principalement construite sur la base d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogènes de type N-H...O, C-O...O et O-H...O entre les cations, entre les anions et entre les cations et les anions.

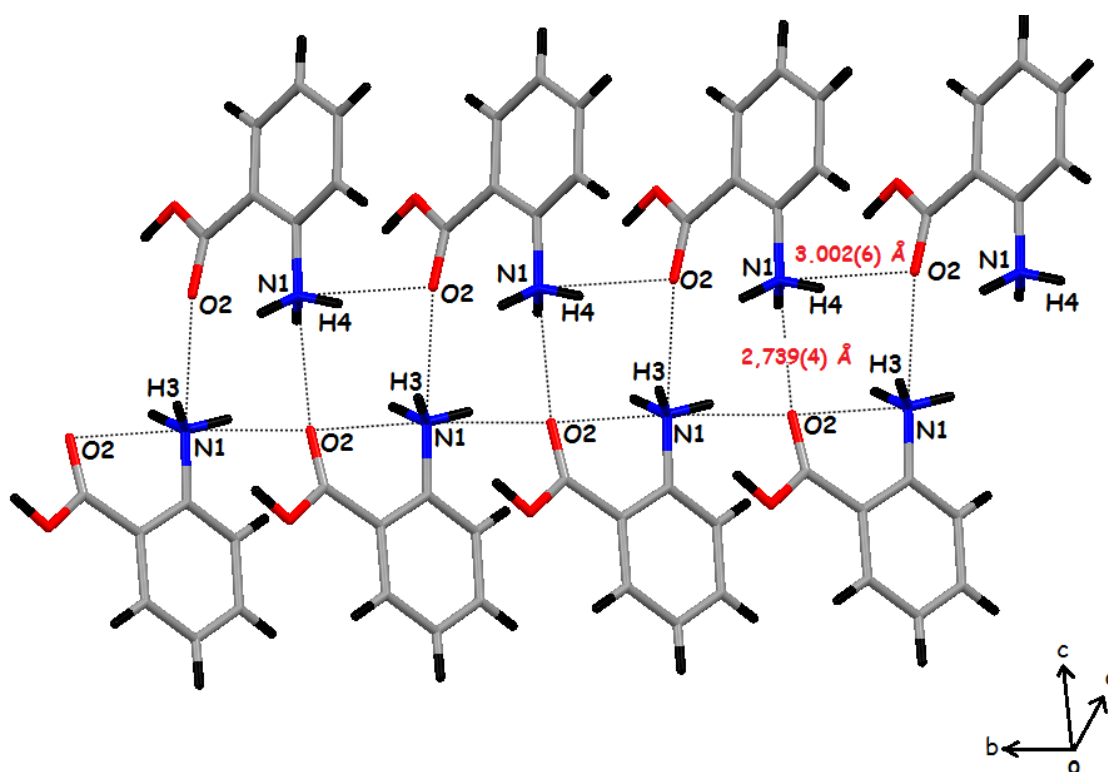
1/ Des interactions anions-cations sont observées d'une part entre les atomes d'hydrogène de trois groupement ammonium différents appartenant aux deux couches cationiques différentes (H3, H4 et H2) avec l'oxygène terminal de l'anion  $\text{HSeO}_3^-$  ( $\text{N1-H4...O5} = 2,880(6) \text{ \AA}$ ,  $\text{N1-H3...O5} = 2,925(3) \text{ \AA}$  et  $\text{N1-H2...O5} = 2,785(6) \text{ \AA}$ ). D'autre part, le groupement carboxylique établit une forte liaison hydrogène avec l'oxygène terminal de l'anion  $\text{HSeO}_3^-$  ( $\text{O2...O5} = 2,876(3) \text{ \AA}$ ).

2/ Les pyramides d'hydrogène sélénite s'enfilent en zigzag le long de l'axe **b** via des liaisons hydrogène de type O-H...O ( $\text{O3-H9...O4} = 2,675(3) \text{ \AA}$ ) (**Figure 49**).



**Figure49** : Les chaines  $\text{HSeO}_3^-$  et les interactions anion-anion dans le complexe  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  .

3/ Les cations organiques sont connectés entre eux par deux interaction entre deux atomes d'hydrogène du groupement ammonium H4 et H3 avec l'atome d'oxygène O2 du groupement carboxylique ( $\text{N1-H4}\dots\text{O2} = 3,002(6) \text{ \AA}$  et  $\text{N1-H3}\dots\text{O2} = 2,739(4) \text{ \AA}$ )



**Figure50** : Les interactions cation-cation dans le complexe  $(o\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  .

---

*L'Acide Méta Ammonium  
Benzoïque Hydrogène Sélénite*

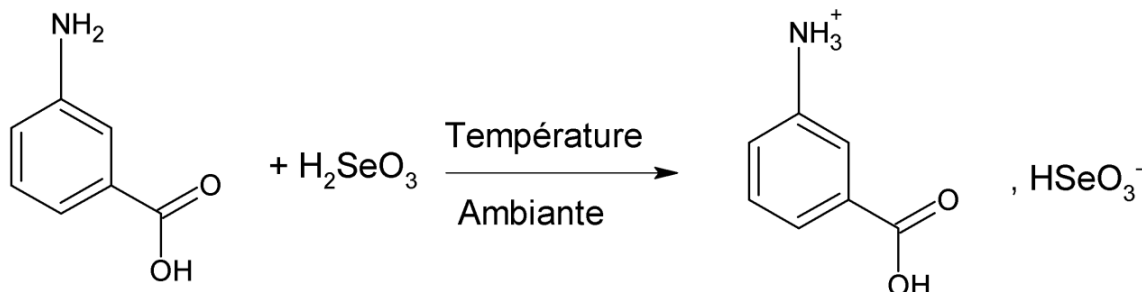
*$((m\text{-AAB})^+, (\text{HSeO}_3)^-)$*

*$(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_5\text{Se})$*

---

**III. Etude structurale du nouveau complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> :**

L'étude de l'interaction entre l'acide méta-aminobenzoïque et l'acide sélénieux nous a conduit à un nouveau composé hybride qui est l'acide méta ammonium benzoïque hydrogène sélénite (**Figure 51**). La préparation du complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> a été décrite en détail dans le chapitre II (Synthèse).



**Figure51:** Réaction de protonation de l'acide m-aminobenzoïque.



**Figure52:** Cristal du complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> collé sur le porte échantillon diffractomètre.

**III.1. Données cristallographiques du composé (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> :**

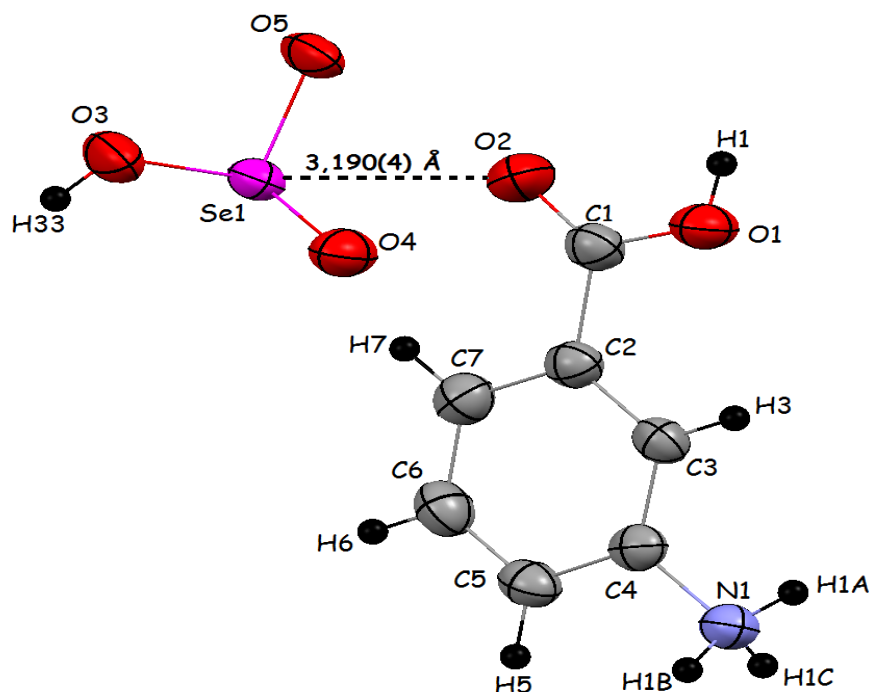
Les paramètres de la maille du complexe (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> ont été affinés à partir de 9167 réflexions collectées sur un diffractomètre 4 cercles haute résolution (Super Nova d'oxford diffraction). Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le (**Tableau 4**).

**Tableau4** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

$(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$	
Formule chimique	$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_5\text{Se}$
Unité asymétrique	$1(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_5\text{Se})$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	266,11
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde des RX (Mo)	0,71073 Å
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, P 21/n
Paramètres de maille	$a = 10,4831(3)$ Å, $b = 5,0312(4)$ Å, $c = 17,3859(2)$ Å $\beta = 94,063(2)^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	914,67(8)
Z	4
Densité calculée ( $\text{Mg m}^{-3}$ )	1,933

### III.2. Description de la structure du complexe $(m\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ :

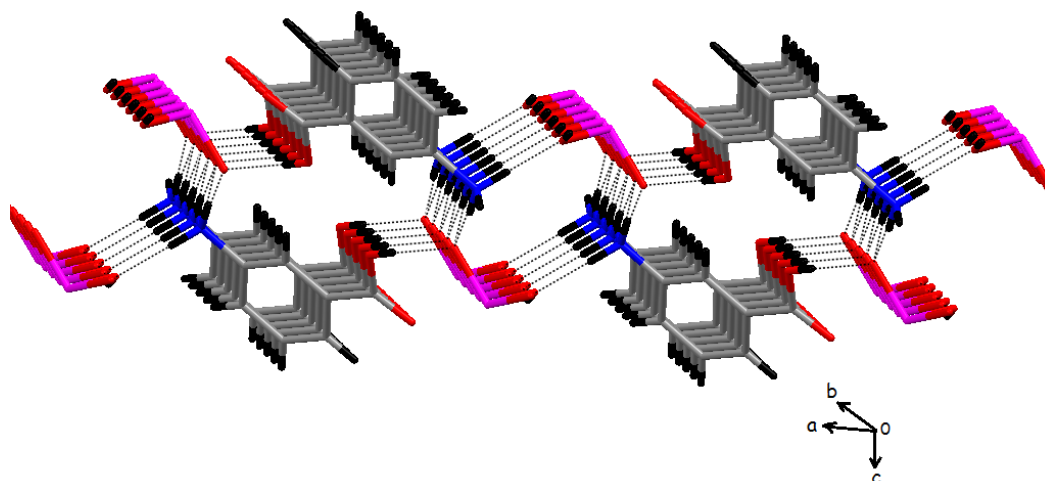
L'unité asymétrique du complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  est constituée d'un cation organique  $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+$  et d'un anion minéral  $\text{HSeO}_3^-$  (**Figure 53**). La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par une forte interaction intra unité asymétrique cation-anion de type  $\text{Se}\dots\text{O}$  ( $\text{Se1}\dots\text{O2} = 3,190(4)$  Å)



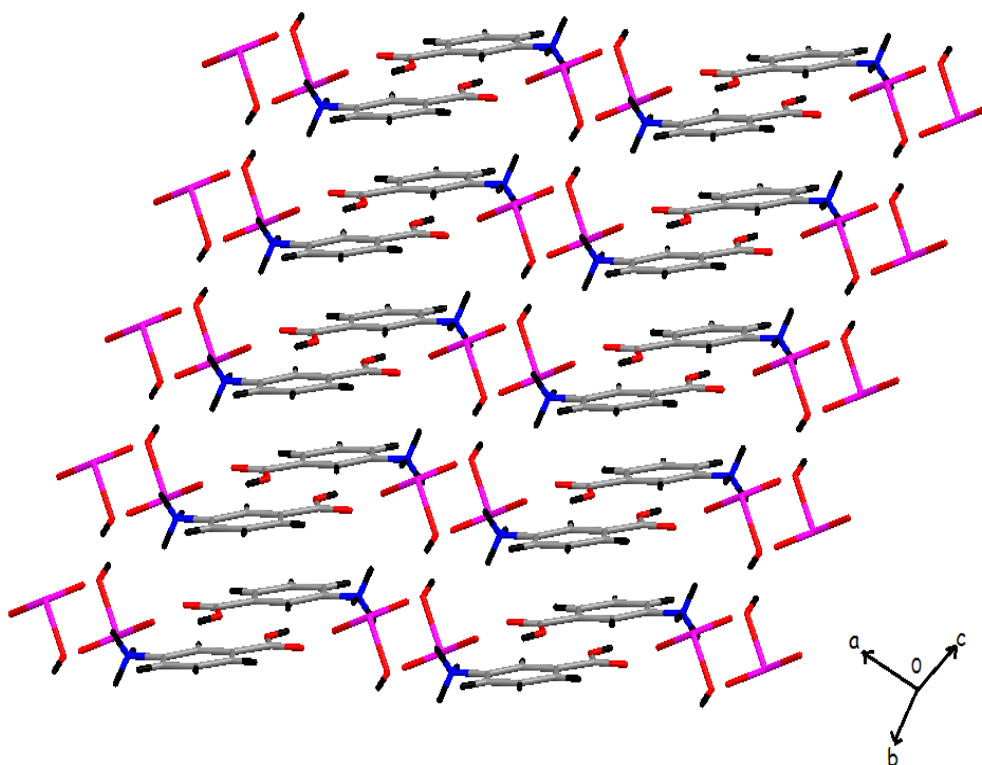
**Figure53** : Interaction cation-anion dans l'unité asymétrique du complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

**Empilement cristallin du complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  :**

La structure est formée par une alternance de couches anioniques et de couches cationiques se développant le long de l'axe **b**. Des liaisons hydrogènes reliant ces entités assurent le maintien de l'édifice cristallin (**Figures 54 et 55**).



**Figure54:** Couches cationiques et anioniques formées dans le complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

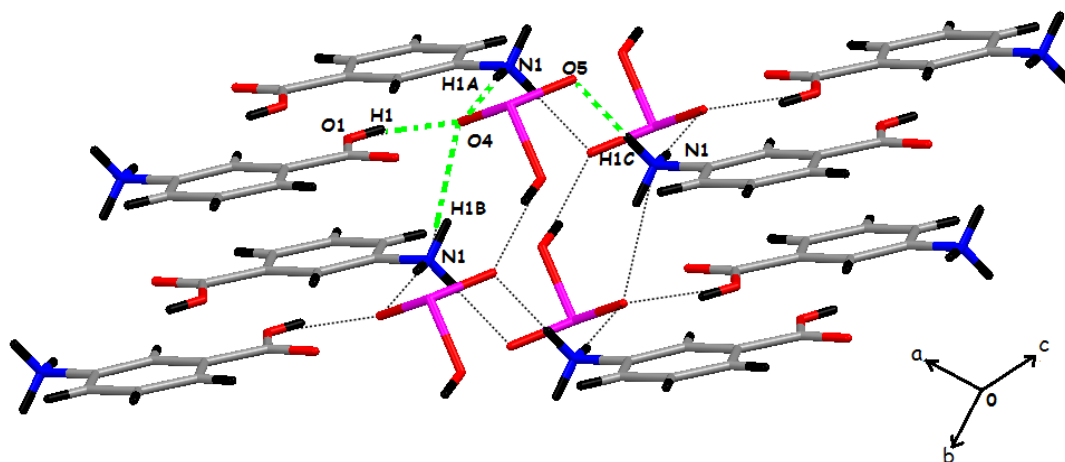


**Figure55:** Empilement cristallin du complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

Les cations organiques et les anions minéraux sont liés les uns aux autres par des interactions par pont de type O-H...O et N-H...O donnant naissance à un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

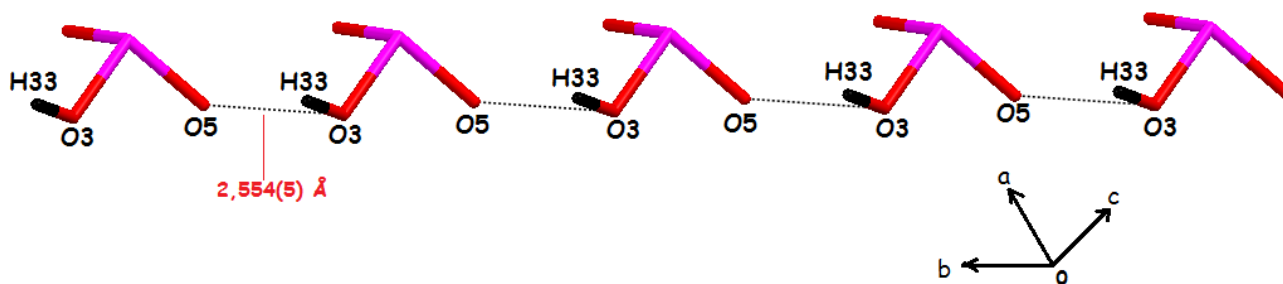
Deux types d'interactions sont observés dans cet arrangement moléculaire :

1/ Des interactions anions-cations sont observées d'une part entre les atomes d'hydrogène de trois groupements ammonium appartenant à trois cations différents de trois couches différentes avec les deux oxygènes terminaux O4 et O5 du groupement  $\text{HSeO}_3^-$  ( $\text{N1-H1A}\dots\text{O4} = 2,968(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{N1-H1B}\dots\text{O4} = 3,046(5) \text{ \AA}$  et  $\text{N1-H1C}\dots\text{O5} = 2,706(5) \text{ \AA}$ ). D'autre part, le groupement carboxylique établit une forte liaison hydrogène avec l'oxygène terminal O4 de l'anion ( $\text{O1-H1}\dots\text{O4} = 2,605(5) \text{ \AA}$ ) (**Figure 56**).



**Figure56** : Interactions cation-anion (en pointillés vert) da le complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

2/ Des interactions de type O-H...O observées entre les anions qui forment des chaînes  $[(\text{HSeO}_3^-)]_n$  via l'interaction  $\text{O3-H33}\dots\text{O5}$  ( $2,554(5) \text{ \AA}$ ) le long de l'axe **b** (**Figure 57**).



**Figure57** : Chaines formées par les interactions anion-anion dans le complexe  $(m\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

---

*L'Acide Para Ammonium  
Benzoïque Hydrogène Sélénite*

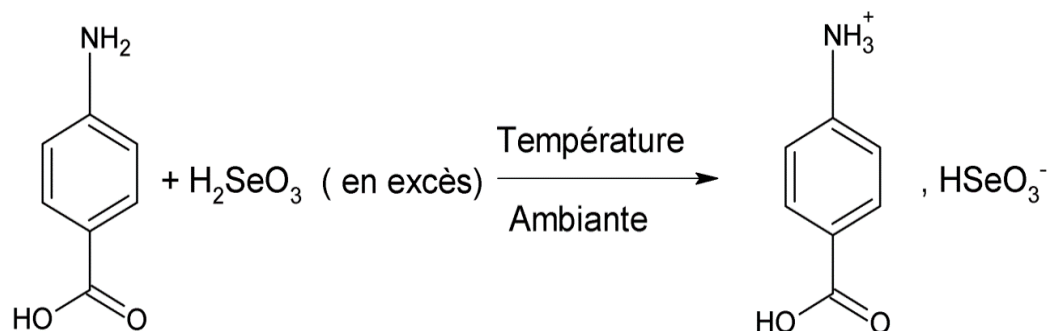
*((p- $\text{AAB}$ )<sup>+</sup>, ( $\text{HSeO}_3$ )<sup>-</sup>)*

*( $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_5\text{Se}$ )*

---

**IV. Etude structurale du nouveau complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> :**

Le troisième et nouveau complexe hybride que nous présentons dans cette partie est l'acide para ammonium benzoïque hydrogène sélénite obtenu par la réaction de l'acide p-aminobenzoïque et de l'acide sélénieux (**Figure 58**)



**Figure58** : Réaction de protonation de l'acide p-aminobenzoïque.



**Figure59** : Cristal du composé (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> collé sur le porte échantillon du diffractomètre.

**IV.1. Données cristallographiques du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> :**

Les paramètres de la maille ont été affinés à partir de 24489 réflexions collectées sur un diffractomètre 4 cercles haute résolution (Super Nova d'oxford diffraction), utilisant la radiation K $\alpha$  du molybdène.

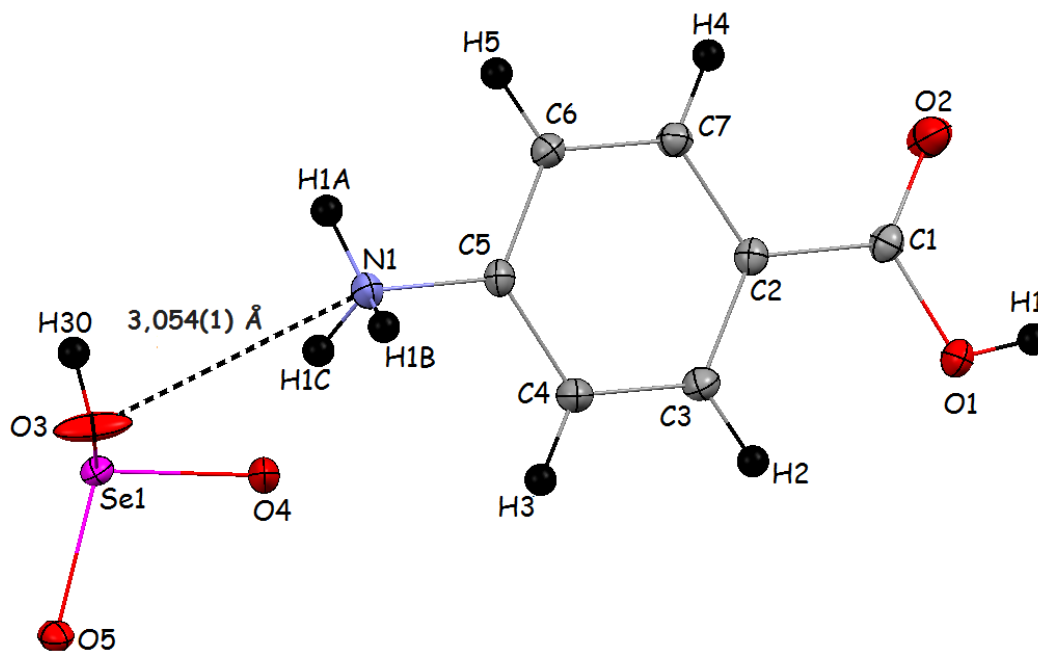
Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau suivant :

**Tableau5:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ .

$(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$	
Formule chimique	$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_5\text{Se}$
Unité asymétrique	$1(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_5\text{Se})$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	266,11
Température (K)	100(2)
Longueur d'onde des RX (Mo)	0,71073 Å
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, P -1
Paramètres de maille	$a= 5,0905(2)$ Å, $b= 8,5173(4)$ Å, $c=10,6577(5)$ Å $\alpha= 75,9030(10)^\circ$ , $\beta= 94,063(2)^\circ$ , $\gamma= 86,6450(10)^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	438,36(3)
Z	2

#### IV.2. Description de la structure du complexe $(p\text{-AAB})^+$ , $(\text{HSeO}_3)^-$ :

L'unité asymétrique du complexe  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  comprend un anion  $\text{HSeO}_3^-$  et un cation  $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+$ . La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par l'interaction entre le cation organique et l'anion minéral (**Figure 60**).



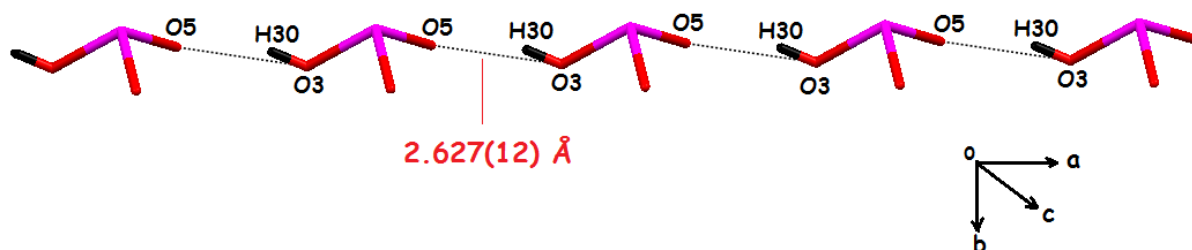
**Figure60 :** Unité asymétrique du complexe  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  .

**Empilement cristallin du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> :**

L'empilement cristallin du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> se présente comme une succession de plans cationiques et de plans anioniques se développant le long de la direction [011] liés entre eux par différents types d'interactions :

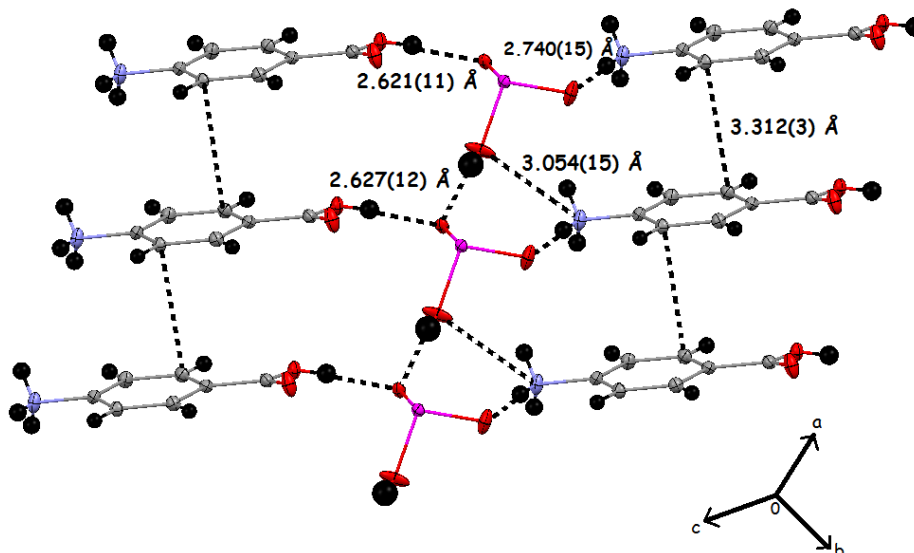
1/ Des interactions cation-cation de type  $\pi$  entre les cycles aromatiques des entités organiques (3,312(3) Å) suivant la direction [110].

2/ Des interactions de type O-H...O entre les anions qui forment des chaînes infinies de formule [(HSeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-n</sup> via l'interaction [O3-H30... O5 = 2,627(12) Å], ces chaînes se développent parallèlement à l'axe a (**Figure 61**).



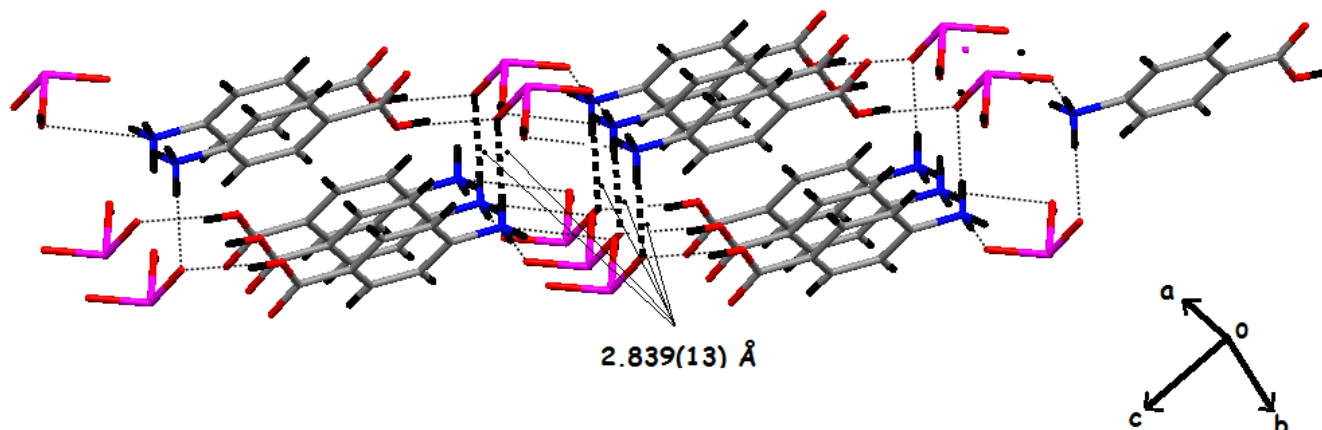
**Figure61 :** Chaines [(HSeO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-n</sup> présentes dans la structure du complexe (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

3/ Des interactions cation-anion de type N-H...O [N1-H1C ...O3 = 3.054(15) Å] suivant la direction [011], de type N-H...O [N1---H1A...O4 = 2,740(15) Å] suivant l'axe a et de type O-H...Se (O1-H1... O5 = 2,621(11) Å) suivant la direction [011] (**Figure 62**).



**Figure62 :** Empilement cristallin du composé (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> montrant les différents types d'interactions.

4/ Les couches anioniques et cationiques forment un empilement observé dans la direction [011] formé de deux chaînes reliées par l'anion  $\text{HSeO}_3^-$  via une liaison hydrogène modérée de type  $\text{N-H}\dots\text{O}$  ( $\text{N1-H1B}\dots\text{O5} = 2,839(13) \text{ \AA}$ ) répétée tout au long de la direction [100] (Figure 63).



**Figure63** : Empilement du composé  $(\text{p-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  montrant les liaisons hydrogènes de type  $\text{N-H}\dots\text{O}$  reliant les deux chaînes.

## V. Conclusion :

Nous avons synthétisé et caractérisé trois nouveaux complexes hybrides semi-organiques à base des acides aminés ortho, méta et para-aminobenzoïque ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ ) et d'acide sélénieux ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) :  $(\text{o-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ ,  $(\text{m-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$ , et  $(\text{p-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$

En résolvant les structures cristallines de ces complexes nous nous sommes familiarisés avec les méthodes de résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal. Les trois complexes cristallisent dans des groupes d'espaces différents, le  $(\text{o-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  dans le P 21 (monoclinique), le  $(\text{m-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  dans le P 21/n (Monoclinique), le  $(\text{p-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  dans et le P-1 (triclinique). Ils présentent des arrangements moléculaires différents dont la cohésion est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

La structure du complexe  $(\text{o-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  est formée par une succession de plans cationiques et de plans anioniques en formant des couches se développant le long de l'axe **b**. Les groupements anioniques  $\text{HSeO}_3^-$  forment des chaînes en zigzag qui se développent le long de l'axe **b**. La cohésion intermoléculaire entre les anions et les cations est assurée par un réseau de liaisons hydrogène de type  $\text{N-H}\dots\text{O}$ ,  $\text{C-O}\dots\text{O}$  et  $\text{O-H}\dots\text{O}$ .

La structure du complexe  $(\text{m-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  est formée par une alternance de couches anioniques et de couches cationiques se développant le long de l'axe **b**. Les ions hydrogènes sélénites  $\text{HSeO}_3^-$  liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes forment des chaînes infinies  $[(\text{HSeO}_3^-)]_n$ . Des interactions reliant les cations organiques et les anions minéraux par pont hydrogène de type  $\text{O-H}\dots\text{O}$  et  $\text{N-H}\dots\text{O}$  assurent le maintien de l'édifice cristallin.

La structure du complexe  $(p\text{-AAB})^+$ ,  $(\text{HSeO}_3)^-$  se présente comme une succession de plans cationiques et de plans anionique se développant le long de la direction  $[011]$  liées entre eux par différents types d'interactions; des interactions cation-cation de type  $\pi$  entre les cycles aromatiques des cations, des interactions de type O-H...O entre les anions qui forment des chaînes infinies de formule  $[(\text{HSeO}_3^-)]_n$  et des interactions cation-anion de type N-H...O.

# *CHAPITRE V*

*Corrélations structures-propriétés*

*ONL*

**Corrélations structures-propriétés ONL de 3 composés hybrides <sup>[58]</sup> :****I. Introduction :**

Constitués d'une alternance de liaisons  $\sigma$  et de liaisons  $\pi$ , 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 <sup>[59][60]</sup>, métrologie <sup>[61]</sup>, traitement d'images <sup>[62][63][64]</sup>.

Les processus optiques non linéaires sont des manifestations spécifiques à certains matériaux capables d'acquiescer 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 ces différents paramètres que le milieu peut donner lieu à certain nombre d'effets non linéaires. Ainsi les interactions avec une excitation lumineuse, dans les matériaux non centro-symétriques, par l'intermédiaire de la polarisation induite peuvent engendrer divers processus du second ordre.

**II. Caractérisations spectroscopiques UV-visible :**

Dans cette partie, nous avons fait une étude spectrale UV-visible comparative des trois composés hybrides (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>. On a effectué ces mesures sur les produits de départ (les acides o, m et p-aminobenzoïque), puis sur les cristaux broyés après greffage de l'acide sélénieux (H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>) et aussi sur les solutions mères de ces trois hybrides.

Cette étude spectrale est obligatoire avant d'effectuer les mesures optiques non-linéaires de ces trois composés, et cela pour connaître leur domaine d'absorption.

---

<sup>[58]</sup> Benali-Cherif. R., Thèse de doctorat, Polymorphisme, analyse structurale et propriétés optiques de composés semi-organiques à base d'acides aminés, p 146-162. 2014.

<sup>[59]</sup> Gilson, T. R., Henora, P. J. (1970). Laser Raman Spectroscopy. John Wiley and sons Ltd

<sup>[60]</sup> Alfano, R. R. (1984). Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy, Academic Presse Inc.

<sup>[61]</sup> Petykiewicz, J. (1989). Podstawy fizyczne optyki scalonej, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.

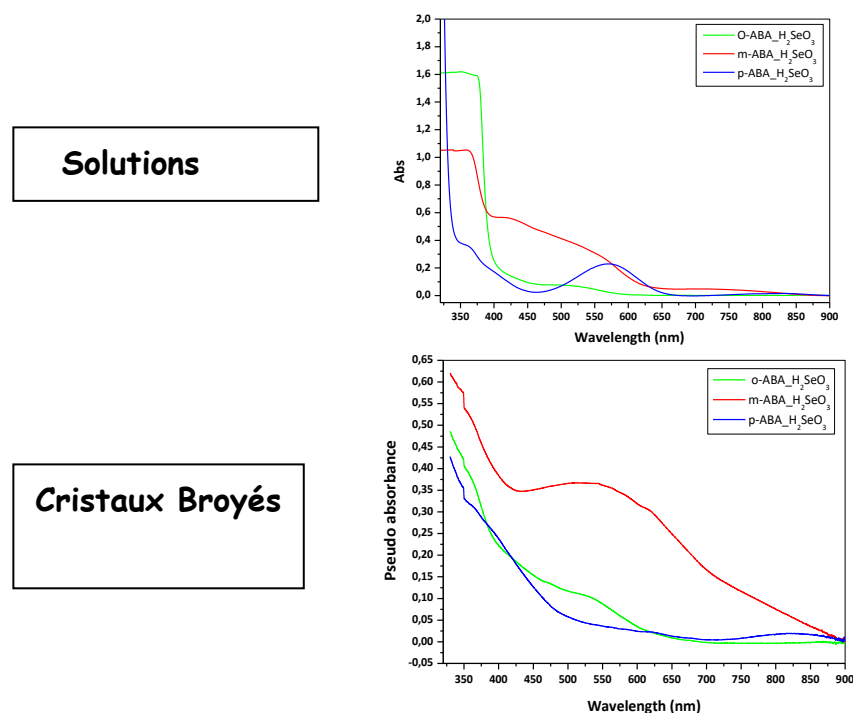
<sup>[62]</sup> Gniadek, K. (1992) Optyczne przetwarzanie informacji, Wydawnictwo Naukowe PWN.

<sup>[63]</sup> Dakin, J. and Clushow, B. (1988). Optical fiber sensors. Principles and components; Artech Hause Inc.

<sup>[64]</sup> Xuan, Ng.Phu, Ferrier, J. L., Gazengel, J., Rivoire, G., Brekhovskikh, G. L., Kudriavtseva, A .D Sokolovskaia, A. I., Tcherniega, N. V. (1988). Optics Communications 68 (4), 244-250.

### II.1. Comparaison des spectres UV-Vis des cristaux et de leurs solutions mères :

Sur la **figure 64** sont représentés les spectres d'absorption optique des trois composés (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.



**Figure64** : Spectre UV-Vis des solutions mères et des échantillons solides.

Si on compare bien les spectres en solutions et en poudres on observe que :

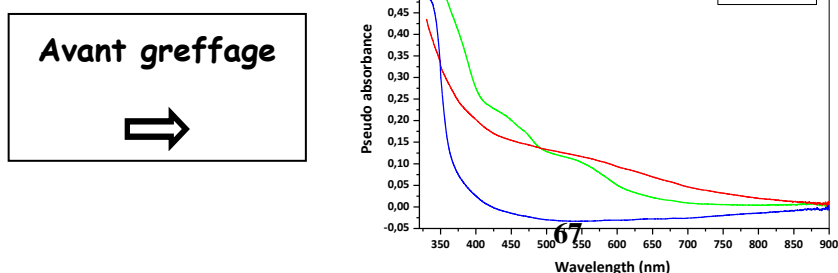
1/ Le composé ortho présente une large bande d'absorption dans le visible de ~400 à 625 nm. Les deux spectres (solution et solide) ont la même allure.

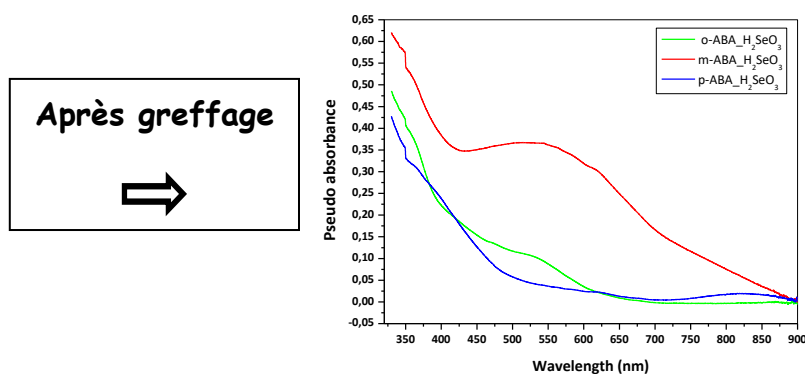
2/ L'absorption du composé méta est plus large et plus intense (que l'ortho et le para). Elle s'étale de 450nm à ~800 nm.

3/ Le composé para est caractérisé par une absorption de 350 nm à 650 nm. En revanche, on remarque que la bande d'absorption de 500nm à 650 nm est plus intense en solution qu'en solide. Ceci peut être expliqué par la différence entre la couleur de la solution et celle des cristaux broyés.

### II.2. Comparaison des spectres UV-Vis des produits avant et après greffage :

Les spectres d'absorptions des trois composés hybrides (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> avant et après greffage de l'acide sélénieux (H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>) sont reportés sur la **figure 65** :





**Figure65** : Spectre UV-Vis des cristaux avant et après greffage de l'acide H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.

Si on compare bien les spectres en poudres avant et après l'ajout de l'acide sélénieux on observe que :

1/ Le composé ortho avant greffage présente une large bande d'absorption dans le visible de ~400 à 700 nm. Tandis qu'après l'ajout de l'acide la bande d'absorption du complexe hybride (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> est moins large et va de ~400 à 625 nm.

2/ l'absorption du composé méta avant et après greffage est plus large et plus intense (que l'ortho et le para). Avant le greffage elle s'étale de 450nm à~800 nm. Les deux spectres (avant et après greffage) ont la même allure.

3/ Le complexe (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> est caractérisé par une absorption de 350 nm à 650 nm. En revanche, on remarque que l'absorption de ce composé avant le greffage est moins intense et va de la bande d'absorption de 350 nm à 500 nm.

### III. Mesure optique non linéaire (ONL) :

L'étude des composés semi-organiques (à matrice organique et anions minéraux) connaît un intérêt grandissant depuis quelques années. Outre leur intérêt fondamental pour la nature des liaisons intervenant entre les anions minéraux et les cations organiques, ces composés présentent également des propriétés physico-chimiques et optiques remarquables. Les composés semi-organiques jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire ; ils interviennent dans le transfert d'énergie du fait de leur richesse en liaisons hydrogènes. Les interactions inter-ioniques à travers les ponts hydrogènes présentes dans ce type de composés semi-organiques peuvent servir de mimes expliquant certains mécanismes bio-inorganiques. L'étude des propriétés structurales et fonctionnelles des macromolécules biologiques, établie par des méthodes de choix telles que le bio-mimétisme, renseigne sur le comportement que peuvent avoir ces molécules en interagissant les unes avec les autres par l'intermédiaire de liaisons ioniques, liaisons hydrogènes ou autres interactions.

#### III.1. Résultat expérimentaux de la THG :

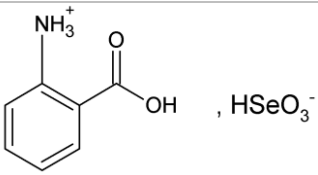
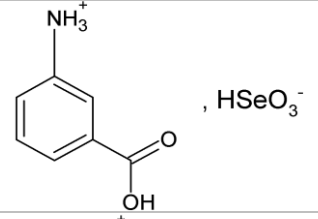
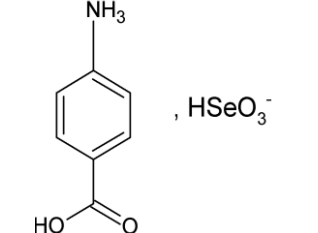
Récemment, la variété des cristaux hybrides semi-organiques a été développée pour des applications ONL. La combinaison des composés organiques, plus particulièrement les acides

aminés avec les acides minéraux, donne naissance à de nouveaux cristaux hybrides présentant de fortes propriétés ONL pour les raisons suivantes :

- Chiralité (la plupart des acides aminés sont chiraux) qui favorise la cristallisation dans des groupes non-Centro symétriques.
- L'absence de la forte conjugaison électronique menant à une large transparence dans la région visible.
- La forme zwitterion de la molécule qui favorise sa stabilité physico-chimique. En outre, les acides aminés peuvent être employés comme base pour synthétiser des composés semi-organiques.

Les trois molécules étudiées ((o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>) cristallisent dans des groupes d'espaces différents et présentent des longueurs d'ondes d'absorptions différentes résumés dans le (tableau 6).

**Tableau6 :** Formules chimiques, groupes d'espaces et bandes d'absorption des trois nouveaux hybrides.

Composés	Structure chimique	Groupe d'espace	Bande d'absorption $\lambda$ (nm)
(o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>		P 21 (monoclinique)	~400 à 625 (visible)
(m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>		P 21/n (monoclinique)	450 à ~800 (visible)
(p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>		P -1 (triclinique)	350 à 650 (UV et visible)

La mesure des susceptibilités électriques non linéaires du troisième ordre a été effectuée pour les trois composés par la technique de Génération du Troisième Harmonique (GTH). La valeur de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre d'un échantillon est calculée par comparaison avec les résultats obtenus sur une lame de verre (silice) placée dans les mêmes conditions d'expérimentation. La susceptibilité cubique de la silice est de  $2,0 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$  à 1064 nm.

La figure ci-dessus présente l'intensité du signal GTH en fonction de l'angle d'incidence, elle présente le même comportement que la silice

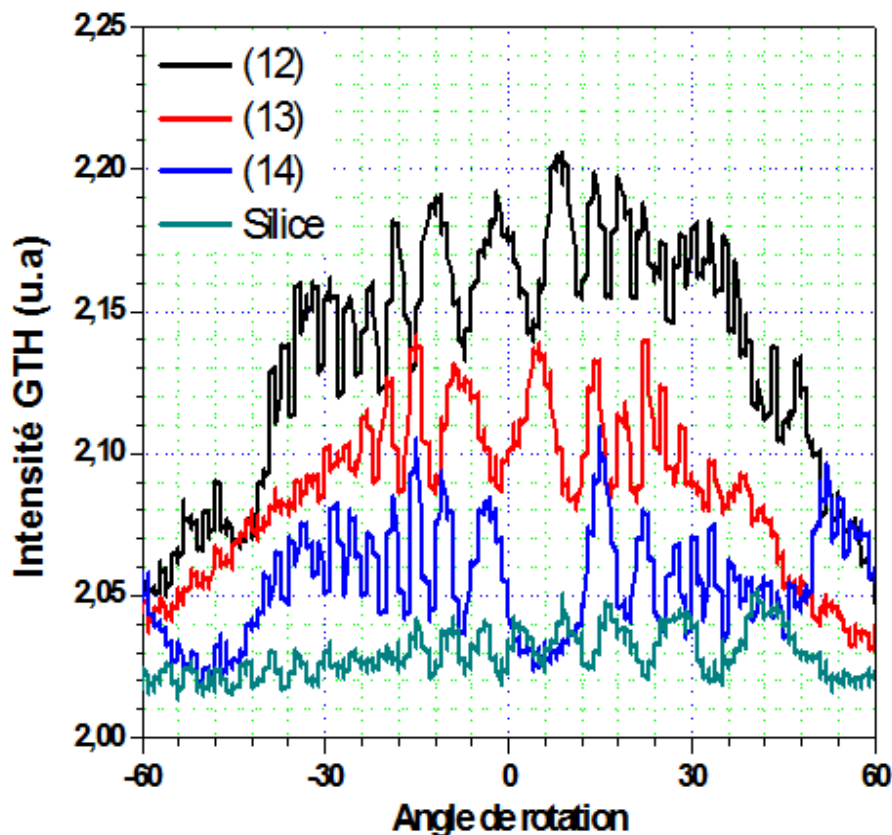


Figure66 : Intensité du troisième harmonique pour les trois échantillons.

Les valeurs de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre  $\chi^{(3)}$  ont été calculées en utilisant le modèle théorique de **Kubodera et Kobayashi**. L'analyse de ces résultats montre qu'une forte intensité du troisième harmonique est enregistrée pour l'échantillon **12** ((o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>).

L'ensemble des résultats expérimentaux est détaillé dans le (tableau 7).

Tableau7 : Résultats expérimentaux de la THG.

Matériaux	$\chi_{THG}^{<3>}$ [m <sup>2</sup> V <sup>-2</sup> ] 10 <sup>-22</sup>
(o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	96,3
(m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	67,7
(p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	43,2
Silice	2

D'après le tableau 7, on peut remarquer que les valeurs de la susceptibilité électrique non linéaire du troisième ordre  $\chi_{THG}^{<3>}$  des composés étudiés sont plus fortes que celle de la silice (matériau de référence). La plus grande valeur est observée pour le composé **12** ((o-

AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>),  $\chi_{THG}^{<3>} = 9,63 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2$  en raison de l'augmentation de transfert de charge et au nombre important de liaison hydrogène qui augmente le moment dipolaire du composé. Par ailleurs, les valeurs obtenues pour les autres composés **A-G** sont comparables à celles observées par d'autres travaux déjà publiés sur d'autres types de matériaux organiques [65] [66].

## VI. Corrélations structures-propriétés optiques ONL :

Les mesures optiques discutées précédemment ont mis en évidence de différents comportements optiques des trois composés étudiés. Il est donc très intéressant d'analyser et de discuter les différents facteurs structuraux corrélés à ces propriétés physiques intéressantes. Puisque nous disposons des structures cristallines tridimensionnelles de nos trois composés et qu'il est bien établie que toute propriété de la matière est directement liée à sa composition, sa nature, la disposition des molécules, des atomes ou d'autres particules subatomiques ; nous présentons cette partie corrélative dans le but d'établir des relations structures-propriétés pour les trois composés semi-organiques étudiés dans le chapitre précédent.

Nos trois composés ont la même formule chimique brute (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>Se), mais leurs dispositions atomiques ainsi que leurs structures moléculaires et cristallines sont différentes. En effet, les trois composés hybrides sont constitués par des matrices organiques à base d'acides aminés (o-AAB, m-AAB et p-AAB) sur lesquelles on a greffé, par transfert de protons, des anions minéraux (HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sélénite). Les différentes propriétés ONL qui en découlent de cette association anion-cation sont par conséquent liées aux propriétés structurales des deux entités, à des degrés différents. Afin de comprendre l'origine des propriétés optiques (ONL) de ces composés nous présentons dans la suite une analyse comparative fine et détaillée de tous les paramètres structuraux qui peuvent affectés les propriétés physiques de ces matériaux tel que : l'arrangement atomique, les interactions intra et intermoléculaires et la distribution de la densité électronique.

### VI.1. Influence de la symétrie cristalline sur les propriétés ONL :

Pour un matériau décrit par un système cristallin centrosymétrique le vecteur de polarisation ( $\vec{P}$ ) est inchangé par rapport à la symétrie ponctuelle (centre d'inversion). Autrement dit les polarisations non-linéaires du second ordre obtenues par l'application d'un champ électrique dans deux directions opposées sont équivalentes. En conséquence, la susceptibilité non-linéaire du matériau doit rester identique lors de cette opération de symétrie ce qui se traduit par une réponse non-linéaire du deuxième ordre nulle ( $\chi^{(2)} = -\chi^{(2)}$  donc  $\chi^{(2)} = 0$ ) démontrant ainsi l'absence de la génération de second harmonique

[65] K. Bouchouit, Z. Sofiani, B. Derkowska, S. Abed, N. Benali-cherif, M. Bakasse and B. Sahraoui. Investigation of crystal structure and nonlinear optical properties of 2-methoxyanilinium nitrate. Optics Communications 278, 180, 2007.

[66] K. Bouchouit, Z. Essaidi, S. Abed, A. Migalska-Zalas, B. Derkowska, N. Benali-cherif, M. Mihaly, A. Meghea and B. Sahraoui. Experimental and Theoretical Studies of NLO Properties of Organic-inorganic Materials base on p-nitroaniline. Chemical Physics Letters (2008).

(SGH) au sein d'un matériau cristallin centrosymétrique. Le raisonnement est évidemment valable pour toutes les susceptibilités non-linéaires d'ordre pair.

L'influence de la symétrie cristalline sur les propriétés optiques est clairement mise en évidence à travers l'analyse structurale réalisée dans cette étude. Comme nous l'avons démontré dans le chapitre précédent, les composés (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> sont caractérisés par des structures cristallines centrosymétriques (P<sub>2</sub><sub>1</sub>/n et P-1 respectivement), tandis que le composé (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> est décrit par une structure noncentrosymétrique du groupe d'espace monoclinique P<sub>2</sub><sub>1</sub>. Ces différentes symétries cristallines se traduisent par des réponses optiques non linéaires très différentes. Le composé ortho présente des propriétés ONL de deuxième ( $\chi^{<2>}$ ) et de troisième ordres ( $\chi^{<3>}$ ) alors que les composés méta et para possèdent seulement des réponses ONL du troisième ordre ( $\chi^{<3>}$ ). Les valeurs des réponses ONL de troisième ordre sont regroupées dans le (Tableau 8).

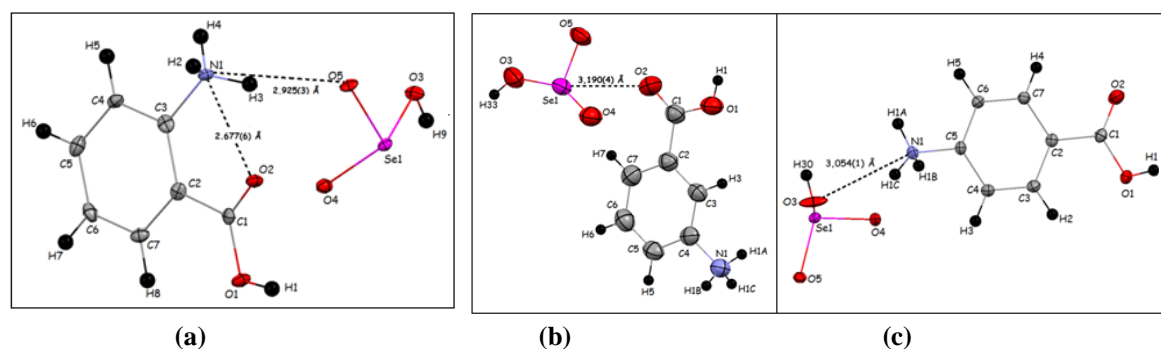
**Tableau 8** : Les valeurs expérimentales de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre ( $\chi^{<3>}$ ) des trois composés semi-organiques étudiés.

Composé	Groupe d'espace	$\chi_{THG}^{<3>}$ 10 <sup>-22</sup> [m <sup>2</sup> V <sup>-2</sup> ]
(o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> , chiral	96,3
(m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /n, achiral	67,7
(p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	P-1, achiral	43,2

Ces valeurs montrent clairement que le composé ortho présente une réponse optique plus prononcée que les composés méta et para. Ce comportement est certainement corrélé à la symétrie cristalline mais surtout à l'organisation structurale à différentes échelles (courte, moyenne et longues portées), donc à la conformation et l'agencement des différentes molécules constituant le matériau.

## VI.2. Influence de la structure moléculaire :

La structure moléculaire locale peut également affecter la réponse optique du matériau. En effet, une première comparaison des structures moléculaire des trois composés, révèle que le composé ortho est caractérisé par une interaction intramoléculaire forte entre les deux groupements exo-cyclique (COOH et NH<sub>3</sub>) (**figure 67**).



**Figure 67** : Structures moléculaires de : (a) le composé ortho montrant une liaison hydrogène intra cation très forte (2,677(6) Å). (b) le composé méta et (c) le composé para. La présence des atomes de carbones intercalaires empêche la formation des interactions intramoléculaires dans les composés méta et para.

Cette liaison hydrogène supplémentaire contribue au renforcement du réseau tridimensionnel des interactions intermoléculaire et permet donc un transfert de charge plus efficace. De plus, cette interaction a une conséquence directe sur la polarisation du cycle aromatique qui se traduit par une légère localisation de la densité électronique au niveau du cycle benzénique. Cette pseudo-localisation est également indiquée par l'alternance de longueurs de liaisons (C=C) du cycle aromatique (**Tableau 9**). A noter également que le cycle aromatique du composé méta est également caractérisé par une légère localisation de la densité de charge comme l'indiquent les longueurs de liaisons C=C regroupées dans le (**Tableau 9**). En revanche le composé para ne présente aucune polarisation significative des liaisons aromatiques C=C. La polarisation locale de liaisons C=C, observée dans les composés ortho et méta, contribue dans l'amplification de la réponse optique de ces composés et permet donc d'expliquer, en partie, les valeurs élevées de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre ( $\chi^{(3)}$ ).

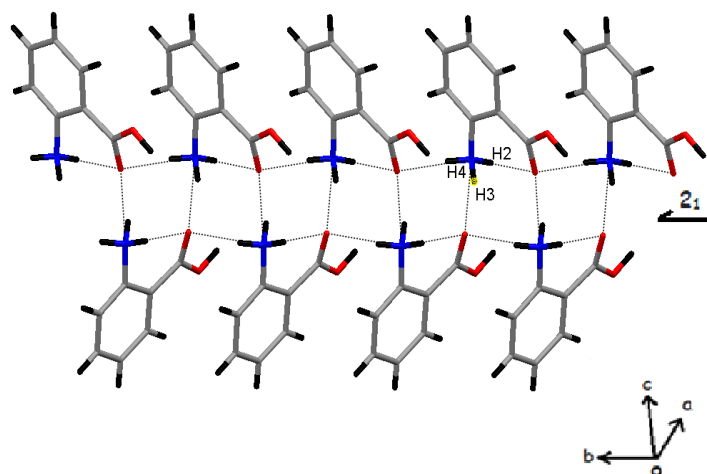
**Tableau 9** : Comparaison des longueurs de liaisons aromatique (C=C) des composés ortho, méta et para.

Liaison aromatique C=C	Longueur de liaisons (en Å) par composé		
	ortho	méta	para
C2=C3	1,404(6)	1,392(6)	1,398(2)
C2=C7	1,395(4)	1,397(6)	1,398(1)
C3=C4	1,379(6)	1,364(6)	1,387(2)
C4=C5	1,396(4)	1,393(6)	1,391(2)
C5=C6	1,374(6)	1,374(6)	1,387(1)
C6=C7	1,397(6)	1,392(7)	1,396(1)

### VI.3. Influence des interactions intermoléculaires :

Il est bien connu que les interactions intermoléculaires jouent un rôle primordial dans le transfert de charge entre des différentes espèces formant l'édifice cristallin. Elles sont donc directement impliquées dans les différents processus physico-chimique de la matière cristalline.

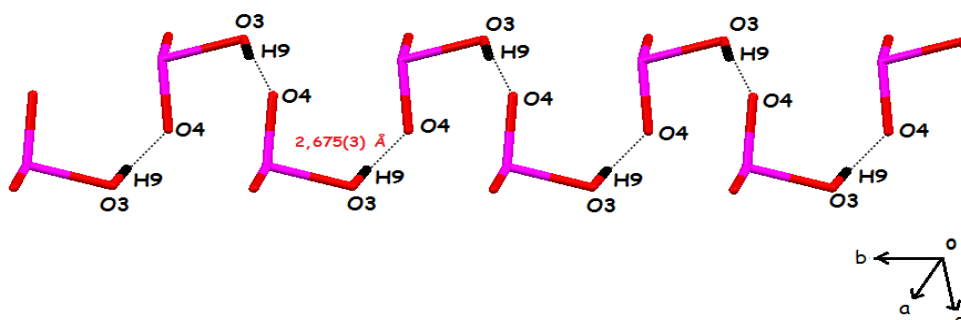
Certes les empilements cristallins des trois composés sont caractérisés par des réseaux assez étendus de liaisons hydrogène. Cependant, d'importantes différences sont à noter. Premièrement, une investigation minutieuse de l'ensemble de liaisons hydrogène des trois composés montre que seul le composé ortho présente des liaisons hydrogène cation-cation (**Figure 68**). Une première interaction (N1-H2...O2 : 2,677(6) Å) est observée le long de la direction **b**, c'est-à-dire dans la direction de l'axe polaire  $2_1$ .



**Figure68** : Les interactions cations-cations présentent seulement dans le composé ortho.

Nous rappelons que le composé ortho cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique  $P2_1$  du système monoclinique. Une seconde interaction cation-cation (N1-H4...O2: 3,002(6) Å) vient renforcer le packing cristallin et favorise ainsi le transfert de charge dans le composé ortho. Pour les composés méta et para on n'observe aucun contact entre les cations organiques et cela explique en partie la propriété ONL importante du composé ortho.

Une autre différence significative est observée au niveau des interactions anion-anion (**Tableau 10**). Pour le composé ortho le réseau de liaisons hydrogène anion-anion (O3-H9...O4) se forme le long de la direction polaire (axe  $2_1/b$ ) et vient ainsi renforcer le réseau cation-cation dans la direction **b** (**Figure 69**). La symétrie  $2_1$  et l'absence d'un centre de symétrie duplique infiniment cette interaction suivant l'axe polaire  $2_1$ . Les valeurs liées à cette interaction reflètent la valeur de la susceptibilité non linéaire mesuré (**Tableau 10**).

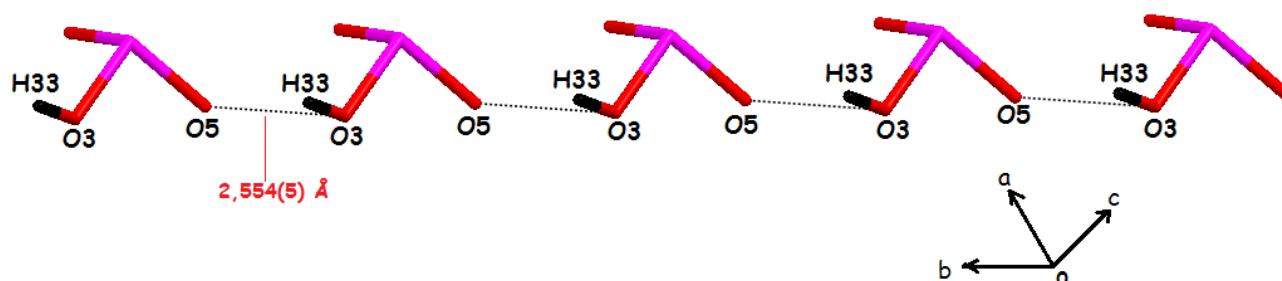


**Figure69** : Les interactions anion-anion se forment le long de l'axe cristallographique **b** dans le composé ortho [(o-AAB)<sup>+</sup>,(HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>].

**Tableau10** : Corrélation entre les interactions anion-anion et la réponse ONL des composés ortho, méta et para.

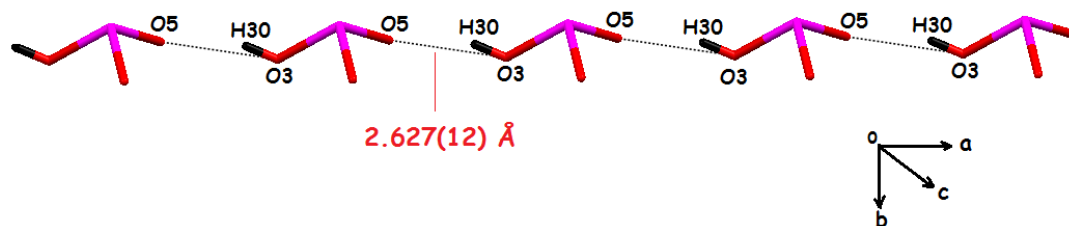
Matériaux	Interaction (O-H...O)	Distance O...O (Å)	Angle (O-H... (°)	$\chi_{THG}^{<3>}$ [m <sup>2</sup> V <sup>-2</sup> ] 10 <sup>22</sup>
(o-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	O3-H9...O4	2,675(3)	171(5) °	96,3
(m-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	O3-H33...O5	2,554(5)	156(3) °	67,7
(p-AAB) <sup>+</sup> , (HSeO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	O3-H30... O5	2,627(12)	154 °	43,2

Les interactions anions-anions se propagent également suivant la direction b dans le composé méta (**Figure 70**). Nous notons que ces interactions sont les plus courtes (O3-H33...O5= 2,554(5) Å), en revanche l'angle O3-H33-O5 = 156(3) ° influence directement leurs forces et donc leurs efficacités. Un autre facteur qui a un impact direct sur les propriétés optiques de ce composé, est la conséquence directe de l'arrangement moléculaire : *la symétrie cristalline*. La présence d'un centre d'inversion (groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n) crée un enchevêtrement des liaisons hydrogènes et conduit donc à des compensations mutuelles de tous les dipôles atomiques. Cet effet se traduit par l'inhibition de la polarisation dans les directions caractérisées par des dipôles opposés.



**Figure70** : Les interactions anion-anion dans le composé méta [(m-AAB)<sup>+</sup>,( HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>].

Pour le composé para le réseau de liaisons hydrogène anionique (O3-H30...O5) apparaît à première vue très forte (2,627(12) Å), mais présente l'angle O-H...O le plus faible (**Tableau 10**). La présence d'un centre de symétrie (groupe d'espace P-1) crée aussi un réseau complexe tridimensionnel de liaisons hydrogènes et fait aussi disparaître une direction privilégiée telle que celle observée dans le composé ortho (**Figure 71**).



**Figure71** : Les interactions anion-anion se propagent le long de l'axe **a** dans composé para [(p-AAB)<sup>+</sup>,( HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>].

Les interactions anion-anion via les liaisons hydrogènes de types O-H...O ont une influence significative sur la propriété ONL des trois composés. La plus grande valeur  $\chi_{THG}^{<3>}$  est observée pour le composé ortho ayant l'interaction la plus efficace caractérisée par l'angle (O-H-O) proche de 180° favorisant certainement la propagation de l'onde suivant la direction polaire **2<sub>1</sub>** (axe **b** du système monoclinique). Pour les composés méta et para, l'angle de liaison étant plus obtus que celui du composé ortho (**Tableau10**) et l'absence d'une direction de propagation explique les valeurs inférieures de  $\chi_{THG}^{<3>}$  pour ces deux composés.

## V. Conclusion :

Nous avons étudié les propriétés ONL des trois complexes semi organiques dont la matrice organique comporte un noyau aromatique substitué en position ortho, méta et para. Cette étude nous a permis de mettre en évidence d'importantes différences dans la réponse optique des trois composés. Nous avons également analysé les différents facteurs structuraux corrélés à ces propriétés physiques afin de mieux comprendre le comportement optique de ces composés.

L'activité optique non linéaire de troisième ordre est présente dans les trois composés. La décortication de tous les paramètres structuraux et les modes d'empilement nous ont permis de bâtir de solides hypothèses de corrélation entre la matière dans son intime structure atomique et la propriété mesurée.

Nous pouvons conclure que cette activité ONL est générée essentiellement par l'association de cations organiques aromatiques et d'anion minéraux. La différence dans les valeurs de la réponse optique peut être attribuée aux paramètres structuraux suivant : la symétrie cristalline, la structure et l'organisation moléculaire et à la contribution des interactions intra et intermoléculaires.

*CONCLUSION*  
*GENERALE*

### CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail présenté dans ce manuscrit peut être scindé en trois grandes parties qui sont la synthèse chimique, la caractérisation par diffraction des Rx et les propriétés ONL.

Nous avons et décrits trois complexes semi-organiques originaux à base de l'acide sélénieux'. Le choix de cette matrice inorganique s'inscrit dans l'axe de La recherche de nouvelles molécules biologiquement actives, qui nous a incités à étudier la chimie particulièrement attractive du sélénium, en raison des applications très nombreuses de ses dérivés dans les domaines thérapeutique et biologique. Les trois composés présentés dans ce chapitre constituent plus de 50% de tout ce qui a été décrit à ce jour, ce qui relève d'une manière très significative ce travail de recherche.

Les trois complexes cristallisent dans des groupes d'espaces différents, le (o-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> dans le P2<sub>1</sub> (monoclinique), et le (m-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> dans le P2<sub>1</sub>/n (Monoclinique), le (p-AAB)<sup>+</sup>, (HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> dans le P-1 (triclinique). Les empilements cristallins, les cohésions moléculaires, les angles et liaisons interatomiques et les interactions sont bien décrits.

Les Corrélations structures-propriétés ONL' concernent nos composés à base de l'acide para-amino-benzoïque. La détermination structurale a mis en relief des empilements moléculaires où on a observé des alternance de liaisons  $\sigma$  et de liaisons  $\pi$ . Sachant que 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 nous sommes intéressés à l'optique non linéaire et les mesures ont révélé des non-linéarités du troisième ordre avec des degrés différents pour nos complexes conjugués semi organiques.

La partie optique a été une très bonne occasion de mettre en relief la partie cristallographique, En effet l'analyse fine de tous les paramètres structuraux et les modes d'empilement nous ont permis de bâtir de solides hypothèses de corrélation entre la matière dans son intime structure élémentaire et la propriété mesurée.

Les valeurs mesurées de l'activité ONL trouvent un sens dans les différents paramètres qui sont : La centrosymétrie, la direction polaire, la délocalisation du noyau aromatique, les liaisons hydrogène cation-cation, anion-anion et cation-anion.

**Références bibliographiques :**

- [1]-Thèse de doctorat, Benali-Cherif.R., Polymorphisme, analyse structurale et propriétés optiques de composés semi-organiques à base d'acides aminés, p 98-120. 2014.
- [2]-Sanchez, C. & Ribot, F. (1994). *New J. Chem.* 18, 1007-1047.
- [3]-Wen, J & Wilkes, G. L. (1996). *Chem. Mater.* 8, 1667-1681.
- [4]-Rikken. G. L., Raupach. E., *Nature.* 2000. 405, 932
- [5]-Ouahab. L., Enoki. T., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. 933-941.
- [6]-Wong, M et al. (2001). *J.A.C.S.* 123, 1509.
- [7]-H. Schmidt, J. *Non-Cryst. Solids*, 73, (1985).
- [8]- Wang B. ; Wilkes. G.L. *J.M.S. -Pure Appl. Chem.* 1994, 31, 249.
- [9]-SANCHEZ (C.) et RIBOT (F.). - *New. J. Chem.* 18, p. 1007 (1994).
- [10]-Bensegueni, A. Thèse d'état Département de Chimie, Faculté des Sciences. Université Mentouri Constantine, (2007).
- [11]-Pauling., (1931). *J Am Chem Soc* 53: 1367-1400.
- [12]-Huggins, M.L., (1931). *The role of hydrogen bonds in conduction by hydrogen and hydroxyl ions.* *J. Am. Chem. Soc.* 53: 3190-91.
- [13]-Angenault, J. *La Chimie : Dictionnaire Encyclopédique.* Dunod, Paris. (1995).
- [14]-Pauling, L. *The nature of chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules.* *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1931, p 1367-1400. (1931).
- [15]-Pauling, L. *The nature of chemical bond.* Ithaca, NY. Cornell University Press. (1931).
- [16]-Myers J.K, Pace C.N. (1996). *Hydrogen Bonding Stabilizes Globular Proteins.* *Biophys. J.* 71, 2033-2039.
- [17]-Kholadi, A. *Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux composés riches en liaisons hydrogène ayant un intérêt biologique.* Thèse de doctorat en chimie. Constantine : université de MENTOURI, 2004, 11. 12. 22. 23p.
- [18]-Desiraju, G.R. (2002). *Hydrogen Bridges in crystal Engineering : Interactions without Borders.* *Acc. Chem. Res.* 35. 565-573.
- [19]-Pauling, L. (1931). *The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules.* *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1367-1400.

- [20]-Albrecht, G. and Corey, R.B. *The crystal structure analysis of glycine*. *J. Am. Chem. Soc.* 61: 1087-103. (1939).
- [21]-Myer, J.K. Pace, C.N. *Hydrogen Bonding Stabilizes Globular Proteins*. *Biophys. J.* 71, 2033-2039. (1996).
- [22]-Legon, A.C. and Millen, D.J. *Gas phase spectroscopic and the properties of hydrogen-bonded dimer: HCN-HF as the spectroscopic prototype*. *Chem. Rev.* 86: 635- 57. (1993).
- [23]-Moussa, S, N. *Etude de l'influence de la géométrie et de la protonation de l'anion sur le réseau et le graphe des liaisons hydrogène dans les composés hybrides*. Thèse de magistère en chimie. Constantine, Université Mentouri, 2008, p14, 15.
- [24]-Bensegueni, MPedP A. *Etude structurale par diffraction des rayons X et établissement des graphes du modèle des liaisons hydrogène de nouveaux composés hybrides*. Thèse de doctorat en chimie. Constantine : université de MENTOURI, 2007, 15p.
- [25]-Albrecht G and Corey R.B. (1939). *The crystal structure analysis of glycine*. *J Am chem soc* 61:108-13.
- [26]-Arnett, E. M. and E. J. Mitchell. *Hydrogen bonding VI. A dramatic between proton transfer and hydrogen bonding*. *J Am Chem Soc* 93: 4052-53, 1971.
- [27]-Arnett E.M and Mitchell E.J, (1971). *Hydrogen bonding VI*. *J Am chem soc* 93:4052 53.
- [28]-Bagieu-Beucher M. (1990). *Acta Cryst.* C46, 238-24.
- [29]-Balis M.E. (1968). *Antagonists and Nucleic acids*. American Elsevier. New York.
- [30]-Desiraju G.R, and Steiner T. (1999). *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*. Oxford University Press. P. 13.
- [31]-Pace C.N, Shirley B.A, McNutt M. (1996). *Forces contributing to the conformational stability of proteins*. *Faseb J.* 10, 75-83.
- [32]-N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Physique des solides*, Edition EDP Sciences, Novembre, Paris -France, p 112, (2002).
- [33]-C. Trifa., *Mémoire magistère en chimie-Option cristallographie-Synthèse, caractérisation de structure par diffraction des rayons X d'oxalates mixtes de Baryum, Calcium, Strontium*, Université Constantine. p 1, 4,10. (2005).

- [34]-Dourdain. S, *caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mesoporeuse. Influence de la fonctionnalisation, matière condensée, université du maine, 2006.*
- [35]-J.W. Jaffrey, *Method in X-Rays Crystallography Academic Press, London. (1971).*
- [36]-C.Aronica, *mémoire : Techniques et études des structures cristallines par la diffraction des rayons X, école normale supérieure de chimie de Lyon, p9, 2009.*
- [37]-A. H. Compton, S. K. Allison. *X-Rays in Theory and Experiment, chap1, p.1. (1954).*
- [38]-Hahn, T. (2006). "Space-group symmetry" *International Tables for Crystallography, Vol A, 910P. Published by Springer.*
- [39]-A. Bouhalí, *Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).*
- [40]-Coppens, P., Leiserowitz, L. & Rabinovich, D. (1965). 'Calculation of absorption corrections for camera and diffractometer data' *Acta Cryst. 18, 1035-1038.*
- [41]-DeTitta, G. T. (1985). *ABSORB: An Absorption Correction Program for Crystals Enclosed in Capillaries with Trapped Mother Liquor. J. Appl. Cryst. 18, 75-79.*
- [42]-French, S. & Wilson, K. (1979). *On the treatment of negative intensity observations. Acta Cryst. A 34, 517-525.*
- [43]-Burla M. C, Caliendo R, Camalli.M, Carrozzini. B, Cascarano. G. L, De Caro. L, Giacovazzo. C, Polidori.G. (2005). *J. Appl. Cryst. & Spagna, R 38, 381-388.*
- [44]-Nardelli.M, (1999). *J.Appl. Crystallography. 32, 563-571.*
- [45]-Orpen A. G, (1980) *J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2509.*
- [46]-Farrugia L. J, (1999). *J Appl. Cryst. 32, 837-838.*
- [47]-Warren B.E, (1968). *X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company.*
- [48]-Lien sur internet : *Rappels sur la détermination de structure par diffraction des rayons X3.Chapitre I.*  
<http://bu.umc.edu.dz/theses/physique/HAM5002.pdf>
- [49]-Yahiaoui N., *Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi-Ouzou, 2012.*

- [50]-Benaïssa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.
- [51]-Lamia Boukemara, mémoire magister « étude de l'adsorption des ions phosphate sur desoxy hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, Université Mentouri de Constantine, 2009.
- [52]-Boubekka, O. Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique ». Thèse de doctorat en sciences en physique. Université Mentouri - Constantine, 2011, p63.
- [53]-Kajzar, F., Messier, Review of Scientific Instruments 58 (11), pp. 2081-2085(187).
- [54]-Kautek, W., Kruger, J., Lenzner, M., Srtania, S., Spielmann, C., Krausz, F. (1996). Applied Physics Letters. 69 (21), 3146-3148.
- [55]-Reintjes, J. F. (1984). Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases, Academic, Orlando.
- [56]-K. Kubodera, and H. Kobayashi, Determination of third-order nonlinear optical susceptibilities for organic materials by third-harmonic generation, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 182, 1, 103-113 (1990).
- [57]-X. H. Wang, D. P. West, N. B. McKeown, and T. A. King, Determining the cubic susceptibility  $c_{33}$  of films or glasses by the Maker fringe method: a representative study of spin-coated films of copper phthalocyanine derivation, J. Opt. Soc. Am. B, 15, 7, 1895-1903 (1998).
- [58]-Benali-Cherif.R., Thèse de doctorat, Polymorphisme, analyse structurale et propriétés optiques de composés semi-organiques à base d'acides aminés, p 146-162. 2014.
- [59]-Gilson, T. R., Henora, P. J. (1970). Laser Raman Spectroscopy. John Wiley and sons Ltd.
- [60]-Alfano, R. R. (1984). Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy, Academic Presse Inc.
- [61]-Petykiewicz, J. (1989). Podstawy fizyczne optyki scalonej, Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- [62]-Gniadek, K. (1992) Optyczne przetwarzanie informacji, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- [63]-Dakin, J. and Clushow, B. (1988). Optical fiber sensors. Principles and components; Artech Hause Inc.

[64]-Xuan, Ng.Phu, Ferrier, J. L., Gazengel, J., Rivoire, G., Brekhovskikh, G. L., Kudriavtseva, A .D Sokolovskaia, A. I., Tcherniega, N. V. (1988). *Optics Communications* 68 (4), 244-250.

[65]-K. Bouchouit, Z. Sofiani, B. Derkowska, S. Abed, N. Benali-cherif, M. Bakasse and B. Sahraoui. *Investigation of crystal structure and nonlinear optical properties of 2-methoxyanilinium nitrate. Optics Communications* 278, 180, 2007.

[66]-K. Bouchouit, Z. Essaidi, S. Abed, A. Migalska-Zalas, B.Derkowska, N. Benali-cherif, M.Mihaly, A. Meghea and B. Sahraoui. *Experimental and the oretical Studies of NLO Properties of Organic-inorganic Materials base on p-nitroaniline. Chemical Physics Letters* (2008).

## Résumé

Le travail de recherche réalisé au cours de ce master s'articule sur la préparation, la caractérisation et l'analyse structurale de 3 composés hybrides ((o-AAB)<sup>+</sup>,(HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>); ((m-AAB)<sup>+</sup>,(HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>) ((p-AAB)<sup>+</sup>,(HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>) ainsi la corrélation structure - propriétés optiques non linéaires.

Le but principal de ce travail est de mener des investigations systématiques sur des nouveaux composés hybride organique-inorganique afin de préparer un nouveau produit avec des propriétés intéressantes.

**Les mots-clés :**

-Composés hybrides- diffraction des rayons X- liaisons hydrogènes  
Optique non linéaire- spectroscopie ultraviolet-interaction  
interatomique.

## Abstract

The research done in this master revolves on the preparation, characterization and structural analysis of 3 hybrids compounds ((o-AAB)<sup>+</sup>,(HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>); ((m-AAB)<sup>+</sup>,(HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>) ((p-AAB)<sup>+</sup>,(HSeO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>) as well as the correlation structure nonlinear optical properties.

The most important goal of this work is initiation of a systematic investigation of new organic-inorganic hybrids compounds in order to benefit of properties of the mineral part and the organic matrix.

**Keywords:**

Hybrid-Compounds -X-ray diffraction -Hydrogen bonds- Non-linear optics- ultraviolet spectroscopy- interatomic interaction.

## ملخص

البحث الذي أجري في هذا الماستر يركز على إعداد ووصف ثم التحليل الهيكلي للمركبات الهجينة الثلاثة وايضا الارتباط الهيكلي و الخصائص البصرية غير الخطية. الهدف من هذا العمل هو تحضير مركب هجين (عضوي-غير عضوي) و الاستفادة من خصائص المعدن و المصفوفة العضوية.

الكلمات المفتاحية :

المركبات الهجينة - حيود الأشعة السينية - روابط الهيدروجين - البصريات غير الخطية - التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية-التفاعلات بين الذرات.