

République algérienne démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abbes Laghrour-Khenchela

Faculté des Sciences et Technologies

Département des Sciences de la Matière



THÈSE

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

En Chimie

Spécialité : Chimie et Physique de la Matière Condensée

Par

ATHMANI Hamza

Intitulée

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

Membres du Jury :

Dr SIAB Rachid

Président

Professeur à l'Université Abbes Laghrour de Khenchela.

Dr BENALI-CHERIF Nourredine

Encadreur

Professeur à l'Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira

Dr BENDEIF El-Eulmi

Co-Encadreur

Professeur à l'Université de Lorraine-Nancy.

Dr BENLECHEHB Tahar

Examineur

Maitre de Conférences à l'Université Abbes Laghrour de Khenchela.

Dr BENOUNIS Messaoud

Examineur

Professeur à l'Université Abbes Laghrour de Khenchela.

Dr MERAZIG Hocine

Examineur

Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine-1.

Dr BOUCHOUIT Karim

Examineur

Professeur à l'ENS de Constantine

Remerciements

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

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

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

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

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

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

Ma grande gratitude est adressée à toute l'équipe du laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (**CRM2**) de Nancy-France, enseignants, chercheurs, personnel technique et administratif pour leur aide, leur compréhension, leur tolérance et leur sympathie. Je n'aurai pas suffisamment de mots pour qualifier la patience et le courage de ma famille, qui ont partagé mes soucis, qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour leur soutien permanent et leur encouragement. J'adresse aussi mes profonds remerciements à mes amis et collègues pour leur soutien moral et encouragements.

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I : Etat de l'art	
I. Introduction	7
II. Classification des composés hybrides	9
III. Les liaisons hydrogène	10
III.1. Interaction dipôle-dipôle	11
III.1.1. Energie de la liaison	11
III.1.2. La directivité de la liaison	12
III.1.3. Processus coopératif	12
IV. Etude bibliographique sur les composés aromatiques azotés	13
V. Les hybrides à base de la mélamine	13
VI. Les hybrides à base de la chloroaniline	22
VII. Conclusion	27
VIII. Références	28
Chapitre II : Méthodes Expérimentales	
I. Introduction	31
II. La diffraction des rayons X	31
II.1. Interactions RX-Matière	31
II.2. Les différentes corrections des intensités enregistrées	32
II.3. Traitement des données de diffraction	34
II.3.1. Choix du monocristal	35
II.3.2. Collecte des images de diffraction	35
II.3.3. Traitement des images de diffraction	37
II.3.4. Résolution structurale	38
II.3.5. Affinement cristallographique	38
II.3.6. Tests de véracité du modèle construit	39
III. Les modèles de la densité électronique	41
III.1. Le modèle de l'atome indépendant	42
III.2. Le modèle multipolaire de la densité électronique	42
III.3. Estimation de la qualité des affinements	43
III.3.1. Les facteurs d'accord	43
III.3.2. Les cartes de la densité électronique résiduelle	44

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

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

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

Chapitre IV : Etude Structurale De Nouveaux Composés Hybrides à Base De chloroaniline

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

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

XIII. Références	214
Conclusion Générale et Perspectives	215
Résumé	

Introduction Générale

Introduction Générale

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ce travail est centré sur l'étude de l'organisation structurale de nouveaux composés hybrides à partir des mesures de diffraction des rayons X à basse température. Une partie de ce travail a été consacrée à des mesures UV-visible pour étudier les propriétés optiques non linéaires des composés non centrosymétriques.

Nous utiliserons dans la synthèse des composés organiques aromatiques contenant une amine primaire ou secondaire et des acides minéraux pour obtenir une série de nouveaux composés dits 'hybrides ou semi-organiques', à base d'éléments des colonnes IVA, VA et VIA. L'utilisation des acides forts laissent prévoir une libération complète des protons ce qui induit par conséquent une protonation de la matrice organique sur le site susceptible d'accepter un proton. Dans le cadre de cette recherche, nous nous sommes intéressés aux dérivés de la chloroaniline, qui présentent un groupement NH_2 favorisant la formation de liaisons hydrogène et nous avons réussi à obtenir quatre nouveaux composés hybrides très riches en liaisons hydrogène.

La distribution de la densité électronique sur les cartes de la densité électronique résiduelles et les cartes de déformation d'une molécule comporte beaucoup d'informations qui déterminent ses interactions intermoléculaires. L'étude de la distribution de la densité électronique d'un cristal donné est effectuée à l'aide du modèle de Stewart de 1976 [29] elle est présentée autour du centre de chaque atome. La distribution de charge totale dans une maille est décrite en termes de position atomique, d'agitation thermique et des paramètres de charge électronique.

Pour étudier la densité électronique d'un composé il faut avoir des données de diffraction à haute résolution (autour de 1\AA^{-1}). La transférabilité des paramètres de charges est un moyen fiable pour obtenir un modèle estimé de distribution de charges [30-31]. Pour nos composés nous avons construit des modèles de distributions de charges à partir de la banque expérimentale ELMAM (Experimental Library of Multipolar Atom Model) [32-34]. Des modèles de distributions de charges non-sphériques apportent une meilleure description des propriétés de la directionnalité des interactions électrostatiques et le rôle majeur des liaisons hydrogène dans les systèmes cristallins [35].

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente des notions relatives aux composés hybrides et leurs intérêts dans l'utilisation quotidienne ainsi que la classification de ces composés basée sur les

types d'interaction entre les entités. Une analyse détaillée des liaisons hydrogène pour des composés sélectionnés a été réalisée en utilisant la CCDC.

- Le deuxième chapitre traite les différentes méthodes utilisées pour caractériser les composé hybrides organiques-inorganiques, en particulier les techniques de caractérisation par DRX sur monocristal. Nous présentons aussi une étude théorique de la densité électronique et des propriétés optiques non linéaires.

- Le troisième chapitre comporte la préparation de deux composés à base de la mélamine et leur caractérisation par DRX à basse température. Les surfaces Hirshfeld et la densité électronique de ces composés ont aussi été détaillées.

- Le quatrième chapitre est consacré à l'élaboration de quatre nouveaux composés à base de l'o et m-chloroaniline et leurs caractérisations par DRX à basse température suivie par une étude de l'empilement cristallin et des liaisons hydrogène ainsi que des analyses des surfaces Hirshfeld. Nous rapportons également les mesures spectroscopiques UV-Visible et les résultats expérimentaux des mesures optiques non linéaires.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale, bilan des résultats obtenus et nous exposerons les perspectives que ce travail laisse envisager.

Références

- [1] R. P. Doyle, P. E. Kruger, M. Julve, F. Lloret & M. Nieuwenhuyzen. (2002). *Cryst. Eng. Comm.* 4, 13–16.
- [2] J. Zaccaro, & A. Ibanez. (2000). *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2, 515–524.
- [3] C. R. I. Chisholm & S. M. Haile. (2000). *Solid State Ionics*, 229, 136–137.
- [4] D. B. Mitzi. (2001). *Chem. Mater.* 13, 3283.
- [5] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui & S. Saito. (1994). *Appl. Phys. Lett.* 65, 676.
- [6] D. B. Mitzi. (1996). *Chem. Mater.* 8, 791.
- [7] Houel Amélie thèse de doctorat (2011 L'institut national des sciences appliquées de Lyon-France) dirigé par le Pr Gérard Jean-François.
- [8] F. Witt, M. Kruszynska, H. Borchert & J. R. Parisi. (2010). *J. Phys. Chem. Lett., Mater. & Interf.* 2, 2694.
- [9] J. J. Wang, Y. Q. Wang, F. F. Cao, Y. G. Guo & L. J. Wan. (2010). *J. Amer. Chem. Soc.* 132, 12218.
- [10] C. J. Besecker & W. A. Marritt. (1990). *Chem. Abstr.* 113, 134256.
- [11] M. D. Ward. (1995). *Chemical Society Reviews.* 24 (2), 121-134.
- [12] V. Mathivanan, T. Raghavalu, M. Kovendhan, S. G. Raj, G. R. Kumar, R. Mohan & K. S. Kumar. (2007). *Crystal Research and Technology.* 42 (9), 895-898
- [13] V. Rajendran, D. Shyamala, M. Loganayaki & P. Ramasamy. (2007). *Materials Letters.* 61 (16), 3477-3479
- [14] S. Aruna, G. Bhagavannarayana, P. Sagayaraj. (2007). *Journal of Crystal Growth.* 304 (1), 184-190.
- [15] In *The Eighth Day of Creation* by Horace Judson, Page 90.
- [16] L. S. Barre, P. Potin, C. Leblanc & L. Delage. (2010). *Mar. Drugs*, 8(4), 988-1010.
- [17] J.-B. Fournier, E. Rebuffet, L. Delage, R. Grijol, L. Meslet-Cladière, J. Rzonca, P. Potin, G. Michel, M. Czjzek & C. Leblanc. (2014). *Appl. Environ. Microbiol.*, 80(24): 7561-7573.
- [18] P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding* (Oxford Univ. Press, Oxford), 1997, 233–286.
- [19] E-E. Bendeif, S. Dahaoui, M. François, N. Benali-Cherif & C. Lecomte. (2005). *ActaCryst.* B61, 700-709.
- [20] E-E. Bendeif, S. Dahaoui, N. Benali-Cherif & C. Lecomte. (2007). *ActaCryst.* B63, 448-458.
- [21] N. Benali-Cherif, A. Direm, F. Allouche, L. Boukli-H-Benmenni & K. Soudani. (2007). *ActaCryst.* E63, o2054-o2056.
- [22] N. Benali-Cherif, A. Direm, F. Allouche & K. Soudani. (2007). *ActaCryst.* E63, o2272-o2274.
- [23] N. Benali-Cherif, F. Allouche, A. Direm, L. Boukli-H-Benmenni & K. Soudani. (2007). *ActaCryst.* E63, o2643-o2645.
- [24] R. Benali-Cherif, R. Takouachet, E.-E. Bendeif & N. Benali-Cherif. (2007). *ActaCryst.* C70, 689-692.
- [25] R. Benali-Cherif, R. Takouachet, E.-E. Bendeif & N. Benali-Cherif. (2007). *ActaCryst.* C70, 323-325.
- [26] R. Takouachet, R. Benali-Cherif & N. Benali-Cherif. (2007). *ActaCryst.* E70, o186-o187.
- [27] A. Heine, K. Gloe, T. Doert, & K. Gloe. (2007). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634, 452-456.
- [28] L. Vella-Zarb, A. D. Braga, G. Orpen & U. Baisch. (2014). *CrystEngComm.* 16, 8147.

- [29] R. F. Stewart. (1976). *Acta Crystallogr.* A32:565-574.
- [30] V. Pichon-Pesme, C. Lecomte & H. Lachekar. (1995). *Journal of physical Chemistry.* 99, 6242-6250.
- [31] A. Podjarny, E. Howard, A. Mitschler, B. Chevrier, C. Lectome, B. Guillot, V. Pichon-Pesme & C. Jelsch. (2003). *Europhysics News.* 33, 113-117.
- [32] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomte, & C. Jelsch, (2006). *ActaCryst.A38*, 38-34.
- [33] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, & C. Lecomte, (2005). *J. Appl.Cryst.* 38, 38-54.
- [34] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte & C. Jelsch. (2001). *J. Applied Crystallography.* 34, 241- 223.
- [35] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomte & C. Jelsch. (2007). *Acta Crystallographica.* A63, 108-125.

Etat De L'Art



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

I. Introduction

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



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

(Exemple d'un matériau hybride) [3].

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

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

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

Certains domaines d'applications tirent bénéfice de la richesse des fonctionnalités des composés hybrides comme des applications de la protection [7-8], des couches réfléchissantes ou anti-reflet [9], de matériaux photochromiques [10], cellules solaires, l'emballages alimentaires [11-13], semi conducteurs [14]etc.

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

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

faisant participer l'ADN, l'ARN, l'ATP et l'ADP [25-30]. Quant aux structures cristallines, elles s'éloignent de plus en plus de ce qui se fait habituellement, c'est à dire des enregistrements classiques par diffraction des RX sur monocristaux. Le but n'étant pas de résoudre les structures mais de réaliser des analyses fines des liaisons chimiques et de mettre en évidence les phénomènes de transfert de charge et de polarisation des atomes.

II. Classification des composés hybrides

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

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

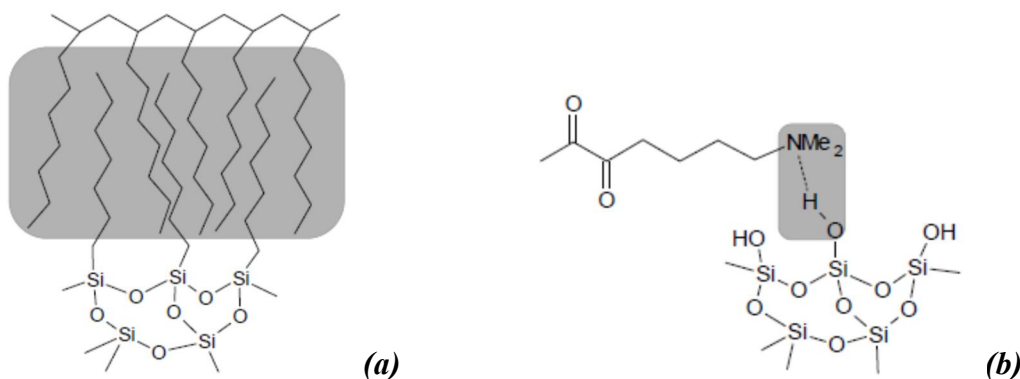


Figure 2: (a) Liaisons Van der Waals et (b) Liaisons hydrogènes.

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

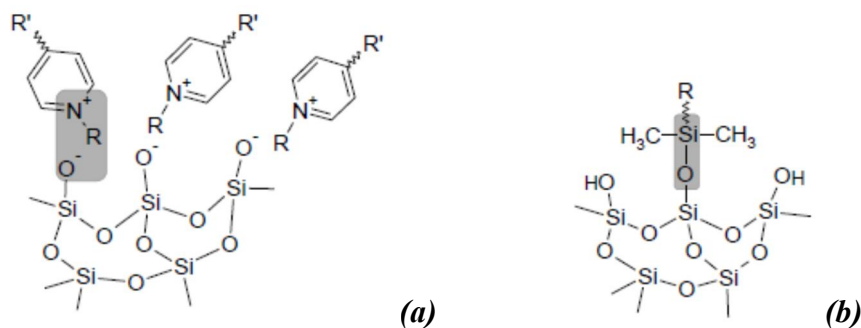


Figure 3: (a) Liaisons iono-covalentes et (b) Liaisons covalentes.

III. Les liaisons hydrogène

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

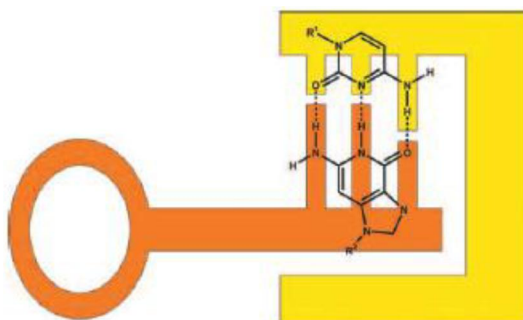


Figure 4: Illustration de deux molécules compatibles (principe clé-serrure) [32].

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

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

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

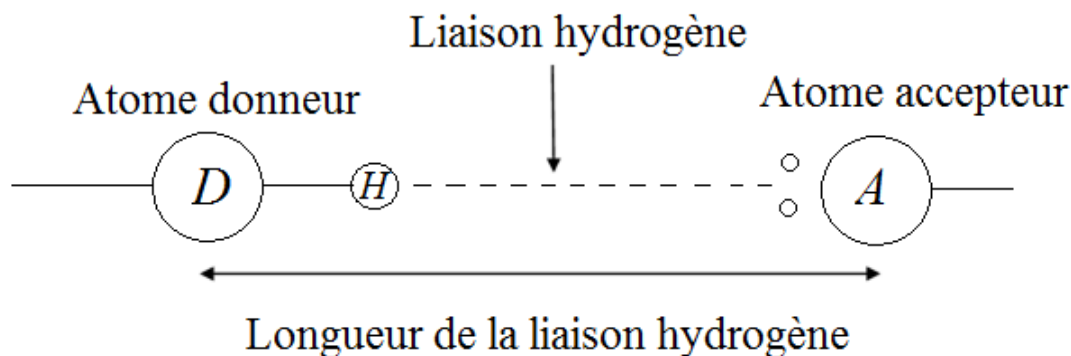


Figure 5: Représentation schématique de la liaison hydrogène.

III.1. Interaction dipôle-dipôle

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

III.1.1. Energie de la liaison

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

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

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

III.1.2. La directivité de la liaison

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

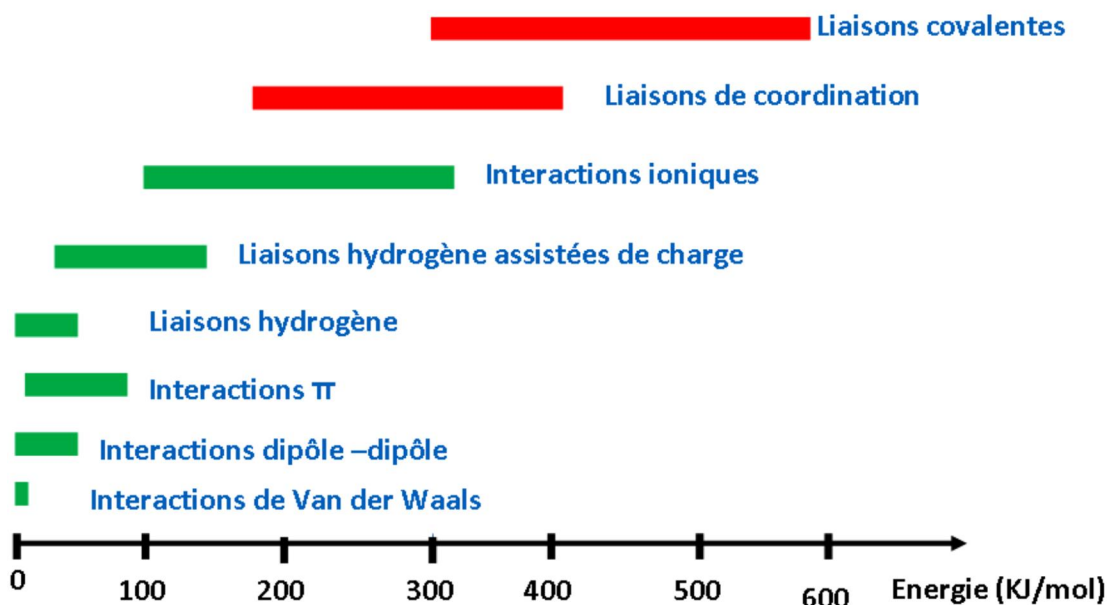


Figure 6: Classification des interactions selon leur énergie [32].

III.1.3. Processus coopératif

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

IV. Etude bibliographique sur les composés aromatiques azotés

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

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

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

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

V. Les hybrides à base de la mélamine

En 1834, Liebig [42] a réussi pour la première fois à synthétiser le composé 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (mélamine). La mélamine (cyanuramide, cyanurotriamine ou cyanurotriamide) est une poudre cristalline blanche qui possède une teneur élevée en azote

(66% en masse) et de formule chimique $C_3H_6N_6$. Grâce à la présence de plusieurs groupements amines, la mélamine a un pK_b de 9 et un point de fusion qui atteint $345^\circ C$.

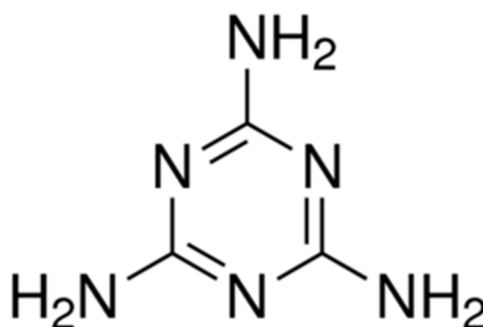


Figure 7: La mélamine.

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

La molécule de la mélamine est constituée de trois atomes d'amine secondaires et trois atomes d'amine primaires (groupements $-NH_2$) qui lui permettent de s'impliquer dans plusieurs liaisons hydrogène comme donneur et accepteur. Sa structure fait également délocaliser des électrons au niveau du cycle aromatique rendant la molécule plane. Grâce à ces propriétés, la molécule de cyanuramide est impliquée dans différents types de liaisons hydrogène, ces derniers sont largement utilisés pour l'organisation des composants dans la conception d'un grand nombre et différents types d'architectures supramoléculaires comme des rubans, des tubes, des tiges et des cavités [44], ces types de liaisons sont très importantes pour étudier la cristallisation, l'arrangement moléculaire et la stabilisation du composé.

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

Jusqu'à présent 239 composés préparés à base de la mélamine ont été répertoriés dans la Cambridge Structural Database (CSD, ConQuest Version 1.18, 2015) ce qui reflète l'étude intensive de cette amine avec différents réactifs. Parmi les 239 composés, 104 structures montrent un transfert de proton à partir d'un acide organique ou inorganique vers la mélamine. Ces structures présentent deux types de protonation sur les sites du cycle triazine: mono-protoné ou di-protoné tandis que le troisième type est concerné la protonation d'un des groupements amine ($-NH_2$). L'étude cristallographique des composés contenant le melaminium révèle que seulement 13 sur 104 structures cristallisent dans des groupes d'espace non centrosymétrique et sont donc intéressantes à étudier pour leurs propriétés optiques.

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

A partir de l'étude bibliographique, on constate que la mélamine joue un rôle comme donneur et accepteur via des liaisons hydrogène. Pour bien détailler nous donnons un aperçu sur les liaisons hydrogène présentes dans les différentes structures de la mélamine.

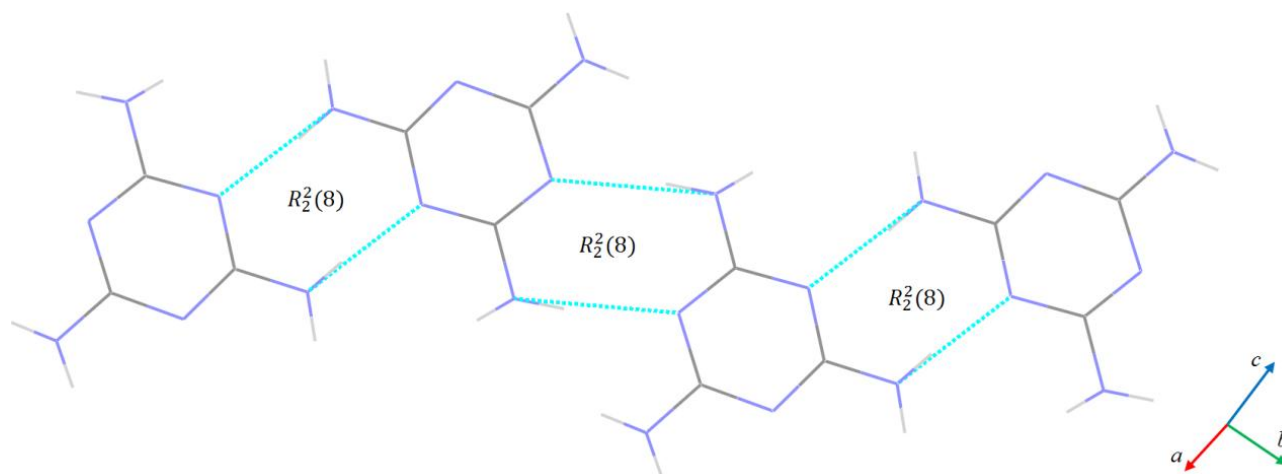
Tableau 1: Données cristallographiques des structures mélaminium sélectionnées et celles déposées dans la CSD (CSD, ConQuestVersion 1.18, 2015).

Code CCDC Ref	Groupe d'espace	Paramètres de la maille (Å, °, Å ³)	Nom du composé formule
MELAMI 08	P 2 ₁ /n	a= 7.2789, b= 7.4799(3), c= 10.3316(4) α=90, β= 108.495(4), γ= 90 V=533.456, Z=4	1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine[51] C ₃ H ₆ N ₆
CATNES		a= 49.276(10), b=12.123(2), c=23.01(5) α= 90, β= 100.85(3), γ= 90 V=13503.3, Z=4	1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine 2,4,6-tris(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine [52] C ₁₈ H ₁₂ N ₆ ,1.33(C ₃ H ₆ N ₆)
JICWIB10	C c m 2 ₁	a= 7.207(1), b= 9.740(2), c= 17.072(6) α= 90, β= 90, γ= 90 V=1198.39, Z=4	5,5-Dibromobarbituric acid melamine [53] C ₄ H ₂ Br ₂ N ₂ O ₃ ,C ₃ H ₆ N ₆
REVVAQ	P 2 ₁ /c	a= 7.290(16), b=21.948(13), c=12.14(7) α= 90, β= 98.46(3), γ= 90 V=1922.62, Z=4	Melamine 6-(hydroxymethyl)uracil trihydrate [54] C ₃ H ₆ N ₆ ,2(C ₅ H ₆ N ₂ O ₃),3(H ₂ O) H.
REGKIX	C 2/c	a=14.5430(3), b=8.5816(3), c=13.24(4) α=90, β= 97.697(3), γ= 90 V=1637.49, Z=4	Melamine bis(glutarimide) [55] 2(C ₅ H ₇ N O ₂),C ₃ H ₆ N ₆
ETAZAB	P 2 ₁ /c	a= 15.788(1), b=12.160(1), c= 7.161(1) α=90, β= 96.560(5), γ=90 V=1365.78, Z=4	Melaminium 2,4-dihydroxybenzoate dihydrate [56] C ₃ H ₇ N ₆ ⁺ ,C ₇ H ₅ O ₄ ⁻ ,2(H ₂ O)
POLLIN	P -1	a= 4.733(1), b= 9.325(2), c= 10.405(2) α= 82.65(3), β= 87.81(3), γ= 84.34(3) V=453.081, Z=2	2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium dihydrogen arsenate[57] C ₃ H ₇ N ₆ ⁺ ,H ₂ As O ₄ ⁻
QACSU10 1	I 2/m	a=14.815 (19), b=9.635(18), c=7.040(9) α= 90, β= 93.194(11), γ= 90 V=1003.46, Z=4	Melamine cyanuric acid [58] C ₃ H ₆ N ₆ ,C ₃ H ₃ N ₃ O ₃
ETAZOP	P 2 ₁ /c	a=16.691(8), b=8.577(4), c=20.692(8) α= 90, β=117.83(3), γ=90 V=2619.62, Z=8	Melaminium 2-hydroxybenzoate acetonitrile solvate[56] C ₃ H ₇ N ₆ ⁺ ,C ₇ H ₅ O ₃ ⁻ ,0.5(C ₂ H ₃ N)
JICWOH1 0	C c c 2	a=5.052(1), b=12.221(3), c=15.742(3) α=90, β=90, γ=90 V=971.919, Z=4	Barbituric acid melamine [53] C ₄ H ₃ N ₂ O ₃ ⁻ ,C ₃ H ₇ N ₆ ⁺
HUYBUY	I 2/m	a= 8.528(4), b=17.044(10), c=9.184(4) α=90, β= 92.165(6), γ= 90 V=1334.14, Z=8	Melaminium chloride [59] C ₃ H ₇ N ₆ ⁺ ,Cl ⁻
TUPTII	P -1	a= 6.065(12), b=7.037(14), c=11.410(2) α=104.02(3), β= 93.95(3), γ= 109.08(3) V=440.801, Z=2	Melaminium iodide monohydrate [60] C ₃ H ₇ N ₆ ⁺ , H ₂ O,I ⁻
GULHEA	P 2 ₁ /c	a= 3.5789(7), b=20.466(4), c=10.060(2) α=90, β= 94.01(2), γ= 90 V=735.049, Z=4	Melaminium nitrate [61] C ₃ H ₇ N ₆ ⁺ , N O ₃ ⁻
GONRAE	C2/c	a= 18.041(2), b=10.457(2), c=14.289(2) α=90, β= 103.652(14), γ= 90 V=2664.69, Z=16	Melaminium hemikis(sulfate) [62] C ₃ H ₇ N ₆ ⁺ , 0.5 (O ₄ S ₂ ⁻)

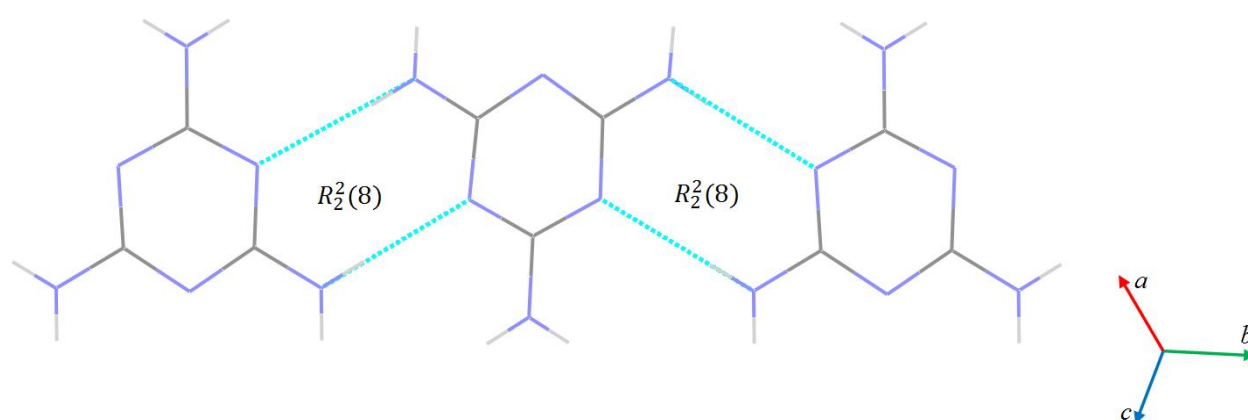
TUQCUE	P -1	a= 5.654(4), b=7.553(7), c=11.893(10) $\alpha=102.72(4)$, $\beta= 94.58(3)$, $\gamma=110.78(2)$ V=456.193, Z=2	Melaminium perchlorate monohydrate [63] $C_3 H_7 N_6^+$, $Cl O_4^-$, $H_2 O$
YADNAT	P-1	a=9.363(2), b=10.241(3), c=4.577(11) $\alpha= 91.75(19)$, $\beta=94.77(16)$, $\gamma=83.53(16)$ V=434.629, Z=2	melaminium orthophosphate [64] $C_3H_7N_6^+$, $H_2O_4P^-$
GONREI	P 2 ₁ /c	a=7.771(14), b=9.892(18), c=12.186(2) $\alpha= 90$, $\beta= 101.198(9)$, $\gamma=90$ V=918.95, Z=4	melaminium dinitrate [62] $C_3 H_8 N_6^{2+}$, $2(N O_3^-)$
MIWFOO	C 2/c	a=18.480(1), b=8.650(1), c=12.728(1) $\alpha= 90$, $\beta=130.21(1)$, $\gamma=90$ V=891.175, Z=8	Melaminium sulfate [65] $C_3 H_8 N_6^{2+}$, $O_4 S^{2-}$
ZENWEU	P -1	a=5.8981(6), b=9.235(1), c=11.101(2) $\alpha= 97.85(1)$, $\beta= 90.38(1)$, $\gamma=98.87(1)$ V=591.593, Z=2	2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine-1,3-di-ium dperchlorate monohydrate $C_3 H_8 N_6^{2+}$, $2(Cl O_4^-)$, $H_2 O$ [66]
AJOFUA	P 2 ₁	a= 4.999(1), b=21.837(4), c=5.607(1) $\alpha= 90$, $\beta= 103.01(3)$, $\gamma=90$. V= 596.366, Z=2.	2,4,6-Triamino-1,3,5-triazine-1,3-di-ium L-tartrate monohydrate [67] $C_3 H_8 N_6^{2+}$, $C_4 H_4 O_6^{2-}$, $H_2 O$
CELHUX	C2	a=17.865(3), b=8.465(2), c=6.117(1) $\alpha= 90$, $\beta=100.22(1)$, $\gamma=90$ V=910.38, Z=2	Melaminium bis(trichloroacetate) dihydrate [68] $C_3 H_8 N_6^{2+}$, $2(C_2 Cl_3 O_2^-)$, $2(H_2 O)$
OMIJEZ	P -1	a=8.257(2), b=8.986(2), c=9.383(1) $\alpha= 98.60(1)$, $\beta=96.38(2)$, $\gamma=117.07(1)$ V=600.13, Z=1	Mellitic acid bis(melamine) dehydrate [69] $C_{12} H_2 O_{12}^{4-}$, $2(C_3 H_8 N_6^{2+})$, $2(H_2 O)$
QQQGBA	P**2	a=9.9901, b=9.2083, c=6.9252 $\alpha=90$, $\beta=90$, $\gamma=90$ V=637.062, Z=4	Melamine acetate [61] $C_3 H_7 N_6^+$, $C_2 H_3 O_2^-$
KIXLIN	P-1	a=7.146(2), b=9.955(3), c=11.005(4) $\alpha= 86.040(7)$, $\beta=87.852(6)$, $\gamma=82.756(7)$ V=774.448, Z=2	bis(Melaminium) sulfate dihydrate[71] $2(C_3 H_7 N_6^+)$, $O_4 S^{2-}$, $2(H_2 O)$

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

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

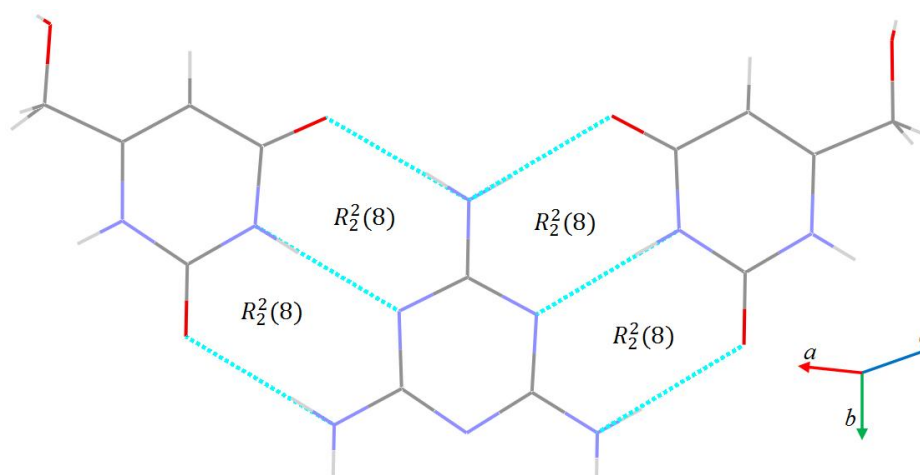


Melamine. [Ref Code MELAMI08]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, N = bleu.



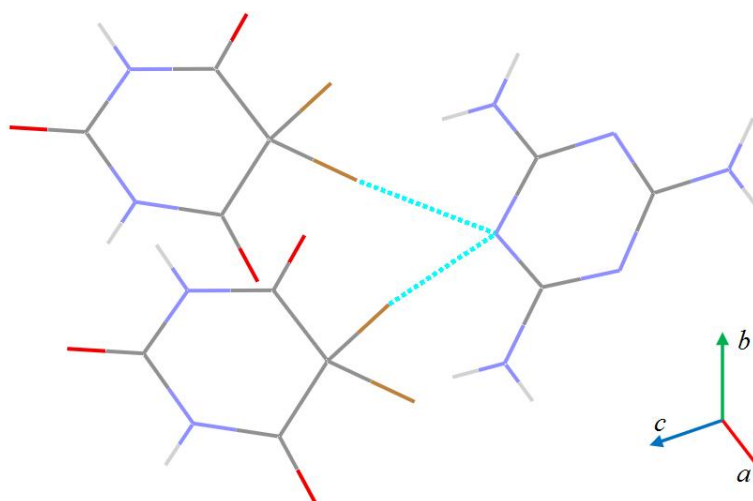
Melamine 2,4,6-tris(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine. Ref Code [CATNES]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, N = bleu.

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



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

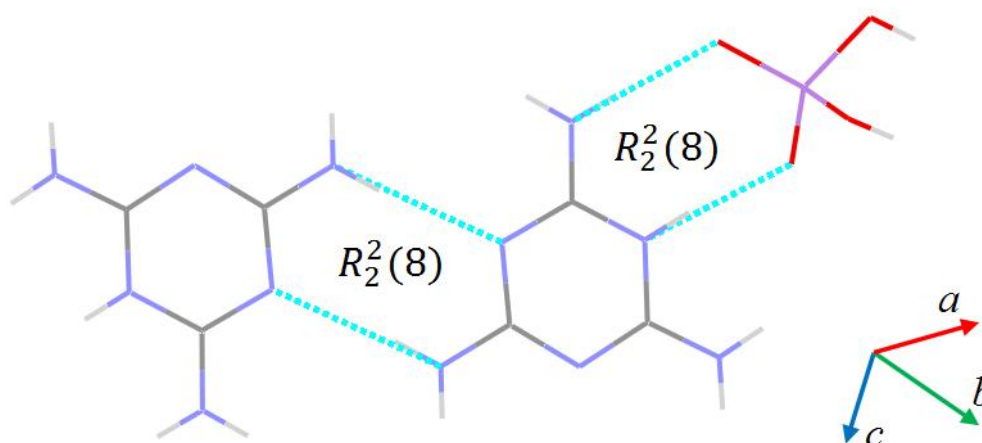
Figure 9: Liaisons hydrogène de type N—H···N et N—H...O dans le cas non protoné.



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

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

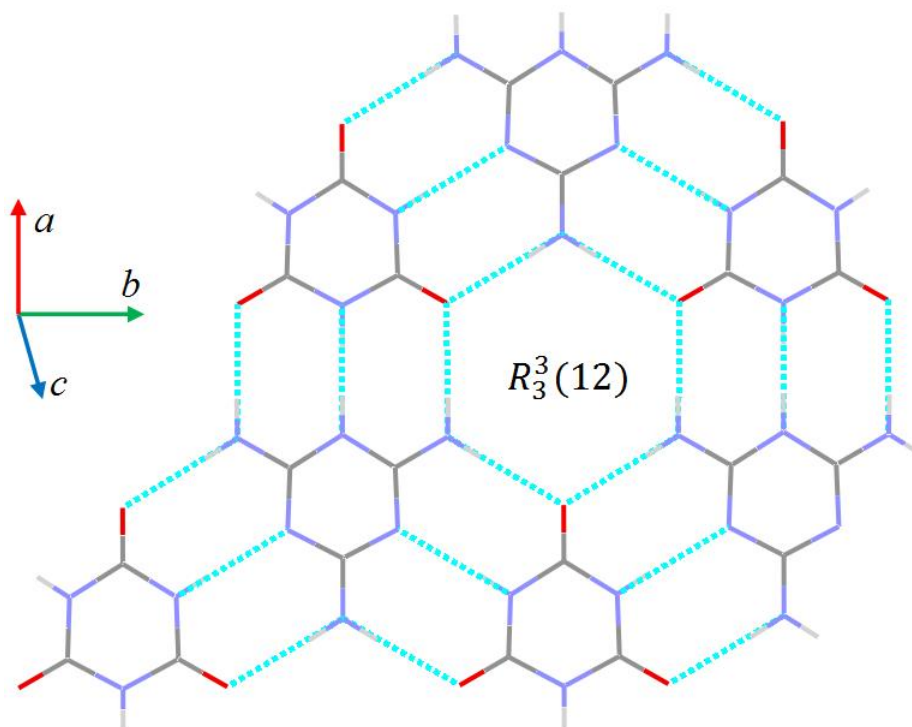
Dans le cas de la mélamine mono protonée, les cations melaminium sont connectés entre eux via des liaisons hydrogène de type N—H···N et forment dans la plupart des structures le même type de cycle observé dans les composés contenant la mélamine non protonée. Notre recherche bibliographique, nous a permis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



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

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

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



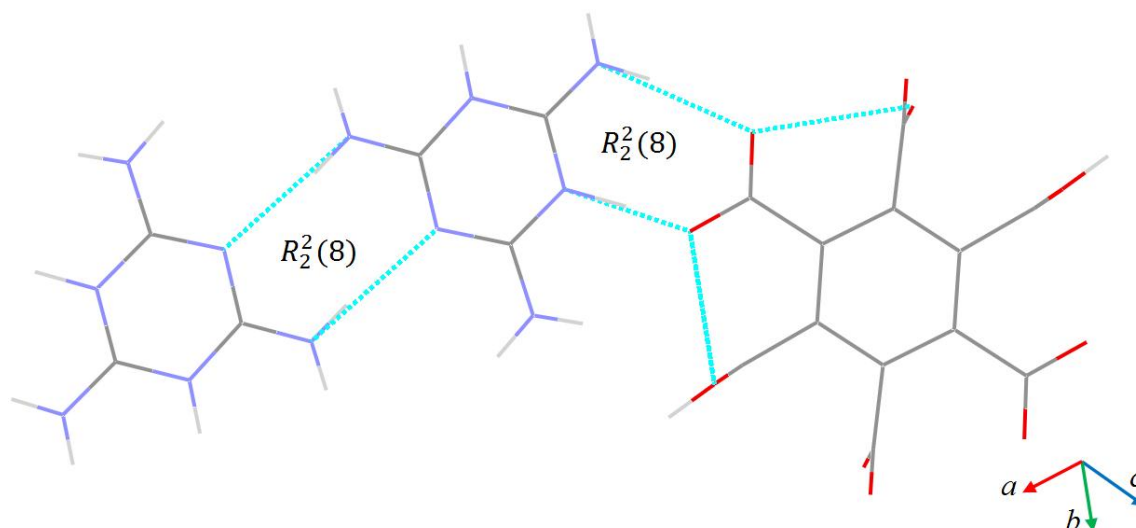
Melaminium cyanuric acid. Ref Code [QACSUI01].

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

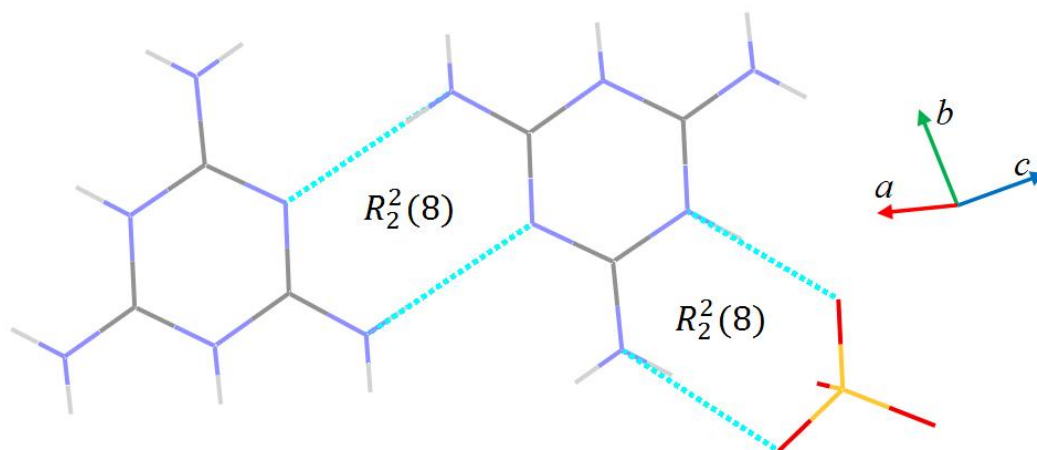
Figure 12: Liaisons hydrogène entre le cation melaminium et l'anion cyanurique.

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

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

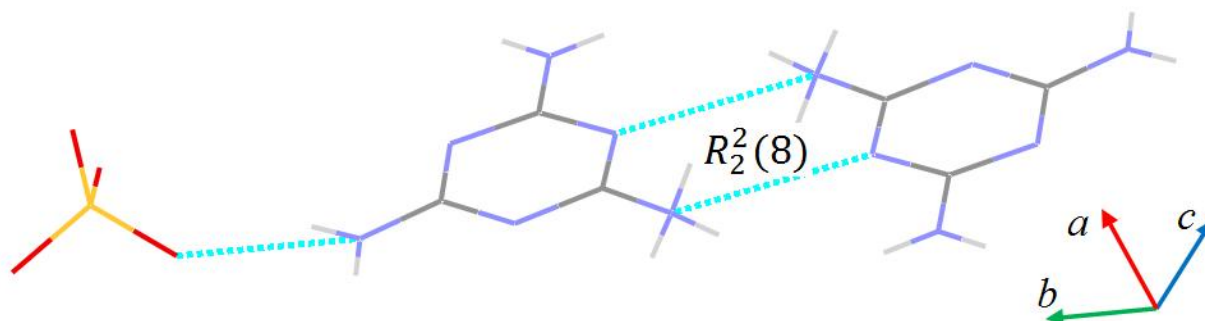


Mellitic acid bis(melamine). Ref Code [OMIJEZ]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, N = bleu, O = rouge.



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

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



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

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

VI. Les hybrides à base de la chloroaniline

L'aniline, aussi appelée aminobenzène ou phénylamine, est un composé organique basique, de formule $C_6H_5-NH_2$ (ou C_6H_7N); qui se présente sous forme d'un liquide huileux.

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

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

Dans ce travail nous avons synthétisé de nouveaux composés organique-inorganique, obtenu des monocristaux, collecté des données de diffraction des RX et identifié les ensembles de liaisons hydrogène dans les dérivés de chloroaniline. Des études cristallographiques sur les complexes chloroaniline protonés sont largement publiées au cours de ces dernières décennies. Dans la base de données Cambridge Structural DataBase (ConQuest ver. 1.18), 262 structures organiques ou organique-inorganique ont été rapportées à ce jour et qui contiennent la molécule chloroaniline, parmi elles 90 structures cristallines montrent un transfert de proton (chloroanilinium). Dans tous les cas, l'hydrogène de l'acide organique ou inorganique est libéré

et lié au groupe -NH₂ du chloroaniline (formation du cation chloroanilinium) équilibré dans la structure par la formation d'un anion à partir de l'acide qui libère le proton en question.

Tableau 2: Données cristallographiques de nos structures chloroanilinium et celles déposées dans la CSD (ConQuest Version 1.18, 2015).

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

CURGOL	P 21/c	a=8.728(1), b=9.649(1), c=9.823(1) $\alpha=90, \beta=108.6(1), \gamma=90$ V=784.049, Z=4	p-Chloroaniline hydrochloride [87] $C_6H_7ClN^+, Cl^-$
HUCXEJ	C 2	a=12.8171(8), b=7.5954(3), c=16.0909(6) $\alpha=90, \beta=109.815(5), \gamma=90$ V=1473.72, Z=4	4-Chloroanilinium 2-carboxy-4,5-dichlorobenzoate [94] $C_6H_7ClN^+, C_8H_3Cl_2O_4^-$
KUQROE	P b c a	a=9.7371(19), b=7.8756(16), c=25.141(5) $\alpha=90, \beta=90, \gamma=90$ V=1927.95, Z=8	4-Chloroanilinium dihydrogen phosphate [82] $C_6H_7ClN^+, H_2O_4P^-$
LABRAK	P 21	a=10.832(2), b=16.193(2), c=15.803(2) $\alpha=90, \beta=107.48(1), \gamma=90$ V=2643.959, Z=4	4-chloroanilinium bis(methylsulfonyl)amide 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane [95] $C_{12}H_{24}O_6, C_6H_7ClN^+, C_2H_6NO_4S_2^-$
LIJGAN	P 21	a=7.352(1), b=10.869(1), c=15.997(1) $\alpha=90, \beta=97.90(1), \gamma=90$ V=1260.54, Z=4	4-Chloroanilinium L-tartrate monohydrate [96] $C_6H_7ClN^+, C_4H_5O_6^-, H_2O$
ROPTIB	P 1	a=7.214(1), b=9.728(1), c=10.705(1) $\alpha=73.64(1), \beta=77.92(1), \gamma=65.80(1)$ V=653.705, Z=2	(4-Chloroanilinium) D-tartrate methanol solvate [97] $C_6H_7ClN^+, C_4H_5O_6^-, 0.5(CH_4O)$
XAZDOT	P -1	a=4.3989(2), b=6.2553(2), c=13.8907(8) $\alpha=91.4000(8), \beta=93.580(1), \gamma=101.967(1)$ V=372.913, Z=2	4-Chloroanilinium bromide [88] $C_6H_7ClN^+, Br^-$

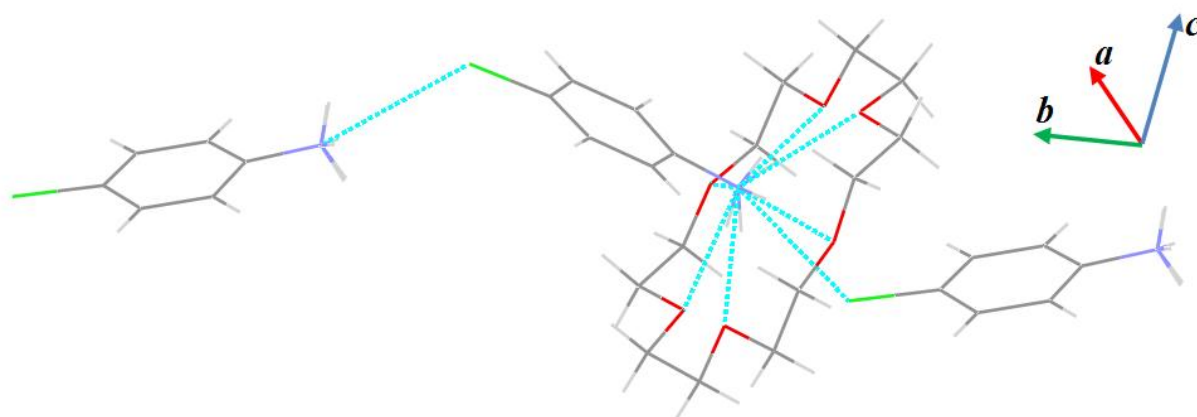
En regardant de près les structures qui ont été rapportées dans la banque de données CSD, on a observé:

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

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

sulfonate [90], 4-méthylbenzene sulfonate [91], thiocyanate [92] et (diphenyl phosphate) benzene solvate [92] sont centrosymétriques. Donc pour ces raisons nous avons focalisé nos études sur la synthèse de nouveaux composés hybrides à base de chloroaniline portant de nouvelles propriétés (**Tableau 2**).

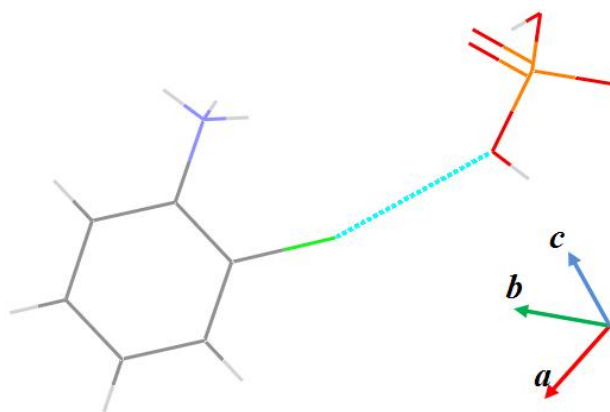
Nous avons réalisé une étude détaillée et revu les fichiers *cif* des composés organique-inorganiques à base de chloroaniline rapportés dans la CSD (**Tableau 2**), et nous n'avons trouvé aucun contact cation-cation entre les entités chloroanilinium dans ces structures hybrides, à part pour le composé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



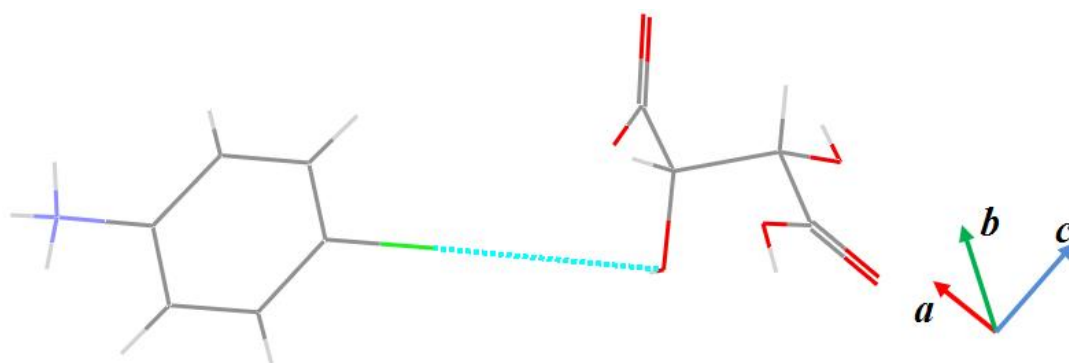
4-chloroanilinium bis(méthylsulfonyl)amide 1,4,7,10,13,16 hexaoxacyclooctadecane. Ref Code [LABRAK]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, Cl = vert, N = bleu, O = rouge.

Figure 15: La seule interaction observée entre les chloroanilinium de type $N \cdots Cl$.

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

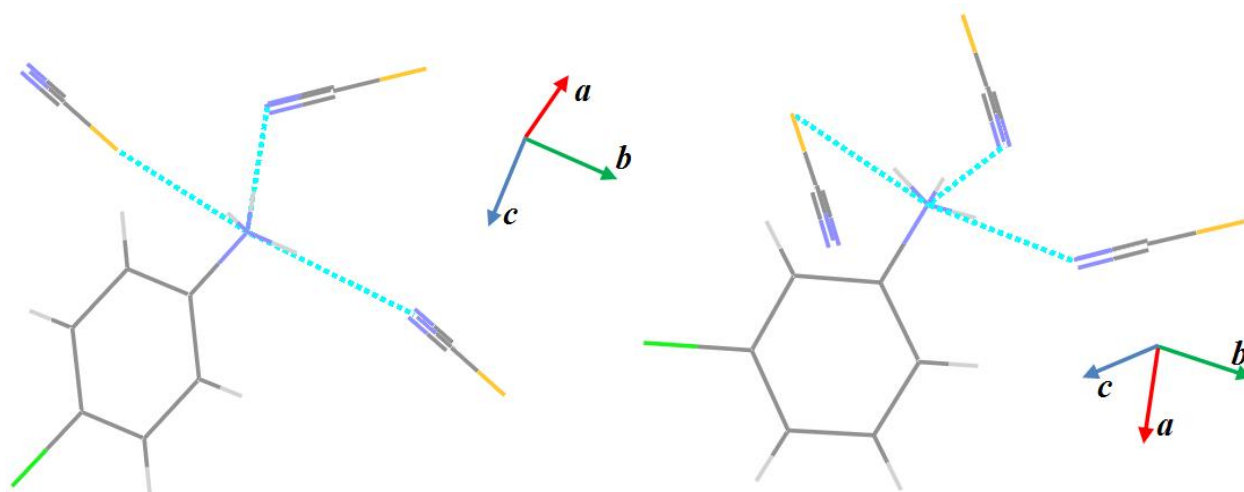


2-Chloroanilinium dihydrogen phosphate. Ref Code [KUQRIY]. Code couleur: C =gris, H =gris clair, Cl = vert, N = bleu, O = rouge et P=orange.



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

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



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

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

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

VII. Conclusion

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

Nous avons effectué des études sur les composés organiques aromatiques possédant au moins un groupement amine ou imine présentant la partie fonctionnelle du composé étudié. Ces composés sont susceptibles d'accepter un ou deux protons sur les sites azotés. Le but du transfert de charge vers l'entité organique est la polarisation, ce qui permet d'obtenir des composés semi-organiques à l'état solide gérés par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Cette interaction est présente dans des structures de protéines ainsi que la liaison entre les différentes entités de composés hybrides.

Ces dernières décennies les composés hybrides à base de chloroaniline et la mélamine ont été intensivement étudiés selon les recherches bibliographiques dans la CSD. La mélamine présente trois types de protonation sur les sites azotés et est impliquée dans plusieurs liaisons hydrogène de type cation-cation ou cation-anion N—H···N et N—H···O de manière à former des cycles de type $R_2^2(8)$, tandis que les structures à base de chloroaniline présentent dans la plupart des cas des liaisons hydrogène de type cation-anion N—H···O. Les cations de chloroanilinium ne présentent pas des liaisons hydrogène entre les entités cationiques contrairement aux structures à base de la mélamine.

VIII. Références

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

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

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

Méthodes Expérimentales

I. Introduction

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

II. La diffraction des rayons X

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

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

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

II.1. Interactions RX avec la matière

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

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

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

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

Après avoir traversé le cristal, le rayonnement incident pourra être diffusé par un atome sous l'angle 2θ et maintenir sa longueur d'onde ($\lambda'=\lambda$). Donc la diffusion cohérente donne le phénomène de diffraction sur un monocristal.

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

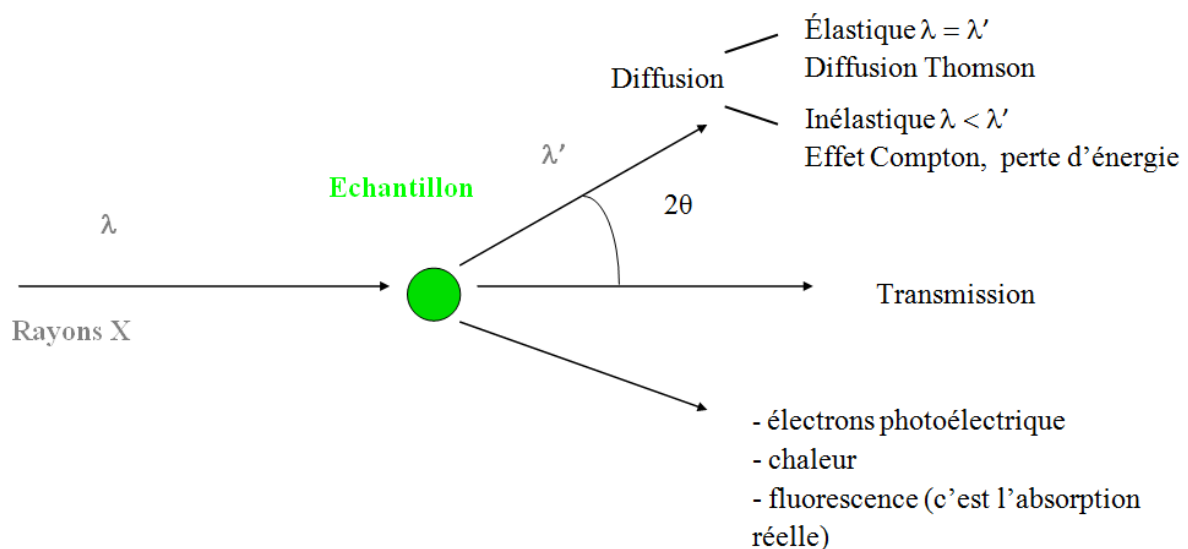


Figure 1: Diffusion des rayons X par la matière.

La partie ci-dessous est une présentation à la fois de la collecte et la correction des intensités diffractées, le traitement des données collectées en cours de la diffraction des rayons X sur monocristal et faire l'étude de la densité électronique.

II.2. Les différentes corrections des intensités enregistrées

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

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

a)-Correction du facteur de l'extinction

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

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

Extinction secondaire: elle traduit la diminution de l'intensité du faisceau incident arrivant sur un bloc du cristal mosaïque du fait de la diffraction sur un bloc précédent, les blocs diffractant le faisceau incident de manière non cohérente. Ce phénomène peut être dominé par l'orientation des blocs constituant le cristal mosaïque ou par leur taille.

La correction de ce facteur est prise en compte dans le calcul des intensités mesurées des rayons X et en définissant un facteur de correction y comme:

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

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

c)-Correction d'absorption:

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

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

μ : coefficient linéaire total.

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

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

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

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

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

N_{Av} : le nombre d'Avogadro.

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

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

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

Correction d'absorption: La réduction de l'intensité d'une réflexion de rayons X à partir d'un faisceau uniforme dû à l'absorption est donnée par le coefficient transmission [7]:

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

x_i et x_d les trajets des rayons X incidents et diffractés dans un cristal (la somme de x_i et x_d représente le terme T dans l'absorption linéaire). Où l'intégration est sur le volume du cristal. La correction d'absorption est donnée

$$A^* = 1/A$$

II.3. Traitement des données de diffraction

Le choix des conditions d'enregistrement des rayons X diffractés joue un rôle très important dans l'étude structurale du composé. La qualité des intensités diffractées dépend de la taille du monocristal, de la nature des atomes, de la mosaïcité et de l'absorption.

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

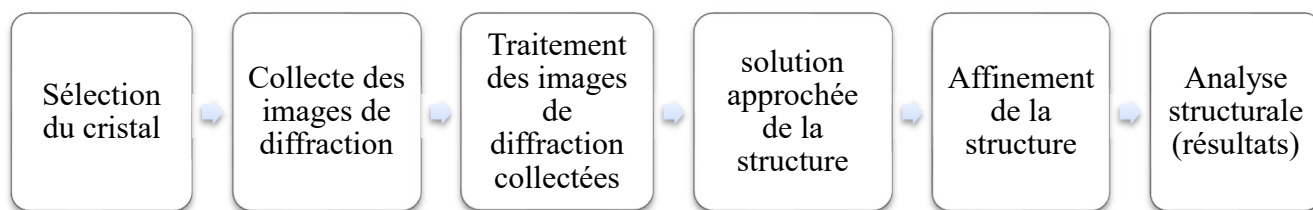


Diagramme 1: Résumant les principales étapes de détermination structurale.

II.3.1. Choix du monocristal

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

II.3.2. Collecte des images de diffraction

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

L'enregistrement des données de diffractions des rayons X comprend deux étapes :

Le premier enregistrement (assez rapide) permet de s'assurer de la qualité du cristal, déterminer les paramètres de la maille et les conditions optimales pour une collecte complète (Stratégie de la collecte).

Le deuxième enregistrement est une collecte complète de tous les plans réticulaires selon la stratégie sélectionnée.

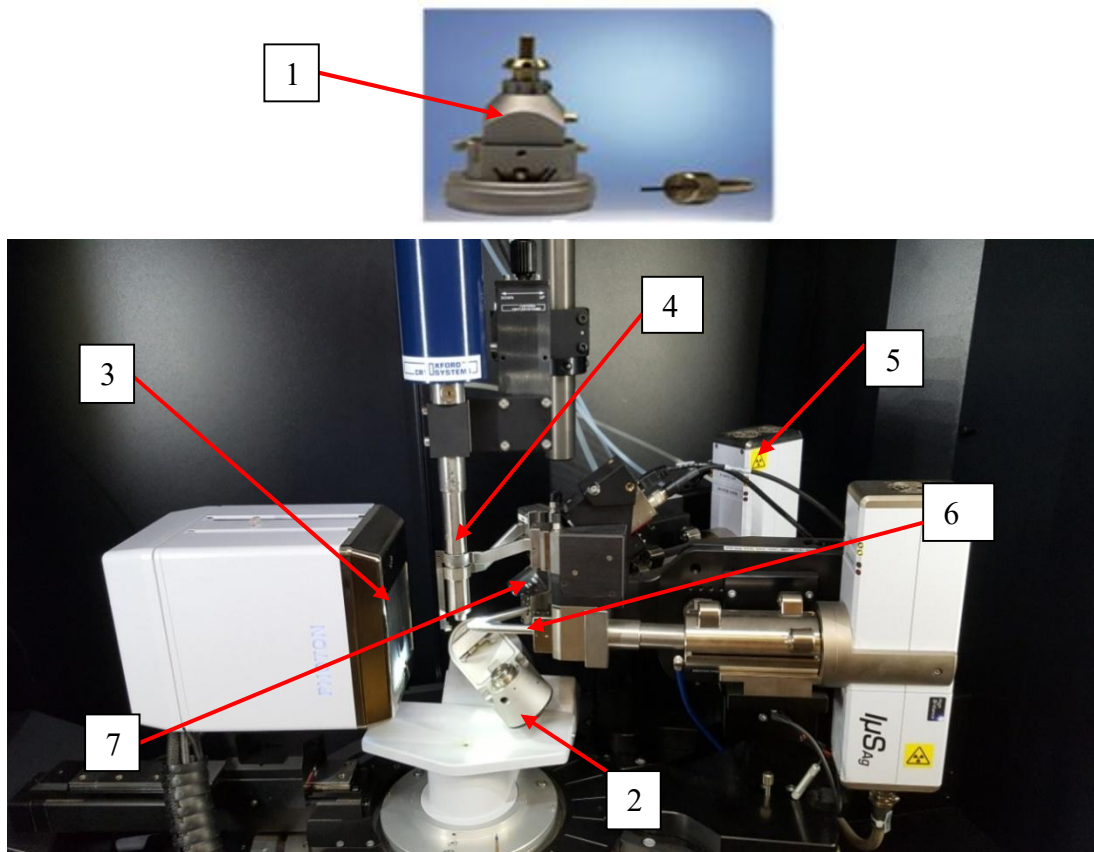


Figure 2: Diffractomètre BRUKER-AXS D8 Venture. 1-La tête goniométrique, 2-Goniomètre, 3- Détecteur CMOS (Photon 100), 4-Soufflette de gaz (700 series Cryostream), 5- Tube (Mo) à Rayons X, 6-Tube (Ag) à Rayons X, 7-Caméra.

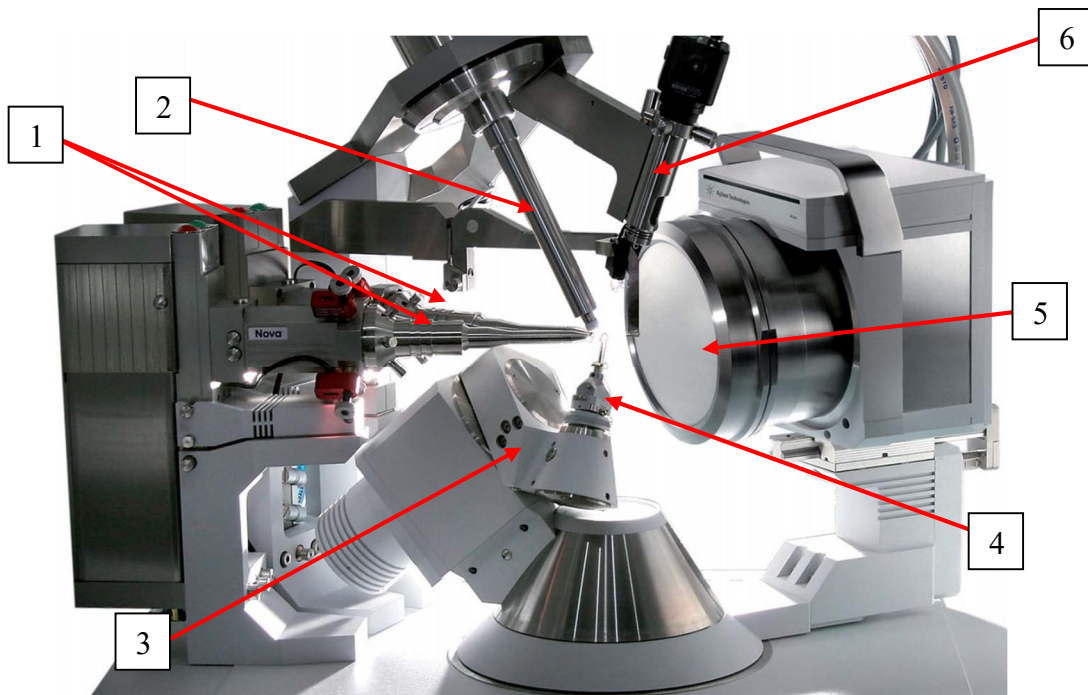


Figure 3: Diffractomètre Super Nova. 1- Source de Rayons X Mo et Cu. 2-Soufflette de l'azote sur l'échantillon, 3-Goniomètre, 4-tête goniométrique, 5- Détecteur CCD, 6-Caméra.

II.3.3. Traitement des images de diffraction

Après l'enregistrement des intensités diffractées, on opère à un traitement de ses dernières et cela pour:

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

opérations:

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

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

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

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

** Vérifier la qualité de la mesure.

** Mettre à la même échelle les intensités collectées.

** Obtenir un fichier contenant chaque réflexion mesurée associée à son intensité moyenne et à sa variance.

Le programme SORTAV présente de très bonnes caractéristiques pour la réduction des données.

II.3.4. Résolution de la structure

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

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

II.3.5. Affinement cristallographique

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

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

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

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

w_{hkl} : pondération assigné à chaque réflexion.

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

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

p : paramètres du modèle.

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

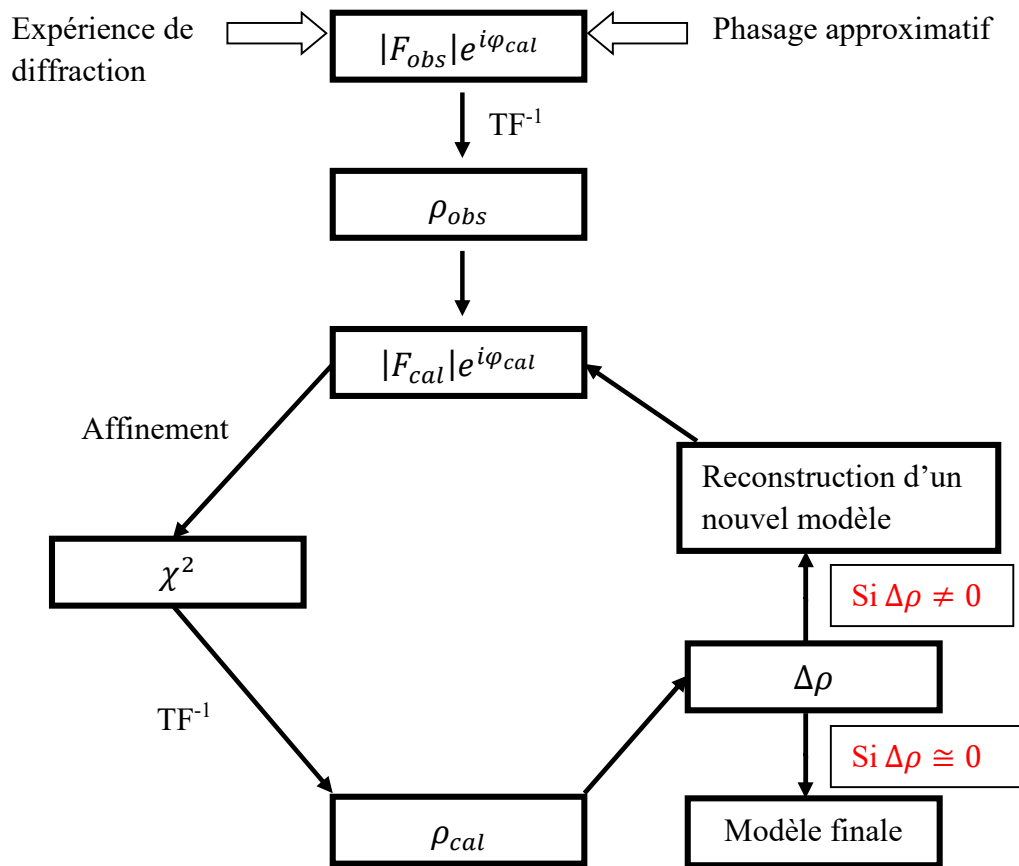


Diagramme 2: Processus d'affinement dans une détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

II.3.6. Tests de véracité du modèle construit

La qualité d'affinement dépend aussi de deux facteurs généralement utilisés pour estimer la qualité de l'affinement et la comparaison des modèles calculés et observés.

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

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

Le facteur d'accord (wR2):

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

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

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

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

N_{obs} : nombre de réflexions indépendantes mesurées.

N_p : nombre de paramètres du modèle.

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

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

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

Avec

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

et b deux paramètres à affiner.

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

Tableau 1 : Critères d'appréciation de la qualité de la structure d'un affinement atomique.

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

III. Les modèles de la densité électronique

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

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

\vec{H} : associé à un plan (hkl)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.1. Le modèle de l'atome indépendant

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

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

Chaque atome constituant deux termes

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

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

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

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

III.2. Le modèle multipolaire de la densité électronique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III.3. Estimation de la qualité des affinements

III.3.1. Les facteurs d'accord

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

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

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

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

III.3.2. Les cartes de la densité électronique résiduelle

Les cartes de la densité électronique résiduelle dans différents plans comme les facteurs d'accord présentent un critère de validité de l'affinement du modèle de la densité électronique. À partir du modèle utilisé, ces cartes sont calculées de la série de Fourier différences entre les facteurs de structures observés et calculés.

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

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

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

V : le volume de la maille.

K : est le facteur d'échelle.

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

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

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

La densité électronique de déformation expérimentale associée à la différence du module de facteurs de structures observé correspond à la phase obtenue à partir du modèle multipolaire et le module de facteur de structure calculé à partir du modèle sphérique. Les

cartes de la densité électronique de déformation expérimentale sont calculées jusqu'à $\sim 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ pour seulement la distribution électronique de couches de valences.

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

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

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

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

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

III.3.5. Test de la liaison rigide

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

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

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

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

III.4. Caractérisation topologique de la densité électronique

L'analyse topologique de la densité électronique totale permet d'analyser la nature des interactions interatomique et intermoléculaire. Cette analyse se base sur la théorie des atomes dans les molécules «AIM: Atoms In Molecules» développée par R. F. W. Bader [31]. Elle consiste à localiser les points dans l'espace réel sur lesquels le gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ de la densité électronique s'annule, ces points sont appelés les points critiques (PC) (Figure 4).



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

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

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

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

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

Les valeurs propres $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ caractérisent la densité électronique aux points critiques par un couple des valeurs (ω, σ) , ω est le nombre de valeurs propres non nulles de la matrice Hessienne (le rang de la matrice) et la signature σ est la somme des signes des trois valeurs propres. En général, dans les structures stables les points critiques sont de rang 3 ($\omega=3$) et ± 1

$\leq \sigma \leq \pm 3$. Un point critique qui a $\omega < 3$ est mathématiquement instable et disparaîtra sous des petites perturbations de la densité causé par le mouvement nucléaire. Donc on constate quatre types de points critiques selon les valeurs de σ (**Figure 5**):

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

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

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

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



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

Un opérateur important dans l'analyse de la topologie de la densité électronique est le Laplacien qui est la somme des trois valeurs propres de la matrice Hessienne et résultent dans le Laplacien de la densité électronique noté par $\nabla^2\rho(\vec{r})$. La fonction du Laplacien de la densité électronique au point critique est une fonction qui représente une finesse de détail sur la distribution locale de la densité électronique.

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

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

IV. Comparaison de détecteurs utilisés

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

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

Les détecteurs dits ponctuels (0D).

Les détecteurs linéaires ou courbes à une dimension (1D).

Les détecteurs bidimensionnels (2D), plats, cylindriques.

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

Au début les détecteurs bidimensionnels de type CCD et APS (CMOS) sont développés pour la photographie numérique, l'exploitation de ce type de technologie dans les détecteurs de diffractomètre à capteurs à photodiodes a permis l'automatisation des méthodes de résolution de structures, depuis plus de vingt ans avec des capteurs de type CCD (Charge

Coupled Device), puis de type APS-CMOS (Active Pixels Sensor). Et depuis plus de 8 ans le laboratoire CRM2 de Nancy où j'ai collecté les données de diffraction ont acquis le détecteur Bruker-AXS PHOTON100 [32], monté sur le diffractomètre Bruker-AXS D8 Venture. (Figure 6).

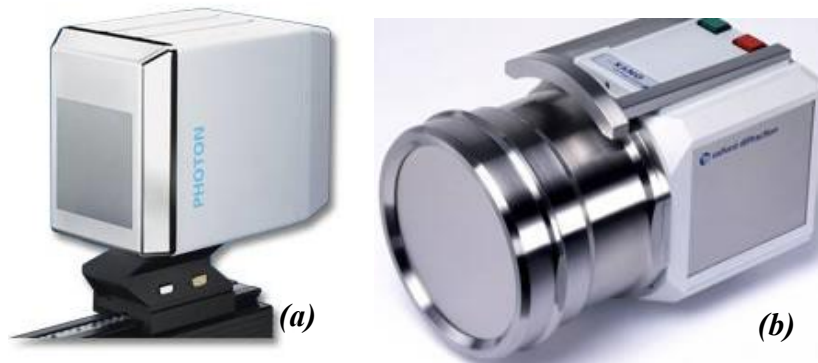


Figure 6: (a) Détecteur APS-CMOS-photon 100 (Complementary Metal Oxide Semiconductor), (b) détecteur CCD (Charged Coupled Device).

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

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

IV.2. Fibres optiques

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

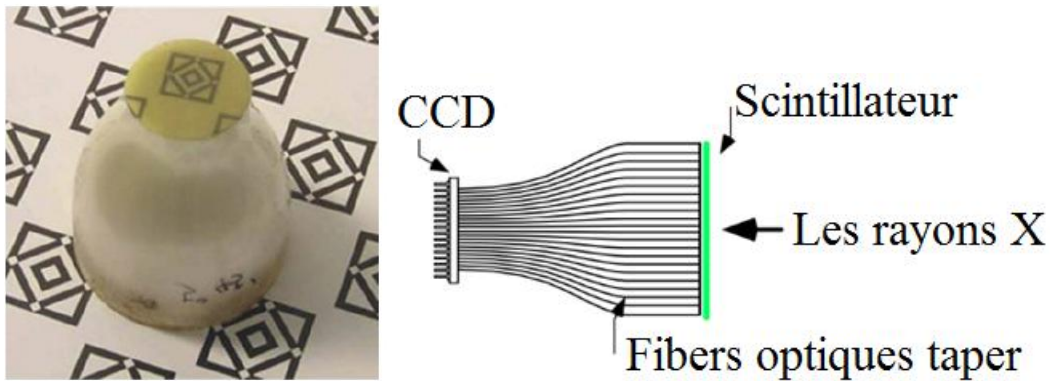


Figure 7: Système de fibres optiques (*taper* : type des fibres optique utilisés pour les détecteurs) permettant d'agrandir la surface de détection avec une surface du capteur plus faible.

L'utilisation de fibres optiques présente des inconvénients comme :

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

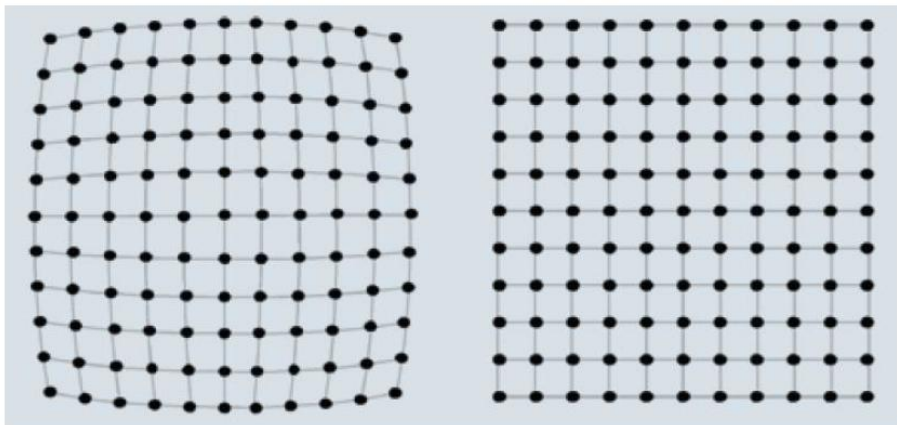


Figure 8: Distorsions d'une image après l'utilisation des fibres optiques.

- **Perte d'intensité importante** :

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

- **Zingers**

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

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

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

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

V. La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état stable peut absorber des photons d'énergie $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser. Pour enregistrer un spectre UV-visible on choisit une longueur d'onde de fréquence ν_0 supportables par la molécule. Ainsi, lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution, le faisceau transmis présente une intensité I inférieure à I_0 .

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

V.1. Les différents types de transitions

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

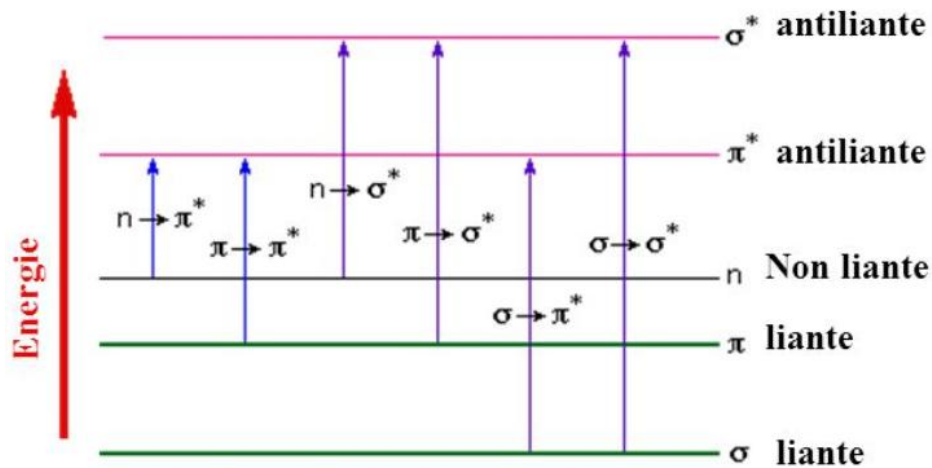


Figure 9: Les différentes transitions électroniques.

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

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

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

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

-Transitions d-d: Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d (en général, ces complexes sont colorés ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$)).

V.2. Transitions de transfert de charge

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

V.3. Loi de Beer-Lambert

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

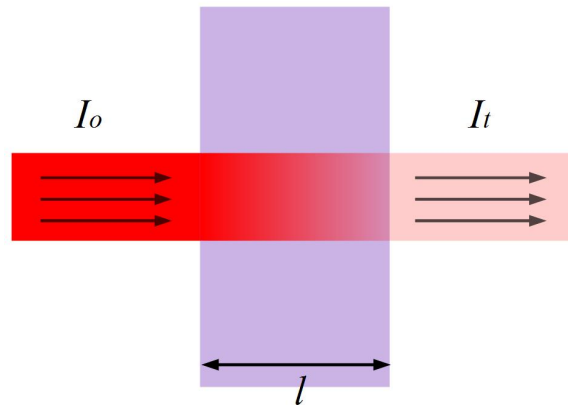


Figure 10: Phénomène d'absorption avec I_t I_0 .

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

$$I = I_0 e^{-k l C}$$

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

k : constante caractéristique de l'échantillon.

l : épaisseur d'absorption (cm).

C : concentration de la solution.

Cette équation peut se réécrire.

$$\log(I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C.$$

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

* $I/I_0 = T$ est la transmission

* % T est la transmittance

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

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

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

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

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

Le spectrophotomètre UV comprend :

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

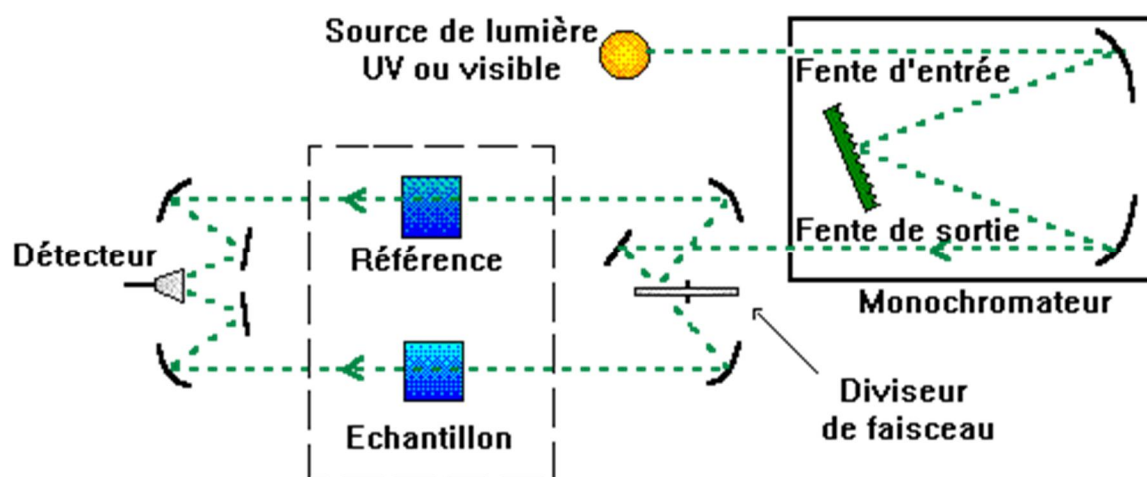


Figure 11: Schéma de fonctionnement de l'UV.

V.5. Spectres d'absorption UV-Visible

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



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

VI. L'optique non linéaire

Le domaine de la physique appelé optique traite de l'interaction de la lumière avec la matière et révèle les interactions entre la lumière et la matière telle que l'absorption, la transparence ou la réfraction d'un matériau. Dans la nature, les ondes lumineuses ont de faibles intensités et n'interagissent pas entre elles, lorsqu'elles pénètrent un milieu «*c'est le domaine optique linéaire*». Les propriétés optiques commencent à dépendre de l'intensité lumineuse dans ce cas-là les ondes deviennent plus intenses «*c'est le domaine optique non-linéaire*». Ces propriétés représentent l'étude des résultats de la modification des propriétés optiques d'un milieu lorsqu'on excite un matériau avec une source de lumière, il se produit un phénomène d'absorption optique de l'énergie incidente. L'optique non linéaire est découverte avec la naissance de la génération de seconde harmonique par Franken et son équipe en (1961) [35], 1960 Maiman réalisa le premier laser de travail. Après cette découverte, de nombreuses études sont effectuées pour mieux comprendre ce phénomène de la physique et ses applications non linéaires comme les fibres optiques, le traitement d'images et le stockage des données [36-37].

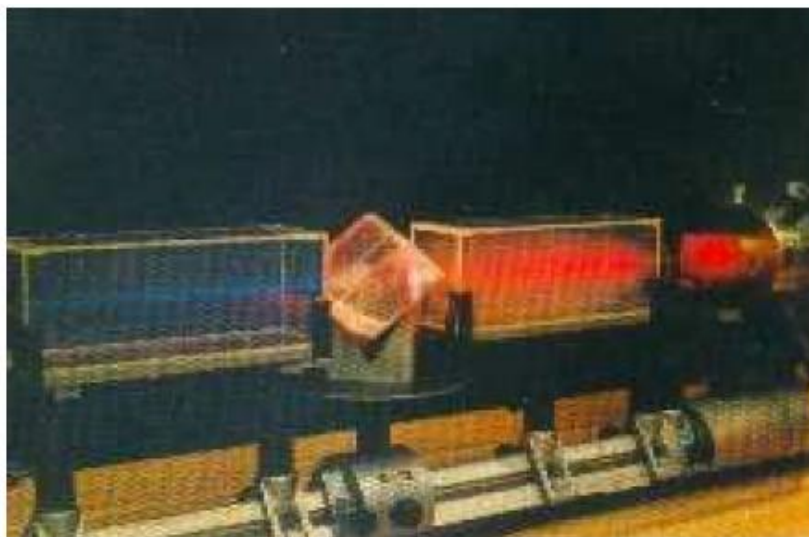


Figure 13: Expérience de Franck et al. 1961 [35].

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

VI.1. Origine de la non linéarité

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

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

VI.2. La polarisation du milieu

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

VI.2.1. Polarisation macroscopique

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

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

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

La réponse du milieu devient non linéaire si on a appliqué des champs élevés produits par des lasers, donc il est nécessaire de tenir compte d'autres termes dits non linéaires, on obtient alors la polarisation du milieu :

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

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

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

$\chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E}$: optique non linéaire donnant des effets du troisième ordre comme la génération de la troisième harmonique. On constate que la polarisation s'écrit comme la somme de la polarisation linéaire et non linéaire.

VI.2.2. Polarisation microscopique

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

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

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

α : tenseur de polarisabilité linéaire.

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

VI.3. Génération du second harmonique

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

La réponse non linéaire du second ordre harmonique ou la génération de la seconde harmonique (SGH) dépend fortement des propriétés de symétrie de ce matériau. Considérons

le cas d'un matériau centrosymétrique; la susceptibilité non linéaire du matériau doit rester identique lors de cette symétrie, c'est-à-dire $\chi^{(2)} = -\chi^{(2)}$ et donc $\chi^{(2)} = 0$. Elle traduit la réponse non linéaire du deuxième ordre du matériau centrosymétrique, et elle est nulle.

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

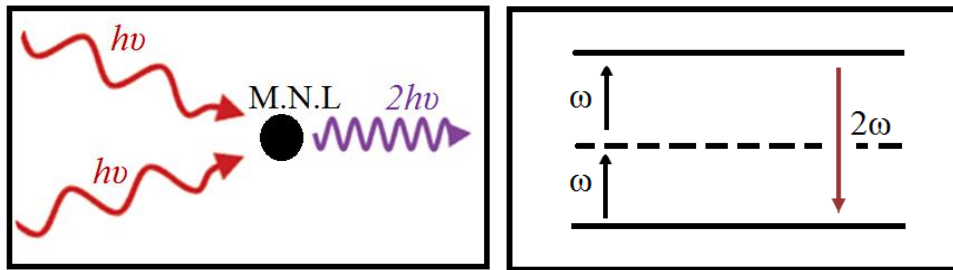


Figure 14 : Diagramme quantique du processus de génération de second harmonique. Les traits continu et discontinu montrent le niveau d'énergie réelle et virtuelle respectivement.

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

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

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

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

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

La **Figure 15** montre la technique des franges de Maker laquelle mesure le coefficient non linéaire d'un matériau lorsqu'il subit un mouvement rotationnel. Elle permet d'enregistrer la variation de l'intensité du signal harmonique généré dans le matériau en fonction de l'angle

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

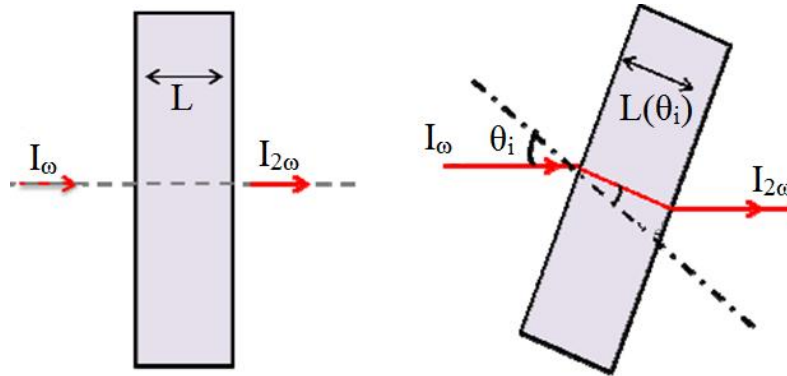


Figure 15: Schéma illustrant la variation de la longueur effective L en fonction de l'angle incident θ_i .

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

d : épaisseur de l'échantillon.

n_0 : indice de réfraction linéaire du matériau.

En effet lorsqu'on change la longueur d'échantillon L traversé par l'onde incidente en changeant continument l'angle d'incidence de cette onde sur l'échantillon. Les modèles théoriques exposés dans la littérature [40-43] permet alors une corrélation avec les résultats expérimentaux comme le présentent les franges de Maker de la génération de secondes harmoniques ce qu'ils traduisent que la longueur d'échantillon effectivement traversée par une onde lumineuse dépend de l'angle d'incidence θ sur le matériau. Ces franges de Maker présentent une suite périodique de maxima et de minima de l'intensité transmise $I_{2\omega}$ en fonction de l'angle d'incidence de l'onde fondamentale (**Figure 16**). Elles résultent de l'interaction de l'onde libre et de l'onde forcée coexistant dans le milieu et donnent lieu à des interférences se propageant à une fréquence 2ω . L'onde libre correspond à la propagation de l'onde de seconde harmonique de pulsation 2ω et de vecteur d'onde $k2\omega$ et l'onde forcée correspond à la propagation de la polarisation non-linéaire dans le matériau. La figure montre un exemple de franges de Maker en fonction de l'angle incident θ_i .

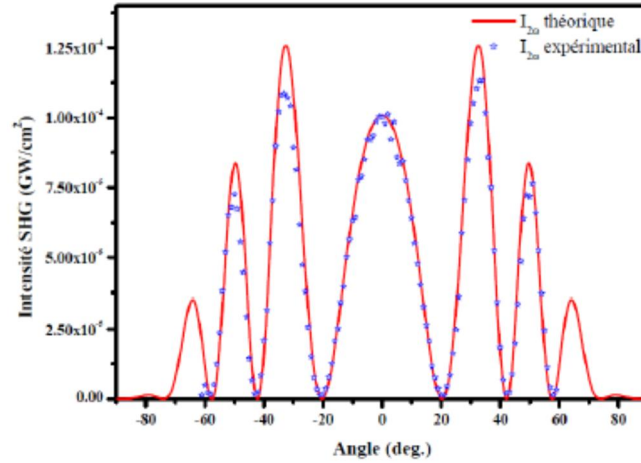


Figure 16: Franges de Maker en fonction de l'angle incident θ_i .

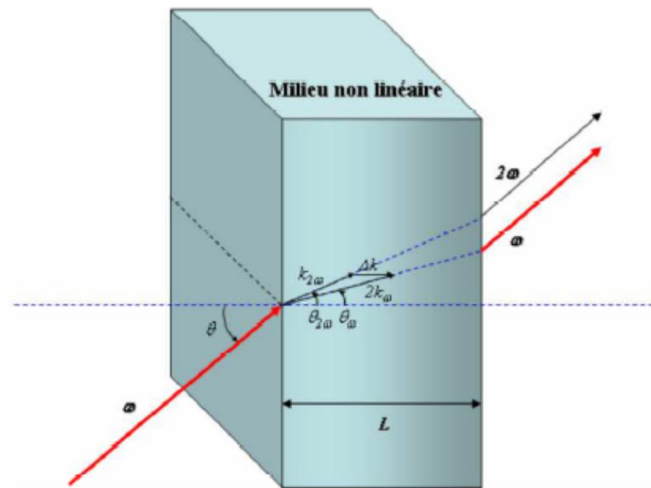


Figure 17: Génération du second harmonique dans une couche mince.

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

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

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

L : représente l'épaisseur de l'échantillon.

I_ω : intensité de l'onde fondamentale.

d_{eff} : coefficient non-linéaire.

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

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

Δk : désaccord de phase entre ces deux ondes.

ϵ_0 : permittivité électrique du vide.

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

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

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

VI.4. Génération du troisième harmonique

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

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

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

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

La génération du troisième harmonique représente un phénomène de diffusion non linéaire harmonisé entre trois photons de pulsation ω pompés sur un milieu dans un intervalle de temps très court pour créer un photon de pulsation 3ω , cet événement appelé aussi le

triplement de fréquences. Les molécules excitées diffusent un photon avec une énergie trois fois plus importante (**Figure 18**).

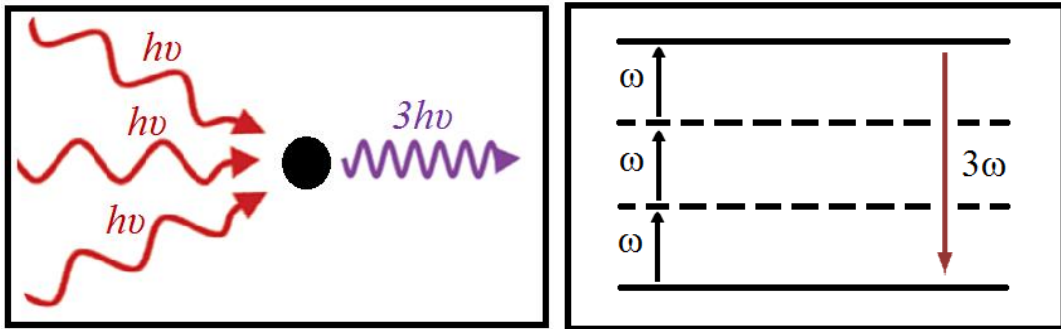


Figure 18: Diagramme quantique du processus de triplement de fréquence

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Où

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

c : vitesse de la lumière dans le vide.

ε_0 : permittivité électrique du vide.

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

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

VI.5. Introduction la figure de mérite

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

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

Une solution possible consiste à utiliser des durées d'impulsions bien inférieures à la nano et même picoseconde [52], en particulier des impulsions en femto seconde (fs), qui sont appliquées à l'état actuel de la technique. L'outil est basé sur le concept de réflectométrie diffuse, notamment en ce qui concerne la préparation de l'échantillon. En utilisant une source de lumière laser accordable de 40 femto secondes, il est montré que des signaux de deuxième et troisième harmonique peuvent être obtenus. Les signaux respectifs sont à leur tour

utilisés pour définir un facteur de mérite qui permet l'attribution non ambiguë de la phase polaire ou non polaire, respectivement.

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

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

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

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

En matière d'unités de détection, les valeurs absolues de f_R dépendent largement de l'évaluation du signal mesuré. Prise en compte des distributions spectrales gaussiennes avec

les largeurs de pics $\text{FWHM}_{2\omega} = \sqrt{2}s$ et $\text{FWHM}_{3\omega} = \sqrt{3}s$ (FWHM: pleine largeur à mi-hauteur), l'équation précédente devient

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

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

VI.6. Montage expérimental

Ce travail a été accompli à travers une collaboration avec l'équipe de recherche du Professeur Mirco Immlau au laboratoire « Ultra fastphysics » de l'université d'Osnabrück (Allemagne). La **figure 19** montre le dispositif expérimental utilisé. Les mesures ont été réalisées en utilisant la longueur d'onde 1400 nm et une puissance de 46 mW avec une intensité de l'ordre de 10^{16} W/m².

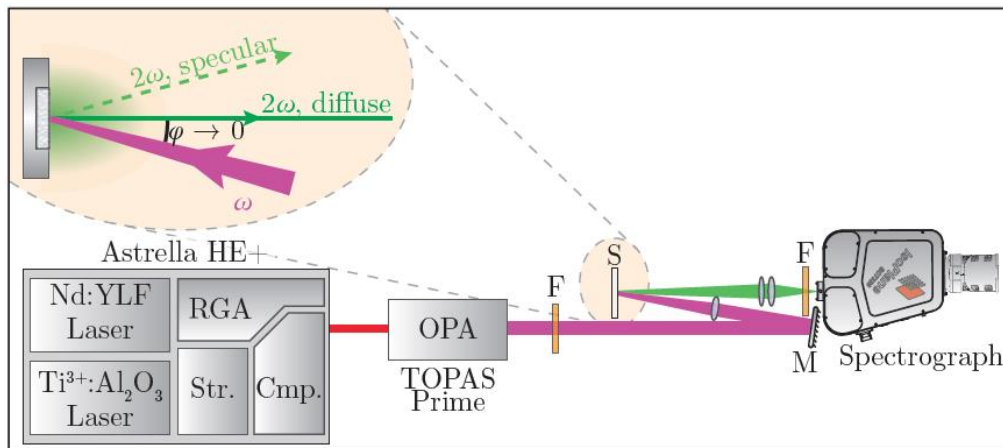


Figure 19: Montage expérimental pour la réflectométrie diffuse non linéaire à impulsions.

Str : brancard d'impulsion

RGA : amplificateur régénératif

Cmp : impulsion-compresseur

OPA : amplificateur paramétrique optique

F : filtre, M : miroir, S : échantillon.

VII. Références

- [1] R. Hoffmann, (1998). Crystal-Cloudy, Crystal-Clear. *Am. Sci.* 86 (1), 15-18.
- [2] C. Lecomte, (2012). Initiative africaine de l'IUCr, Cours de Cristallographie Avancée, éléments de diffraction des rayons X par les cristaux. CRM2, Université de Dschang (Cameroun).
- [3] P. J. Becker & P. Coppens, (1975). *Acta Cryst.* A31, 417-425.
- [4] R. H. Blessing, & C. Lecomte, (1991). *The Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design*. Jeffrey, G. A. & Piniella, J. F. éditeurs. Plenum Press, New York. 'Experimental requirements for charge density analysis' pp. 155-183.
- [5] L.V. Azaroff, (1995). *Acta Cryst.* 8, 701-704.
- [6] K. Wilson, (1992). "Mathematical, physical and chemical tables". *International Tables for Crystallography*, Vol C, Ed. A.J.C. Academic Publishers, Dordrecht : 4.2.4.2, 193-199.
- [7] E. N. Maslen, (2006). X-ray absorption. *International Tables for Crystallography*. Vol. C, ch. 6.3, 599-608.
- [8] APEX2. (2010). Bruker AXS Inc.: 5465 East Cheryl Parkway, Madison, Madison, WI 53711.
- [9] Oxford Diffraction (2009). CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
- [10] G. T. DeTitta, (1985). *ABSORB. J. Appl. Cryst.* 18, 75-79.
- [11] R. H. Blessing, (1989). *J. Appl. Cryst.* 22, 396-397.
- [12] R. H. Blessing, (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 421-426.
- [13] M. Shiono & M. M. Woolfson, (1992). *Acta Cryst. A*, 48, 451-456.
- [14] G. Oszlányi & A. Süto, (2004). *Acta Cryst. A*, 60, 134-141.
- [15] W. Bragg, (1929). *Mathematical, Physical and Engineering Science*, 123, 537-559.
- [16] J. Feng, (2012). *Acta Cryst. A*68, Mar 2012.
- [17] G. M. Sheldrick, (2007). *Acta Cryst. A* 64, 112-122.
- [18] Sayre D. (1952). *Acta Cryst.* 5, 60-65.
- [19] C. Giacovazzo, D. Siliqi & G. Zanotti, (1995). *Acta Cryst.* A51, 177-188.
- [20] C. Giacovazzo, (1980). *Direct methods in crystallography*. Academic Press, 1980, the University of California, 432P.
- [21] C. Giacovazzo, (1996). *Direct methods*. In *International Tables for Crystallography*, vol B. Edited by Shmueli U. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 201-229.
- [22] H. Hauptman, (1997). *Curr. Opin. Struct. Biol.* 7. 672-680.
- [23] E. Clementi & D.L. Raimondi, (1963). *J. Chem. Phys.* 38, 2886-2689.
- [24] R. F. Stewart, (1973). *J. Chem. Phys.* 58 (4), 1668-1676.
- [25] N.K. Hansan & P. Coppens, (1978). *Acta Cryst.* A34, 909-921.
- [26] P. Coppens, R. T. N. Guru, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker & Y.W. Yang, (1979). *Acta Cryst.* A35, 63-72.
- [27] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomte, & C. Jelsch, (2006). *Acta Cryst.* A38, 38-34.
- [28] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, & C. Lecomte, (2005). *J. Appl. Cryst.* 38, 38-54.
- [29] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte & C. Jelsch, (2001). *J. Applied Crystallography*. 34, 241-223.

- [30] F. L. Hirshfeld, (1976). *Acta Cryst.* A32, 239-244.
- [31] R. F. W. Bader, (1990). *Atoms in Molecules a Quantum Theory*, Oxford Univ.Press.
- [32] R. Durst, B. Becker, J. Kaercher, & G. Wachter, (2011).
- [33] H. Roehrig, T. Yu & W. V. Schempp, (1994). R.B. Hoover, & A.B.C. Walker, Jr., edited by, pp.388–401.
- [34] W. A. Paciorek, M. Meyer & G. Chapuis, (1999). *J. Appl. Crystallogr.* 32, 11–14.
- [35] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, & G. Weinreich, (1961). *Phys. Rev. Lett.* 7, 118.
- [36] S.S. Gupte, A. Marcano, R.D. Pradhan, C.F. Desai, & J. Melikechi, (2001). *Appl. Phys.* 89, 4939.
- [37] P. R., Newman, L. F., Warren, P., Cunningham, T. Y., Chang, D. E., Cooper, G. L. Burdge, P. Polak-Dingels & C. K. Lowe-Ma, (1990). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 173, 557.
- [38] N.B. Colthup, L.H. Daly & S.E. Willely, (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York,
- [39] L.J. Bellamy, (1975). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London.
- [40] J., Jerphagnon, S. K. Kurtz, (1970). *J. of Appl. Phys.* 41 (4), 1667-1681.
- [41] J., Jerphagnon, S. K. Kurtz, (1970). *Phys. Rev. B*1(4), 1739-1744.
- [42] W. N. Herman, & L. M. Hayden, (1995). *J. Opt. Soc. Am. B* 12(9), 416-427.
- [43] F. Kajzar, “Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials”, ed. M. G. Kuzyk and C. W. Dirk, Marcel Dekker (1998) ISBN 0-8247-9968-2.
- [44] G. P. AGRAWAL, (2001). *Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press, San Diego, 3 ed.
- [45] R. W. BOYD, (2003). *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego, 2 ed.
- [46] P. N. BUTCHER & D. N. COTTER, (1990). *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge, University Press, Cambridge.
- [47] Y. S. KIVSHAR, & G. P. AGRAWAL, (2003). *Optical Solitons: From Fibers to Photonic Crystals*, Academic Press, San Diego.
- [48] F. Drouart, Thèse de doctorat en Électromagnétisme (2009) «Non-Linéarité Kerr dans les Fibres Optiques Microstructurées»
- [49] G.O. Jones & P.A. Thomas, (2002). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 58, 168–178.
- [50] C. Buchsbaum, & M.U. Schmidt, (2007) *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 63, 926–932.
- [51] E. Kim, A. Steinbrück, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, T. Pertsch, R. Grange, (2013). *ACS Nano.* 7, 5343–5349.
- [52] B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry, (1996). *Phys. Rev. B.* 53, 1749–1761.
- [53] J. Dai, M.H. Yuan, J.H. Zeng, Q.F. Dai, S. Lan, C. Xiao & S.L. Tie, (2014). *Appl. Opt.* 53, 189–194.

Chapitre III

Etude Structurale de composés à base la mélamine

I. Introduction

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

Une étude sur la protonation de la mélamine montre que tous les composés répertoriés dans la base de données (CCDC) (ConQuest version 1.18) sont protonés sur les atomes de la triazine et non pas sur les groupements- NH₂. En conséquence, les groupes amine du cycle triazine sont impliqués dans des liaisons hydrogène comme donneur et l'imine comme accepteur. Selon la théorie des graphes, les cations de melaminium forment des cycles de type $R_2^2(8)$ ou $R_4^4(12)R_2^1(6)R_1^2(4)R_3^3(10)$ et $R_4^4(14)$ avec différents anions [1].

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

Dans une troisième étape, nous avons essayé de calculer la densité électronique à partir des données expérimentales de l'affinement de la structure cristalline. En cristallographie, l'affinement de la structure cristalline commence par le modèle de l'atome indépendant et sphérique (IAM) qui ne tient pas compte des différentes interactions autour des atomes, puis par le modèle elliptique. Les résultats obtenus montrent que les cartes de la densité électronique résiduelle après l'affinement de ces modèles présentent des pics significatifs de la densité lesquels nous amènent à affiner davantage en utilisant le modèle de multipolaire. Pour cela nous avons amélioré la qualité des résultats de l'affinement utilisant le modèle Hansen & Coppens. A la fin de cet affinement, nous avons calculé les cartes de la densité électronique de déformation statique, effectué le test de la liaison rigide et les caractéristiques topologiques de la densité électronique aux points critiques.

II. Partie expérimentale

II.1. Préparation des cristaux

Après quelques jours d'évaporation, des cristaux transparents de composés melaminium sulfate (*MeS*) et ammelinium nitrate (*MeN*) se forment à partir des solutions aqueuses des quantités stœchiométriques de la mélamine et de l'acide sulfurique et l'acide nitrique (**Figure 1**). Après avoir observé la solubilité complète de la mélamine, l'acide sulfurique a été ajouté à température ambiante, pendant que l'acide nitrique a été ajouté après une demi-heure de chauffage de la solution jusqu'à 80°C (**Schéma 01**). L'étude expérimentale des composés et la description sont détaillées dans les étapes suivantes.

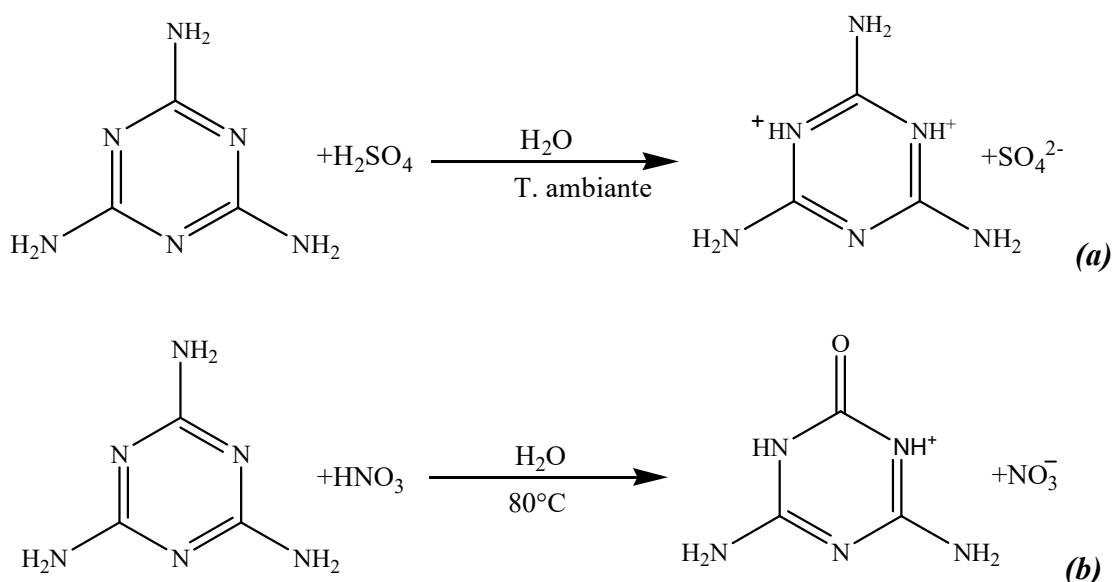


Schéma 1: Schéma réactionnel des composés (a) melaminium sulfate et (b) ammelinium nitrate.

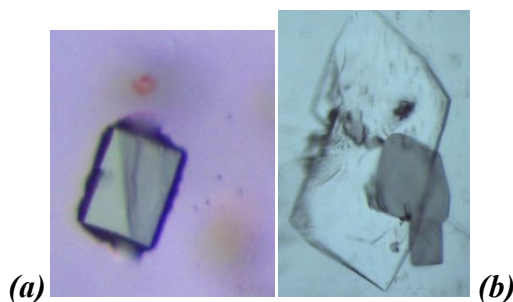


Figure 1: Des monocristaux de composés (a) melaminium sulfate et (b) ammelinium nitrate.

II.2. Enregistrement des intensités

Pour chaque composé, un monocristal choisi est collé sur une tige de silice et monté sur une tête goniométrique. L'enregistrement des intensités diffractées ont été réalisé à basse température (100 K) sur un diffractomètre D8 Venture Bruker équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CMOS100, utilisant la radiation $K\alpha$ -Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) du molybdène, dans un domaine angulaire allant de $2.8^\circ \leq \theta \leq 57.3^\circ$ pour le composé *MeS* et $45.4^\circ \leq \theta \leq 3.6^\circ$ pour le composé *MeN*. La collecte des données a été faite en utilisant le programme APEX III [2], et la correction d'absorption a été effectuée par le programme ABSORB. Les structures cristallines de composés *MeS* et *MeN* ont été affinés à partir de 198491 et 87675 réflexions mesurées dans les domaines ($h : -42 \rightarrow 43, k : -20 \rightarrow 20, l : -30 \rightarrow 30$) et ($h: -18 \rightarrow 18, k: -12 \rightarrow 12, l: -26 \rightarrow 26$) respectivement. Les intensités ont été enregistrées jusqu'à la résolution 1.184 \AA^{-1} pour *MeS* et 1.002 \AA^{-1} pour le composé *MeN*. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont rapportées dans le **Tableau 1**.

II.3. Résolution et affinement

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

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

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

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

Affinement en F ²	<i>MeS</i>	<i>MeN</i>
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.025	0.031
$wR(F^2)$	0.070	0.095
<i>S</i>	1.06	1.08
No. de réflexions indépendantes	10724	6221
$\Delta\rho$ (<i>min,max</i>) (eÅ ⁻³)	-0.75, 0.54	-0.38, 0.56

III. Etude cristallographique du composé *MeS*

III.1. L'unité asymétrique

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

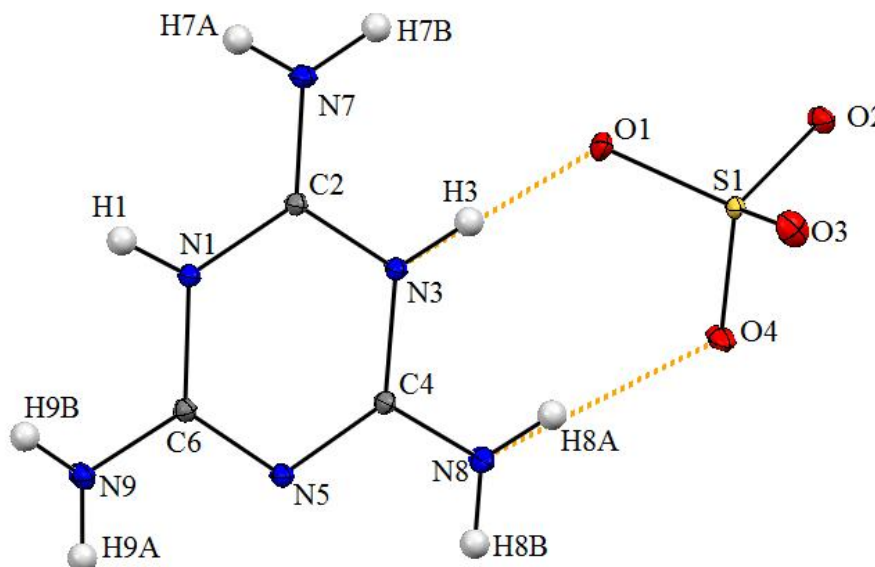


Figure 2: L'unité asymétrique du composé melaminium sulfate.

III.2. Description de la structure cristalline

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

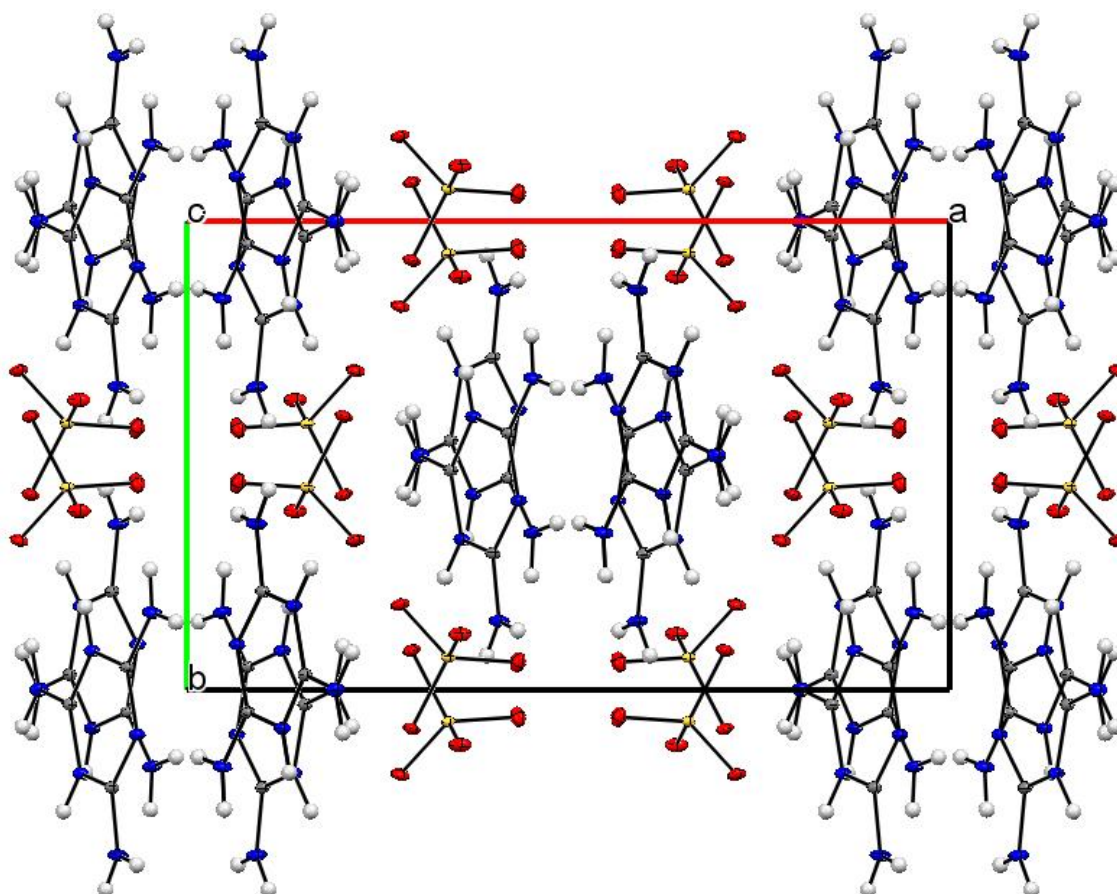


Figure 3: Arrangement des doubles couches cationiques et anioniques de *MeS*.

III.3. Entité cationique du composé *MeS*

L'interaction de l'acide sulfurique avec la mélamine conduit à la protonation des sites azotés du cycle triazine [6], cette double protonation du cycle aromatique a été observée aussi dans 12 autres structures publiées.

La protonation du cycle aromatique de la mélamine a modifié la géométrie des liaisons interatomiques (C—N) du cycle par rapport à la structure cristalline de la mélamine neutre. Les distances interatomiques C—N du cycle triazine sont comprises entre 1.3332 (4) Å et 1.3743 (2) Å avec une valeur moyenne de $\langle 1.353(4) \text{ Å} \rangle$, lesquelles sont légèrement étendues par rapport à la structure de la mélamine (entre 1.332 Å et 1.351 Å) [7]. Quant aux liaisons C—NH₂, la protonation de la triazine conduit à une contraction des liaisons entre le cycle triazine et les groupements amine qui présentent des distances entre 1.3055 (4) Å et 1.3179 (4) Å. Les fonctions des groupements amines ne sont pas parfaitement dans le plan moyen du cycle aromatique (déviations maximales de 0.079 Å).

Les angles internes C—N—C sur les sites des amines protonés sont plus larges par rapport au site d'amine non protoné ($120.32(2)^\circ$ et $120.20(2)^\circ$ vs $116.84(2)^\circ$). Les mêmes caractéristiques sont observées pour les entités cationiques melaminium dans des différentes structures et peut s'expliquer par l'effet stérique résultant de la paire libre d'électrons d'azote et l'engagement de ces atomes dans des liaisons hydrogène fortes [8] (Tableau 3). A la suite de la protonation du cycle aromatique de la mélamine, l'angle interne N—C—N impliqué avec les atomes d'azote protonés (N1—C2—N3 ($117.84(2)^\circ$)) est significativement plus petit que l'angle N—C—N impliqué avec les sites protoné et non-protoné (N3—C4—N5 ($122.04(3)^\circ$) et N1—C6—N5 ($122.52(3)^\circ$)).

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

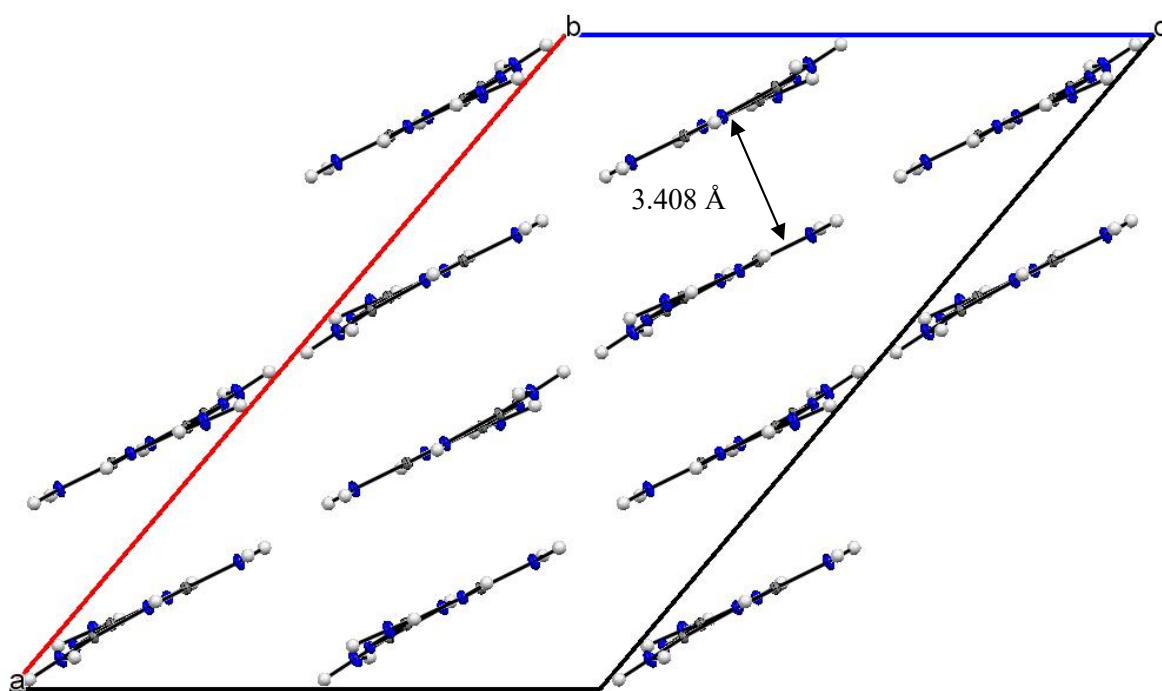


Figure 4: Arrangement des couches cationiques dans *MeS* dans le plan (*ac*).

Tableau 3 : Distances et angles dans le cation melaminium.

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Angle (°)
N1—C2	1.3521 (4)	C2—N1—C6	120.32 (2)
N1—C6	1.3676 (4)	C6—N5—C4	116.84 (2)
N3—C2	1.3511 (4)	C2—N3—C4	120.20 (2)
N3—C4	1.3743 (4)	N5—C6—N1	122.52 (3)
N5—C6	1.3332 (4)	N5—C4—N3	122.04 (3)
N5—C4	1.3410 (4)	N3—C2—N1	117.84 (2)
N1—H1	0.843 (13)	N7—C2—N1	120.71 (3)
N3—H3	0.929 (13)	N9—C6—N5	119.90 (3)
		N8—C4—N3	117.84 (3)

III.4. Entité anionique du composé *MeS*

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

Les angles de liaisons O—S—O présentent des valeurs comprises entre 107.92 (16) ° et 111.94 (18) ° avec une valeur moyenne $\langle \text{O—S1—O} \rangle = 109.454 (17)^\circ$. Tous les atomes d'oxygène de l'entité anionique sont affectés par l'environnement cationique ce qui explique la variation des valeurs de liaisons S—O et des angles O—S—O. Cette entité anionique joue un rôle important dans la cohésion entre les différentes couches cationiques de la structure cristalline du composé *MeS*. Les distances S—O et les angles O—S—O sont reportés dans le tableau suivant (Tableau 4).

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

S1	O1	O2	O3	O4
O1	1.4817 (3)	2.4052 (4)	2.436 (4)	2.4086 (5)
O2	108.73 (16)	1.4774 (3)	2.4211 (4)	2.4153 (7)
O3	110.94 (18)	111.08 (17)	1.4601 (3)	2.4154 (6)
O4	107.92 (16)	108.59 (15)	109.53 (19)	1.4969 (3)

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

III.5. Les liaisons hydrogène

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

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

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

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N9—H9A···N5 ⁱⁱ	0.823 (12)	2.153 (12)	2.9762 (4)	178.4 (12)
N3—H3···O1 ⁱⁱⁱ	0.929 (13)	1.686 (13)	2.6122 (4)	174.2 (12)
N7—H7B···O2 ⁱ	0.931 (11)	1.929 (11)	2.8204 (4)	159.7 (10)
N7—H7A···O2 ^{iv}	0.836 (12)	1.987 (12)	2.8197 (4)	173.9 (11)
N8—H8B···O3 ^{vi}	0.868 (10)	2.040 (10)	2.8575 (5)	156.5 (9)
N8—H8B···O3 ^{vii}	0.868 (10)	2.457 (10)	2.9633 (4)	117.8 (8)
N9—H9B···O3 ^v	0.852 (10)	2.319 (10)	2.8750 (4)	123.2 (8)
N8—H8A···O4 ⁱⁱⁱ	0.866 (11)	1.982 (10)	2.8398 (4)	170.3 (10)
N9—H9B···O4 ^{iv}	0.852 (10)	2.579 (10)	3.2197 (4)	132.9 (8)
N1—H1···O4 ^{iv}	0.843 (13)	1.787 (13)	2.6239 (4)	172.1 (12)

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

Le premier type de liaisons hydrogène lie une paire de cation melaminium voisin de la même couche via des interactions N—H···N entre les groupements amine (—NH₂) (N9) et les amines secondaires non protonés (N5) du cycle aromatique triazine. Ces interactions forment des clusters gérés par huit atomes selon la théorie des graphes (type $R_2^2(8)$). Les dimères cationiques apparaissent plans dans le même plan moyen moléculaire le long de la diagonale du plan [101] (**Figure 04**).

Tous les groupements amine et imine sont impliqués dans des liaisons hydrogène avec les anions sulfate voisins. Chaque cation du melaminium est impliqué comme donneur de neuf liaisons hydrogène de type N—H···O avec six anions différents. Parmi ces interactions on note plusieurs valeurs des angles D—H···A (trois angles entre 117.8 (8)° et 132.9(8)° et

les autres angles sont entre $156.5 (9)^\circ$ et $174.2 (12)^\circ$, reflètent la force des liaisons hydrogène intermoléculaires dans ce système cristallin [9].

Chaque anion est accepteur de huit liaisons hydrogène émanant de six cations différents. Les entités anioniques sont liées aux dimères des cations de la même couche, ainsi qu'aux dimères en dessus et en dessous de l'entité anionique (**Figure 5**). Les distances de trois interactions $N-H\cdots O$ qui relient les différentes couches sont $N9-H9B\cdots O3$: $2.8750 (4) \text{ \AA}$ et $N8-H8B\cdots O3$: $2.9633 (4) \text{ \AA}$, ces longues liaisons sont associées également à des angles plus petits [$123.2 (8)^\circ$ et $117.8 (8)^\circ$]. Les interactions $N-H\cdots O$ sont importantes et contrôlent l'arrangement moléculaire des anions et des cations.

Tous les atomes d'oxygène engagés dans des liaisons hydrogène tel que l'atome d'oxygène O1 accepte une liaison hydrogène forte et l'atome d'oxygène O2 accepte deux liaisons. Concernant les atomes d'oxygène O3 et O4, ils sont accepteurs, chacun de trois liaisons hydrogène, tandis que l'atome O3 joue un rôle plus important en reliant les couches moléculaires de différents plan parallèles.

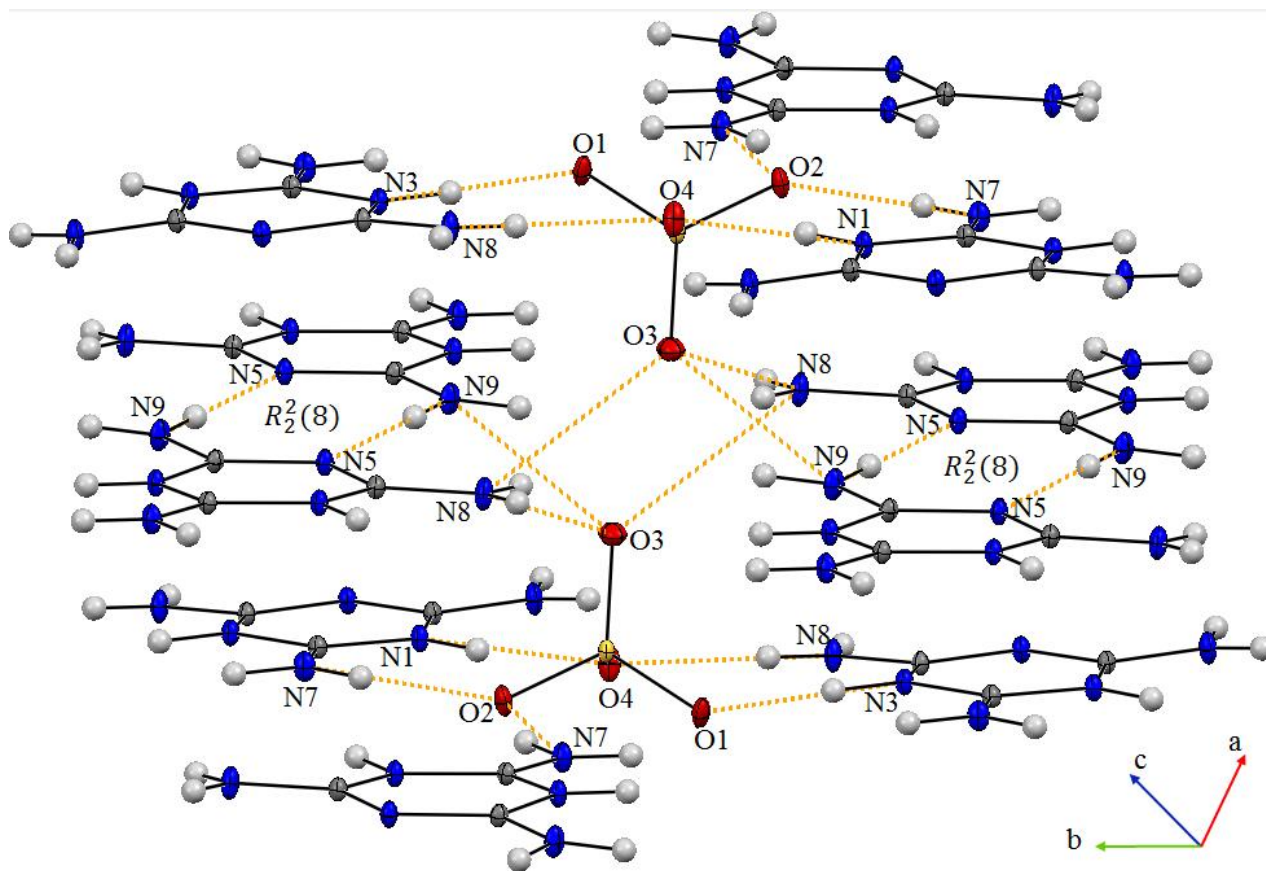


Figure 5: Liaisons hydrogène dans le composé *MeS*.

IV. Analyse de la surface Hirshfeld

L'analyse de la surface Hirshfeld (*SH*) représente un outil crucial pour obtenir un aperçu supplémentaire des interactions intermoléculaires dans un cristal. La taille et la forme de la *SH* permettent de faire des investigations qualitative et quantitative ainsi que la visualisation des différentes interactions intermoléculaires dans les cristaux [10]. La *SH* entourant une molécule est définie par un ensemble de points dans l'espace 3D où la contribution à la densité électronique des molécules d'unité asymétrique est égale à la contribution de toutes les autres molécules. Les surfaces moléculaires de Hirshfeld sont construites sur la base de la distribution des électrons calculée comme la somme des densités des électrons atomiques sphériques [11-12]. Ainsi, une isosurface est obtenue [13], et pour chaque point de l'isosurface deux distances peuvent être définies :

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

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

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

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

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

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

La combinaison de d_e et d_i sous la forme d'un tracé d'empreintes digitales (finger print plot) 2D fournit un résumé des contacts intermoléculaires dans le cristal qui sont complémentaires avec les surfaces de Hirshfeld [15]. Ces cartes fournissent des informations sur les interactions intermoléculaires dans l'environnement immédiat de chaque molécule dans l'unité asymétrique. Les empreintes digitales permettent l'attribution facile de la contribution d'un contact intermoléculaire à un certain type d'interaction et résumant quantitativement la nature et le type des contacts intermoléculaires.

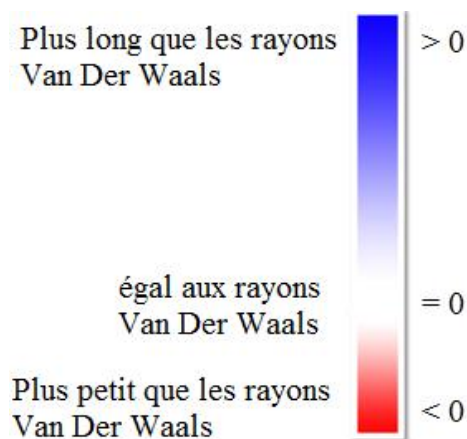


Figure 6: Couleurs appropriées à d_{norm} dans la SH .

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

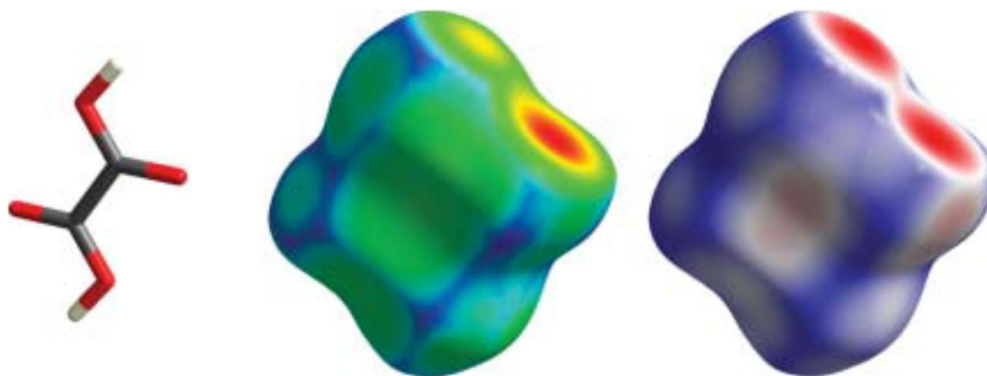


Figure 7: SH de l'acide β -oxalique, la présentation de propriété d_e au milieu et d_{norm} à droite.

IV.1. Représentation d_{norm} de la SH autour de l'unité asymétrique

L'analyse de la SH autour du composé organique-inorganique melaminium sulfate (MeS) a été menée afin de déterminer toutes les interactions intermoléculaires entre les différentes entités dans la structure cristalline et déterminer les atomes impliqués dans leurs formations. Nous avons appliqué le mode de double visualisation de la surface et des molécules (**Figure 8**). L'analyse de la SH entourant l'unité asymétrique du composé ammelinium nitrate est réalisée à l'aide du programme *CrystalExplorer* [16].

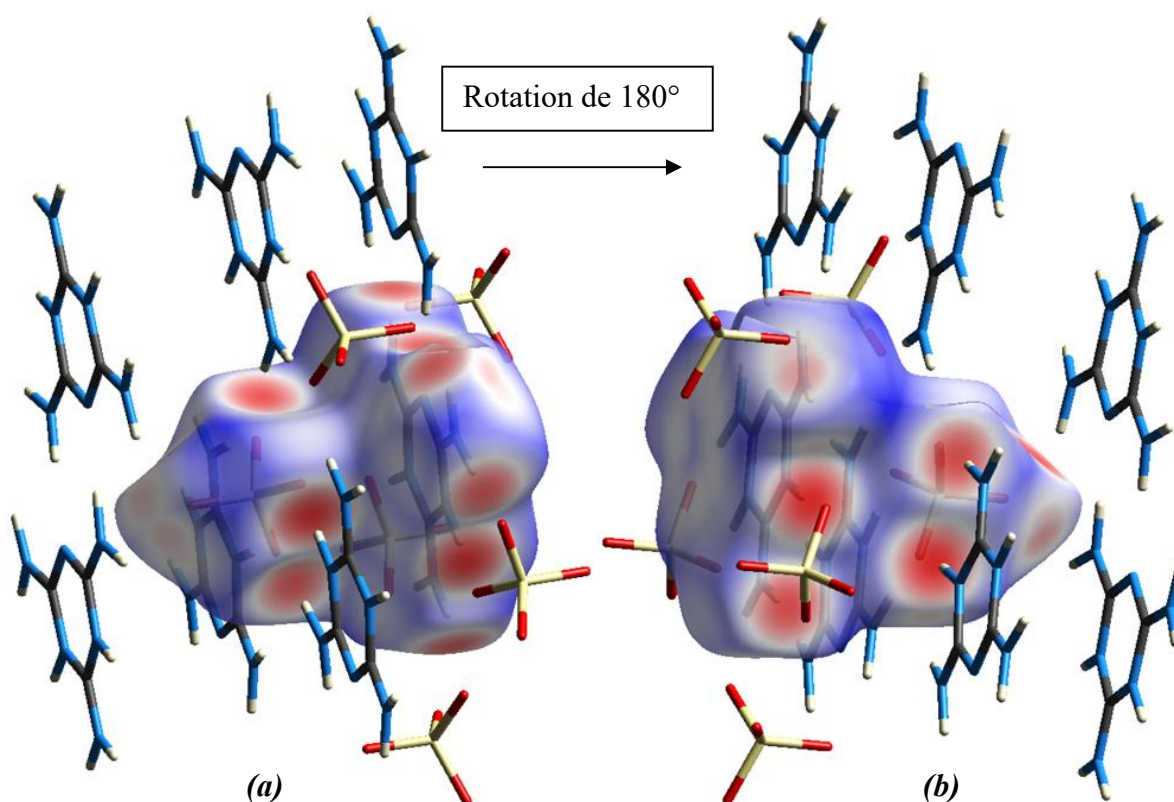


Figure 8: Environnement moléculaire entourant la sur SH établie autour du composé MeS . (b) rotation de 180° de (a).

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

L'environnement moléculaire autour de la SH englobant l'unité asymétrique qui est représenté dans la figure suivante en mode de représentation d_{norm} . Ce mode de représentation révèle les principaux contacts intermoléculaires au sein du composé en les

attribuant aux taches rouges avec des luminosités différentes présentes sur la *SH* dont la position indique des donneurs ou accepteurs d'hydrogène, en l'occurrence les interactions de type $N-H\cdots O$ et $N-H\cdots N$ (**Figure 9**).

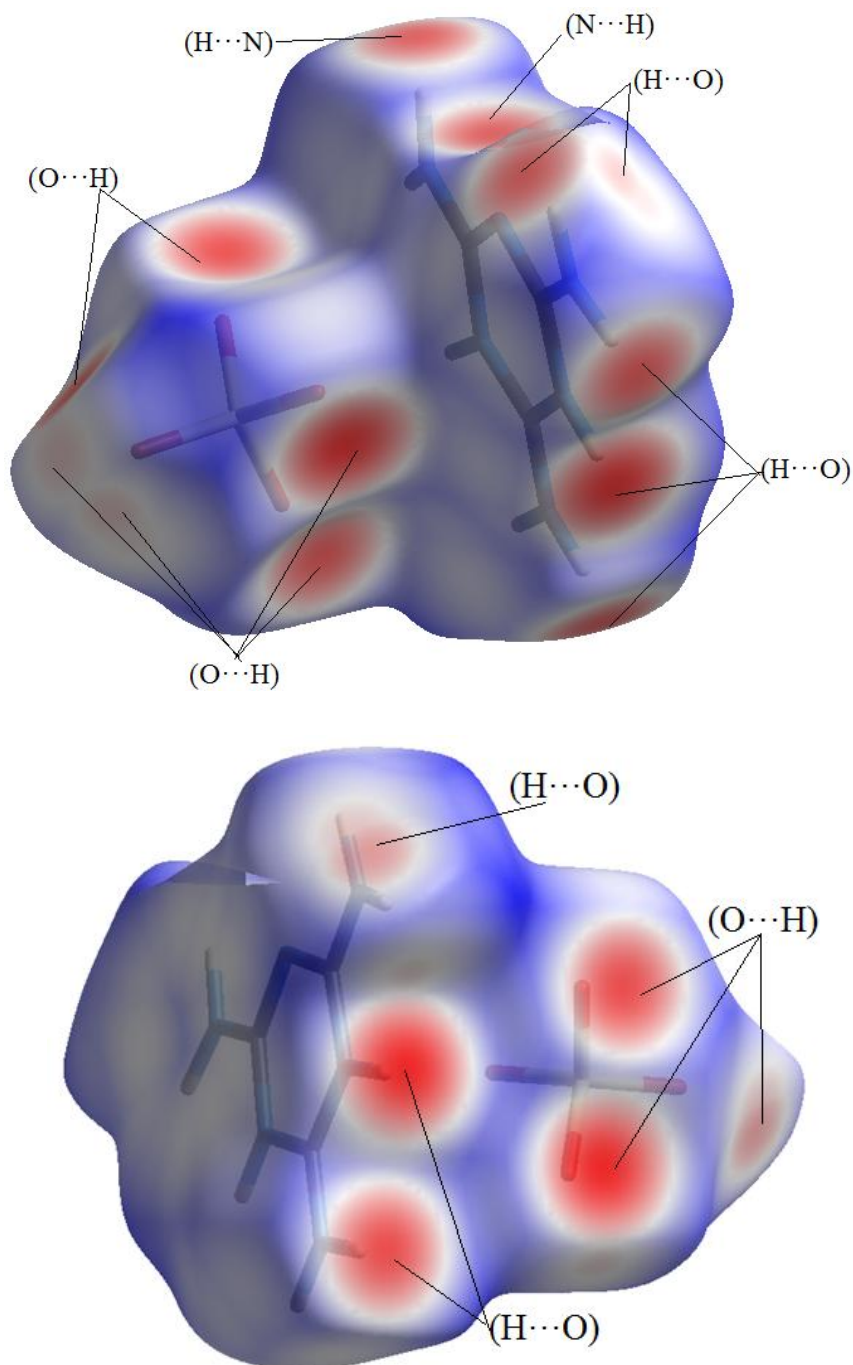


Figure 9: Attribution des interactions interatomique de la présentation d_{norm} de la *SH* englobant le composé *MeS*.

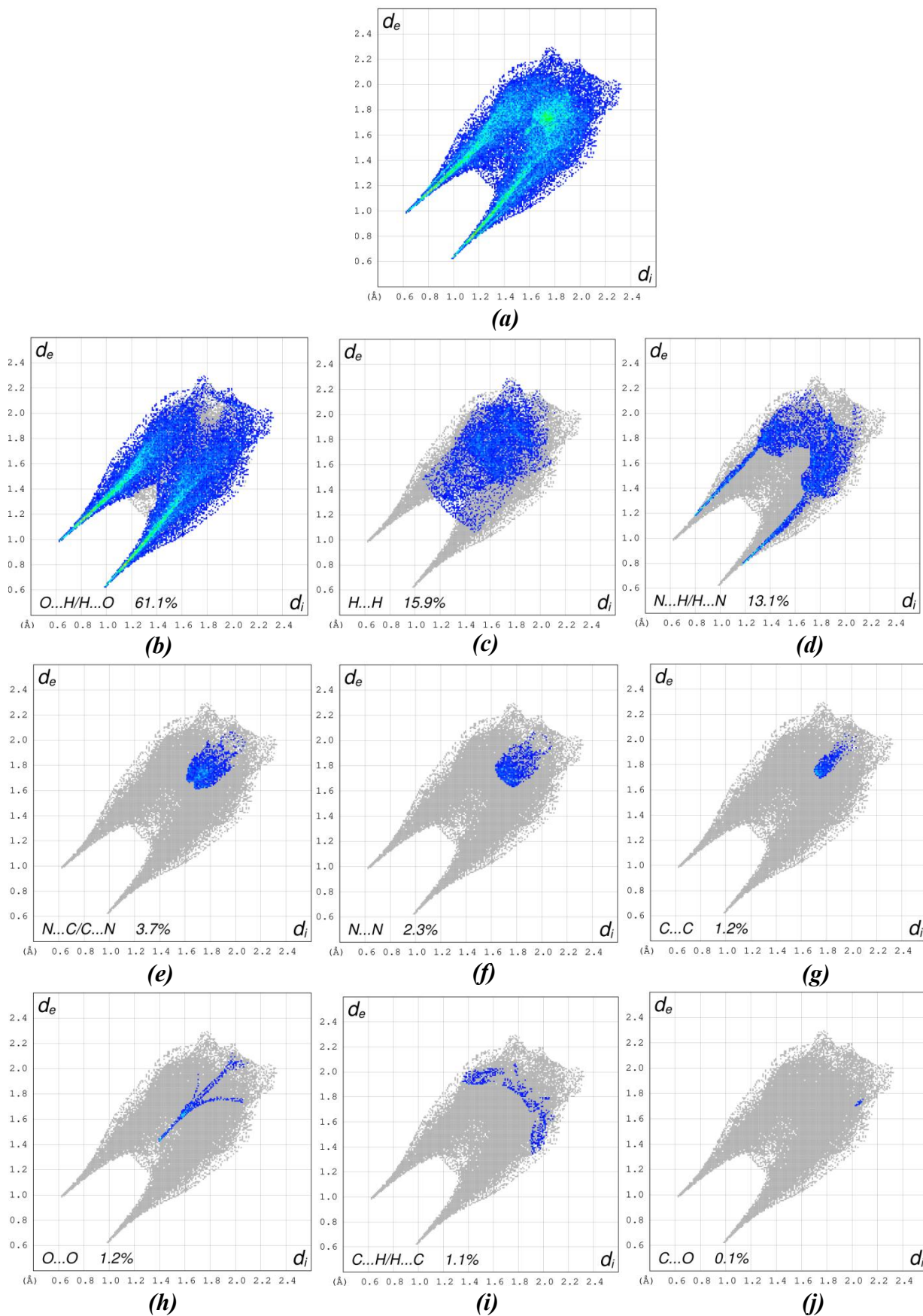


Figure 10: Empreintes digitales dévoilant les proportions des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la *SH* dans le composé *MeS*.

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

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

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

IV.2.1. Autour de l'anion sulfate

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

L'examen du mode de représentation *de* de la *SH* autour de l'anion sulfate permet de noter la présence de plusieurs taches jaune-orange indiquant un seul type d'interaction anion-cation et leurs position, en l'occurrence des interactions $N-H\cdots O$ avec quatre cations melaminium différents (ajoutant deux cations ne sont pas illustrés sur la figure qui représentent deux taches jaune moins intenses) (Figure 11). Accordant l'arrangement moléculaire et les *SH* ces interactions sont corrélées avec l'électronégativité forte de l'anion.

La figure (12a) représente le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la *SH* englobant l'anion sulfate du composé *MeS*.

Les contacts de type $O\cdots H$ illustrés par le pic supérieur de l'empreinte digitale représentent les accepteurs au sein de la surface et participent avec une contribution dominante de 87.9% à la surface totale, suivie par les contacts des atomes d'oxygène avec les

atomes de carbone, d'azote et d'oxygène et qui participent avec 4.8%, 4.5% et 2.7% respectivement.

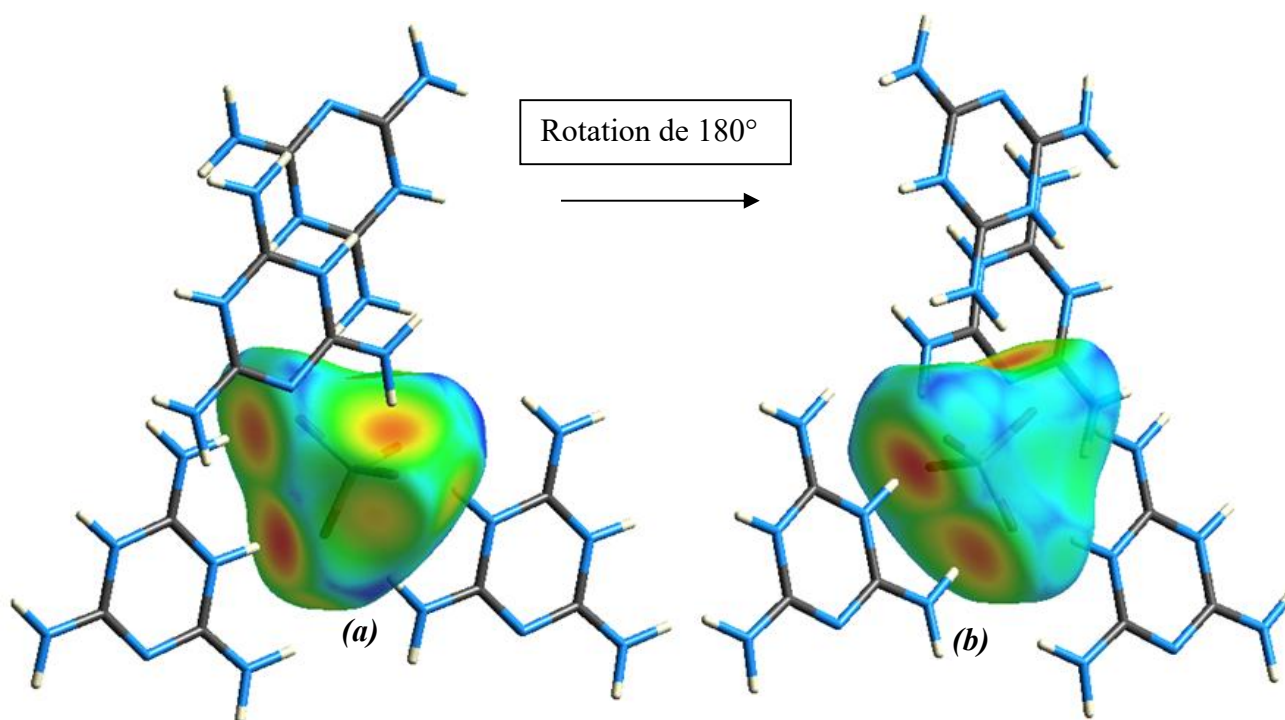


Figure 11: Construction du mode *dede* la *SH* autour du l'anion sulfate. **(b)** rotation de 180° de **(a)**.

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

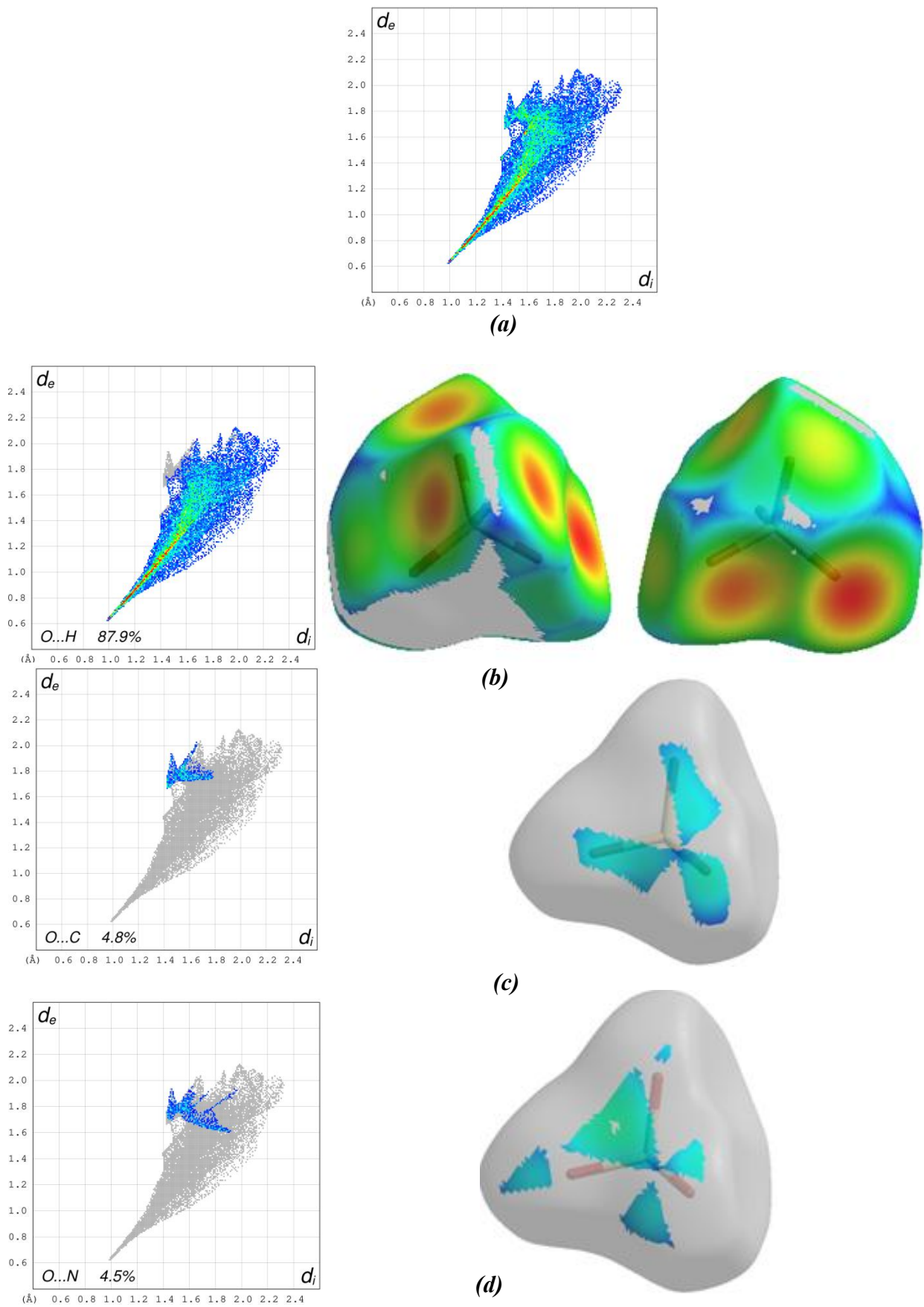


Figure 12: Empreintes digitales représentant les points (d_i , d_e) découlant des différents contacts intermoléculaires ainsi que la totalité des contacts (a).

IV.2.2. Autour du cation melaminium

La représentation *de* du cation melaminium montre la présence de plusieurs contacts avec des intensités des taches variables. On note la présence de quatre taches jaunes et six taches oranges dont la tâche la plus grande et la plus intense est attribuée à l'interaction de type cation-cation $N-H\cdots N$ et les taches moins intenses attribuées aux interactions de type $N-H\cdots N$ et $N-H\cdots O$ entre le cation à l'intérieur de la surface et les quatre anions sulfate et le cation à l'extérieur de la *SH* (**Figure 13**). L'environnement moléculaire autour du cation melaminium déterminé à partir de mode de représentation *de* a confirmé les résultats de l'étude cristallographique que nous avons abordé dans la partie précédente.

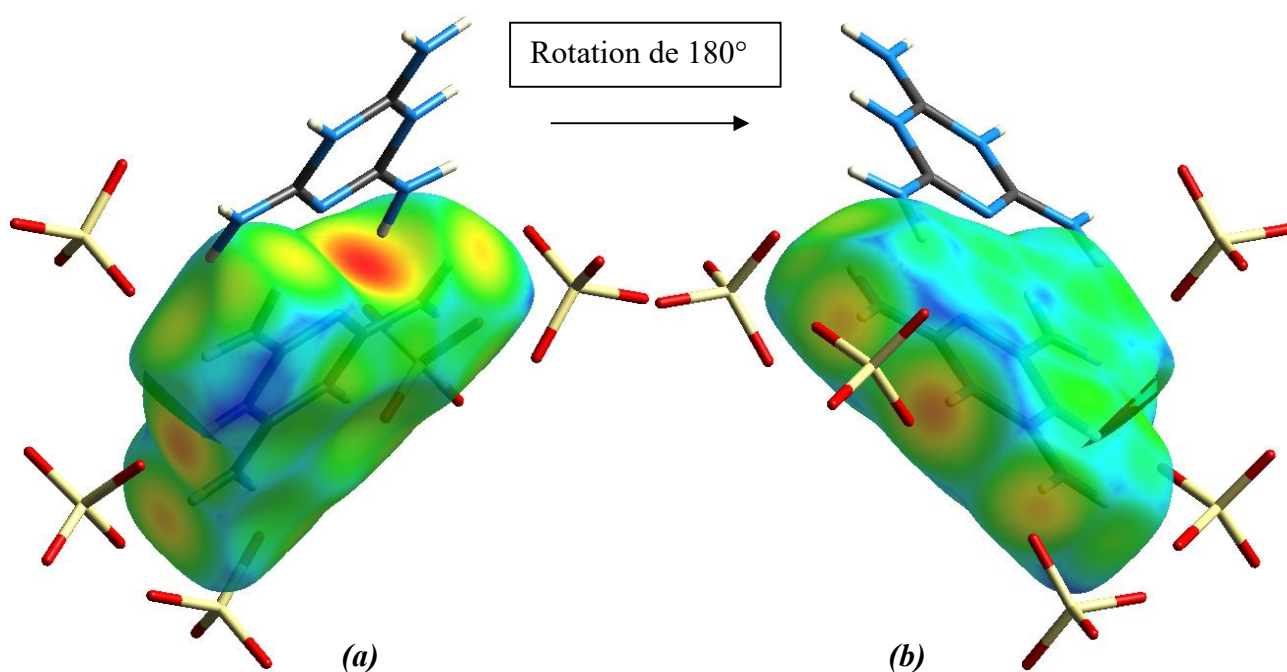


Figure 13: Construction du mode *de* de la *SH* autour des cations melaminium. **(b)** rotation de 180° de **(a)**.

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

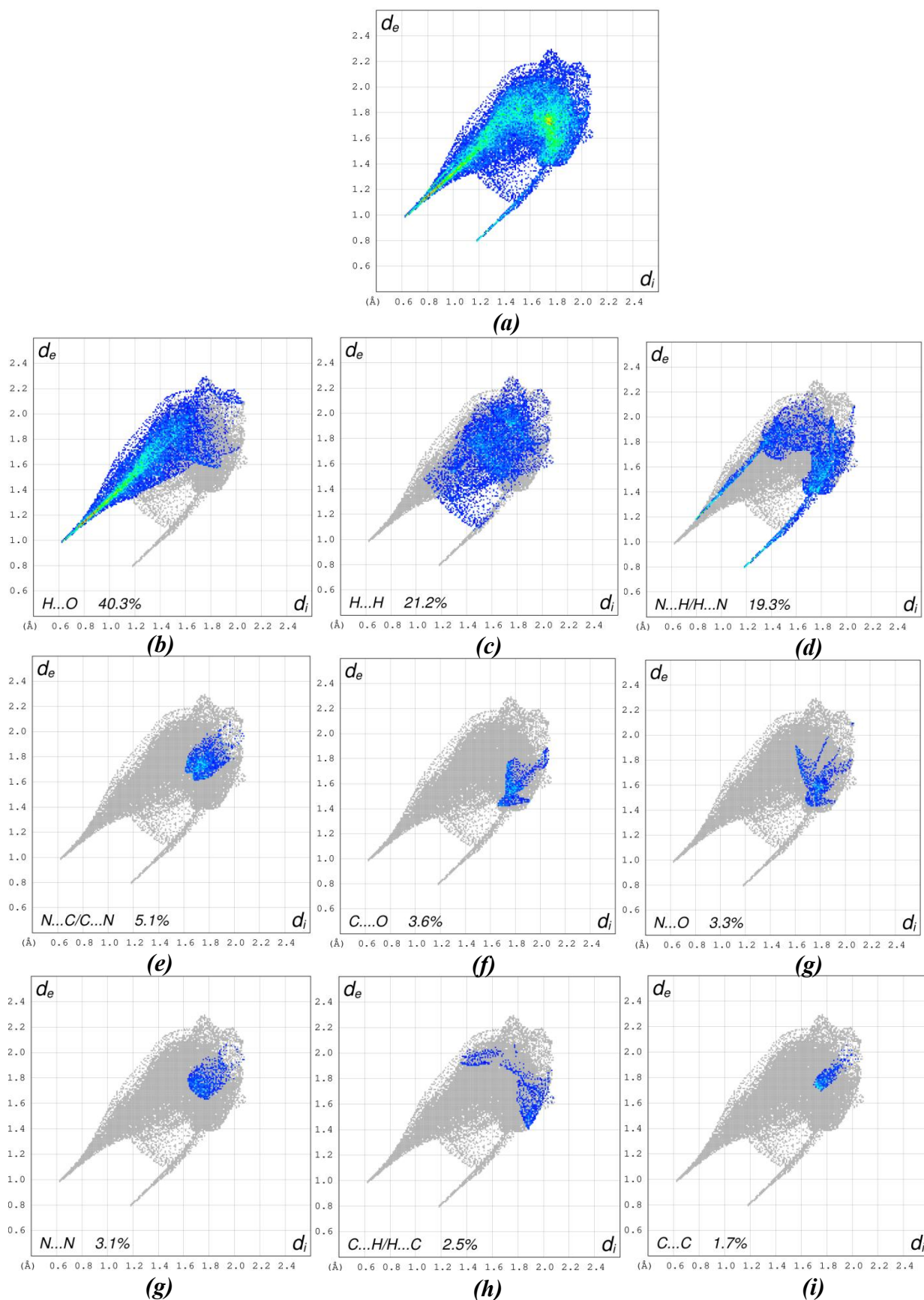


Figure 14: Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant le cation.

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

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

V. Modélisation de la densité électronique

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

Les coordonnées et les paramètres de l'agitation thermique ont été affinés à l'aide du programme MoPro [17-19] en se basant sur l'affinement SHELX2014.

Les **figures 15** et **16** présentent les cartes de la densité électronique résiduelle à la fin du modèle IAM. Les cartes de la densité résiduelle sont calculées à partir de la somme de Fourier différence de la densité totale et la densité de promolécule. Ces cartes révèlent la densité électronique non prise en compte par ce modèle (IAM). L'accumulation des charges sur les liaisons C—N montre une valeur moyenne égale à 0.37 e/\AA^3 tandis que la densité électronique maximale a été observée sur la liaison $N5-C4$ (0.50 e/\AA^3). Les valeurs de la densité électronique résiduelle cumulée sur les liaisons des groupements amine C—NH₂ sont assez importantes avec une valeur maximale égale à 0.40 e/\AA^3 (la valeur moyenne est égale à 0.33 e/\AA^3), ainsi la valeur 0.40 e/\AA^3 représente les paires libres de l'atome N5 bien visibles sur la carte (**Figure 15**).

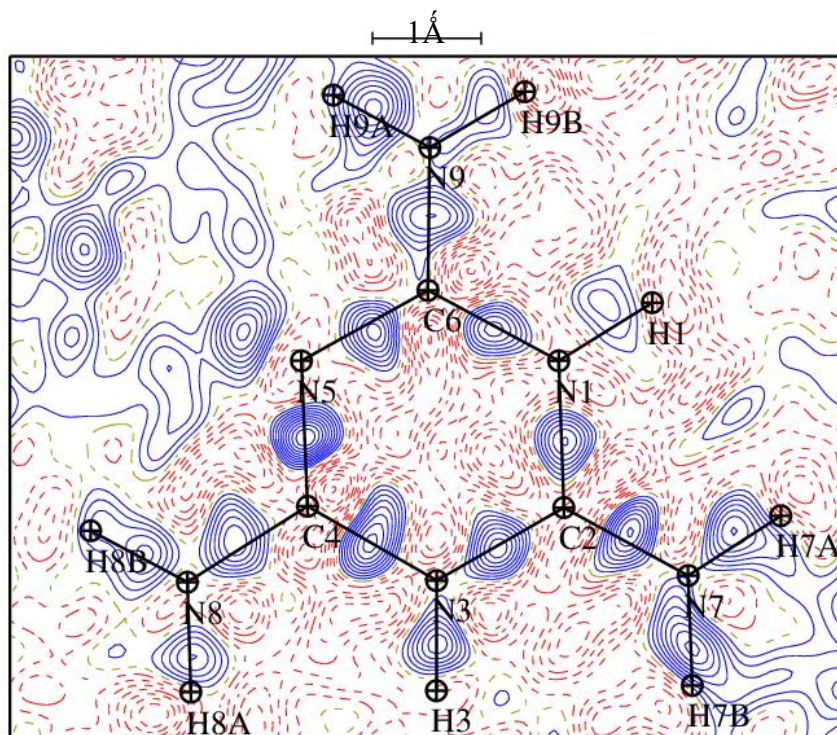


Figure 15: Densité résiduelle à l'issue du modèle IAM dans le plan du cycle triazine. Contours à $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$ (positif : bleu, négatif : rouge). $0 \leq (\sin \theta/\lambda) \leq 0,9 \text{ Å}^{-1}$ (les atomes de hydrogène sont légèrement en-dehors du plan présenté).

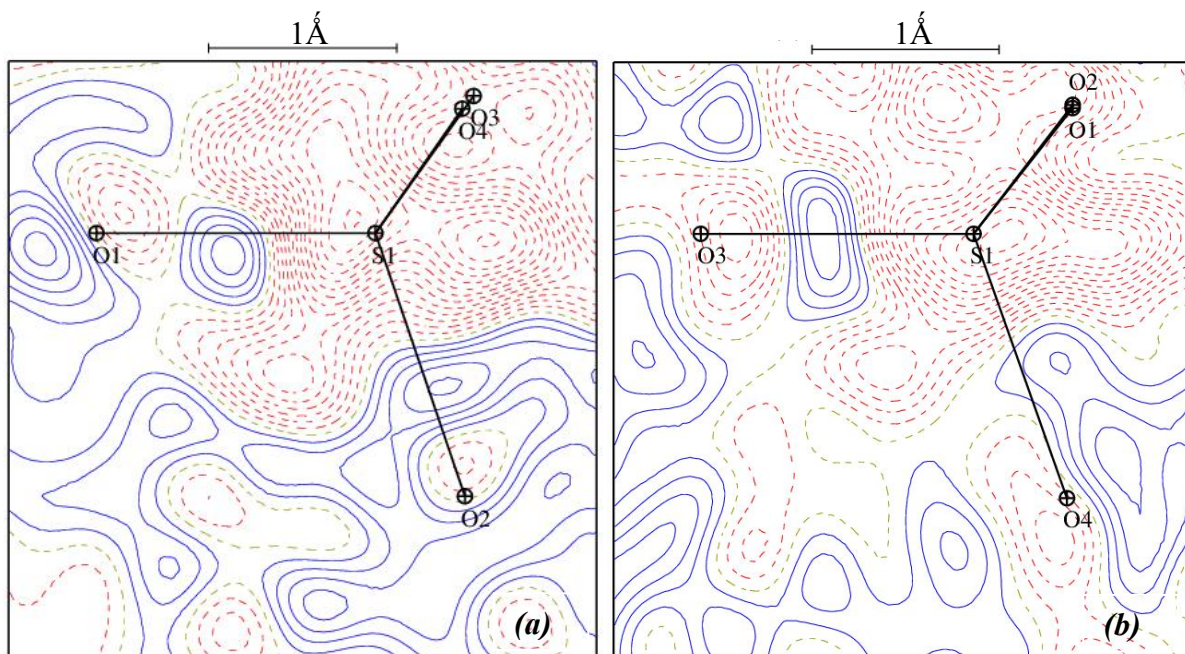


Figure 16: Densité résiduelle à l'issue du modèle IAM dans le plan (a) O1-S1-O2 et (b) O3-S1-O4. Contours à $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$ (positif : bleu, négatif : rouge). $0 \leq (\sin \theta/\lambda) \leq 0,9 \text{ Å}^{-1}$.

La **figure 16** montre les cartes de la densité électronique résiduelle dans les plans de l'anion du sulfate O1-S1-O2 et O3-S1-O4. Elle montre une accumulation des pics de la densité sur les liaisons S—O avec des valeurs allant de $0.15 \text{ e}/\text{\AA}^3$ jusqu'à $0.25 \text{ e}/\text{\AA}^3$. On peut aussi observer les paires libres des atomes d'oxygène avec un maxima de $0.25 \text{ e}/\text{\AA}^3$. L'importance de ces pics de la densité résiduelle nous impose de faire appel au modèle multipolaire.

V.2. Qualité de l'affinement multipolaire

V.2.1. Cartes résiduelles

A la fin de l'affinement multipolaire tous les pics de la densité électronique présentés sur les cartes de densité résiduelle (**Figures 15 et 16**) sont tenus en compte par ce modèle y compris les paires libres des atomes d'oxygènes et d'azote dans la gamme $0-0,9 \text{ \AA}^{-1}$ (**Figure 17 et 18**). Des petites inconsistances de $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3 - 0,15 \text{ e}/\text{\AA}^3$ apparaissent aléatoirement autour des atomes d'hydrogène dans le plan du cycle triazine, tandis que les pics de la densité électronique présents sur les plans O1-S1-O2 et O3-S1-O4 ne dépassent pas le maximum de $0,10 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Les résidus autour des atomes d'hydrogène sont probablement dus au modèle utilisé pour la fonction radiale ou du manque d'une modélisation complète pour ce type d'atome. La qualité de l'affinement multipolaire est également validée en inspectant les cartes de la densité résiduelle (**Figure 17**).

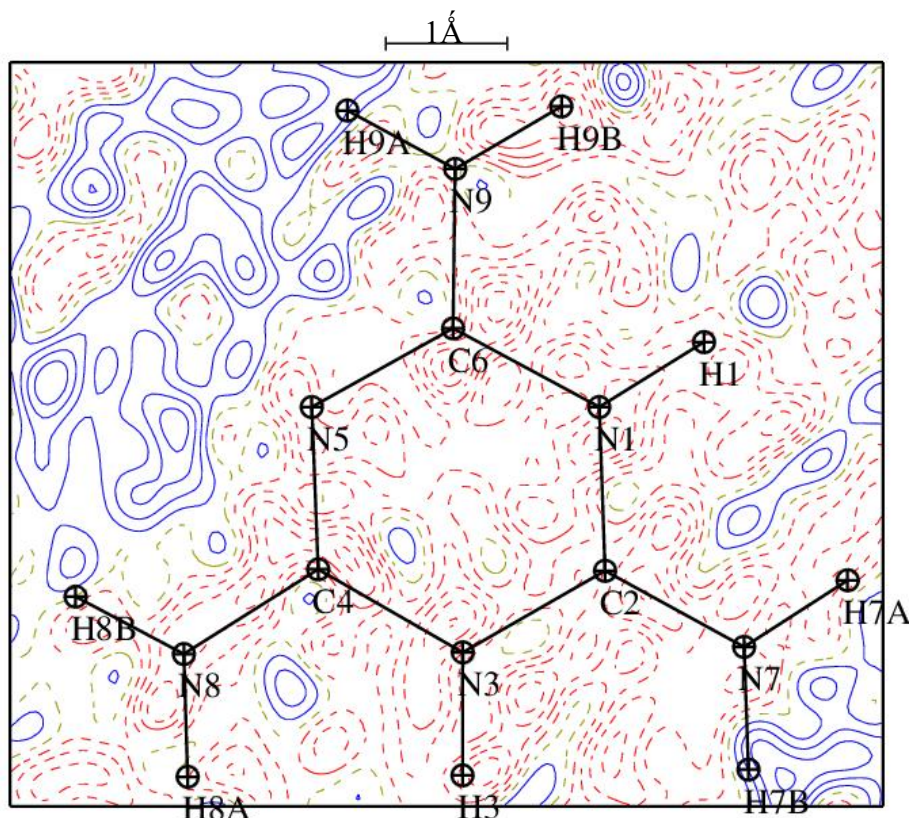


Figure 17: Carte de la densité électronique résiduelle après affinement du modèle multipolaire dans le plan du cycle triazine. Contours de $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$ (positif : bleu, négatif : rouge), $0 \leq (\sin \theta/\lambda) \leq 0,9 \text{ Å}^{-1}$.

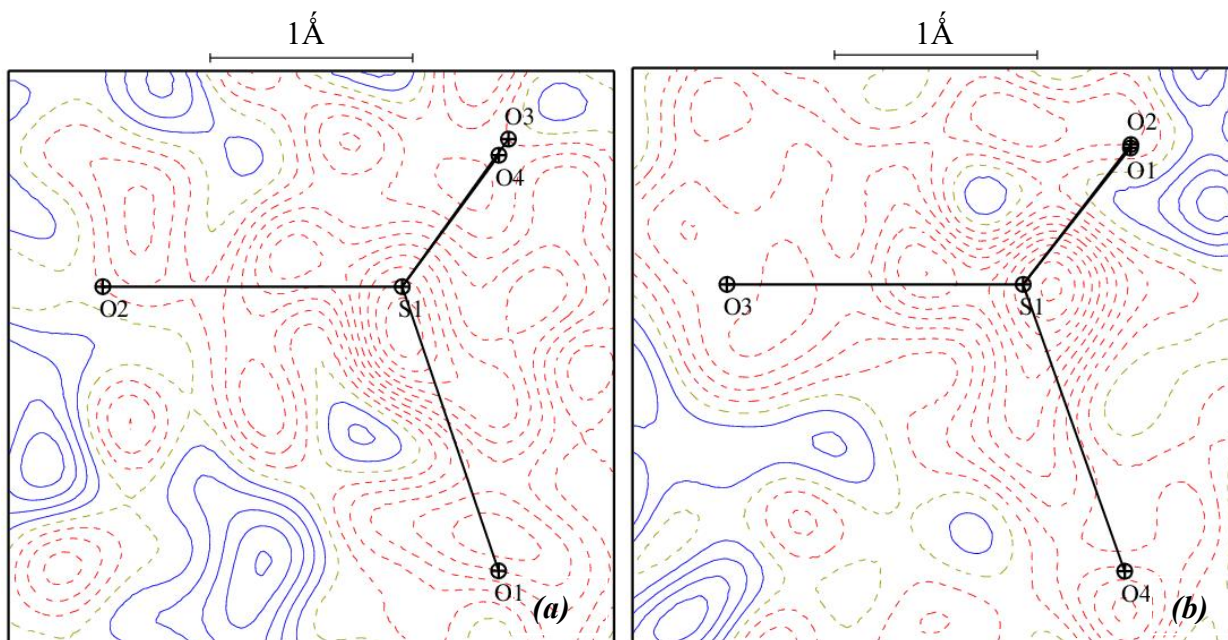


Figure 18: Cartes de la densité résiduelle après l'affinement du modèle multipolaire dans les plans (a) O1-S1-O2 et (b) O3-S1-O4. Contours à $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$ (positif : bleu, négatif : rouge). $0 \leq (\sin \theta/\lambda) \leq 0,9 \text{ Å}^{-1}$.

V.2.2. Test de la liaison rigide

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

Tableau 6: Valeurs du test de la liaison rigide.

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

V.2.3. Densité électronique de déformation

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

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

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

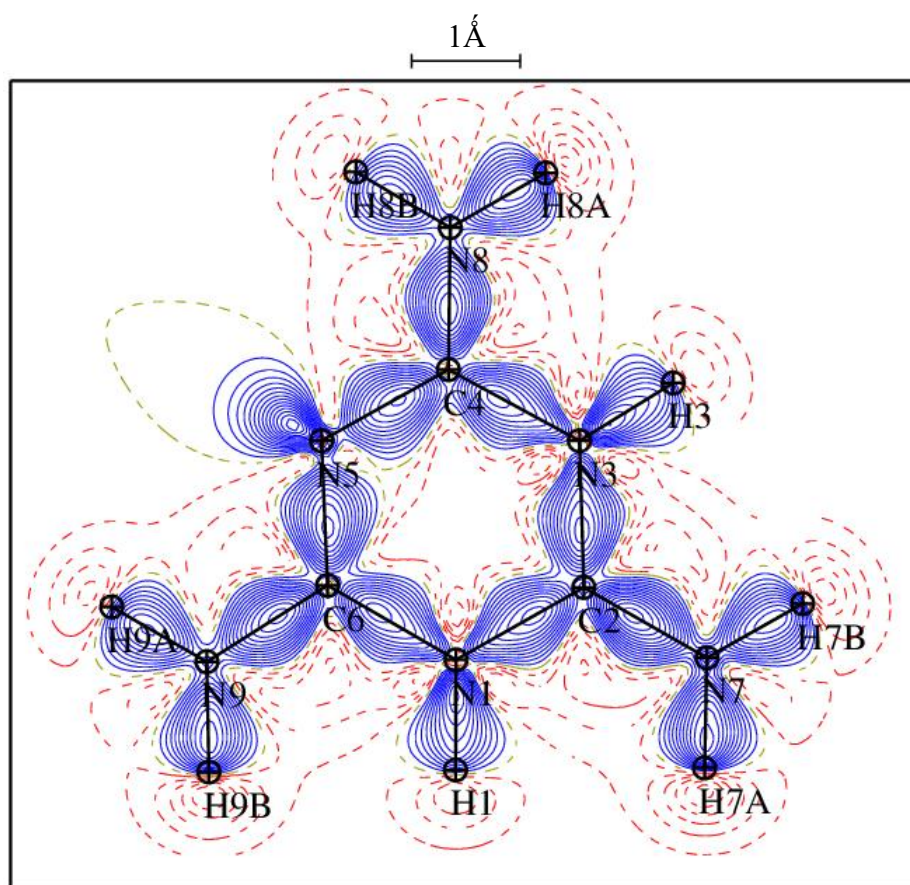


Figure 19: Densité électronique de déformation statique dans le plan du cycle triazine N1-N4-N5). Contours de $0,05 e/\text{Å}^3$.

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

La **figure 20** présente les cartes de la densité électronique de déformation statique de l'entité anionique dans les plans O1-S1-O2 et O3-S1-O4. On peut observer sur ces cartes que

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

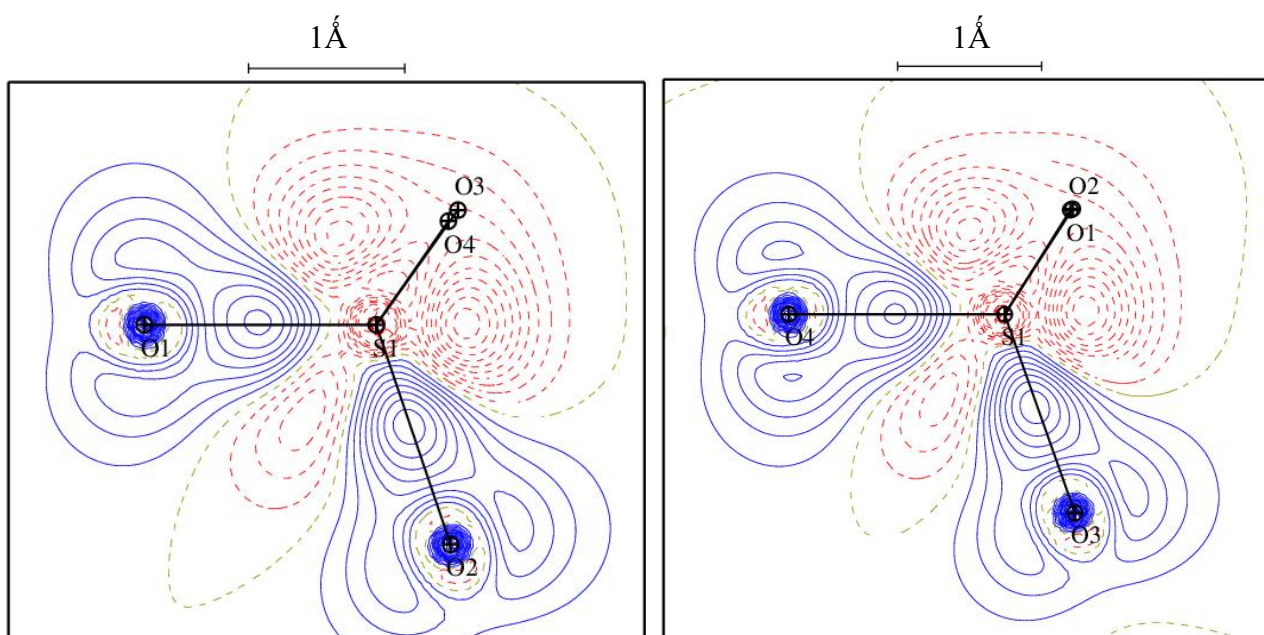


Figure 20: Carte de densité de déformation statique de l'anion sulfate dans le plan (a) O1-S1-O2 et (b) O3-S1-O4. Contour $0.05 \text{ e}/\text{Å}^3$.

V.2.4. Caractérisation des liaisons covalentes

Nous avons également déterminé les propriétés topologiques de l'ensemble des liaisons interatomiques de l'unité asymétrique du composé qui nous permettent d'analyser précisément toutes les interactions et les liaisons chimiques. Les caractéristiques topologiques des différents points critiques (PC) (3,-1) sur les liaisons intramoléculaires ainsi que sur le point critique de type anneau (3,+1) sont regroupées dans le **tableau 7**. La **figure 21** présente la carte de Laplacien dans le plan cyclique triazine et les positions des points critiques qui sont mentionnées par des croix sur les liaisons covalentes et au centre du cycle aromatique. Les valeurs des propriétés topologiques indiquent une concentration locale de la densité électronique qui est caractérisée par une mise en commun d'électrons appartenant aux deux

atomes en interaction, ce qui exprime l'importance des valeurs de la densité électronique. Tous les points critiques (3,-1) présentent une densité électronique élevée et un Laplacien négatif, indiquant ainsi le caractère covalent sur toutes les liaisons. Par ailleurs, l'ellipticité de la liaison, définie par la formulation de Luaña [28]:

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

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

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

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

d_{At1-PC} : distance entre le premier atome et le point critique

d_{PC-At2} : distance entre le point critique et le deuxième atome

ρ , $\nabla^2\rho$: la densité électronique et Laplacien au point critique

λ_1 , λ_2 , λ_3 : valeurs propres de la matrice Hessienne de ρ

ε :ellipticité au point critique de liaison $\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$.

Les résultats des propriétés topologiques aux point critique (3,-1) sur les liaisons covalentes C—N du cycle triazine sont cohérents avec les distances discutées ci-dessus (voir la description du cation). On trouve que les résultats de la densité électronique et le Laplacien aux points critiques sur les deux liaisons qui impliquent l'atome de carbone C2 avec les deux sites protonés [C2—N1: $\rho = 2.2780 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $\nabla^2\rho = -21.56 \text{ e}/\text{\AA}^5$, C2—N3: $\rho = 2.2808 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $\nabla^2\rho = -21.70 \text{ e}/\text{\AA}^5$] sont légèrement élevés que les valeurs présentes sur les liaisons de carbones liées aux sites protonés et non-protonés [C4—N3: $\rho = 2.2082 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $\nabla^2\rho = -18.83 \text{ e}/\text{\AA}^5$, C6—N1: $\rho = 2.2305 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $\nabla^2\rho = -19.64 \text{ e}/\text{\AA}^5$]. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs des liaisons [C4—N5: $\rho = 2.3472 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $\nabla^2\rho = -24.16 \text{ e}/\text{\AA}^5$, C6—N5: $\rho = 2.3752 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $\nabla^2\rho = -25.45 \text{ e}/\text{\AA}^5$]. Ces résultats de la densité électronique sur les liaisons de triazine sont identiques à ceux obtenus pour le composé mélamine neutre et le même type de liaisons dans le composé 2,2-Dipyridylamine [29]. La densité électronique et le Laplacien aux points critiques sur les liaisons C—NH₂ sont plus élevés par rapport aux liaisons du cycle triazine avec des valeurs maximales de $\rho = 2.5655 \text{ e}/\text{\AA}^3$, $\nabla^2\rho = -31.40 \text{ e}/\text{\AA}^5$. Pour les liaisons covalentes polaires, la magnitude de la courbure λ_3 est toujours plus élevée que celle des deux autres courbures (λ_1 et λ_2) et les points critiques sont plus proches des atomes les moins électronégatifs, comme il apparait dans le **tableau 7**. La distance entre le point critique et l'atome de carbone sur toutes les liaisons est égale à 0.765 Å. Les liaisons N5—C4 et N5—C6 présentent des valeurs d'ellipticité ($\epsilon = 0.169$) plus faibles que pour les quatre autres liaisons du cycle aromatique ($\langle \epsilon = 0.211 \rangle$) tandis que les valeurs les plus élevées de l'ellipticité sont présentes sur les liaisons des groupements amines $\epsilon \approx 0.300$.

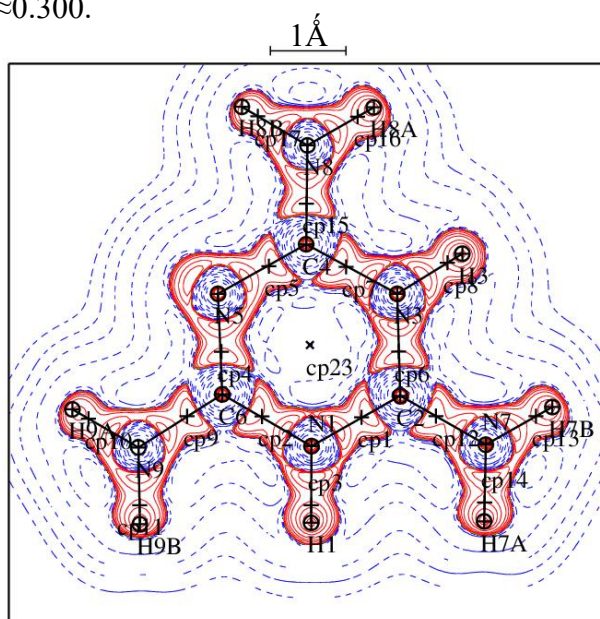


Figure 21: Laplacien de la densité électronique dans le plan du cycle triazine (N1-N3 N5). Contours $0.05 e/\text{Å}^5$ (contour positif : bleu, contour négatif : rouge). Les points critiques sont présentés par une croix sur les liaisons.

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

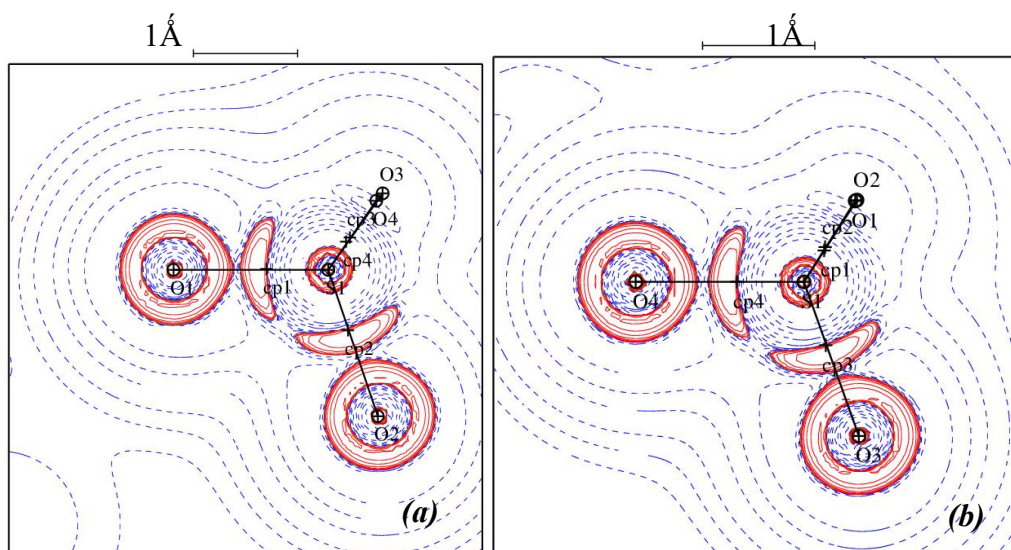


Figure 22: Le Laplacien de la densité électronique du sulfate dans les plans (a) O1-S1-O2 et (b) O3-S1-O4. Contours $0.05 e/\text{Å}^5$ (contour positif : bleu, contour négatif : rouge). Les points critiques sont présentés par une croix sur les liaisons.

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

critiques varient de 0.5915 Å à 0.6087 Å. Ces valeurs des points critiques sont comparables à celles rapportées dans le composé K_2SO_4 (**Figure 22**).

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

V.2.5. Le potentiel électrostatique

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

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

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

Le potentiel électrostatique positif formé par l'entité cationique confirme que le cation melaminium joue le rôle d'un donneur plus qu'un accepteur des liaisons hydrogène ainsi que

le fort potentiel négatif de l'entité anionique montre que chaque atome d'oxygène est impliqué comme un accepteur de plusieurs liaisons hydrogène.

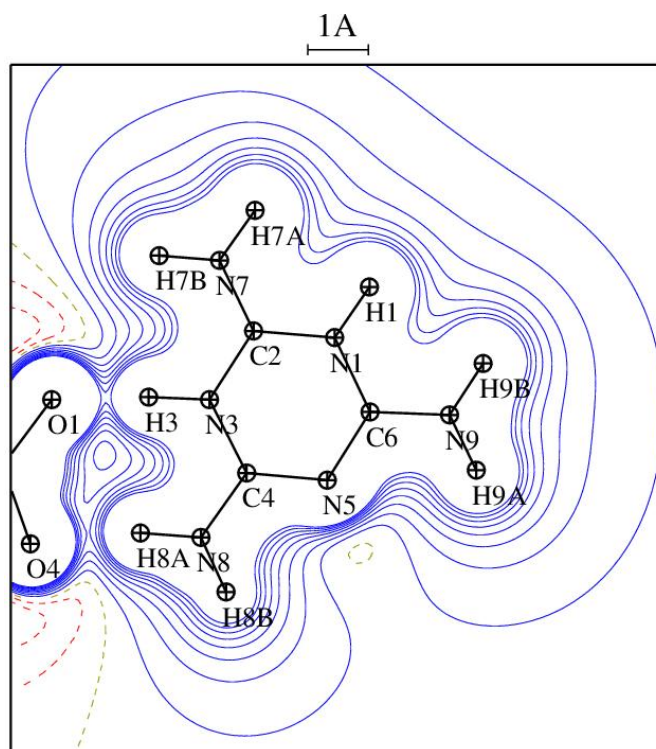


Figure 23: Potentiel électrostatique autour de cation le plan N1-N3-N5. Contours $\pm 0.0 5 e/\text{\AA}$ (Positif bleu, négatif rouge).

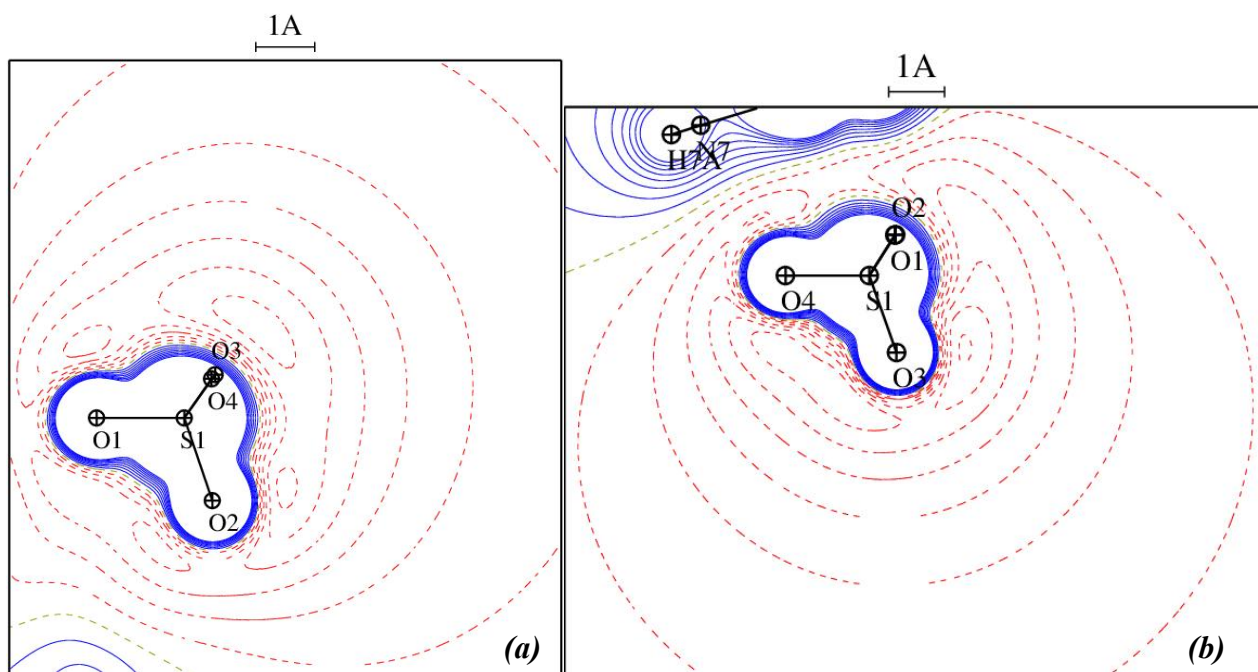


Figure 24: Potentiel électrostatique autour de l'anion (a) dans le plan O1-S1-O2 et (b) dans le plan O3-S1-O4. Contours $\pm 0.0 5 e/\text{\AA}$ (Positif bleu, négatif rouge).

VI. Etude cristallographique du composé *MeN*

VI.1. L'unité asymétrique

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

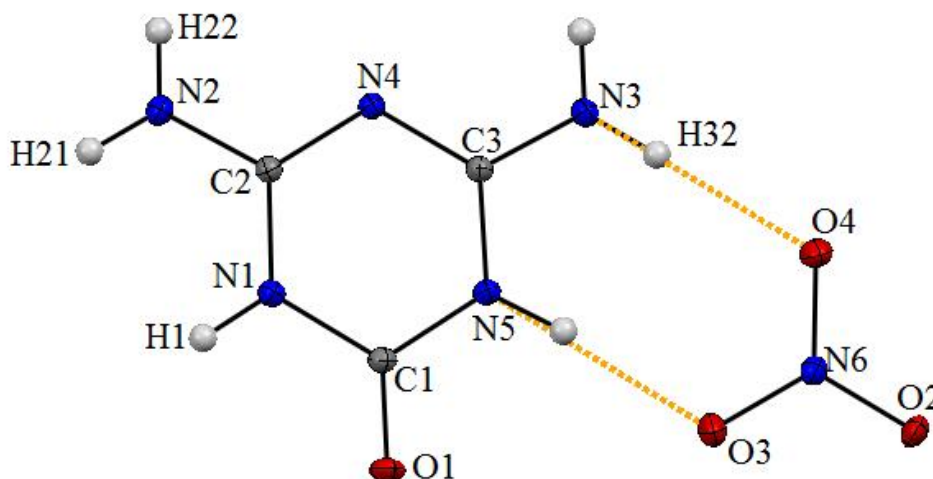


Figure 25: L'unité asymétrique du composé *MeN*.

VI.2. Description de la structure cristalline

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

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

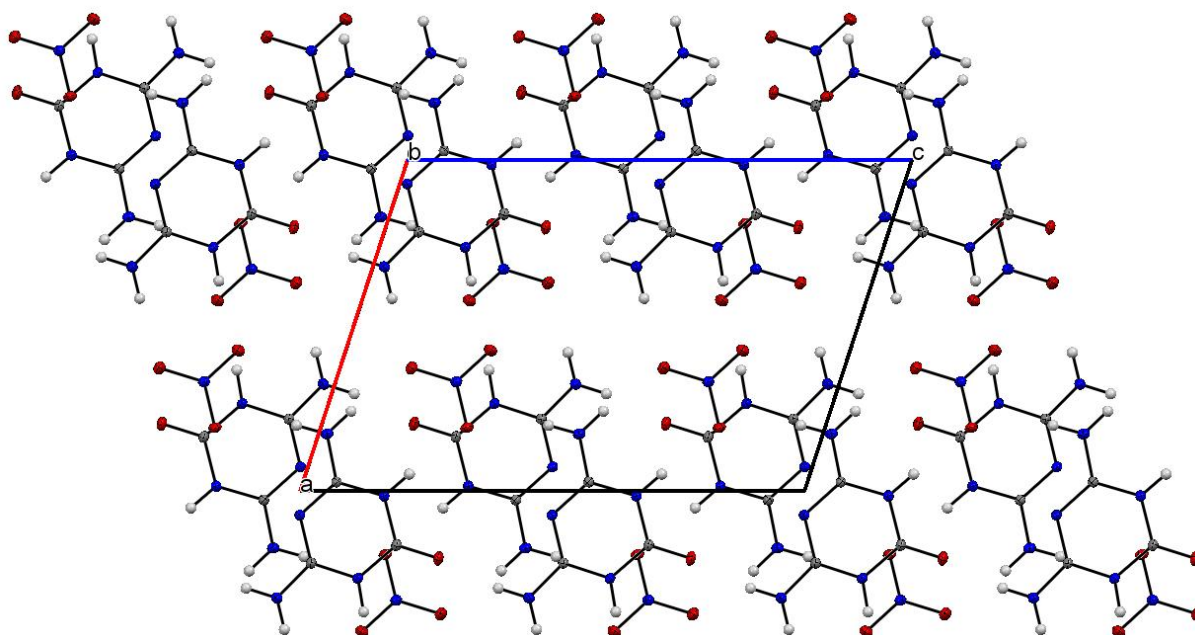


Figure26: Empilement de la structure cristalline du composé *MeN* dans le plan (*ac*).

VI.3. Entité cationique du composé *MeN*

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

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

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

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

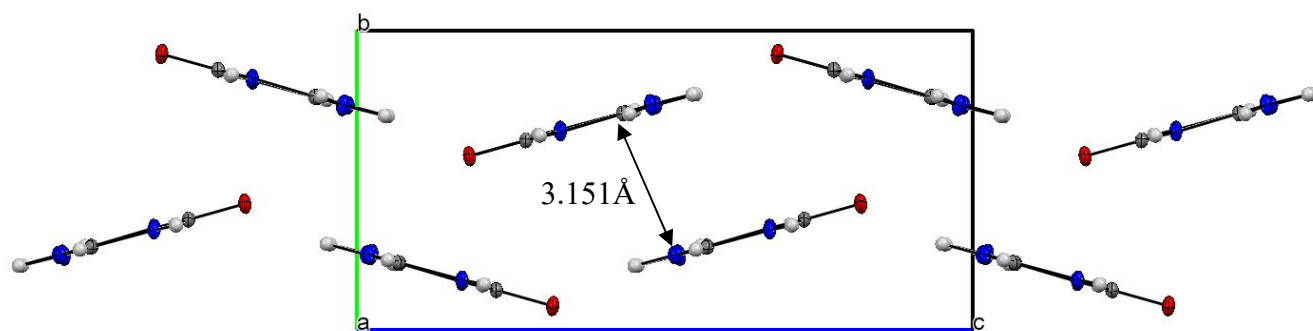


Figure 27: Projection des entités cationiques suivant l'axe a .

Tableau 8 : Distances et angles pour le cation.

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

VI.4. Entité anionique du composé *MeN*

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

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

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

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

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

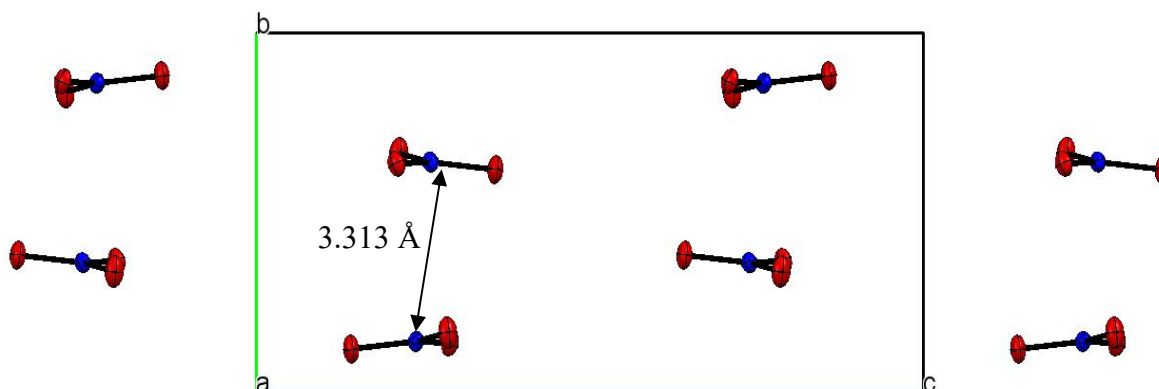


Figure 28: Des couches en zigzag formées par les anions dans le plan (*bc*).

VI.5. Les liaisons hydrogène

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

Chaque cation ammelinium ($C_3H_6N_3O^+$) est entouré de trois anions et deux cations situés dans le même plan. Ces derniers sont liés avec son cation voisin le plus proche le long

de l'axe c via une interaction moyenne entre les groupements carbonyle (O1) et les groupements amine des cations adjacents [N3—H31 \cdots O1: 2.8423 (5) Å] de manière à constituer des chaînes cationiques infinies $[(C_3H_6N_5O^+)]_n$ suivant l'axe c . Par ailleurs, chaque cation est aussi donneur de sept liaisons hydrogène (moyenne et/ou forte) via les deux groupements amines (N2 et N3), et les groupements iminium (N5 et N1), par contre le site azoté (N4) du cycle triazine n'est pas impliqué dans des interactions, cette exception a été aussi observée dans la structure de melaminium L-tartrate monohydrate.

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

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N3—H31 \cdots O1 ⁱⁱ	0.888 (11)	1.973 (10)	2.8423 (5)	165.9 (10)
N1—H1 \cdots O2 ⁱ	0.900 (10)	1.981 (10)	2.8794 (5)	175.9 (10)
N5—H5 \cdots O3	0.911 (11)	1.930 (11)	2.8323 (5)	170.4 (10)
N3—H32 \cdots O4	0.888 (11)	2.031 (11)	2.9152 (5)	174.0 (10)
N2—H21 \cdots O4 ⁱ	0.892 (10)	2.106 (10)	2.9773 (5)	165.2 (9)
N2—H22 \cdots O2 ⁱⁱⁱ	0.879 (11)	2.232 (12)	3.0837 (4)	163.2 (11)
N2—H22 \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0.879 (11)	2.552 (12)	3.2982 (5)	143.2 (10)

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

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

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

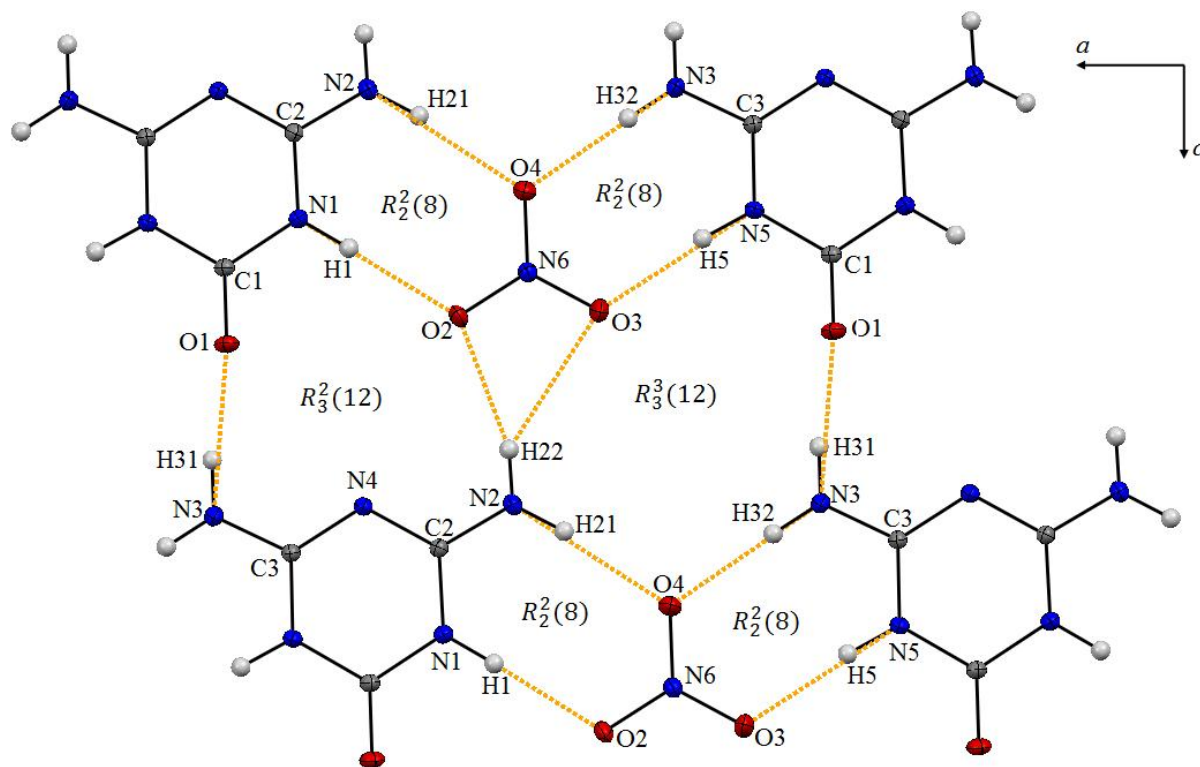


Figure 29: Liaisons hydrogène dans le composé *MeN* : cycles de type $R_3^3(12)$, $R_3^3(12)$ et $R_2^2(8)$.

La comparaison des structures *MeS* et *MeN* montre que la mélamine est diprotonée pour *MeS* et monoprotonée pour *MeN*. Pour *MeN* on a observé aussi la substitution d'un groupement amine par un oxygène, ce qui a modifié tous les paramètres géométriques du cation par rapport au composé *MeS*. Les deux composés présentent une différence importante, l'une au niveau de l'arrangement des entités anioniques et l'autre au niveau de l'arrangement des cations.

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

VII. Analyse de la surface Hirshfeld

VII.1. Représentation d_{norm} de la SH autour de l'unité asymétrique

L'analyse de la SH nous a permis d'avoir plus d'informations sur les différents contacts intermoléculaires, identification et quantification. Les caractéristiques de la SH du composé se présentent sous forme des zones où les molécules sont impliquées en interactions, par conséquent, cette analyse fournit des informations supplémentaires sur les contacts intermoléculaires à l'état cristallin. La SH entourant une molécule est formée par des points où la contribution à la densité d'électrons de l'entité d'intérêt est égale à la contribution de toutes les autres entités. Pour chaque point de la surface est attribué aux deux distances d_e et d_i .

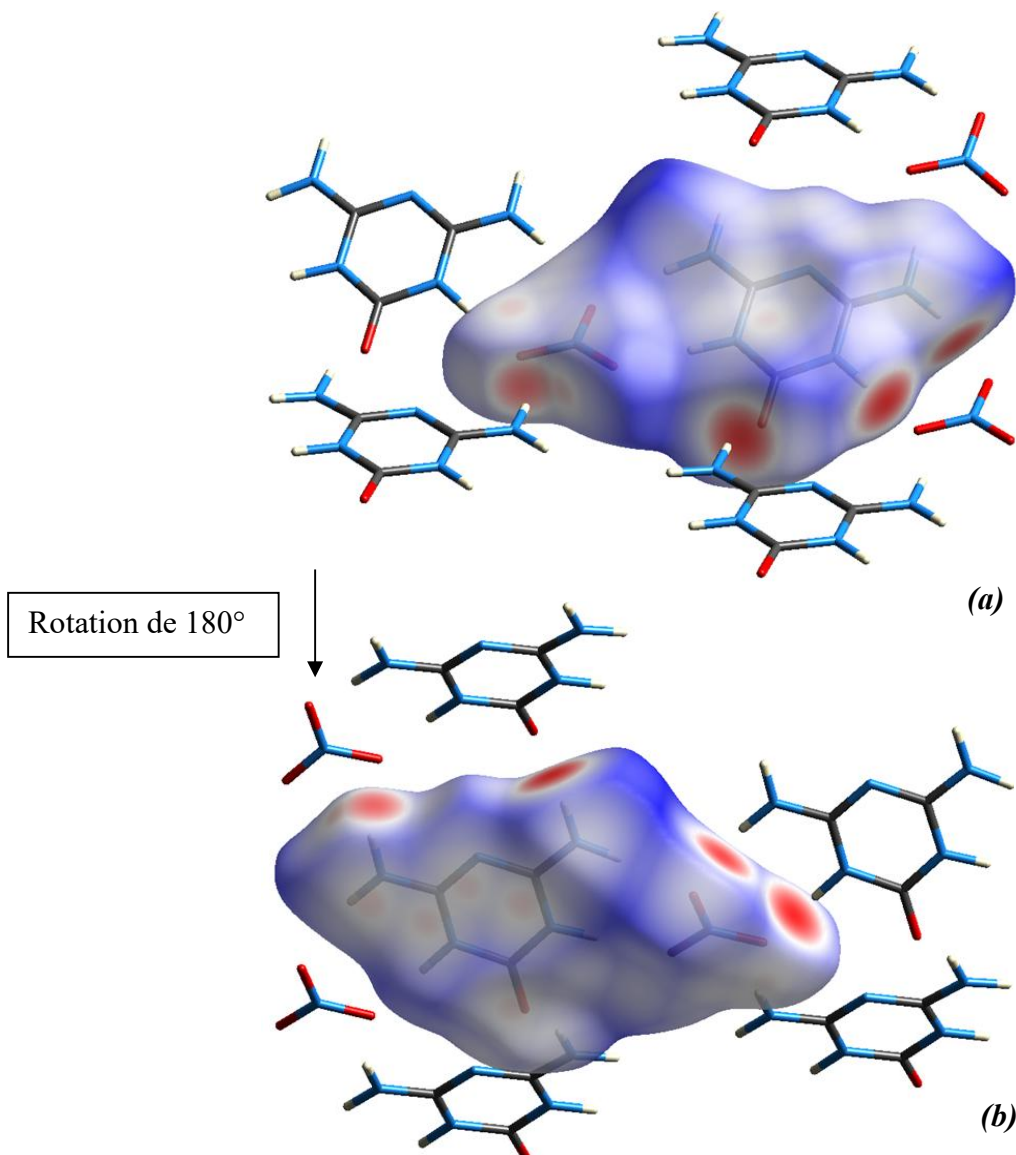


Figure 30: Emplacements des interactions intermoléculaires dues à l'environnement moléculaire autour du composé *MeN*.

Les figures tridimensionnelles de la *SH* sont une représentation graphique de la valeur d_{norm} en fonction de d_e et d_i . Le mode de représentation d_{norm} de la *SH* illustre les interactions entre accepteurs et donneurs de liaisons hydrogène localisées à la fois à l'intérieur et à l'extérieur de la surface (**Figure 30**).

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

La figure suivante illustre la représentation d_{norm} de la *SH* du composé *MeN* avec différentes orientations. Les taches rouges présentes sur la surface est d'autres plus lumineuse que d'autres formant l'environnement moléculaire tout en contribuant à la stabilité de la structure cristalline.

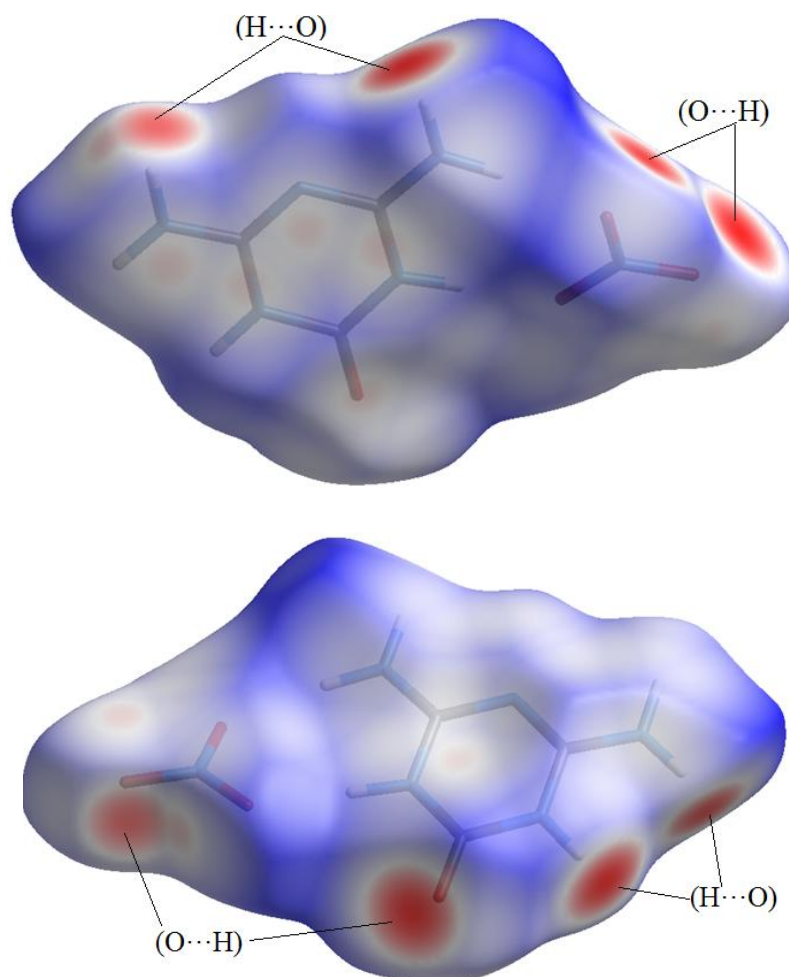


Figure 31: Attribution des interactions interatomiques de la représentation d_{norm} de la *SH* englobant le composé *MeN*.

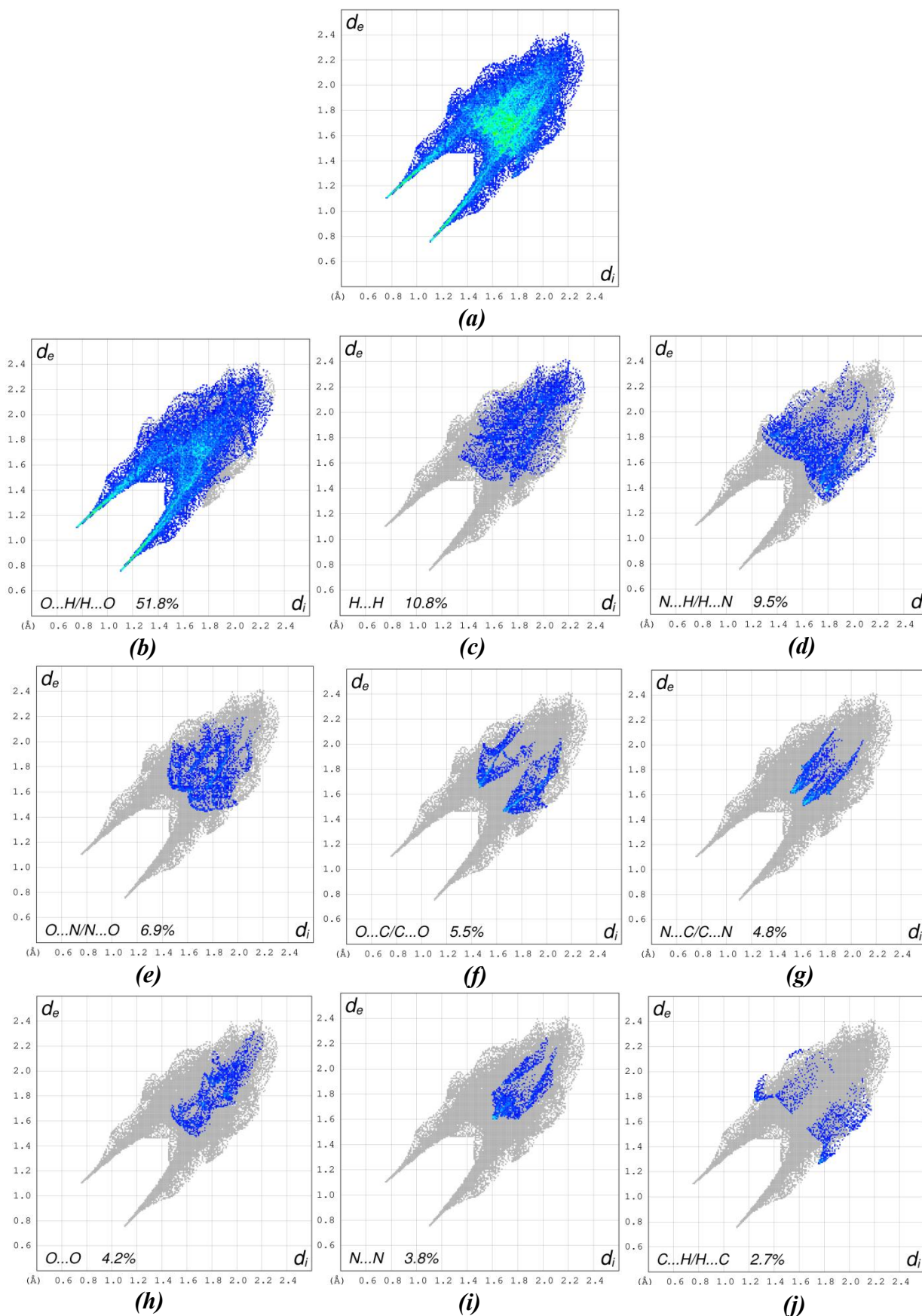


Figure 32: Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH autour du composé *MeN*.

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

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

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

VII.2.1. Autour de l'anion nitrate

La représentation *de* de la *SH* construite autour de l'anion a mis en évidence cinq (05) taches orange sur la surface, dont trois sont visualisées sur la figure **31a** et deux sur la figure **31b**. Ces taches représentent des interactions de type $O\cdots H$, issues des oxygènes O2, O3 et O4 de l'anion nitrate se situant sous la surface et les hydrogènes H1, H21, H22, H5 et H32 appartenant à trois cations différents se trouvant à l'extérieur de la surface.

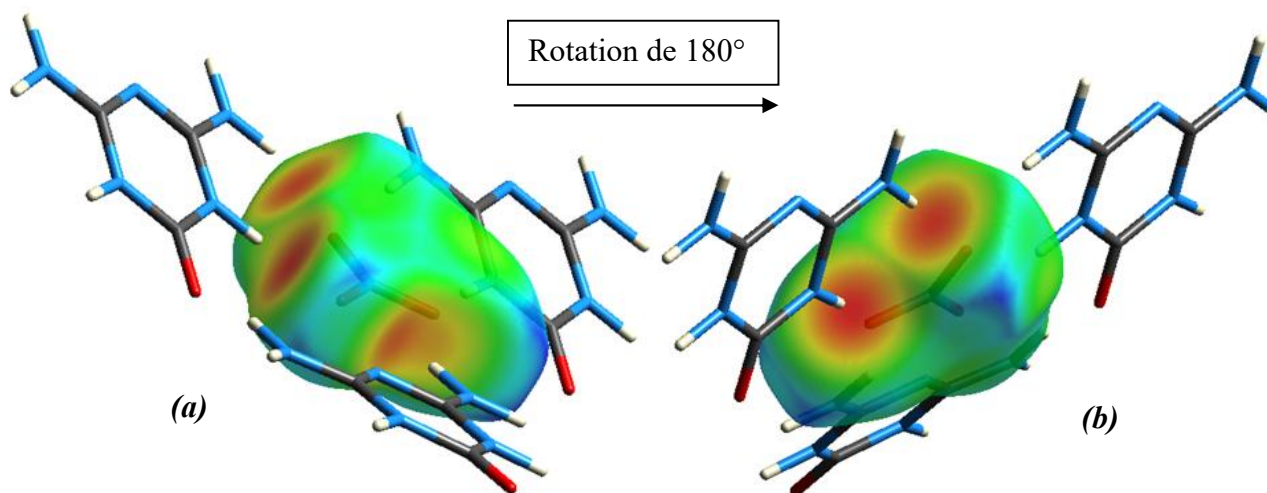


Figure 33: Représentation du mode *de* de la *SH* autour de l'anion nitrate.

La **figure 34** illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la *SH* qui englobe l'anion du composé *MeN*.

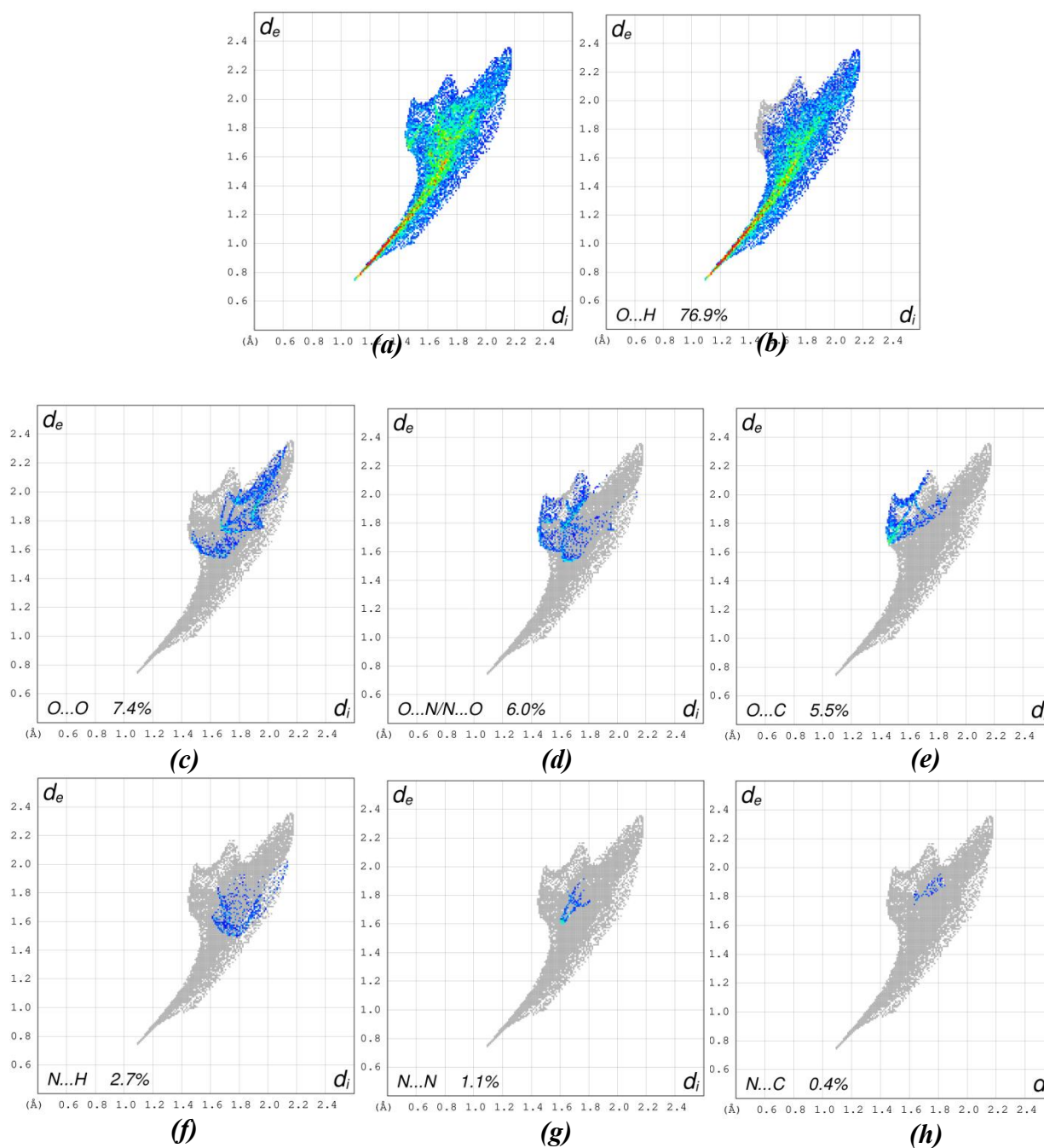


Figure 34: Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la *SH* entourant l'anion nitrate.

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

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

Le pic pointu (**figure 34b**) montrant les contacts de type $O\cdots H$ exhibe une extrémité pointant en couleur rouge vers la paire ($d_e = 0.75 \text{ \AA}$, $d_i = 1.10 \text{ \AA}$) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène (2.72\AA).

VII.2.1. Autour du cation ammelinium

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

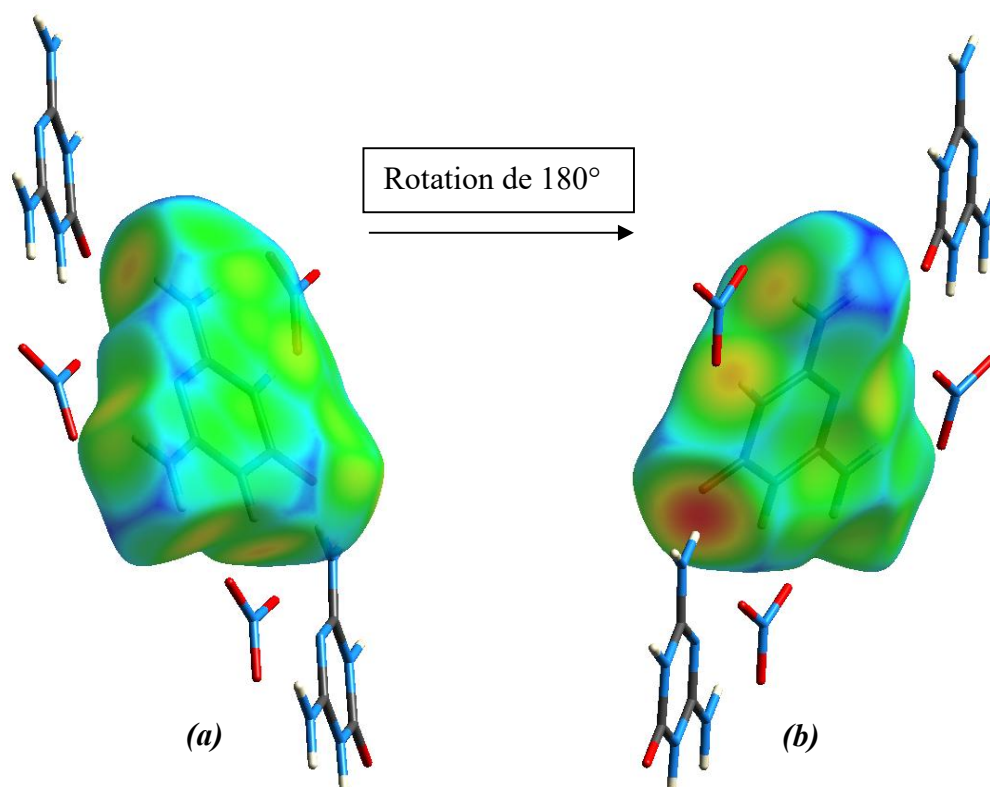


Figure 35: Graphiques 2D représentant la contribution de différents contacts à la *SH* établie autour le cation ammelinium.

La **figure 36** représente l’empreinte digitale de la totalité des contributions à la *SH* autour du cation ammelinium. On peut observer que les taches jaunes sur la surface du mode *de* sont issues de la proximité des différents atomes d’hydrogène délimitant la *SH*. En générant ainsi des contacts $O\cdots H/H\cdots O$ de type cation-cation et cation-anion dont la contribution est la plus dominante 49.3%. Le graphique 2D des contacts $O\cdots H/H\cdots O$ sous forme de griffe exhibe deux extrémités pointant vers les paires ($d_e = 1.10 \text{ \AA}$, $d_i = 0.75 \text{ \AA}$) et ($d_e = 0.75 \text{ \AA}$, $d_i = 1.10 \text{ \AA}$) en couleur rouge et bleue respectivement, dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d’oxygène et d’hydrogène (2.72 \AA) et qui sont attribuées aux interactions de type cation-anion (N5—H5 \cdots O3) pour la première paire et de type cation-cation (N3—H31 \cdots O1) pour la deuxième paire. Les couleurs rouge et bleu des pics pointant du graphique 2D révèle que l’interaction de type cation-anion est plus forte que l’interaction de type cation-cation, illustré dans le tableau **10** de liaisons hydrogène dans la partie précédente (**Figure 37b**).

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

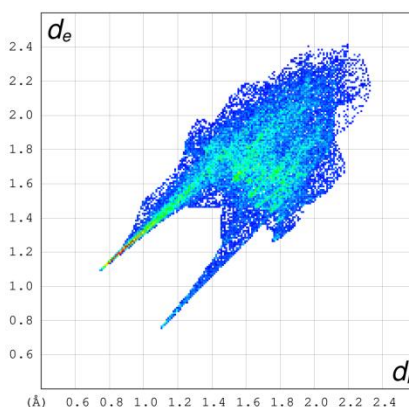


Figure 36 : Graphiques 2D exhibe la totalité des contacts à la *SH* englobant le cation.

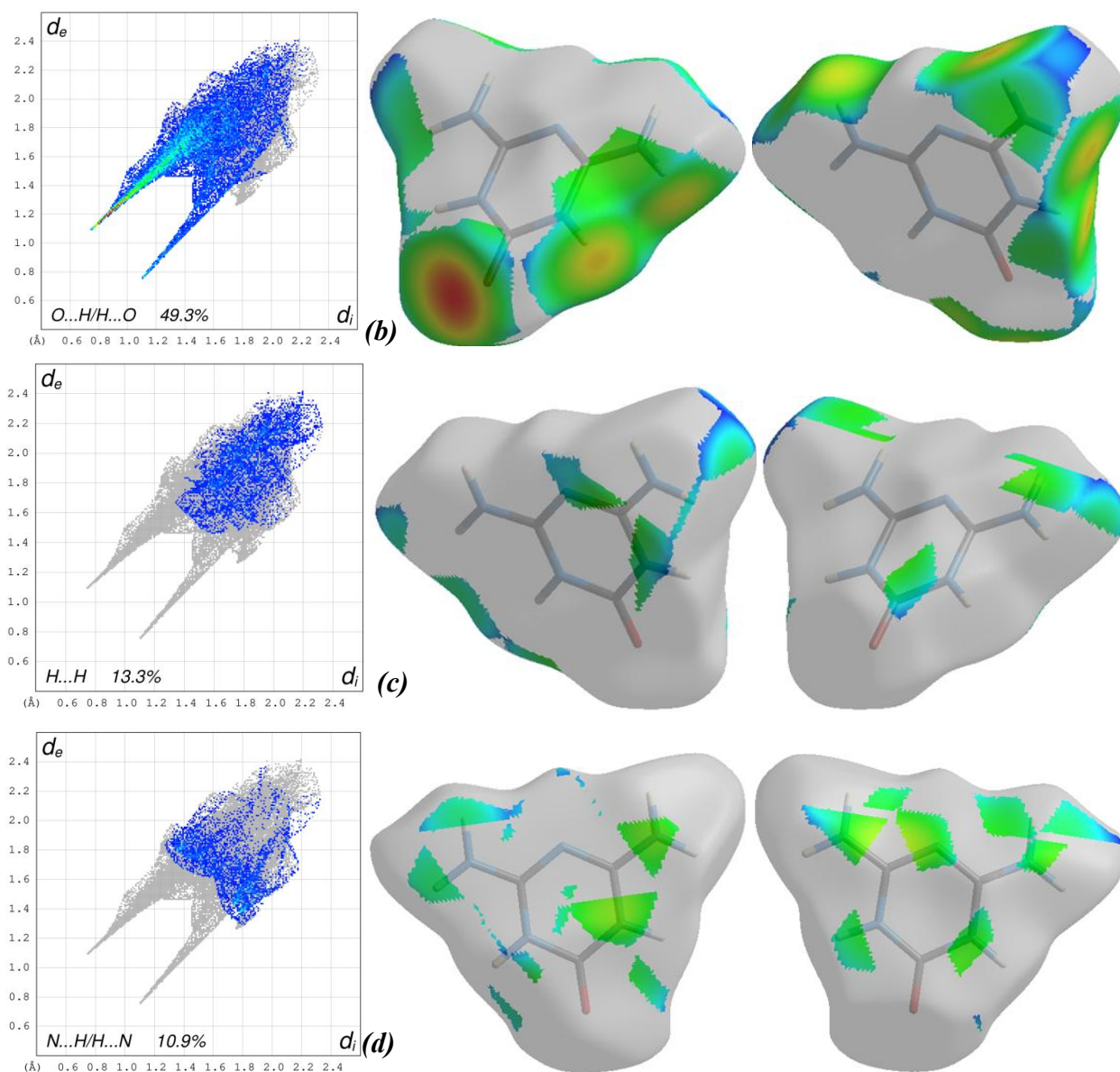


Figure 37 : Les contacts les plus dominants à la SH autour du cation.

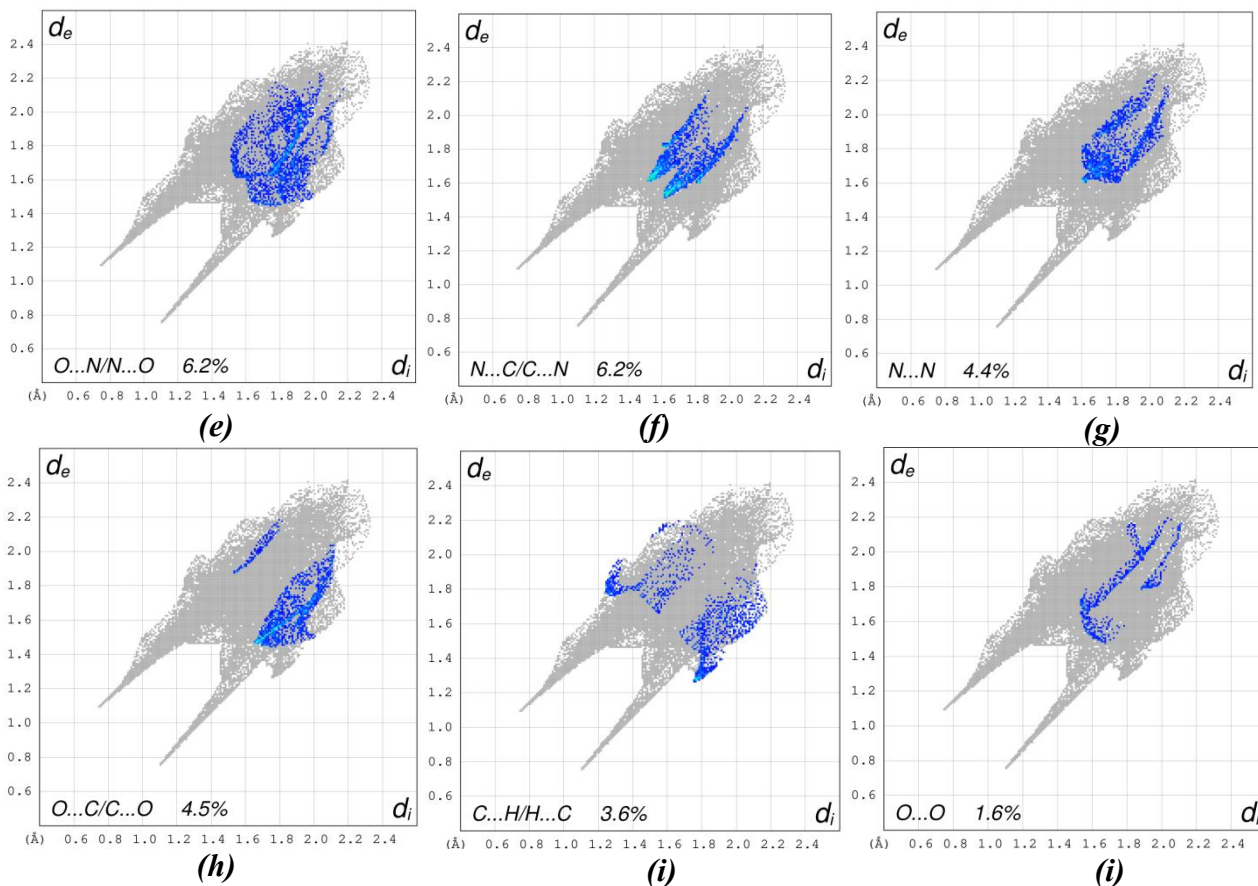


Figure 38: Contribution des contacts avec des participations inférieures à 7%.

L’analyse de la *SH* en mode de représentation d_{norm} révèle que les interactions les plus dominantes autour de la surface englobant les composés *MeS* et *MeN* sont de type $O \cdots H/H \cdots O$ (61.8%, 51.8% respectivement) suivis par les interactions $H \cdots H$ et $N \cdots H/H \cdots N$, dont leurs participations autour du composé *MeS* est plus grandes que celui observé pour le composé *MeN*. Pour le reste des contacts, le composé *MeN* représente des contributions supérieures aux contributions autour du composé *MeS* (ces contacts sont tous inférieurs à 7%) (**Figure 39**).

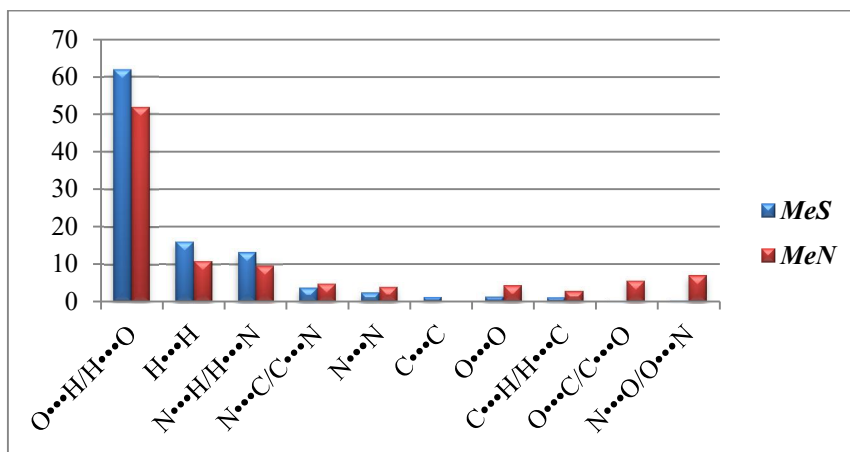


Figure 39 : Pourcentage relatif aux contributions de différents contacts à la *SH*.

VIII. Modélisation de la densité électronique

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

La première étape d'étude de la densité électronique du composé ammelinium nitrate consiste à affiner les coordonnées (x,y,z) et les paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes lourds (C, N, O) à partir des réflexions à haute résolution ($\sin\theta/\lambda \geq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) à l'aide du programme MoPro. Ce modèle permet d'obtenir l'agitation thermique de la densité électronique de valence. A l'issue de ce modèle, la densité électronique résiduelle est présentée dans les figures **40a** et **40b**.

Les **figures 40a** et **40b** donnent la densité résiduelle non prise en compte par le modèle IAM, elle est aussi liée aux interactions interatomiques, ainsi que le bruit associé à la mesure expérimentale. Ces cartes sont calculées avec l'observation dans la gamme de résolution entre $0-0.9 \text{ \AA}^{-1}$. Dans le plan de cycle aromatique (N1-N4-N5), l'accumulation de charges centrées sur les liaisons atomiques C—N du cycle triazine présente une valeur maximale de 0.50 e/\AA^3 . Les trois pics de déformation sur les liaisons des groupements amine C—NH₂ sont égaux à 0.50 e/\AA^3 . La valeur 0.35 e/\AA^3 présente la densité résiduelle la plus faible observée sur la liaison entre le groupement carbonyle et le cycle triazine. Les paires libres des atomes d'oxygène O1 et d'azote N4 sont bien définies dans le plan avec des valeurs maxima de 0.25 e/\AA^3 et 0.15 e/\AA^3 respectivement.

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

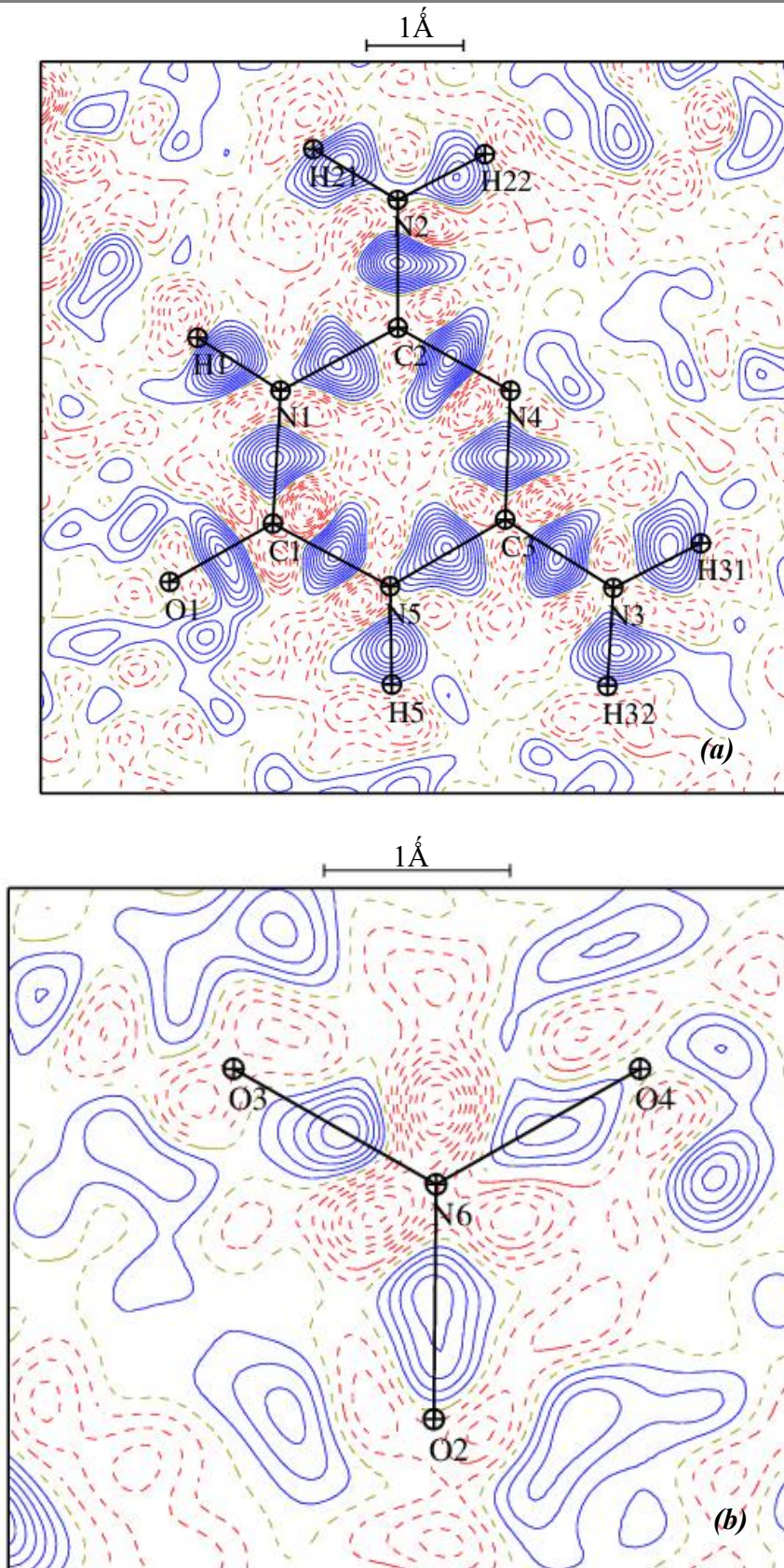


Figure 40: Densité résiduelle à l'issue du modèle IAM (a) dans le plan du cycle triazine et (b) dans le plan (O2-O3-O4). Contours à $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (positif : bleu, négatif : rouge). $0 \leq (\sin \theta/\lambda) \leq 0,9 \text{ \AA}^{-1}$.

VIII.2. Qualité d'affinement multipolaire

VIII.2.1. Cartes résiduelles

A la fin de l'affinement multipolaire, les **figures 41 et 42** montrent les cartes de densités résiduelles calculées dans la gamme $0-0.9 \text{ \AA}^{-1}$. Ces cartes permettent de juger la qualité de l'affinement multipolaire. Nous pouvons remarquer que tous les pics de déformation électronique centrés sur les liaisons covalents dans les figures précédentes et autour des groupements ont été pris en compte par ce modèle. Les pics de densité résiduelle qui ne sont pas tenus en compte par ce modèle sont présentés autour des groupements amines. Sur les cartes de densité électronique résiduelle du cation ammelinium et de l'anion nitrate on observe des résidus de densité distribués aléatoirement avec un maximum de 0.15 e/\AA^3 et de 0.10 e/\AA^3 respectivement. Ces résidus sont en général dus au bruit expérimental et peuvent aussi provenir d'un faible phénomène d'absorption ou du manque d'une modélisation complète pour ce type d'atome.

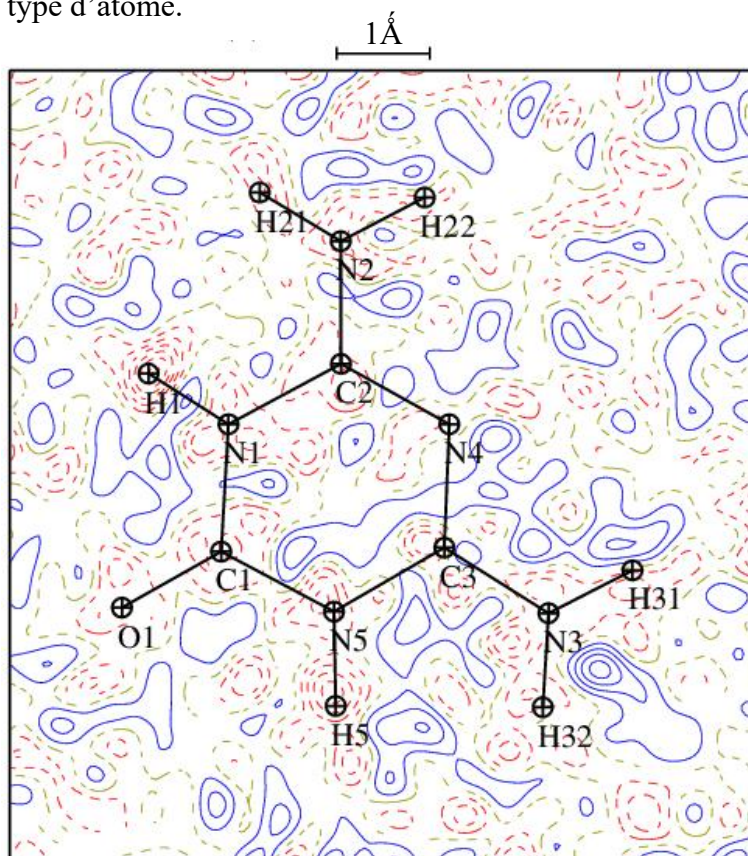


Figure 41: Cartes de densité électronique résiduelle dans le plan cyclique triazine.

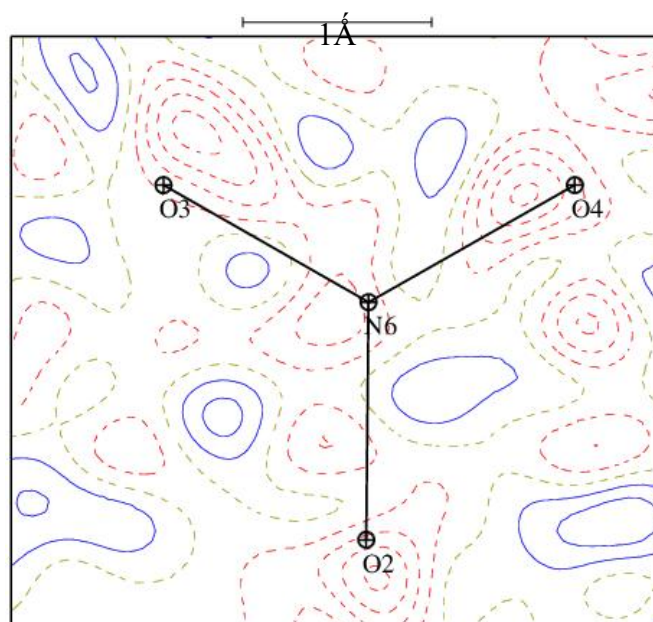


Figure 42: Cartes de densité électronique résiduelle dans le plan (O2-O3-O4). Contour 0.05 $e/\text{Å}^3$. $0 \leq (\sin \theta/\lambda) \leq 0,9 \text{ Å}^{-1}$.

VIII.2.2. Test de la liaison rigide

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

Tableau 11: Valeurs du test de la liaison rigide

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

VIII.2.3. Densité de déformation

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

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

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

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

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

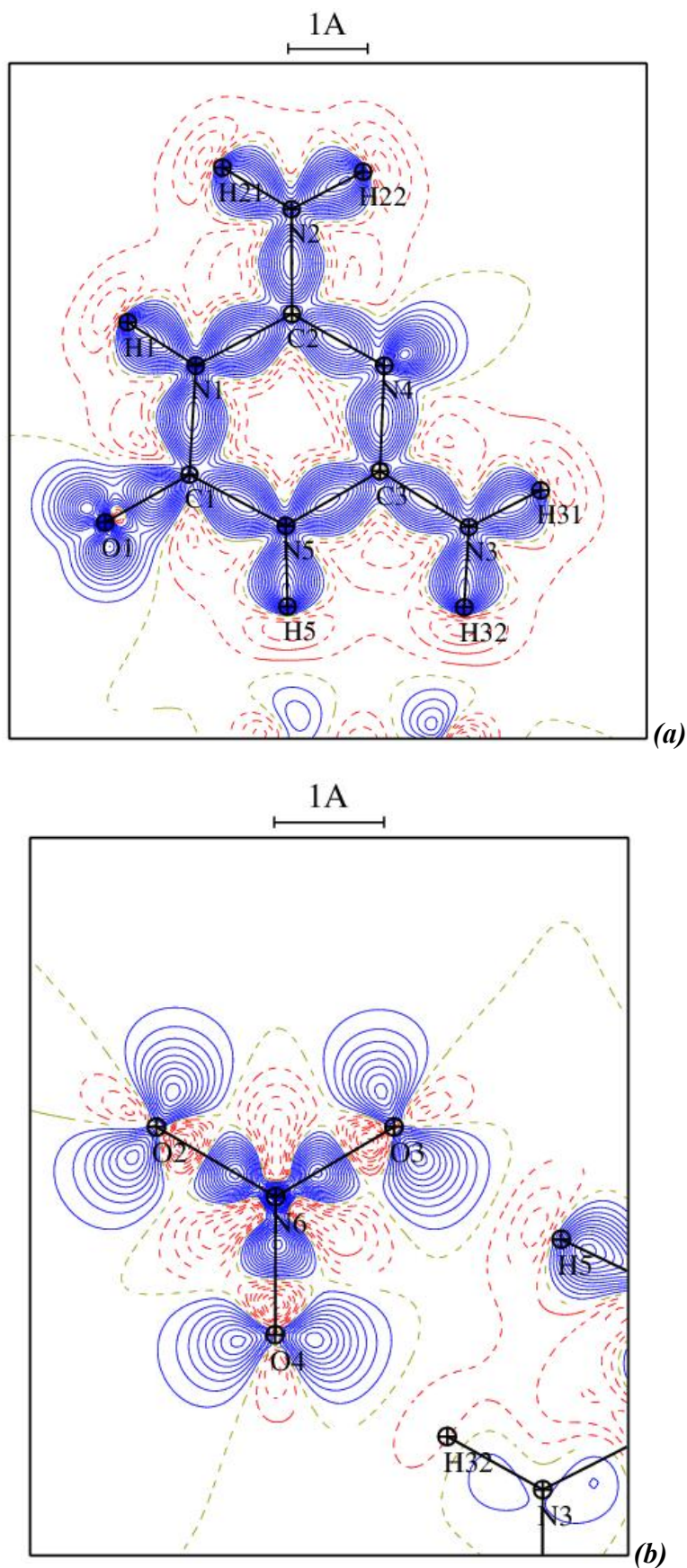


Figure 43: Cartes de densité de déformation statique **(a)** dans le plan du cycle triazine (N1-N4-N5) et **(b)** dans le plan (O2-O3-O4). Contour $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$. (Positif : bleu, négatif : rouge)

VIII.2.4. Caractérisation des liaisons covalentes

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

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

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

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

liaisons de triazine avec les deux groupements amine N2—C2 et N3—C3 présentent une densité électronique égale à $2.47 \text{ e}/\text{Å}^3$ et un Laplacien de $\approx -31 \text{ e}/\text{Å}^5$. La liaison C1—O2 présente également la densité électronique la plus forte sur le plan cationique ($2.95 \text{ e}/\text{Å}^3$ et Laplacien $\nabla^2\rho = -38.27 \text{ e}/\text{Å}^5$) indiquant un caractère de double liaison. Les positions des points critiques sur les six liaisons du triazine N—C et sur les liaisons de groupements amine C—NH₂ sont plus proches des atomes de carbone les moins électro-négatifs que des atomes d'azote avec une distance de $\approx 0.553 \text{ Å}$ en moyenne et une distance de 0.431 Å sur la liaison du groupement carbonyle. Ces résultats sont comparables à ceux rapportés dans La structure Bis (tiosemicarbazide) zinc(II) dinitrate.

D'autre part, un point critique (3,+1) est localisé au centre du cycle triazine avec des valeurs faibles de la densité électronique et un Laplacien positif ($\nabla^2\rho = 4.44 \text{ e}/\text{Å}^5$, $\rho = 0,1613 \text{ e}/\text{Å}^3$), montrent aussi la dilution de charge. Les résultats de la densité électronique et du Laplacien au point critique (3,-1) sur les liaisons C—N et au point critique (3,+1) au centre du cycle aromatique triazine du ammelinium nitrate sont approximativement conformes à ceux du composé melaminium sulfate, ainsi que les distances entre les points critiques et les atomes du carbone (0.572 Å).

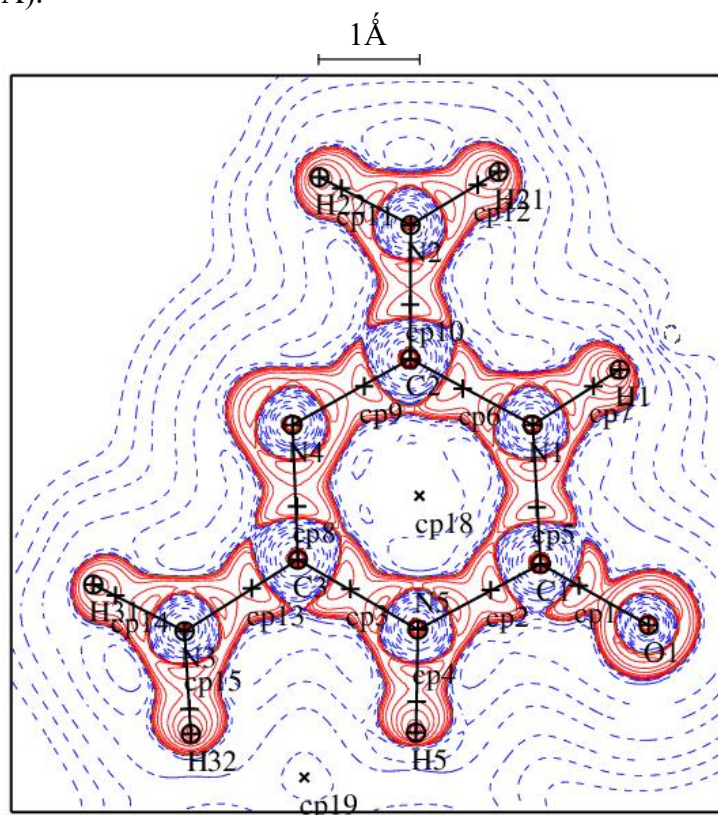


Figure 44: Laplacien de la densité électronique dans le plan du cycle triazine (N1-N4-N5). Contours $0.05 \text{ e}/\text{Å}^5$ (contour positif : bleu, contour négatif : rouge). Les points critiques sont présentés par une croix.

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

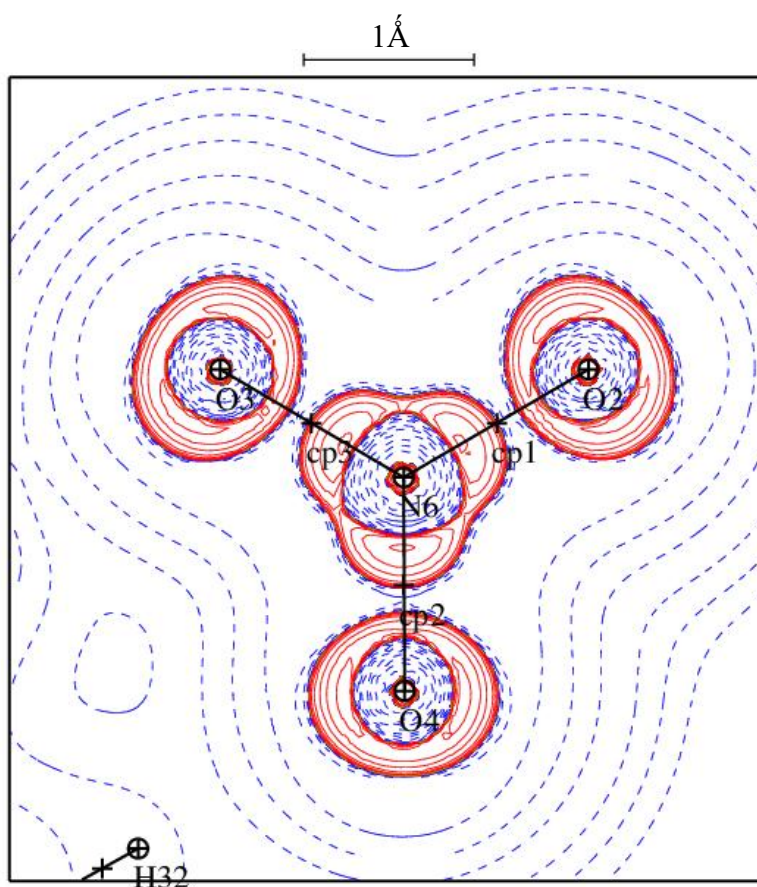


Figure 45: Laplacien de la densité électronique du nitrate dans le plan (O2-O3-O4). Contours $0.05 e/\text{\AA}^5$ (contour positif : bleu, contour négatif : rouge). Les points critiques sont présentés par une croix sur les liaisons.

VIII.2.5. Potentiel électrostatique

Le but de cette étude est la caractérisation des interactions électrostatiques de l'entité cationique ou anionique avec son environnement. Le potentiel électrostatique calculé pour le cation et l'anion constituant l'unité asymétrique du composé *MeN* est représenté sur des plans N1-N4-N5 et O2-O3-O4 dans la **figure 46**. Les cartes du potentiel électrostatique sont calculées à partir des paramètres obtenus en fin d'affinement du modèle multipolaire, comme dans le cas du composé *MeS* en utilisant le programme **VMoPro**.

Le potentiel électrostatique généré autour du cation ammelinium est présenté sur la figure suivante. On remarque sur la carte que ce cation a un site d'attaque électrophile. La région négative est localisée sur l'atome d'oxygène O1. Les régions positives maximales sont localisées sur les atomes d'hydrogène ce qui indique des sites possibles pour une attaque nucléophile comme celles observés autour du cation du composé *MeS*. Ces résultats fournissent des informations concernant la région où le composé peut impliquer dans une interaction intra ou intermoléculaire et une liaison hydrogène (**Figure 46**).

La figure 47 montre le potentiel électrostatique crée autour de l'anion nitrate à partir des résultats de l'affinement qui est plus petit que le potentiel généré autour de l'anion sulfate. Une large surface électronégative est engendrée par les atomes d'oxygène. Ce résultat est cohérent avec la charge négative de l'anion. Il est intéressant de noter que le potentiel négatif de l'anion et du cation est corrélé formant une région électronégative. On constate qu'il y a un bon accord de l'électronégativité ou l'électropositivité des entités anionique et cationique avec l'étude structurale du composé ainsi les surface Hirshfeld.

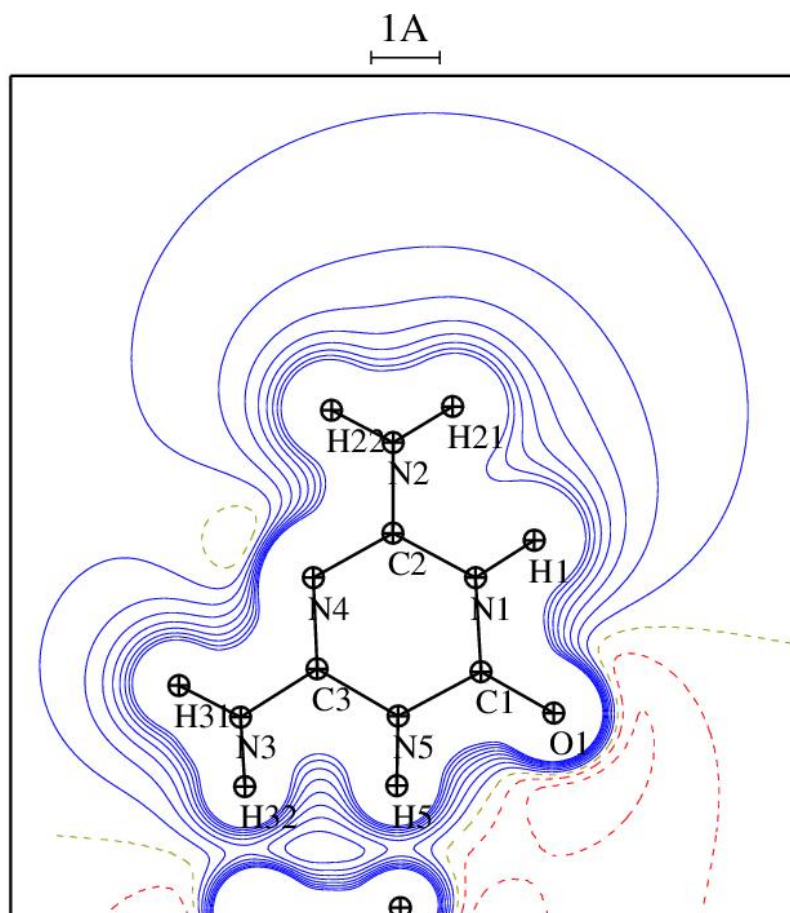


Figure 46: Potentiel électrostatique autour de cation le plan N1-N4-N5. Contours $\pm 0.05 e/\text{Å}$ (Positif bleu, négatif rouge).

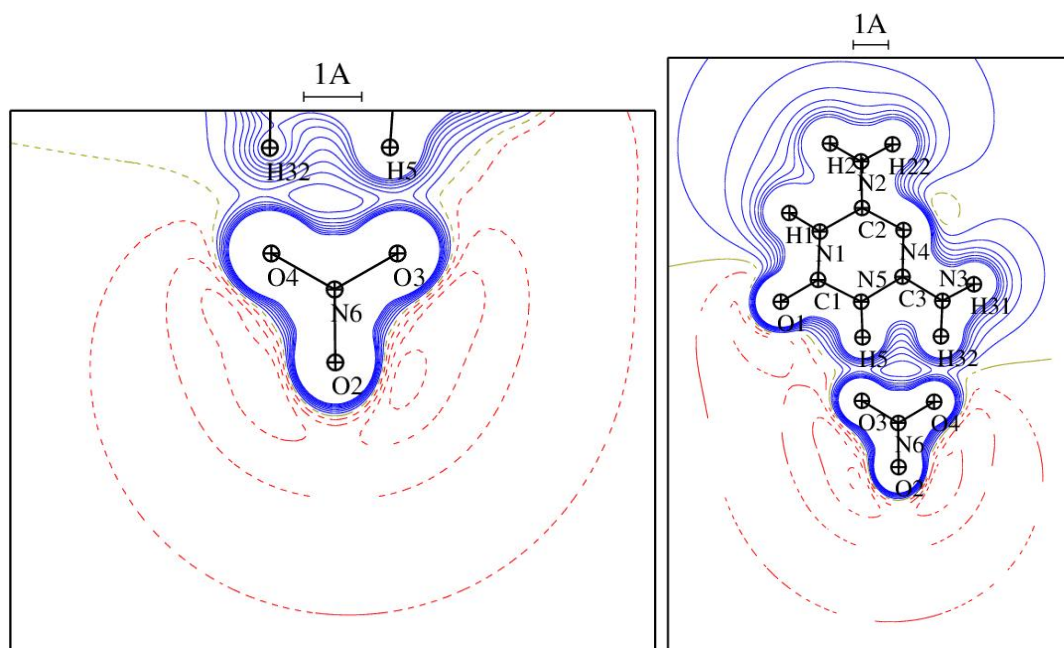


Figure 47: Potentiel électrostatique autour de l'anion le plan O2-O3-O4. Contours $\pm 0.05 e/\text{Å}$ (Positif bleu, négatif rouge).

IX. Conclusion

Dans cette partie nous avons synthétisé et caractérisé deux complexes semi organiques: melaminium sulfate ($C_3H_8N_6^{2+}.SO_4^{2-}$), ammelinium nitrate ($C_3H_6N_5^+.NO_3^-$). En résolvant les structures cristallines de ces composés hybrides nous nous sommes familiarisés avec les méthodes de résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal. L'enregistrement des données cristallographiques à 100K a révélé que les deux composés ammelinium nitrate et melaminium sulfate cristallisent dans le système monoclinique avec des groupes d'espace centrosymétriques ($P21/c$ et $C2/c$). Elles présentent des empilements moléculaires différents, dont la cohésion est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

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

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

Dans l'objectif d'étudier la densité électronique des structures cristallines de composés melaminium sulfate et ammelinium nitrate à partir des données de diffraction des rayons X à basse température, un affinement du modèle IAM et multipolaire a été effectué. Dans cette étude nous avons calculé les cartes de la densité électronique résiduelle avant et après l'affinement multipolaire, où les pics de la densité électronique résiduelle après l'affinement

IAM ont été tenus en compte. A la fin du l'affinement multipolaire, le test de liaison rigide ($|\Delta Z_{A,B}| < 10^{-3}(\text{Å}^2)$) prouve la bonne qualité du modèle.

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

Nous avons également analysé les caractéristiques topologiques des points critiques sur les liaisons covalentes ainsi que les points critiques de type anneau au centre des cycles aromatiques triazine. Les valeurs négatives du Laplacien aux points critiques (3,-1) sur les liaisons traduisent leur caractère covalent pur, tandis que le type de liaisons ioniques exprimé par les valeurs positives du Laplacien est observé aux points critiques (3,-1) sur les liaisons S—O dans le composé melaminium sulfate. Les différentes liaisons des deux composés analysés présentent des caractéristiques analogues.

X. Références

- [1] L. Vella-Zarb, D. Braga, A. G. Orpen and U. Baisch, (2014). *CrystEngComm*. 16, 8147-8159.
- [2] Bruker (2015). APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc, Madison , Wisconsin, USA.
- [3] L. J. Farrugia, (2012). *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854.
- [4] M. C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone and G. Polidori, (2015). *J. Appl. Cryst.* 48, 306-309.
- [5] G. M. Sheldrick, (2015). *Acta Cryst.* C71, 3-8.
- [6] A. Heine, K. Gloe, T. Doert and K. Gloe, (2008). *Z. Anorg. Allg.Chem.* 634, 452—456.
- [7] P. Li, H.D. Arman, H. Wang, L. Weng, K. Alfooty, R.F. Angawi and B. Chen, (2015). *Cryst.Growth Des.* 15, 1871.
- [8] G.J. Perpetuo and J. Janczak, (2006). *Acta Cryst.* C62, o372-o375.
- [19] T. Steiner, (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48—76.
- [10] J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. A. Spackman, *Chem.-Eur.J.* 1998, 4, 2136–2141.]
- [11] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, *CrystEng- Comm.* 2008, 10, 377–388.
- [12] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.* 1997, 267, 215–220.
- [13] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, (2007). *Chem. Commun.* 3814–3816
- [14] I. D. Madura, J. Zachara, H. Hajmowicz, L. Synoradzki, *J. Mol. Struct.* 2012, 1017, 98–105.
- [15] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm.* 2002, 4, 378–392.
- [16] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka & M. A. Spackman. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.
- [17] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomte and C. Jelsch, (2006). *Acta Cryst.* A38, 38—54
- [18] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte and C. Lecomte, (2005). *J. Appl. Cryst.* 38, 38-54.
- [19] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte, and C. Jelsch, (2001). *Japplied crystallography.* 34, 214-223.
- [20] F. L. Hirschfeld, (1976). *Acta Cryst.*, A32, 239-244
- [21] V. G. Tsirelson, O. A. Evdokimova, E. L. Belokoneva and V. S. Urusov, (1990). *Phys.Chem. Minerals.* 17, 275-292.
- [22] M. Gryl, S. Cenedese and K. Stadnicka, (2015). *J. Phys. Chem. C* 119 (1), 590–598.
- [23] X. Shi, a N. El Hassan, a A. Ikni, a W. Li, a N. Guiblin, a A. Spasojević de-Biréa and N. E. Ghermani, (2016). *CrystEngComm.* 18, 3289.
- [24] S. Sarkar, M. S. Pavan and T. N. Guru Row (2015), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 2330-2334.
- [25] M. Eisenstein (1988). *Acta Cryst.* B44, 412-426.
- [26] M. Karppinen, R. Liminga, J.O. Lundgren, Å. Kvick, and S. C. Abrahams, (1986). *J. Chem. Phys.* 85, 5221.
- [27] M. S. Schmøkel, S. Cenedese, J. Overgaard, M. R. V. Jørgensen, Y-S Chen, C. Gatti, D. Stalke, and B. B. Iversen, (2012). *Inorg. Chem.* 51 (15), 8607–8616.
- [28] V. Luana, A. Costales, P. Mori-Sanchez, and A. M. Pendas, *Phys. Rev. B* 55, (1997)

- 4285–4297 *J. Phys. Chem. B* 107,(2003) 4912–4921.
- [29] W. Lai-Chin, L. Gene-Hsiang, C. Chien-Kai and W Chih-Chieh (2013). *J. Chin. Chem. Soc.*, 60, 823-830
- [29] V. L. Bettina & W. Schnick, (2006). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632, 1457-1464.
- [30] B. V. Lotsch & W. Schnick, (2005). *Chem. Mater.* 17, 3976.
- [31] B. V. Lotsch & W. Schnick, (2004). *Z. Naturforsch.* 59b, 1229.
- [32] R. Tanbug, K. Kirschbaum & A. A. Pinkerton, (1999). *J.Chem.Cryst.* 29, 45.
- [32] A. Paul, M. Kubicki, C. Jelsch, P. Durand and C. Lecomte, (2011). *Acta Cryst. B*67, 365–378.
- [33] S. B. Novakovic, G. A. Bogdanovic, B. Fraisse, N. E. Ghermani, N. Bouhmaida and A. S. Bire, (2007). *J. Phys. Chem. A*, 111,13492—13505.
- [34] B. B. Iversen, F. K. Larsen, B. N. Figgis and P. A. Reynolds, (1997). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2227–2240.

Chapitre IV

Etude Structurale De

Nouveaux Composés Hybrides

I. Introduction

Dans cette partie, nous présentons la synthèse d'une série de nouveaux composés hybrides organique-inorganique à base de *o*-chloroaniline et *m*-chloroaniline, lesquels interagissent avec les acides sulfurique, nitrique et phosphorique. La caractérisation de la structure cristalline de ces nouveaux composés a été effectuée par la diffraction des rayons X à basse température (100K). Cette technique montre clairement la structure moléculaire et l'empilement des couches cationiques et anioniques à l'état solide cristallin. L'utilisation de ces acides laisse prévoir une libération des protons de l'espèce minérale dans un milieu aqueux, qui conduit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le site susceptible d'accepter un proton à savoir le groupement amine-NH₂ [1-2] (Figure 1).

En outre les études structurales par diffraction des rayons X et les analyses des différentes propriétés topologiques présentes dans ces nouveaux composés hybrides vont nous permettre de mieux comprendre la relation entre les interactions inter et intramoléculaires des différentes entités d'où doivent découler les propriétés physico-chimiques intéressantes.

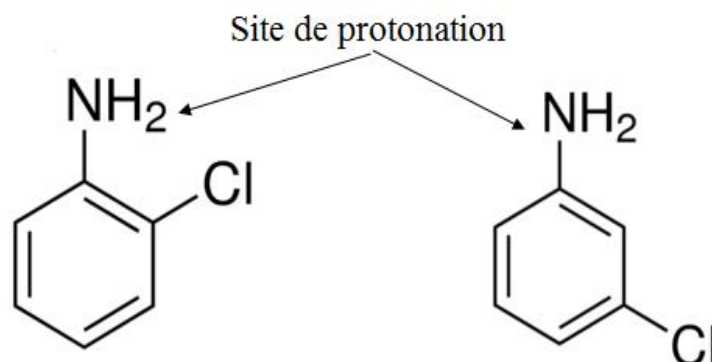


Figure 1: Site de protonation de chloroaniline.

II. Partie expérimentale

II.1. Préparation des cristaux

Des monocristaux de composés hydroxonium *o*-chloroanilinium sulfate (*o*-**CLAS**) ($C_6H_7ClN^+.SO_4^{2-}.H_3O^+$), tri(*o*-chloroanilinium nitrate) (*o*-**CIAN**) ($C_6H_7ClN^+.NO_3^-$) et bis(*m*-chloroanilinium) sulfate (*m*-**CLAS**) ($(C_6H_7ClN^+)_2.SO_4^{2-}$) sont préparés à température ambiante à partir des solutions aqueuses de quantités stœchiométriques de l'acide sulfurique et l'acide nitrique et chloroaniline. Le composé *m*-chloroanilinium dihydrogène phosphate (*m*-**CIAP**)

($C_6H_7ClN^+ \cdot H_2PO_4^-$) a été obtenu après la dissolution 0.1 mol de m-chloroaniline dans une solution eau-éthanol (50%V-50%V) et de 0.1 mol de l'acide phosphorique.

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

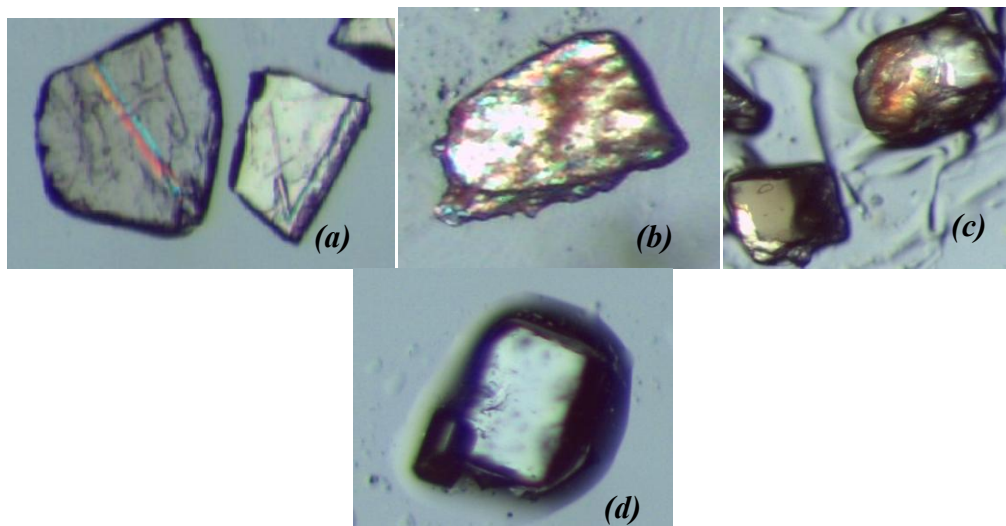


Figure 2: Monocristaux des composés (a)*o-ClAS*, (b) *m-ClAS*, (c) *o-ClAN* et (d)*m-ClAP*.

II.2. Enregistrement des intensités diffractées

La collecte des intensités diffractées des quatre nouveaux composés hybrides a été effectuée à basse température (100K) sur le diffractomètre automatique à quatre degrés de liberté *Oxford Agilent-SuperNova* équipé d'un détecteur bidimensionnel *Kappa CCD* et d'une double micro-sources (*Mo* et *Cu*), utilisant la radiation *K α* du *Mo* ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) et une distance cristal détecteur de 40mm. La température des échantillons a été contrôlée avec un dispositif de refroidissement à jet d'azote gazeux *Oxford Cryostream* (soufflette d'azote). L'indexation et l'intégration des images collectées ont été faites à l'aide du programme *CrysAlisPro* (Agilent (2015)) [3]. Avant de faire ces premières collectes les paramètres de maille ont été obtenus à partir de vingtaines images et vérifiés (*Cambridge Structural Database*) pour la confirmation de l'originalité de ces composés semi-organiques. Le temps d'exposition aux rayons X par cliché de diffraction lors des collectes était de 5 secondes. La résolution structurale des composés *o-ClAS*, *o-ClAN* et *m-ClAS* est de 0.864 \AA^{-1} tandis que la résolution structurale du composé *m-ClAP* est de 0.766 \AA^{-1} . Les intensités

ont été corrigées du facteur de Lorentz et d'absorption. La stratégie de collecte des données ainsi que les paramètres de l'affinement ont été détaillés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1: Données cristallographiques et les conditions d'enregistrement de :
o-CIAS, *o-CIAN*, *m-CIAS* et *m-CIAP*.

	<i>o-CIAS</i>	<i>o-CIAN</i>	<i>m-CIAS</i>	<i>m-CIAP</i>
Formule	C ₆ H ₁₀ ClNO ₅ S	C ₁₈ H ₂₁ Cl ₃ N ₆ O ₉	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄ S	C ₆ H ₉ ClNO ₄ P
Masse molaire (g/mol)	243.66	571.76	353.21	225.56
Température (K)	100	100	100	100
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
μ (mm ⁻¹)	0.62	0.43	0.59	0.56
Système cristallin	Monoclinique	Orthorhombique	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
a(Å)	9.3761(2)	16.8015 (5)	5.6591(3)	17.0468 (12)
b(Å)	10.1952(2)	6.5945 (2)	8.9301(5)	6.9254 (4)
c(Å)	9.9919(2)	22.4243 (6)	15.2742(4)	7.9743 (7)
α(°)			81.238(4)	
β(°)	90.850(2)		79.555(4)	97.207
γ(°)			87.616(4)	
Volume (Å ³)	955.03(3)	2484.56 (12)	750.17(7)	933.98 (12)
Z	4	4	2	4
Densité (g/cm ³)	1.695	1.529	1.564	1.604
F(000)	504	1176	364	464
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.862	0.864	0.864	0.766
θ _(min,max)	3.0°, 37.8°	3.0°, 37.9°	3.3°, 37.9°	3.2°, 33.0°
h _(min,max)	-16→16	-28→28	-9→9	-25→25
k _(min,max)	-17→17	-11→11	-15→14	-10→10
l _(min,max)	-17→17	-38→38	-26→26	-12→12
No. de réflexions mesurées	46400	117559	31677	17242
Réflexions avec [I > 2σ(I)]	4572	9377	6013	2823
R _{int}	0.038	0.072	0.055	0.049

II.3. Résolution et affinement des structures

La procédure utilisée pour résoudre et affiner les structures des nouveaux composés hybrides organique-inorganiques est réalisée grâce à l'ensemble des programmes disponibles dans le package *WinGX* [4], à l'aide du programme *SIR 2014* [5] qui nous a permis de positionner tous les atomes de la structure (N, C, O, Cl, S, P), tandis que les atomes hydrogène ont été localisés et définis comme isotropes à partir des cartes de différence

Fourier, au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme *SHELX 2014*[6]. En tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu des valeurs correctes de *Goof* et de la densité électronique résiduelle témoignent de la bonne qualité de ces affinements. Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique anisotropes.

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

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

III. Etude cristallographique du composé *m-ClAP*

III.1. L'unité asymétrique

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

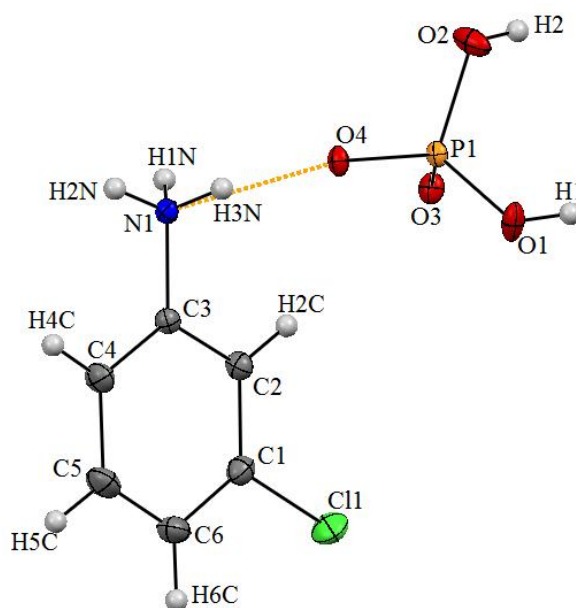


Figure 3: Unité asymétrique de *m-ClAS* ($C_6H_7ClN^+.H_2PO_4^-$).

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

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

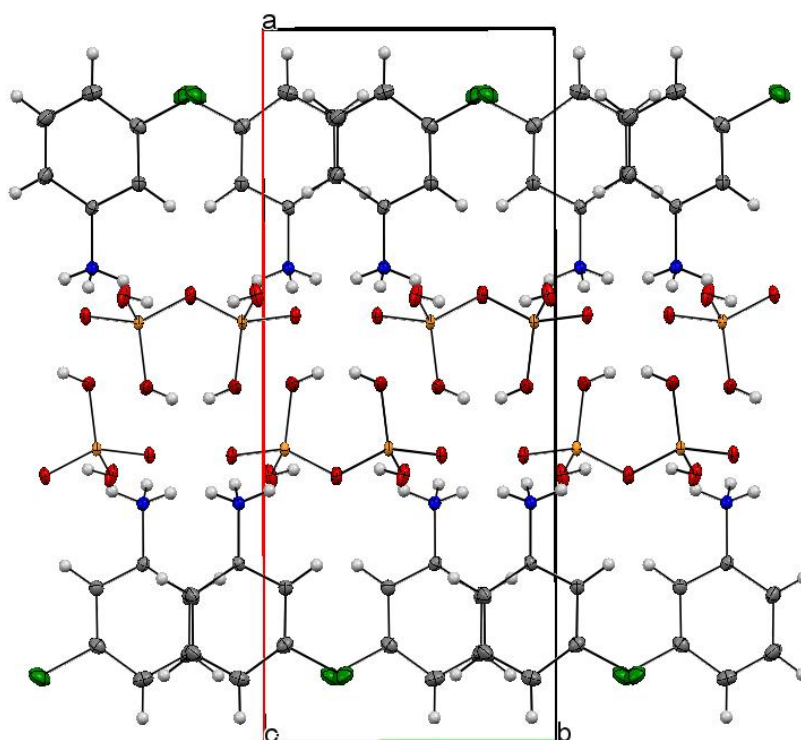


Figure 4: Arrangement de la structure *m-ClAP* ($C_6H_7ClN^+.H_2PO_4^-$) dans le plan (*ab*).

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

La protonation de l'entité organique est réalisée sur le seul site susceptible d'accepter un proton. Ce transfert de charge a permis d'avoir une forme tétraédrique déformée du groupement ammonium et l'élongation de la liaison C—NH₃⁺ [1.4535 (2) Å]. Ces changements géométriques ont été aussi observés dans des composés à transfert de proton contenant le cation *m*-chloroanilinium [10].

Les liaisons carbone-carbone aromatique sont comprises entre 1.3848 (18) Å et 1.3887 (18) Å avec une valeur moyenne égale à <1.3866 (10) Å >. En outre à cause de la protonation de la matrice organique, les angles des carbones liés au chlore et au groupement ammonium

[C2—C1—C6 (122.14 (13)°) et C2—C3—C4 (121.89 (12)°)] sont plus larges par rapport aux autres angles qui sont compris entre 117.62 (12)° et 120.84 (14)°. Ces angles sont comparables à ceux observés dans le composé 3-chloroanilinium chloride [11] (Tableau 3). Le cycle benzénique du cation possède une bonne planéité, les déviations du groupement —NH₃⁺ et Cl sont de 0.023 Å et 0.010 Å respectivement par rapport au plan moyen du cycle aromatique.

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

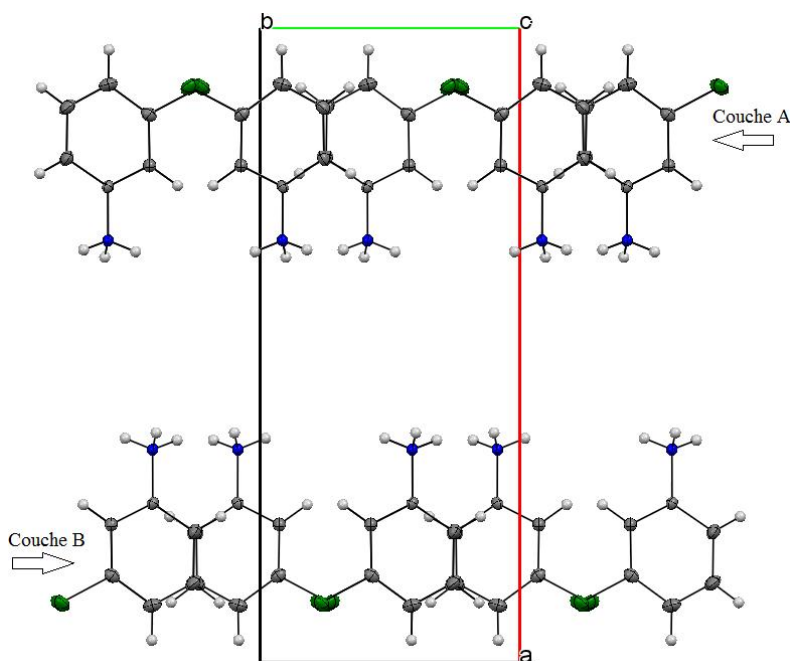


Figure 5 : Projection des cations selon l'axe *c* du composé *m*-ClAP.

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

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

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

Les distances P—O et P—OH sont comparable aux valeurs rapportées dans les composés hybrides: o-chloroanilinium dihydrogène phosphate et p-chloroanilinium dihydrogène phosphate [12]. Les liaisons P—O3 (1.5024 (10) Å) et P—O4 (1.5134 (10) Å) sont plus courtes que P—O1 et P—O2 des atomes d'oxygène non terminaux P—O1 (1.5631 (11) Å) et P—O2 (1.5633 (11) Å).

Tableau 4: Distances (Å) et angles (°) dans le groupement anionique.

P1	O1	O2	O3	O4
O1	1.5631 (10)	2.532 (2)	2.515 (1)	2.443 (1)
O2	108.19 (7)	1.5633 (11)	2.541 (1)	2.543 (1)
O3	110.21 (6)	111.94 (6)	1.5024 (10)	2.547 (1)
O4	105.10 (5)	105.73 (6)	115.22 (6)	1.5134 (10)

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

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

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

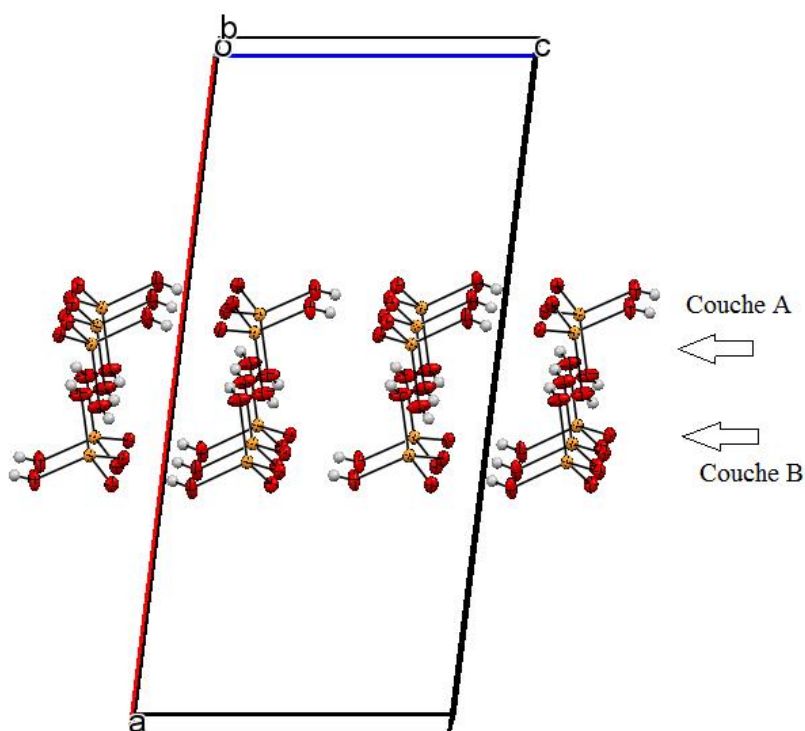


Figure 6 : Projection sur le plan (*ac*) des doubles couches anioniques au sein du *m-ClAP*.

III.5. Les liaisons hydrogène

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

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

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N1—H3N···O4	0.91 (2)	1.80 (2)	2.7019 (16)	172 (2)
N1—H2N···O4 ⁱ	0.86 (2)	1.99 (2)	2.8435 (15)	171 (2)
N1—H1N···O3 ⁱⁱ	0.89 (2)	1.85 (2)	2.7391 (15)	170 (2)
O2—H2···O4 ⁱⁱⁱ	0.82 (2)	1.96 (2)	2.6404 (14)	140.5 (2)
O1—H1···O3 ^{iv}	0.82 (2)	1.79 (2)	2.5656 (14)	157.0 (2)

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

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

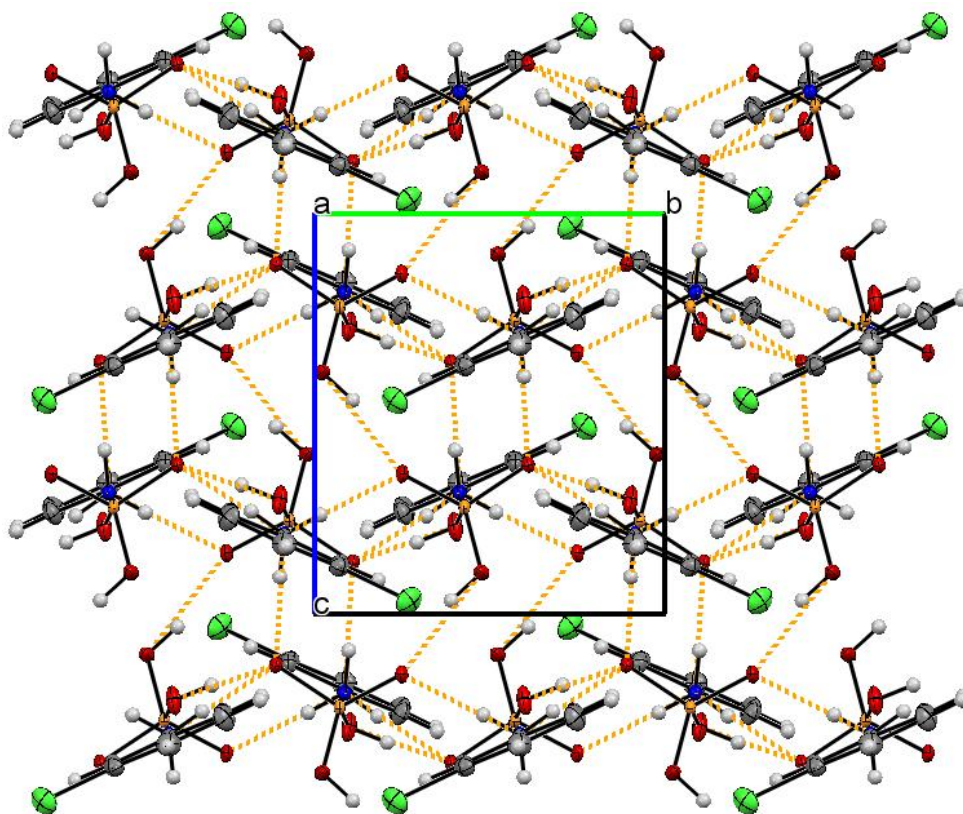


Figure 7 : Projection des liaisons hydrogène du composé *m-ClAP* dans le plan (*bc*)

Ces interactions sont générées à partir des trois atomes d'hydrogène du groupement ammonium et des atomes d'oxygène terminaux. Les atomes d'hydrogène H2A et H3A sont liés avec l'atome O4 de deux anions différents [N1—H2A⋯O4: 2.8435 (15) Å et N1—H3A⋯O4: 2.7019 (16) Å], et l'atome d'hydrogène H1A est connecté avec l'atome d'oxygène O3 [N1—H1A⋯O3: 2.7391 (15) Å] (**Figure 8**).

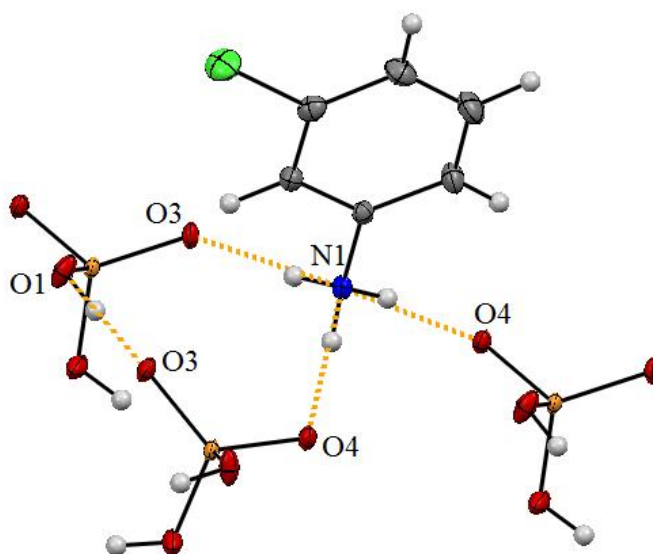


Figure 8 : Liaisons hydrogène formées autour des cations *m*-chloroanilinium.

La combinaison d'une couche cationique et anionique voisine forme des cycles qui s'alternent suivant l'axe b de type $R_3^3(12)$ et $R_2^3(10)$ parallèle au plan (bc) . Ces cycles sont formés par les trois liaisons hydrogène de type $N-H\cdots O$ et une liaison intermédiaire de type anion-anion [$O1-H1\cdots O3$: 2.5656 (14) Å] (**Figure 9**).

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

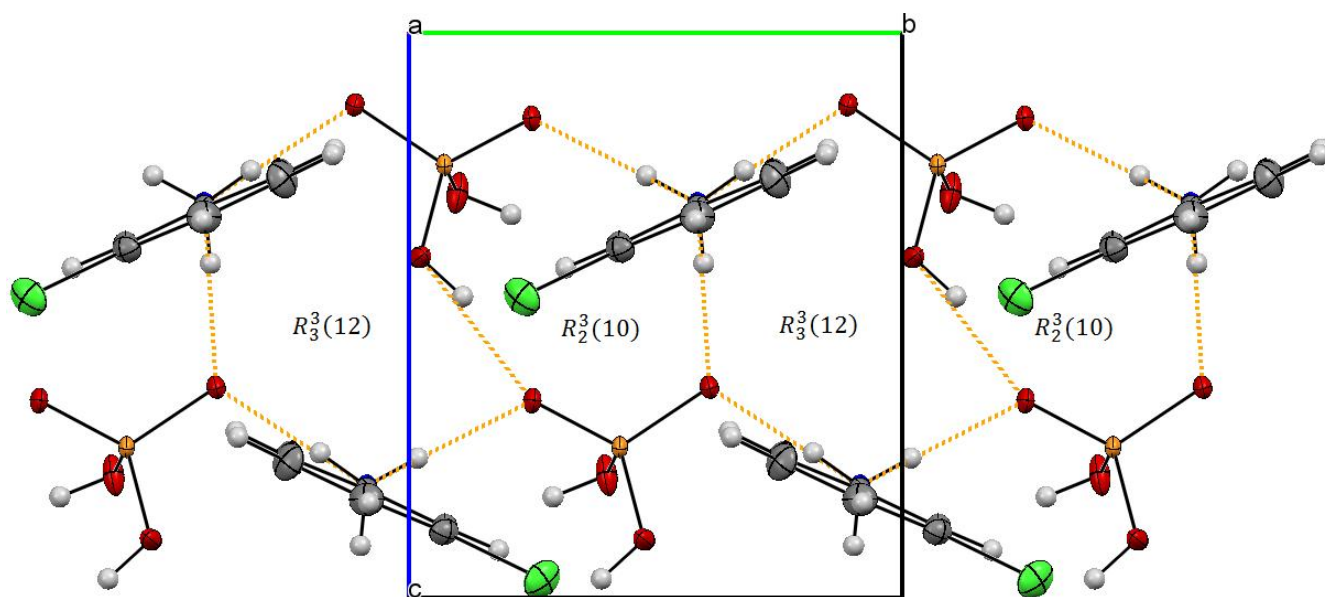


Figure 9 : Cycles $R_3^3(12)$ et $R_2^3(10)$ produisant des couches cationiques et anioniques voisines dans le plan (100).

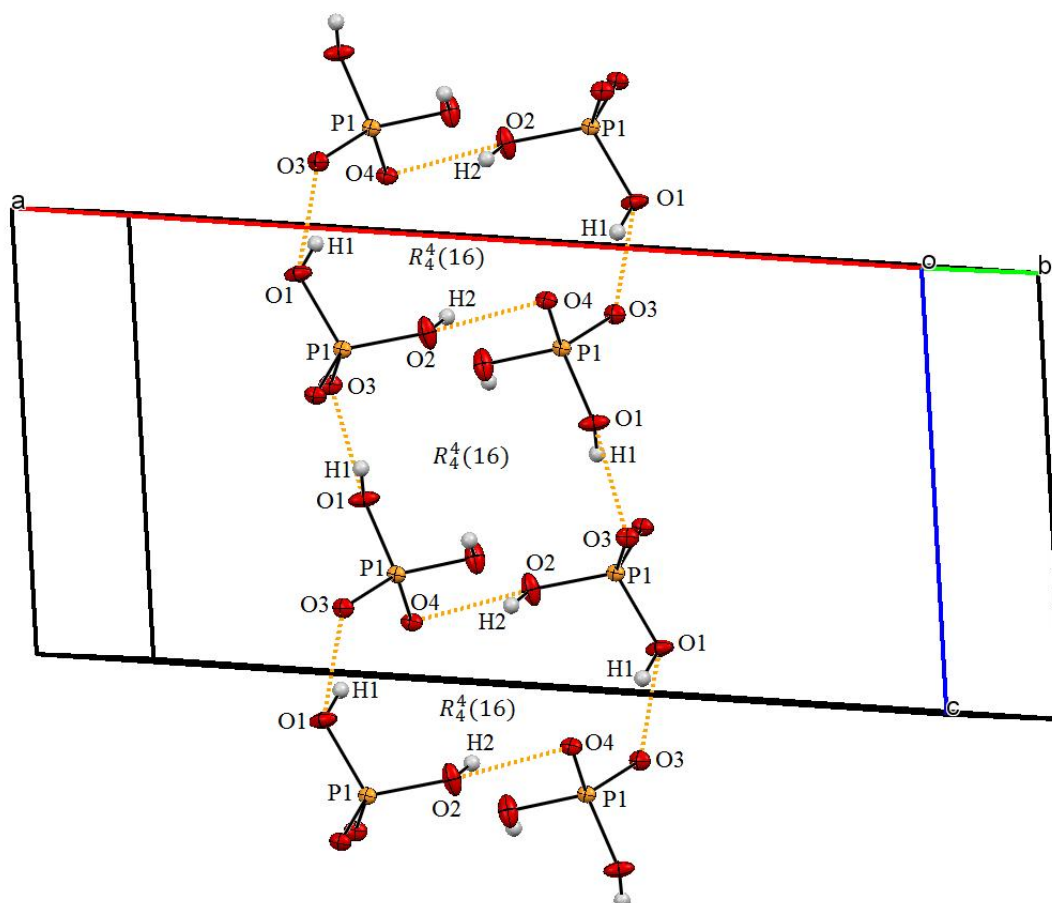


Figure 10 : formation des chaînes infinies anioniques par la combinaison des cycles $R_4^4(16)$.

IV. Analyse de la surface Hirshfeld

IV.1. Représentation d_{norm} de la SH autour de l'unité asymétrique

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

L'analyse de la SH du composé *m*-CIAP à basse température (100K) nous a permis de déterminer les contacts entre les entités de l'unité asymétrique situés sous la surface et les molécules avoisinantes ainsi qu'entre les différentes entités cationiques et anioniques avec leurs environnements moléculaires. Les molécules représentant l'environnement moléculaire entourant la surface construite autour de l'unité asymétrique sont présentées dans la **figure 11**.

La représentation de la SH en mode d_{norm} nous a permis d'observer des taches rouges réparties d'une manière spécifique qui permettent l'identification des interactions qui assurent

la cohésion de la structure cristalline. Les différentes intensités de couleurs rouge-blanche-bleue révèlent l'importance de ces contacts.

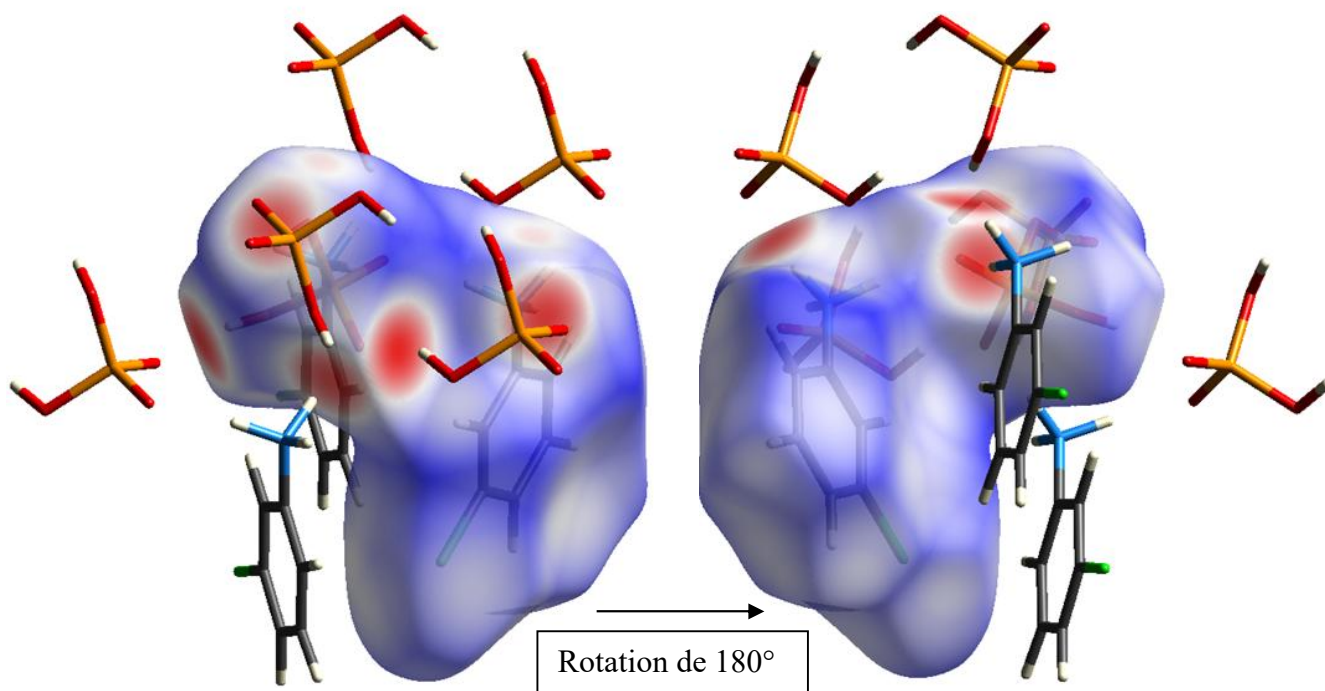


Figure 11: Environnement moléculaire entourant la *SH* établie autour du composé *m-ClAP*.

Les donneurs et les accepteurs d'hydrogènes désignés avec des taches rouges sur la surface sont présentés dans la **figure 11** et attribués à des interactions intermoléculaires entre les entités situées à l'intérieur et à l'extérieur de la surface, notamment des interactions de type $\text{N—H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H—N}$ et $\text{O—H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H—O}$.

La **figure 12a** représente le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld autour du composé *m-ClAP*. Les graphiques de la figure 12 (**b**, **c** et **d**) montrent la contribution des interactions résultant des atomes d'hydrogène et d'oxygène ($\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$), d'hydrogène ($\text{H}\cdots\text{H}$) et de chlore ($\text{Cl}\cdots\text{H}$) situés des deux côtés de la surface Hirshfeld, qui participent avec les contributions respectives de 41.3%, 21.4% et 15.2% à la totalité des interactions en assurent la cohésion du composé. On peut citer que les contacts les plus dominants sont les interactions de type $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$, de plus on peut observer la couleur verte au niveau des deux griffes qui met en évidence par la densité importante des contacts dans cette région.

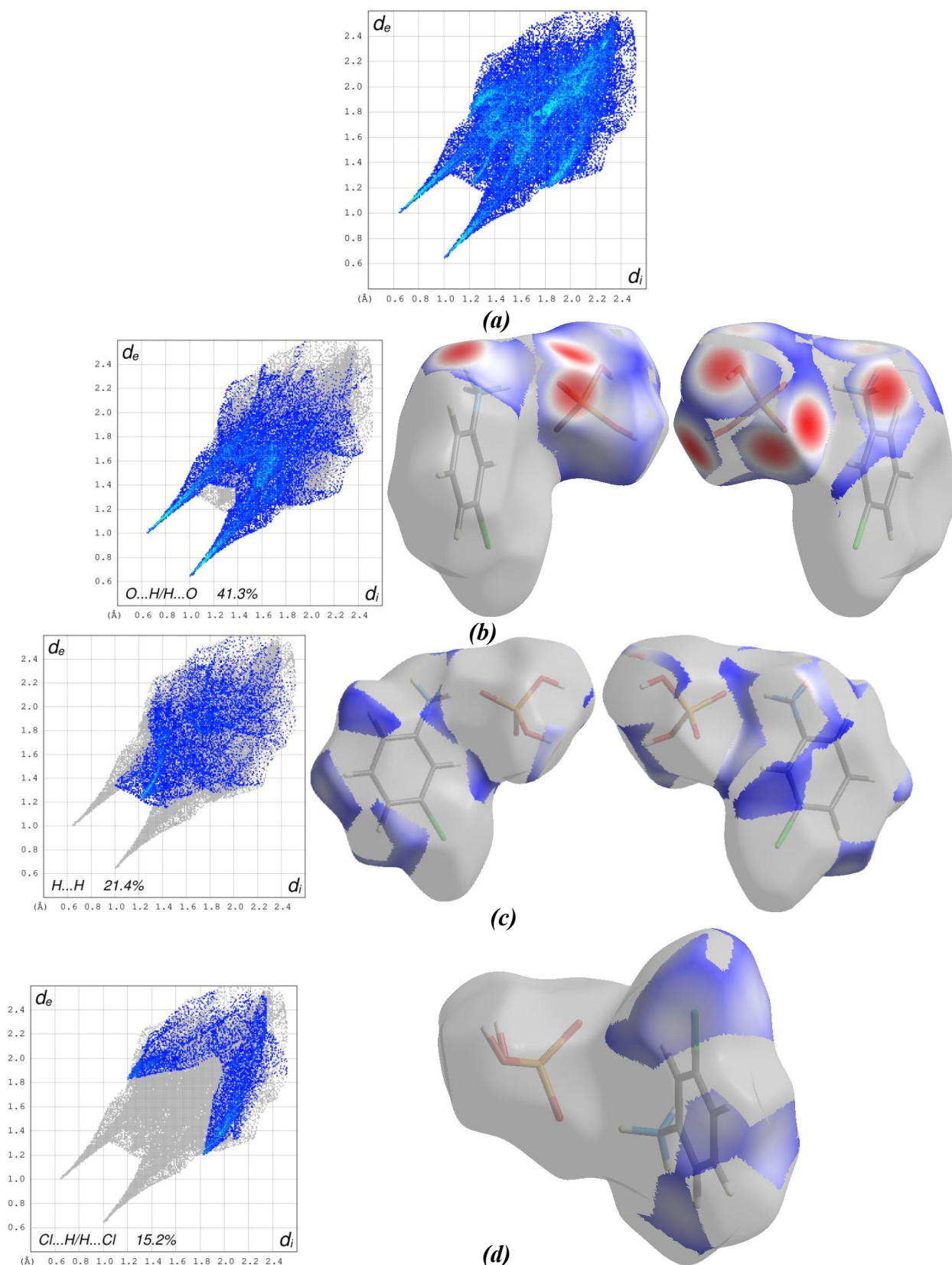


Figure 12: Empreintes digitales dévoilant la totalité des contacts (a) et (b,c et d) les pourcentages des contacts dominants ayant contribué à la zone totale de la SH dans le composé *m*-ClAP.

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

L'analyse du graphique (**figure 12b**) exhibe les interactions $H\cdots O/O\cdots H$ sous forme de griffe avec deux extrémités pointant vers les paires ($d_e = 0.65 \text{ \AA}$, $d_i = 1.0 \text{ \AA}$) et ($d_e = 1.0 \text{ \AA}$, $d_i = 0.65 \text{ \AA}$) qui sont attribuées à deux liaisons hydrogènes de type anion-anion $O-H\cdots O$ [$O1-H1\cdots O3$] entre l'anion situé à l'extérieur de la surface et les anions logés à l'intérieur pour la 1^{ère} paire et entre l'anion se trouvant à l'intérieur de la surface et l'anion se situant à son extérieur pour la seconde paire. Les valeurs de deux extrémités pointant sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène (2.72 \AA).

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

IV.2.1. Autour de l'anion dihydrogène phosphate

La **figure13** illustre l'environnement moléculaire autour de l'anion dihydrogène phosphate avec la représentation *de* de la *SH*. Ce mode de représentation permet de localiser les principaux contacts intermoléculaires à l'extérieur de la surface. L'emplacement des zones jaunes-oranges sur la surface matérialise les accepteurs ou donneurs des liaisons hydrogènes. Les deux types d'interactions qui forment l'anion dihydrogène phosphate sont $O-H\cdots O$ (anion-anion) et $N-H\cdots O$ (cation-anion).

La représentation du mode *de* de la *SH* dépeinte dans la **figure 13** démontre la présence de sept (07) interactions entre les différentes entités, dont trois sont de type $N-H\cdots O$ (anion-cation) et quatre de type $O-H\cdots O$ (anion-anion), formant l'environnement moléculaire anionique. Il est important de signaler la présence des taches jaunes situées sur la *SH* de la présentation *de* et issues de la proximité des différents atomes d'hydrogène délimitant la surface qui entourent l'anion, en générant ainsi des contacts de type $H\cdots H$ entre les cations et les anions.

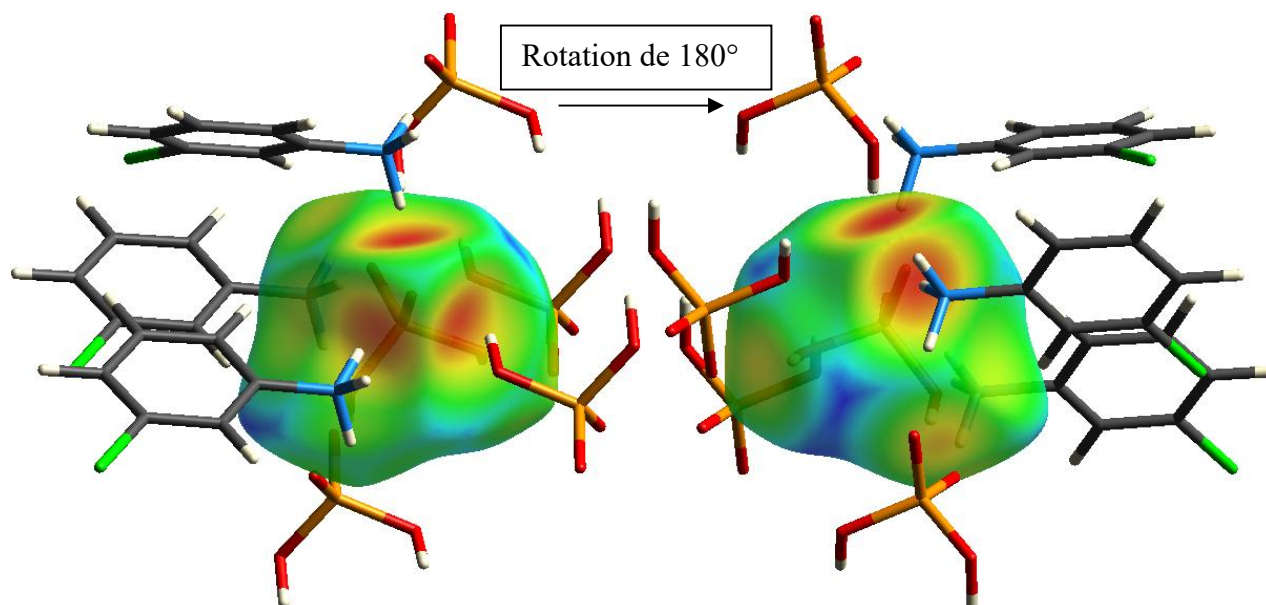


Figure 13: Mode de représentation *de* de la *SH* visualisant l'environnement anionique.

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

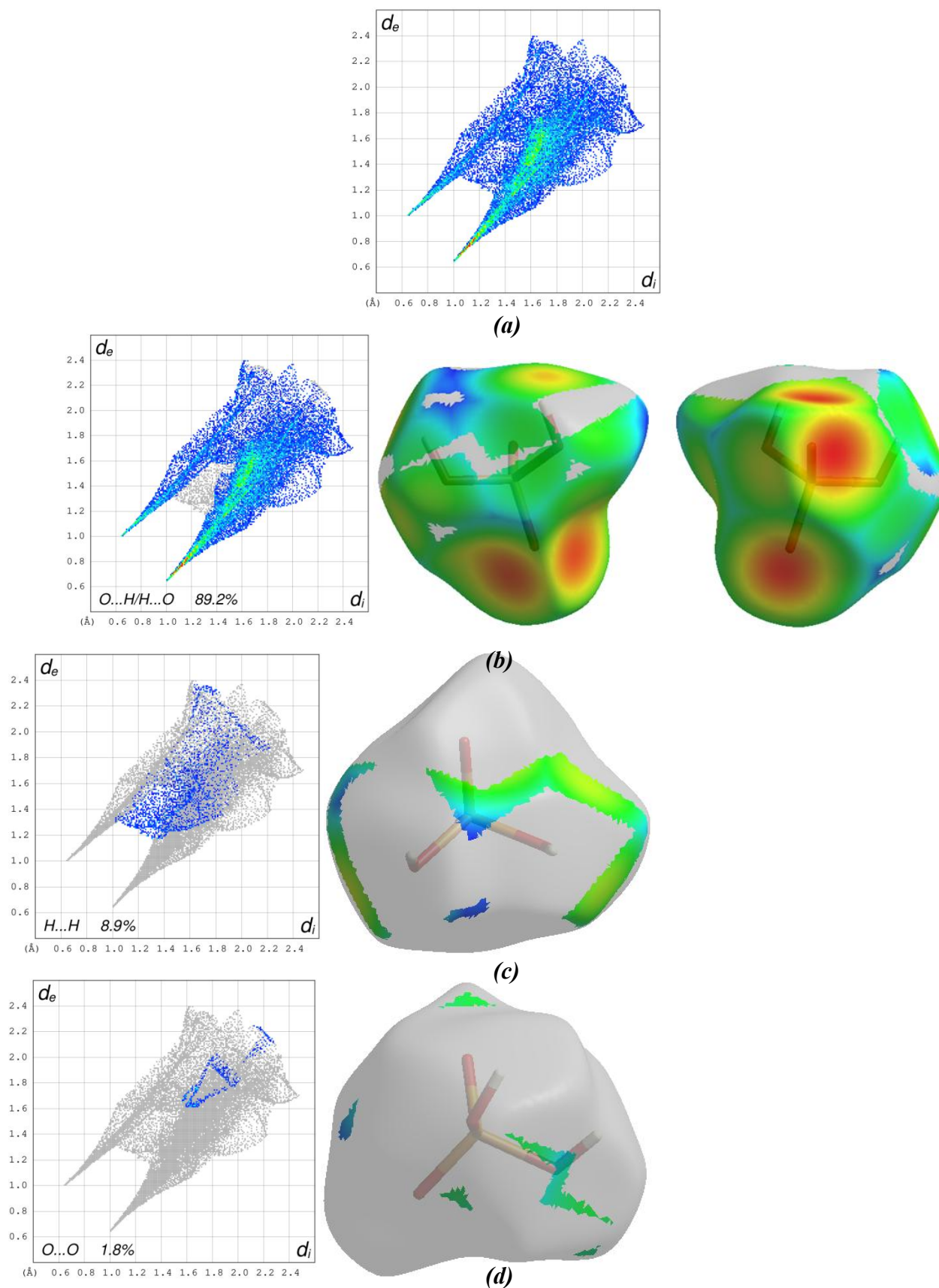


Figure 14: Contribution des contacts à la *SH* autour de l'anion (à droite) et la *SH* établie à partir de la fonction d_e (à gauche) ainsi la contribution totale des contacts.

IV.2.2. Autour du cation *m*-chloroanilinium

En procédant à l'analyse du mode de représentation *de* construit sur la base de la *SH* englobant le cation *m*-chloroanilinium (**Figure 15**). L'environnement moléculaire autour du cation nous a permis de constater la présence de plusieurs interactions mises en évidence par des zones jaunes et orange d'autres plus lumineuses. Cet environnement résulte des contacts établis entre le cation logé à l'intérieur de la surface avec quatre cations et trois anions se trouvant à l'extérieur. Ces dernières entités forment des interactions avec le groupement ammonium du cation qui sont relatives aux liaisons hydrogène décrites précédemment (l'étude cristallographique).

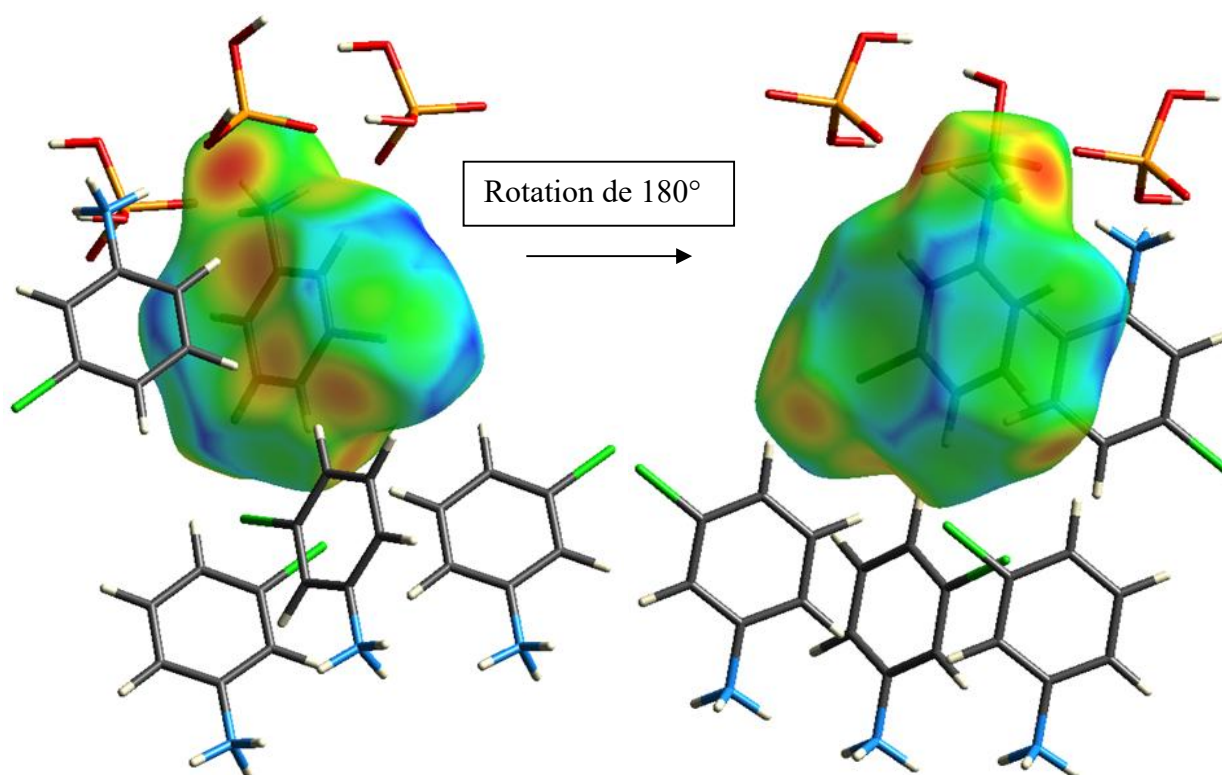


Figure 15: Représentation du mode *de* de la *SH* autour du cation.

Le graphique 2D de la **figure 15a** illustre tous les contacts qui contribuent à la *SH* autour de l'entité cationique du composé *m*-*CLAP*, répertoriant les valeurs numériques de d_i et d_e des interactions intermoléculaires.

Les graphiques 2D dépeints dans la **figure 15** montrent le pourcentage de contribution des différents types d'interactions à la surface totale Hirshfeld. Les contacts les plus dominants sont de type $H \cdots H$ avec une contribution de 24.7% (**Figure 15b**). Quant aux interactions reliant les atomes d'hydrogène avec les atomes d'oxygène $H \cdots O$, de chlore

Cl...H/H...Cl et de carbone H...C/C...H, elles participent avec 22.9%, 21.8% et 12.2% respectivement, suivis des interactions de type Cl...C/C...Cl (11.9%). Tandis que les contacts C...C, Cl...Cl et C...O/O...C représentent des contributions faibles inférieures à 5% (3.4%, 0.9% et 0.1% respectivement).

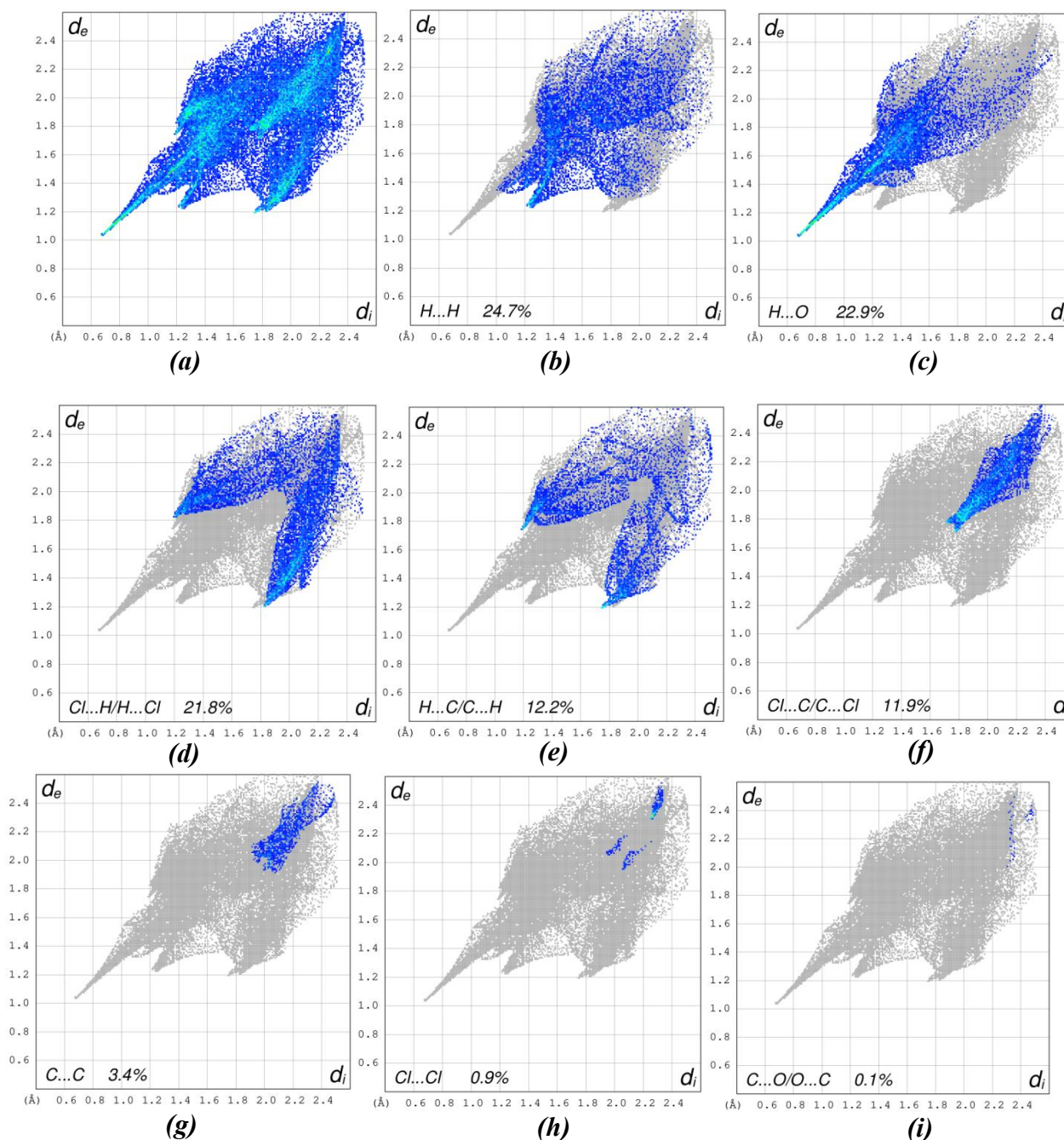


Figure 15: Contributions montrant la totalité des interactions intermoléculaires à la *SH* autour de cation m-chloroanilinium.

La couleur verte représente la pointe fine dont l'extrémité est positionnée sur la paire ($d_e = 1.05 \text{ \AA}$, $d_i = 0.65 \text{ \AA}$) révèle la densité de distribution des interactions les plus courtes.

Cette paire est attribuée à l'interaction de type cation-anion ($N1-H1N \cdots O4$) entre le cation de l'intérieur de la *SH* et l'anion de l'extérieur (**Figure 15c**). Ce résultat est comparable avec les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion structurale où cette interaction a été considérée comme la liaison hydrogène la plus forte dans le composé *m-ClAP*.

V. Etude cristallographique du composé *m-ClAS*

V.1. L'unité asymétrique

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

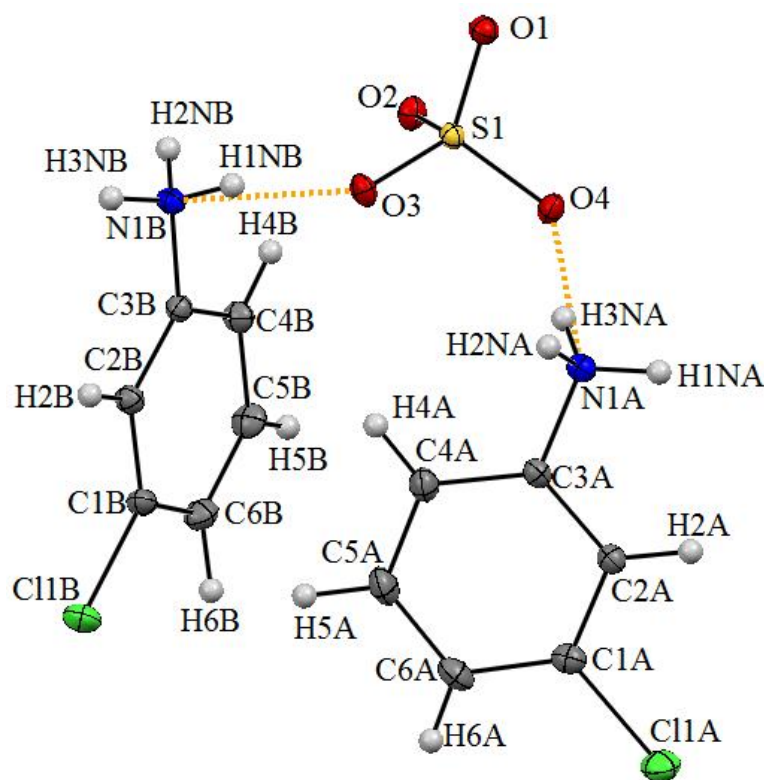


Figure 16: Unité asymétrique du composé *m-ClAS*.

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

L'empilement de la structure de ce nouveau composé peut être décrit comme une alternance de réseaux anioniques et de réseaux cationique (A-C-C-A) dans le plan (*bc*) (**Figure 17**). Cet arrangement est similaire à celui observé dans le composé bis(3-chloro-4-methylanilinium) sulfate [17]. Ces couches sont générées par l'assemblage d'une paire de

cations *m*-chloroanilinium, et d'anions sulfatequi sont reliées par des liaisons hydrogène de telle sorte que la couche anionique se situe à $z=0$ et $z=1$ dans le plan (ac). La structure cristalline du composé *m-ClAS* est comparable à la structure di-3,5-dichloroanilinium sulfate [18], où l'anion du sulfate est positionné entre les deux groupements ammonium dans les deux structures.

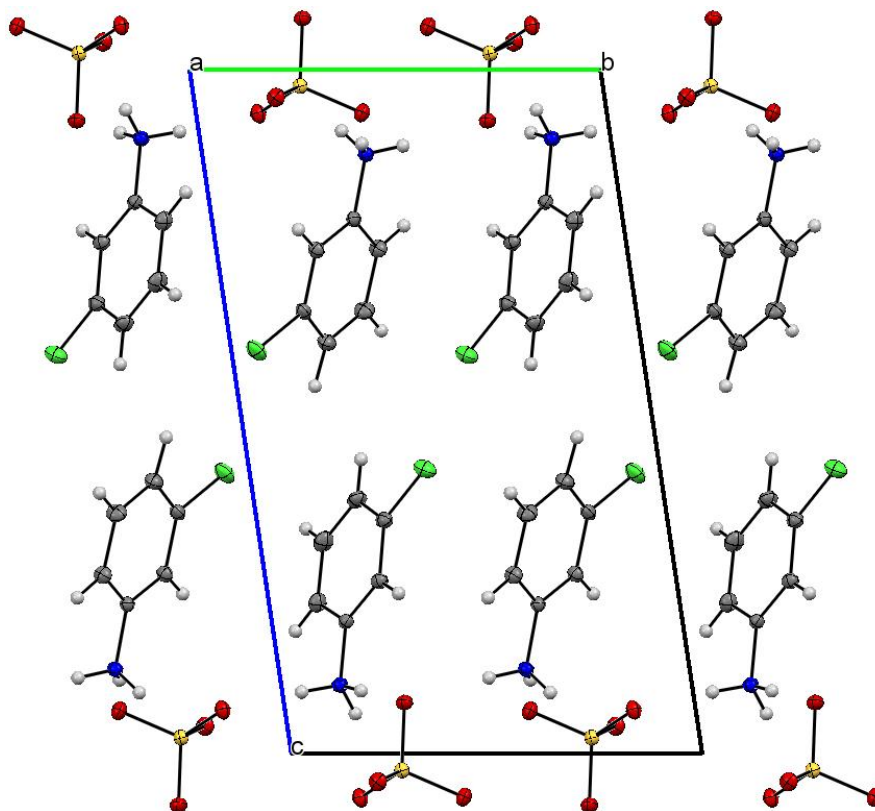


Figure 17: Empilement cristallin du composé *m-ClAS* suivant le plan (bc).

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

Les cycles des deux cations *m*-chloroanilinium de l'unité asymétrique forment un angle dièdre de 62.79° . Les angles et les distances de deux cycles benzéniques présents dans la structure sont similaires. Les distances C—C du premier cycle benzénique (C1A/C6A) sont comprises entre $1.3857(19) \text{ \AA}$ et $1.393(2) \text{ \AA}$, et les angles C—C—C entre $117.98(11)^\circ$ et $121.91(11)^\circ$. Ceux du deuxième cycle aromatique (C1B/C6B) sont compris pour les distances C—C entre $1.3877(19) \text{ \AA}$ et $1.3913(19) \text{ \AA}$ et les angles C—C—C entre $117.63(11)^\circ$ et $122.08(11)^\circ$. Les longueurs de liaisons C—N sont C3A—NH₃⁺ $1.449(3) \text{ \AA}$ et C3B—NH₃⁺ $1.454(3) \text{ \AA}$.

Les angles C2A—C3A—C4A ($121.91(11)^\circ$) et C2B—C3B—C4B ($122.08(11)^\circ$) entre les atomes de carbone voisins du groupement ammonium ont des valeurs supérieures aux

autres angles du cycle et traduisent l'affaiblissement de la conjugaison entre le cycle benzénique et le groupement ammonium dû à la protonation du site. Les entités cationiques sont planes avec une déviation maximale de 0.033 Å, 0.007 Å, 0.002 Å, et 0.055 Å par rapport au plan moyen pour les atomes de C11A, C11B, N1A et N1B respectivement. Les distances et les angles des liaisons dans le composé *m-ClAS* sont consignés dans le **Tableau 6**.

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

Tableau 6 : Distances et angles dans le cation.

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

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

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

Les anions sulfate forment des couches le long de l'axe *b* à $z=0$ et la deuxième couche à $z=1$, en établissant par conséquent des couches mixtes parallèles au plan (*ac*). L'alternance

de distances différentes de valeurs 4.750 Å et 5.510 Å suivant l'axe a sont observées entre les anions constitutifs des chaînes anioniques (**Figure 18**).

Tableau 7: Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans l'anion.

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

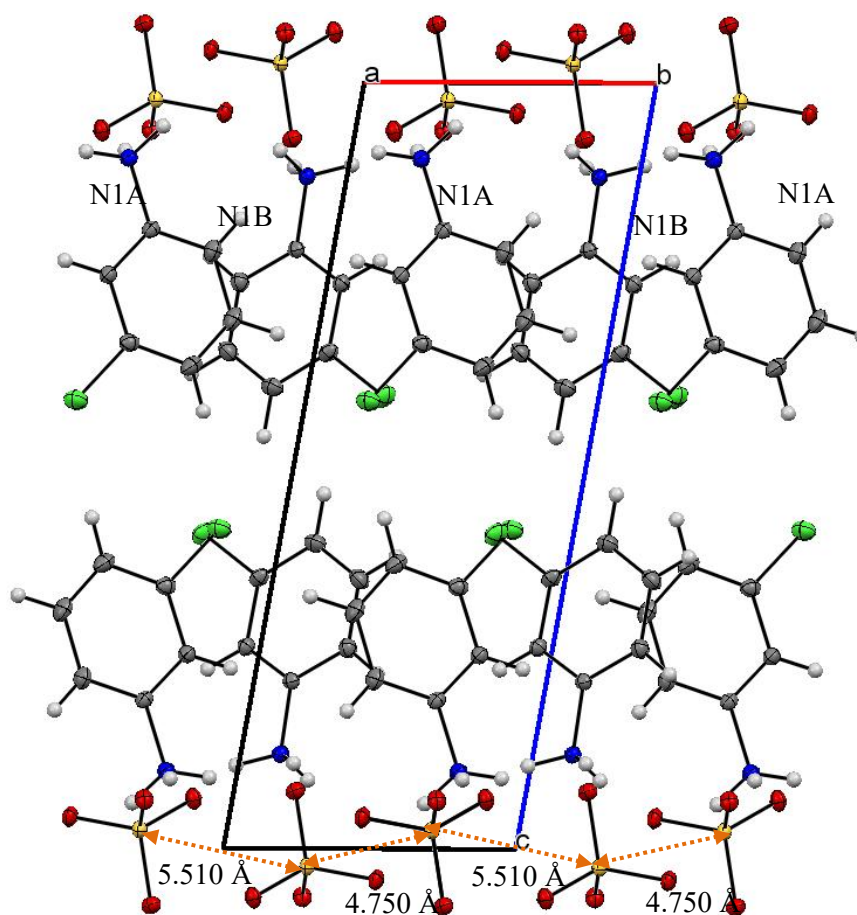


Figure 18: Empilement cristallin dans le plan (ac) visualisant les couches cationiques et anioniques.

V.5. Liaisons hydrogène

La structure du composé *m-CLAS* présente un réseau tridimensionnel avec un total de neuf liaisons hydrogène entre les groupements ammonium comme donneurs et les anions sulfate comme accepteurs (**Figure 19**). Les différentes entités anioniques et cationiques forment ainsi des interactions de type N—H \cdots O (**Tableau 8**). Nous n'avons pas des

interactions de type anion-anion comme dans le cas de la structure *m-ClAP* (décrite auparavant).

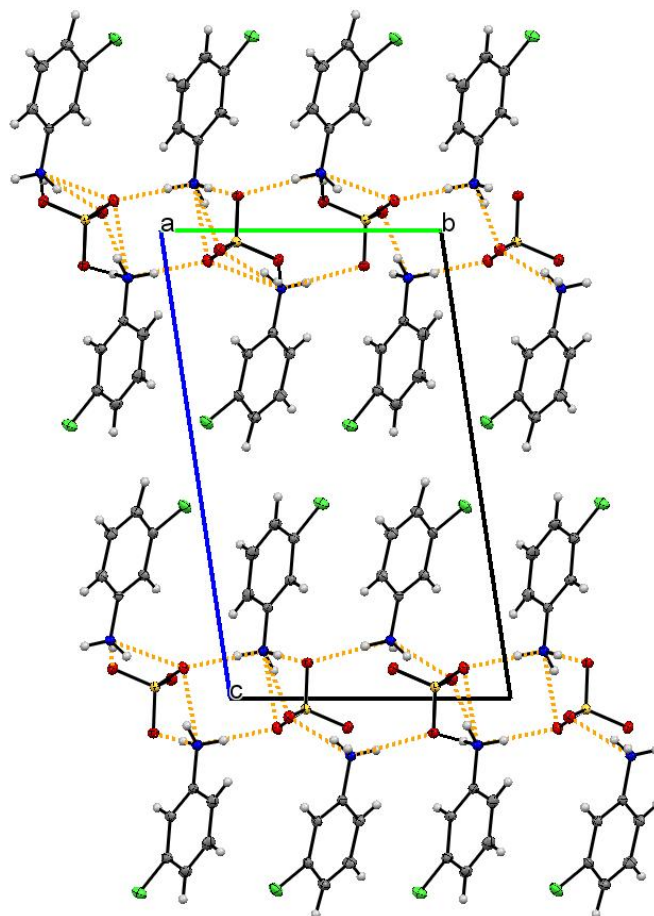


Figure 19: Projection des réseaux de liaisons hydrogène dans la structure de *m-ClAS*

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

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

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

Tous les atomes d'oxygènes de l'entité anionique jouent le rôle d'accepteurs de liaisons hydrogène avec les deux cations. L'atome d'oxygène O4 présente le caractère

triplement-accepteur, il participe à la formation de trois liaisons hydrogène faibles et/ou fortes avec les deux groupements ammonium (N1A et N1B) [N1A—H3NA···O4: 2.6815 (15) Å, N1B—H3NB···O4: 3.0640 (15) Å et N1A—H1NA···O4: 2.9976 (14) Å]. Les atomes d'oxygène O1 et O3 sont engagés dans deux liaisons hydrogène fortes, avec les deux groupements ammonium [N1A—H1NA···O1: 2.8388 (14) Å, N1B—H2NB···O1: 2.7670 (14) Å, N1A—H2NA···O3: 2.7715 (14) Å et N1B—H1NB···O3: 2.7591 (14) Å]. L'atome d'oxygène O2 est impliqué dans deux liaisons hydrogène avec le groupement ammonium (N1B), avec une interaction faible [N1B—H1NB···O2: 3.1527 (14) Å] et une interaction forte [N1B—H3NB···O2: 2.7874 (14) Å], chaque groupement ammonium du cation est entouré de trois anions formant des liaisons hydrogène avec les groupements ammonium (N1A et N1B) qui assurent la cohésion cristalline entre les différentes couches du composé (**Figure 20**). Par ailleurs l'anion sulfate a pour environnement six cations.

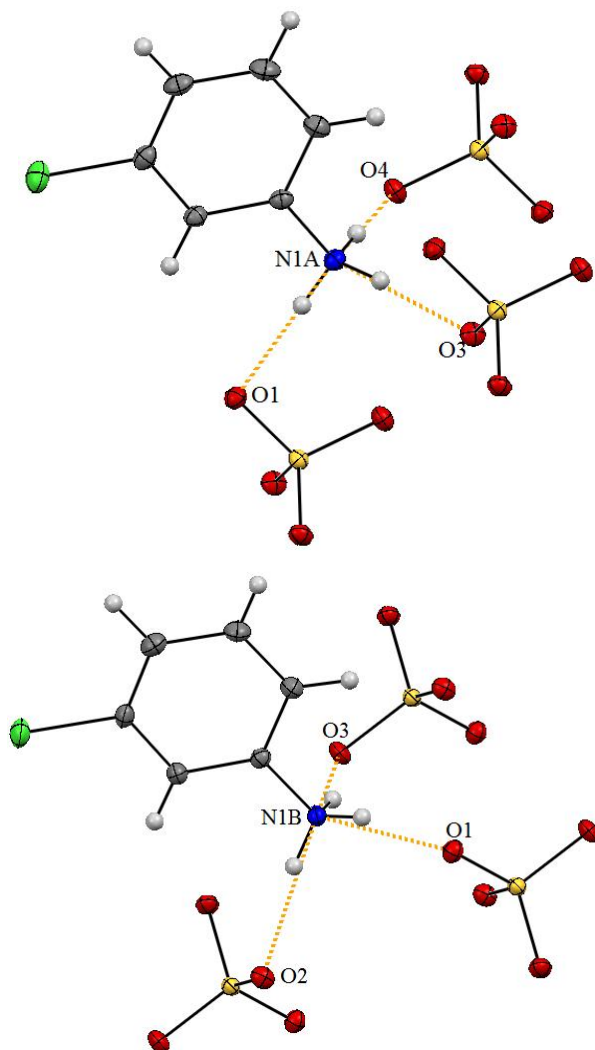


Figure 20 : Environnement anionique autour des cations.

Les entités de l'unité asymétrique de la structure cristalline sont liées par l'intermédiaire des quatre liaisons hydrogène de telle sorte que chaque paire de cations et chaque paire d'anions créent des cycles de douze motifs $R_2^4(12)$ géré par les liaisons N1A—H2NA \cdots O3: 2.7715 (14) Å et N1A—H3NA \cdots O4: 2.6815 (15) Å pour le groupement ammonium (N1A) et N1B—H2NB \cdots O1: 2.7670 (14) Å et N1B—H3NB \cdots O2: 2.7874 (14) Å pour le groupement ammonium (N1B). De plus ces cycles alternés sont liés entre eux via les interactions entre les atomes O1, O4 et bâtissent des chaînes infinies dans le plan (*bc*) [19] (Figure 21).

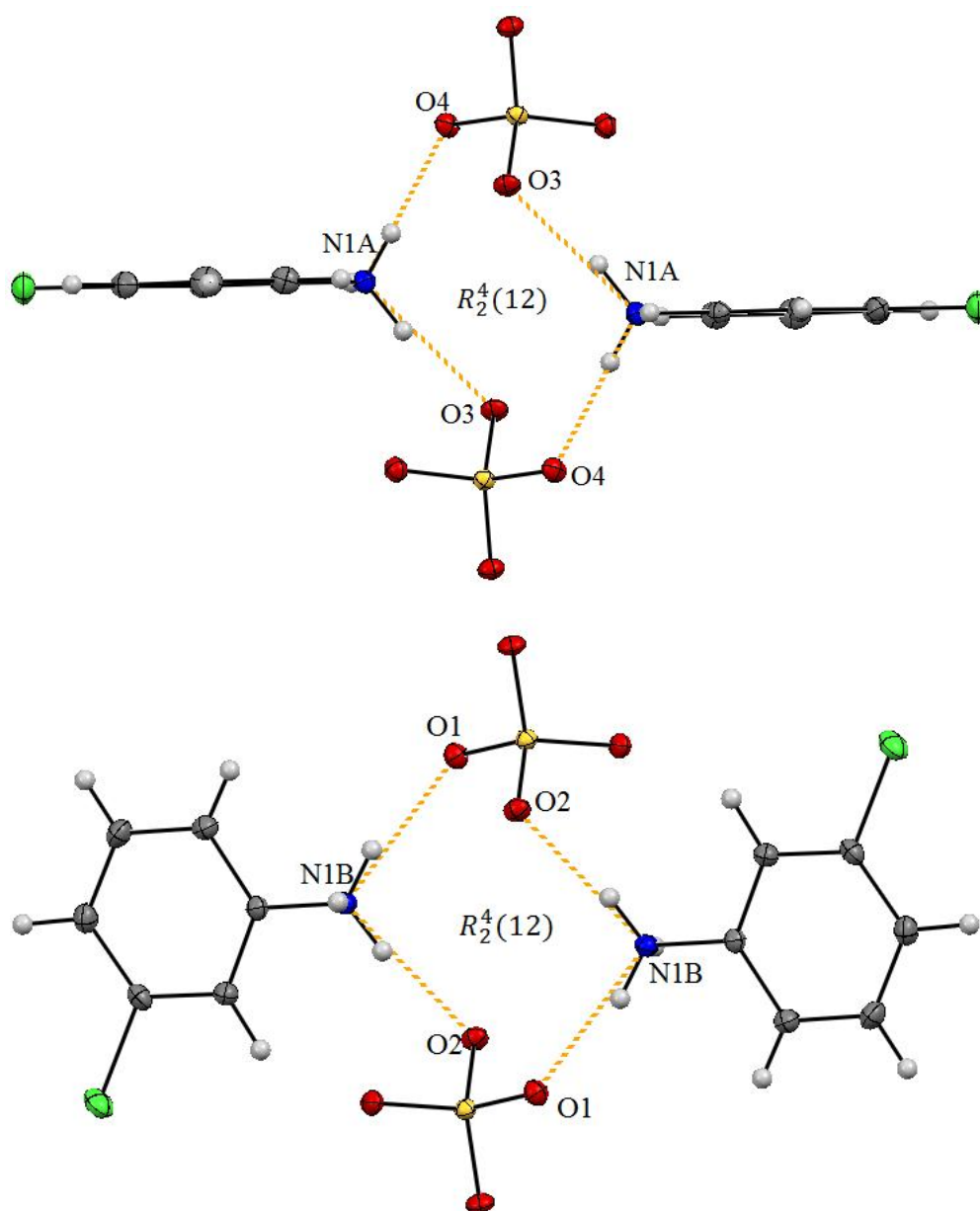


Figure 21: Formation des cycles par les deux groupements ammonium.

VI. Analyse de la surface Hirshfeld

VI.1. Représentation d_{norm} de la SH autour de l'unité asymétrique

La SH nous a permis de décrire les caractéristiques de la surface entourant des anions et des cations constituant l'unité asymétrique de la structure cristalline. Par conséquent, l'interprétation détaillée de la SH représente des illustrations supplémentaires sur les contacts intermoléculaires à l'état cristallin. La SH entourant une molécule est représentée par des points, lesquels illustrent la contribution de chaque atome à la formation de différents contacts avec les atomes voisins situés à l'extérieur de la surface.

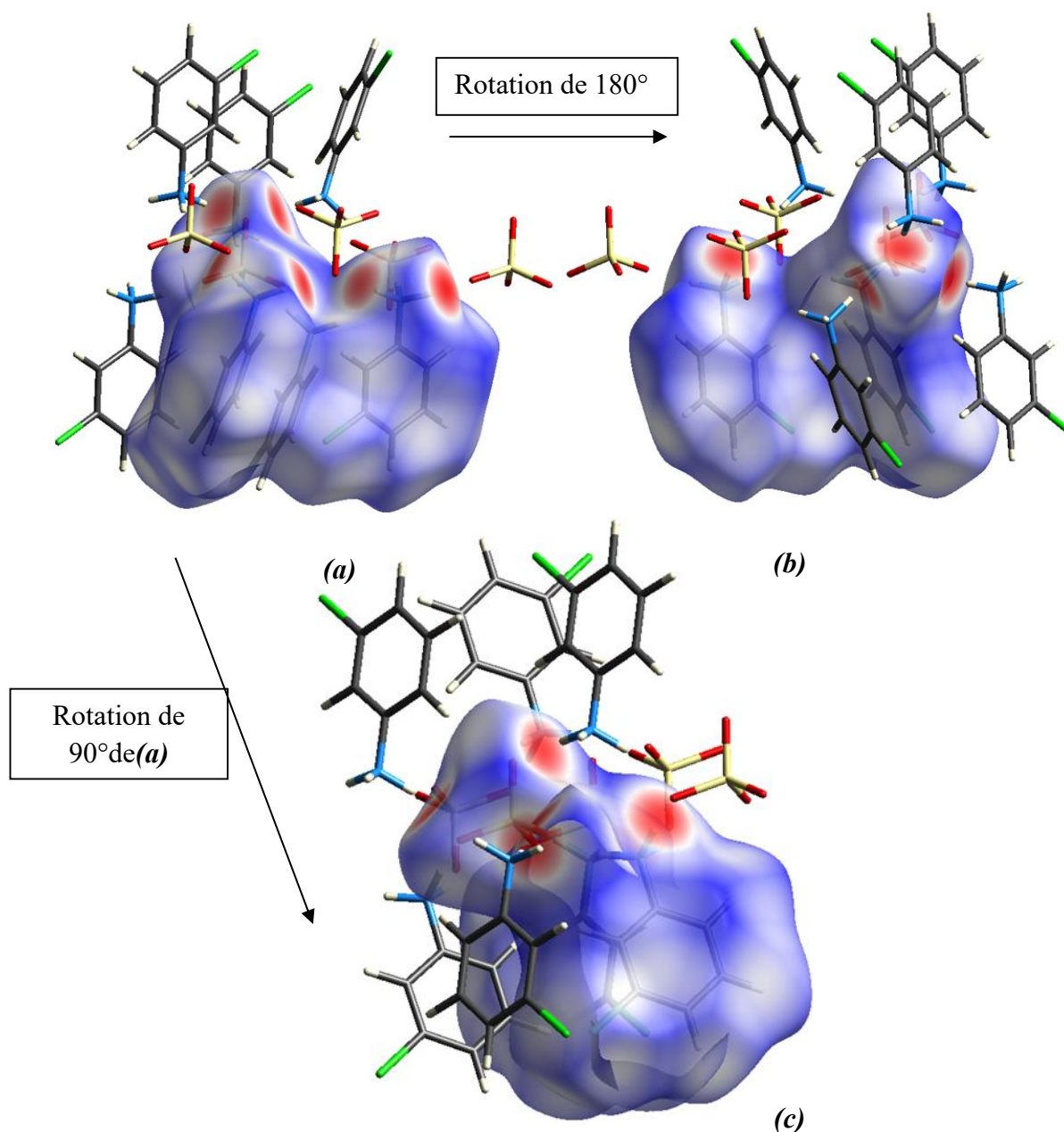


Figure 22: Environnement moléculaire entourant la SH du composé *m*-CIAS. (b) rotation de 180° de (a) et (c) rotation de 90° de (a).

Les cartes en 3D de la SH représentent les valeurs d_{norm} basées à la fois sur d_e et d_i . Les zones rouges apparaissent sur la représentation d_{norm} de la surface indiquant les positions des interactions entre donneurs et accepteurs des liaisons hydrogènes localisées à l'extérieur ou à l'intérieur de la surface.

À l'aide du programme *CrystalExplorer* nous avons analysé l'environnement moléculaire entourant la SH renfermant les molécules du composé *m-ClAS*. La figure suivante représente la SH avec des différentes orientations, nous avons pu déterminer plusieurs contacts avec les couleurs bleues-blanches-rouges, et d'autre plus lumineuses montrant l'environnement moléculaire qui participe à la cohésion de la structure cristalline (**Figure 22**).

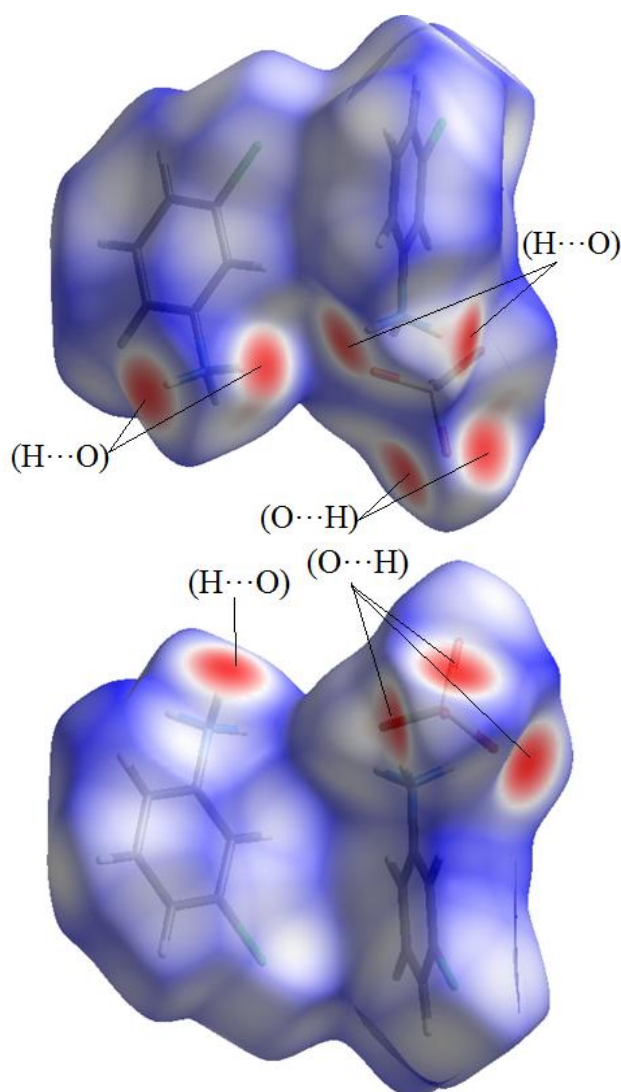


Figure 23: Attribution des interactions interatomique de la présentation d_{norm} de la SH englobant le composé *m-ClAS*.

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

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

Les graphiques de la **figure 24** représentent le pourcentage de la contribution des différentes interactions à la *SH*. On peut noter que la majorité des contacts entre les molécules sont de type hydrogène-oxygène (O···H/H···O) avec une contribution de 38.4% (**Figure 24b**). Quant aux interactions de type hydrogène-chlore (Cl···H/H···Cl), elles participent avec 19.7% suivis des interactions C···H/H···C (17.3%) et H···H (16.8%) à l'ensemble des contacts, représentant la totalité des interactions intermoléculaires caractérisant le composé analysé. Tandis que le reste des graphiques de la figure représentent les interactions avec des contributions plus faibles sur la *SH* Cl···C/C···Cl (4.4%), Cl···Cl (1.6%), O···O (0.8%), O···C/C···O (0.5%) et C···C (0.4%).

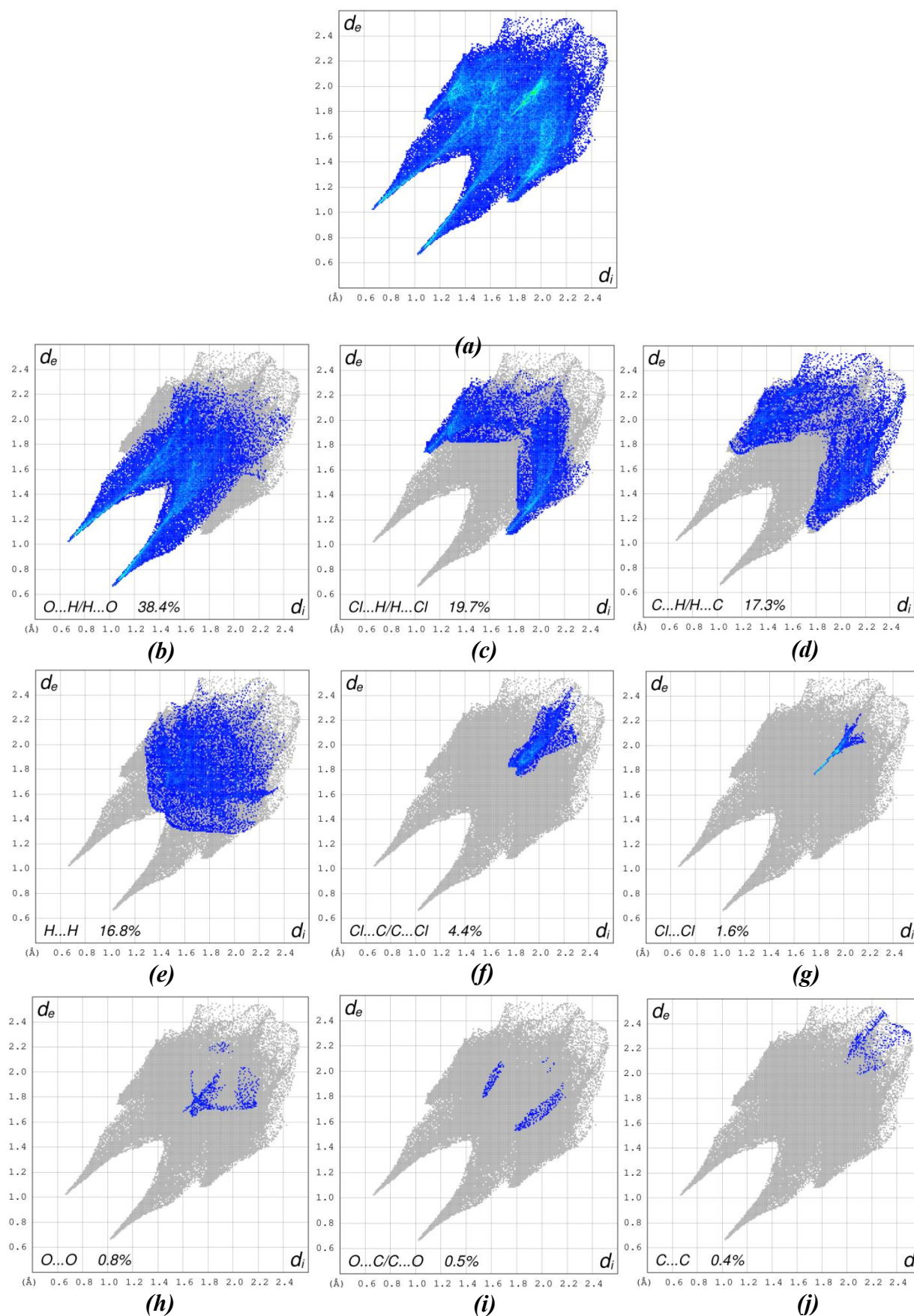


Figure 24: Empreintes digitales dévoilant les proportions des différents contacts ayant contribué à la zone totale de la SH dans le composé *m*-CIAS.

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

VI.2.1. Autour de l'anion sulfate

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

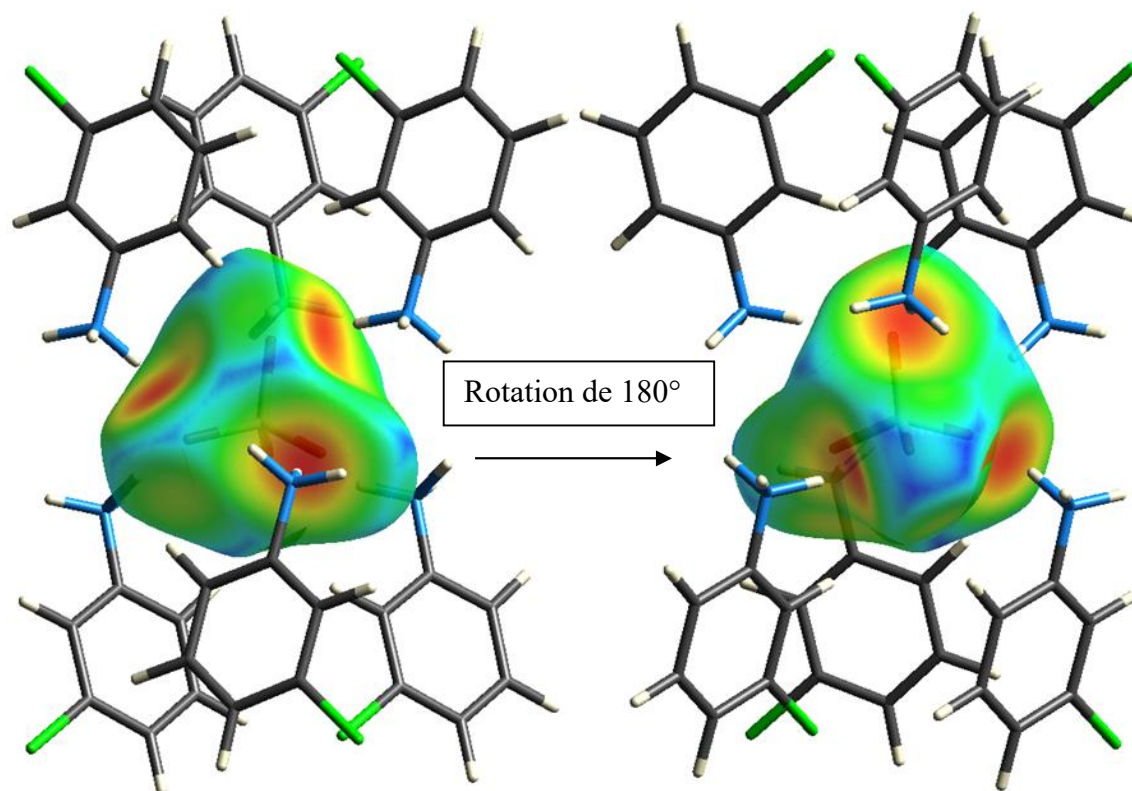


Figure 25: La *SH* (*de*) visualisant l'environnement de l'anion sulfate.

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

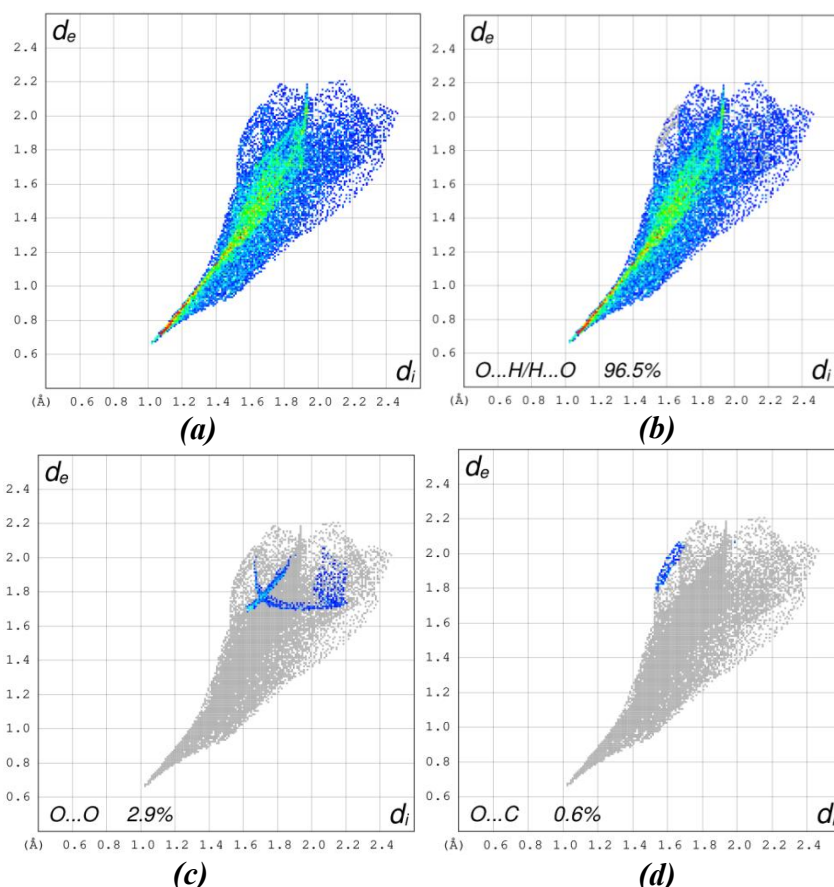


Figure 26: Empreintes digitales représentant les points (d_i , d_e) résultant des différents contacts intermoléculaires à l'aide du mode de représentation d_e de la SH .

VI.2.2. Autour du cation *m*-chloroanilinium

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

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

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

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

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

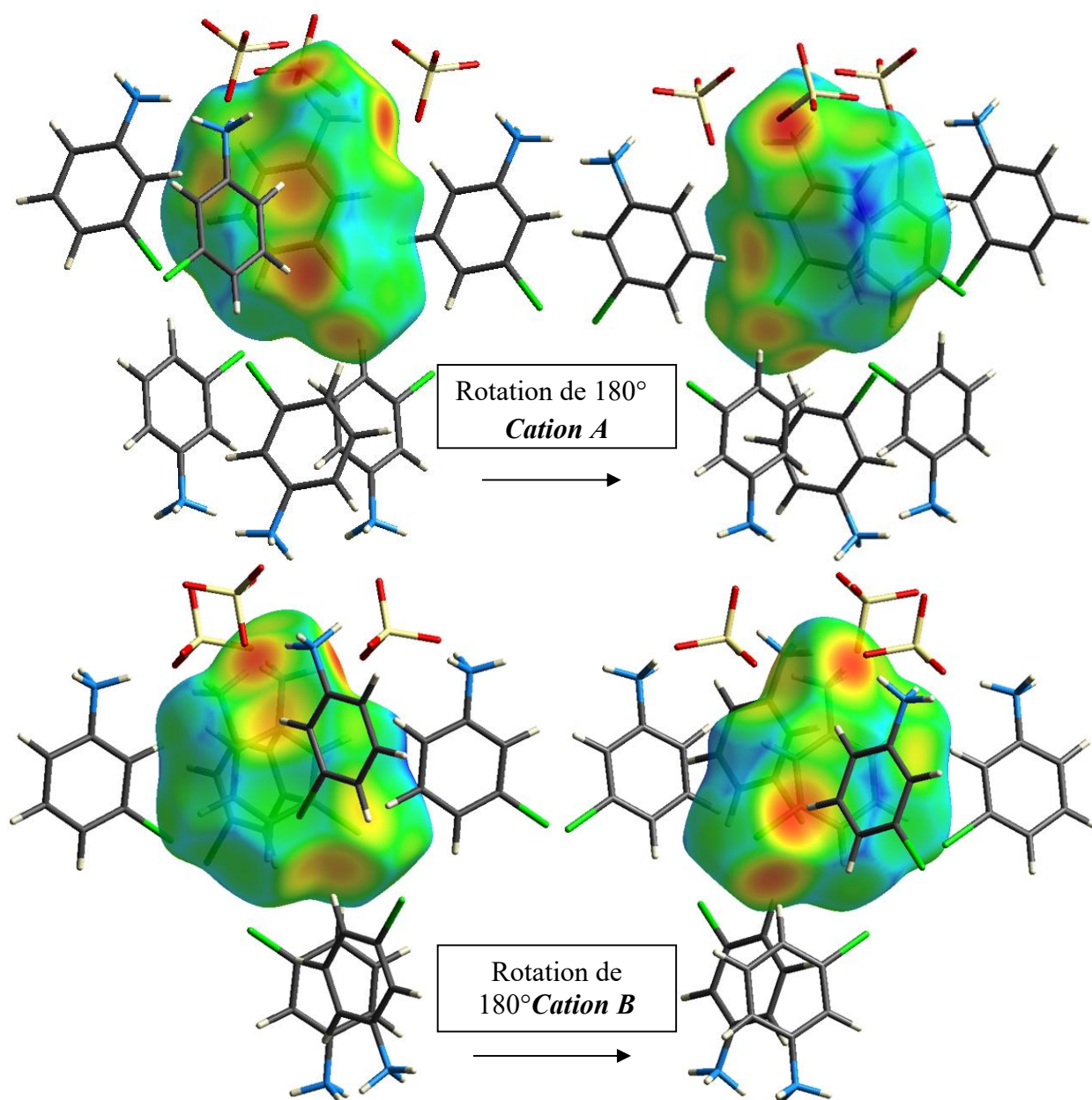


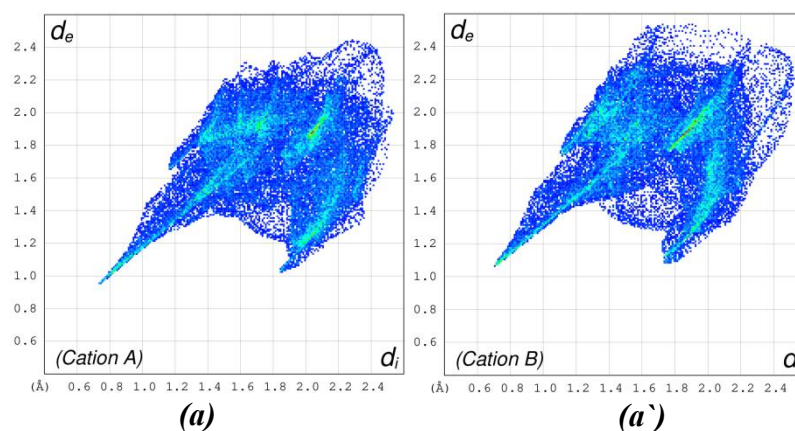
Figure 27: Mode de représentation *de* de la *SH* visualisant l'environnement de cation m-chloroanilinium.

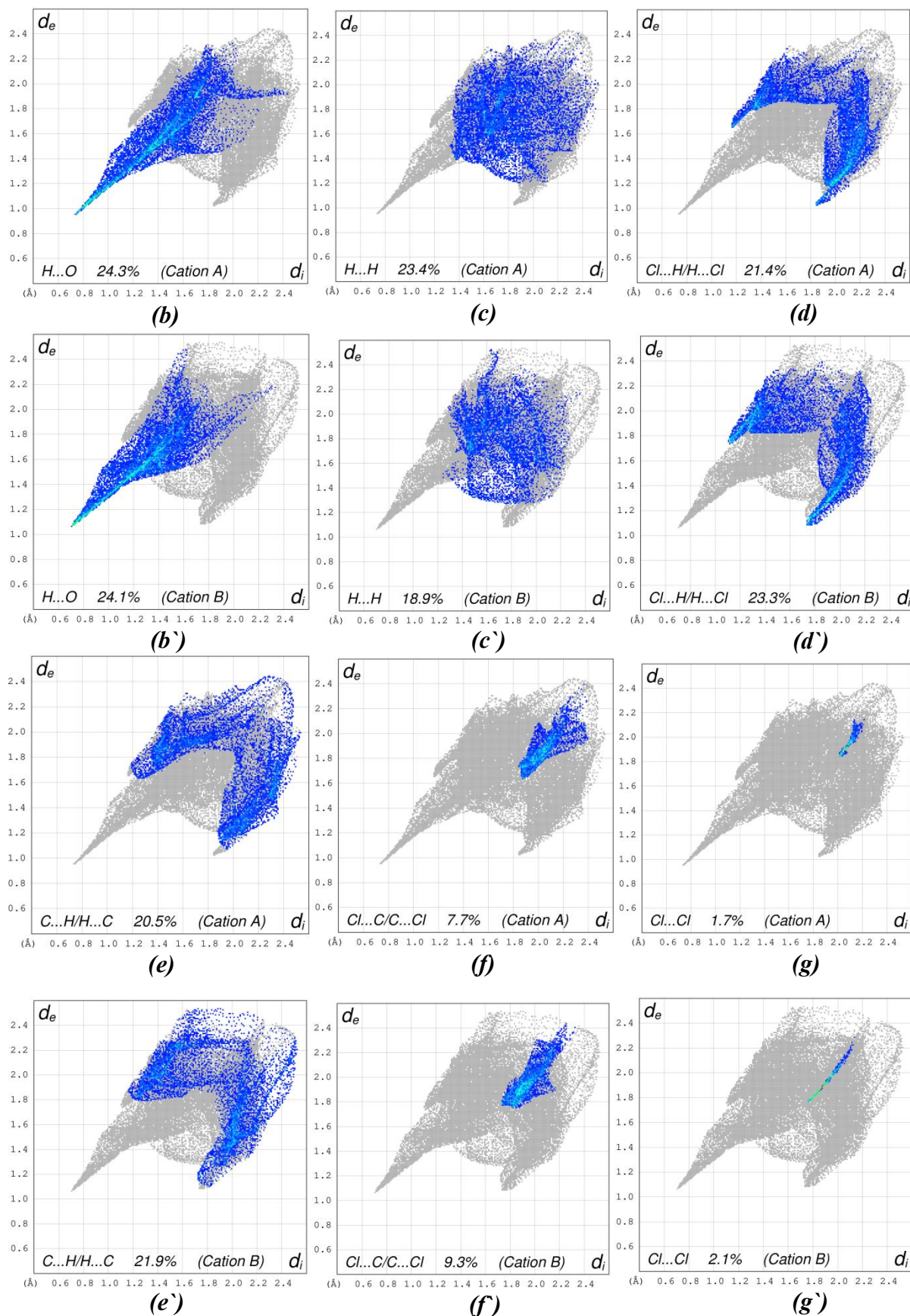
La **figure 28** exhibe les graphiques 2D répertoriant la totalité des distances d_{ie} et les caractéristiques des contacts présents entre les atomes de carbones, chlores et hydrogènes logés à l'intérieur de la *SH* et les cations et les anions situés à l'extérieur.

Les empreintes digitales apparaissent sur la **figure (28a et 28a')** révélant la distribution des points issus de la relation entre d_i et d_e et représentant la participation des éventuels contacts des cations *m*-chloroanilinium.

Le graphique 2D des interactions hydrogène-oxygène $H\cdots O$ (**Figure 28b et 28b'**) sous forme de griffe exhibe une extrémité pointant vers les paires ($d_e = 0.95 \text{ \AA}$, $d_i = 0.73 \text{ \AA}$) pour le cation **A** et ($d_e = 1.05 \text{ \AA}$, $d_i = 0.70 \text{ \AA}$) pour le cation **B** dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène (2.72 \AA) et qui sont attribuées aux liaisons hydrogènes de type $N-H\cdots O$ ($N1A-H1NA\cdots O1$ et $N1B-H1NB\cdots O3$ respectivement) entre les cations se trouvant à l'intérieur de la *SH* et l'anion se situant à son extérieur. Ces résultats évalués par le mode de représentation d_e de la *SH* englobant les cations *m*-chloroanilinium valident l'étude structurale du composé ***m*-CLAS**.

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





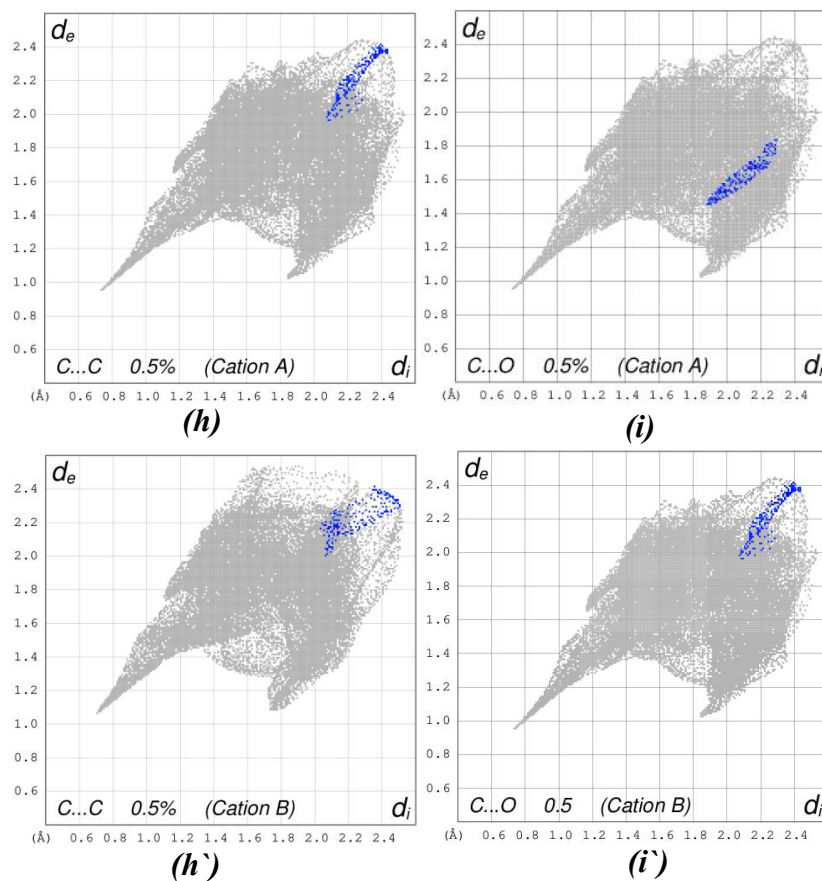


Figure 28: Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les cations *A* et *B*.

VII. Etude cristallographique du composé *o*-CLAS

VII.1. L'unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé *o*-CLAS est constituée d'une matrice organique protonée, à savoir le cation *o*-chloroanilinium ($C_5H_7NCl^+$), d'un anion sulfate (SO_4^{2-}) et d'un ion hydroxonium (H_3O^+), anion rarement observé à l'état solide. Cette structure est considérée comme la première structure à base de chloroaniline et la neuvième structure à base de dérivés d'aniline contenant un ion hydroxonium selon la base de données (ConQuest version 1.18 Build RC2. 2015)(Figure 29).

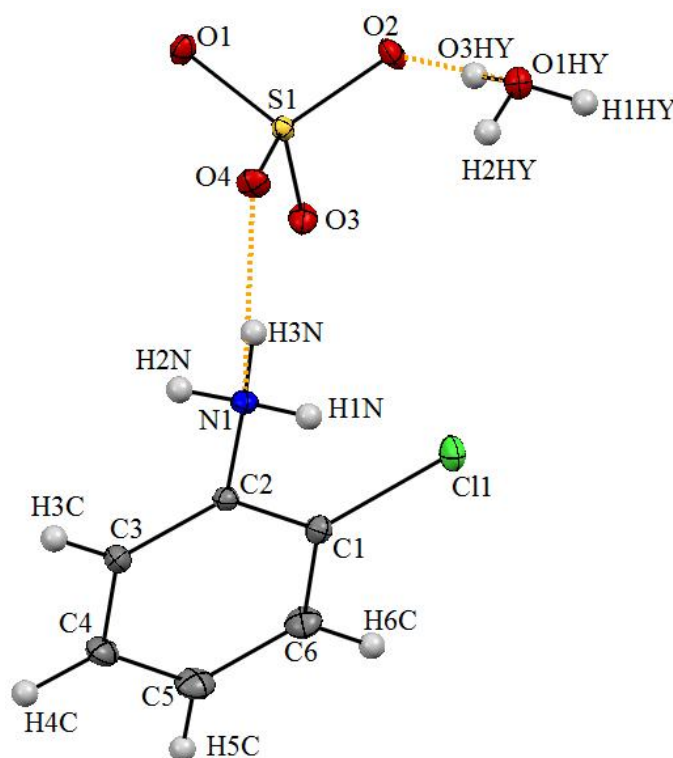


Figure 29 : Unité asymétrique du composé *o*-CLAS.

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

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

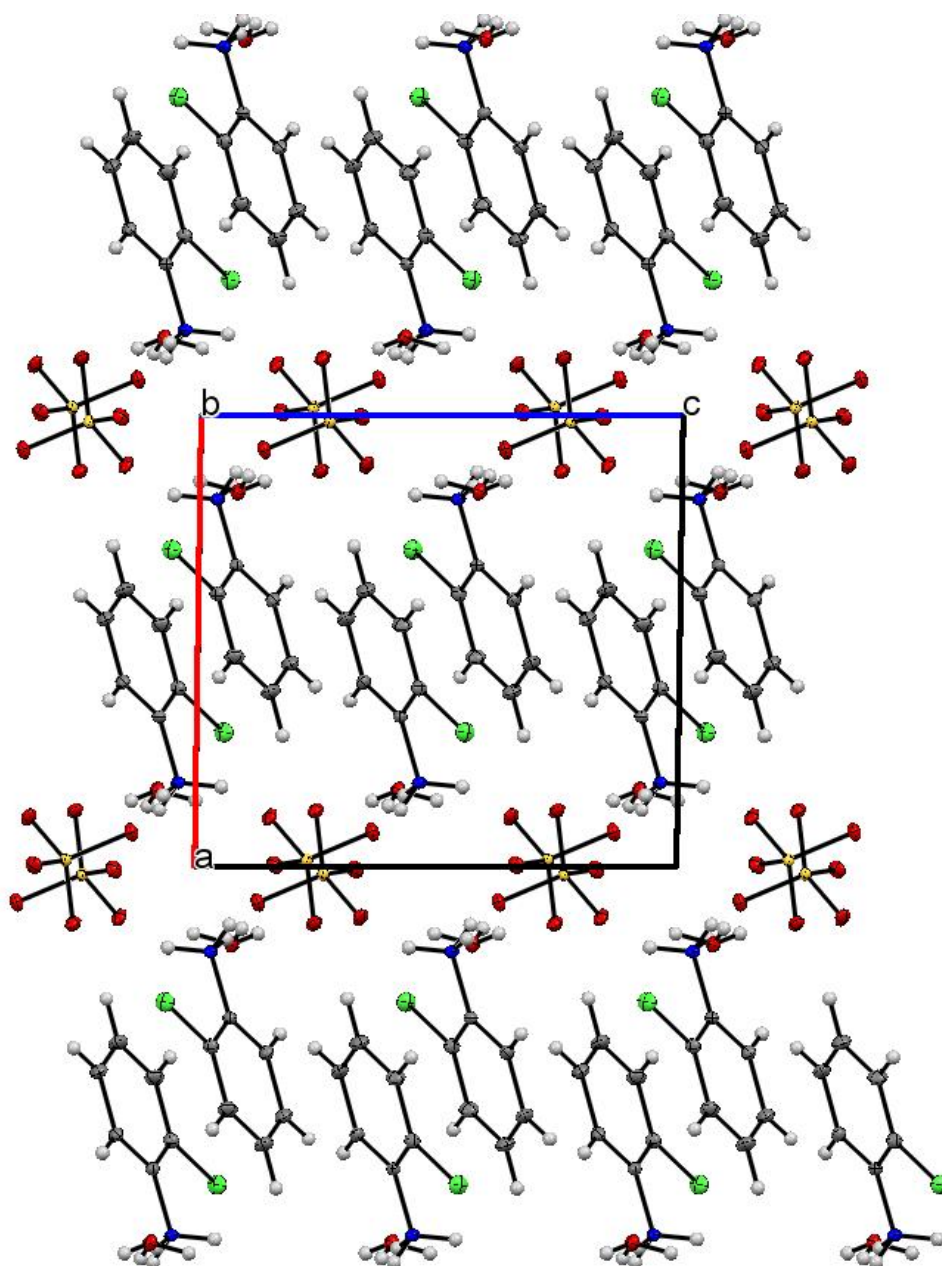


Figure 30: Empilement cristallin de la structure hydroxonium *o-CLAS* suivant l'axe *b*.

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

La protonation de la matrice organique au niveau du groupement amine N1 est justifiée par la longueur de la liaison C—NH₃⁺ (1.4561(8)Å), cette liaison est supérieure à la liaison C—NH₂ (1.378 Å-1.380 Å) citée dans la littérature [21]. Tandis que le cycle aromatique est caractérisé par les longueurs de liaisons C—C variantes entre 1.3853 (9) Å et 1.3924 (11) Å avec une valeur moyenne de <C—C>= 1.3899 (10) Å. Le groupement ammonium a une géométrie tétraédrique (Tableau 9).

Les angles dans le cycle benzénique varient de 119.20(7)° à 120.55 (6)°, avec une valeur moyenne de $\langle C-C-C \rangle = 120,00 (6)^\circ$. L'angle C3—C2—C1 du carbone lié au groupement ammonium est de 120.55 (6)° et l'angle C6—C1—C2 du carbone porteur de l'halogène est de 120.25(6)°, ces résultats diffèrent de ceux observés pour la structure o-chloroaniline non protonée (115.59 (5)° & 123.31 (5)°) [22]. La protonation de la chloroaniline favorise la délocalisation des électrons dans le cycle, les atomes du cation organique adoptent alors une conformation plane avec une déviation de l'atome du chlore (C11) et de l'azote (N1) du groupement ammonium est 0.010 Å et 0.020 Å respectivement par rapport au plan moyen du cycle. L'ensemble des paramètres géométriques du cation organique sont reportés dans le tableau ci-dessous.

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

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
C2—C1	1.3908 (9)	C6—C1—C2	120.25 (6)
C2—C3	1.3853 (9)	C3—C2—C1	120.55 (6)
C3—C4	1.3908 (10)	C2—C3—C4	119.44 (6)
C5—C6	1.3924 (11)	C3—C4—C5	120.09 (7)
C5—C4	1.3914 (11)	C6—C5—C4	120.47 (7)
C1—C6	1.3890 (10)	C1—C6—C5	119.20 (7)
N1—C2	1.4561 (8)	C6—C1—C11	120.40 (5)
N1—H1N	0.896 (13)	C2—C1—C11	119.34 (5)
N1—H2N	0.885 (13)	C1—C2—N1	119.19 (6)
N1—H3N	0.886 (12)	C3—C2—N1	120.26 (6)

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

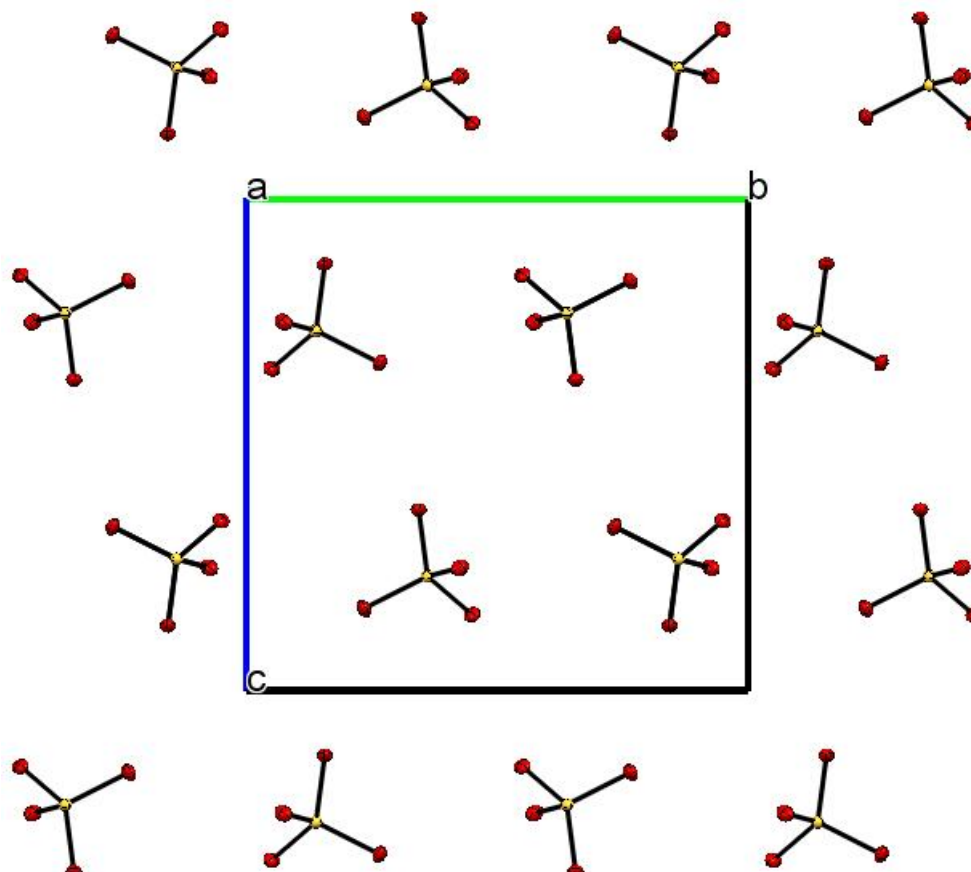
VII.4. Entité anionique du composé *o-CIAS*

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

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

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

Les tétraèdres des ions sulfate se développent en double chaînes parallèlement à l'axe b à $z=1/4$ et $z=3/4$ dans le plan (100) (**Figure 31**).

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

VII.5. Description de l'hydroxonium

Tous les atomes d'hydrogène de l'ion hydroxonium ont été localisés sur des cartes de Fourier différence et affinés en mode isotrope, qui présente une géométrie tétraédrique. La **figure 32** montre que les distances entre les atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène O—H dans l'ion hydroxonium varient entre 0.791 (16) Å et 0.849 (16) Å avec une valeur moyenne de $\langle 0.828 (15) \text{ Å} \rangle$ et les angles H—O—H sont comparables à ceux rapportés dans la structure o-Toluidinium hydroxonium sulfate. La moyenne des angles $\langle \text{H—O—H} \rangle$ est de

<111.1 (14)^o>. Les variations entre les angles H—O—H indiquent que les atomes d'hydrogène sont impliqués dans des liaisons hydrogène fortes (**Tableau 11**).

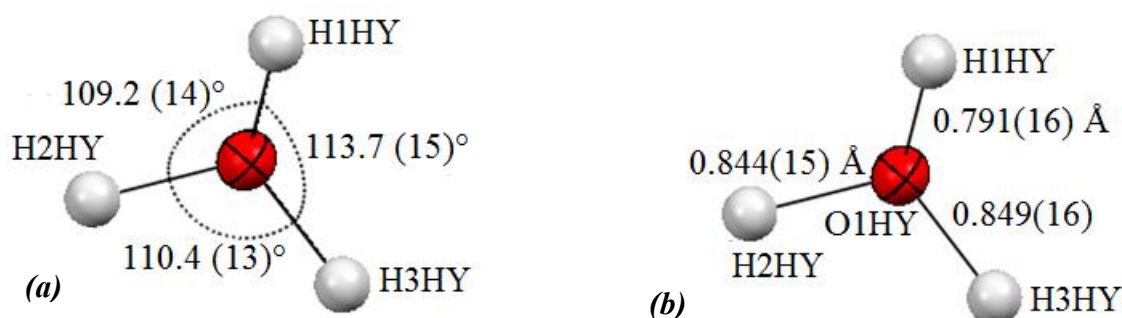


Figure 32: (a) Distances, (b) Angles entre les atomes de l'hydroxonium.

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

O1HY	H1HY	H2HY	H3HY
H1HY	0.791 (16)	1.33 (2)	1.37 (2)
H2HY	109.2 (14)	0.844 (15)	1.39 (2)
H3HY	113.7 (15)	110.4 (13)	0.849 (16)

VII.6. Les liaisons hydrogène

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

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

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N1—H2N...O1 ⁱ	0.885 (13)	1.912 (13)	2.7930 (8)	174.1 (12)
N1—H1N...O3 ⁱⁱ	0.896 (13)	2.025 (13)	2.9101 (8)	169.5 (12)
N1—H3N...O4	0.886 (12)	1.853 (13)	2.7352 (8)	172.9 (12)
O1HY—H1HY...O3 ⁱⁱⁱ	0.791 (16)	1.817 (16)	2.5983 (7)	169.3 (16)
O1HY—H2HY...O1 ^{iv}	0.844 (15)	1.719 (15)	2.5595 (7)	174.4 (14)
O1HY—H3HY...O2 ^v	0.849 (16)	1.633 (16)	2.4813 (8)	176.9 (15)

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

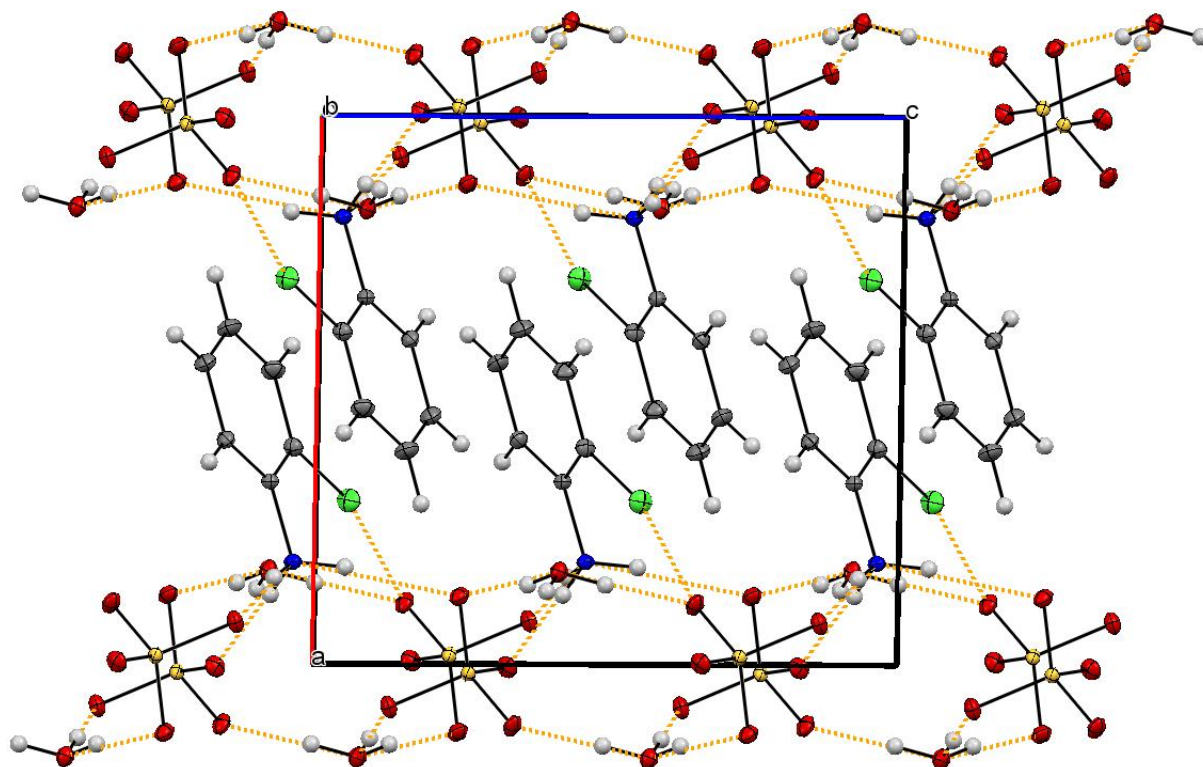


Figure 33: Projection des réseaux de liaisons hydrogène dans la structure d'*o*-ClAS.

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

Les cations *o*-chloroanilinium sont engagés avec quatre anions sulfate différents. Trois anions sont impliqués avec le groupement ammonium et un anion avec l'atome de chlore. Les cations et les anions forment deux types d'interactions, type N—H \cdots O: [N1—H3N \cdots O4: 2.7352 (8) Å], [N1—H2N \cdots O1: 2.7930(8) Å et N1—H1N \cdots O3: 2.9101(8) Å] et de type Cl—O [C11 \cdots O2: 2.966 (6) Å], cette dernière interaction a été rapportée pour le composé *o*-chloroanilinium dihydrogène phosphate (**Figure 34**).

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

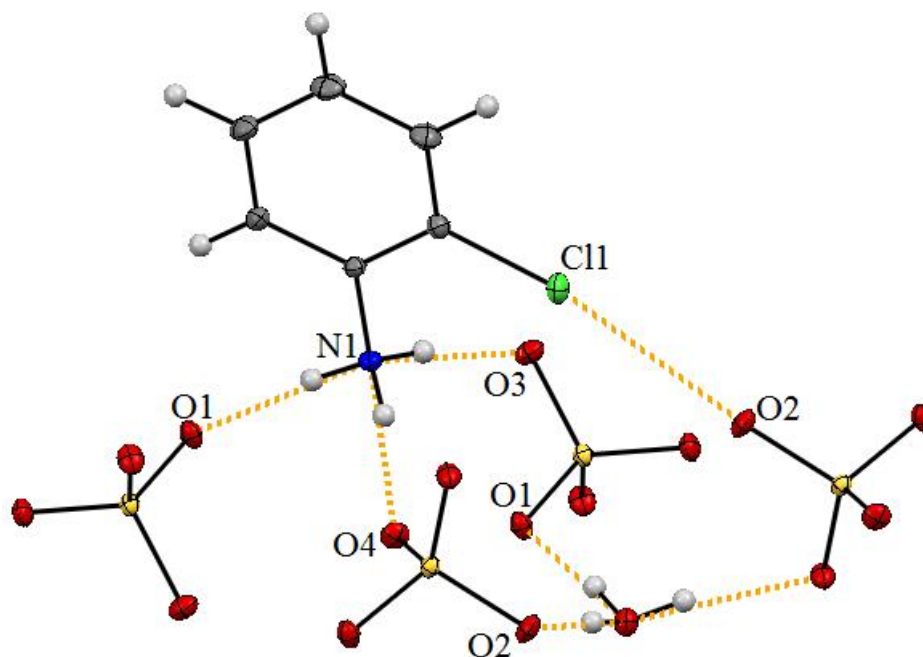


Figure 34: Environnement moléculaire et liaisons hydrogène autour des cations.

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

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

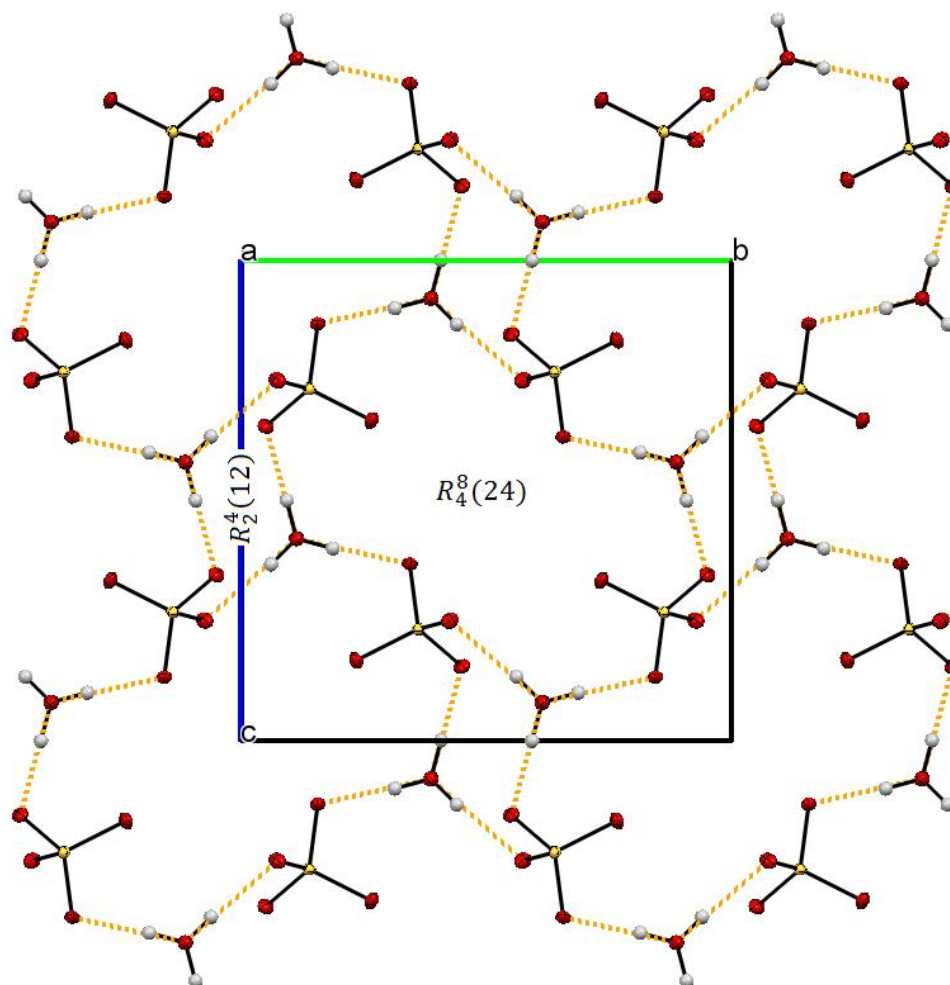


Figure 35: Pont des liaisons hydrogène créée par l'hydronium.

VIII. Analyse de la surface Hirshfeld

VIII.1. Représentation d_{norm} de la SH autour de l'unité asymétrique

L'analyse de la SH du composé *o*-CIAS a été construite en utilisant la distance de contacts normalisés d_{norm} , ce modèle dépend de l'environnement moléculaire. La **figure 36** présentée en mode transparent permet la double visualisation de la molécule et montre de profondes taches circulaires rouges qui sont issues des interactions rapprochées entre les molécules à l'intérieur et à l'extérieur de la surface. L'intensité de la couleur exhibe l'importance de l'interaction. La **figure 36b** représente une rotation de 180° de la **figure 36a**. On peut constater que les molécules voisines de l'unité asymétrique ont les mêmes SH , qui font apparaître la différence de taille des taches rouges en indiquant l'importance de l'interaction entre le cation, l'anion et l'hydroxonium. Le rouge vif révèle les liaisons les plus fortes de type $O-H\cdots O$ et $N-H\cdots O$, ainsi de l'interaction de type halogène-oxygène $Cl\cdots O$.

D'autres zones sont moins visibles sur la surface et correspondent aux subtils et faibles contacts $H\cdots H$ et $C\cdots H$.

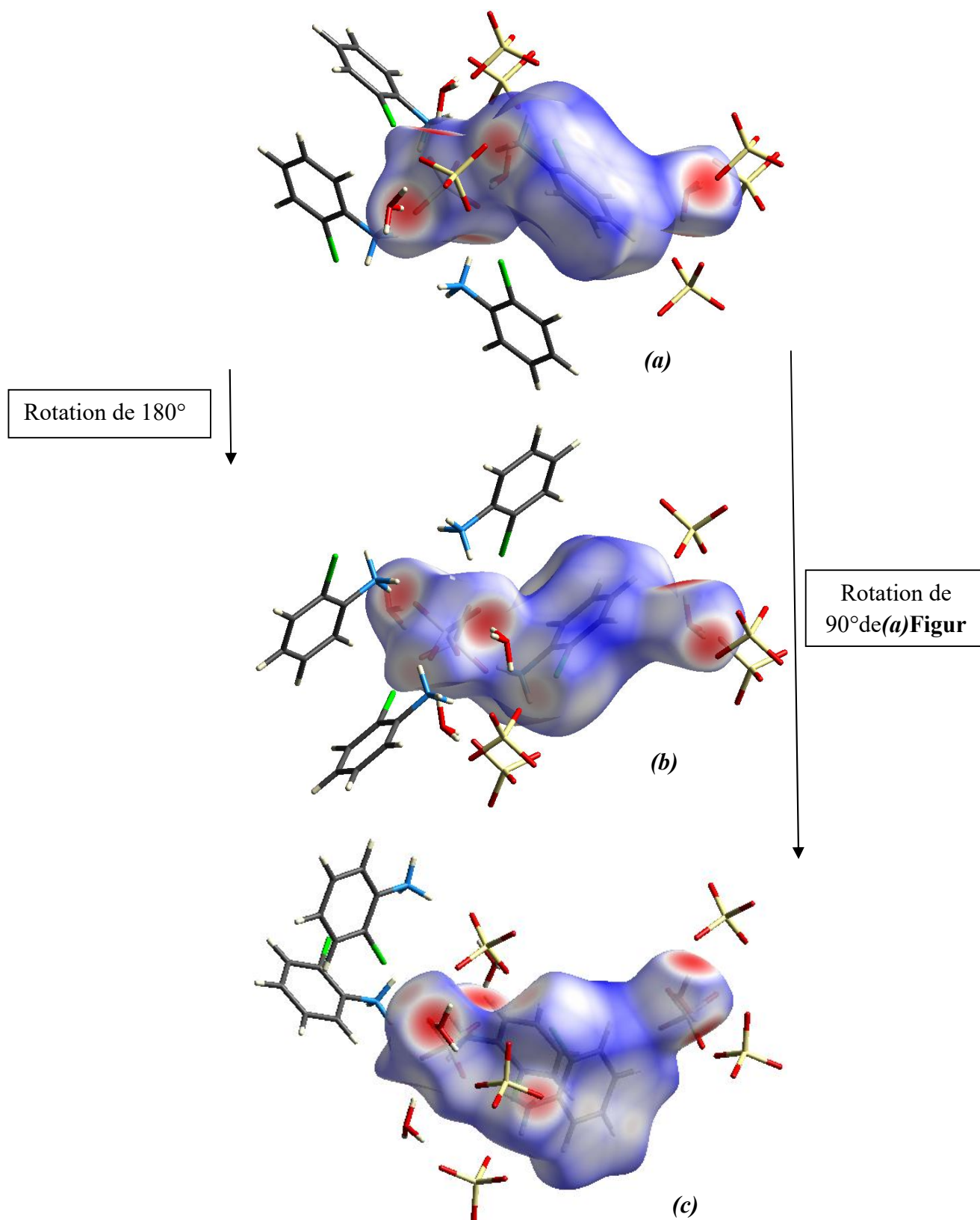


Figure 36: Environnement moléculaire entourant la SH du composé *o*-CIAS. (b) rotation de 180° de (a) et (c) rotation de 90° de (a).

L'analyse de la SH du composé *o*-**CLAS** a pour objectif l'explication qualitative et quantitative des différents contacts entre les différentes entités dans le cristal. Ce type d'analyse est représenté par des cartes tridimensionnelles qui montrent les interactions entre les cations organiques et les anions inorganiques.

Le mode de représentation d_{norm} de la SH représenté par des cartes 3D dans la **figure 37** qui montrent des taches rouges de volumes et de nuances différentes sur la surface pouvant être attribuées à des interactions intermoléculaires et localisant les positions des donneurs et des accepteurs d'hydrogène. Les différentes interactions entre les cations et les anions et l'hydroxonium montrent trois types de contacts $O-H\cdots O$, $N-H\cdots O$ et $Cl\cdots O$.

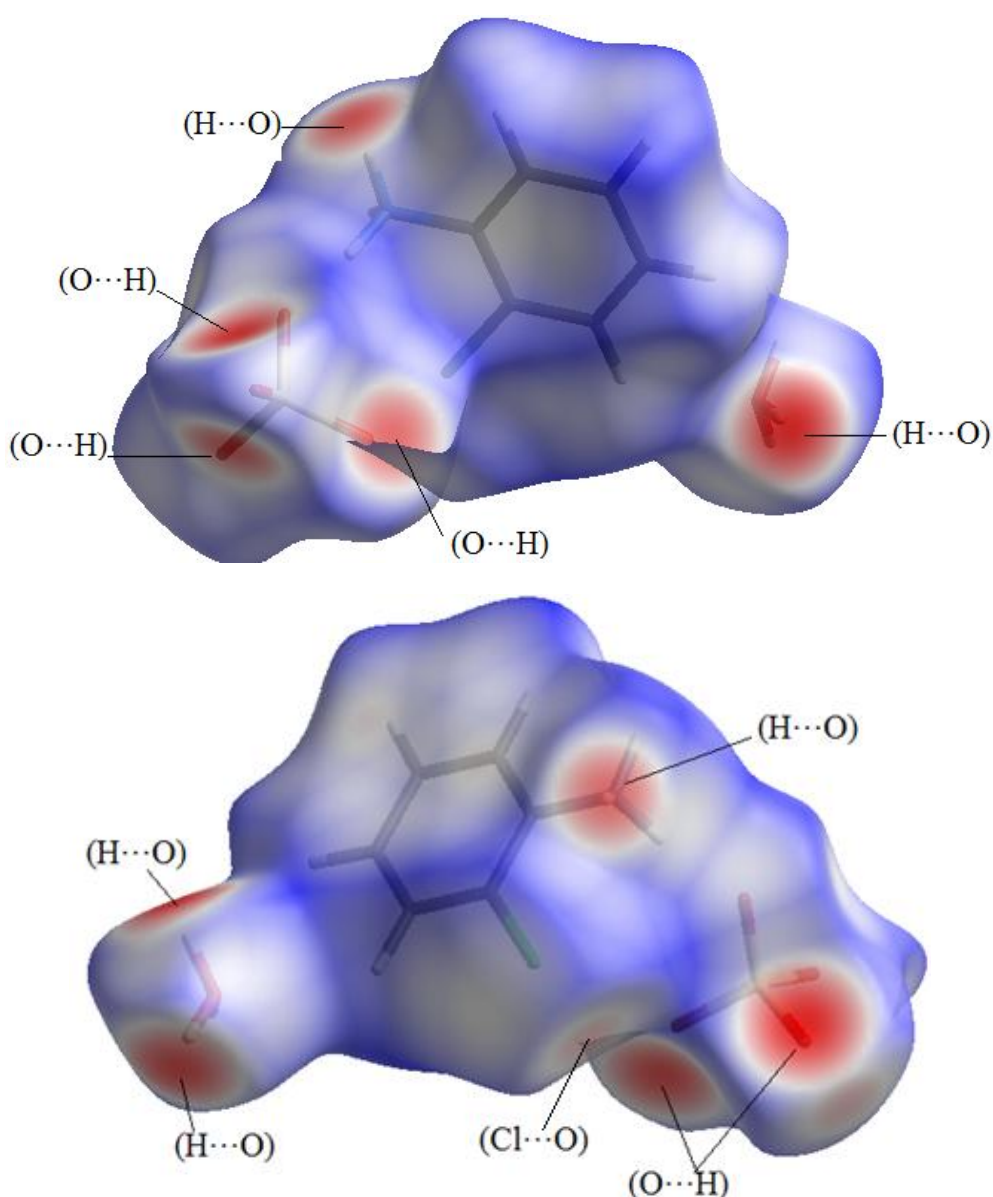


Figure 37: Attribution des interactions interatomiques de la présentation d_{norm} de la SH englobant le composé *o*-**CLAS**.

La carte 2D ou l’empreinte digitale de la *SH* représente une bonne méthode pour résumer toutes les informations sur les contacts présents dans une structure cristalline en une seule figure, qui fournit une empreinte des interactions entre les cations et les anions constituant l’unité asymétrique.

Ces empreintes digitales fournissent une figure en 2D donnant d_e en fonction de d_i à travers la surface d’une molécule, nous permettent de voir les interactions moléculaires dans le composé analysé et la zone relative à la surface correspondant à chaque interaction.

Chaque point de la *SH* correspond à une paire de d_e et d_i sur l’empreinte digitale 2D et la couleur de chaque point à la zone de la surface par rapport à celle de la paire. Les points incolores sur l’empreinte ne présentent aucune contribution sur la *SH*, alors que les points bleus, verts et rouge représentent une petite ou grande contribution sur la surface.

Afin d’analyser les différentes interactions intermoléculaires, la **figure 38a** illustre le graphique 2D de la totalité des liaisons non covalentes contribuant à la *SH* entourant le composé *o-CLAS*. Les empreintes digitales (**Figures 38b-38e**) illustrent les contributions de l’atome d’hydrogène avec différents atomes situés des deux côtés de la surface, oxygène-hydrogène ($O\cdots H/H\cdots O$) qui représentent la moitié de la contribution totale (51%) suivis par les interactions hydrogène-hydrogène ($H\cdots H$), carbone-hydrogène ($C\cdots H/H\cdots C$) et chlore-hydrogène ($Cl\cdots H/H\cdots Cl$) avec des contributions de 19%, 9.6% et 6.5% respectivement. Le graphique 2D de la **figure 38b** montre deux extrémités pointant sous forme de griffe attribuées aux contacts de type $O-H\cdots O$.

Les autres des graphiques 2D (**Figure 38f-38i**) révèlent des interactions faibles (moins de 5%) par rapport à la totalité des interactions intermoléculaires s’accomplissant entre le chlore-carbone ($Cl\cdots C/C\cdots Cl$), chlore-oxygène ($Cl\cdots C/C\cdots Cl$), carbone-carbone ($C\cdots C$) et oxygène-oxygène ($O\cdots O$).

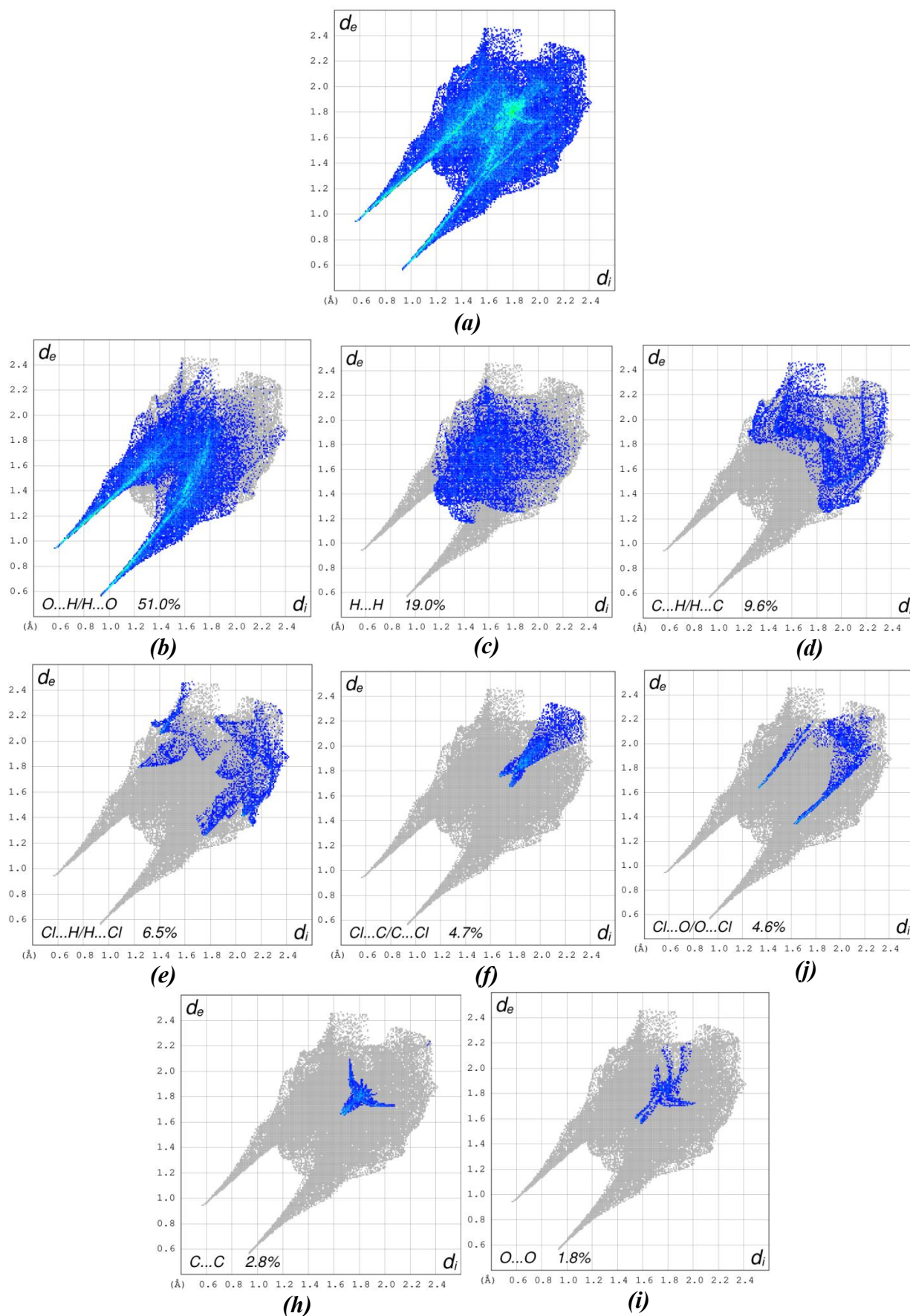


Figure 38: Empreintes digitales montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la SH entourant le composé *o*-ClAS.

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

Les taches oranges de la représentation *de* sur la *SH* indiquent la distance la plus proche au noyau située à l'extérieur de la surface, elles nous fournissent une image en 3D immédiate de la nature des interactions intermoléculaires dans la structure cristalline à l'extérieur de la surface.

VIII.2.1. Autour de l'anion sulfate

La figure suivante illustre l'environnement autour des anions avec la représentation *de* de la surface Hirshfeld. Ce mode résume les contacts importants entre les atomes d'oxygène logés à l'intérieur et les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur de la surface, ainsi les positions des taches rouges sur la surface avec de luminosités différentes indiquant les accepteurs des liaisons hydrogène.

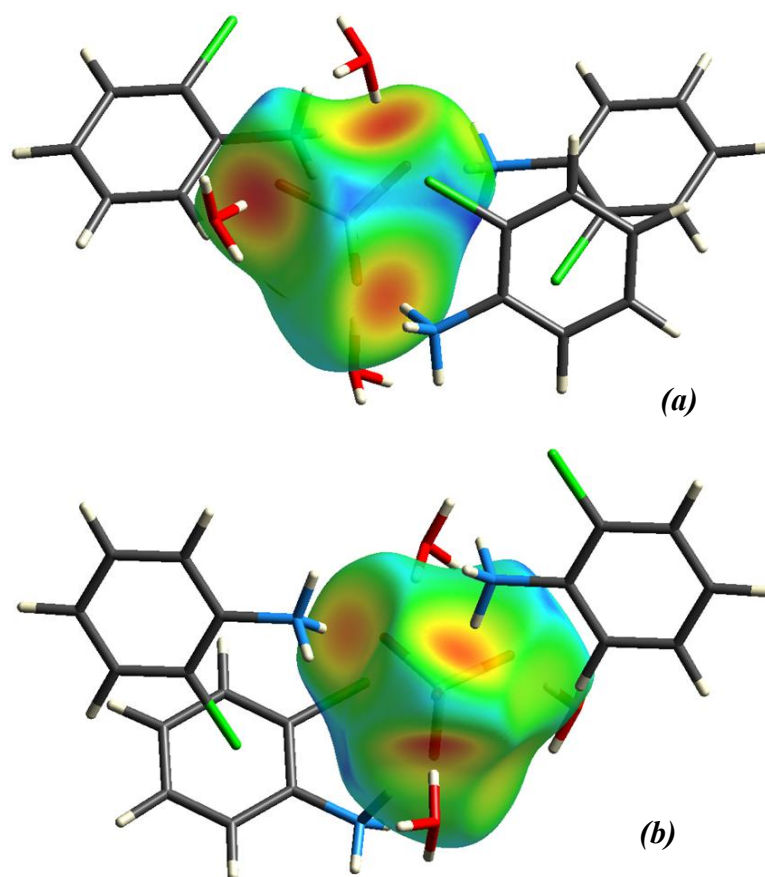


Figure 39: Mode de représentation *de* de la *SH* visualisant l'environnement anionique. **(b)** est une rotation de 180° de **(a)**.

La *SH* révèle la présence de six (06) liaisons hydrogène de types cation-anion et anion-hydroxonium, dont trois de type N—H \cdots O et trois de type O—H \cdots O représentant l'environnement moléculaire autour de la *SH* englobant l'anion du composé *o*-*CIAS* (Figure 39). Les anions du sulfate de deux composés *m*-*CIAS* et *o*-*CIAS* représentent le même nombre des taches sur les *SH* impliquant dans le même type d'interactions N—H \cdots O.

Le graphique 2D illustre la totalité de tous les contacts qui contribuent à la *SH* autour des anions sulfate dans le composé *o*-*CIAS* (Figure 40a). Le pic pointu de la figure 40b montre les interactions de type O \cdots H les plus dominantes (90.2%) autour du sulfate. Leur empreinte sous forme de griffe exhibe une extrémité pointant vers la paire ($d_e = 0.55 \text{ \AA}$, $d_i = 0.92 \text{ \AA}$) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène (2.72 \AA). D'autres contacts qui impliquent les atomes d'oxygène sont O \cdots Cl, O \cdots O et O \cdots C avec des contributions respectives de 5.1%, 4.5% et 0.2%.

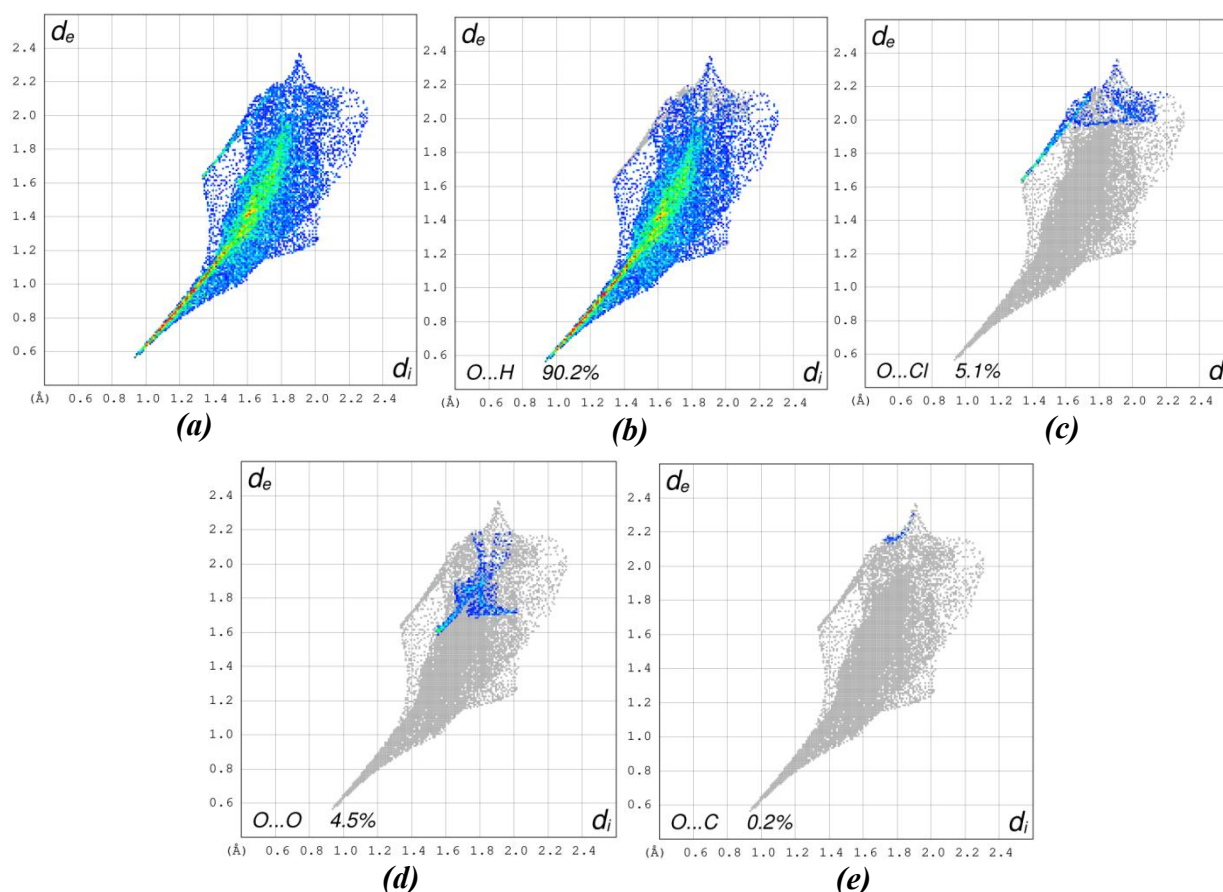


Figure 40: Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la *SH* autour des anions.

VIII.2.2. Autour du cation o-chloroanilinium

La représentation *de* de la *SH* autour du cation o-chloroanilinium (**Figure 41**) montre la présence de plusieurs taches jaune-orange, on peut noter la présence de nombreuses interactions entre les atomes d'hydrogène logés à l'intérieur de la surface et les atomes d'hydrogène, chlore et oxygène situés à l'extérieur.

La présence des taches oranges et jaunes sur la *SH* du mode *de* révèle que des atomes d'hydrogène sont proches et délimitent la surface de l'entité cationique, générant ainsi des interactions $H\cdots H$ de type cation-cation, cation-hydroxonium et des liaisons non covalentes cation-anion de type $H\cdots O$ et $Cl\cdots O$.

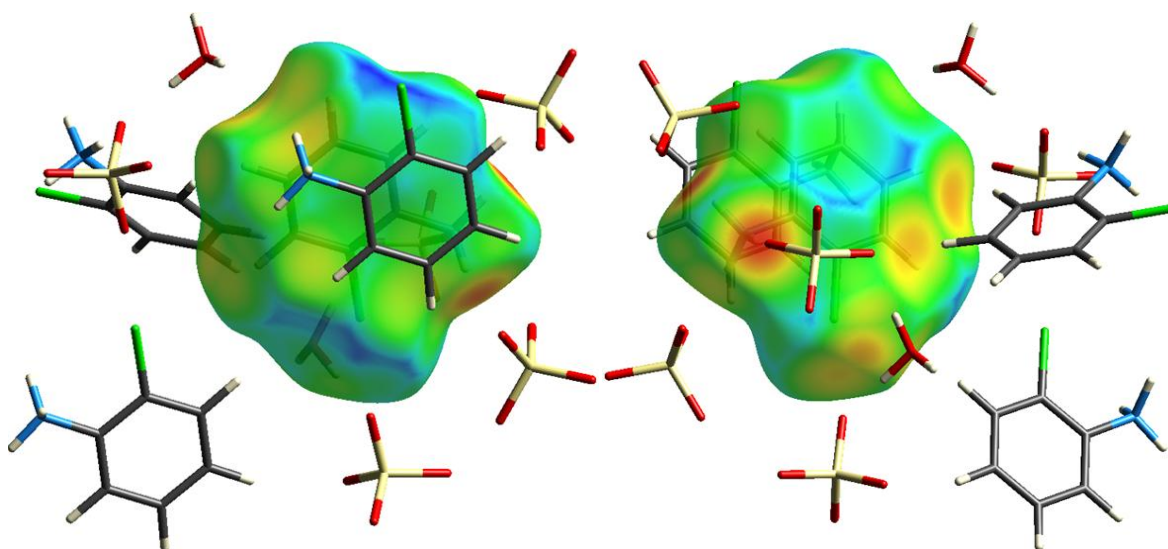


Figure 41: Construction du mode *de* de la *SH* autour du cation o-chloroanilinium.

La figure suivante illustre le pourcentage de contribution des différentes interactions à la *SH*. Le graphique 2D présente la totalité des contacts existant entre les atomes d'hydrogène, le carbone et le chlore situés à l'intérieur de la surface et les différents atomes de molécules voisines à l'extérieur de la surface (**Figure 42a**). Le contact intermoléculaire le plus dominant est de type $H\cdots H$ avec une contribution de 29.1% (**Figure 24b**) suivis par les contacts $H\cdots O$ (27.2%), ce dernier contact exhibe une extrémité pointue définie par la paire ($d_e = 1.04 \text{ \AA}$, $d_i = 0.67 \text{ \AA}$) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène (2.72 \AA) (**Figure 42c**) et qui est attribuée à l'interaction de type cation-anion ($N1-H1N\cdots O3$). Les contacts $C\cdots H/H\cdots C$ participent avec une contribution assez importante (15.9%) entre les atomes d'hydrogène et les carbones des cycles cationiques situés de part et d'autre de la *SH* entourant le cation (**Figure 42d**).

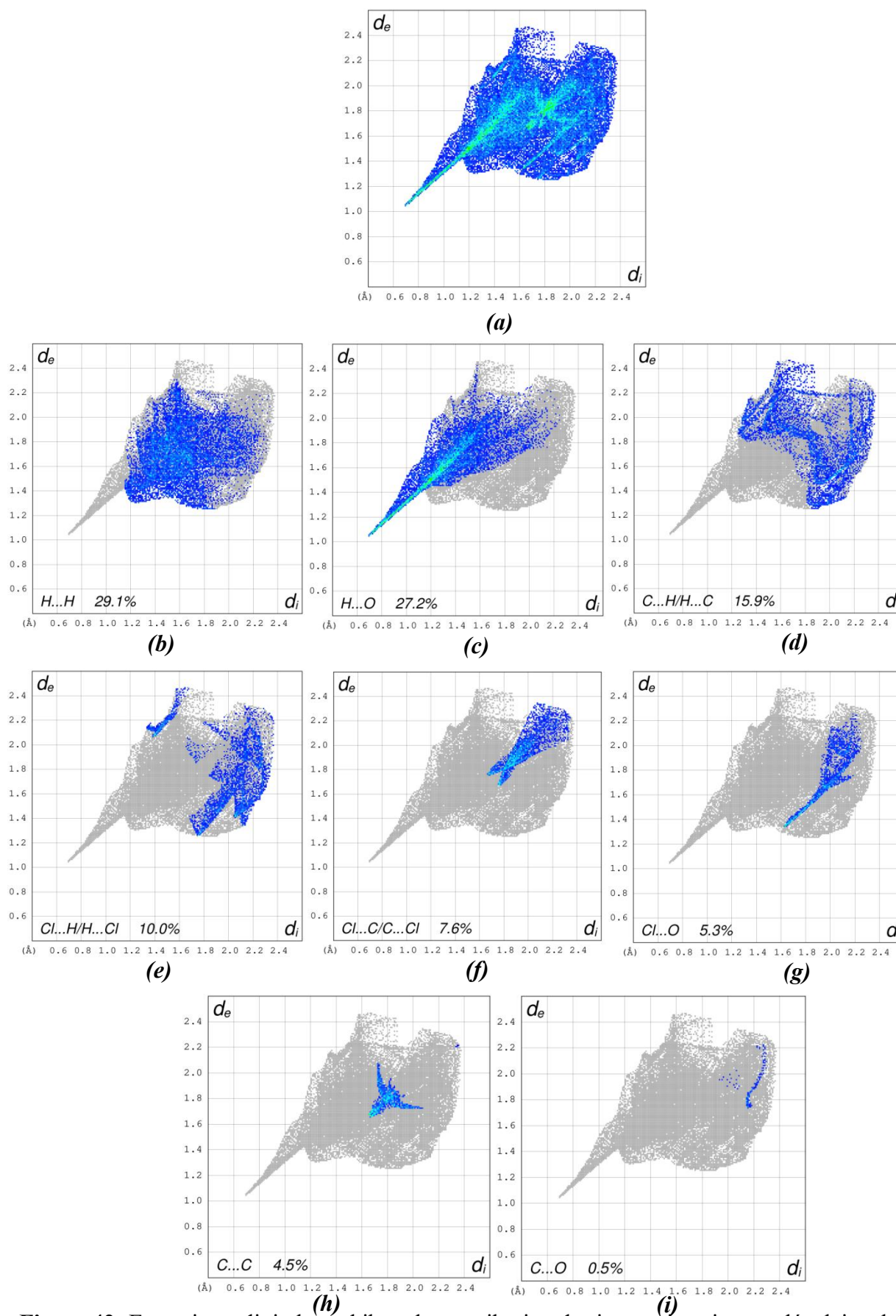


Figure 42: Empreintes digitales exhibant la contribution des interactions intermoléculaires les plus importantes à la SH entourant le cation.

Les graphiques 2D (**Figure 42e-42j**) représentent la relation existante entre l'atome de chlore logé à l'intérieur de la surface et d'autres atomes situés à l'extérieur de la *SH* : $\text{Cl}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Cl}$ (10%), $\text{Cl}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{Cl}$ (7.6%) et $\text{Cl}\cdots\text{O}$ (5.3%). Quant aux contacts plus faibles de type $\text{C}\cdots\text{C}$ et $\text{C}\cdots\text{O}$, ils constituent une contribution de moins de 5.0% à la totalité des contacts intermoléculaires.

VIII.2.3. Autour d'hydroxonium

La représentation du mode *de* de la surface Hirshfeld autour de l'ion hydroxonium est illustrée sur la **Figure 43**. Sur cette surface on observe de différentes taches jaunes et orange issues des contacts établis entre la molécule d'hydroxonium de l'intérieur de la surface et les cations et les anions logés à l'extérieur. Les trois taches orange plus intenses sont attribuées aux contacts $\text{H}\cdots\text{O}$.

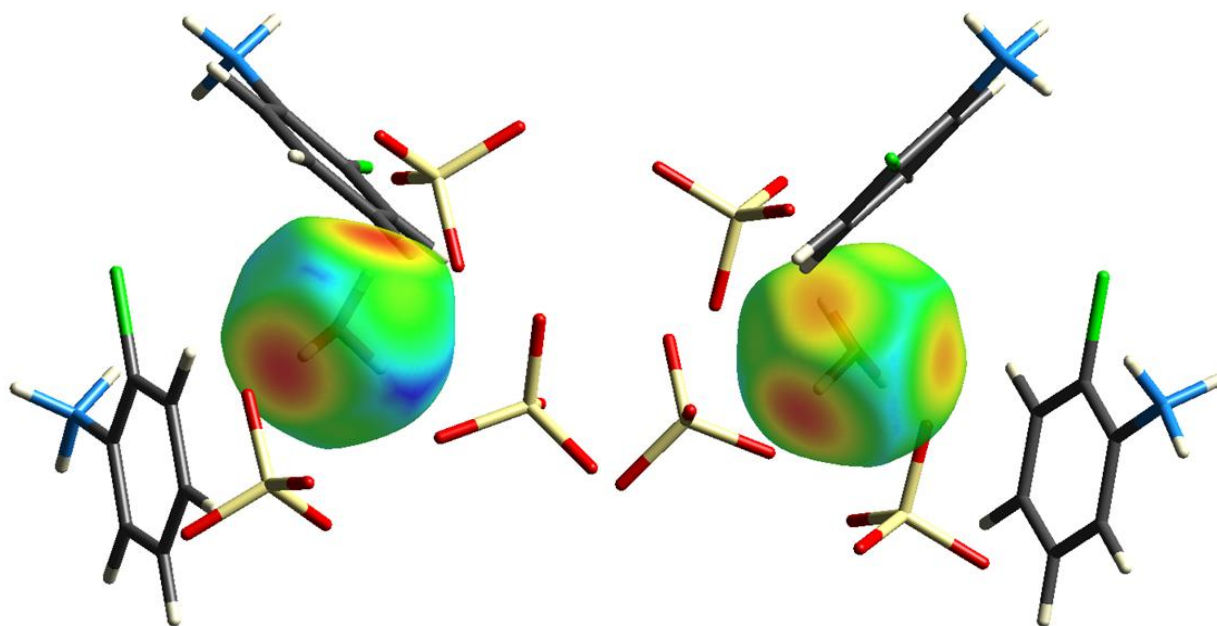


Figure 43: surface Hirshfeld autour de la molécule d'hydroxonium.

Le graphique 2D de la **figure 44a** représente la totalité des contacts contribuant à la surface entourant de la molécule d'hydroxonium. Les quatre autres graphiques montrent les contacts des atomes d'hydrogène avec les atomes d'oxygène, d'hydrogène et de chlore des molécules voisines, leurs participations sont de 73.7% ($\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$), 22.8% ($\text{H}\cdots\text{H}$) et 3.1% ($\text{H}\cdots\text{Cl}/\text{Cl}\cdots\text{H}$) suivis par le seul contact qui implique l'atome d'oxygène de la molécule hydroxonium avec l'atome de chlore (0.4% de contribution). La couleur rouge de l'extrémité pointant vers la paire ($d_e = 0.92 \text{ \AA}$, $d_i = 0.55 \text{ \AA}$) montre une interaction importante attribuée à l'interaction de type $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{O1HY}-\text{H3HY}\cdots\text{O2}$) entre l'hydroxonium situé à l'intérieur

de la surface et l'anion sulfate logé à l'extérieur (**Figure 44b**). La somme de la paire d_e+d_i du pic pointu dans le graphique 2D de l'hydroxonium est plus petite que la somme des paires d_e+d_i obtenus pour le cation et l'anion. On conclue que les paramètres de ces liaisons hydrogènes sont analogues à celles de l'analyse structurale.

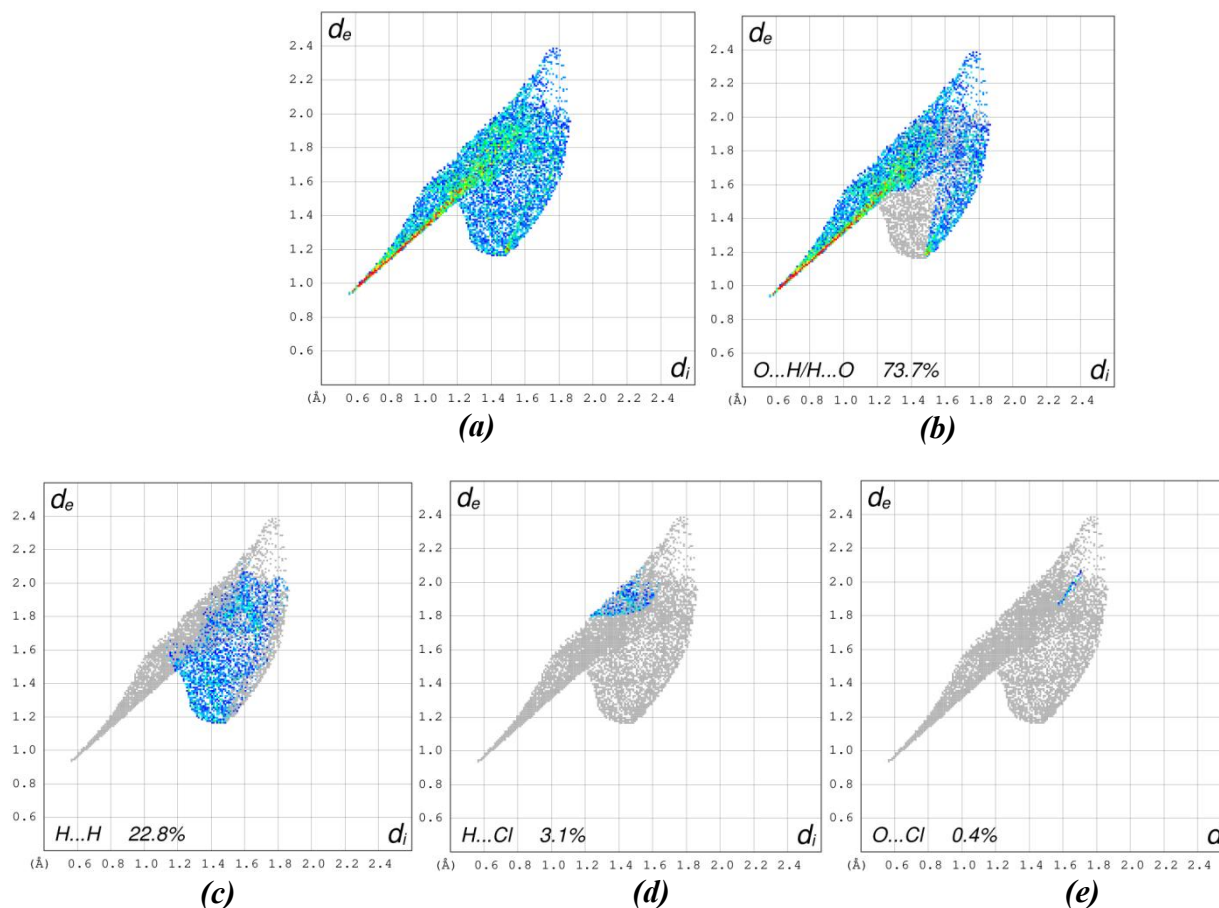


Figure 44: Graphiques 2D montrant la contribution des contacts intermoléculaires à la surface Hirshfeld entourant la molécule d'hydroxonium.

IX. Etude cristallographique du composé *o*-CIAN

IX.1.L'unité asymétrique

La caractérisation par diffraction des rayons X révèle que l'unité asymétrique de la structure cristalline du composé hybride est constituée de trois cations organiques ($C_5H_7NCl^+$) et trois anions minéraux (NO_3^-). Sachant que le composé tri(*o*-chloroanilinium nitrate) est considéré comme la première structure cristalline préparée à base de nitrate et de chloroaniline selon la base de données ConQuest version 1.18. La cohésion de la structure est assurée par un réseau d'interactions anions cations (**Figure 43**).

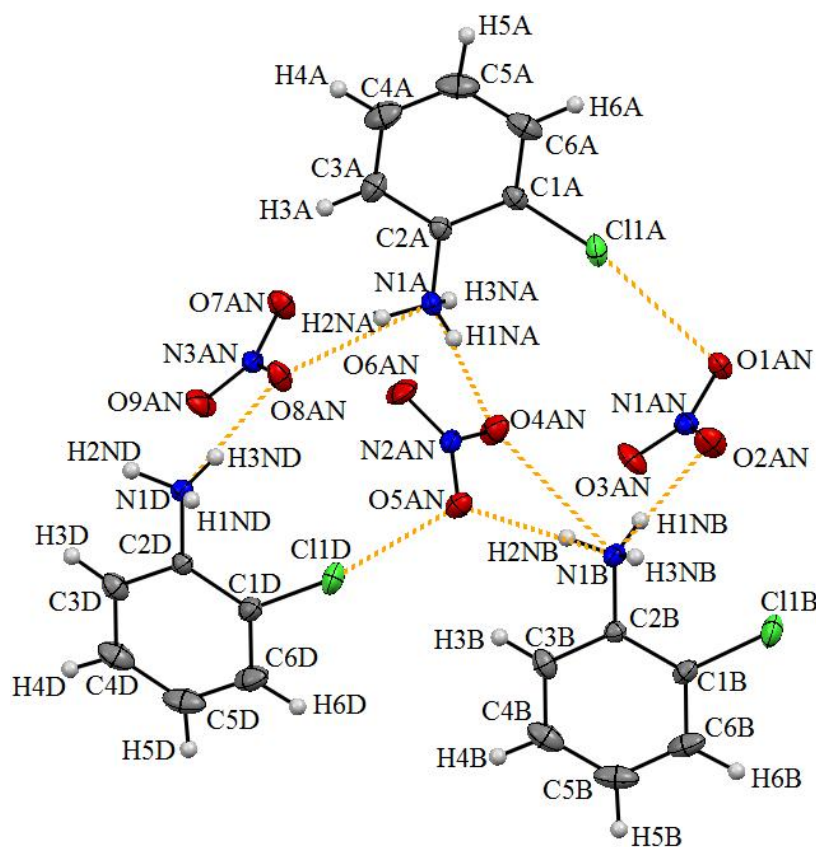


Figure 43 : Unité asymétrique du composé *o*-CIAN.

IX.2. Description de la structure cristalline du composé *o*-CIAN

L'empilement de la structure cristalline du composé se présente comme une alternance des couches cationiques et double couches anioniques parallèlement à la direction [001] (C-A-A-C) (**Figure 44**). Ces différentes couches sont construites à partir de trois cations et trois anions cristallographiquement indépendants. Les couches cationiques sont situées à $a=0$ et $a=1/2$ et les couches anioniques viennent s'insérer entre elles (entre $a=1/4$ et $3/4$) dans le plan (ac).

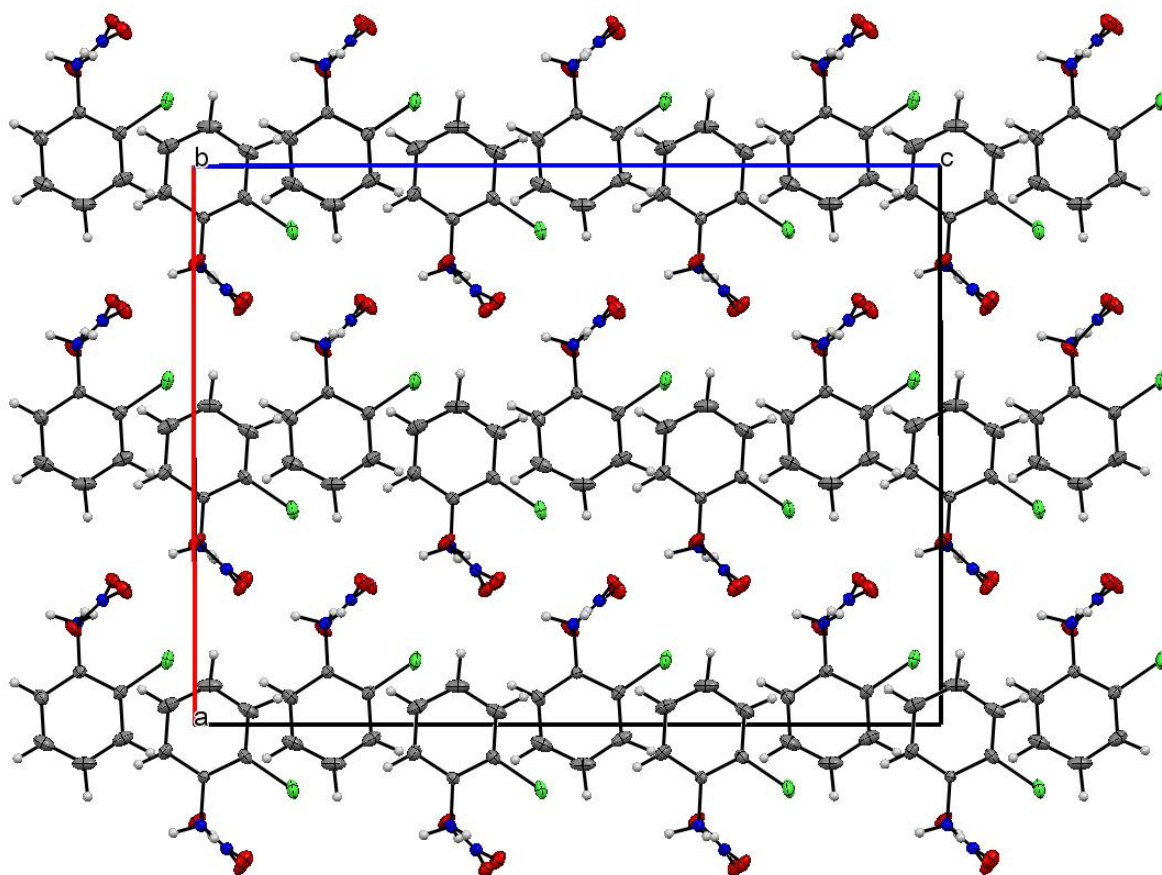


Figure 44: Projections du composé *o*-ClAN selon les axes *b*.

IX.3. Entité cationique du composé *o*-ClAN

La protonation des cations organiques au niveau des sites amines (N1A, N1B et N1D) est justifiée par les valeurs de liaisons C—NH₃⁺ (autour de 1.45 Å) révélant un transfert de protons à partir de l'acide nitrique sur les groupements amine. Les cycles benzéniques sont quasiment plans, les écarts par rapport au plan moyen des cycles pour les atomes de chlore C11A, C11B et C11D sont de 0.017 Å, 0.030 Å et 0.014 Å et celles des atomes N1A, N1B et N1D du groupement ammonium sont de 0.012 Å, 0.009 Å et 0.033 Å respectivement. Les longueurs des liaisons C—C sont comprises entre 1.375 (5) Å et 1.392 (4) Å (C1A/C6A), 1.384 (5) Å et 1.391 (3) Å (C1B/C6B) et 1.386 (3) Å et 1.390 (3) Å (C1D/C6D) avec une valeur moyenne de <1.387 (3) Å> pour la totalité des distances C—C des cycles aromatiques (Tableau 13).

Cette protonation a conduit à un élargissement des angles internes C—C—C avoisinant les groupements ammoniums (<120.3 (2) °>) et une réduction des angles où sont positionnés les halogènes (<120.2 (2) °>). Ces résultats sont comparables aux ceux de la

structure de 3-chloroanilinium chloride et les structure *m-ClAP*, *m-ClAS* et *o-ClAS*. La valeur moyenne des angles des trois cycles benzéniques $\langle C-C-C \rangle$ est de $\langle 119.96 (3)^\circ \rangle$.

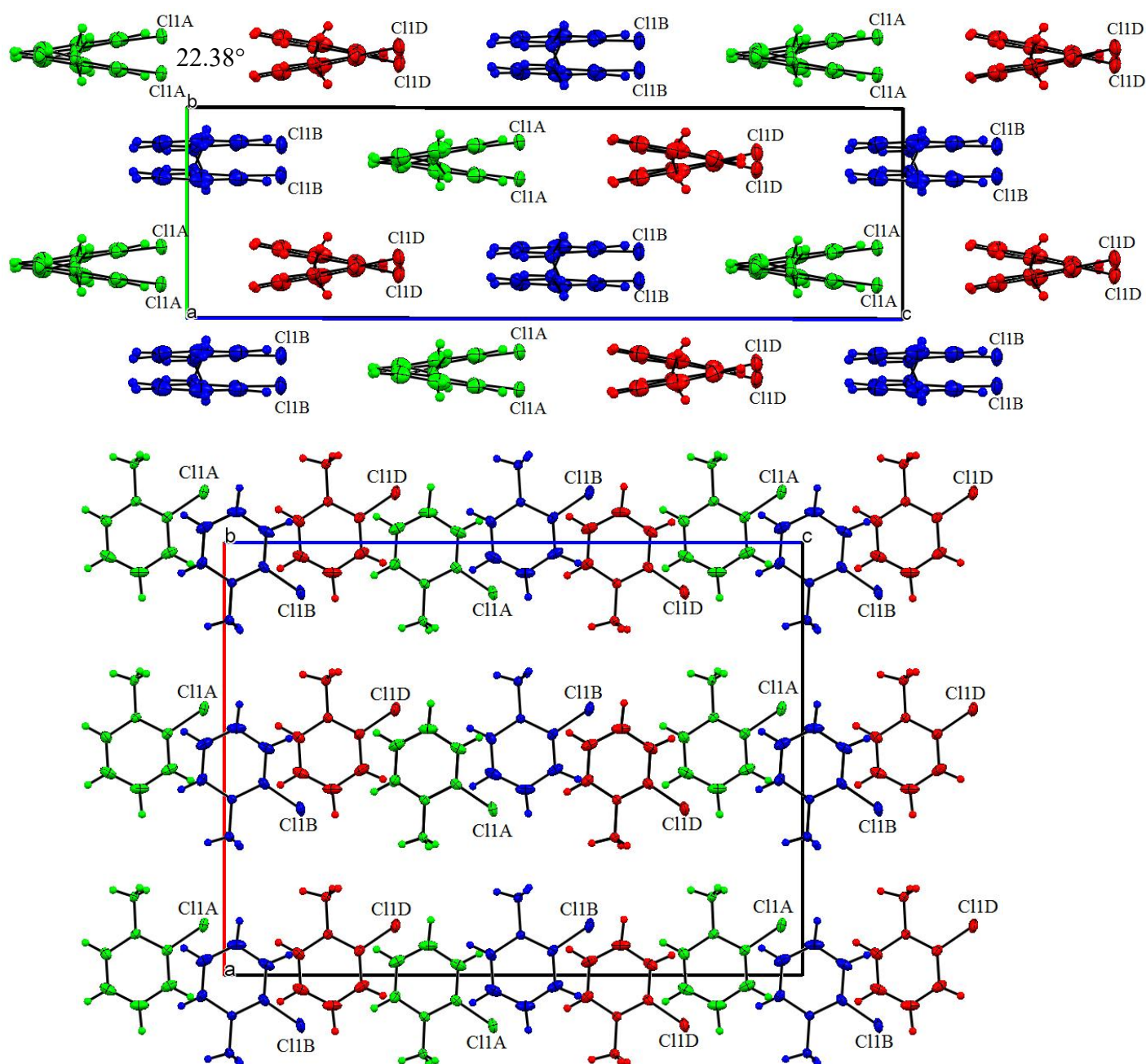


Figure 45 : Projection des entités cationiques dans le plan (bc) et (ac).

Dans le plan (bc) les entités cationiques se présentent en trois couches différentes suivant l'axe c , tandis que les cations (cycle C1A/C6A) et (cycle C1D/C6D) forment des angles dièdres de 22.38° . Chaque cation forme deux couches parallèles à l'axe a dans les plans (ac), où les cations (C1A/C6A), (C1B/C6B) et (C1D/C6D) se présentent à $b=2/6$ et $b=5/6$, $b=0$ et $b=1/2$ et $b=1/6$ et $b=4/6$ respectivement, dans le même plan les cations s'alternent (A-B-D) parallèlement à l'axe b (**Figure 45**).

Tableau 13: Distances (Å) et angles dans les entités cationiques.

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
C1A—C2A	1.387 (3)	C2A—C1A—C6A	120.5 (2)
C2A—C3A	1.390 (3)	C1A—C2A—C3A	120.1 (2)
C3A—C4A	1.389 (3)	C4A—C3A—C2A	119.3 (3)
C4A—C5A	1.375 (5)	C5A—C4A—C3A	120.5 (3)
C5A—C6A	1.392 (4)	C4A—C5A—C6A	120.7 (3)
C1A—C6A	1.390 (3)	C1A—C6A—C5A	118.9 (3)
C1B—C2B	1.385 (3)	C2B—C1B—C6B	120.0 (2)
C2B—C3B	1.388 (3)	C1B—C2B—C3B	120.6 (2)
C3B—C4B	1.391 (3)	C2B—C3B—C4B	119.3 (3)
C4B—C5B	1.384 (4)	C5B—C4B—C3B	120.1 (3)
C5B—C6B	1.386 (4)	C4B—C5B—C6B	120.6 (2)
C6B—C1B	1.390 (3)	C5B—C6B—C1B	119.4 (2)
C1D—C2D	1.386 (3)	C2D—C1D—C6D	120.1 (2)
C2D—C3D	1.387 (3)	C1D—C2D—C3D	120.4 (2)
C3D—C4D	1.390 (3)	C2D—C3D—C4D	119.6 (3)
C4D—C5D	1.387 (5)	C5D—C4D—C3D	119.9 (3)
C5D—C6D	1.387 (4)	C4D—C5D—C6D	120.6 (2)
C6D—C1D	1.390 (3)	C5D—C6D—C1D	119.3 (3)
N1A—C2A	1.453 (3)	C3A—C2A—N1A	120.2 (2)
N1B—C2B	1.458 (3)	C3B—C2B—N1B	119.58 (19)
N1D—C2D	1.459 (3)	C3D—C2D—N1D	119.83 (19)

IX.4. Entité anionique du composé *o*-CIAN

Les ions nitrate sont plans, les angles O—N—O sont compris entre 117.43 (17)° et 122.21 (18)°. Alors que les distances N—O varient de 1.276 (2) Å à 1.228 (2) Å (Tableau 14). Cette variation dans la géométrie des entités anioniques est dû au fait que les atomes d'oxygènes du nitrate jouent le rôle d'accepteurs des liaisons hydrogène sauf pour les atomes d'oxygène O3AN, O6AN et O9AN qui ne sont pas impliqués (les distances N—O sont les plus courtes), cette spécificité est aussi observée dans la structure de 4-nitroanilinium nitrate [25].

Tableau 14: Distances (Å) et angles de liaisons (°) dans les entités anioniques.

N1AN	O1AN	O2AN	O3AN
O1AN	1.276 (2)	2.163 (2)	2.171 (2)
O2AN	117.8 (2)	1.250 (2)	2.172 (2)
O3AN	120 (2)	122.2 (2)	1.230 (2)

N2AN	O4AN	O5AN	O6AN
O4AN	1.260 (2)	2.159 (2)	2.172 (3)
O5AN	117.6 (2)	1.263 (3)	2.172 (2)
O6AN	121.3 (2)	121.1 (2)	1.232 (2)
N3AN	O7AN	O8AN	O9AN
O7AN	1.248 (2)	2.159 (2)	2.168 (2)
O8AN	117.4 (2)	1.277 (2)	2.173 (3)
O9AN	122.2 (2)	120.4 (2)	1.228 (2)

Les trois anions de l'unité asymétrique s'alternent de façon à former des couches en zigzag dans le plan (ac). Ces couches sont situées à $a=1/4$ et $a=3/4$ parallèle à l'axe c . La distance entre ces couches en zigzag est de 8.417 Å (Figure 46), ou s'intercalent les couches cationiques.

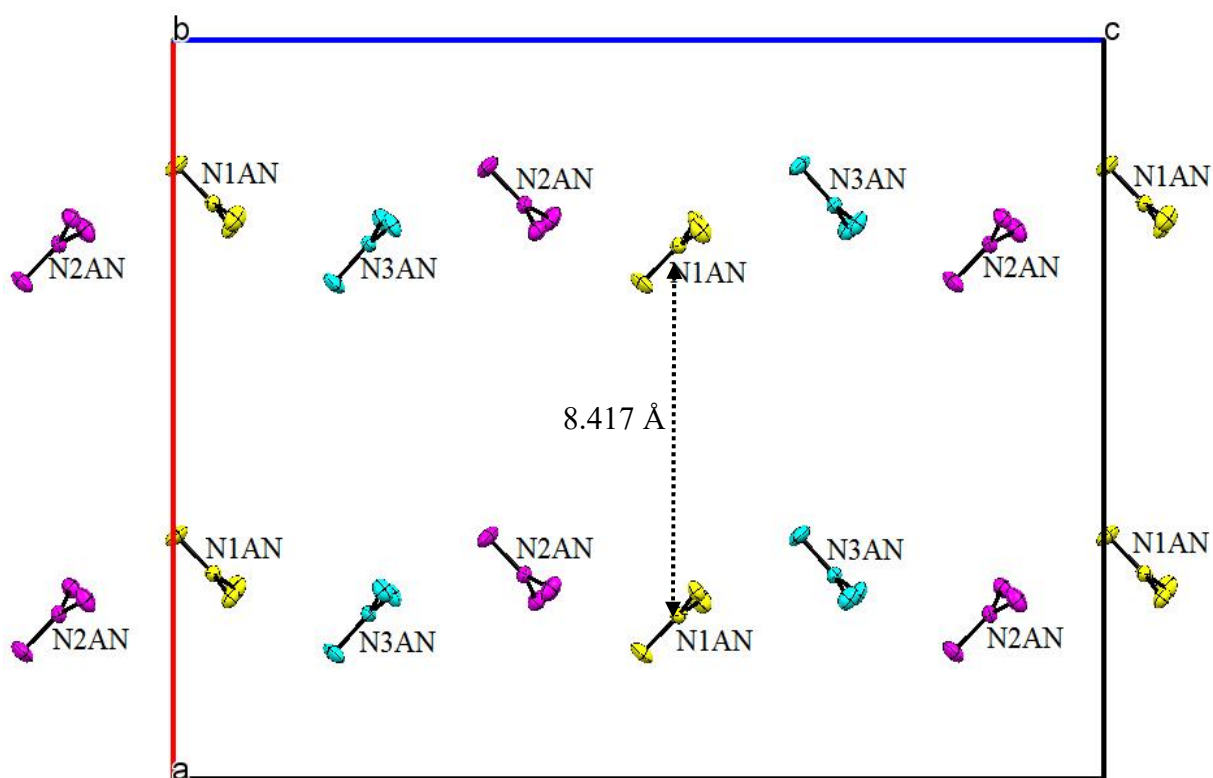


Figure 46: Projection des entités anionique dans le plan (ac).

IX.5. Les liaisons hydrogène

La jonction entre les différentes entités du composé *o*-CIAN est principalement assurée par un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène de type cation-anion (N—H \cdots O) et des interactions halogène-oxygène (Cl \cdots O) (Figure 47) (Tableau 15).

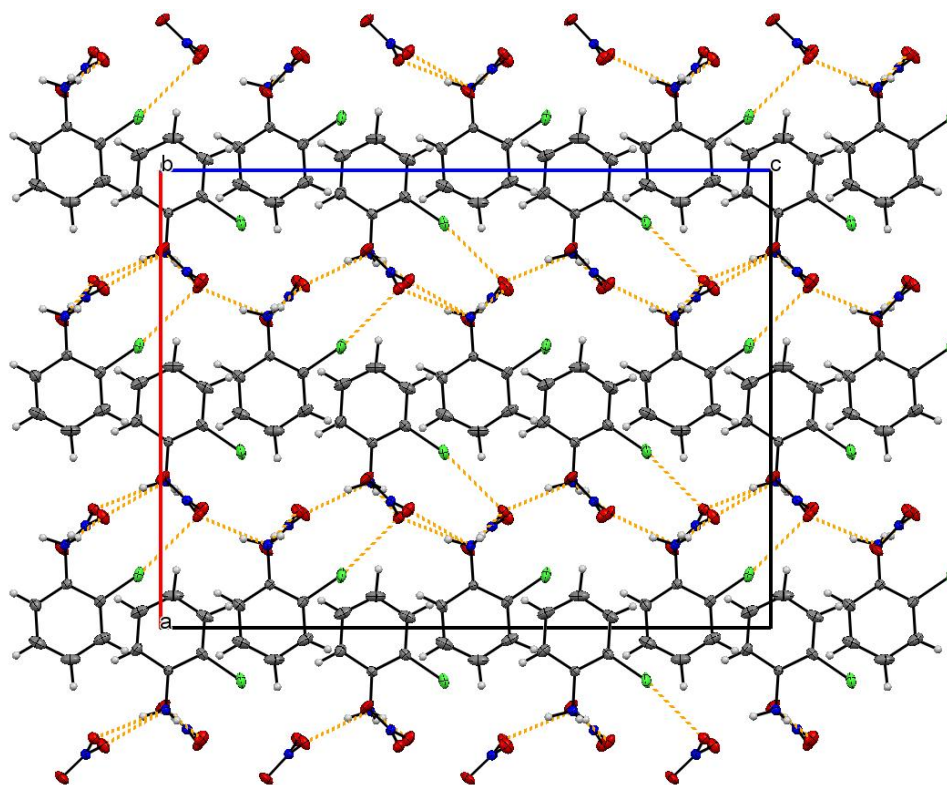


Figure 47 : Projection des réseaux de liaisons hydrogène et les interactions dans la structure du composé o-chloroanilinium nitrate.

Tableau 15: La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N1A—H1NA \cdots O4AN ^{iv}	0.82 (3)	1.98 (3)	2.800 (3)	173 (3)
N1A—H2NA \cdots O8AN ^{iv}	0.88 (3)	1.99 (3)	2.858 (2)	166 (3)
N1A—H2NA \cdots O7AN ^{iv}	0.88 (3)	2.43 (3)	3.095 (2)	132 (3)
N1A—H3NA \cdots O5AN ^v	0.85 (3)	1.98 (3)	2.824 (2)	169 (3)
N1B—H1NB \cdots O2AN	0.87 (3)	1.96 (3)	2.819 (2)	170 (3)
N1B—H2NB \cdots O5AN	0.86 (4)	2.08 (4)	2.904 (2)	159 (3)
N1B—H2NB \cdots O4AN	0.86 (4)	2.34 (3)	3.037 (2)	138 (3)
N1B—H3NB \cdots O1AN ⁱ	0.85 (3)	1.95 (3)	2.793 (2)	174 (3)
N1D—H1ND \cdots O7AN ⁱ	0.88 (3)	1.96 (3)	2.821 (2)	166 (3)
N1D—H2ND \cdots O1AN ^{vi}	0.93 (3)	1.91 (3)	2.823 (2)	166 (3)
N1D—H2ND \cdots O2AN ^{vi}	0.93 (3)	2.53 (3)	3.185 (3)	128 (2)
N1D—H3ND \cdots O8AN	0.87 (3)	1.93 (3)	2.799 (2)	174 (3)

codes Symétries : (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1, -y+1, z+1/2$; (iii) $-x+1, -y+1, z-1/2$; (iv) $x+1/2, -y+3/2, z$; (v) $x+1/2, -y+1/2, z$; (vi) $-x+1/2, y-1/2, z-1/2$.

Chaque groupement ammonium est engagé dans quatre interactions avec trois anions de nitrate différents et forment ainsi quatre liaisons hydrogène intermoléculaires de type N—H \cdots O. Les liaisons les plus fortes sont N1B—H3NB \cdots O1AN: 2.793 (2) Å, N1D—H3ND \cdots O8AN: 2.799 (2) Å et N1A—H1NA \cdots O4AN: 2.800 (3) Å, ce qui révèle que chaque

cation est impliqué dans au moins une liaison hydrogène forte. On peut aussi remarquer que tous les angles et les distances entre l'accepteur et le donneur du groupement (N1A) sont légèrement identiques à ceux des groupements ammonium N1B et N1D (**Figure 48**).

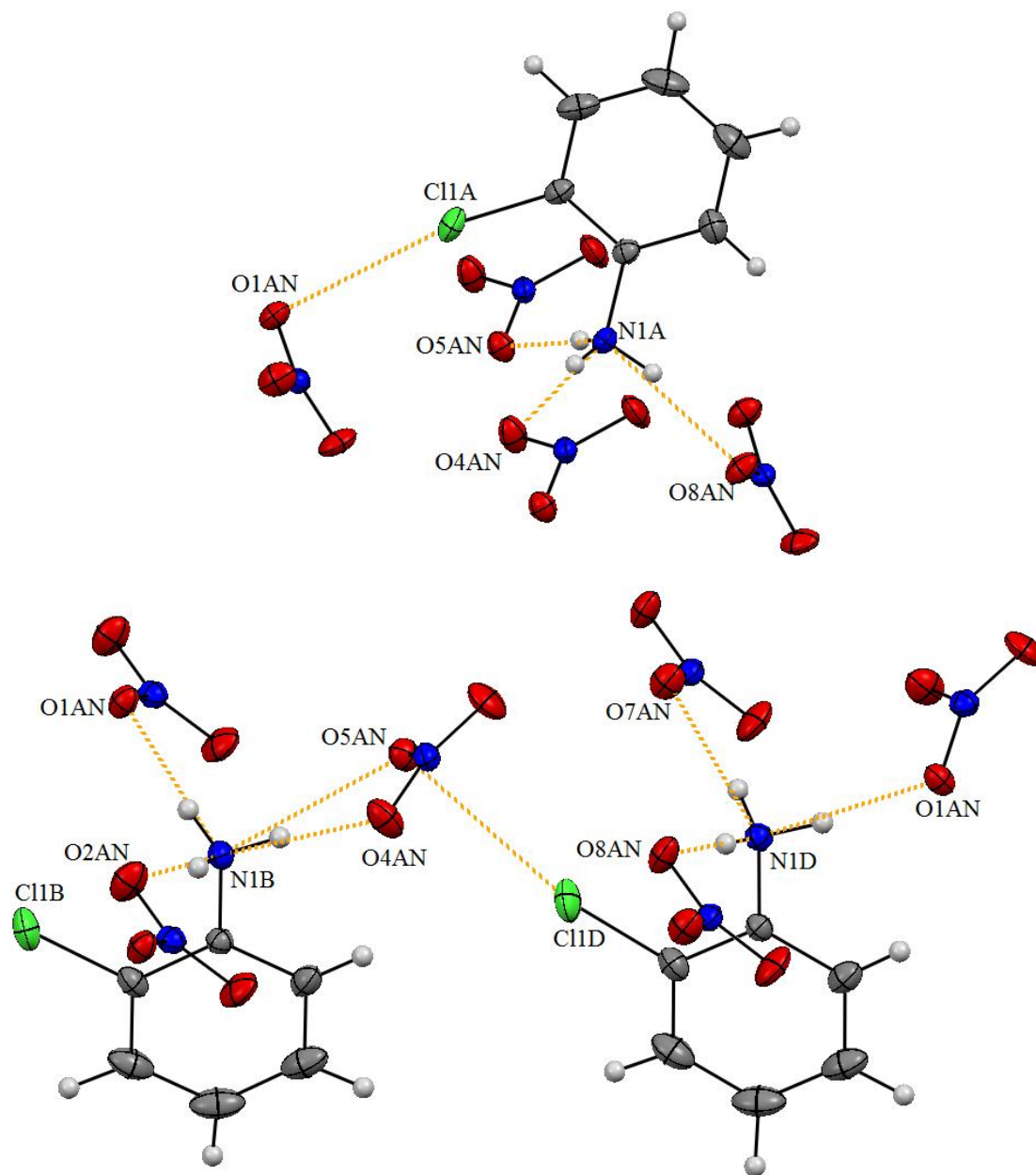


Figure 48: Liaisons hydrogène formées autour des cations.

Les atomes d'oxygène des anions du nitrate sont accepteurs de deux liaisons hydrogène chacun (moyenne-forte pour les atomes O1, O5 et O8) sauf pour les atomes O3AN, O6AN et O9AN (cité précédemment). Parmi les deux liaisons hydrogène impliquant les atomes O2, O4 et O7 on trouve que chaque accepteur est engagé dans une liaison

hydrogène faible [N1D—H2ND···O2AN: 3.185 (3) Å, N1B—H2NB···O4AN: 3.037 (2) Å et N1A—H2NA···O7AN: 3.095 (2) Å].

Par ailleurs les cations *o*-chloroanilinium (cycle C1A/C6A) et (cycle C1D/C6D) sont impliqués dans un deuxième type d'interactions halogène-oxygène avec le quatrième anion dans [C11A···O1AN: 3.087 (2) Å et C11D···O5AN: 3.084 (2) Å], tandis que le cation (cycle C1B/C6B) n'est pas impliqué dans ce type d'interaction à cause de la distance (3.473 Å) entre l'atome d'halogène (C11B) et l'atome d'oxygène le plus proche (O1). Cette interaction est observée dans la structure 2-chloroanilinium dihydrogène phosphate et *o*-CLAS (Figure 47).

X. Analyse de la surface Hirshfeld

X.1. Représentation *d*norme de la SH autour de l'unité asymétrique

L'analyse de la SH entourant le composé *o*-CLAN permet de mettre en évidence les interactions ayant lieu entre les molécules de l'unité asymétrique situées sous la surface et les entités avoisinantes ainsi qu'entre les différents anions et cations avec leurs environnements moléculaires séparément. Les différentes taches situées sur la surface sont distribuées d'une manière hétérogène et permettent d'identifier les contacts les plus courts présents dans la structure (Figure 49).

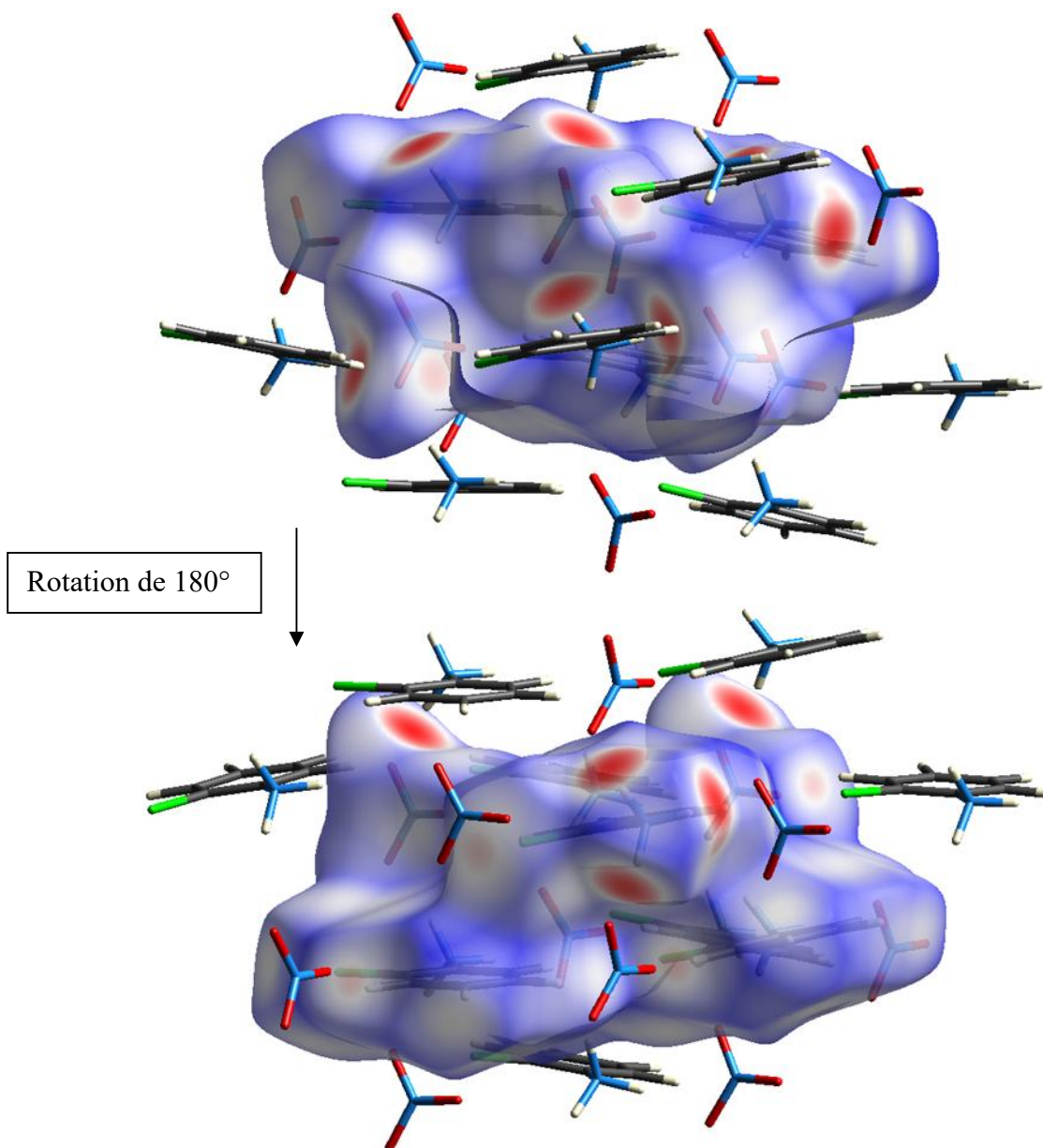


Figure 49: Environnement moléculaire autour de la *SH* englobant l'unité asymétrique du composé *o-CIAN*.

En outre, la **figure 50** permet de mettre en évidence l'existence des contacts entre les cations et les anions ayant lieu entre les atomes, d'oxygène, d'hydrogène et de chlore. Les principaux contacts $H \cdots O/O \cdots H$ et $Cl \cdots O/O \cdots Cl$ attribués aux taches rouges présentes sur la *SH* dont la luminosité de la tache indique l'importance de cette interaction. Les surfaces Hirshfeld ainsi que les empreintes digitales du composé *o-CIAN* ont été établies en utilisant le programme *CrystalExplorer*.

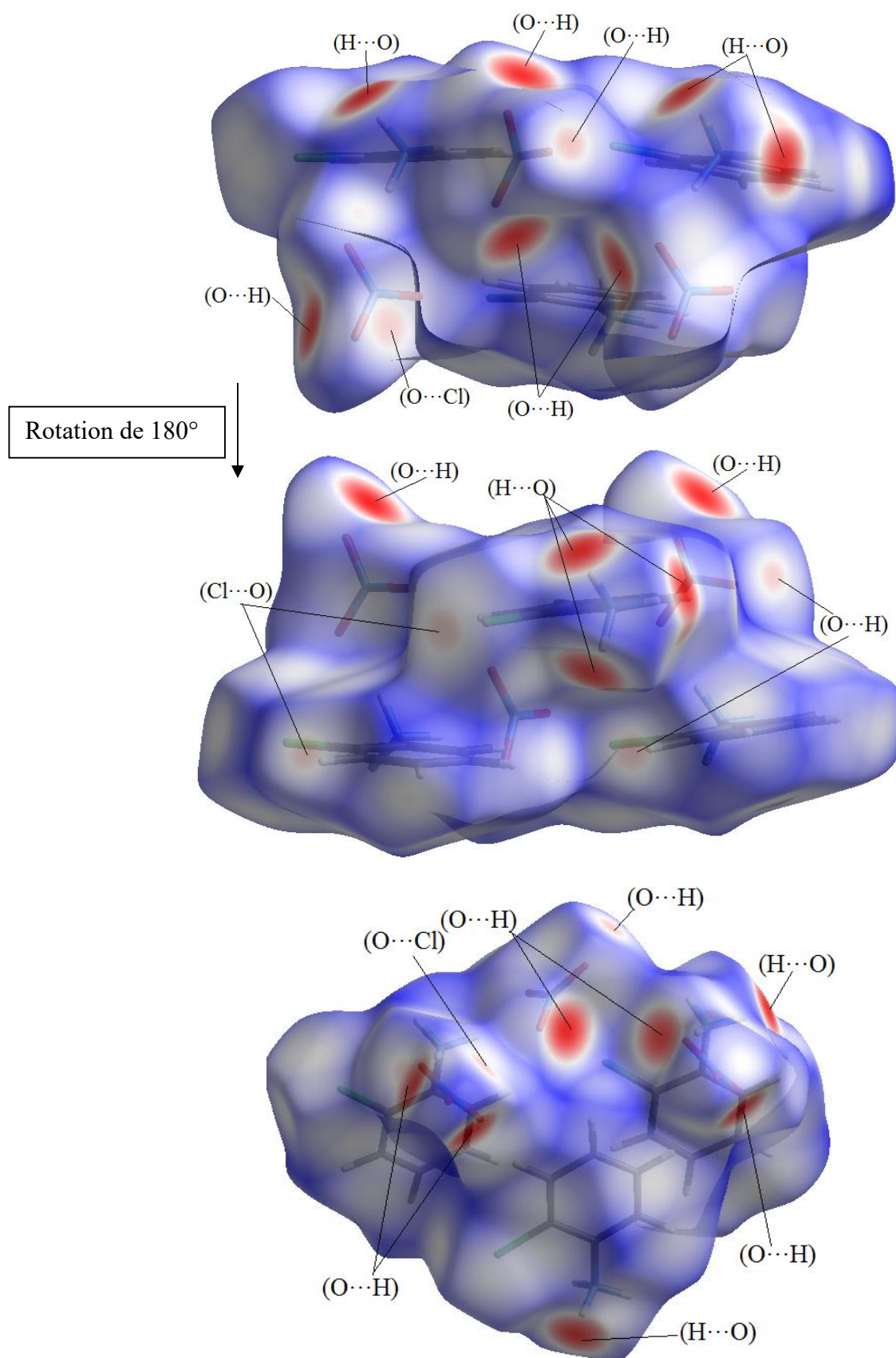


Figure 50: Représentations d_{norm} de la SH visualisant les principaux contacts intermoléculaires au sein du composé *o*-ClAN.

L'étude des empreintes digitales (graphiques 2D) permet de relier des valeurs numériques à la contribution des interactions intermoléculaires dessinées sur des *SH*. La **figure 51** (graphique 2D) montre la totalité des contacts contribuant à cette surface qui englobe le composé *o-ClAN*.

La **figure 52** illustre les pourcentages de contribution des différents types d'interactions à la *SH*. Les graphiques (**b**, **c**, **d** et **e**) illustrent les atomes d'hydrogène, qui jouent un rôle important dans la cohésion du composé, ce rôle apparaît par la contribution des contacts résultant des atomes d'hydrogène et d'oxygène ($H\cdots O/O\cdots H$) ou de carbone ($C\cdots H/H\cdots C$) ou d'hydrogène ($H\cdots H$) et ou de chlore ($Cl\cdots H/H\cdots Cl$) situés des deux côtés de la *SH* qui participent avec les contributions respectives 47.7%, 13.6%, 12.7% et 10.4% de l'ensemble des contacts représentant les interactions intermoléculaires caractéristiques du composé *o-ClAN*.

Les atomes de chlore sont impliqués aussi dans les interactions avec les atomes d'oxygène $Cl\cdots O/O\cdots Cl$ (4.7%) et de carbone $Cl\cdots C/C\cdots Cl$ (3.2%) suivis des contacts $N\cdots H/H\cdots N$ (1.8%), $Cl\cdots N/N\cdots Cl$ (1.6%). Quant aux contacts plus faibles de type $C\cdots C$, $O\cdots C/C\cdots O$ et $O\cdots N/N\cdots O$, ils constituent chacun une contribution de l'ordre de 1% de la totalité des interactions intermoléculaires observées.

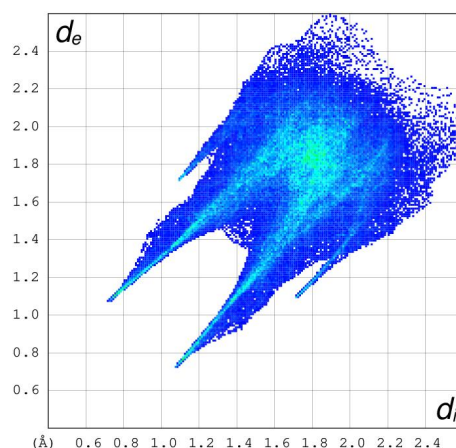


Figure 51: Graphiques 2D représentant les empreintes digitales de la totalité des contacts intermoléculaires autour du composé *o-ClAN*.

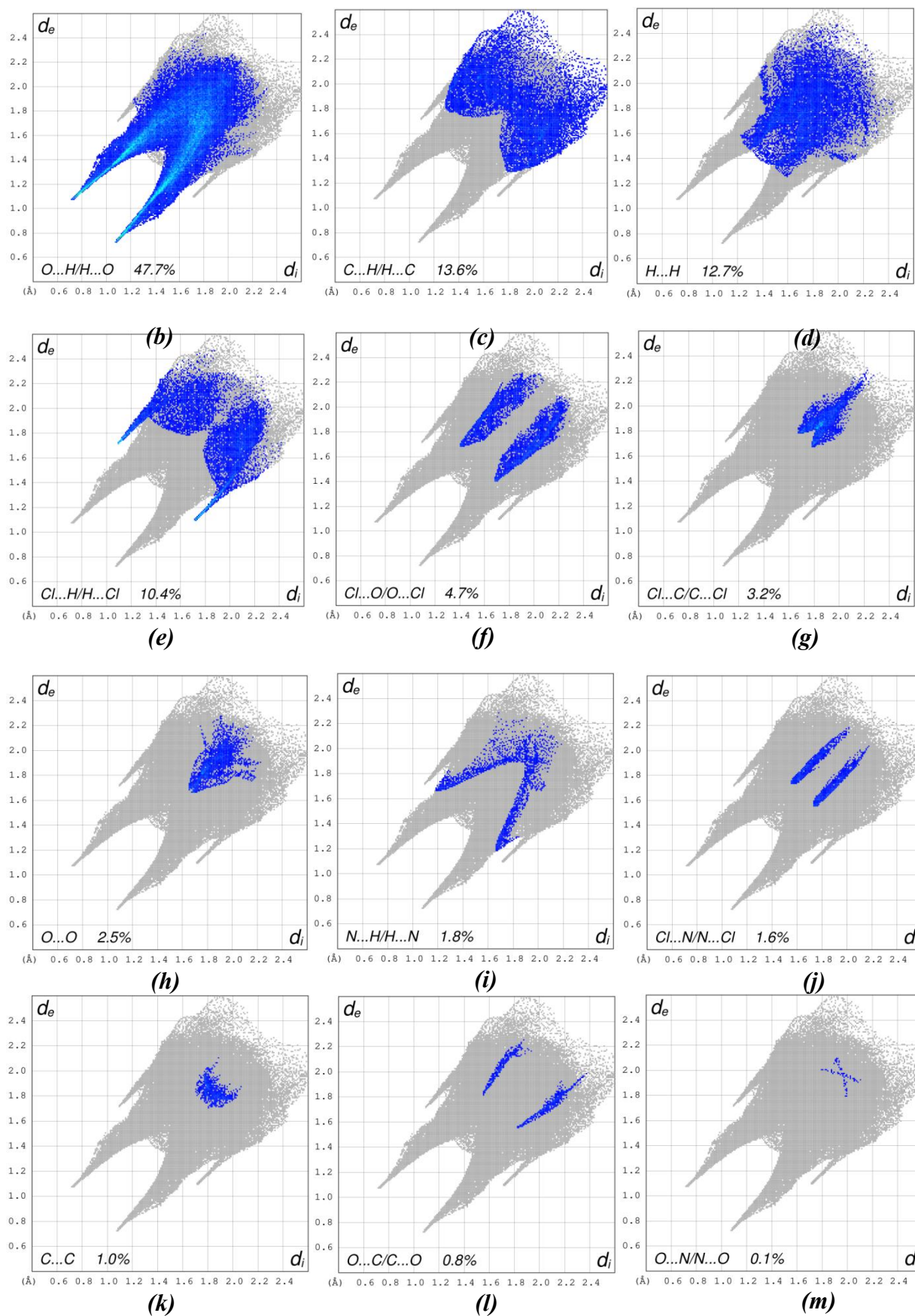


Figure 52: Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour du composé *o*-ClAN.

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

VI.2.1. Autour des anions nitrate

L'examen du mode de représentation *de* de la *SH* autour des anions nitrate montre que tous les atomes d'oxygène contribuent à la surface comme accepteurs d'hydrogène. La **figure 53** représente l'environnement moléculaire autour des anions et révèle que chaque anion est entouré par trois cations différents. La présence des taches jaune-orange sur la surface peut être attribuée à des contacts de type cation-anion N—H···O. La luminosité des taches apparente sur les *SH* englobant les anions nitrate sont proportionnelles à l'importance de l'interaction intermoléculaire d'atomes d'oxygène logés à l'intérieur de la surface et les entités voisines de cet anion. L'étude structurale et l'analyse de la *SH* autour des anions nitrates montrent que les atomes d'oxygène O3AN, O6AN et O9AN ne sont pas impliqués dans des contacts importantes.

La **figure 54 (a1, a2, a3)** exhibe les graphiques 2D répertoriant la relation entre les distances *de* et *di* de la totalité des contacts contribuant à la *SH* qui englobant les anions du composé *o-CIAN*.

L'analyse des graphiques 2D montre la forte relation existant entre les atomes d'oxygène situés à l'intérieur de la *SH* autour des anions et des atomes d'hydrogène logés à son extérieur. Ces contacts de type O···H contribuent à 80% aux interactions reliant les anions aux cations avoisinants succédés par le type O···O (~8.5%). Ces derniers contacts représentés par un amas de points, dont les grandeurs *di* et *de* figurant avec des distances de l'ordre de 3.20 Å pour l'anion **1** et 3.33 Å pour les anions **2** et **3** observées pour plusieurs contacts proches O3AN···O4AN (anion **1**), O4AN···O3AN (anion **2**) et O9AN···O2AN (anion **3**) (**Figure 54 c1, c2, c3**).

La nature des anions nitrate fait qu'ils soient prédominés principalement des contacts O···H de type anion-cation ce sont les contacts les plus dominants. Leurs graphiques 2D sous forme des griffes représentent une extrémité vers les paires (*de* = 0.70 Å, *di* = 1.05 Å) (pour les trois anions) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène 2.72 Å et qui sont attribuées aux interactions de type N—H···O [N1B—H3NB···O1AN, N1A—H1NA···O4AN et N1D—H3ND···O8AN] (**Figure 54 b1, b2, b3**).

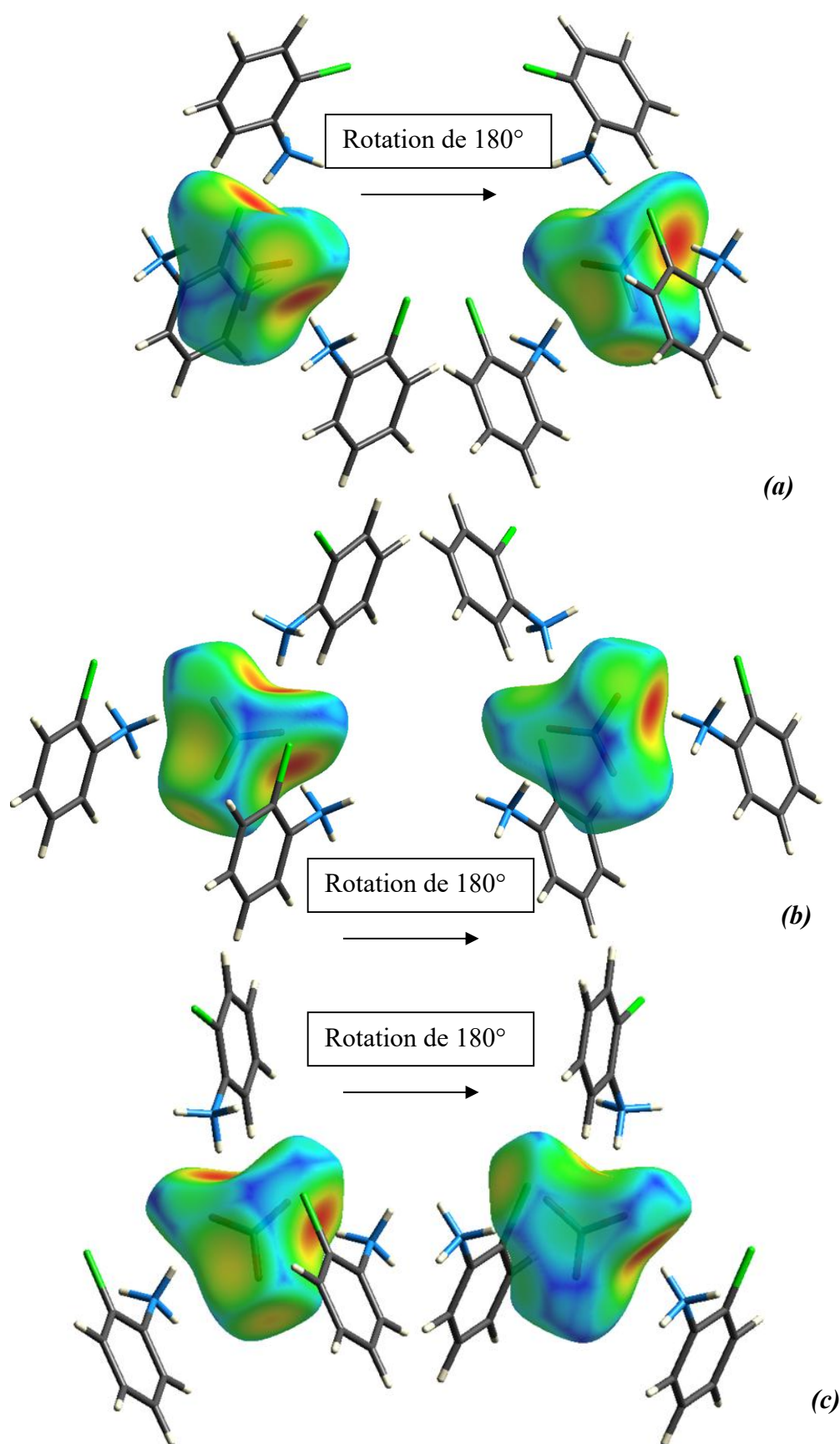
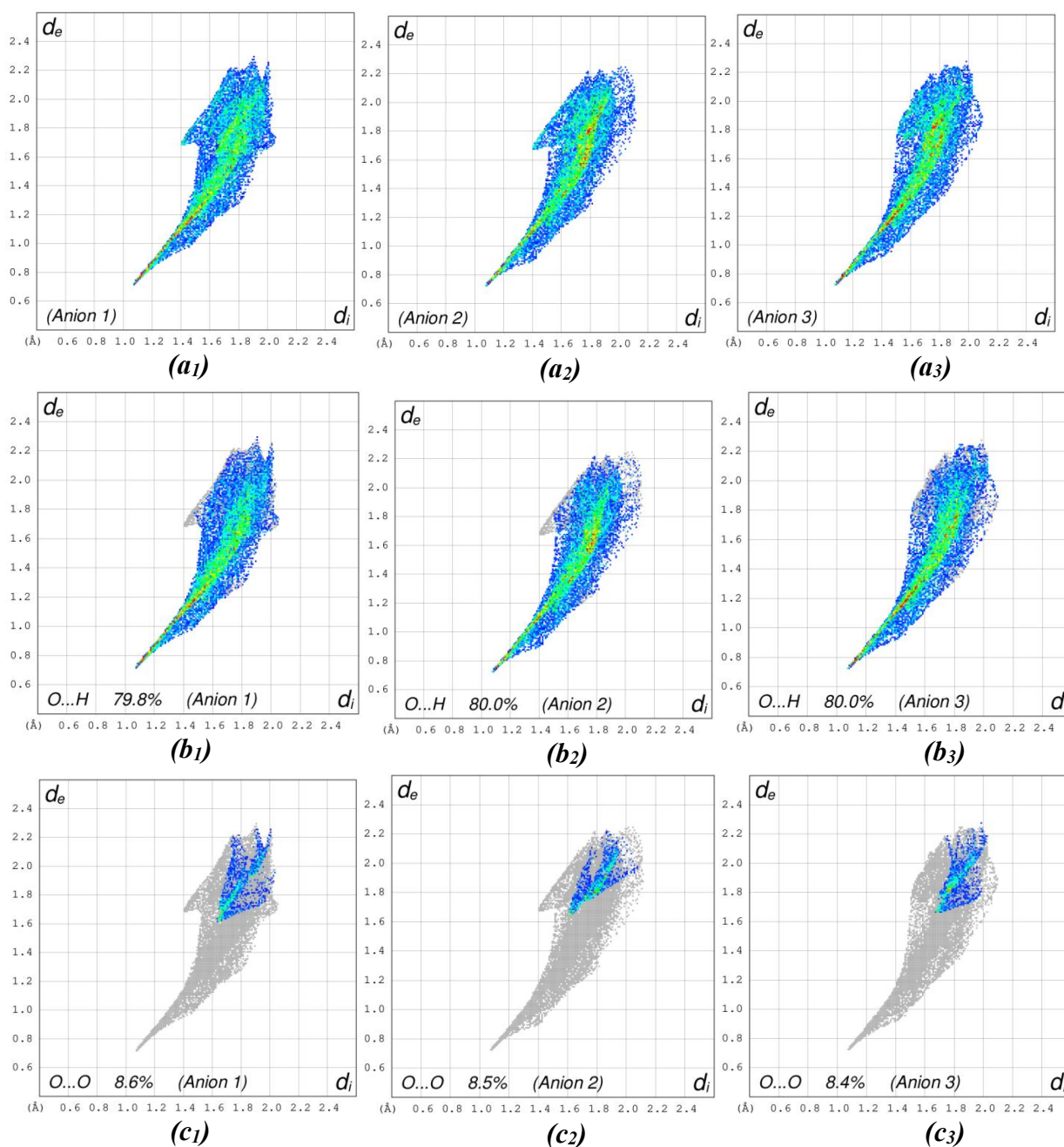
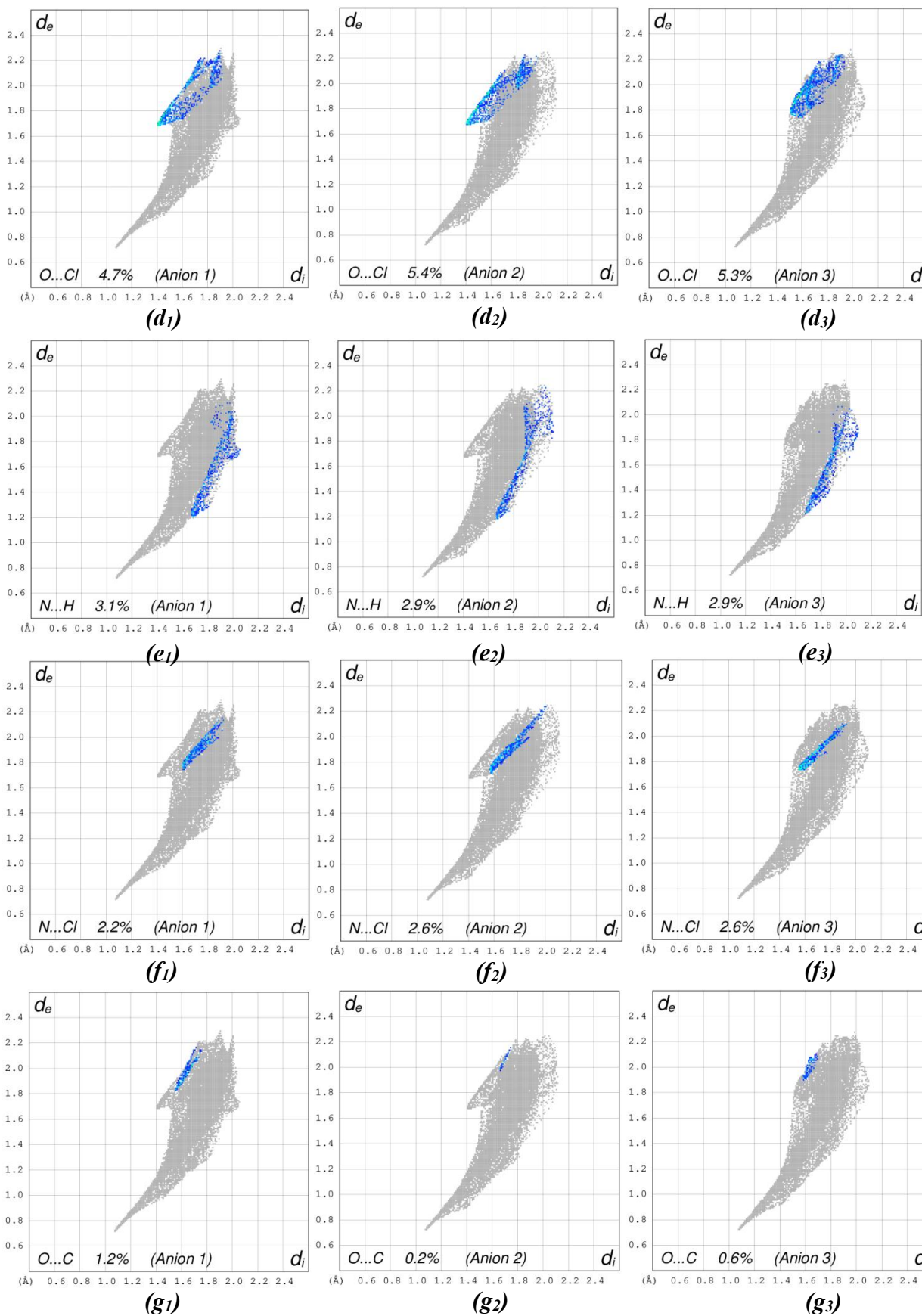


Figure 53: La SH autour des anions NO_3^- colorée selon le mode *de*. (a) anion 1, (b) anion 2 et (c) anion 3.

Les interactions de type oxygène-chlore $O\cdots Cl$ (4.7%) et azote-hydrogène $N\cdots H$ (3.1%) de l'anion **1** représentent des contributions légèrement moins importantes que l'anion **2** et l'anion **3** ($O\cdots Cl$: 5.4% et 5.3% / $N\cdots H$: 2.9% et 2.9% respectivement). Le reste des contacts ($N\cdots Cl$, $O\cdots C$ et $N\cdots H$) représentent des contributions inférieures à 3%, anion **1** [2.2%, 1.2%, 0.6%], anion **2** [2.6%, 0.2%, 0.5%] et l'anion **3** [2.6%, 0.6%, 0.2%] respectivement.





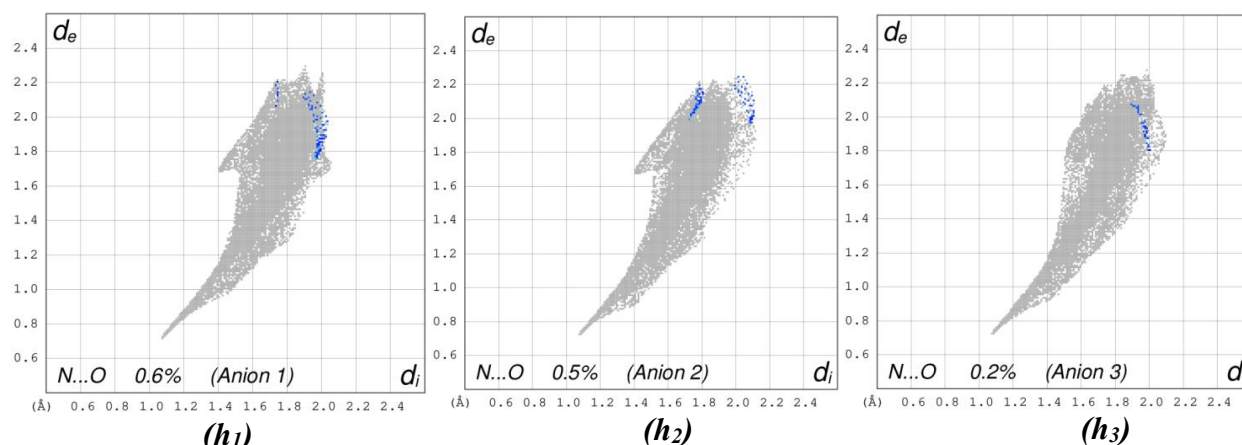


Figure 54: Graphiques 2D montrant la contribution des différents contacts intermoléculaires à la *SH* en mode *de* entourant les anions nitrate du composé *o-CLAN*.

X.2.2. Autour des cations *o*-chloroanilinium

La construction *de* de la *SH* nous a permis de discerner les interactions autour des entités cationiques. Les taches jaune-orange présentes sur la surface indiquent les positions des contacts entre le cation situé à l'intérieur et les différentes entités logées à l'extérieur de la surface. On peut remarquer sur ces surfaces que les contacts $\text{Cl}\cdots\text{H}$ sont présentés avec une grande tache orange plus intense que pour les autres composés que nous avons analysés. On note aussi la présence de plusieurs régions jaunes sur la surface de la présentation *de* qui sont dues de la proximité des différents atomes d'hydrogène délimitant la *SH* qui entoure les cations (**Figure 55**).

La **figure 56 (a₁, a₂, a₃)** illustre les graphiques 2D de la totalité des contacts contribuant à la *SH* en mode *de* autour des cations *o*-chloroanilinium et les caractéristiques des contacts présents entre les différents cations situés d'une part des cations et des anions, et d'autre part de la *SH* autour des cations au sein du composé (*o-CLAN*).

Les atomes d'hydrogène jouent un rôle très important dans la cohésion cristalline où ils forment des contacts avec les atomes d'oxygène, carbone, hydrogène et chlore. Quant aux graphiques (**b₁, b₂, b₃**) de la même figure les cations **A**, **B** et **D**, ils tiennent compte du contact le plus dominant de type $\text{H}\cdots\text{O}$ qui participe avec des contributions respectives 33.0%, 33.4% et 33.5% suivis des contacts de type $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$ avec des contributions de 20.7%, 21.4% et 21.3% pour les cations **A**, **B** et **D** respectivement (**Figure 56 c₁, c₂, c₃**). Les contacts $\text{H}\cdots\text{O}$ impliquant les trois cations montrent des extrémités similaires vers le point défini par la paire ($d_e = 1.07 \text{ \AA}$, $d_i = 0.70 \text{ \AA}$) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons

de Van Der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène (2.72 Å) et qui sont décernées aux contacts de type cation-anion (N—H···O).

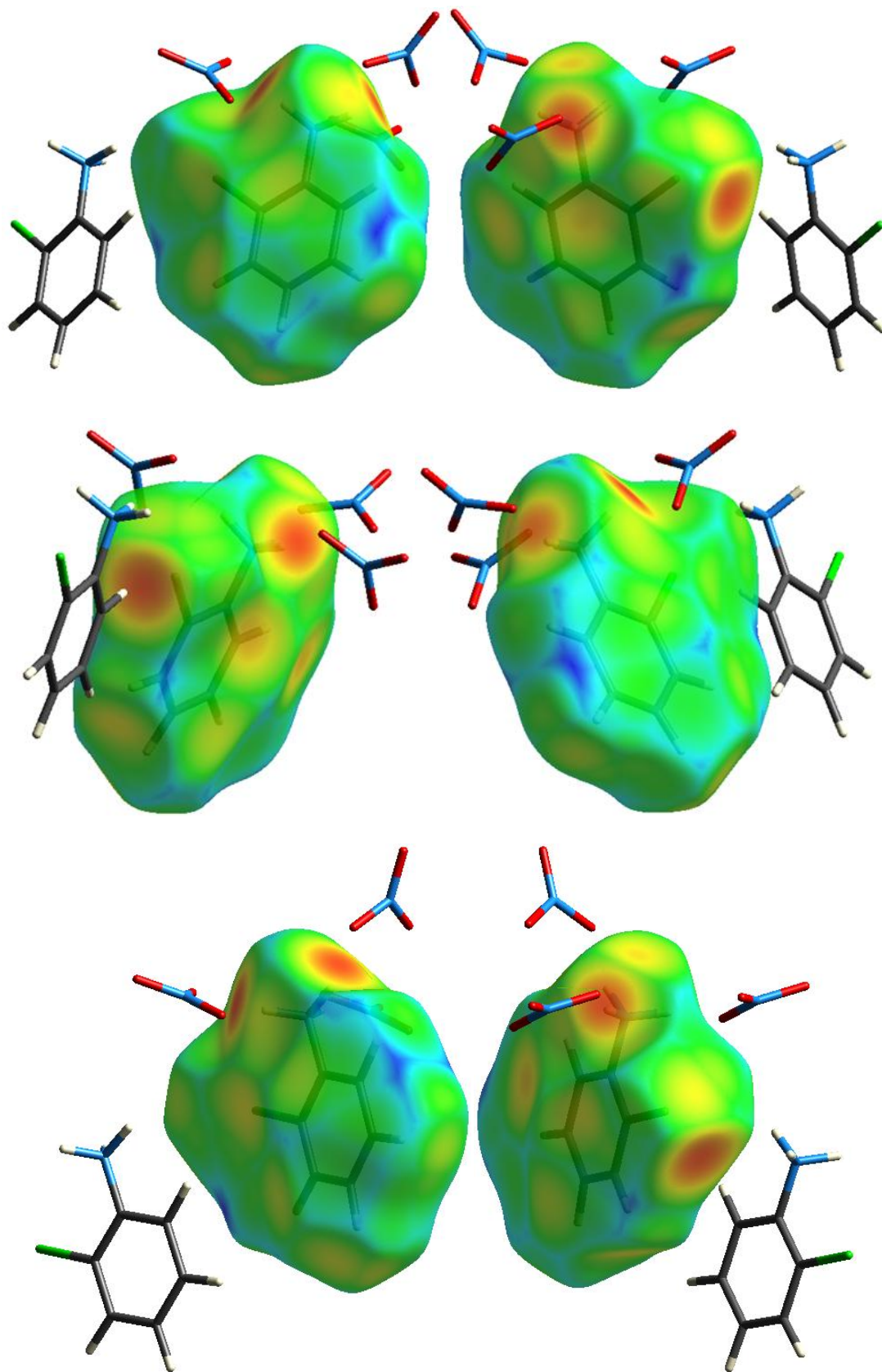


Figure 55: Représentation du mode *d* de la SH autour des cations *A*, *B* et *D*.

Les graphiques 2D (**Figure 56 : d₁, d₂, d₃**) dévoilent la présence des contacts H···H sous forme d'un amas de point situés au niveau de la diagonale du diagramme des trois cations avec une contribution aussi importante de 16.7%, 15.7% et 16.1% pour les cations **A**, **B** et **D** respectivement.

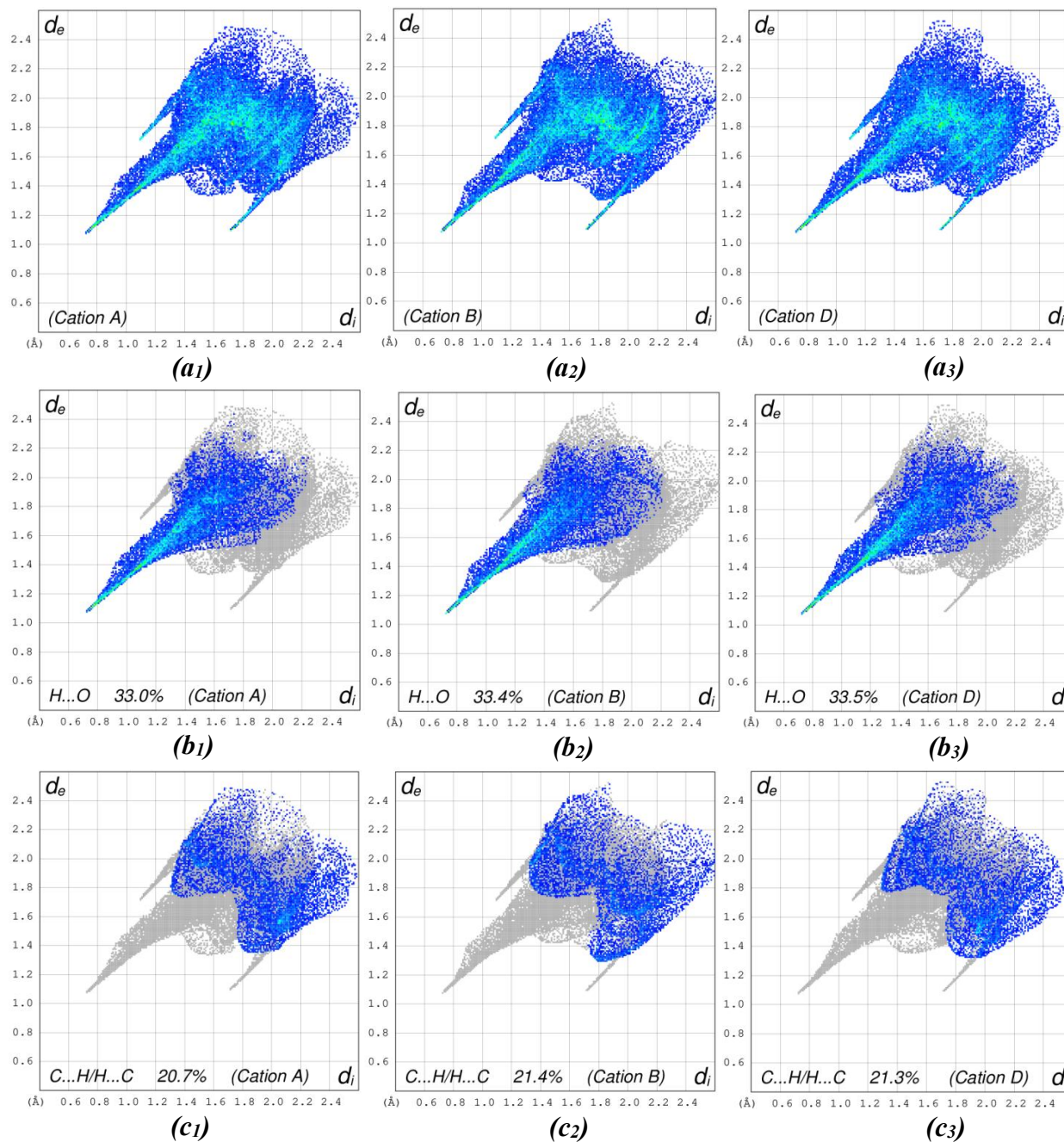
La relation entre les paires *de* et *di* des contacts Cl···H/H···Cl des graphique 2D sous forme de griffe exhibe deux extrémités pointant pour chaque cation :

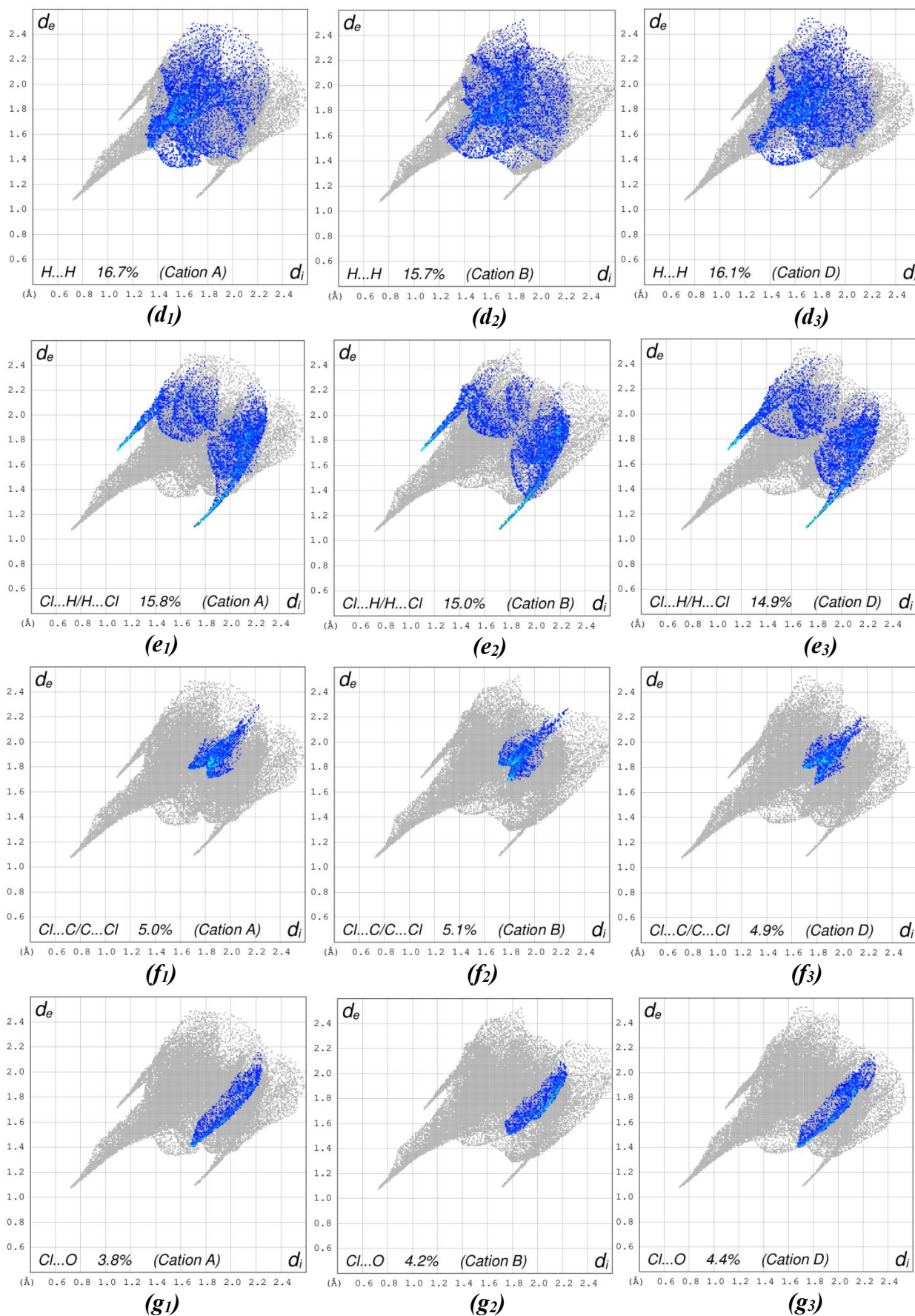
- **Figure 56 e₁** cation **A** : C3A—H3A···Cl1B vers les paires (*de* = 1.70 Å, *di* = 1.10 Å)
C3D—H3D···Cl1A vers les paires (*de* = 1.10 Å, *di* = 1.70 Å)
- **Figure 56 e₂** cation **B** : C3A—H3A···Cl1B vers les paires (*de* = 1.70 Å, *di* = 1.10 Å)
C3B—H3B···Cl1D vers les paires (*de* = 1.10 Å, *di* = 1.70 Å)
- **Figure 56 e₃** cation **D** : C3D—H3D···Cl1A vers les paires (*de* = 1.70 Å, *di* = 1.10 Å)
C3B—H3B···Cl1D vers les paires (*de* = 1.10 Å, *di* = 1.70 Å)

La somme des valeurs *de* et *di* est plus petite que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène et de chlore (2,95 Å), ces contacts révèlent que les trois cations sont liés entre eux en formant des contacts cation-cation. En ce qui concerne les graphiques(**f₁, f₂, f₃**)et(**g₁, g₂, g₃**), il s'agit d'une représentation des contacts des atomes de chlore logés à l'intérieur de la *SH* et des atomes de carbone et d'oxygène situés à son extérieur (Cl···C/C···Cl et Cl···O) avec des contributions voisines pour les trois cations: 5.0%, 3.8% (cation **A**), 5.1%, 4.2% (cation **B**) et 4.9%, 4.4% (cation **D**). Tandis que le reste des contacts ne présente que des contributions inférieures à 2%. On constate une similarité dans ces résultats avec ceux obtenus lors de l'étude des liaisons hydrogène.

L'analyse de la *SH* du composé ***o*-CIAN** nous a permis d'approfondir notre étude sur la contribution de différents contacts entre les différents atomes. Les empreintes digitales de la figure précédente révèlent que les contacts de type H···O participent à la *SH* englobant les cations **B** et **D** avec des participations à la *SH* 33.4% et 33.5% respectivement, qui représentent des contributions légèrement plus grandes que la participation de ces contacts autour de la surface du cation **A** (33.0%). Ce type de contacts entre les cations et les anions est observé le long de l'axe *b*. Ainsi les contacts de type cation-cation C···H/H···C retracent des taches plus lumineuses sur les *SH* de cations **B** et **D** que celles observées sur la surface du cation **A** avec des contributions respectives 21.4%, 21.3% et 20.7%. Tandis que la participation des contacts de type H···H à la *SH* autour du cation **A** (16.7%) est assez importante suivis par la contribution des cations **D** (16.1%) et **B** (15.7%).

Les contacts entre les atomes de chlore et les atomes d'oxygène $\text{Cl}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{Cl}$ représentent des participations entre 3.8% et 4.4%. La contribution des contacts $\text{Cl}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{Cl}$ est similaire pour les trois cations du composé *o*-CIAN.





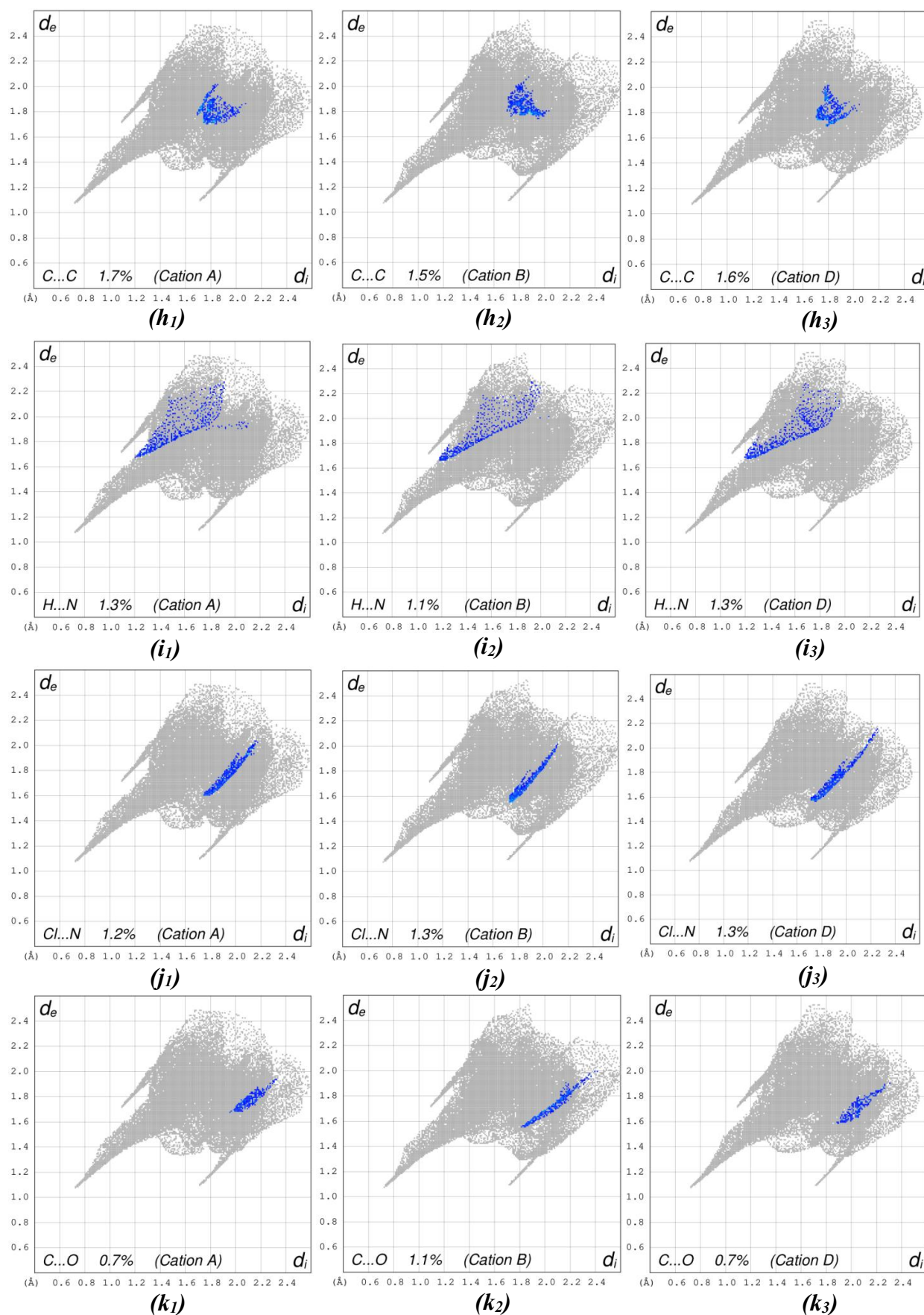


Figure 56: Graphiques 2D montrant la totalité et la contribution des différents contacts intermoléculaires à la *SH* autour des cations o-chloroanilinium.

X.3. Etude comparative

En se basant sur les empreintes digitales calculées en mode de représentation d_{norm} , on observe que les contacts les plus dominants sont de type $O\cdots H/H\cdots O$ avec des contributions d'environ 50% et 40% pour les composé à base d'o-chloroanilinium et de m-chloroanilinium respectivement. Tandis que les contacts de type $Cl\cdots H$ montrent des contributions plus grandes dans les composés *m-ClAS* (19.7%) et *m-ClAP* (15.2%) que les composés *o-ClAN* (10.4%) et *o-ClAS* (6.5%).

Le composé *m-ClAP* représente une contribution des contacts $H\cdots H$ (21.4%) assez importante suivies des contributions d'*o-ClAS*, *m-ClAS* et *o-ClAN*. Les contacts entre les atomes de carbone et d'hydrogène situés des deux côtés de la *SH* englobant les composés *m-ClAP* et *o-ClAS* montrent des taux de participation inférieurs à 10%, alors que ces contacts représentent des contributions de 17.3% et 13.6% pour les composés *m-ClAS* et *o-ClAN*.

Comme nous avons indiqué précédemment dans les études structurales, l'analyse des surfaces Hirshfeld des composés à base d'o-chloroanilinium illustre aussi la présence des contacts entre les atomes de chlore et d'oxygène et son absence autour des composés à base de m-chloroanilinium.

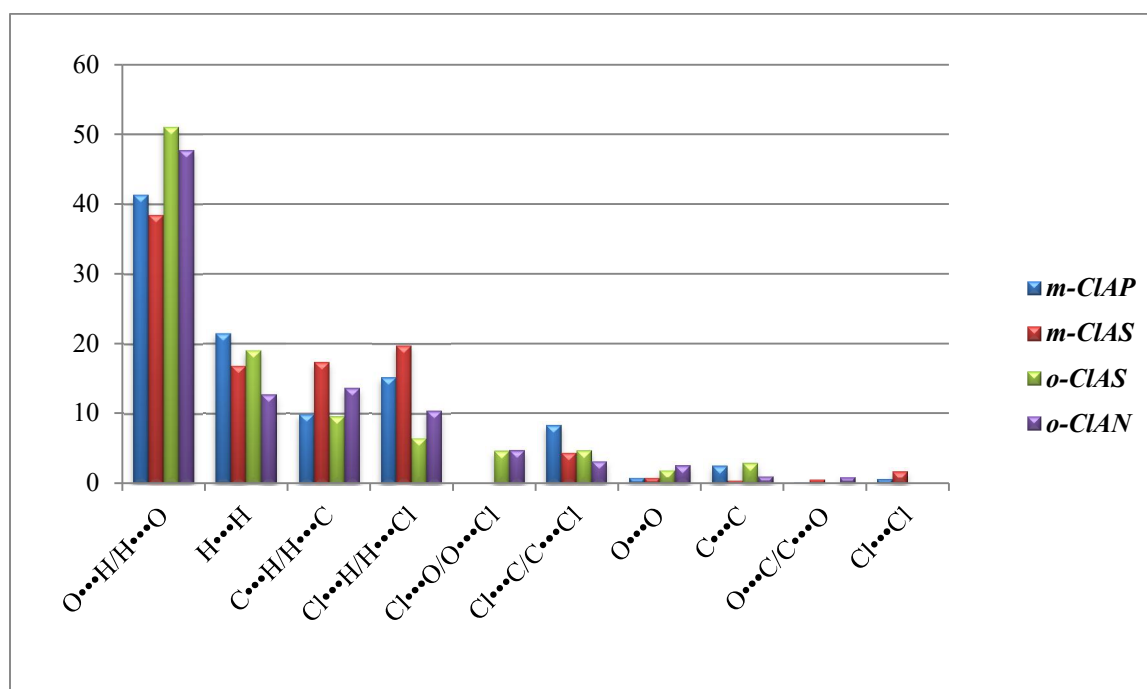


Figure 57: Pourcentage relatif aux contributions de différents contacts à la surface Hirshfeld des composés étudiés.

XI. Les propriétés optiques non linéaires du composé *o*-CIAN

Les composés hybrides organique-inorganique ont fait l'objet de plusieurs études intensives en raison de leurs propriétés remarquables polyvalentes. Les dérivés d'anilinium ont reçu aussi une attention importante ces dernières années, à cause de leurs applications intéressantes en tant que matériaux de départ dans de multiples processus industriels et pharmaceutiques [26-27]. Comme exemple, le m-chloroaniline est utilisé comme précurseur pour la synthèse d'antimicrobiens et de bactéricides : Chlorhexidine [28]. Les halogénures d'anilinium sont utilisés dans l'élaboration des dispositifs optoélectroniques avec des caractéristiques optiques non linéaire intéressantes. L'efficacité NLO élevée observée pour ces composés est corrélée à la forte polarisabilité des molécules avec des liaisons π -conjuguées de la partie organiques et au réseau étendu des interactions intermoléculaires entre les cations organiques et les anions inorganiques, ce qui favorise le transfert de charge. D'autre part, ces composés sont bien étudiés en raison de la facilité des approches synthétiques, pour leurs stabilités chimique et mécanique et leurs capacités à cristalliser dans des structures non centro-symétriques adaptées aux applications NLO de second ordre. Dans ce contexte nous poursuivons nos investigations depuis plusieurs années sur les composés hybrides dérivés de l'anilinium [29-31].

Les processus optiques non linéaires sont des phénomènes spécifiques à certains composés capables d'obtenir sous l'application d'un champ lumineux intense une polarisation de milieux, cette polarisation dépend d'une manière non-linéaire de l'amplitude du champ électrique appliqué. Dans la plupart des cas, l'origine physique de cette manifestation se produit au niveau atomique, tandis que la nature des atomes constituant le matériau et la structure cristalline jouent un rôle très important dans la réponse optique. Selon ces caractéristiques le matériau peut donner lieu à un certain nombre des processus non linéaires. Ainsi les différentes interactions entre les entités d'un matériau non centrosymétrique avec une excitation lumineuse, par l'intermédiaire de la polarisation induite peuvent engendrer divers processus de second ordre.

Dans cette partie nous étudions les propriétés optiques non linéaires du second harmonique et du troisième harmonique d'une nouveau composé hybride organique-inorganique à base de *o*-chloroaniline qui présente une structure non centrosymétrique. Nous avons utilisé pour cet effet des mesures d'absorption optique dans le domaine de l'UV-Visible.

XI.1. Caractérisation spectroscopiques UV-Visible

Afin de connaître leur domaine d'absorption, une étude spectrale préalable est nécessaire avant d'effectuer les mesures optiques non-linéaires d'un composé. Nous avons effectué une étude spectrale UV-Visible comparative des deux composés hybrides hydroxonium *o*-chloroanilinium sulfate et tri(*o*-chloroanilinium nitrate), et aussi sur le produit de départ *o*-chloroaniline, puis sur les cristaux broyés.

Les spectres d'absorption obtenus pour les composés (*o*-CIA, *o*-CIAN et *o*-CIAS) sont présentés sur la **figure 58**. Les solutions utilisées ont été diluées jusqu'à la concentration 10^{-5} mol/l. Les propriétés d'absorption électronique de ces composés ont été étudiées dans la gamme spectrale [250 nm- 900 nm] où se situent les différentes transitions électroniques.

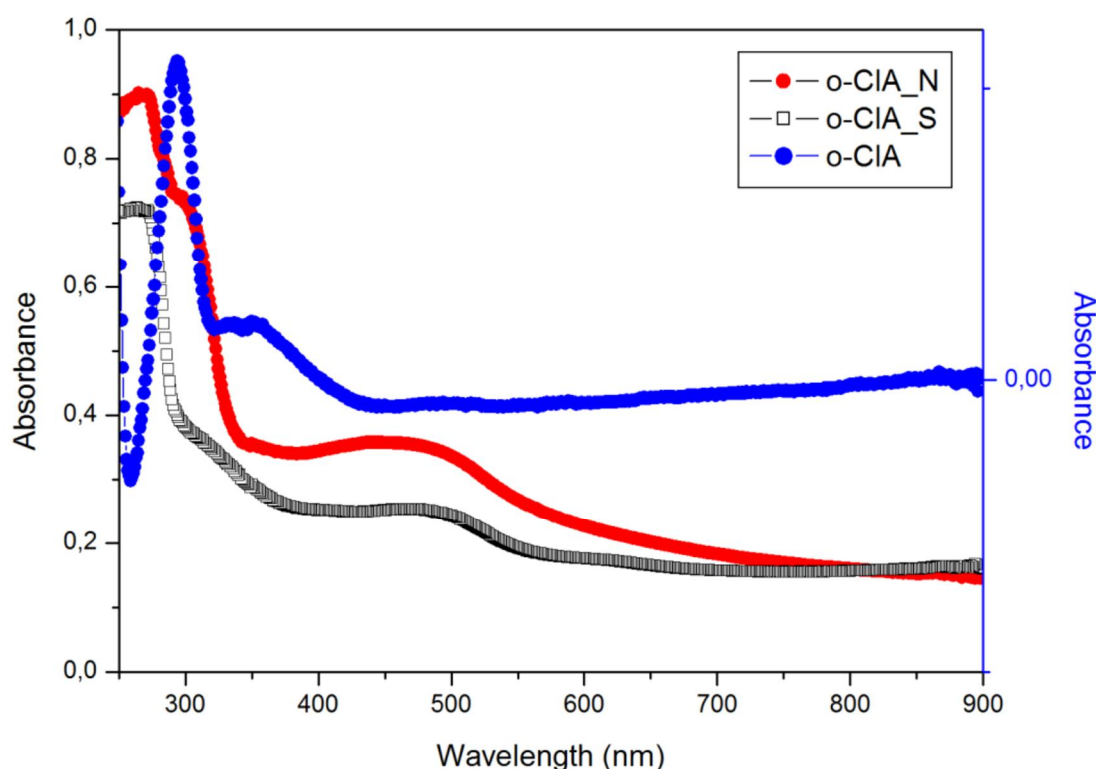


Figure 58: Les spectres d'absorption des composés à base d'*o*-chloroaniline. La matrice organique (*o*-CIA) (Bleu), les composés hybrides (*o*-CIAN) et (*o*-CIAS) en gris et rouge respectivement.

Ces spectres présentent des structures bien résolues avec une absorption maximale $\lambda_{\max}=293\text{nm}$ pour la matrice organique avant le griffage de l'anion (produit de départ *o*-CIA) et 269 nm pour les composés (*o*-CIAN et *o*-CIAS). Ces bandes d'absorption sont associées aux transitions $\pi\rightarrow\pi^*$ des entités aromatiques. Nous observons également une large bande

d'absorption entre $\lambda=390$ nm et $\lambda=570$ nm pour les composés hybrides. Cette bande peut être attribuée à la transition de type $n \rightarrow \pi^*$. Le fait que les deux composés *o-CIAS* et *o-CLAN* montrent une absorption maximale à une longueur d'onde plus élevée (vers 500 nm), reflète un fort transfert de charge se produisant entre le groupe donneur d'électrons (le groupement ammonium) et le groupe accepteur d'électrons (l'anion), cette première observation montre une amélioration de l'efficacité de transfert de charge dans les composés hybrides, comparés au produit de départ *o-CIA*.

Si on compare les spectres des trois composés *o-CIA*, *o-CIAS* et *o-CLAN* on observe ce qui suit:

1/ Les composés *o-CIAS* et *o-CLAN* présentent des pics vers 300 nm et une large bande d'absorption dans le visible de (~400 à 570 nm), tandis que l'absorption du composé *o-CLAN* est plus élevée que le composé *o-CIAS*. Les deux spectres ont la même allure.

2/ Le composé *o-CIA* ne présente aucune absorption à 430 nm et les deux composés hybrides montrent une absorption similaire à partir de 710 nm.

XI.2. Mesure optique non linéaire (ONL)

XI.2.1. Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon suit les flux de travail standard connus par de réflectance diffuse d'optique linéaire, c'est-à-dire une compression serrée de la poudre préparée. La poudre est placée dans un porte-échantillon en acier et pressée via un poussoir planaire qu'on frappe avec un marteau, de la poudre supplémentaire est ajoutée jusqu'à ce qu'on obtient une pastille bien solide.

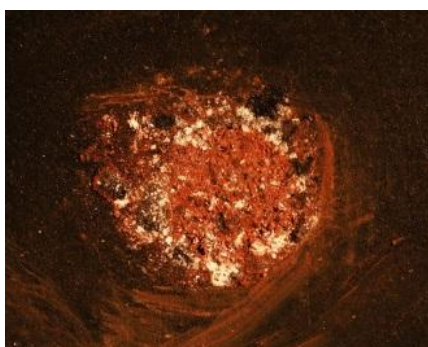


Figure 59: Pellet d'*o-CLAN* avant l'exposition (5mm de diamètre).

XI.2.2. Les résultats optiques non linéaires

Plus d'informations structurales concernant la polarité de l'échantillon ont été obtenues par réflectométrie diffuse non linéaire à température ambiante. Pour la caractérisation, le composé *o-CIAN* a été compressé sous forme de pastille pour une irradiation ultérieure. En utilisant des impulsions femtosecondes amplifiées d'une manière régénérative et accordables à partir d'un système laser Ti: Saphir avec un OPA (amplificateur paramétrique optique) successif (Astrella HE+, Coherent Inc. and TOPAS Prime, Light Conversion). La lumière était légèrement focalisée sur la surface de l'échantillon.

Pour une génération efficace de la seconde (SGH) et de la troisième harmonique (TGH), l'intensité de pic incident est de l'ordre 10^{14} W/m² avec une puissance moyennée dans le temps de 59mW à $\lambda=1400$ nm ont été atteintes. La lumière diffusée est collectée à un angle faible avec une fibre de verre et couplée dans un spectrographe (IsoPlane SCT320 and PIXIS:2KB/BUV, Princeton Instruments). Afin de comparer les intensités absolues émises, un deuxième pellet a été préparé à partir de LiNbO₃ (Mgnanopower, abrégée par ONL) dont les propriétés optique non linéaire sont bien connues.

La procédure de travail concernant l'étude de la polarité peut être résumée comme suit :

- Synthèse du matériau à analyser.
- Compression de la poudre en pastille.
- Obtention d'un spectre de réémission pour trouver un triplé de longueurs d'onde appropriées, de SHG et de THG avec une absorption négligeable.
- Enregistrement de spectres harmoniques.
- Détermination des signaux harmoniques $S_{n\omega}$ par intégration du pic corrigé de la ligne de base respective sur une échelle d'énergie en eV.
- Calcul du rapport harmonique f_R .
- Si $f_R \approx 1$, le matériau est probablement polaire, si $f_R \ll 1$, la poudre présente des caractéristiques non polaires.

XI.2.3. Discussion les propriétés optiques non-linéaires

Lors d'une irradiation avec des impulsions femtoseconde, *o-CIAN* présente une génération notable de deuxième et troisième harmonique. Ceci est souligné par le rapport harmonique mesuré f_r allant jusqu'à 5.6×10^7 qui se rapproche de celui de la valeur de l'ONL (1.0×10^9). Cette constatation a deux conséquences :

1) parce que f_r est bien au-dessus de l'unité, cette mesure confirme la polarité du composé *o-CIAN*.

2) le signal de THG d'*o-CIAN* normalisé à son homologue SHG est plus prononcé que pour l'ONL.

L'inspection visuelle confirme ce résultat : alors que l'ONL, avec une longueur d'onde $\lambda=1400\text{nm}$ apparaît dans une teinte rouge-magenta, *o-CIAN* incorpore des composants cyan relativement plus grands à 467 nm, apparaissant ainsi dans une teinte plus bleue.

Cependant, le signal optique non linéaire du composé *o-CIAN* dépend fortement du temps et se détériore de manière significative lors d'une exposition prolongée (**Figure 60**).

Au cours de l'exposition, des dommages thermiques d'*o-CIAN* ont été observés à la tache irradiée, ce qui est la cause du déclin des signaux harmoniques dépendant du temps. En revanche, l'ONL n'a pas montré de dégradation du signal ou de l'échantillon au fil du temps. Le déplacement du point d'excitation sur la surface du culot *o-CIAN* a montré des fluctuations significatives du signal non linéaire global émis, cela peut être lié à la surface non homogène de l'échantillon (**Figure 60**, à gauche) qui est éclairée sélectivement.

Des mesures supplémentaires à différentes positions sur l'échantillon ont révélé que le composé *o-CIAN* peut parfois défier l'émission harmonique de matériaux polaires pour des échelles de temps courtes. En ce qui concerne le signal SHG émis à une longueur d'onde incidente $\lambda=1400\text{ nm}$, *o-CIAN* se situe généralement entre 1/10 et 1/300 de l'efficacité de conversion de l'échantillon ONL.

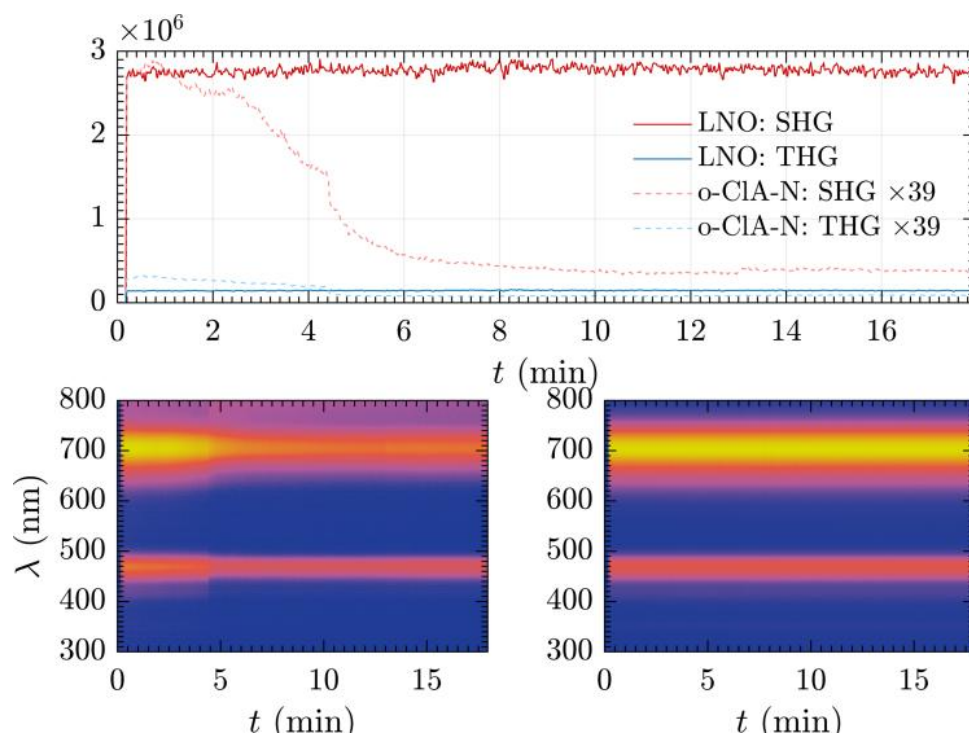


Figure 60: En haut: les lignes continues présentent l'émissions de deuxième (rouge) et de troisième (bleue) harmonique et les lignes discontinues présentent les émissions SHG et THG du composé *o-ClAN* en fonction du temps. En bas: le spectre normalisé d'*o-ClAN* (à gauche) et ONL (à droite) passage du jaune (haut) au bleu (signal faible).

XII. Conclusion

Les structures cristallines des composés à base de chloroaniline sont obtenues par deux méthodes différentes de préparation, la collecte des données de diffraction des RX a été réalisée à basse température (100K). Les structures hydroxonium *o*-chloroanilinium sulfate et *m*-chloroanilinium dihydrogène phosphate cristallisent dans le même groupe d'espace $P21/c$ et la structure bis(*m*-chloroanilinium) sulfate dans un groupe d'espace $P-1$. Comme une suite de notre recherche sur les composés à base de chloroaniline on a réussi à préparer le composé *o*-chloroanilinium nitrate qui cristallisée dans un groupe d'espace non centrosymétrique ($Pna21$), intéressant pour les propriétés optiques non linéaires. Toutes les structures montrent que les anions ont une géométrie tétraédrique (SO_4^- , $H_2PO_4^-$) et plane (NO_3^-). La géométrie des composés organiques sont légèrement similaires, et la protonation des matrices organiques dans ces composés est confirmée par les liaisons C—NH₃⁺ (C—NH₂ 1.386(4) Å [21]), elle est aussi apparente à travers la diminution des angles liés aux atomes halogène et des angles liés aux groupements ammonium. Il est très intéressant de remarquer que l'empilement moléculaire est similaire dans ces structures où les cations et les anions sont sous forme de couches alternées parallèles entre elles. Dans le plan (*ac*), l'étude

cristallographique révèle que les structures de *m*-chloroanilinium dihydrogène phosphate et *o*-chloroanilinium nitrate contiennent des doubles couches anioniques [C-A-A-C], tandis que les anions du sulfate dans les deux composé hydroxonium *o*-chloroanilinium sulfate et bis(*m*-chloroanilinium) sulfate se développent parallèlement à l'axe *c* avec un empilement de types A-C-A et A-C-C-A respectivement, en revanche chaque paire de cations chloroanilinium de la même couche sont disposés côte à côte par l'extrémité contenant les atomes d'halogène dans les plans (*ab*) (*o-CLAS* et *m-CLAP*) et (*ac*) (*m-CLAS*). A partir de ces résultats on peut conclure clairement qu'il y a une similitude d'arrangement moléculaire dans les composés à base d'acides minéraux et de chloroaniline.

Tous les cations et les anions sont impliqués dans plusieurs interactions (faibles et fortes). Chaque groupement ammonium est lié par des liaisons hydrogène avec trois entités anioniques différentes. Les structures *o-CLAS* et *m-CLAP* présentent deux types différents de liaisons hydrogène: trois liaisons hydrogène de type cation-anion N—H \cdots O, et trois (*o-CLAS*) et deux (*m-CLAP*) liaisons hydrogène de type O—H \cdots O. En ajoutant à cela le troisième type d'interactions halogène-oxygène qui est révélée dans la structure *o-CLAS* [C11 \cdots O2: 2.966 (6) Å]. Les trois groupements ammonium de la structure *o-CLAN* jouent le rôle de donneurs de quatre liaisons hydrogène chacun avec trois anions du nitrate différents (N—H \cdots O). Le quatrième anion est impliqué dans des interactions halogène-oxygène, observé dans la structure *o-CLAS* [C11A \cdots O1AN: 3.087 (2) Å] et [C11D \cdots O5AN: 3.084 (2) Å] et le troisième halogène (C11B) du cation (C1B/C6B) n'est pas impliqué dans ce type d'interaction. La liaison hydrogène la plus forte de type O—H \cdots O [O1HY—H3HY \cdots O2: 2.4813 (8) Å] est observée dans la structure *o-CLAS*, alors que la structure *m-CLAP* a le même type de liaison hydrogène avec [O1—H1 \cdots O3: 2.5656 (14) Å]. Les liaisons hydrogène de type N—H \cdots O dans les quatre structures *o-CLAS*, *m-CLAP*, *m-CLAS* et *o-CLAN* sont légèrement égales [N1—H2N \cdots O1: 2.7930 (18) Å, N1—H3N \cdots O4: 2.7019 (16) Å, N1A—H1NA \cdots O1: 2.8388 (14) Å et N1D—H3ND \cdots O8AN: 2.799 (2) Å].

L'analyse des surfaces Hirshfeld en mode de représentation *dnorm* et *de* englobant les composés *m-CLAP*, *m-CLAS*, *o-CLAS* et *o-CLAN* a permis de mener une étude approfondie afin de déterminer les différentes interactions intermoléculaires non-covalentes entre les différentes entités constitutives de ces composés. L'examen des empreintes digitales a été effectué et révèle que les contacts les plus dominants sont de type cation-anion O \cdots H/H \cdots O suivis de ceux type H \cdots H et C \cdots H/H \cdots C.

XIII. Références

- [1] R. Benali-Cherif, R. Takouachet, E.-E. Bendeif & N. Benali-Cherif, (2014). *Acta Cryst. C70*, 323– 325.
- [2] E. –E. Bendeif, S. Dahaoui, M. Francois, N. Benali-Cherif & C. Lecomte, (2005). *Acta Cryst. B61*, 700– 709.
- [3] Agilent (2015). *CrysAlis PRO*. Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA.
- [4] L. J. Farrugia, (2012). *J.Appl. Cryst.* 45, 849-854.
- [5] M. C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone & G. Polidori, (2015). *J. Appl. Cryst.* 48, 306-309.
- [6] G. M. Sheldrick, (2015). *Acta Cryst. C71*, 3-8.
- [7] S. L. Beko, J. W. Bats, E. Alig & M. U. Schmidt, (2013). *J.Chem.Cryst.* 43, 655.
- [8] J.P.Jasinski, J.A.Golen, A.S.Praveen, H.S.Yathirajan & B. Narayana, (2011). *Acta Cryst. E67*, o2925.
- [9] H. Khemiri, S. Akriche, M. Rzaigui, (2008). *Acta Cryst. E64*, o526.
- [10] R. J. Attrell, C. M. Widdifield, I. Korobkov & D. L. Bryce, (2012). *Cryst.Growth Des.* 12, 1641.
- [11] L. Gray & P. G. Jones, (2002). *Z. Naturforsch.* 57 b, 61–72.
- [12] P. Blamurugan, R. Jagan & K. Sivakumar,(2010). *Acta Cryst. C66*, o109-o113.
- [13] R. H. Blessing, (1986). *Acta Cryst. B42*, 613-621.
- [14] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, & J. C. Guitel, (1988). *Acta Cryst. C44*, 99-102.
- [15] R. Kefi, S. Abid, C. B. Nasr & M. Rzaigui, (2007). *Mater.Res.Bull.* 42, 404.
- [16] K. Kaabi, C. B. Nasr & F. Lefebvre, (2004). *Mater.Res.Bull.* 39, 205.
- [17] S. L. Beko, J. W. Bats, E. Alig & M. U. Schmidt, (2013). *J.Chem.Cryst.* 43, 655.
- [18] I. P. S. Kapoor, M. M. Kapoor & G. Singh, (2010). *Indian J Chem.* 49B, 1556-1560.
- [19] L. Zhang, (2009). *Acta Cryst. E65*, o2421.
- [20] A. I. Gubin, G. D. Khakimzhanova, N. N. Nurakhmetov, R. S. Erkasov & M. Z. Buranbaev, (1990). *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr.Rep.)*. 35, 1568.
- [21] G. Ploug-Sorensen & E. K. Andersen, (1985). *Acta, Cryst. C41*, 613-615.
- [22] S. K. Nayak, S. J. Prathapa & T. N. G. Row, (2009). *J.Mol.Struct.* 935, 156.
- [23] H. F. Qiana & W. Huang.. *Acta Cryst.* (2011). *E67*, o2059.
- [24] J. Janczk & G. J. Pertpétuo, (2001). *Acta Cryst. C57*, 1431-1433.
- [25] G. J. Perpetuo & J. Janczak, (2004). *Acta Cryst. C60*, o768.
- [26] H. Below, N. Lehan and A. Kramer. *Microchim. Acta* .2004. 146, 129–135.
- [27] P. Yunnikova, T. A. Akent'eva and G. A. Aleksandrova *Pharm. Chem. J.*2013. 46, 27–29.
- [28] I. Bayar, L. Khedhiri, E. Jeanneau, F. Lefebvre and C. Ben Nasr. *Journal of Molecular Structure*,2017. 1137, 373-379.
- [29] E.-E. Bendeif, S. Dahaoui, M. François, N. Benali-Cherif, C. Lecomte, *Acta Crystallogr.* 2005. *B61*, 700-709.
- [30] Z. Boutobba, A. Direm, N. Benali-Cherif, *Acta Crystallogr.* 2010.*E66*, o595-o596.
- [31] N. Dadda, A. Nassour, B. Guillot, N. Benali-Cherif, C. Jelsch, *Acta Crystallogr.* 2012.*A68*, 452-463.

Conclusion Générale

Conclusion Générale et Perspectives

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons mené une étude sur la synthèse de composés hybrides organiques-inorganiques à base d'amines. Cette étude multidisciplinaire a été effectuée au sein de laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (**LASPI2A**), faculté des Sciences et Technologie de l'Université Abbes Laghrour-Khenchela, en collaboration avec le laboratoire Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (**CRM2**) de l'université Henri Poincaré-Nancy France. Elle s'appuie sur la caractérisation par diffraction des rayons X à basse température des composés hybrides préparés sur des matrices organiques, susceptibles d'accepter un proton (dans ce travail nous avons utilisé l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique).

La protonation de ces composés laisse prévoir des interactions de types liaisons hydrogène que nous avons observé dans ces composés et qui sont de même nature que celles qui se forment entre les molécules biologiquement actives (ex : médicaments, ADN, ARN,...). Dans ce contexte, notre travail cible les dérivés de chloroaniline où quatre nouveaux composés (*m-ClAP*, *m-ClAS*, *o-ClAS* et *o-ClAN*) ont été synthétisés et caractérisés par la DRX sur monocristaux ainsi que deux composés hybrides à base de la mélamine (*MeS* et *MeN*) synthétisés et caractérisés par la même technique.

Nous avons présenté dans cette thèse deux composés hybrides à base de la mélamine qui ont été synthétisés et caractérisés par la diffraction des rayons X à basse température (100K). Les résolutions structurales ont révélé que la matrice organique de la mélamine a accepté les deux protons de l'acide sulfurique (*MeS*) et un proton de l'acide nitrique (*MeN*). On note aussi que le composé *MeN* montre une substitution du groupement amine par un oxygène qui va modifier toutes les liaisons covalents, ainsi il est plus impliqué dans des liaisons hydrogène avec les entités voisines. Les empilements des deux composés *MeS* et *MeN* sont sous forme de couches parallèles et de zigzag. Chaque paire de cations voisins de la structure *MeS* est liée par deux liaisons hydrogène de type cation-cation (N—H···N) formant un dimère, tandis que les cations ammelinium (*MeN*) se connectent via une liaison hydrogène de type N—H···O formant une chaîne cationique infinie. Cette dernière liaison hydrogène lie les cations melaminium et ammelinium avec les entités anioniques formant des cycles de type $R_2^2(8)$.

La deuxième famille de ces nouveaux composés synthétisés dans le cadre de cette thèse est dédiée aux structures à base d'ortho et meta-chloroaniline et à la description des différentes interactions présentes au sein de ces nouveaux composés. Les composés *m-ClAP*, *m-ClAS* et *o-ClAS* cristallisent dans des groupes d'espaces centrosymétrique, tandis que le composé *o-ClAN* cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique, intéressant pour des mesures de propriétés optiques non linéaires. Le composé *o-ClAS* est caractérisé aussi par la présence d'un cation rare : l'hydroxonium, très impliqué dans des liaisons hydrogène fortes. Tous les groupements ammonium sont impliqués dans trois liaisons hydrogène de type N—H \cdots O sauf le cation **B** du composé *o-ClAN* qui forme quatre liaisons hydrogène de même type. Ce dernier cation ne présente pas les interactions de type Cl \cdots O comme pour les autres cations o-chloroanilinium.

L'établissement de la surface Hirshfeld en mode de présentation d_{norm} et d_e autour de ces composés a permis de mener une analyse détaillée des différentes interactions intermoléculaires entre les différentes entités constitutives de ces dérivés. Elle a donc mis en évidence les contributions des interactions les plus dominantes qui sont de type O \cdots H/H \cdots O, H \cdots H et N \cdots H/H \cdots N dans les composés *MeS* et *MeN*. Les composés à base d'ortho et méta chloroaniline sont dominés par des interactions de type O \cdots H/H \cdots O, H \cdots H, C \cdots H/H \cdots C et Cl \cdots H/H \cdots Cl. Cette dernière interaction représente des contributions plus grandes pour les composés à base de m-chloroaniline que pour les composés à base de o-chloroaniline, tandis que les composés *o-ClAS* et *o-ClAN* montrent une interaction de type halogène-oxygène Cl \cdots O/O \cdots Cl qui est absente pour les composés *m-ClAP* et *m-ClAS*.

A partir des données de diffraction des rayons X à basse température de *MeS* et *MeN*, nous avons effectué une analyse de densité électronique. Les cartes de la densité électronique résiduelle après l'affinement multipolaire montre que tous les pics observés dans les cartes de la densité résiduelle du modèle IAM ont été pris en compte. Le test de liaison rigide confirme la bonne qualité de l'affinement des composés *MeS* et *MeN*. L'accumulation d'électrons dans les liaisons covalentes est parfaitement décrite à la fin du modèle multipolaire. L'analyse topologique de la densité électronique a permis de quantifier les propriétés électroniques de ce composé à partir des caractéristiques de la densité électronique aux points critiques de la liaison atomique. Le Laplacien négatif et la densité électronique aux points critiques révèlent que toutes les liaisons intra atomique sont carrément covalentes. Le caractère hybride de ces composés est confirmé par le potentiel électrostatique créé autour de l'unité asymétrique.

Les investigations présentées ont révélé que la réflectométrie diffuse non linéaire par impulsions femtosecondes (fs) sert d'outil pour évaluer rapidement les propriétés optiques non linéaires des nanomatériaux. Cette méthode est spécifiquement adaptée à l'analyse des poudres. Avec l'introduction du rapport harmonique f_R comme facteur de mérite, l'analyse structurale a été menée sur une substance polaire et non polaire. Le calcul du rapport harmonique f_R révèle que le matériau présente des caractéristiques polaires ou non polaires si $f_R \gg 1$ ou $f_R \ll 1$ respectivement. L'extension à une vaste gamme de matériaux à l'échelle nanométrique, chacun avec ses propres propriétés, peut ainsi être facilement réalisée et sera donc susceptible de faire l'objet d'investigations futures.

Dans la continuité de cette étude, il serait encourageant d'enrichir l'étude de la densité électronique réalisée sur les composés hybrides par l'étude du potentiel électrostatique. Ceci permettra d'inclure les effets de l'environnement cristallin dans les régions intermoléculaires où sont localisées les liaisons hydrogène, cela permettra certainement à compléter l'analyse électrostatique sur ce type d'interactions.

Résumé

Grâce à leurs propriétés remarquables, les composés hybrides organiques-inorganiques occupent une place très importante dans la vie quotidienne et couvrent plusieurs secteurs d'activité très variés tel que les produits cosmétiques, le domaine biomédical ou l'industrie. C'est pourquoi nous avons consacré notre travail à la synthèse et à la caractérisation structurale par diffraction des rayons X à basse température de nouveaux composés hybrides à base d'amines. L'objectif de cette thèse est d'étudier leurs propriétés physico-chimiques. La première partie de notre travail est dédiée à l'étude structurale de deux composés à base de mélamine (*MeS* et *MeN*) confirmant les différentes interactions par l'analyse de la surface Hirshfeld. Pour approfondir cette étude structurale, une étude de la densité électronique des deux composés est mise en œuvre. Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons synthétisé quatre nouveaux composés hybrides à base de chloroaniline (*m-ClAP*, *m-ClAS*, *o-ClAS* et *o-ClAN*), qui sont étudiés par diffraction des rayons X sur monocristaux. Des interprétations quantitatives et qualitatives ont été effectuées à l'aide d'analyses de la surface Hirshfeld englobant l'unité asymétrique des composés. Une étude des propriétés optiques non linéaire du composé *o-ClAN* qui cristallise dans un groupe d'espace non centrosymétrique a été aussi réalisée.

Mots-clés : composés hybrides, diffraction des rayons X, amine, propriétés physico-chimiques, surface Hirshfeld, la densité électronique, propriétés optiques non linéaires.

Abstract

Because their remarkable properties, organic-inorganic hybrid compounds occupy an important place in daily life and cover several varied activity sectors. They are used as cosmetic and pharmaceutical products, and in the biomedical and industrial fields. In this context we have devoted our work to the synthesis and structural characterization at low temperature X-ray diffraction of new hybrid compounds based on amines. The objective of this thesis is to study their physicochemical properties. The first part of our work was dedicated to the structural study of two melamine-based compounds (*MeS* and *MeN*). The different intermolecular interactions were analyzed and their contributions quantified using the Hirshfeld surface-based approach. A complementary study of the distribution of the electronic density was also carried out in order to better understand the properties of these materials. In the second part of this thesis, we present the synthesis and characterization of the structural and physical properties of four new chloroaniline-based hybrid compounds (*m-ClAP*, *m-ClAS*, *o-ClAS* and *o-ClAN*). We performed a thorough structural property analysis as well as the nonlinear optical properties of the *o-ClAN* compound that exhibits a crystalline structure described in a class of pyroelectric symmetry.

Keywords: hybrid compounds, X ray diffraction, amine, physic-chemical properties, Hirshfeld surface, electron density, nonlinear optical properties