

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE ABBES LAGROUR KHENCHELA

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Sciences de la matière



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master Académique

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

*Structure d'un composé hybride à base de
Toluidine*

Présentée Par :

Ben Bouzid Hamama

Ramadia Massaouda

Encadré par :

Mme Baaziz Sonia

Soutenu le : 25/06/2018

Jury de soutenance :

Présidente : Melle Direm Amani

Encadratrice: Mme Baaziz Sonia

Examinatrice : Melle Boutobba Zina

MCB Université de Khenchela

MAA Université de Khenchela

MAA Université de Khenchela

2017 /2018

Dédicace

Massaouda

A mes très chers parents

A mes frères

A mes sœurs

A mon fiancé Riadh

A tous mes amies : Hamama, Wissam, Souhila, Manel et Lobna.

A tous ceux que j'aime et que je respecte.

*Je vous dédie mon travail en témoignage de votre affection et
vos encouragements.*

Dédicace

Hamama

A mes très chers parents

A mon frère Salah

A mes sœurs :Dalia Iman Fahima Silina

*A tous mes amies :Souhila Massaouda Sonia Wissam Salma Malika
Chafika Raihana*

A tous ceux que j'aime et que je respecte.

*Je vous dédie mon travail en témoignage de votre affection et
vos encouragements.*

Remerciement

Avant toutes choses, nous remercions Dieu de nos avoir donné la force d'accomplir ce travail et aller plus loin.

*Nous remercions très chaleureusement et exprimons notre profonde gratitude à **M^{em} Baaziz Sonia** pour nous avoir proposé ce sujet de mémoire, pour nous avoir encadré.*

*Nous tenons à présenter nos sincères remerciements aux membres de jury **M^{elle} Direm Amani** et **Boutobba Zina** qui ont accepté de juger ce travail en qualité d'examinatrices,*

*et Nous remercions le professeur **Boumaaza** qui aide nous au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI²A) de l'Université Abbes Laghrour-Khenchela .*

Tous nos remerciements vont à tous ceux qui ont participé à ce travail.

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction général	

Partie I : Théorique.

Chapitre I : Les liaisons hydrogène

I-1- Introduction	3
I-2- Définition	3
I-3- Les différentes configurations de la liaison hydrogène	4
I-4- Les différents types de liaisons hydrogène	7
I-4- 1- Propriétés des liaisons hydrogène	7
I-4-1-1- Liaisons hydrogène fortes	8
I-4-1-2- Liaisons hydrogène modérées	8
I-4-1-3- Liaisons hydrogène faibles	8
I-5- Exemple de molécules présentant des liaisons hydrogène	9

Chapitre II : Les amines

II-1- Introduction	11
II-2- Définition	12
II-3- Les différents types des amines	13
II-3-1- Les amines primaires	13
II-3-2- Les amines secondaires	14
II-3-3- Les amines tertiaires	14
II-4- Nomenclature	15
II-4-1- Nomenclature radico – fonctionnelle	15
II-4-2- Nomenclature substitutive	17
II-5- Etat naturel	17
II-6-Propriétés physiques des amines	18
II-6-1- Température d'ébullition	19
II-6-2- Solubilité	19
II-7- Propriétés Chimique	19
II-7-1 Basicité	20
II-7-2- Action sur les indicateurs colorés	21
II-7-3- Action sur les ions métalliques	21
II-8- Les amines en milieu de travail	22

Chapitre III : Les Matériaux hybrides

III-1- Introduction	23
III-2- Définition des matériaux hybrides	24
III-3- Classification des matériaux hybrides	25
III-4- Hybrides interstratifiés et dispersés	25

Chapitre IV : Les méthodes d'analyse

IV-I- RX	27
IV-I-1- Introduction	27
IV-I-2- Définition	28

IV-I- 3- La nature des rayons X	28
IV-I-4- Principe :	29
IV-I-5- Propriété des rayons X	29
IV-I-6- Les rayons X en cristallographie	30
IV-I-8- Production des rayons x	32
IV-I-8-1- Tube rayon X:	32
IV-I-8-1- 1-Tube de Coolidge	32
IV-I-8-2- Spectre d'une anticathode	33
IV-I-8-2- 1- Spectre continu	33
IV-I-9- Les méthodes de diffraction	34
IV-I-9-1- Méthode de poudre	34
IV-I-9-1-1- Principe de la méthode	35
IV-I-9-1-2- Principe de la diffraction X par une poudre	36
IV-I-9-2- Méthode des monocristaux	36
IV-I-9-2-1- Définition d'un monocristal	36
IV-I-9-2-2- Diffraction des rayons x sur monocristal	37
IV-I-9-2-2-1- Principe de la diffraction des rayons x	37
IV-I-10- Effets sur la santé	39
IV-I-11- Autres utilisations des rayons X	39
IV-II- Spectroscopie infrarouge	41
IV-II-1- Introduction	41
IV-II-2- Définition	41
IV-II-3- Source d'infrarouge	41
IV-II-4- Principe	42
IV-II-5- Modes vibrationnels	43
IV-II-5-1- Les élongations	44
IV-II-5-2-1- Les déformations angulaires dans le plan	44
IV-II-5-2-2- Les déformations angulaires hors du plan	44
IV-II-6- Présentation et Interprétation de spectre infrarouge	44
Chapitre V : La P-toluidine	
V-1- Introduction	46
V-2- Définition	46
V-3- Propriétés	47
V-3-1- Propriétés physiques et chimiques	47
V-3-2- Application	47
V-3-3- Spécification	47
V-3-4- Synonymes	48
V-4-Production	48
V-5- Synthèse de nitrobenzène et d'aniline	48
V-6-Dérivés d'aniline	48
Partie II : Expérimentale	
VI-1- Introduction	51
VI-2- Synthèse	51
VI-2-1- Protonation du cation organique	53
VI-3- Caractérisation par spectroscopie IR	53
VI-3-1- Introduction	53

IV-3-2- Mode opératoire et accessoires de spectroscopie FTIR	53
IV-3-3- Analyse du spectre	57
IV3--3-1- L'aniline	57
VI-3-3-2- Modes de vibration du cycle aromatique et du groupement méthyle	59
IV-3-3-3- Modes de vibration de l'anion nitrate	59
VI-3-3-4- Modes de vibration du groupement ammonium	59
VI-4- Caractérisation par diffraction RX	60
VI-4-1- Etude cristallographique	60
VI-4--2- Enregistrement des intensités	61
VI-4-3- Résolution et affinement de la structure	61
VI-4- 4- Description de la structure	63
VI-4- 4-1- Le cation organique	65
VI-4-4-2- L'anion nitrate	67
VI-4-5- Les liaisons hydrogènes	69
VI-4-5-1- Analyse de l'entité cationique	70
VI-4-5-2- Analyse de l'entité anionique	71

Liste des figures

Figure I.1 : Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN

Figure I.2 : Liaison hydrogène à deux centres.

Figure I.3 : Liaison hydrogène à trois centres.

Figure I.4 : Liaison hydrogène chélatée.

Figure I.5 : Configuration bifurquée.

Figure I.6 : Liaison hydrogène à quatre centres.

Figure I.7 : Liaison hydrogène Tandem.

Figure I.8 : Exemple de liaisons hydrogène.

Figure II.1 : La structure des amines.

Figure II.2 : Cyclohexylamine.

Figure II.3 : La phénylamine ou aniline.

Figure II.4 : Les différents types des amines.

Figure II.5 : Noradrénaline.

Figure II.6 : Nortriptyline.

Figure II.7 : 2-Diethylaminoethanol.

Figure II.8 : Action sur les indicateurs colorés.

Figure III.1 : Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques.

Figure III.2 : Nanocomposite (a), hybride interstratifié (b), et hybride dispersé (c).

Figure IV.I.1 : Une des premières radiographie aux Rayons X, la main d'Anna Bertha Röntgen (22 décembre 1895, pose de 20 minutes).

Figure IV.I.2 : Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques.

Figure IV.I.3 : Monocristal monté sur de la pâte à modeler sur le diffractomètre

Figure IV.I.4 : Tube à rayons X.

Figure IV.I.5 : Spectre de rayons X.

Figure IV.I.6 : Spectre d'émission d'un tube à RX.

Figure IV.I.7 : Poudre.

Figure IV.I.8 : Principe de la méthode de Debye-Scherrer.

Figure IV.I.9 : Monocristal.

Figure IV.I.10 : Schéma illustrant la loi de Bragg. Interférence constructive quand la différence de marche entre les rayons diffractés est un multiple entier de λ .

Figure IV.I.11 : Cliché de diffraction.

Figures IV.II.1 : modes de vibration.

Figure IV.II.2 : band d'absorption dans un spectre infrarouge.

Figure .1 : Structure d'Aniline.

Figure VI.1 : Synthèse de para-méthylaniline.

Figure VI.2 : Préparation de la solution.

Figure VI.3 : Evaporation lente.

Figure VI.4 : Site de protonation de para-méthylaniline.

Figure VI.5 : Mortier Agathe.

Figure VI.6 : Le moule.

Figure VI.7 : Hydraulique pression.

Figure VI.8 : Indicateur de pression.

Figure VI.9 : La pastille de solide.

Figure VI.10 : Le porte échantillon.

Figure VI.11 : Le Spectromètre Infrarouge.

Figure VI.12 : Spectre Infrarouge.

Figure VI.13 : Structure chimique du composé para-méthylaniline.

Figure VI.14 : Structure cristalline du composé 4-methylanilinium nitrate 100K. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés avec une probabilité de 60% et le schéma a été généré avec le programme MoProViewer

Figure IV.15 : Représente la projection de la structure cristalline de 4-methylanilinium nitrate ($C_7H_7-NH_3^+ \cdot NO_3^-$) dans la direction **a**.

Figure VI.16 : Projection de l'entité cationique $C_7H_7-NH_3^+$ suivant l'axe **b**.

Figure VI.17 : Projection de l'entité anionique NO_3^- suivant l'axe **a**.

Figure VI.18 : Les interactions impliquant le cation organique.

Figure VI.19 : Les interactions impliquant l'anion nitrate.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés des liaisons hydrogène

Tableau II.1 : comparaison des températures d'ébullition

Tableau III.1 Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques.

Tableau V.1 : Isomères de la toluidine

Tableau VI.1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Tableau VI.2: Les distances (Å) dans le cation $C_7H_7-NH_3^+$.

Tableau VI.3 : Les angles de liaisons($^\circ$) dans le cation $C_7H_7-NH_3^+$.

Tableau VI.4 : Les distances (Å) dans l'anion nitrate NO_3^-

Tableau VI.5 : Les angles de liaisons ($^\circ$) dans l'anion nitrate NO_3^- .

Tableau VI.6 : Géométrie des liaisons hydrogène dans le modèle ELMAM2.

I.Introduction générale :

En raison des avancées des connaissances dans la compréhension des mécanismes de certaines fonctions organiques ou encore de l'identification de nouvelles potentialités dans le traitement médical, un besoin pressant et continu en nouvelles structures organiques et complexes organo-minéraux à base d'acides aminés, se fait sentir⁽¹⁾.

Les composés azotés, dont les acides aminés, les amines et les hétérocycles, saisissent l'attention parce qu'ils représentent des composés de choix pour la conception de dérivés chimiques à propriétés biologiques et physiques intéressantes. L'association de ces molécules avec des acides inorganiques⁽²⁻⁴⁾ suscite un intérêt immense vu la possibilité de combiner les propriétés complémentaires de chaque constituant en contrôlant la composition de ces composés, afin d'obtenir des matériaux de synthèse aux propriétés intéressantes. C'est dans ce contexte scientifique que s'inscrit la thématique de cette mémoire.

L'objectif de notre travail est la synthèse de nouveaux composés hybrides autrement dit composés hybrides, et l'étude de leurs structures cristallines.

Actuellement la cristallographie est la science des cristaux, au sens large. Elle étudie : la formation, la croissance, la forme extérieure, la structure interne et les propriétés physicochimiques de la matière cristallisée. Après avoir fait partie de la minéralogie (qui est la description et l'étude des espèces constituant les roches naturelles), la cristallographie est devenue, depuis la fin du dix-neuvième siècle, une science indépendante. C'est maintenant une branche importante des sciences physico-chimiques, destinées à pouvoir mener l'étude de la structure des cristaux (qui est la description de l'empilement des atomes, des ions ou des molécules) constituant le cristal. La cristallographie annexe plusieurs disciplines :

- La chimie (composés : organiques, minérales, hybrides, complexes,...) ;
- La physique (les RX, le laser, les propriétés : magnétiques, optiques, spins, ...)
- L'informatique (plusieurs logiciels d'affinement sont élaborés pour faciliter la tâche aux explorateurs WinGX, Sortav, Mercury, SIR, MoPro,...).

1. Wong, M et al. (2001). J.A.C.S. 123, 1509.

2. Sanchez, C. & Ribot, F. (1994). New J. Chem. 18, 1007-1047.

3. Wen, J. & Wilkes, G. L. (1996). Chem. Mater. 8, 1667-1681.

4. Siegel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. (1998). J. Am. Chem. Soc. 120, 12000-12007.

La synthèse de 4-méthylanilinium nitrate a été réalisée sous forme de cristaux au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomiques (LASPI²A) de l'Université Abbes Laghrour-Khenchela - .

Ce manuscrit débute par une partie théorique qui constituée de cinq chapitres, le premier est consacré à l'étude de les liaisons hydrogènes qui jouent un rôle important dans les propriétés physico-chimique des composés organiques.

- Le deuxième chapitre consiste en une étude bibliographique sur les amines.
- Dans le troisième chapitre, on présente les matériaux hybrides, Classification des matériaux hybrides, et Hybrides interstratifiés et dispersés.
- On introduit dans le quatrième chapitre quelques généralités sur les techniques utilisées et les méthodes d'analyses (spectroscopie infrarouge et diffraction des RX) pour la détermination de la structure moléculaire.
- Le cinquième chapitre est consacré à une notion sur le p-toluidine.

Nous rapportons dans La deuxième partie expérimentale les caractérisations spectroscopiques : la spectroscopie FTIR, puis nous présentons, les études structurales obtenues à partir des données expérimentales de diffraction des rayons X sur le monocristal synthétisé : le composé « 4-méthylanilinium nitrate »^(5,6).

Nous clôturons cette mémoire par une conclusion générale rassemblant le bilan des travaux présentés.

5. N. Benali-Cherif, H. Boussekine, Z. Boutaba and N. Dadda. 4-methylanilinium nitrate. ActaCryst. (2009). E65, o2744.

6. R. J. Xu. 4-methylanilinium nitrate. ActaCryst. (2010). E66, o835.

I-1- Introduction :

La liaison hydrogène, est d'une grande importance en chimie et biochimie ⁽¹⁾. Elle joue un rôle central dans les processus biologiques au niveau moléculaire, ne serait-ce que par son implication dans les propriétés de l'eau qui est le solvant biologique universel. Elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques. En particulier, elle retient les différents segments d'une protéine, lui donnant ainsi sa forme et par la même ses fonctions, et stabilise l'ADN en reliant les deux brins. C'est d'ailleurs lorsque Watson et Crick ⁽²⁾ découvrirent que c'est la liaison hydrogène qui couple les bases (couples adénine-thymine et cytosine-guanine), qu'ils se mirent sur la piste de la configuration en double hélice de l'ADN. Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom de « liaison de la vie », tout comme l'eau est la « molécule de la vie ».

I-2- Définition :

La liaison hydrogène est une interaction notée D-H...A qui peut se former d'une façon générale entre un atome d'hydrogène H lié à un atome électronégatif B porteur d'un doublet électronique libres ou bien des électrons polarisables (accepteur).

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : D-H
- La distance Hydrogène-accepteur : H...A
- l'angle donneur-hydrogène-accepteur D-H...A

Plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grande et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit⁽⁴⁾.

1. F. Cavillon, (2007). Thèse d'état. Université des sciences et technologies de Lille.

2. J. D. Watson, F. H. Crick. Structures of deoxyribose nucleic acid. Nature (London) 171: 737-38, 1953.

3. -Pauling, L.(1939). The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca : NY. Pp.2-3; P.29.

La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif. En l'absence de contrainte stérique, la liaison hydrogène est linéaire ; des écarts angulaires sont néanmoins tolérés mais ils réduisent son intensité. Les liaisons hydrogène sont présentes dans de nombreux édifices macromoléculaires dont elles assurent la stabilité. La cohésion de la structure en double hélice de l'ADN est assurée par les liaisons hydrogène que forment entre elles les bases complémentaires de chaque brin ⁽⁵⁾ (**Figure I.1**).

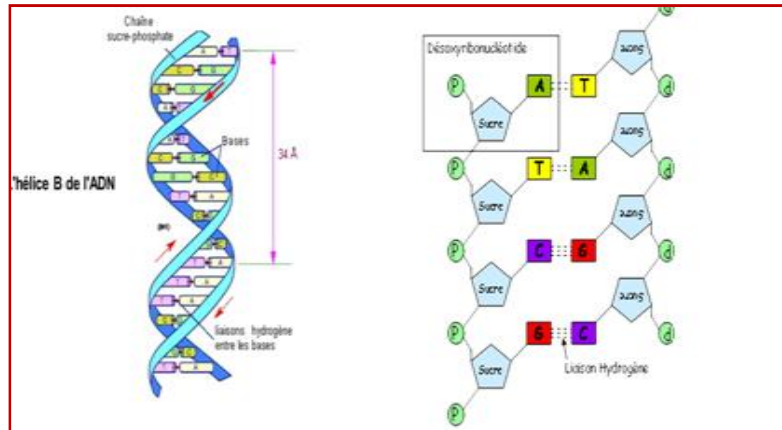


Figure I.1 : Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN.

I-3- Les différentes configurations de la liaison hydrogène :

La liaison hydrogène forte est presque linéaire avec un seul atome accepteur, elle est dite à deux centres (**Figure I.2**).

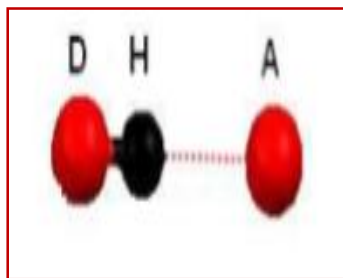


Figure I.2 : Liaison hydrogène à deux centres.

4. -Myers, J. K. Pace, C.N. (1996). Hydrogen Bonding Stabilizes Globular Proteins. Biophys. J. 71, 2033-2039.

On dit qu'une liaison hydrogène moyenne est à trois centres, quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogène. Ces trois atomes (D, A, A') se trouvent dans un plan où la somme des angles est approximativement de 360° ($\theta_1 + \theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$). Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où $r_1 \neq r_2$ (**Figure I.3**).

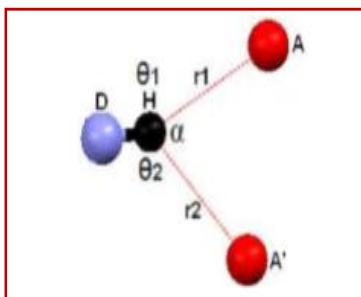


Figure I.3 : Liaison hydrogène à trois centres.

Une liaison hydrogène chélatée est une liaison à trois centres, où l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : un à partir d'une liaison covalente et deux par deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X la (**Figure I.4**) présente aussi une liaison hydrogène chélatée, dans ce cas les deux liaisons hydrogène sont à deux centres.

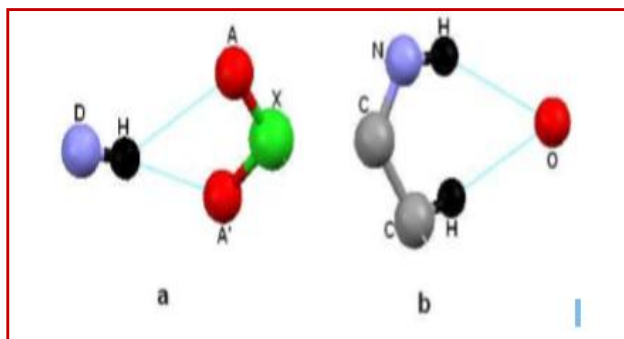


Figure I.4 : Liaison hydrogène chélatée.

La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée (**Figure I.5**).

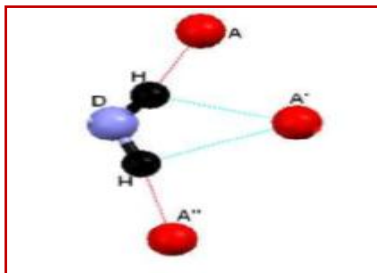


Figure I.5 : Configuration bifurquée.

Lorsque l'atome d'hydrogène établit trois liaisons hydrogène avec trois atomes accepteurs différents, cette configuration est dite liaison hydrogène à quatre centres (**Figure I.6**). Ce type de liaison hydrogène est rarement observé dans les structures cristallines (1%). Les distances H...A sont plus longues que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres et la somme des angles D-H...A, doit être supérieur à 90° .

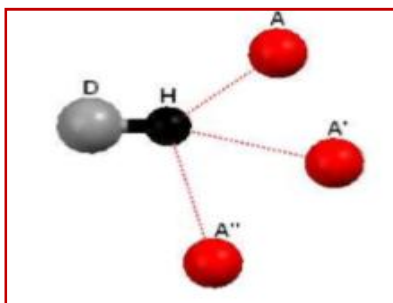


Figure I.6 : Liaison hydrogène à quatre centres.

La liaison hydrogène tandem (**Figure I.7**) est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau où les atomes d'hydrogène sont désordonnés.

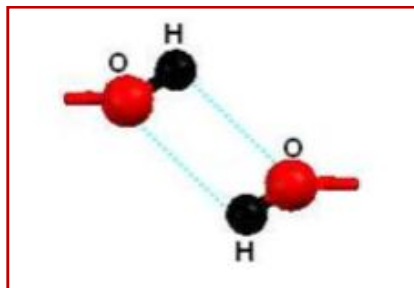


Figure I.7 : Liaison hydrogène Tandem.

I-4- Les différents types de liaisons hydrogène :

La distance entre les deux atomes électronégatifs est en rapport inverse avec le type de liaison, cette dernière est faible et tend vers l'interaction de Van Der Waals quand la distance est grande. La plus courte liaison hydrogène tend vers la liaison covalente. Les liaisons hydrogène peuvent être classées dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles (**Tableau I.1**). Les liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires quand ils font parties de deux molécules différentes. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites homonucléaires et quand D et A sont différents elles sont dites hétéronucléaires.

I-4-1- Propriétés des liaisons hydrogène ⁽⁶⁾.**Tableau I.1** : Propriétés des liaisons hydrogène.

	Liaisons Fortes	Liaisons modérées	Liaisons faibles
Type d'interaction D-H...A	Majoritairement Covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
Distances	D-H H...A	D-H < H...A	D-H << H...A
H...A (Å)	~1.2-1.5	~ 1.5-2.2	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D-H...A (°)	175-180	130-180	90-150
Energie de la liaison (kcal. mol ⁻¹).	14-40	4-15	<4
Exemples	-Dimères en phase gazeuse d'acides forts ou de bases fortes. -Pseudohydrates. -Complexes d'acide fluorhydrique.	- Acides. - Alcools. - Phénols - Hydrates. - Molécules biologiques	-Dimères en phase gazeuse d'acides faibles ou de bases faibles. - Liaisons type C-H...O/N. - Liaisons type O/N-H...

5. -A.George,Jeffrey,(1997).An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press,Inc.

I-4-1-1 Liaisons hydrogène fortes :

Ces liaisons sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur. Les liaisons hydrogènes fortes sont aussi formées quand la conformation de la molécule est telle, qu'elle force les groupes donneurs et les groupes accepteurs neutres à se lier par le biais d'un atome d'hydrogène. Elles sont connues dans ce cas sous le nom de liaisons hydrogène fortes forcées.

I-4-1-2 Liaisons hydrogène modérées :

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

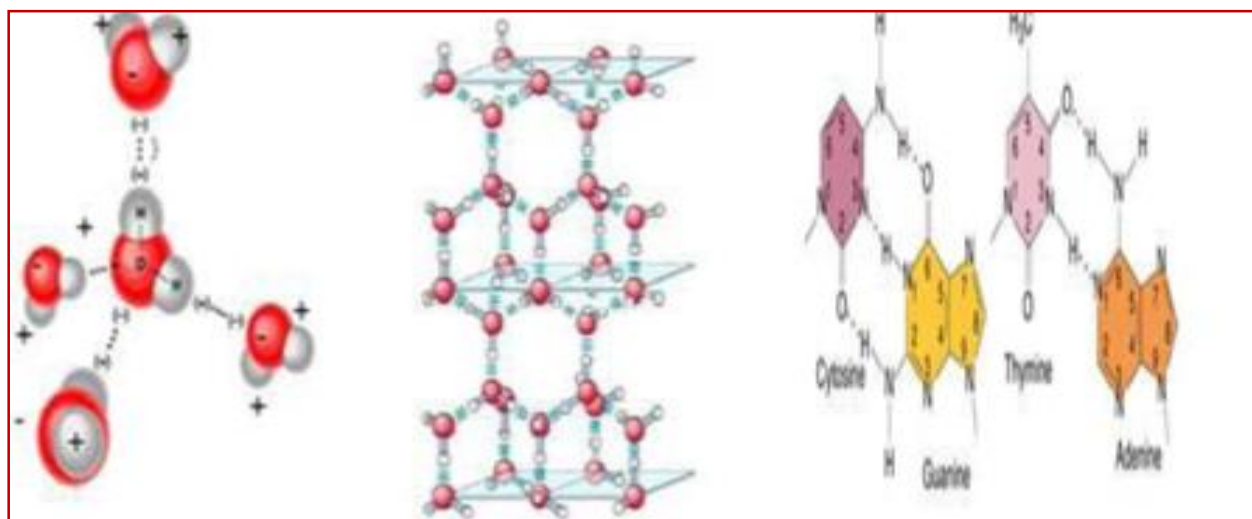
I-4-1-3- Liaisons hydrogène faibles :

L'énergie des liaisons hydrogène faibles est comparable à celle de l'interaction Van Der Waals, on distingue cette liaison par l'électronégativité de l'atome donneur par rapport à celle de l'hydrogène engagé dans une liaison covalente avec lui comme dans C-H ou Si-H. Les meilleurs exemples pour ce type de liaisons sont observés dans les phases gazeuses comme dans les réactions d'addition de HF, HCl, HBr et HCN avec N₂, CO, OCS et CO₂ qui ont une énergie d'environ 3Kcal/Mole ⁽⁷⁾.

6. -Legon,A.C. and D.J.Millen,(1993). Gas phase spectroscopy and the properties of hydrogen-bonded dimmers :HCN-HF as the spectroscopic prototype.Chem. Rev. 86: 635-57.

I- 5- Exemple de molécules présentant des liaisons hydrogène:

L'exemple le plus cité sur la liaison hydrogène est la molécule d'eau. Comme les liaisons de valence, la liaison hydrogène est directionnelle ; elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée. Pour l'eau, les trois atomes O, H et O de la liaison O-H...O, sont alignés (en phase liquide). Cette propriété permet d'avoir des structures moléculaires très bien définies à courte distance, comme dans la glace, l'eau, les molécules biologiques telles que les protéines, ou l'ADN dont les deux brins sont liés entre eux par liaisons hydrogène (**Figure I.8**). Toutes les molécules possédant des groupes carbonyles (C=O) polaires peuvent également se lier par liaisons hydrogène aux molécules d'eau telle que dans le composé 4-oxo-1,4-dihydro-5,7-dichloroquinoline-2carboxylic acid hydrate ⁽⁸⁾ (**Figure I.8**).



Liaison hydrogène dans l'eau

Liaison hydrogène

couples de bases azotés dans la

Dans la glace

structure de l'ADN

7. M. Kubucki, H. A. R. Bassyouni, W. P. Codding. Acta Cyst. (1997). C53, 739-742.



Liaison hydrogène entre la molécule possédant un groupe carbonyle

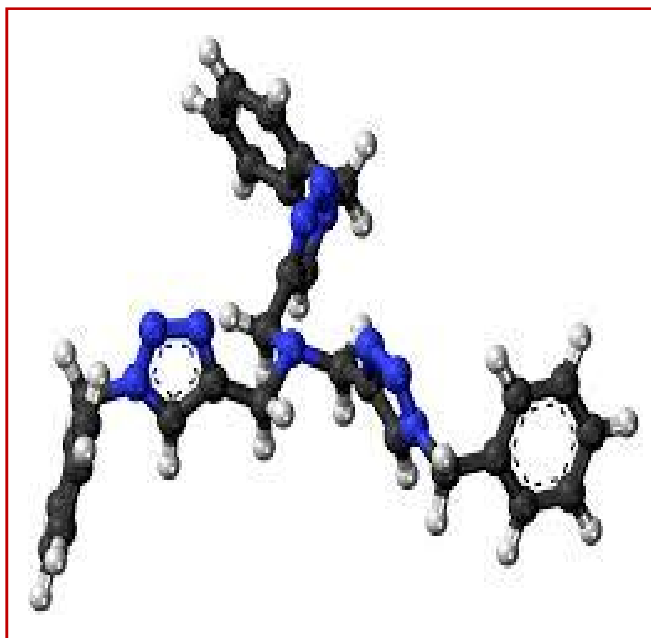
Figure I.8 : Exemple de liaisons hydrogène.

La molécule H_2O est capable de développer des liaisons hydrogène, elle n'est cependant pas la seule car la plupart des molécules polaires, en particulier les molécules biologiques, peuvent se lier ainsi entre elles ou avec des molécules d'eau. L'énergie de formation de la liaison hydrogène est de l'ordre des énergies mises en jeu dans les fluctuations thermiques à température ambiante ($27^\circ C$). Cette propriété donne aux structures moléculaires assemblées par liaisons hydrogène, souplesse et possibilité d'évoluer à température ambiante, ce qui ne peuvent faire les liaisons covalentes, beaucoup trop énergétiques et donc complètement rigides à cette même température, cette souplesse et ces possibilités d'évolution sont écran de molécules H_2O souples, résistants et couvrants tout l'espace autour de cet ion, l'empêchement de se combiner à nouveau avec des ions de signe opposé et le maintenant dissous au sein de l'eau. Beaucoup de molécules qui constituent d'autres liquides sont aussi polaires, mais incapables d'établir suffisamment de liaisons hydrogène entre elles, pour former un réseau souple et résistant ; elles sont incomparablement moins efficaces que l'eau pour dissoudre sels, acides ou bases. La liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux. Sans elle, ceux-ci seraient inertes, la vie ne serait pas possible, car les molécules biologiques doivent en permanence réagir pour rester actives. On soupçonne que ce sont les molécules H_2O qui autorisent ces transferts d'ions H^+ en établissant certaines liaisons hydrogène spécifiques, en d'autres termes qu'elles donnent le feu vert pour que des molécules telles que les protéines puissent réagir. C'est peut-être là leur rôle fondamental, et ce serait grâce à cela que la vie existe dans l'eau et s'y maintient.

II-1- Introduction :

Les amines sont des composés organique azotés qui dérivent formellement de l'ammoniac NH_3 par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogènes par des substituant alkyles. Le nombre n des substituant de l'atome d'hydrogène liés à l'azote, définit la classe de l'amine⁽¹⁾.

Les amines sont des composés très répandus dans les substances bioactives, 90 % des médicaments contiennent au moins un atome d'azote⁽²⁾. La fonction amine est aussi présente dans de nombreuses molécules naturelles, comme les enzymes, les alcaloïdes, les bases présentes dans l'ARN et l'ADN ou les acides aminés, qui sont les éléments constitutifs des protéines. De plus, de nombreux composés aminés présentent une activité thérapeutique⁽³⁾.



FigureII.1:La structure des amines(exemple de molécule hétérocyclique).

1. C. M. Donald. ; A. M. Peter.; A. Rock. ; C. Jung .“Chimie générale”. **2000**, Boeck Université, p 1048.
2. G. P. Poland, Molecules**2008**, 13, 379-390.
3. K. Peter. ; C. V. Neil.; E. Schore, “Traité de chimie organique”, **2004**, Boeck Université, P 923.

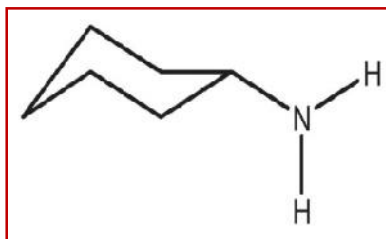
II-2- Définition :

Une amine est un composé organique dérivé de l'ammoniac dont certains hydrogènes ont été remplacés par un groupement carboné ⁽⁴⁾.

On distingue plusieurs séries :

- Acyclique : l'atome d'azote est relié à un ou plusieurs groupe alkyles.
Exemple : Méthylamine CH_3NH_2 .
- Alicyclique : l'atome est relié à un cycle non aromatique.

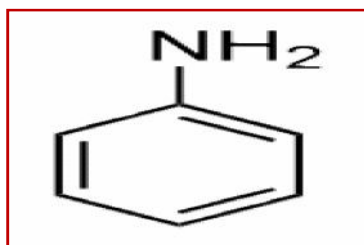
Exemple :



FigureII.2:Cyclohexylamine.

- Aromatique : l'atome d'azote est lié à un cycle aromatique.

Exemple :

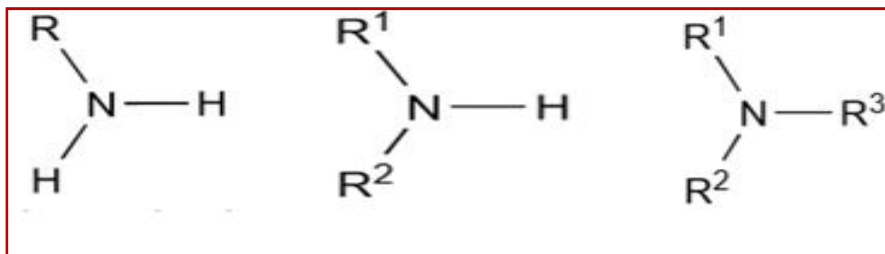


FigureII.3 : La phénylamine ou aniline

4.Ostiguy, C., Tranchand, S., Lesage, J. et van Tra, H. (2003) Rapport de recherche R-338 Institut de recherché Robert-Sauvé en santé et en sécurité de travail.

II-3- Les différents types des amines :

On parle d'amine primaire, secondaire ou tertiaire selon que l'on a un, deux ou trois hydrogène substitués.



Amine primaire

Amine secondaire

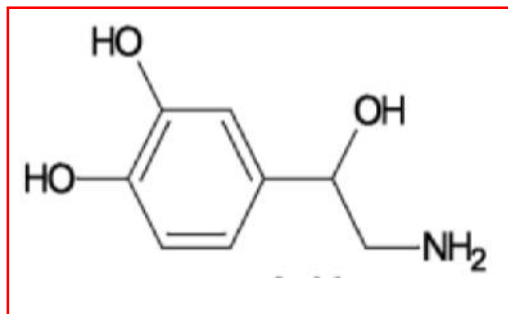
Amine tertiaire

FigureII.4 : Les différents types des amines.

II-3-1- Les amines primaires :

Dans les amines primaires, que l'un des atomes d'hydrogène dans la molécule d'ammoniac a été remplacé, cela signifie que la formule de l'amine primaire est RNH₂ sera le cas de "R" est un groupe alkyle⁽⁵⁾.

Exemple d'une amine primaire, Noradrénaline(**FigureII.5**) est une hormone de stress, utilisé comme un médicament pour augmenter le rythme cardiaque⁽⁶⁾.



FigureII.5 : Noradrénaline.

5. H. S. Stocker, "Generale, organic, and biological chemistry"; Cengage Learning, 2007, p 475.

6. M. Reynaud, "Addictions et psychiatrie". Elsevier Masson, 2005 p 53.

II-3-2- Les amines secondaires :

Dans une amine secondaire, deux des hydrogènes dans une molécule d'ammoniac ont été remplacés par des groupes alkyles. La formule de l'amine secondaire est RR_1NH , R est un groupement alkyle. Les amines secondaires pourront être aussi cycliques ou acycliques.

Exemple d'une amine secondaire acyclique on a la Nortriptyline (**Figure II.6**) est un médicament utilisée pour des maladies chroniques

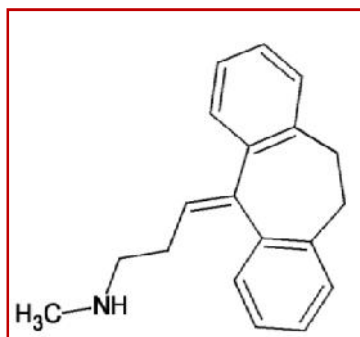


Figure II.6 : Nortriptyline.

II-3-3- Les amines tertiaires :

Dans une amine tertiaire, tous les atomes d'hydrogène dans une molécule d'ammoniac ont été remplacés par des groupes alkyles. La formule de l'amine tertiaire est RR_1R_2N ou R, R_1 et R_2 sont des groupes alkyle. Les amines tertiaires pourront aussi être cycliques ou acycliques.

Exemple d'une amine tertiaire acyclique 2-Diethylaminoethanol.

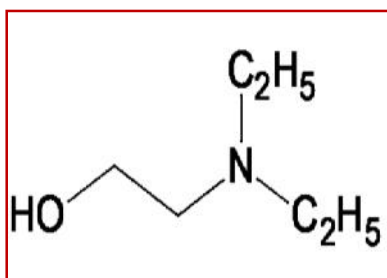
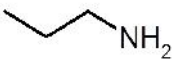
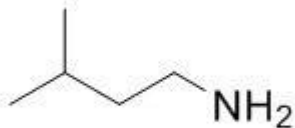
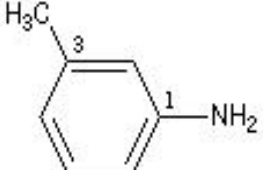


Figure II.7: 2-Diethylaminoethanol.

II-4- Nomenclature :**II-4-1- Nomenclature radico – fonctionnelle :**


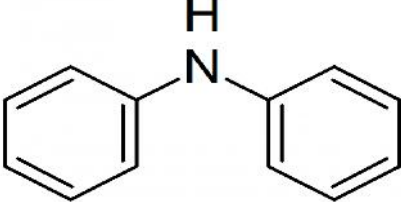
➤ Amine primaire :

On ajoutera la terminaison amine au nom du groupe lié à l'atome d'azote. L'atome de carbone lié à l'azote porte le numéro 1 ⁽⁷⁾.

		
propylamine	3-méthyl-1-butylamine	3-méthyl-1-phénylamine

➤ Amine secondaire et tertiaire :

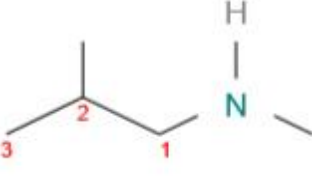
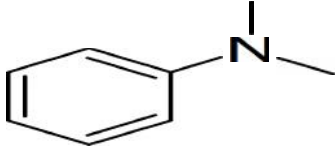
On distingue les molécules symétriques et celle qui ne le sont pas. Les composés symétriques sont nommés en faisant précéder le groupe par un préfixe di, tri ⁽⁸⁾.

	
Diéthylamine	Diphénylamine

7. Kagan, C. R., Mitzi, D.B. & Thouvenot, R. (1999). Inorg.Chem. 38, 4159-4163.

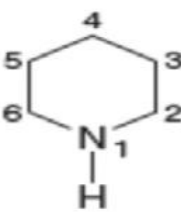
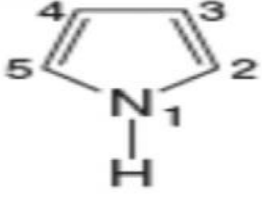
8. Baker, L.J., Bowmaker, G.A., HEALY, P.C., Skelton, B.W. & White, A.H. (1992). J.Chem.

Les composés non symétriques sont nommés comme des amines primaires substituées. Sur l'atome d'azote, le groupe le plus long ou le plus complexe est choisi pour constituer le nom de l'amine primaire. Les autres, précédés de la lettre N, sont énoncés dans l'ordre alphabétique⁽⁸⁾.

	
N-méthyl-2-méthylpropylamine	N,N-diméthylphénylamine

➤ Amine hétérocycliques :

La présence de l'atome d'azote est indiquée par le préfixe aza⁽⁸⁾.

	
Azacyclohexane	1-azacyclopenta-2,4-diène

Beaucoup d'amine, notamment les amines hétérocyclique possèdent des noms usuels consacrés par l'usage : la phénylamine est appelée couramment aniline. Le 1-aza-cyclopenta-2,4-diène est appelé pyrrole⁽⁷⁾.

7. Kagan, C. R., Mitzi, D.B. &Thouveenot, R. (1999). Inorg.Chem. 38, 4159-4163.

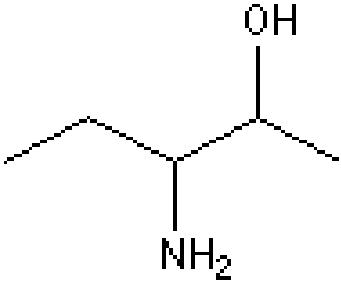
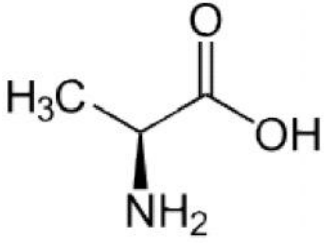
8. Baker, L.J., Bowmaker, G.A., HEALY, P.C., Skelton, B.W. & White, A.H. (1992). J.Chem.

II-4-2- Nomenclature substitutive:

➤ Amine primaire :

Pour une amine primaire, on nomme l'alcane correspondant en remplaçant le "e" final par la terminaison "amine " précédé, entre tirets de l'indice de position du groupe -NH_2 ⁽⁹⁾.

Lorsqu'il n'est pas prioritaire, le groupement NH_2 est désigné par amino⁽⁹⁾.

	
3-aminopentan-2-ol	Acide 2-aminopropanoïque

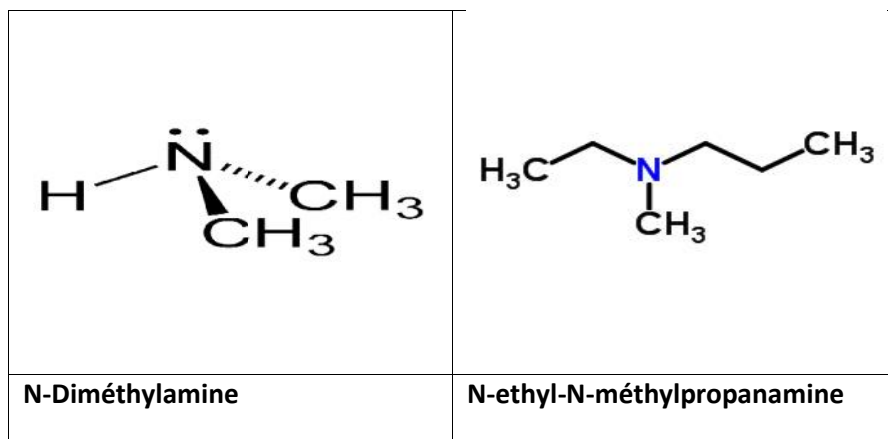
➤ Amines secondaires ou tertiaires :

Pour nommer une amine secondaire ou tertiaire, on cherche celui des groupes R_1 , R_2 , R_3 qui possède la chaîne carbonée la plus longue et l'on forme à partir de cette chaîne le nom de l'alcane primaire correspondant. Les noms des autres groupes carbonés liés à l'atome d'azote sont mentionnés devant celui de l'amine précédée par la lettre N pour indiquer qu'ils sont directement liés à l'atome d'azote⁽¹⁰⁾.

9. Hill, C.L. (1998). Chem.Rev.98, 1-2.

10. Watson, J. D. and Crik, F.H.C. Structures of desoxyribose nucleic acid. Nature (London) 737-738, 1953.

Exemple :



II-5- Etat naturel :

La fonction amine est souvent présente dans des composés naturels, d'origine végétale ou animale, au sein de structures assez complexes, où elle est en outre associée à diverse autre fonction.

On la trouve dans de nombreux alcaloïdes, composés polycyclique et hétérocycliques d'origine végétale (caféine, cocaïne, morphine, nicotine, quinine, etc.) Elle intervient de diverse façon dans les mécanismes fondamentaux de la vie animale : aminoacide constitutifs de protéine, base azotées des acides nucléiques, neurotransmetteur de l'influx nerveux entre les cellules cérébrales (acétyl, noradrénaline,...), régulation de la pression sanguine (adrénaline), mécanisme de la vision, etc.

II-6- Propriétés physiques des amines :

Les propriétés physiques sont influencées par l'existence de liaisons hydrogène qui possèdent toutefois une intensité moindre que chez les alcools de masse molaire comparable, car l'atome d'azote est moins électronégatif que l'atome d'oxygène.

II-6-1- Température d'ébullition :

Les températures d'ébullition des amines sont plus élevées que celles des hydrocarbures de structure comparable, mais moins élevées que celles des alcools correspondants (**Tableau II.1**).

Tableau II.1 : comparaison des températures d'ébullition.

Alcane	éb	amine	éb	Alcool	éb
Méthane	- 162 °C	ammoniac	- 33,4 °C	Eau	+ 100 °C
Ethane	- 88,6 °C	méthylamine	- 6,3 °C	méthanol	+ 64,5 °C
Propane	- 42,2 °C	éthylamine	+16,6°C	Ethanol	+79,5°C
Butane	- 0,5 °C	propylamine	+ 48,6 °C	propanol	+ 97,2 °C

Les amines secondaires et surtout tertiaires ont des températures d'ébullition plus basses que les isomères primaires. Les amines les plus légères, CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, sont gazeuses à 20°C. Les autres sont des liquides ou des solides.

II-6-2- Solubilité :

Les amines de faible masse molaire sont miscibles à l'eau. : Les premiers termes conservent certaines des propriétés physiques analogues à celles de l'ammoniac, notamment leur grande solubilité dans l'eau et leur "odeur ammoniacale" caractéristique. De fait, les amines de poids moléculaire un peu plus élevées ont une forte odeur de poisson. Les amines benzéniques sont des liquides visqueux, ou des solides, insolubles dans l'eau et à l'odeur désagréable

II-7- Propriétés Chimique :

Les propriétés Chimique des amines sont centrées essentiellement sur le doublet libre de l'azote ⁽¹¹⁾.

11. Soghomonian, V., Chem, Q., Haushaltz, R.C. & Zubieta, J. (1995). Angew. Chem 107, 229-232.

II-7-1- Basicité :

Les amines sont toutes des bases plus fortes que l'ammoniac, car l'azote subit les effets donneurs des groupements alkyles qui lui sont substitués, ce qui renforce sa charge partielle négative et le rend plus nucléophile et plus basique ^(11,12).

On ne peut pas parler de la basicité des amines sans évoquer leur caractère nucléophile, on peut dire que les amines sont de bonnes bases.

Les amines secondaires sont de meilleurs nucléophiles que les amines primaires.

L'azote est enrichi en électrons grâce à l'effet inducteur donneur des groupes R. Suivant ce principe, les amines tertiaires devraient être les meilleurs nucléophiles, mais l'encombrement autour de l'atome d'azote est tel que l'azote devient moins nucléophile⁽¹³⁾.

Cet ordre n'est pas facile à rationaliser car les écarts observés ont une faible amplitude.

Plusieurs effets possédant le même ordre de grandeur se superposent : électroniques, stériques, et surtout solvation ⁽⁷⁾.

Seules les amines aromatiques, où le doublet de l'azote est conjugué avec le système du cycle et est donc moins disponible, sont moins basiques ($P_{ka}=5-6$), et aussi plus acides^(11,14).

7. Kagan, C. R., Mitzi, D.B. &Thouvenot, R. (1999). *Inorg.Chem.* 38, 4159-4163.

11. Soghomonian, V., Chem, Q., Haushaltzr, R.C. &Zubieta, J. (1995). *Angew. Chem* 107, 229-232.

12. Peng-peng Zhang Ai-xin Tan Jing-Qyarhsha, Hai-Jun Pang, Yuan chen, Min

Zhu, Yang-HUI Wang. *Journal of molecular structure.* 931(2009) 50-54.

13. Tiezzi.E.J.Cem.Soc. Perkin , (1975) 769-773.

14. M. V. Rodnina, M.Beringer et W. Wintermeyer, «How ribosomes make peptide bonds», dans *Trends Biochem..Sci.*, vol.32, no1, janvier 2007, p.20-26(ISSN 0968-0004) [lien PMID [archive], lien DOI [archive]]

II-7-2- Action sur les indicateurs colorés :

Introduisons quelques gouttes de chaque indicateur dans un tube à essai contenant une solution aqueuse d'amine. On observe le résultat⁽¹⁵⁾.

		3,1		4,4
Hélianthine	rouge	Zone de Virage orange		Jaune
		6,0		7,6
B.B.T	jaune	Zone de Virage vert		Bleu
		8,2		10
Phénolphtaléine	Incolore	Zone de virage Rose très pâle		Rose fuchsia

Figure II.8 : Action sur les indicateurs colorée.

II-7-3- Action sur les ions métalliques :

Une solution aqueuse d'amine donne avec les ions métalliques une réaction de précipitation d'hydroxyde métallique⁽¹⁶⁾. Ça donne aussi des composés de coordination(M-N).

15. Mazeaud, A., Dromzee, Y. &Thouvenot, R. (2000). Inorg. Chem.39, 6152-6158.

16.Pitchumony Tamil Selvi, MarriappanMurali, MallayanPalaniandavar, Martin.

II-8- Les amines en milieu de travail :

Les problèmes de santé pouvant se développer chez les travailleurs surexposés sont diversifiés, allant de l'irritation cutanée au cancer. Les chercheurs de l'IRSST ont repéré un réactif qui permet de prélever simultanément trois amines différentes et d'en faire une analyse quantitative. Ils veulent poursuivre la mise au point de cette méthode analytique en utilisant le même réactif afin de recueillir et analyser une dizaine d'amines.

Au terme de cette activité, l'IRSST l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) disposera d'une méthode originale et validée d'échantillonnage et d'évaluation globale des amines, cet outil, permettra de mieux évaluer les risques de l'exposition professionnelle aux amines dans les entreprises ⁽¹⁷⁾.

17.Fournier, Mathieu; Ostiguy, Claude; Lesage, Jacques; Van Tra, H(2007) Méthode pour l'évaluation simultanée de différentes amines en milieu de travail, Rapport R- 503, IRSST, Montréal. http://www.irsst.qc.ca/fr/_publicationirsst_100295.html.

III-1- Introduction :

Depuis plus d'une vingtaine d'années, les méthodes d'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides reposant sur la « chimie douce » suscitent un très fort intérêt, aussi bien dans le monde universitaire qu'industriel.

Ces méthodes de synthèse mettent en jeu des réactions de « polymérisation » au sens large s'effectuant à température ambiante, en solvant aqueux ou organique, à partir de précurseurs moléculaires ou nanoparticulaires. Ces conditions de synthèse sont exactement celles dans lesquelles de nombreuses réactions de la chimie organique organométallique, supramoléculaire ou de la chimie des polymères sont réalisées. Il est donc possible par ce type de procédés (initialement développés par les chimistes du solide essentiellement pour l'élaboration de systèmes purement minéraux tels que les verres, les céramiques, les composites minéral-minéral, etc.), de générer simultanément dans un même matériau des composantes organiques et des composantes minérales afin d'aboutir à de véritables hybrides ou nanocomposites organo-minéraux ou bio-minéraux. Combiner en un seul matériau les propriétés de certaines molécules organiques ou biologiques et celles des composés minéraux est donc devenu un objectif réalisable. D'autre part, les matériaux naturels peuvent servir de modèles pour inspirer et développer de nouveaux concepts et de nouvelles « stratégies bioinspirées » dans l'ingénierie des matériaux hybrides⁽¹⁾.

1. Sanchez C., Shea K.J. et Kitagawa S. (éd.), « Recent progress in hybrid materials science », *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2), 2011.

III-2- Définition des matériaux hybrides :

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux ⁽²⁾. Les précurseurs couramment utilisés pour élaborer les hybrides, sont appelés ORMOCERS (ORganically MOdified CERamics) si l'élément minéral est un métal quelconque (titane, zirconium, aluminium...) et plus spécifiquement des ORMOSILS (ORganically MOdified SIloxanes) si l'élément minéral est l'atome de silicium. La formule générale des ORMOSILS est $R_xSi(OR')_{4-x}$. R est une partie organique qui peut être soit inerte soit susceptible de polymériser par voie thermique ou par irradiation UV. OR' est un groupement alcoxyde permettant de former le réseau minéral par hydrolyse et condensation (procédé sol-gel).

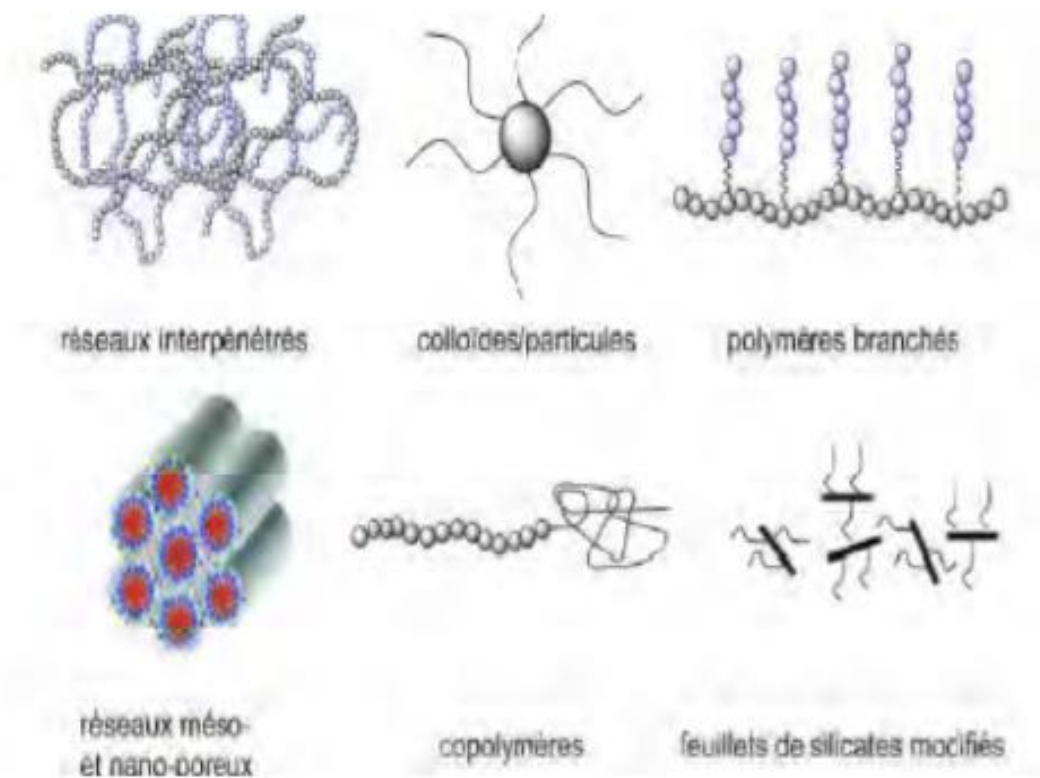


Figure III.1: Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques ⁽³⁾.

2. J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry 18 (1988), p. 259.

3.J. Vinas, Thèse de doctorat (2008).

III-3- Classification des matériaux hybrides :

Le classement des matériaux hybrides se fait en considérant la nature et l'importance ou la force de l'interaction entre les phases organique (O) et inorganique (I) du matériau. Les classes principales sont au nombre de deux et regroupées dans le tableau 1^(4,5). La structure de la classe I qui résulte essentiellement d'interactions faibles et de type électrostatique est définie par l'incorporation de l'une des deux phases dans l'autre. Dans la classe II, les interactions peuvent être aussi bien faibles que fortes. La structure résultante présente deux types de configurations issues soit d'une greffe soit d'une greffe et une incorporation d'une phase dans l'autre.

Tableau III.1 : Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques.

Classe	Interactions entre O et I	Structure
Classe I	- Faibles : interactions électrostatiques	- Incorporée : O dans I ou I dans O
Classe II	- Fortes : liaisons covalentes - Fortes et faibles : liaisons covalentes, ioniques ou de coordination et interactions électrostatiques	- Greffée: O-I - Greffée et Incorporée : I et/ou O dans O-I

III-4- Hybrides interstratifiés et dispersés :

Pour les hybrides dans lesquels la phase inorganique est constituée d'empilements de feuillets, on va pouvoir distinguer, en plus du mode de cohésion entre les phases, trois types de conformations distinctes, voir **Figure III.2** :

4. H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, 73, (1985).

5. Jérôme Porque, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1998.

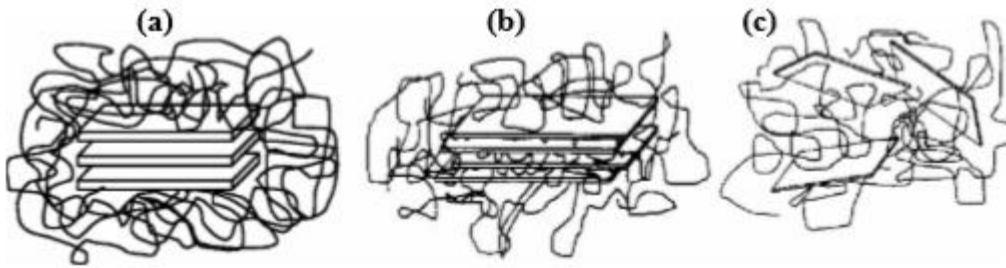


Figure III.2 : Nanocomposite (a), hybride interstratifié (b), et hybride dispersé (c)

(a)- la phase organique ne pénètre pas dans l'espace interfoliaire (entre les feuillets de l'empilement), et enchâsse la phase inorganique. Comme il n'y a pas –stricto sensu- d'interaction physiques entre les phases organique et inorganique, ce matériau ne peut être qualifié d'hybride. C'est plutôt un nanocomposite.

(b)- la phase organique pénètre dans l'espace interfoliaire, et la cohérence entre les feuillets inorganiques est conservée sur toute l'étendue de l'empilement. Comme le matériau semble être composé d'une alternance régulière de feuillets inorganiques et de feuillets organiques: c'est un hybride interstratifié

(c)- la phase organique pénètre dans l'espace interfoliaire, mais il n'existe plus d'ordre à longue distance entre les feuillets inorganiques. Comme ces derniers semblent être dispersés dans la matrice organique: c'est un hybride dispersé ⁽⁶⁾.

6. S. Caillère, S. Hemin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*. Tome 2: Classification et nomenclature, 2eme ed., Masson, (1982).

IV-I- Rayon X:**IV-I-1- Introduction:**

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W. Röntgen à Würzburg en Allemagne. Il baptise les rayons qu'il a découverts "Rayons X" avec le "X" comme l'inconnue en mathématiques. Le pouvoir des rayons X, qui a semblé merveilleux, de traverser des parois opaques et de révéler l'intérieur du corps humain a immédiatement donné un grand retentissement populaire à cette découverte scientifique. Les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro ⁽¹⁾.

En 1912 le physicien Laue détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés.

IV-I-2- Définition :

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence constitué de photons dont la longueur d'onde est comprise entre 5 picomètres et 10 nanomètres. L'énergie de ces photons va de quelques eV (électronvolt), à plusieurs dizaines de MeV. C'est un rayonnement ionisant utilisé dans de nombreuses applications dont l'imagerie médicale (radiographie conventionnelle) ⁽²⁾ et la cristallographie.

1. Guinier A., Théorie et technique de la radiocristallographie (1956) Dunod, Paris.

2. Anatomie médicale, de Moore et Dalley, 2^e édition, 2007, (ISBN 978-2-8041-5309-0)



Figure IV.I.1 : Une des premières radiographie aux Rayons X, la main d'Anna Bertha Röntgen (22 décembre 1895, pose de 20 minutes).

IV-I- 3- La nature des rayons X :

Les Rayons X sont des ondes électromagnétiques que l'on retrouve dans le large domaine des radiations (**Figure IV.I.2**), qui va des longueurs d'onde très courtes de l'ordre de 10^{-4} nm jusqu'à celles de l'ordre de plusieurs kilomètres.

On appelle rayons X les radiations comprises entre $0,02$ et 50 \AA environ. Ces limites ne sont pas précises et, en fait, c'est plutôt leur mode de production qui définit les rayons X : ils sont émis par le bombardement de la surface d'un solide par des rayons cathodiques ou faisceaux d'électrons accélérés par des tensions élevées.

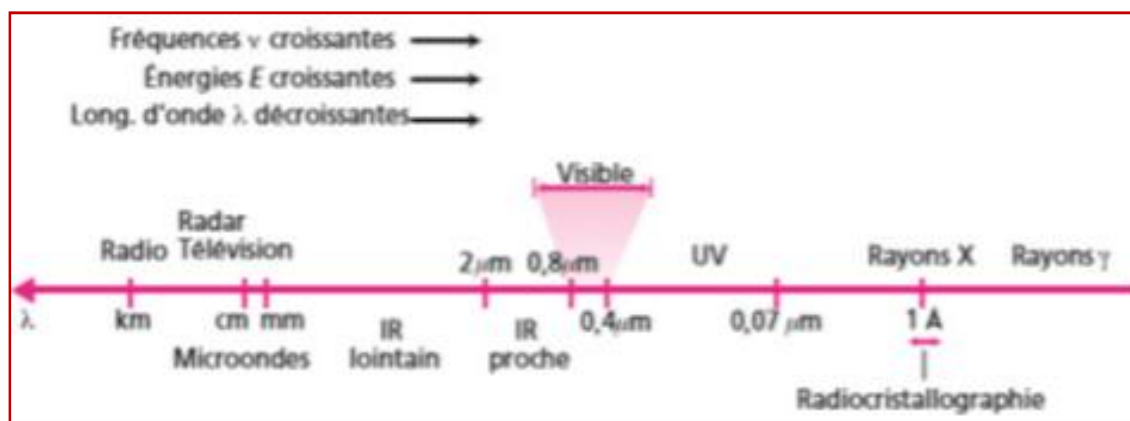


Figure IV.I.2 : Les RX dans l'échelle des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques.

L'ensemble des radiations électromagnétiques a fondamentalement une nature commune : ce qui les distingue dans leur interaction avec la matière est le paramètre qui caractérise chacune : la longueur d'onde λ , ou l'énergie E du photon. Un photon est une particule de masse nulle non chargée, se déplaçant à la vitesse de la lumière c et transportant une quantité d'énergie E déterminée.

IV-I-4- Principe :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux....) présentant les caractéristique de l'état cristallin c'est-à-dire. Un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verre....) des produits cristallisés ^(3,4).

IV-I-5- Propriété des rayons X :

- Les rayons X se propagent dans le vide en ligne droite avec une vitesse égale à C (la vitesse de la lumière).
- Les rayons X ne sont ni dérivés par les champs électriques ni par les champs magnétique.
- La production des rayons X est un phénomène atomique (se sont des photons produits à l'extérieur du noyau) c.-à-d. c'est une conséquence directe des perturbations profondes subies par la structure de l'atome bombardé.
- Les rayons X sont situés du côté des grandes longueurs d'ondes du spectre. Ils sont difficiles à détecter du fait de l'absorption de plus en plus considérable par toute la matière (même de faible densité).
- Les rayons X sont durs s'ils sont situés du côté des grands longueurs d'ondes du spectre. Ils sont difficiles à détecter du fait de l'absorption de plus en plus considérable par toute la matière (même de faible densité).

3. J.P. Eberhat, Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Doin, Editeurs, 1976.

4. R. Jenkins et R. L. Snyder, Introduction to X-ray powder diffractometry vol. 138 in Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications (J.D. Winefordner editor), éd. Wiley Interscience, 1996.

- Les rayons X sont durs s'ils sont situés du côté des petites longueurs d'onde.

Des sources à très hautes tensions sont nécessaires pour leur production et la limitation et due aux difficultés techniques de réalisation.

- On distingue un rayon γ d'un rayon X en étudiant leurs spectres :

1-Un spectre continu ne peut correspondre qu'un rayon X.

2-Un spectre de raies peut correspondre aux deux : un rayon γ s'il caractérise les niveaux d'énergie nucléaire. Un rayon X s'il caractérise les niveaux d'énergie atomique ^(5,6).

IV-I-6- Les rayons X en cristallographie :

L'analyse des cristaux par diffraction de rayon X est aussi appelée radiocristallographie. Ceci permet soit de caractériser des cristaux et de connaître leur structure (travaille alors en général avec des monocristaux), soit de reconnaître des cristaux déjà caractérisés (on travaille en général avec les poudres poly cristallines).

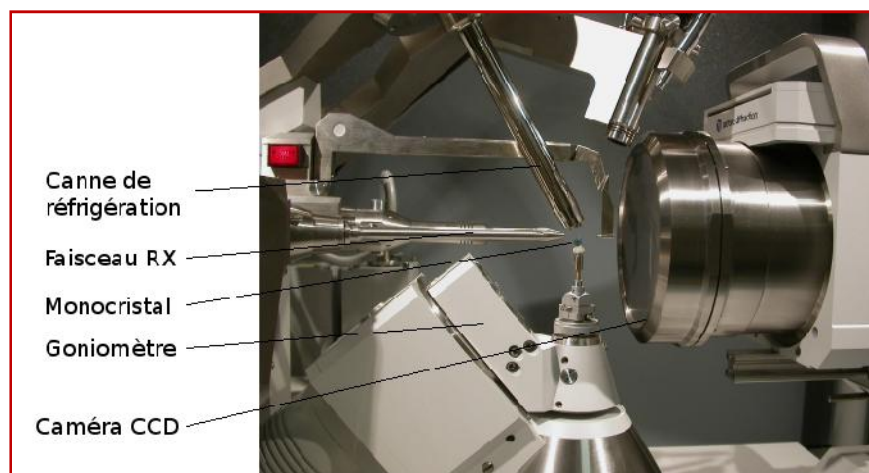


Figure IV.I.3 : Monocristal monté sur de la pâte à modeler sur le diffractomètre.

5. José-Philippe Pérez ; Optique géométrique et ondulatoire ; Editions Masson 1994.

6. Hanawalt J. D., Rinn H.W. & F revel L. K. Indust. Chem. Anal. Ed., 10(1938)457-512.

Pour travailler avec un monocristal, on utilise l'appareil ci-contre :

- Les rayons X sortent par le tube horizontal en haut.
- Le cristal au centre de la photo est trop petit pour être vu ; il est fixé à l'extrémité d'une fine aiguille de verre manipulée par la tête goniométrique sur la droite (qui ressemble au mandrin d'une perceuse) et permet selon trois axes successifs (un vertical, un à 45° et un horizontal) de tourner le cristal dans toutes les orientations tout en le maintenant dans le faisceau de rayon X ;
- Une caméra vidéo (en noir en haut à droite) permet de contrôler que le cristal est bien centré ;
- Un puits en haut à droite est tenu par une lame : le puits sert à arrêter les rayons X directs qui n'ont pas interagi avec le cristal ;
- Un système de refroidissement (à gauche, tube avec des lettres en rouge) permet de refroidir le cristal ;
- N'est pas visible sur la photo le détecteur de rayons X qui est depuis quelques années une caméra CCD permettant de remplacer à la fois les plaques photos et les compteurs ;
- N'est pas visible aussi la source de rayons X et son monochromateur focaliseur qui est composé d'un multicouche miroir à rayons X.
- N'est pas visible l'informatique d'acquisition des données expérimentales.

Utilisé en géologie et en métallurgie, c'est aussi un outil de biophysique, très utilisé en biologie pour déterminer la structure des molécules du vivant, notamment en cristallogénèse (c'est l'art de fabriquer des monocristaux avec une molécule pure) ;

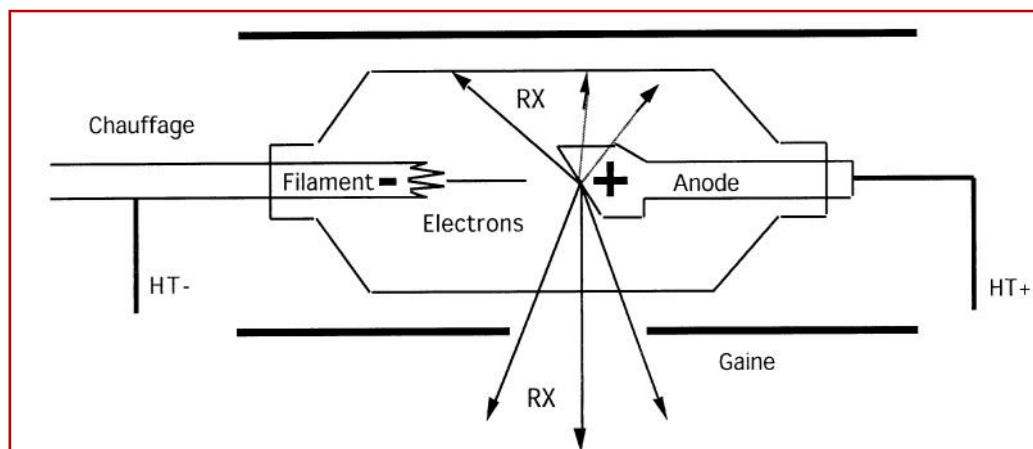
Dans ce cadre, un monocristal de la molécule est mis dans le faisceau de rayons X (manipulé par un goniomètre) permet de déterminer non seulement la structure du cristal, mais aussi et surtout la structure de la molécule. C'est notamment par radiocristallographie que Rosalind Franklin, puis James Watson, Francis Crick, Maurice Wilkins et leurs collaborateurs ont pu déterminer la structure hélicoïdale de l'ADN en 1953⁽⁷⁾.

7. Prix Nobel de Médecine et physiologie 1962 : Fondation Nobel [archive].

IV-I-8- Production des rayons x :**IV-I-8-1- Tube rayon X:****IV-I-8-1- 1-Tube de Coolidge :**

Les faisceaux de rayons X sont généralement produits par des tubes à rayons X. Ce dernier fonctionne de la manière suivante : dans l'enceinte de verre, les électrons sont émis par la circulation d'un courant électrique dans un filament, la plupart du temps c'est le tungstène (W). Ils sont accélérés dans la direction d'une anode par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 50 KV) entre le filament qui sert de cathode et l'anode. Ces électrons entrent en collision avec la cible que constitue le métal de l'anode (quelque matériaux pour l'anticathode (anode) : Cr, Fe, Co, Ni, Cu, W). Des rayons X sont alors produits par deux mécanismes distincts .D'une part, les électrons, se déplaçant à une vitesse très élevée, ont une énergie cinétique (eV) suffisante pour perturber les couches électroniques internes des atomes de la cible. Ces atomes, dans un état excités, vont alors émettre des rayons X en retournant à leur état fondamental. D'autre part, le ralentissement des électrons dans la matière produit un rayonnement de freinage comportant des rayons X.

L'interaction des électrons rapides avec la matière se traduit globalement par un ralentissement des électrons, et l'énergie cinétique perdue se manifeste sous différentes formes. Une fraction importante de cette énergie (~99%) est convertie en chaleur et augmente l'énergie interne de la substance. Le reste (~1%) est rayonné hors de la substance sous forme de photons X.

**Figure IV.I.4 : Tube à rayons X.**

IV-I-8-2- Spectre d'une anticathode:

La (Figure IV.I.5) représente le spectre émis par une anticathode de tungstène soumise à une différence de potentiel anode-cathode de l'ordre de 100KV.

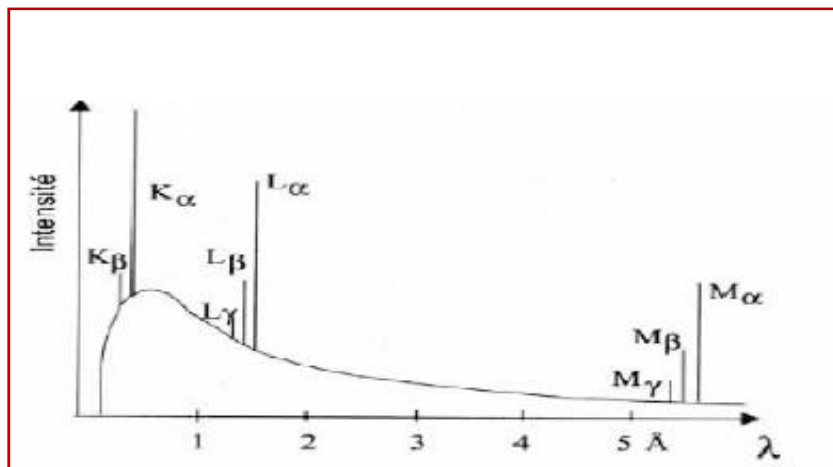


Figure IV.I.5 : Spectre de rayons X.

Ce spectre d'émission est constitué par un fond continu auquel se superpose un spectre de raies.

(K_β, K_α, L_β, L_γ, L_α ...) Les raies se regroupent en série (K, L, M...) et une étude fine montre que ces raies ont une structure assez complexe.

L'intensité des raies est très supérieure à celle du fond continu est caractérisé par une discontinuité brutale du côté des faibles longueurs d'onde.

IV-I-8-2- 1- Spectre continu :

Ce spectre correspond au rayonnement freinage (en allemand bremsstrahlung). Il résulte de l'émission d'une onde électro magnétique par les électrons du faisceau incident qui subissent une décélération brutale lorsqu'ils interagissent avec les électrons de la cible. La longueur d'onde de la discontinuité, qui intervient pour les faibles longueurs d'onde, correspond au transfert de la totalité de l'énergie de l'électron incident au photon X émis :

$$W = e \cdot V = h\nu_{\max} \Rightarrow \lambda_{\min(\text{\AA})} = \frac{h \cdot c}{e \cdot V} = \frac{12394}{V_{(\text{volt})}}$$

Où : h : est la constante de Planck
 ν : la fréquence du rayonnement
 e : la charge de l'électron
 c : la vitesse de la lumière

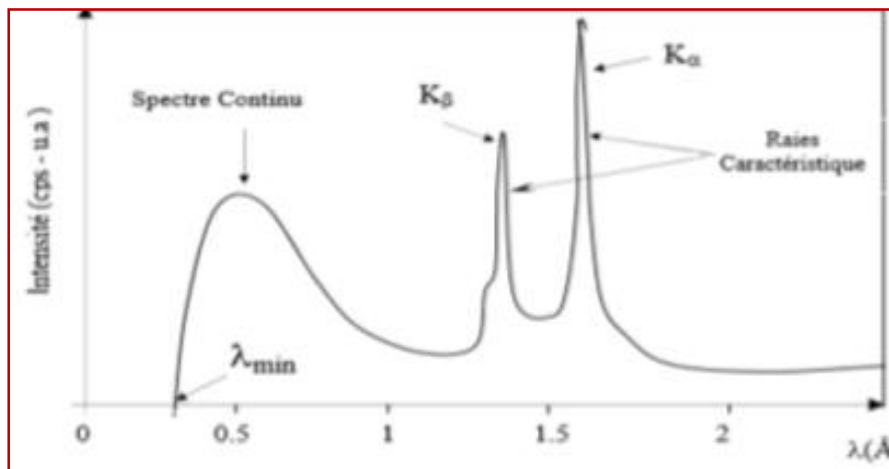


Figure IV.I.6 : Spectre d'émission d'un tube à RX.

IV-I-9- Les méthodes de diffraction :

Les deux grandes méthodes de diffraction sont :

- Méthodes de poudres.
- Méthodes de monocristaux.

IV-I-9-1- Méthode de poudre :

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de 0.01mm), ce qui est presque toujours possible.

On fait tomber le faisceau de rayon X qui est ici monochromatique sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire ou encore étalée sur une lame mince spéciale ⁽⁸⁾.

8. Alain Pénicaud "Les cristaux, fenêtre sur l'invisible" :, Ellipses édition 1999.



Figure IV.I.7 : Poudre.

IV-I-9-1-1- Principe de la méthode :

On fait tomber le faisceau de rayon X qui ici monochromatique qui arrive dans un tube appelé collimateur, sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire (capillaire de Lindemann) ou encore étalée sur une lame mince spéciale.

L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux (microcristaux) présente (en principe non orientés) il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle 2θ de Bragg. On enregistrera donc les rayons diffractés sur un film photographique. Le faisceau direct (rayon émergent situé dans le prolongement du rayon incident) est absorbé dans un autre tube appelé puits.

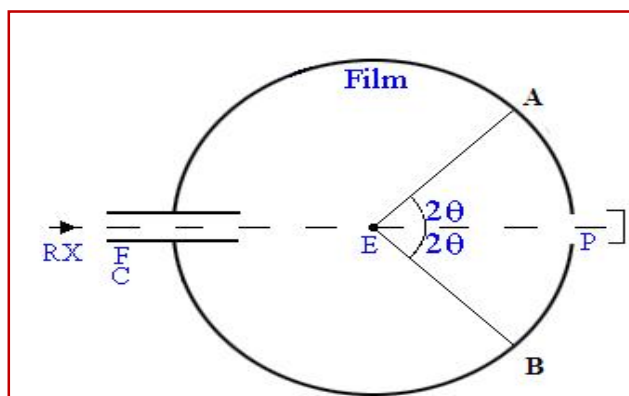


Figure IV.I.8 : Principe de la méthode de Debye-Scherrer.

F,C :fente, collimateur du rayonnement X

E : place de l'échantillon

P = puits d'absorption des rayons X

IV-I-9-1-2- Principe de la diffraction X par une poudre :

Puisque la poudre est formée d'un très grand nombre de cristallites (>10⁶) orientés de façon aléatoire, alors, statistiquement, il en existe toujours un grand nombre pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident l'angle défini par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

IV-I-9-2- Méthode des monocristaux :

IV-I-9-2-1- Définition d'un monocristal :

Le terme monocristal, ou cristal unique peut signifier que l'échantillon se solidifie à partir d'un seul germe de telle manière qu'aucune partie dudit échantillon n'a une orientation qui diffère de plus de 5° de l'orientation moyenne ⁽⁹⁾. Il est également utile de définir un cristal unique comme un échantillon dont les limites sont les surfaces externes, ceci le différencie clairement d'un cristal de grandes dimensions qui est entouré par des joints de grains dans une masse polycristalline. Le cristal n'a pas à être parfait, mais peut, au contraire, contenir les diverses imperfections rencontrées dans les polycristaux ⁽¹⁰⁾.



Figure IV.I.9 : Monocristal.

9. J.W.RUTTER, « crystal growth from the liquid phase » in technique of metals research, techniques of materials preparation and handling, volume 1, part 2, edited by R.F. bunshah. Wiley, New York 1968. 10. W.WENGARD, « introduction à la solidification », Paris 1971.

IV-I-9-2-2- Diffraction des rayons x sur monocristal :

Les rayons X comme toutes les ondes électromagnétiques, peuvent interagir avec la matière de différentes façons dont les principales sont l'absorption et la diffusion (élastique ou inélastique). Dans les expériences de diffraction, nous nous intéressons essentiellement à la diffusion élastique Thomson, c'est-à-dire à la diffusion sans changement d'énergie entre le faisceau incident et le faisceau diffuse. Les calculs se feront dans l'approximation cinématique de la diffraction, en considérant le détecteur loin du cristal, avec conservation de l'énergie du faisceau incident et sans diffusion multiple. Les méthodes de détermination des structures cristallines apportent des indications essentielles sur l'organisation de la matière à l'état cristallin. Une telle information est indispensable pour comprendre les propriétés physiques et chimiques du matériau étudié. La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité de déterminer avec précision leur composition chimique. La diffraction des rayons X présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive et s'accommode avec des petits échantillons sous diverses formes (monocristalline, poly cristalline, couches minces).

IV-I-9-2-2-1- Principe de la diffraction des rayons x :

La diffraction des rayons X est une méthode expérimentale permettant de déterminer la structure d'un échantillon cristallin. Le principe de l'expérience consiste à envoyer un faisceau de rayons X, monochromatique en général, sur un cristal et de détecter l'intensité des rayons diffractés par celui-ci. Les rayons X ont une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances interatomiques et permettent ainsi d'obtenir des informations structurales sur le composé étudié.

Si un faisceau de rayons X est envoyé sur un cristal, les électrons de ce dernier commencent à osciller et sont soumis à une accélération. Par conséquent chaque électron émet des ondes électromagnétiques de même énergie, qui interfèrent soit de manière constructive, soit de manière destructive. Les atomes du cristal étant arrangés périodiquement les rayons transmis sortent du cristal dans des directions privilégiées et leurs intensités sont amplifiées. La condition pour l'observation d'un rayon diffracté dans un certain angle par rapport au rayon incident est donnée par la loi de Bragg (**Figure IV.I.10**).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où :

n : est l'ordre de la diffraction,

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d : la distance entre deux plans réticulaires,

θ : l'angle d'incidence des rayons X.

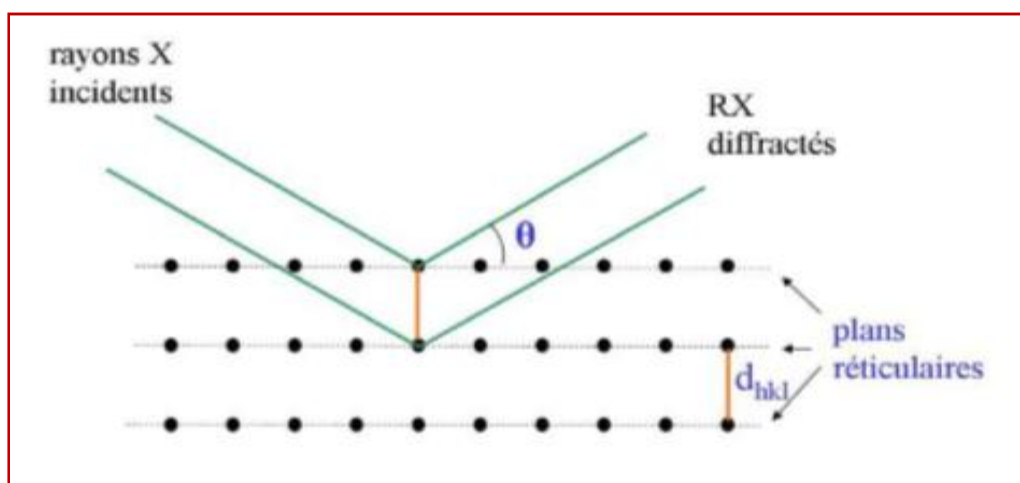


Figure IV.I.10 : Schéma illustrant la loi de Bragg. Interférence constructive quand la différence de marche entre les rayons diffractés est un multiple entier de λ .

Les rayons diffractés sont détectés sur un cliché de diffraction (**Figure IV.I.11**) qui est constitué de taches ou pics de Bragg. Le cliché de diffraction contient plusieurs informations. La position des pics de Bragg est caractéristique des paramètres de la maille du cristal tandis que leur intensité est fonction des atomes qui constituent le plan diffractant.

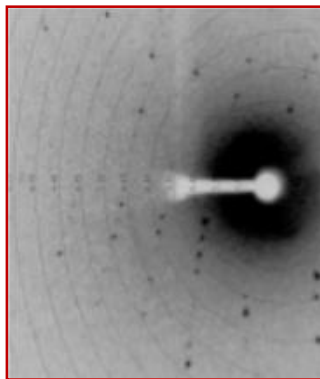


Figure IV.I.11 : Cliché de diffraction.

On peut déduire de la loi de Bragg que plus la distance inter réticulaire d est petite, plus $\sin(\theta)$ (et donc θ) est grand. Ainsi, des plans réticulaires proches l'un de l'autre diffractent à grand angle. Les réflexions à grand angle permettent alors de discerner plus de détails dans la densité électronique, ce qui correspond à une résolution élevée des données de diffraction. En théorie, dans un cristal parfait, des plans réticulaires infiniment proches pourraient donner lieu à la diffraction et satisfaire la condition de Bragg. En réalité, les cristaux présentent souvent des imperfections et il y a une limite de diffraction naturelle (qui varie d'un cristal à l'autre). L'expérience de diffraction donne alors accès à l'intensité des rayons diffractés par le cristal.

IV-I-10- Effets sur la santé :

Les rayons X sont des radiations ionisantes. Une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des brûlures (radiomes) mais aussi des cancers et des anomalies chez le nourrisson et l'enfant de moins de 1 an.

Les personnels travaillant avec des rayons X doivent suivre une formation spécifique, être protégés et suivis médicalement (ces mesures peuvent être peu contraignantes si l'appareil est bien «étanche» aux rayons X).

IV-I-11- Autres utilisations des rayons X :

Les rayons X sont surtout connus du grand public pour l'imagerie médicale : radiographies, radiothérapies et tomographie (scanner). Cependant, outre le fait qu'ils traversent facilement la matière, Les rayons X ont d'autres propriétés intéressantes, ils interagissent de manière particulière avec la matière. Ceci permet de faire de l'analyse chimique.

Mais l'utilisation des rayons X ne se limite pas au seul domaine de la médecine :

Les services de sécurité les utilisent pour examiner le contenu des valises ou des conteneurs aériens et maritimes sur écran. Les policiers les exploitent afin d'analyser les fibres textiles et les peintures se trouvant sur le lieu d'un sinistre. En minéralogie, on peut identifier divers cristaux à l'aide de la diffraction des rayons X.

IV-II- Spectroscopie infrarouge

IV-II-1- Introduction :

Le rayonnement infrarouge est intuitivement perceptible par la simple exposition de la peau à la chaleur émise par une source chaude dans le noir, mais il ne fut prouvé qu'en 1800 par William Herschel, un astronome anglais d'origine allemande, au moyen d'une expérience très simple : Herschel a eu l'idée de placer un thermomètre à mercure dans le spectre obtenu par un prisme de verre afin de mesurer la chaleur propre à chaque couleur. Le thermomètre indique que la chaleur reçue est la plus forte du côté rouge du spectre, y compris au-delà de la zone de lumière visible, là où il n'y avait plus de lumière. C'était la première expérience montrant que la chaleur pouvait se transmettre indépendamment d'une lumière visible (ce phénomène était parfois appelé à l'époque la chaleur obscure ou rayonnement sombre). Il a dans le même temps montré qu'un prisme pouvait dévier un rayon calorique.

IV-II-2- Définition :

La spectroscopie infrarouge (IR) est dans son principe identique à la spectroscopie UV-visible. Le domaine de longueur d'onde utilisé est (2500nm, 25000nm). Les OEM interagissent avec les liaisons covalentes de la molécule. Pour cette raison la spectroscopie IR permet de repérer la présence de certaines liaisons et d'en déduire les groupes caractéristiques présents dans la molécule.

IV-II-3- Source d'infrarouge :

La première source de rayons infrarouges est le soleil, dont le rayonnement s'apparente à celui d'un corps noir. Les radiations infrarouges de l'astre solaire traversent s'apparente à celui d'un corps noir. Les radiations infrarouges de l'astre solaire traversent aisément l'atmosphère, même si certaines d'entre elles sont absorbées par le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Parmi les autres sources d'infrarouge, on peut citer les lampes à incandescence à filaments de tungstène ou de carbone lorsqu'elles sont en basse tension ; certaines diodes, les flammes, ou certains lasers à gaz.

IV-II-4- Principe :

Cette technique s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes, au sein d'une molécule. Il s'agit d'une spectroscopie d'absorption ⁽¹⁾. Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel ⁽²⁾. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8µm à 1000 µm. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5µm soit 12500-4000 cm⁻¹), le moyen infrarouge (2,5 à 25µm soit 4000-400 cm⁻¹) et le lointain infrarouge (25 à 1000µm soit 400-10 cm⁻¹) Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle ⁽³⁾. La molécule, assemblage non rigide d'atomes, ressemble à un système de balles (les atomes), liées les unes aux autres par des ressorts de constante de raideur plus ou moins grande (les liaisons) dont les vibrations apparaissent à des fréquences déterminées. Pour une liaison covalente A-B, modélisée par deux balles de masses m_A et m_B, liées par un ressort de constante de raideur k, la fréquence de vibration ν₀ Vérifie :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Avec m_a et m_b la masse réduite du système.

1. K. Peter C. Vollhardt, Neil Eric Schore, Traité de chimie organique, De Boeck Supérieur, 2004.

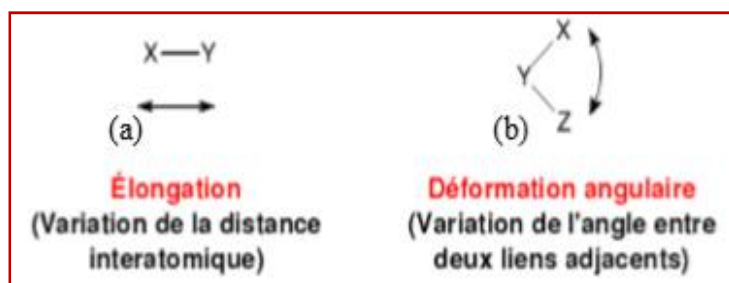
2. Pierre de Félice, Histoire de l'optique, Harmattan, 2009.

3. J. Mendham, Analyse chimique quantitative de Vogel, De Boeck Supérieur, 2005.

Quand un rayonnement infrarouge de l'une des fréquences de vibration ν_0 de la molécule la frappe, il y a résonance ; l'amplitude de la vibration s'accroît et de l'énergie est absorbée. Le spectre d'absorption IR de la molécule comporte ainsi des bandes d'absorption, assez larges, qui correspondent aux transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle ⁽⁴⁾.

IV-II-5- Modes vibrationnels :

L'absorption de la radiation infrarouge par la molécule met en jeu deux catégories principales de modes de vibration les modes d'élongation ou étirement et les modes de déformations dans et hors du plan ⁽⁵⁾.



Figures IV.II.1 : modes de vibration.

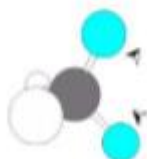
Les groupes d'atomes ou au moins de deux atomes qui sont identiques ont deux modes d'élongation et deux modes de déformation angulaire: symétrique et asymétrique. De plus, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan.

Dans le cas du groupement méthylène (CH_2), par exemple, ces différents modes vibrationnels sont illustrés par les configurations atomiques suivantes:

4. Peter Larkin, Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation, Elsevier, 2011.

5. « Modes de vibration » [http : www.IRTutorial.htm](http://www.IRTutorial.htm) .

IV-II-5-1- Les élongations :



Elongation symétrique à 2853cm⁻¹



Elongation asymétrique à 2926cm⁻¹

Les élongations requièrent généralement des énergies plus hautes (fréquences plus hautes) que les déformations angulaires.

IV-II-5-2-1- Les déformations angulaires dans le plan :



Cisaillement (symétrique) à 1465 cm⁻¹

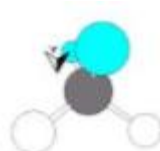


balancement (asymétrique) à 720 cm⁻¹

IV-II-5-2-2- Les déformations angulaires hors du plan :



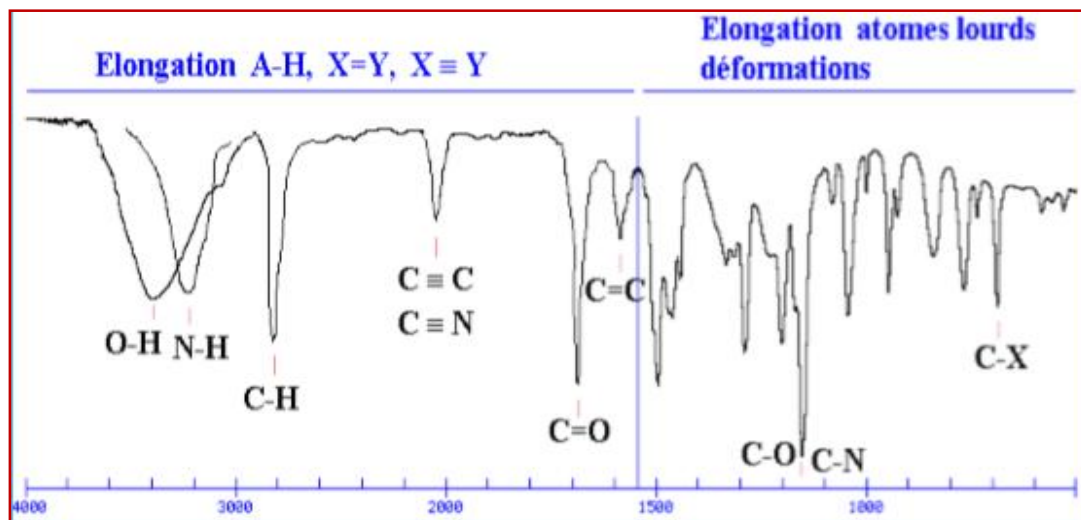
Torsion (symétrique) à 1150-1350cm⁻¹



hochement (asymétrique) à 1150-1350cm⁻¹

IV-II-6- Présentation et Interprétation de spectre infrarouge :

Le spectre infrarouge (**Figure IV.II.2**) permet d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.



Région de groupe fonctionnel

Région de l'empreinte digitale

Figure IV.II.2 : band d'absorption dans un spectre infrarouge.

La section de gauche ($>1500\text{ cm}^{-1}$) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes pour les liens C=O, O-H, NH, C=C, C≡C, C≡N et NO₂ est généralement évidente et procure de l'information structurale importante. Il est aussi souvent inutile d'analyser de façon très détaillée les absorptions CH vers 3000 cm^{-1} puisque presque tous les composés organiques ont des absorptions dans cette région⁽⁶⁾. Entre 1500 et 400 cm^{-1} : cette zone est plus complexe ; elle est appelée empreinte digitale de la molécule. Elle est caractéristique de la molécule, mais il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis⁽⁷⁾.

6. S. Flügge, Light and Matter II, Springer, 2013.

7. Brian C. Smith, Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach, CRC Press, 1998.

V-1- Introduction :

L'aniline, connue sous le nom de phénylamine ou aminobenzène, est un composé organique de formule $C_6H_5NH_2$. Constituée d'un groupe phényle attaché à un groupe amino, l'aniline est une amine aromatique. Comme la plupart des amines volatiles, il possède l'odeur désagréable du poisson pourri. Il s'enflamme facilement, brûlant avec une flamme enfumée caractéristique des composés aromatiques. L'aniline est incolore et est légèrement soluble dans l'eau et se mélange facilement avec la plupart des solvants organiques⁽¹⁾.

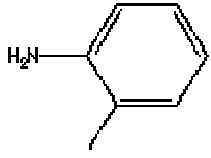
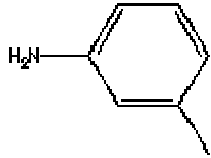
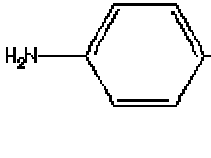
V-2- Définition :

La toluidine est l'autre nom de la méthylaniline ou de l'aminotoluène. Il y a trois isomères structuraux, ortho- toluidine, méta- toluidine et para- toluidine. Le préfixe de ces trois composés indique les positions des groupes amino par rapport au groupe méthyle sur le même cycle benzénique. Ils peuvent être obtenus à partir de goudron de houille en tant que sous-produits dans la distillation fractionnée ou peuvent être préparés en réduisant le nitrotoluène qui est obtenu par nitration du toluène. Les toluidines sont des composés homologues de l'aniline (l'amine aromatique la plus simple). Ils montrent des propriétés classiques d'amine aromatique. Ce sont des composés basiques faibles. La toluidine n'est pas soluble dans l'eau mais soluble dans une solution aqueuse acide. L'O-toluidine et la m-toluidine sont limpides au liquide jaune pâle et huileux. Mais la P-toluidine se solidifie en un solide cristallin blanc cassé à environ 43 ° C car il a une structure plus symétrique. Ils sont sensibles à l'air et à la lumière et ont tendance à s'assombrir lors du stockage. Ils sont toxiques s'ils sont inhalés, ingérés ou absorbés par la peau. Les marchés typiques d'utilisation finale des toluidines et de leurs dérivés sont des produits d'imagerie comme les pigments, les colorants et les produits chimiques photographiques. Ces composés sont également utilisés dans la production d'antioxydants, de produits chimiques agricoles, pharmaceutiques et de caoutchouc⁽²⁾.

1. <http://www.inrs.fr/htm/aniline.html>.

2. B. J. Alloway, Heavy Metals in Soils, 2nd ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow (1995).

V-3- Propriétés ^(3,4) :

Otto-toluidine.	Meta-toluidine.	Para-toluidine.
		
2-Methylaniline	3-Methylaniline	4-Methylaniline

V-3-1- Propriétés physiques et chimiques :

	o-TOLUIDINE	m-TOLUIDINE	p-TOLUIDINE
point de fusion	-14.7 C	-30 C	43 C
point d'ébullition	200 C	203 C	201 C
gravité spécifique	1.008	0.989	0.962
solubilité dans l'eau	légèrement		
indice de réfraction	1.5725	1.5681	1.5636
Classement NFTA	santé-3; inflammabilité-2; réactivité-0		
point de rupture	86 -87 C		
la stabilité	Stable dans des conditions ordinaires		

V-3-2- Application ⁽⁵⁾:

Fabrication de divers colorants et pigments, photochimiques, intermédiaires pharmaceutiques.
Fabrication d'antioxydants, agent de durcissement, accélérateur pour l'industrie des polymères et du caoutchouc

V-3-3- Spécification :

propriété	o-TOLUIDINE	m-TOLUIDINE	p-TOLUIDINE
Apparence	Liquide clair à jaune pâle ayant tendance à s'assombrir lors du stockage		Clair à rougeâtre fondu fondu ou clair à liquide jaune pâle
Pureté	99.5% min	99.3% min	99.5% min
Impureté d'isomère	0.5% max	0.6% max	0.5% max
Humidité	0.2% max	0.2% max	0.1% max
point de congélation	-	-	43 °C min

3. Sellers, C. & Markowitz, S. (1992) Reevaluating the carcinogenicity of ortho-toluidine: a new conclusion and its implications. Regul. Toxicol. Pharmacol., 16, 301-316

4. de Serres, F.J. & Ashby, J., eds (1981) Progress in Mutation Research, Volume 1, Evaluation of Short-Term Tests for Carcinogens. Report of the International Collaborative Program, Amsterdam, Elsevier

V-3-4- Synonymes :➤ **o-TOLUIDINE :**

Methyl-2-aminobenzene; 2-Aminotoluene; C.I. 37077; o-Methylaniline; o-Tolylamine; 2-Methyl-1-aminobenzene; 2-Methylbenzenamine; 1-Amino-2-methylbenzene; 2-Amino-1-methylbenzene; 1-Methyl-2-aminobenzene;

➤ **m-TOLUIDINE :**

m-Tolylamine; 3-Methylbenzenamine; 3-Aminophenylmethane; m-Toluamine; m-Aminotoluene;

➤ **p-TOLUIDINE :**

4-Aminotoluene; 4-methylbenzenamine;

V-4-Production :

L'aniline est produite dans l'industrie en deux étapes à partir du benzène

1. Premièrement, le benzène est nitré en utilisant un mélange concentré d'acide nitrique et d'acide sulfurique qui donne du nitrobenzène.
2. Dans la deuxième étape, le nitrobenzène est hydrogène

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

V-5- Synthèse de nitrobenzène et de la toluidine⁽⁶⁾ :

En variante, l'aniline est également préparée à partir de phénol et d'ammoniac.

Dans le commerce, on distingue trois marques d'aniline: huile d'aniline pour le bleu, qui est l'aniline pure; huile d'aniline pour le rouge un mélange de quantités équimoléculaires d'aniline et d'ortho- et para-toluidines; et huile d'aniline pour safranine, qui contient de l'aniline et de l'ortho-toluidine.

V-6-Dérivés d'aniline

De nombreux dérivés de l'aniline peuvent être préparés à partir de composés aromatiques nitrés. Une nitration suivie d'une réduction du toluène donne des toluidines. Il y a trois isomères de la toluidine qui sont l'o-toluidine, la m-toluidine et la p-toluidine. Les o-stands pour ortho-, m- signifie méta, et p- signifie para.

5. D.C. Adriano, Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York(1986).

6. Stuermer, D.H., Ng, D.J. & Morris, C.J. (1982) Organic contaminants in groundwater near an underground coal gasification site in northeastern Wyoming. 582-587.

Tous les trois sont des arylamines dont les structures chimiques sont similaires à l'aniline sauf qu'un groupe méthyle est substitué dans le noyau benzénique. La différence entre ces trois isomères est la position où le groupe méthyle (-CH₃) est lié au cycle par rapport au groupe fonctionnel amino (-NH₂).

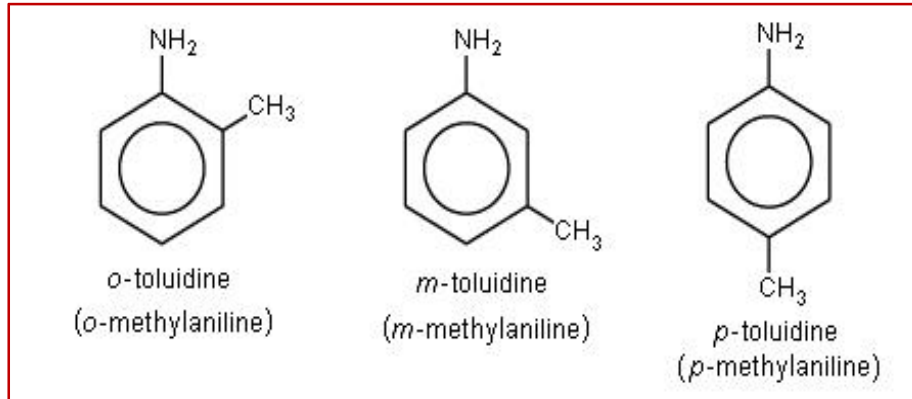


Figure .1 : Structure d'Aniline.

Les ortho- et méta-toluidines sont généralement des liquides visqueux, mais la para-toluidine est un solide. Les toluidines sont utilisées dans la production de colorants. Dans l'environnement professionnel, il existe un potentiel d'effets cancérigènes et génotoxiques significatifs.

Les principaux signes de toxicité après une exposition aiguë à court terme à ces produits chimiques sont la méthémoglobinémie et les effets connexes sur la rate ou la vessie⁽⁷⁾.

7.NOES (1999) National Occupational Exposure Survey 1981–83. Unpublished data as of July 1999. Cincinnati, OH, Department of Health

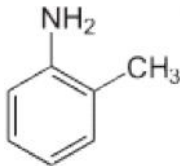
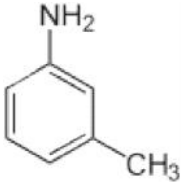







Isomères de la toluidine			
Nom commun	<i>o</i> -toluidine	<i>m</i> -toluidine	<i>p</i> -toluidine
Autres noms	<i>o</i> -méthylaniline	<i>m</i> -méthylaniline	<i>p</i> -méthylaniline
nom chimique	2-amino-1-méthylbenzène	3-amino-1-méthylbenzène	4-amino-1-méthylbenzène
			
Formule chimique	C ₇ H ₉ N		
Masse moléculaire	107,17 g/mol		
Point de fusion	-23 °C	-30 °C	43 °C
Point d'ébullition	199 à 200 °C	203 à 204 °C	200 °C
Densité	1,00 g/cm ³	0,98 g/cm ³	1,05 g/cm ³
N° CAS	95-53-4	108-44-1	106-49-0
SMILES	CC1=C(N)C=CC=C1	NC1=CC(C)=CC=C1	NC1=CC=C(C)C=C1
NFPA 704			
SIMDUT	 B3, D1A, D2A,	 B3, D1A,	Produit non classifié
SGH	 Danger H301, H319, H331, H350, H400,	 Danger H301, H311, H331, H373, H400,	 Danger H301, H311, H317, H319, H331, H351, H400,

Tableau V.1 : Isomères de la toluidine

VI-1-Introduction :

Les composés hybrides organique-inorganiques ont été étudiés au cours de ces dernières décennies pour leurs propriétés spécifiques et leurs applications potentielles. Ces composés

présentent une large gamme d'interactions moléculaires dans leurs réseaux tridimensionnels, de la forte liaison ionique ou hydrogène aux faibles contacts de Van Der Waals. La liaison hydrogène joue un rôle clé dans le processus de l'association moléculaire, et par conséquent elle fournit une source de nouveaux matériaux avec des propriétés physico-chimiques et biologiques prometteuses^(1,2). Les sels organiques-inorganiques à base d'acides aminés, d'amines et de leurs dérivés sont parmi les systèmes les plus étudiés en raison de leur utilisation en chimie pharmaceutique et dans des dispositifs d'optique non linéaire. Les amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires sont des dérivés de l'ammoniac dont un hydrogène au moins est remplacé par un radical aromatique, le meilleur représentant de cette famille est la Toluidine (monoaminobenzène).

La Toluidine est un composé organique avec une fonction amine primaire, c'est-à-dire un atome d'azote lié à un carbone et à deux hydrogènes ; l'atome de carbone appartenant à un noyau benzénique, il s'agit de la plus simple de toutes les amines aromatiques. Par exemple, les dérivés de l'aniline sont utilisés comme réactifs dans plusieurs processus industriels et pharmaceutiques, car ils peuvent servir comme précurseurs dans la synthèse de colorants, de pesticides et des antioxydants^(3,4).

VI-2- Méthode de synthèse:

Le 4-méthylanilinium nitrate est obtenu par le mélange d'une quantité de para-méthylaniline préalablement dissoute dans l'éthanol et d'acide nitrique (1M) avec un rapport molaire 1/1, la solution est laissée sous agitation pendant quelques minutes à une température de 40°C, l'évaporation lente sous une hotte à température ambiante conduit, quelques jours après, à la formation de beaux cristaux prismatiques marron.

1. Mas-Torrent. M., Turner. S. S., Wurst. K., Vidal-Gancedo. J., Ribas. X., Veciana. J., Day. P., & Rovira. C. (2003). *Inorg. Chem.*, **42**, 7544–7549.

2. Zhou. H.-P., Zhu. Y.-M., Chen. J.-J., Hu. Z.-J., Wu. J.-Y., Xie. Y., Jiang. M.-H., Tao. X.-T. & Tian. Y.-P. (2006). *Inorg. Chem. Commun.* **9**, 90–92.

Partie 2

Expérimentale

3. Whysner. J., Verga. L., Williams. G. M. (1996). *Pharmacol. Ther.* **71**, 107.

4. Hohenberg. P. and Kohn. W. (1964). *Phys. Rev. B.* **136**, 864.

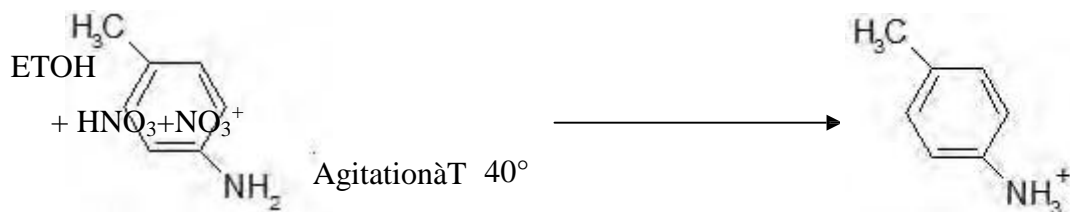


Figure VI.1: Synthèse de para-méthylanilinium nitrate.

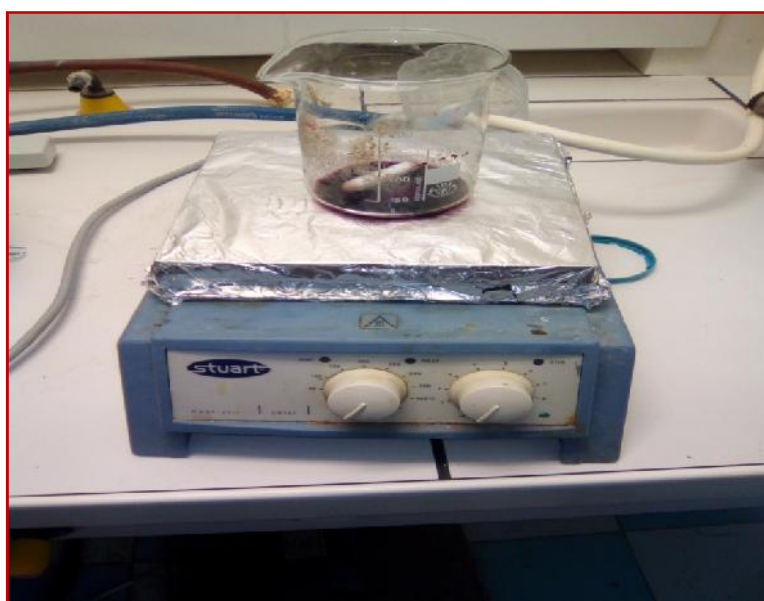


Figure VI.2: Préparation de la solution.



Figure VI.3: Evaporation lente.

Partie 2

Expérimentale

VI-2-1-Protonation du cation organique :

La Toluidine est une base faible avec un seul site de protonation, elle réagit avec les acides forts en formant des sels d'anilinium ($C_6H_5-NH_3^+$).

L'utilisation de l'acide nitrique fort laisse prévoir une libération complète des protons ce qui induit par conséquent une protonation de la matrice organique sur les sites susceptibles d'accepter des protons qui est le groupement amine $-NH_2$ comme le montre la réaction suivante:

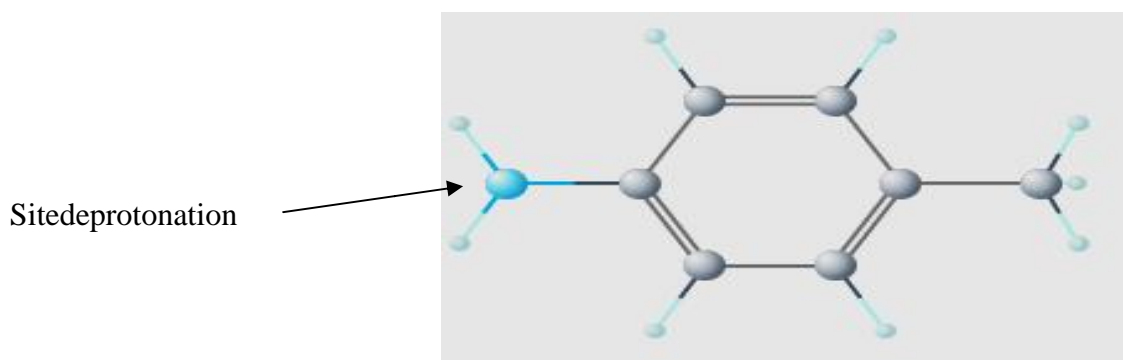


Figure VI.4 : Site de protonation de la para-méthylaniline.

VI-3- Caractérisation par spectroscopie IR :

VI-3-1-Introduction :

Pour s'assurer de nos constatations et les justifier, nous avons pensé à une autre méthode de caractérisation qui ne dépend ni de la distribution dans l'espace, ni de l'ordre des molécules de l'échantillon, mais seulement de la molécule, de son environnement et de son comportement, la spectroscopie Infrarouge nous a paru la plus appropriée à ce cas complexe.

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau ⁽⁵⁾.

IV-3-2-Mode opératoire et accessoires de spectroscopie FTIR :

Le spectre FTIR a été enregistré dans le domaine $4000-400\text{ cm}^{-1}$ en utilisant des pastilles de KBr à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Perkin-Elmer à température ambiante.

5. B. Wojtkowiak, M. Chabanel, « spectrochimie moléculaire », Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, (1977).

Les échantillons solides peuvent être préparés de six manières majeures :

Partie 2

Expérimentale

- Nettoyer le matériel avec l'acétone pour éliminer les matières précédentes.
- Dans un mortier Agathe broyer l'échantillon avec une quantité de sel purifié spécialement (comme le bromure de potassium).



Figure VI.5 : Mortier Agathe.

- Ajouter le mélange dans un moule.



Figure VI.6 : Le moule.

Partie 2

Expérimentale

- Le moule sous la presse pression de 10 tons à 5 minutes.

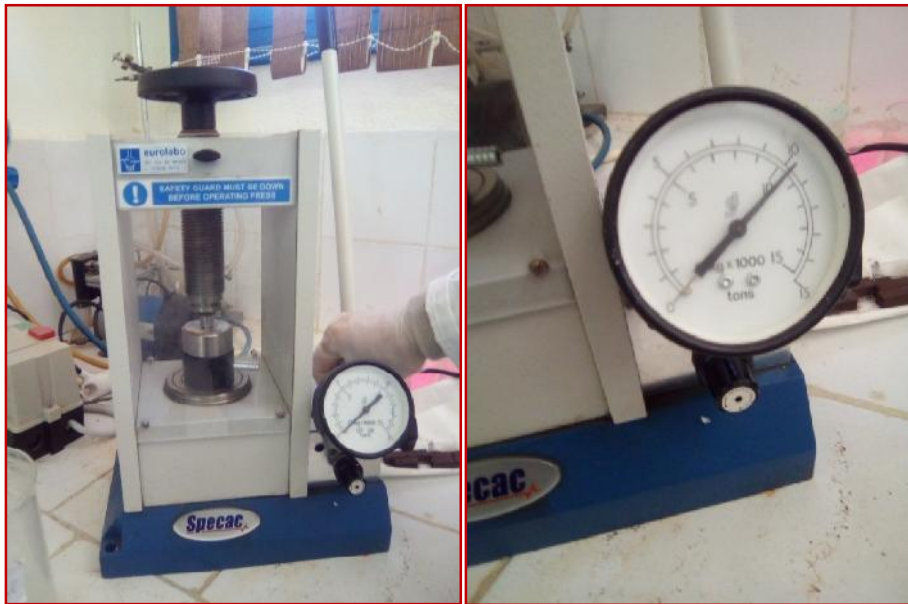


Figure VI.7 :Pression hydraulique.**Figure VI.8 :**Indicateur de pression.

- Faire sortir les pastilles métalliques de la mole en utilisant une bague d'extraction.
- Séparer maintenant les deux pastilles de métal pour obtenir la pastille de solide.



Figure VI.9:La pastille de solide.

Partie 2

Expérimentale

- Placer la pastille dans le porte échantillon.



Figure VI.10: Le porte échantillon.

- Placer le porte échantillon dans le Spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).



Figure VI.11: Spectrophotomètre Infrarouge.

Partie 2

Expérimentale

IV-3-3-Analyse du spectre :

IV3--3-1-La toluidine :

Les toluidines présentent dans le domaine de longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm deux bandes d'absorption. Pour étudier la cristallisation de ces amines, il faut donc choisir une source qui émette soit à 230, soit à 280 nm. Afin de faciliter les conditions expérimentales lors de cristallisation, nous avons choisi la bande d'absorption située vers les plus grandes longueurs d'onde. L'étude spectroscopique préliminaire se rapporte donc au comportement de cette bande d'absorption, c'est-à-dire aux variations d'intensité et aux variations de longueurs d'onde dans différents solvants. A l'aide de ces résultats, nous nous proposons également de préciser la nature de la transition qui est tantôt définie comme une bande caractéristique du benzène ⁽⁶⁾, tantôt comme une bande nouvelle due au substituant.

Par l'étude expérimentale, on observe que l'on est en présence "d'une bande de transfert, caractéristique d'un transfert de l'électron entre les substituants et le cycle".

6.K.KIMURA,H.TSUBOMURA et S.NAGAKURA.Bull.Chem.Soc.Jap.37,1336(1964).

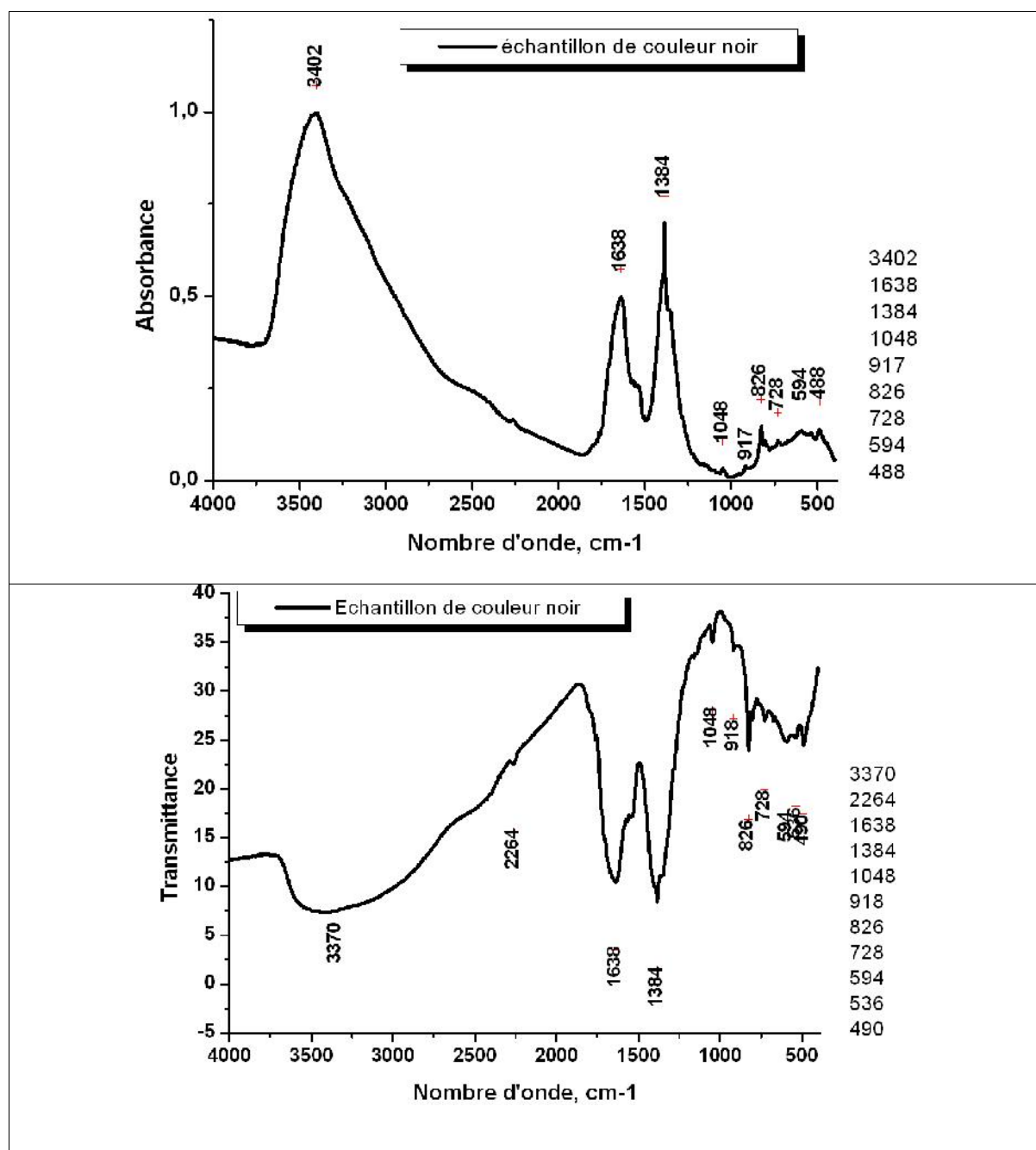


Figure VI.12 : SpectreInfrarouge.

VI-3-3-2-Modes de vibration du cycle aromatique et du groupement méthyle :

Le pic observé à 1638 cm^{-1} est issu de l'élongation de la liaison (C=C) du cycle benzénique. En outre, la fréquence mesurée à 3006 cm^{-1} revient au mode de vibration d'élongation des (C-H) aromatiques. Vers 1283 cm^{-1} apparaît le mode de déformation dans le plan de ces liaisons⁽⁷⁾.

En ce qui concerne la présence d'une bande fine et intense vers 1255 cm^{-1} , elle démontre le mode de déformation dans le plan de ces liaisons $\text{C}(sp^2)\text{-H}$ ⁽⁸⁾. Le spectre FTIR présente également deux pics vers $2976/2938$ et 2857 cm^{-1} , ces absorptions sont attribuables aux élongations asymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ et symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ du groupement méthyle. De plus, le mode de balancement (rocking) caractéristique aux (C-H) du méthyle apparaît sous forme d'une bande d'absorption très intense vers 1148 cm^{-1} ⁽⁹⁾.

IV-3-3-3-Modes de vibration de l'anion nitrate :

La formation des anions nitrates est mise en évidence avec la présence des bandes situées à 1385 et 1019 cm^{-1} qui sont associées aux élongations asymétrique et symétrique de ces derniers. Tandis que, les modes de déformation hors du plan et dans le plan sont observés vers 824 et 690 cm^{-1} , respectivement⁽¹⁰⁾.

VI-3-3-4-Modes de vibration du groupement ammonium :

Les acides aminés protonés présentent deux bandes d'absorption dans les régions $3150\text{-}3000$ et $1550\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$, associées aux modes de vibration d'élongation et de déformation du groupement ammonium⁽¹⁰⁾. L'observation de deux bandes à 3030 et 1507 cm^{-1} dans le spectre de 4-méthylanilinium nitrate confirme la protonation de la fonction amine de para-méthylaniline et la formation d'un composé à transfert de protons.

7. Panicker, C. Y., Varghese, H. T., Pillai, K. M., Nair, M., Raju, K. & Laila, M. (2009). *Orient. J. Chem.* 25(3), 695-700.

8. Marchewka, M. K., Drozd, M. & Pietraszko, A. (2003). *Mat. Sci. Eng.* 100B, 225-233.

9. Pawlukojc, A., Bobrowicz, L., Natkaniec, I. & Leciejewicz, J. (1995). *Spectrochim. Acta A.* 51(2), 303-308.

10. Marchewka, M. K. & Pietraszko, A. (2005). *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 66, 1039-1048.

VI-4- Caractérisation par diffraction RX :

Le but principal de la présente étude est d'examiner la liaison hydrogène dans la forme cristalline de 4-méthylanilinium nitrate.

Le méthylaniline se trouve sous d'autres noms : toluidine ou aminotoluène. Il existe trois isomères de cette structure, l'ortho-méthylaniline, la méta-méthylaniline et le para-méthylaniline. Le préfixe de ces trois composés indique des positions de groupes amines par rapport au groupe méthyle sur le même noyau benzénique. Le composé para-méthylaniline (voir Figure VI.1) est une amine aromatique monocyclique (base faible). Cette molécule est génétiquement active, cancérigène chez les rats⁽¹¹⁻¹³⁾. Des études suggèrent que le produit de la décomposition de para-méthylaniline peut être le mutagène approximativement actif plutôt que la molécule mère⁽¹⁴⁾. Le méthylanilinium nitrate cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ du système monoclinique avec les paramètres : $a=5,6725$, $b=8,5507$, $c=17,621$, $\beta=98,771^\circ$.

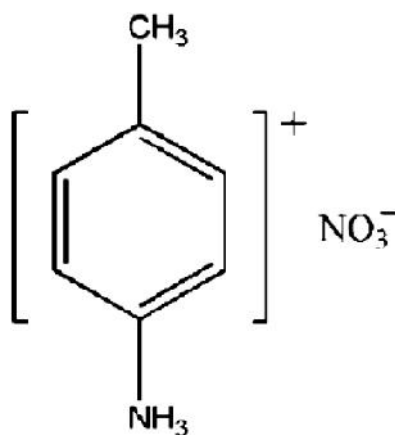


Figure VI.13 : Structure chimique du composé para-méthylanilinium nitrate.

VI-4-1- Etude cristallographique :

L'enregistrement des données diffractées du composé étudié «4-méthylanilinium nitrate (p-METANIN)» à température cryogénique 100K a été réalisé, et la résolution structurale a conduit à une structure formée d'une entité cationique 4-méthylanilinium, un anion de nitrate ordonné. Nous avons procédé à cette collecte dans le but d'établir une étude des liaisons hydrogène puisque après la résolution on ne peut pas aller au-delà.

11. A. B. Russfield, F. Homburger, E. K. Weisburger and J. H. Weisburger. Further studies on carcinogenicity of environmental chemicals including simple aromatic amines. *Toxic. appl. Pharmac.* (1973). **25**, 446-447.

12. V. W. Mayer, Induction of Mitotic Crossing Over in *Saccharomyces* by p-Toluidine. *Molec. gen. Genet.* (1977). **151**, 1-4.

13. S. Udenfriend, C. T. Clark, J. Axelrod, and B. B. Brodie. Ascorbic acid in aromatic hydroxylation. I. A model system for aromatic hydroxylation. *J. biol. Chem.* (1954). **208**, 731-739.

14. H. Marquardt, F. K. Zimmermann, H. Dannenberg, H. G. Neumann, A. Bodenberger and

Partie 2

Expérimentale

VI-4-2-Enregistrement des intensités :

Les intensités diffractées par un mono cristal de dimension (0,20×0,15×0,10mm³) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre KappaCCDAPEXII (Figure VI.6) utilisant la radiation monochromatique K du molybdène (Mo) ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) à température 100K. Les mesures ont été effectuées dans un domaine en θ allant de 2,65 à 31,48. Après, les images de diffraction collectées ont été intégrées par le logiciel DENZO⁽¹⁵⁾. Les données de diffraction ont été moyennées (mise à l'échelle et fusion) avec le programme SORTAV⁽¹⁶⁾ (Bénédictin, 1997). Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont consignés dans le

Tableau V I. 1 Le composé $(\text{NH}_3\text{C}_7\text{H}_6)^+(\text{NO}_3)^-$ cristallisé dans le groupe d'espace $P2_1/n$.

VI-4-3-Résolution et affinement de la structure

Les premières étapes d'affinement de la structure ont été effectuées à l'aide de SHELX97⁽¹⁷⁾ implanté dans le logiciel WinGX⁽¹⁸⁾ utilisant le modèle sphérique IAM. Le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir2004⁽¹⁹⁾. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du cycle aromatique ont été placés par calcul géométrique. Après une série d'affinements de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97⁽¹⁷⁾, en mode anisotrope pour tous les atomes non hydrogène et en fixant les distances C-H, N-H et O-H à 0,96, 0,89 et 0,82 Å, respectivement, et les facteurs thermiques isotropes $U_{\text{iso}}(\text{H})$ à 1,2 $U_{\text{eq}}(\text{C})$ et 1,5 $U_{\text{eq}}(\text{N}, \text{O})$, les facteurs d'accord R et R_w ont convergés vers les valeurs 4,34% et 12,03%⁽²⁰⁾.

15. Z. Otwinowski and W. Minor. DENZO-SMN, in *Methods in Enzymology*,

Macromolecular Crystallography, Part A, Vol. 276 (Eds: C. W. Carter Jr, R. M. Sweet), *New York: Academic Press*. (1997). pp 307-326.

16. R. H. Blessing. Outlier Treatment in Data Merging. *J. Appl. Cryst.* (1997). **30**, 421-426.

17. G. Sheldrick, A short history of SHELX. *Acta Cryst.* (2008). **A64**, 112-122.

18. L. J. Farrugia. WinGX suite for small molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.* (1999). **32**, 837-838.

19. M. C. Burla, M. Carmalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Vittorbo, SIR88 - a direct-methods program for the automatic solution of crystal structures. *J. Appl. Cryst.* (2004), **22**, 389-393.

20. N. Benali-Cherif, H. Boussekine, Z. Boutobba and N. Dadda. 4-Methylanilinium nitrate. Z. et Kateb, A. (2007). *Acta Cryst. E* **63**, o3287..

Partie 2

Expérimentale

L'étude cristallographique du composé 4-méthylanilinium nitrate effectuée sur un monocristal en forme d'un prisme marron a permis de déterminer ses paramètres structuraux comme le montre le tableau suivant :

Données cristallographiques:	
Formule chimique	$C_7H_6-NH^+NO^-$
Masse molaire/g/mol	235,13
Température de collecte (K)	100 (2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Radiation	K Mo
Monochromateur	Graphite
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Système cristallin	Monoclinique
paramètre de maille (Å, °)	$a = 5,6725$ (9) $b = 8,5507$ (8) $c = 17,621$ (2) $\beta = 98,771$ (2)
Volume (Å ³)	844,69(18)
Z	4
μ_{exp} (mm ⁻¹)	0,106
Forme	Prisme
Dimensions (mm)	0,20 × 0,15 × 0,10 mm
Couleur	Marron
Conditions d'enregistrement:	
scans	2,65 – 31,48°
réflexions mesurées	13921
<i>hkl</i> min	-7, -12, -24
<i>hkl</i> max	5, 12, 24
réflexions uniques / R_{int}	2875 / 0.080
réflexions $I > 2\sigma(I)$	2437
Complétude	98,3%
Pondération	$1/[\sigma^2(F^2) + (0,0565P)^2 + 0,4244P]$, $P = (F^2 + 2F_o^2)/3$

Tableau VI.1 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

VI-4- 4-Description de la structure :

La structure de 4-methylanilinium nitrate par diffraction des rayons X montre qu'un transfert de proton s'est produit.

La détermination structurale du composé ($C_7H_7-NH_3^+NO_3^-$) a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'un est l'ion nitrate NO_3^- et une entité cationique monoprotonée, qui est la 4-methylanilinium $NH_3-C_7H_7^+$, la jonction entre l'anion minéral et le cation organique est assurée par des liaisons hydrogène.

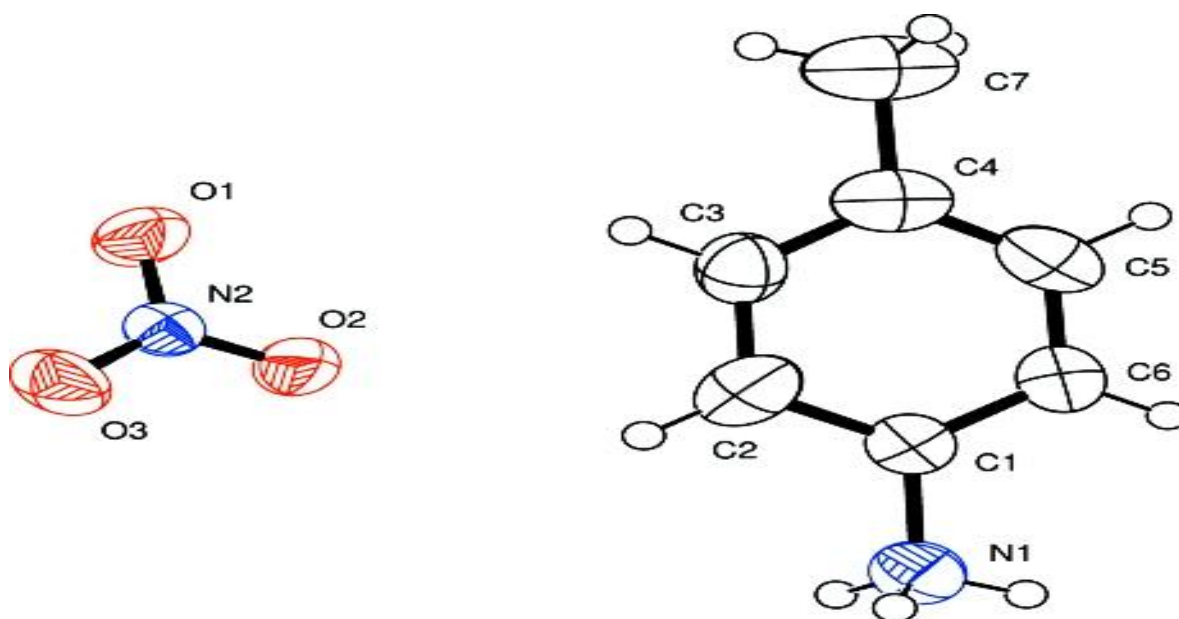


Figure VI.14 : La structure moléculaire du composé 4-methylanilinium nitrate 100K, montrant le schéma de numérotation atomique. Les ellipsoïdes de déplacement sont tracés au niveau de probabilité de 30%⁽²¹⁾.

L'anion NO_3^- forme trois ponts salins avec les trois atomes d'hydrogène de différents groupes NH_3^+ de cations organiques voisins ($C_7H_7-NH_3^+$). La cohésion cristalline est également assurée par trois liaisons hydrogène modérées $N-H \cdots N$ et quatre liaisons hydrogène faibles $C-H \cdots O$.

21. Rui-jun Xu Ordered Matter Science Research Center, College of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, People's Republic of China. Received 22 August 2009; accepted 9 February 2010.

Partie 2

Expérimentale

Une vue de l'emballage en cristal du composé du titre. Les liaisons hydrogène N-H ... O sont représentées par des lignes pointillées⁽²¹⁾.

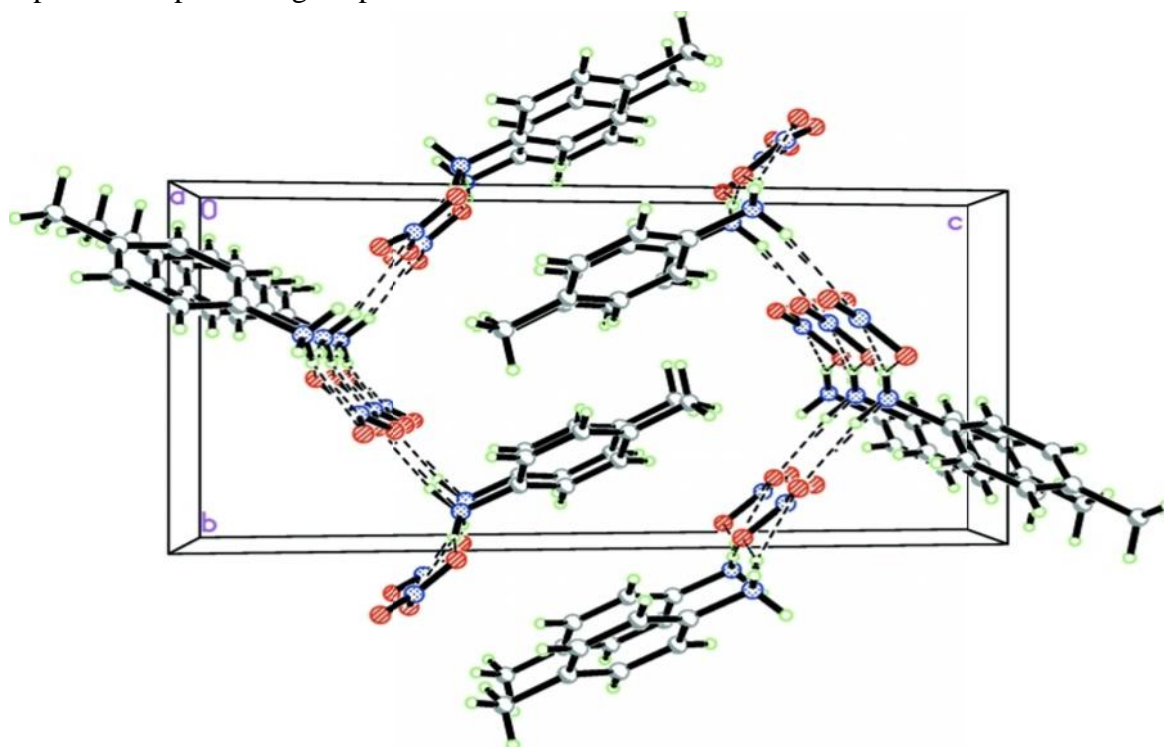


Figure IV.15: Représentation la projection de la structure cristalline de 4-methylanilinium nitrate ($C_7H_7-NH_3^+NO_3^-$) dans la direction a.

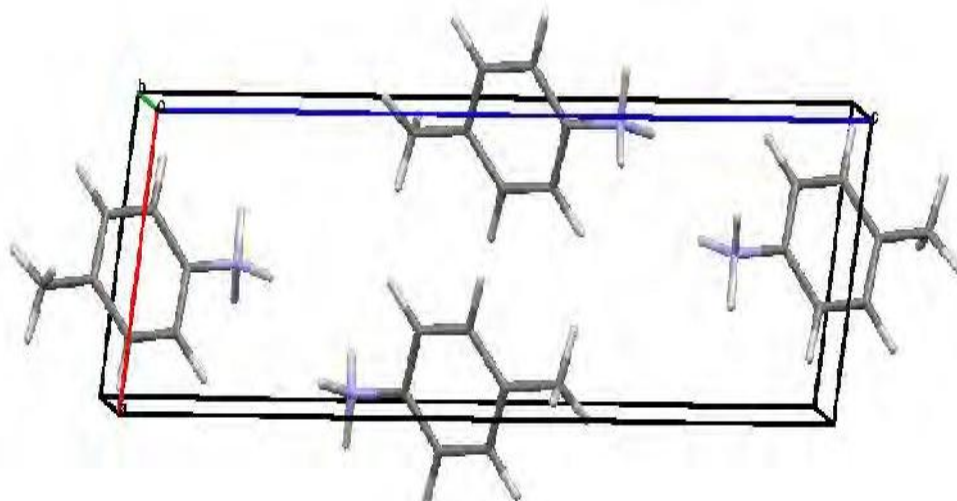
L'unité asymétrique de 4-methylanilinium nitrate contient un cation *p*-méthylanilinium monoproté et un lien d'anion nitrate à travers la liaison hydrogène NH ... O. Les distances et les angles des liaisons atomiques confirment la monoprotection de l'entité organique. Il y a des différences dans les distances N-O de l'anion nitrate N2-O2, N2-O3 (1.260 (2) Å, 1.276 (2) Å) sont plus longs que N2-O1 (1.232 (2) Å), ceci est dû que seuls les atomes O2 et O3 sont impliqués dans les liaisons hydrogène de types N-H ... O. La structure de ($C_7H_{10}N^+ \cdot NO_3^-$) est composée de liaisons cationiques ($C_7H_{10}N^+$) et anioniques (NO_3^-) liées par des liaisons hydrogène NH ... O et la formation de couches ondulées parallèles au plan (0 0 1)⁽²⁰⁾.

Les anions de nitrate NO_3^- , avec leurs trois atomes d'oxygène et seul atome d'azote, jouent un rôle important dans la cohésion de cristal ; on observe un réseau tridimensionnel complexe de liaison hydrogène. Le cristal est stable par l'arrangement des couches des anions et des cations (**Figure IV.15**).

20. N. Benali-Cherif, H. Boussekine, Z. Boutobba and N. Dadda. 4-Methylanilinium nitrate. Z. et Kateb, A. (2007). *Acta Cryst. E* **63**, o3287..

VI-4- 4-1-Le cationorganique

Les cationsorganiquess'enchaînent enzig-zaglelongdel'axec(**FigureVI.16**).



FigureVI.16 : Projection del'entitécationique $C_7H_7-NH_3^+$ suivantl'axe**b**.

Lesatomesducationorganiquepossèdentunebonneplanéité,lesliaisonsC-Cdu cyclearomatiquesontcomprisesentre1,3790(1)Ået1,4015(2)Åavecunevaleurmoyenne $\langle C-C \rangle$ de1,393(4)Å.La valeur moyennedesanglesinternes ducycleestpratiquementde120°,cesangles sontdifférentsentre eux,etceluirelatifaucarboneentrelescarboneporteurdugroupement ammoniumestsupérieurà120°(C2-C1-C6=121,7(2)°).Lecarboneporteurdugroupement méthyleprésenteunangle dièdre inférieurà120°(C3-C4-C5=118,3(2)°).L'atome d'azoteprésenteunenvironnementtétraédrique déformé.Laprotonationest dénotéeparlalongueur dela liaison $C-NH^+$ (C1-N1 = 1,473 (3)Å).

Les caractéristiques géométriques des cations (**Tableau.VI.2etVI.3**) concordent avec celle de $C_7H_7-NH_3^+$ dans la structure de 4-methylanilinium nitrate^(20, 22).

Atome1	Atome2	Distance (Å)
C1	C2	1,392(4)
C1	C6	1,379(3)
C1	N1	1,473(3)
C2	C3	1,393(4)
C3	C4	1,392(4)
C4	C5	1,401(4)
C4	C7	1,512(3)
C5	C6	1,401(3)

Tableau VI.2: Les distances (Å) dans le cation $C_7H_7-NH_3^+$.

Atome1	Atome2	Atome3	Angle(°)	
	C2	C1	C6	121,7(2)
	C2	C1	N1	118,6(2)
	C6	C1	N1	119,7(2)
	C1	C2	C3	118,4(2)
	C2	C3	C4	121,8(2)
	C3	C4	C5	118,3(2)
	C3	C4	C7	120,8(2)
	C5	C4	C7	120,9(2)
	C4	C5	C6	120,9(2)
	C5	C6	C1	119,0(2)

Tableau VI.3 : Les angles de liaisons (°) dans la cation $C_7H_7-NH_3^+$.

VI-4-4-2-L'anion nitrate :

Le nitrate (NO_3^-) est un ion produit au cours du cycle de l'azote, particulièrement soluble dans l'eau et responsable d'une pollution des eaux. Il est le produit de l'oxydation de l'azote (qui représente en gros 78 % de l'atmosphère). Le nitrate se prête à de nombreuses utilisations industrielles sous forme de nitrate de potassium, de sodium ou d'ammoniac notamment.

Le nitrate est dangereux par sa capacité à se transformer en nitrite (NO_2^-) aux effets toxiques reconnus⁽²³⁾.

L'entité anionique, se déploie en zigzag le long de la direction c , à $\beta = 1/3$ et $\gamma = 2/3$.

L'ion nitrate a une géométrie plane et ses atomes sont caractérisés par des distances et des angles présentés dans les tableaux VI.4 et VI.5 ci-dessous.

23. Beatson, C.G. Methaemoglobinaemia—Nitrates in drinking water. Environ. Health, 86: 31 (1978)

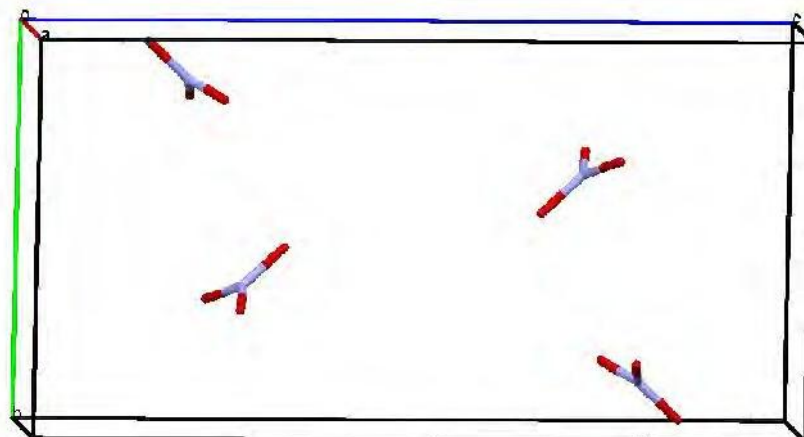


Figure VI.17 : Projection de l'entité anionique NO_3^- suivant l'axe a .

Atome1	Atome2	Distance (Å)
N2	O1	1,2261(1)
N2	O2	1,2540(1)
N2	O3	1,2695(2)

Tableau VI.4 : Les distances (Å) dans l'anion nitrate NO_3^-

Atome1	Atome2	Atome3	Angle(°)
O1	N2	O2	121,76(2)
O1	N2	O3	120,8(2)
O2	N2	O3	117,44(2)

Tableau VI.5 : Les angles de liaisons (°) dans l'anion nitrate NO_3^- .

VI-4-5-Les liaisons hydrogène :

Des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogènes sont formés à partir de cation 4-méthylanilinium et de l'anion nitrate.

Dans la structure cristalline de $(C_7H_7-NH_3^+NO_3^-)$, il y a trois types de liaisons hydrogène: N-H...N, C-H...O et N-H...O. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont résumés dans le **Tableau VI. 6** Chaque molécule organique est impliquée dans trois différentes interactions intermoléculaires.

D—H...A	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N1—H1B...O3 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	1,791	2,804()	165,8
N1—H1A...O2 ^(iv)	1,789	2,821()	176,3
N1—H1C...O3 ⁽ⁱⁱ⁾	1,973	2,945()	155,7
N1—H1B...O1 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	2,551	3,148()	116,3
C2—H2...O2 ⁽ⁱⁱ⁾	2,597	3,154()	111,2
N1—H1C...O2 ⁽ⁱⁱ⁾	2,353	3,174()	135,5
N1—H1A...O1 ^(iv)	2,628	3,340()	125,9
C6—H6...O2 ^(iv)	2,629	3,432()	130,4
C5—H5...O3 ^(v)	2,616	3,525()	141,1
C2—H2...O1 ⁽ⁱ⁾	2,501	3,555()	164,0
N1—H1B...N2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	2,493	3,384()	144,1
N1—H1C...N2 ⁽ⁱⁱ⁾	2,494	3,452()	153,9
N1—H1A...N2 ^(iv)	2,532	3,484()	153,0

Tableau VI.6 : Géométries des liaisons hydrogène dans le modèle ELMAM2.

codes de Symétries: (i) $x-1, y, z$; (ii) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (iii) x, y, z ;

(iv) $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$; (v) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$.

VI-4-5-1-Analyse de l'entité cationique :

Le cation organique $C_7H_7-NH_3^+$ est engagé dans des interactions intermoléculaires, via les groupements ammonium ($-NH_3^+$) et $-CH$ (voir **Tableau VI.6**). Il est entouré de cinq autres anions liés par quatre liaisons hydrogène $C-H \cdots O$, six liaisons hydrogène $N-H \cdots O$ et trois liaisons hydrogène $N-H \cdots N$.

Les atomes d'hydrogène du groupement ammonium ($-NH_3^+$) établissent des liaisons hydrogène de type $N-H \cdots O$, $N-H \cdots N$.

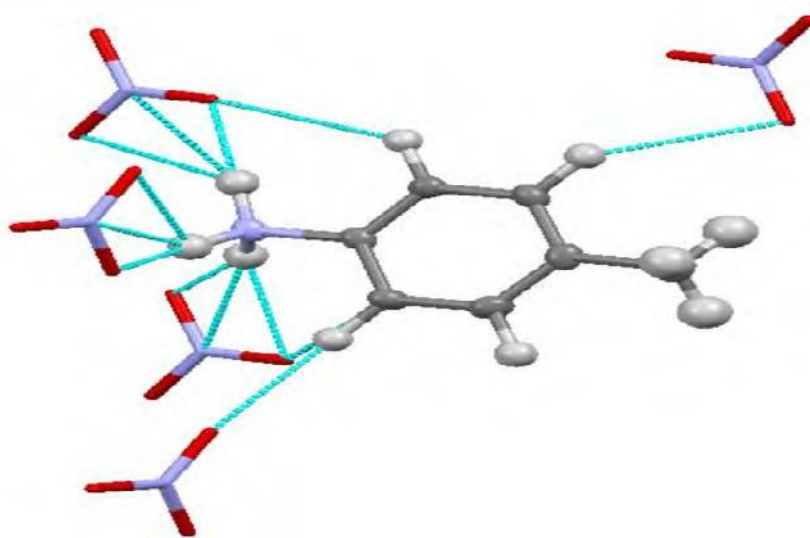


Figure VI.18 : Les interactions impliquant le cation organique.

VI-4-5-2-Analyse de l'entité anionique :

L'anion NO_3^- est entouré de cinq autres cations liés par quatre liaisons hydrogène C-H...O, six liaisons hydrogène N-H...O et trois liaisons hydrogène N-H...N (voir **Tableau VI.6**)

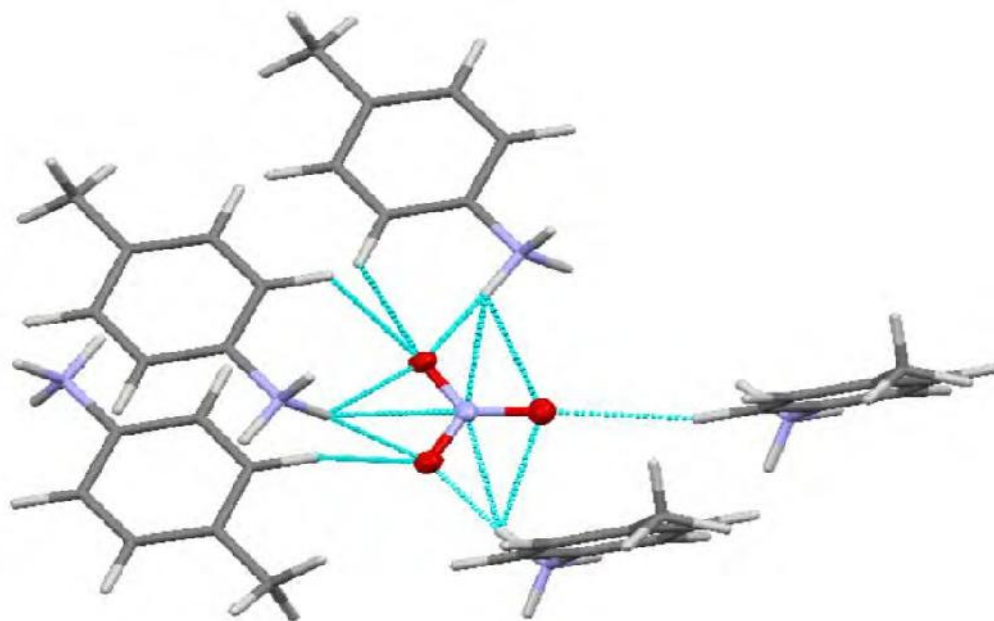


Figure VI.19 : Les interactions impliquant l'anion nitrate.

D'autres structures obtenues à différentes résolutions par d'autres chercheurs de notre laboratoire LASPI² pourraient faire l'objet d'une analyse statistique supplémentaire, de transférabilité des paramètres multipolaires et des calculs théoriques afin d'enrichir la banque de données du laboratoire. Une autre perspective est de faire une expérience de diffraction des neutrons.

Conclusion générale :

Le présent travail a été réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (LASPI²A), Faculté des Sciences et Technologie d'Université Abbes Laghrour-Khenchela, et rentre dans le cadre d'une étude sur les composés hybrides à base d'amines et de bases azotées comme matrice organiques, et de l'acide nitrique comme source minérale de protons.

Après des mois de travail nous avons pu obtenir la structure cristalline du composé 4-methylanilinium nitrate à 100K. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés avec une probabilité de 60% et le schéma a été généré avec le programme MoProViewer.

Nous avons tout d'abord présenté dans la première partie, une revue bibliographique décrivant les composés hybrides, les méthodes expérimentales qui constituent l'ossature de ce travail, et en particulier les techniques de synthèse, et la spectroscopie de vibration IR . Nous avons aussi présenté la diffraction des RX sur monocristaux.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit on a caractérisé par diffraction des RX sur monocristaux la structure d'un composé hybride constitué d'un amine azotée.

La structure étudiée est formée par une entité anionique, qui est l'ion nitrate NO_3^- et une entité cationique monoprotonée, qui est la 4-methylanilinium($\text{C}_7\text{H}_7\text{-NH}_3^+$). La jonction entre l'anion minéral et le cation organique est assurée par des liaisons hydrogène.

L'anion NO_3^- forme trois ponts salins avec les trois atomes d'hydrogène des différents groupes NH_3^+ des cations organiques voisins ($\text{C}_7\text{H}_7\text{-NH}_3^+$). La cohésion cristalline est également assurée par trois liaisons hydrogène modérées $\text{N-H}\cdots\text{N}$ et quatre liaisons hydrogène faibles $\text{C-H}\cdots\text{O}$.

- A. B. Russfield, F. Homburger, E. K. Weisburger and J. H. Weisburger. Further studies on carcinogenicity of environmental chemicals including simple aromatic amines. *Toxic. appl. Pharmac.* (1973). **25**, 446-447.
- A. George, Jeffrey, (1997). An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press, Inc.
- Alain Pénicaud "Les cristaux, fenêtre sur l'invisible" :, Ellipses édition 1999.
- Anatomie médicale, de Moore et Dalley, 2^e édition, 2007, (ISBN 978-2-8041-5309-0)
- B. Guillot. MoProViewer: a molecular viewer for the MoPro charge density analysis program. *Acta Cryst.* (2011). **A67**, C512.
- B. J. Alloway, Heavy Metals in Soils, 2nd ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow (1995).
- B. Wojtkowiak, M. Chabanel, « spectrochimie moléculaire », Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, (1977)
- Baker, L.J., Bowmaker, G.A., HEALY, P.C., Skelton, B.W. & White, A.H. (1992). *J.Chem.*
- Beatson, C.G. Methaemoglobinaemia—Nitrates in drinking water. *Environ. Health*, 86: 31 (1978)
- Boury B. et Corriu R.J.P. « Auto-organisation of hybrid organic-inorganic materials prepared by sol-gel process », *Chemical Communication*, 8, 2002, 795.
- Brian C. Smith, Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach, CRC Press, 1998.
- C. M. Donald. ; A. M. Peter.; A. Rock. ; C. Jung . "Chimie générale". **2000**, Boeck Université, p 1048.
- Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; John Wiley and Sons, Inc. New York, 1988, 1052.
- D.C. Adriano, Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York (1986).
- de Serres, F.J. & Ashby, J., eds (1981) Progress in Mutation Research, Volume
- Evaluation of Short-Term Tests for Carcinogens. Report of the International Collaborative Program, Amsterdam, Elsevier
- F. Cavillon, (2007). Thèse d'état. Université des sciences et technologies de Lille.

- Fournier, Mathieu; Ostiguy, Claude; Lesage, Jacques; Van Tra, H(2007) Méthode pour l'évaluation simultanée de différentes amines en milieu de travail, Rapport R- 503, IRSST, Montréal. http://www.irsst.qc.ca/fr/_publicationirsst_100295.html.
- G. P. Poland, *Molecules* **2008**, 13, 379-390.
- G. Sheldrick, A short history of *SHELX*. *Acta Cryst.* (2008). **A64**, 112–122.
- Guinier A., *Théorie et technique de la radiocristallographie* (1956) Dunod, Paris.
- H. Marquardt, F. K. Zimmermann, H. Dannenberg, H. G. Neumann, A. Bodenberger and
- H. S. Stocker, “Generale, organic, and biological chemistry”; Cengage Learning, 2007, p 475.
- H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 73, (1985).
- Hanawalt J. D., Rinn H.W. & F revel L. K. *Indust. Chem. Anal. Ed.*, 10(1938)457-512.
- Hill, C.L. (1998). *Chem.Rev.*98, 1-2.
- Hohenberg. P. and Kohn. W. (1964). *Phys. Rev. B.* **136**, 864.
- <http://www.inrs.fr/htm/aniline.html>.
- J. D. Watson, F. H. Crick. Structures of deoxyribose nucleic acid. *Nature (London)* 171: 737-38, 1953.
- J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry* 18 (1988), p. 259.
- J. Mendham, *Analyse chimique quantitative de Vogel*, De Boeck Supérieur, 2005.
- J. Vinas, Thèse de doctorat (2008).
- J.P. Eberhat, *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides*, Doin, Editeurs, 1976.
- **J.W.RUTTER**, « crystal growth from the liquid phase » in *technique of metals research, techniques of materials preparation and handling*, volume 1, part 2, edited by R.F. bunshah. Wiley, New York 1968.
- Jérôme Porque, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1998.
- José-Philippe Pérez ; *Optique géométrique et ondulatoire* ; Editions Masson 1994.
- K. KIMURA, H. TSUBOMURA et S. NAGAKURA. *Bull.Chem. Soc. Jap.* 37, 1336 (1964).

- K. Peter C. Vollhardt, Neil Eric Schore, *Traité de chimie organique*, De Boeck Supérieur, 2004.
- K. Peter. ; C. V, Neil.; E. Schore, “*Traité de chimie organique*”, **2004**, Boeck Université, P 923..
- Kagan, C. R., Mitzi, D.B. & Thouveenot, R. (1999). *Inorg.Chem.* 38, 4159-4163.
- Kagan, C. R., Mitzi, D.B. & Thouveenot, R. (1999). *Inorg.Chem.* 38, 4159-4163.
- L. J. Farrugia. WinGX suite for smallmolecule single-crystal crystallography *J. Appl.*
- Legon,A.C. and D.J.Millen,(1993). Gas phase spectroscopy and the properties of hydrogen-bonded dimmers :HCN-HF as the spectroscopic prototype.*Chem. Rev.* 86: 635-57.
- M. C. Burla, M.Carmalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Vittorbo, *SIR88 - a direct-methods program for the automatic solution of crystal structures. J. Appl. Cryst.* (1989), **22**, 389-393.
- M. Kubucki, H. A. R. Bassyouni, W. P. Coddling. *Acta Cyst.* (1997). C53, 739-742.
- M. Reynaud, “*Addictions et psychiatrie*”. Elsevier Masson, **2005** p 53.
- M. V. Rodnina, M.Beringer et W. Wintermeyer, «How ribosomes make peptide bonds», dans *Trends Biochem.. Sci.*, vol.32, no1, janvier 2007, p.20-26(ISSN 0968-0004) [lien PMID [archive], lien DOI [archive]]
- Marchewka, M. K. & Pietraszko, A. (2005). *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 66, 1039–1048.
- Marchewka, M. K., Drozd, M. & Pietraszko, A. (2003). *Mat. Sci. Eng.* 100B,225-233.
- Mas-Torrent. M., Turner. S. S., Wurst. K., Vidal-Gancedo. J., Ribas. X., Veciana. J., Day. P., & Rovira. C. (2003). *Inorg. Chem.*, **42**, 7544–7549.
- Mazeaud, A., Dromzee, Y. &Thouvenot, R. (2000). *Inorg. Chem.*39, 6152-6158.
- Modes de vibration » [http : www.IRTutorial.htm](http://www.IRTutorial.htm) .
- Myers, J. K. Pace, C.N. (1996). Hydrogén Bonding Stabilizes Globular Proteins. *Biophys. J.* 71, 2033-2039.
- N. Benali-Cherif, H. Boussekine, Z. Boutaba and N. Dadda. 4-methylanilinium nitrate.
- N. Benali-Cherif, H. Boussekine, Z. Boutobba and N. Dadda. 4-Methylanilinium nitrate.

- NOES (1999) National Occupational Exposure Survey 1981–83. Unpublished data as of July 1999. Cincinnati, OH, Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health
- Ostiguy, C., Tranchand, S., Lesage, J. et van Tra, H. (2003) Rapport de recherche R-338 Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité de travail.
- Panicker, C. Y., Varghese, H. T., Pillai, K. M., Nair, M., Raju, K. & Laila, M. (2009). *Orient. J. Chem.* 25(3), 695-700.
- Pauling, L. (1931). The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1367-1400.
- Pauling, L. (1939). The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca : NY. Pp. 2-3; P. 29.
- Pawlukojs, A., Bobrowicz, L., Natkaniec, I. & Leciejewicz, J. (1995). *Spectrochim. Acta A.* 51(2). 303–308.
- Peng-peng Zhang Ai-xin Tan Jing-Qiyarh sha, Hai-Jun Pang, Yuan chen, Min
- Peter Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, 2011.
- Pierre de Félice , *Histoire de l'optique*, Harmattan, 2009.
- Pitchumony Tamil Selvi, Marriappan Murali, Mallayan Palaniandavar, Martin.
- Prix Nobel de Médecine et physiologie 1962 : Fondation Nobel [archive].
- R. H. Blessing. Outlier Treatment in Data Merging. *J. Appl. Cryst.* (1997). **30**, 421–426.
- R. J. Xu. 4-methylanilinium nitrate. *Acta Cryst.* (2010). E66, o835.
- R. Jenkins et R. L. Snyder, Introduction to X-ray powder diffractometry vol. 138 in *Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications* (J.D. Winefordner editor), éd. Wiley Interscience, 1996.
- Rui-jun Xu. 4-Methylanilinium nitrate. *Acta Cryst.* (2009). **E66**, o835.
- S. Caillère, S. Hemin, M. Rautureau, *Minéralogie des argile. Tome 2: Classification et nomenclature*, 2eme ed., Masson, (1982).
- S. Flügge, *Light and Matter II*, Springer, 2013.

- S. Udenfriend, C. T. Clark, J. Axelrod, and B. B. Brodie. Ascorbic acid in aromatic hydroxylation. I. A model system for aromatic hydroxylation. *J. biol. Chem.* (1954). **208**, 731-739.
- Sanchez C., Shea K.J. et Kitagawa S. (éd.), « Recent progress in hybrid materials science », *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2), 2011.
- Sanchez C., Shea K.J. et Kitagawa S. (éd.), « Recent progress in hybrid materials science », *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2), 2011.
- Sanchez, C. & Ribot, F. (1994). *New J. Chem.* 18, 1007-1047.
- Sellers, C. & Markowitz, S. (1992) Reevaluating the carcinogenicity of ortho-toluidine: a new conclusion and its implications. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 16, 301–316
- Siegel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* 120, 12000–12007
- Soghomonian, V., Chem, Q., Haushaltz, R.C. & Zubieta, J. (1995). *Angew. Chem* 107, 229-232.
- Soghomonian, V., Chem, Q., Haushaltz, R.C. & Zubieta, J. (1995). *Angew. Chem* 107, 229-232.
- Stuermer, D.H., Ng, D.J. & Morris, C.J. (1982) Organic contaminants in groundwater near an underground coal gasification site in northeastern Wyoming. 582–587.
- Tiezzi, E. *J. Chem. Soc. Perkin* , (1975) 769-773.
- V. W. Mayer, Induction of Mitotic Crossing Over in *Saccharomyces* by p-Toluidine. *Molec. gen. Genet.* (1977). **151**, 1-4.
- **W.WENGARD**, « introduction à la solidification », Paris 1971.
- Watson, J. D. and Crick, F.H.C. Structures of desoxyribose nucleic acid. *Nature* (London) 737-738, 1953.
- Wen, J. & Wilkes, G. L. (1996). *Chem. Mater.* 8, 1667-1681.
- Whysner, J., Verga, L., Williams, G. M. (1996). *Pharmacol. Ther.* **71**, 107.
- Wong, M et al. (2001). *J.A.C.S.* 123, 1509.
- Z. Otwinowski and W. Minor. DENZO-SMN, in *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A, Vol. 276* (Eds: C. W. Carter Jr, R. M. Sweet), *New York: Academic Press.* (1997). pp 307-326.

- Zhou. H.-P., Zhu. Y.-M., Chen. J.-J., Hu. Z.-J., Wu. J.-Y., Xie. Y., Jiang. M.-H., Tao. X.-T.
& Tian. Y.-P. (2006). *Inorg. Chem. Commun.* **9**, 90–92.

- Zhu, Yang-HUI Wang. *Journal of molecular structure.* 931(2009) 50-54.

Acta Cryst. (2009). E65, o2744.

Cryst. (1999). **32**, 837-

838.

Annexe :

- **ELMAM2** : est une banque des données.
- **La transmittance** : une transmittance de 100% indique que l'IR n'est pas absorbé.
- **SIMDUT** : est l'abréviation de Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail.
- Le **NFPA 704** : est un standard créé par l'organisation américaine National Fire Protection Association .
- Le **Simplified Molecular Input Line Entry Specification** ou **SMILES** est un langage symbolique de description de la structure des molécules chimiques sous forme de courtes chaînes de caractères ASCII.
- **B3** : Liquide combustible.
D1A : Matière très toxique ayant des effets immédiats graves.
- **D2A** : Matière très toxique ayant d'autres effets toxiques.
- **B3** : Liquide combustible point d'éclair = 85,6 °C coupelle fermée (méthode non rapportée).

- **D1A** : Matière très toxique ayant des effets immédiats graves transport des marchandises dangereuses : classe 6.1 groupe II.
- **Produit non classifié** : La classification de ce produit n'a pas encore été validée par le Service du répertoire toxicologique.

- **H350** : Peut provoquer le cancer (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger).
- **H373** : Risque présumé d'effets graves pour les organes (indiquer tous les organes affectés, s'ils sont connus) à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger).

- **H400** : Très toxique pour les organismes aquatiques.
- **H311** : Toxique par contact cutané.
- **H317** : Peut provoquer une allergie cutanée.
- **H331** : Toxique par inhalation.
- **H351** : Susceptible de provoquer le cancer (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger).

تحضير، تحديد البنية الهيكلية عن طريق المطيافية تحت الحمراء وعن طريق انحراف الأشعة السينية

4-ميثيل الانيلين.

البلورية

ط الهيدروجينية

موضوع ه ا البحث يندرج في إطار د

الهجينة ونخص بالدراسة المركبات المكونة من ايونات حمض النيتريك والكاتيون

ط الهيدروجينية المركبات الهجينة

الهدف من ه ا العمل يقوم على

كاتيون وانيون لا عضو .

للتفاعلات الواقعة بين الجزيئات بينت وجود نوعين من ط الهيدروجينية

$N-H\cdots N$ وضعيفة $C-H\cdots O$.

الكلمات المفتاحية : 4-ميثيل الانيليد ، الكتلة ، التبلور ، المركب الهجين ، الأشعة تحت الحمراء ، حيود الأشعة السينية.

Résumé

Notre travail de thèse a été dédié à la synthèse et à la caractérisation structurale par spectroscopie FTIR et par diffraction des rayons X d'un composé à transfert de protons et complexe de coordination à base para-méthylaniline.

Le thème de cette recherche s'inscrit dans le cadre de l'étude de liaisons hydrogène qui assurent la cohésion des édifices cristallins de nouveaux composés hybrides à base d'acide nitrique et d'un cation organique.

Le but de ce travail consiste à étudier les liaisons hydrogène dans les clusters hybrides à matrice organique et la disposition des couche aux niveaux tridimensionnel à base d'un cation organique et anion inorganique.

L'étude détaillé des interactions intermoléculaire à mis en évidence la présence de deux types de liaisons hydrogènes modérées de type $N-H\cdots N$ et faibles de type $C-H\cdots O$.

Les mots clé : p-toluidine, le cluster, la cristallisation, le composé hybride, infrarouge, diffraction des rayons X.

Abstract

Our work was dedicated to the synthesis and structural characterization using FTIR spectroscopy and single -crystals X-ray diffraction of proton transfer compounds and para-méthylaniline coordination complexes.

The theme of this research is part of study of hydrogen bonds ensures cohesion's crystal structures of new hybrid compounds based on inorganic anion of the nitric acid and an organic cation.

The aim of this work is to study of hydrogen bonds in the hybrid matrix organic clusters and disposition of the layers in 3D based on organic cation and inorganic anion.

Detailed study of intermolecular interactions put in evidence the presence of two hydrogen bonds moderate type $N-H\cdots N$, and weak type $C-H\cdots O$.

Key words: p-toluidine, cluster, crystallization, hybrid compound, infrared, X-ray diffraction.

Introduction générale

*C'est l'innovation
qui différencie les leaders des suiveurs*
« Steve Jobs »

Chapitre I

Les liaisons hydrogène

*La science est une chose merveilleuse...
Tant qu'il ne faut pas en vivre !
Albert Einstein*

Chapitre II

Les amines

*La science éveille l'esprit. L'inscience réveille le mépris.
Et le peuple paye le prix.
Nabil Alami*

Chapitre III

Les matériaux hybrides

*« Nul doute : l'erreur est la règle :
la vérité est l'accident de l'erreur. »
Georges Duhamel*

Chapitre IV

Les méthodes d'analyse

*« Tout est toxique, rien n'est toxique,
C'est la dose qui fait la différence »
Paracelse*

Chapitre V

La toluidine

*« Les machines un jour pourront résoudre tous les problèmes mais
jamais aucune d'entre elles ne pourra en poser un ! »*
Albert Einstein

Partie II

Partie II

Expérimentale

*« Les portes de l'avenir sont ouvertes
à ceux qui savent les pousser »
Coluche*

La Bibliographie

*« Dans la nature, tout a toujours une raison.
Si tu comprends cette raison,
tu n'as plus besoin de l'expérience. »*

Léonard De Vinci

Conclusion Générale

« Tout ce qui se ressemble n'est pas identique. »

William Shakespeare

Annexe

« On n'est pas vieux tant qu'on cherche. »

Jean Rostand