

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Dr Moulay Tahar de Saïda

Faculté des sciences

Département de chimie

Mémoire de : Master

Filière : Chimie

Spécialité : Matériaux Organiques

Thème

ETUDE STRUCTURALE DE L'ANILINE

Présenté par : DADI Abdelkader

Soutenu le 25/06/2014

Devant le jury composé de:

Mr H. BRAHIM	Président	Maitre de Conférences -B-	Univ. Saïda
Mr M. BOUTALEB	Examineur	Maitre Assistant -A-	Univ. Saïda
Mr M. ZBIDA	Examineur	Maitre Assistant -A-	Univ. Saïda
Mme O. KOURAT	Encadreur	Maitre Assistant -A-	Univ. Saïda

Dédicace :

A mes parents,

A Mes frères et Sœurs,

A toute ma famille,

A mes amis.

REMERCIEMENT :

En premier lieu, je tiens à remercier particulièrement M^{me} Oumria Kourat maitre assistant 'A' à l'université de Saida, qui a guidé ce travail par ses conseils avisés et qui a bien voulu m'aider dans la rédaction de ce mémoire. Je la remercie également pour ses encouragements et pour toutes les connaissances que j'ai acquises à ses cotés.

Je remercie sincèrement Monsieur H. BRAHIM, maitre de conférences 'B' à l'université de Saida, qui a accepté la présidence du jury.

Je remercie Monsieur M. BOUTALEB maitre assistant 'A' à l'université de Saida qui a bien voulu participer au jugement de mon travail.

Je remercie Monsieur M. ZBIDA, maitre assistant 'A' à l'université de Saida qui a aimablement accepté de siéger à ce jury.

Enfin, un grand merci à mes parents, à tous mes professeurs, à tous mes collègues et amis.

INTRODUCTION GENERALE	01
Chapitre I : GENERALITES SUR L'ANILINE	
I.1. Définition & origines	03
I.2. La structure de l'aniline	04
I.3. Propriétés physiques	05
<i>I.3.1. Les points de fusion et d'ébullition</i>	05
<i>I.3.2. Solubilité dans l'eau</i>	05
I.4. Propriétés chimiques	07
<i>I.4.1. Propriétés chimiques principales de l'aniline</i>	07
I.4.1.1. Des bases	07
I.4.1.2. Caractère nucléophile des amines aromatiques	07
I.4.1.3. Réaction de diazotation	08
<i>I.4.2. Autres propriétés chimiques dues au groupement amine -NH₂</i>	08
I.4.2.1. Mobilité des hydrogènes du groupe amine	08
I.4.2.2. Oxydation	09
<i>I.4.3. Réactions mettant en jeu le cycle aromatique</i>	10
I.4.3.1. Hydrogénation	10
I.4.3.2. Substitutions électrophiles	10
I.5. Fabrication de phénylamine	11
<i>I.5.1. Benzène au nitrobenzène</i>	11
<i>I.5.2. Nitrobenzène au phénylamine</i>	11
I.6. Applications	12
I.7. Toxicité	13
Chapitre II : FORMALISME MATHEMATIQUE	
II.1. Principe de diffraction de rayon X par le cristal :	15
<i>II.1.1. Rayons X au service de la cristallographie</i>	15
<i>II.1.2. Nature et Production des rayons X</i>	15
II.2. Interaction de rayon X avec la matière :	17
II.3. Correction apportées aux intensités mesurées :	19
<i>II.3.1. Correction de polarisation</i>	20
<i>II.3.2. Correction de Lorentz</i>	20
<i>II.3.3. Correction d'absorption</i>	21

SOMMAIRE

II.3.4. Correction d'Extinction	22
II.3.5. Amplitude diffractée par le cristal : Facteur de structure	23
II.3.6. Agitation thermique des atomes : Facteur de température	27
II.4. Modélisation moléculaire	28
Chapitre III : DISPOSITIF EXPEREMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNEES	
III.1 Description de l'appareillage utilisé	31
III.1.1 Système diffractométrique	31
III.1.1.1 Production des rayons X	32
III.1.1.2 Goniomètre à quatre cercles	32
III.1.1.3 Détection et comptage	34
III.1.1.4 Ordinateur	34
III.1.2 Système de refroidissement	34
III.1.2.1 Description du système	34
III.1.2.2 Performance du système	35
III.2. Stockage des résultats de la collection de données	36
III.3.Choix d'un monocristal	36
III.4.La détermination de la maille	37
Chapitre IV : RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA MOLECULE DE L'ANILINE	
IV.1 INTRODUCTION	40
IV.2 MODE OPERATOIRE	40
IV.2.1 Recherche des Paramètres de la Maille	41
IV.2.2 Détermination du Groupe d'Espace	41
IV.2.2.1. Par l'examen direct du fichier filename.hkl	42
IV.2.2.2. par le logiciel WINGX	42
IV.3. Stratégie de la résolution structurale	44
IV.4. Stratégie de l'affinement structural de la molécule	49
Chapitre V : ANALYSE STRUCTURALE DE LA MOLECULE D'ANILINE	
V.1. Analyse Structurale de la molécule d'aniline	55
V.1.1. Longueurs des liaisons chimiques	55
V.1.2. Angles de valence	56
V.1.3. Angles de torsion	58
V.2. Spectroscopie infrarouge	61
CONCLUSION GENERALE	70

LISTE DES TABLEAUX

Tab .I.1. Comparaison entre le point de fusion de l'aniline et du toluène	05
Tab .I.2. Les principales propriétés physiques de l'aniline	06
Tab .I.3. Fiches Internationales de Sécurité "Aniline "	14
Tab. IV.1. Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de l'aniline	43
Tab. IV.2. Données d'enregistrement par diffractomètre	44
Tab. IV. 3 : Facteur de confiance de la résolution	49
Tab. IV.4 : Facteurs de confiance de l'affinement	52
Tab. IV.5 : Paramètres des positions atomiques de la molécule	52
Tab .IV.6 : Paramètres d'agitation thermique de la molécule	52
Tab. IV.7 : Paramètres positionnels pour les atomes hydrogènes de la molécule	53
Tab. V.1. Longueurs de liaison en (Å)	56
Tab. V. 2. Angles de valence en (°).	57
Tab. V.3. Angles de torsion en (°).	59
Tab. V.4. Les distances interatomiques théoriques	60
Tab. V.7. Fréquences de vibration obtenues par DFT	63

LISTE DES FIGURES

Fig. I.1 : Chevauchement entre doublet libre et les électrons de l'anneau	04
Fig. I.2 : paire libre sur l'azote délocalisée à l'électron de l'anneau	04
Fig. II.1: Tube à rayons X	16
Fig. II.2 : Loi de Bragg, réflexion par les plans réticulaires	17
Fig. II.3 : Diffraction des rayons X par un cristal	18
Fig. II.4: Polarisation des rayons X	20
Fig. II.5: Absorption des rayons X par la matière.	22
Fig. II.6 : Extinction secondaire	23
Fig. II.7: Facteurs de diffusion des atomes C, N, O et H en fonction de $\sin \theta / \lambda$	25
Fig. II.8 : Facteur d'agitation thermique	27
Fig.III.1 : Diffractomètre automatique CAD4 Nonius	32
Fig.III.2 : Tête d'un goniomètre	33
Fig.III.3 : Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion de Bragg	33
Fig.III.4 : Chambre à basse Température	35
FIG. III.5: DIFFERENTES ROTATIONS POUR AMENER UN VECTEUR EN POSITION DE REFLEXION.	38
Fig.III.6 : Trièdre attaché au cristal	39
Fig. IV.1 : Pics de la densité électronique	47
Fig. IV.2 : Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule	48
Fig. IV. 3 : Structure de la molécule après la résolution selon CAMERON	49
Fig. IV. 4. a : Structure finale de la molécule Aniline après l'affinement.	53
Fig. IV. 4. b : Structure finale de la molécule Aniline après l'affinement.	54
Fig. V. 1: Calcul des distances interatomiques.	55
Fig. V.2 : Attributions et illustration des distances atomique d'aniline (à partir de DRX)	56
Fig. V.3 : Calcul des angles de valence.	57
Fig. V.4 : Attributions et illustration d'angle de valence d'aniline (à partir de DRX)	58
Fig. V.5 : Schéma descriptif d'un angle de torsion.	58
Fig. V.6 : Superposition entre les deux structures obtenues par DRX (noire) et l'optimisée par la méthode B3LYP 6-31G** (rouge)	60
Fig. V.7 : Empilement de la molécule "Aniline" dans la maille cristalline.	61
Fig. V.8 : a/ Spectre I.R. théorique d'Aniline dans solvant (CCl ₄) ν (400-4000) cm ⁻¹ obtenue par DFT- B3LYP/6-31G**	62
: b/ Spectre I.R. théorique d'Aniline ν (400-4000) cm ⁻¹ obtenue par DFT - B3LYP/6-31G**	
Fig. V.9 : Attributions et Illustration de modes normaux d'aniline obtenus à partir des calculs DFT (B3LYP – 6-31G** - sans solvant).	65

La cristallographie est la science qui se consacre à l'étude de la matière condensée à l'échelle atomique. Une large partie de cette matière existe sous forme cristalline: minéraux et minerais, métaux et alliages, céramiques et ciment, dents, os, pratiquement tous les produits chimiques inorganiques et organiques, vitamines, protéines, virus. Pour cette raison, la cristallographie est une branche essentiellement interdisciplinaire qui recouvre des disciplines aussi diverses que la physique, la chimie, la biologie, la médecine, les sciences des matériaux, la métallurgie ainsi que les sciences de la terre¹.

L'arrangement spatial des atomes dans la matière est étroitement lié à ses propriétés et c'est pourquoi la recherche tant fondamentale qu'appliquée recourt très souvent aux méthodes de la cristallographie.

Ses méthodes de recherche se basent essentiellement sur les phénomènes de diffraction, que ce soit par rayons X, radiation synchrotrique, électrons ou neutrons. Mais la microscopie optique, la calorimétrie, la spectroscopie de RMN ou la topographie de rayons X sont aussi souvent utilisées. Les échantillons peuvent être sous forme de poudres ou de monocristaux.

L'évolution de cette branche s'est particulièrement accélérée au cours des dernières décennies grâce à plusieurs facteurs: le développement de travaux théoriques sur la structure de la matière, la construction de nombreuses sources de radiation synchrotrique et de neutrons ainsi que le développement de nouvelles générations de détecteurs de surface².

L'utilité de la méthode de diffraction de rayon **X** l'un des outils les plus essentiels dans la caractérisation structurale des matériaux a été prouvé aussi bien dans le milieu universitaire que dans le domaine industriel.

Le premier développement est opéré sur le mode d'enregistrement de l'intensité qui était analogique (film radiographique) et qui est devenu numérique, cette transition a eu pour conséquence numérique de l'intensité qui a eu comme conséquence l'amélioration de la précision et de la résolution des données.

¹ **M. Van Meersseneef J.F. Dupont**, Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, Vander-édition (1973).

² **Zhang,W.** ;Lui, H-M. ;Li C-B.,et ,ZhangW-Q. ; Acta Cryst, E59 :pp.26-27(2003)

Une large gamme des diffractomètres d'usage universel et spécialisé sont aujourd'hui disponible, qui fonctionnent non seulement comme contrôleurs d'instruments, mais aussi fournissent également des calculs nécessaire à ce type de travail.

L'un des objectifs de notre travail dans ce mémoire est de déterminer la structure cristalline de l'aniline, d'abord par la diffraction de rayons X à la température ambiante, et puis de calculer sa conformation moléculaire en utilisant les méthodes de chimie quantique.

La structure cristalline est déterminée à partir de la diffraction des rayons X en utilisant des techniques différentes (**WINGX**, **SHELX**, **ORTEP**). La conformation moléculaire de l'aniline obtenue à partir des calculs théoriques (**DFT**) est obtenue en utilisant la chaîne de programmes **GAUSSIAN**³.

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres :

- ❖ Dans la première partie de ce mémoire nous présentons notre composé
- ❖ Le deuxième chapitre portera essentiellement sur des notions théoriques relatives à la détermination de structures à partir des rayons X indispensables à la compréhension de ce travail.
- ❖ Dans le troisième et le quatrième chapitre nous présentons les différentes étapes de techniques de détermination par DRX
- ❖ Enfin , nous présenterons successivement les résultats expérimentaux, le calcul de la chimie théorique de la structure de l'aniline et une comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés.

³ **Pannetier, J.**, powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer Verlag 207 (1994)

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR L'ANILINE

I.1. Définition & origines :

Le mot "aniline" est issu du terme "anil" terme botanique qui désigne une plante dont on tire l'indigo. Ce mot vient du persan Nil, bleu, qui tient au sanscrit nila, bleu foncé⁴.

L'aniline, la phénylamine ou aminobenzène est un composé organique avec la formule $C_6H_5NH_2$. Consistant en un groupe phényle attaché à un groupe amine l'aniline est l'aminé aromatique prototypique. Étant un précurseur à de nombreux produits chimiques industriels, son utilisation principale réside dans la fabrication de précurseurs de polyuréthane. Comme la plupart des amines volatiles, il possède l'odeur peu désagréable de poisson pourri. Il s'enflamme facilement, brûlant avec une flamme caractéristique de fumée de composés aromatiques⁵.

Les origines de l'aniline sont étroitement liées à l'indigo : isolée en 1826 par Otto Unverdorben lors de la distillation de l'indigo, elle fut baptisée cristalline. En 1841, Carl J. Fritzsche en traitant de l'indigo avec de la potasse obtint une substance huileuse qu'il baptisa aniline, d'après le nom d'une plante produisant de l'indigo, Indigo fera- anil. Parallèlement à cette source naturelle, Friedrich Runge parvint en 1834 à isoler du goudron de houille une substance qui, une fois traitée par du chlorure de calcium, prenait une couleur bleue et baptisa cette huile cyanol. A peu près en même temps, Nicolaï N. Zinin découvrit que la réduction du nitrobenzène conduisait à une base qu'il baptisa benzi- dam. Par la suite, August Wilhelm Von Hofmann étudia ces différentes substances et démontra en 1855 qu'elles étaient identiques. Son (très) jeune élève, William Henry Perkin, découvrit l'année suivante par hasard un colorant violet, la mauvéine, point de départ de l'industrie de l'aniline et des colorants⁶.

⁴<http://technique3.brayard.fr>

⁵Thomas Kahl, Kai-Wilfrid Schröder, FR-Laurent, WJ Marshall, HartmutHöke, Rudolf Jäckh - "aniline" dans Encyclopedia of IndustrialChemistry - Ullmann, John Wiley&Sons. New York, doi : 10,1002 / 14356007.a02_303 - 2007

⁶<http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/aniline.html>

I.2. La structure de l'aniline :

En comparaison avec des amines primaires simples tels que la éthylamine, les propriétés de phénylamine sont légèrement différentes. C'est parce que le doublet libre sur l'atome d'azote interagit avec les électrons délocalisés dans le noyau benzénique.

Il existe une interaction entre les électrons délocalisés dans le noyau benzénique et le doublet libre sur l'atome d'azote. Le doublet libre chevauche avec le système d'électrons cyclique délocalisé⁷.

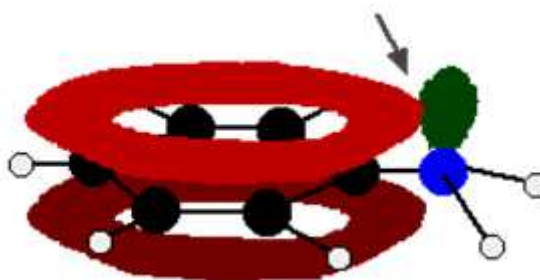


Fig. I.1. : Chevauchement entre doublet libre et les électrons de l'anneau

Donnant une structure plutôt comme ceci:

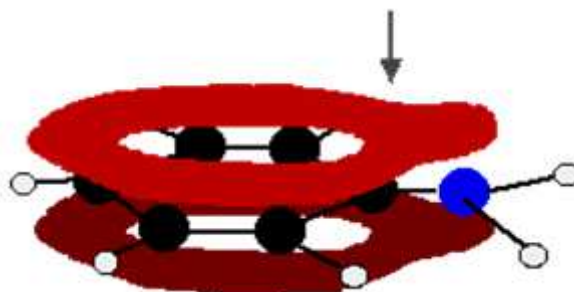


Fig. I.2 : paire libre sur l'azote délocalisée à l'électron de l'anneau

Le don de doublet électronique libre de l'azote dans le système cyclique augmente la densité électronique autour de l'anneau. Cela ne fait que la bague beaucoup plus réactive que dans le benzène lui-même. Il permet également de réduire la disponibilité de la paire libre sur l'atome d'azote de participer à d'autres réactions. En particulier, il est phénylamine beaucoup plus faiblement basique que les amines primaires où le -NH₂ groupe n'est pas attaché à un anneau de benzène. Qui seront explorées ailleurs dans cette section.

⁷Jim Clark - Comprendre la chimie - 2004

I.3. Propriétés physiques :

L'aniline est un liquide huileux, incolore quand il est fraîchement distillé mais ayant tendance à brunir sous l'action de la lumière et de l'air. Elle possède une odeur âcre caractéristique d'amine, détectable à de très faibles concentrations (de l'ordre de 0,5 ppm).

L'aniline est légèrement soluble dans l'eau (3,5 % à 25 °C) et est miscible à la plupart des solvants organiques.

I.3.1. Les points de fusion et d'ébullition :

Tab. I.1. Comparaison entre le point de fusion d'aniline et le toluène

	point de fusion (° C)	point d'ébullition (° C)
$C_6H_5NH_2$	-6,00	184
$C_6H_5CH_3$	-95,0	111

Il est utile de comparer le point de fusion et d'ébullition de phénylamine avec celui de toluène. Les deux molécules contiennent un nombre semblable d'électrons et sont une forme très similaire. Cela signifie que les attractions intermoléculaires en raison de Van Der Waals forces de dispersion vont être très similaire.

La raison pour laquelle les valeurs plus élevées pour phénylamine est en partie due aux attractions dipôle-dipôle permanentes dues à l'électronégativité de l'azote - mais est principalement due à la liaison hydrogène. Les liaisons hydrogène peuvent se former entre un doublet libre sur un atome d'azote sur une molécule et l'atome d'hydrogène sur le groupe-NH₂, un groupe de l'un de ses voisins.

I.3.2. Solubilité dans l'eau :

Phénylamine est peu soluble dans l'eau - environ 3,6 g de phénylamine va se dissoudre dans 100 g d'eau à 25 ° C. Les mélanges contenant plus de cette phénylamine séparé en deux couches, avec la formation d'une phénylamine bas.

Phénylamine est quelque peu soluble dans l'eau en raison de sa capacité à former des liaisons hydrogène avec l'eau.

Cependant, les noyaux benzéniques dans la phénylamine cassent plus de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupes-NH₂.

Les molécules d'eau perturbent également assez fortes attractions Van Der Waals entre les molécules de phénylamine.

Ces deux effets signifie que la dissolution phénylamine dans l'eau n'est pas très rentable énergétiquement, et ainsi arrêter la phénylamine d'être très soluble.

Les autres propriétés physiques de l'aniline sont regroupées dans le (Tab. I.2) :

Tab I.2. Les principales propriétés physiques de l'aniline

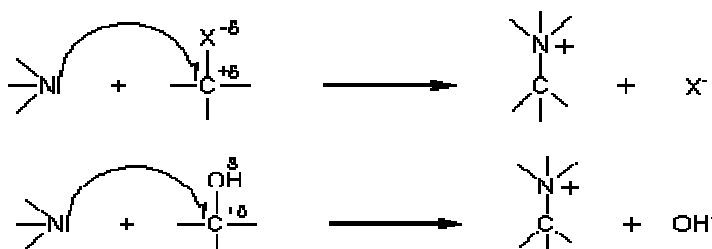
Propriétés physiques	
T° fusion	-6,0 °C
T° ébullition	184,1 °C 34 g·l ⁻¹ (eau, 20 °C);
Solubilité	3,6 parts/100 parts (eau, 25 °C); 6,4 parts/100 parts (eau, 90 °C); miscible avec le chloroforme, l'éthanol, l'éther éthylique, le benzène, l'acétone, les lipides; sol. dans HCl dilué
Paramètre de solubilité δ	21,1 MPa ^{1/2} (25 °C); 24,1 J ^{1/2} ·cm ^{-3/2} (25 °C) 1,02 g·cm ⁻³¹ ,
Masse volumique	Densité du gaz : 3,2 (air=1)
T° d'auto-inflammation	615 °C
Point d'éclair	70 °C (coupelle fermée)
Limites d'explosivité dans l'air	1,2–11 %vol
Pression de vapeur saturante	à 20 °C : 40 Pa
Viscosité dynamique	3,71 Cp à 25 °C
Point critique	53,1 bar, 425,85 °C

I.4. Propriétés chimiques :

I.4.1. Propriétés chimiques principales de l'aniline :

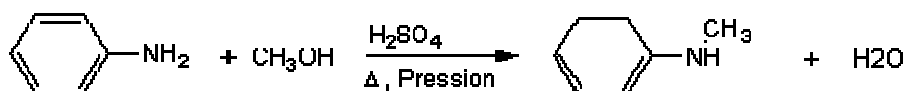
I.4.1.1. Ce sont des bases: Leur caractère basique, aptitude d'une molécule ou d'un ion à capter un proton, est dû à la présence d'un doublet libre d'électrons sur l'atome d'azote. La délocalisation de ce doublet vers le noyau aromatique rend les amines aromatiques moins basiques que leurs homologues aliphatiques. On peut expliquer de la même manière la décroissance de la basicité des amines (I) aux amines (II), les amines (III) n'ayant plus du tout de caractère basique.

I.4.1.2. Caractère nucléophile des amines aromatiques : La présence du doublet libre de l'azote explique aussi pourquoi les amines sont attirées par les sites pauvres $R^{+d}-X^{-d}$ ou $R^{+d}-OH^{-d}$ en électrons. C'est leur caractère nucléophile.



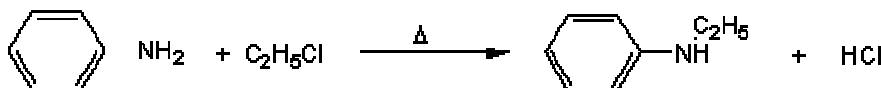
Les réactions de Sabatier et d'Hofmann illustrent cette propriété des amines aromatiques :

➤ Réaction de Sabatier :



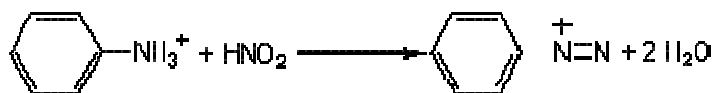
Mais il se forme aussi

➤ Réaction d'Hofmann :



Il se forme également

I.4.1.3. Réaction de diazotation: C'est la réaction la plus importante de l'aniline et des amines aromatiques primaires; il s'agit de l'action de l'acide nitreux HNO_2



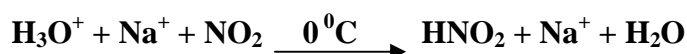
Le composé obtenu est un sel de diazonium

Remarque 1 : L'acide nitreux est instable à température ordinaire, il se décompose par une réaction de dismutation:



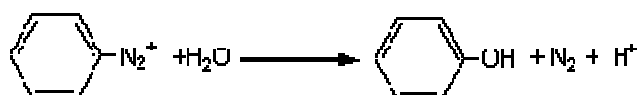
(HNO_2/NO $E^0 = 1,00\text{V}$) et ($\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ $E^0 = 0,94\text{V}$)

Il faut donc le préparer au moment de son utilisation (in situ) par action de l'acide chlorhydrique sur le nitrite de sodium:



Et le conserver à 0°C pendant le temps de la réaction (cela diminue la vitesse de décomposition par dismutation).

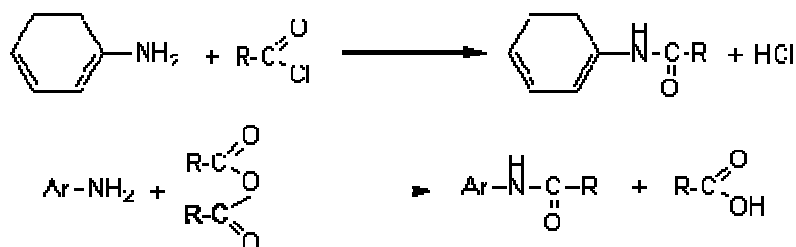
Remarque 2 : Le sel de diazonium doit aussi être utilisé rapidement après son obtention et conservé à 0°C pendant le temps de la réaction. Sa décomposition conduit au phénol:



I.4.2. Autres propriétés chimiques dues au groupement amine $-\text{NH}_2$:

I.4.2.1. Mobilité des hydrogènes du groupe amine :

➤ Action des chlorures d'acyle ou des anhydrides:



Dans les deux cas on obtient un amide substitué sur l'azote par un groupement aromatique (anilide). Dans le cas de l'aniline et du chlorure d'éthanoyle (première équation avec R- correspondant à CH_3 -) on obtient le N-phényléthanamide ou N-phénylacétamide ou acétanilide.

➤ **Formation d'isocyanate:**

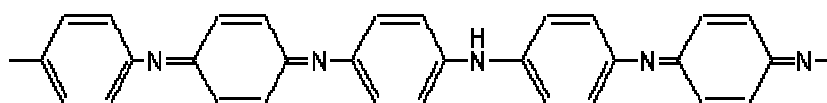


L'isocyanate de phényle, a une grande importance industrielle (synthèse de polyuréthanes). Le réactif qui a servi à le fabriquer COCl_2 est le phosgène.

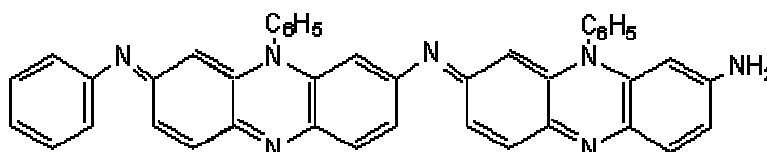
I.4.2.2. Oxydation : Alors que le benzène est difficilement oxydable, l'aniline s'oxyde facilement, c'est la présence de la fonction amine qui explique la différence de comportement (augmentation de la densité électronique au niveau du noyau). On obtient des composés de couleur rouge foncé, avec la plupart des oxydants habituels (mélange Sulfochromique, trioxyde de chrome, hypochlorites).

Avec le chlorate de potassium on obtient un colorant noir (noir d'aniline) utilisé comme teinture pour le coton et autres textiles ainsi que pour certaines peausseries:

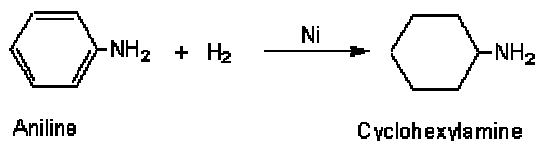
Une des structures possibles:



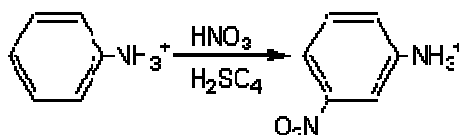
Une autre structure avancée:



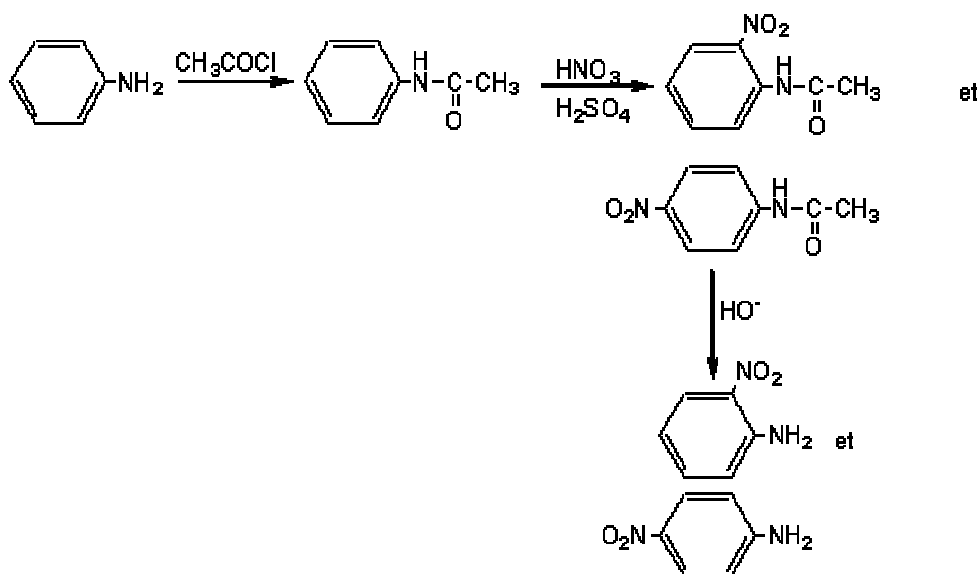
Pour teindre les vêtements on imprègne la fibre d'une solution chlorhydrique d'aniline puis on oxyde avec du chlorate de sodium ou de potassium, et finalement avec du dichromate de sodium.

I.4.3. Réactions mettant en jeu le cycle aromatique:**I.4.3.1. Hydrogénation:****I.4.3.2. Substitutions électrophiles:****a. Nitration:**

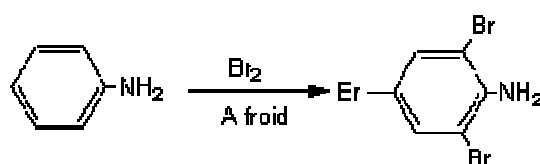
- ❖ Sans précaution particulière, la nitration de l'aniline conduit au dérivé méta, car la nitration à lieu en milieu acide et que la forme acide de l'amine oriente en méta toute substitution ultérieure (Règle de hollemann).



- ❖ Si l'on veut fabriquer les dérivés ortho ou para, il faut d'abord "bloquer" la fonction amine par acylation, puis nitrer, puis régénérer la fonction amine par hydrolyse en milieu basique.



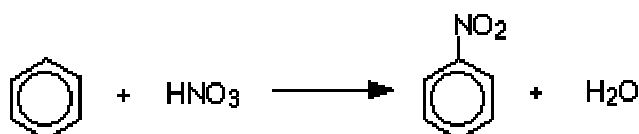
- b. Halogénéation :** A froid, l'action du dibrome par exemple donne directement le dérivé tri bromé: la 2,4,6-tribromoaniline



I.5. Fabrication de phénylamine⁸ :

Le benzène est d'abord converti en nitrobenzène qui est à son tour réduit à phénylamine.

I.5.1. Benzène au nitrobenzène : Le benzène est traité avec un mélange d'acide nitrique concentré et d'acide sulfurique concentré à une température ne dépassant pas 50 °C. Le mélange est maintenu à cette température pendant environ une demi-heure. Nitrobenzène huileux jaune est formé.



L'acide sulfurique concentré agit comme un catalyseur et n'est donc pas écrit dans les équations. La température est maintenue relativement faible pour empêcher plus d'un groupe nitro étant substitué sur l'anneau.

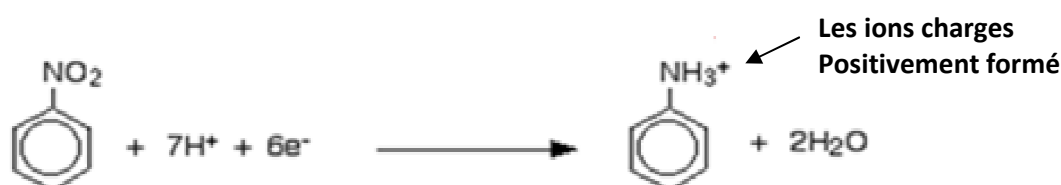
I.5.2. Nitrobenzène au phénylamine : La conversion se fait en deux étapes principales:

Étape 1: conversion du nitrobenzène en ions phenylammonium :

Le nitrobenzène est réduit en ions phenylammonium utilisant un mélange d'étain et de l'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est chauffé à reflux dans un bain d'eau bouillante pendant environ une demi-heure.

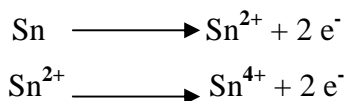
Dans les conditions acides, plutôt que de se phénylamine directement, on obtient à la place des ions phenylammonium formés. Le doublet libre sur l'atome d'azote dans la phénylamine ramasse un ion hydrogène à partir de l'acide.

L'électron-demi-équation pour cette réaction est la suivante:



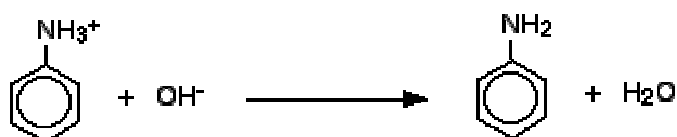
⁸Paul Depovere - Aide-mémoire - Chimie organique - Licence, IUT (2e édition) Editeur : Dunod - EAN13 : 9782100548934 : 2010

Le nitrobenzène a été réduit de gagner des électrons en présence de l'acide. Les électrons viennent de l'étain, qui se forme à la fois de l'étain (II) et l'étain (IV) des ions.



Étape 2: conversion de la phenylammonium ions dans aniline

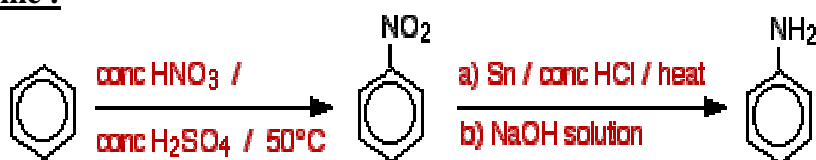
Tout ce que vous devez faire est de supprimer l'ion d'hydrogène à partir de la $-\text{NH}_3^+$ groupe. Solution d'hydroxyde de sodium est ajouté au produit de la première étape de la réaction.



Le phénylamine est formé conjointement avec un mélange complexe de composés de l'étain à partir des réactions entre la solution d'hydroxyde de sodium et les ions d'étain complexes formés lors de la première étape.

Le phénylamine est enfin séparé de ce mélange. La séparation est longue, fastidieuse et potentiellement dangereux - impliquant distillation à la vapeur, extraction par solvant et une distillation finale.

Résumé :



I.6. Applications :

Les utilisations industrielles de l'aniline sont nombreuses. Elle permet la synthèse de produits pharmaceutiques, comme l'acétanilide (a), analgésique ; ou l'atoxyl, sel de sodium de l'acide anilarsinique (b), utilisé dans le traitement de la maladie du sommeil et de la syphilis ; ou d'intermédiaires comme la phénylhydrazine (c), préparée par hydrogénation du diazoïque de l'aniline, et servant à la synthèse d'analgésiques et d'antithermiques, antipyrine, pyramidion, etc.

L'industrie des matières plastiques utilise les résines obtenues par condensation de l'aniline et du formol. L'industrie du caoutchouc emploie des dérivés de l'aniline, soit

comme antioxygènes, destinés à préserver la gomme du vieillissement par oxydation : phényl- β -naphtylamine (d) obtenue par condensation avec le β -naphtol ; soit comme accélérateurs de vulcanisation, permettant de vulcaniser le caoutchouc dans un temps très court : diphénylthiourée (e) ou butylidène-aniline (f), base de Schiff du n-butanal.

L'industrie des matières colorantes reste un grand consommateur d'aniline. On l'utilise soit directement, soit pour obtenir des intermédiaires⁹:

- par oxydation chromique, le noir d'aniline, très employé pour teindre le coton ;
- par condensation avec d'autres amines aromatiques.

I.7. Toxicité :

L'aniline, très toxique, doit être manipulée avec précaution. La classification CEE (étiquetage réglementaire des substances et préparations dangereuses) l'a classée comme « très toxique pour les organismes aquatiques, et dangereuse pour l'environnement ».

Une exposition à des concentrations élevées peut être mortelle. Elle peut être absorbée par inhalation, ingestion et contact avec la peau, y compris sous forme vapeur. Chauffée à plus de 190 °C, elle se décompose en produisant des fumées toxiques (contenant notamment de l'ammoniaque).

Certains organismes classent l'aniline dans la liste des substances cancérigènes. Agence internationale de recherche sur le cancer la classe sur la liste 3.

La dose létale 50 a été évaluée à 250 mg·kg⁻¹ par voie orale chez le rat¹⁰. La valeur limite d'exposition professionnelle est fixée en France à 2 ppm, soit 10 mg·m⁻³.

La toxicité de l'aniline est résumée dans le tableau (I.3.) :

⁹ K. WEISSERMEL & H. J. ARPE - Chimie organique industrielle - De Boeck Université, Paris-Bruxelles, trad. de la 3e éd. Angl - 2000.

¹⁰ D'après « Fiches de sécurité », sur Sciences Physiques et Chimiques, Académie de Nancy-Metz

Cas	Symptômes	Protection	Précaution
EXPLOSION	Au-dessus de 70°C, des mélanges air/vapeur explosifs peuvent se former.	Au-dessus de 70°C, système en vase clos, ventilation.	En cas d'incendie: maintenir les fûts, etc., à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE		EVITER TOUT CONTACT!	
INHALATION	Bleuissement des ongles ou des lèvres. Bleuissement de la peau. Maux de tête. Vertiges. Respiration difficile. Convulsions. Augmentation de la fréquence cardiaque. Vomissements. Faiblesse. Perte de conscience. Symptômes d'effets retardés.	Ventilation, aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Consulter un médecin.
PEAU	PEUT ETRE ABSORBEE ! Rougeur.	Gants de protection. Vêtements de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer et laver la peau abondamment à l'eau et au savon. Consulter un médecin.
YEUX	Rougeur. Douleur.	Ecran facial ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
INGESTION	(Voir Inhalation).	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail. Se laver les mains avant de manger.	Rincer la bouche. Faire vomir (SEULEMENT LES PERSONNES CONSCIENTES!). Consulter un médecin. Voir Notes.

Tab .I.3. Fiches Internationales de Sécurité "Aniline"¹¹.

¹¹ Fiches Internationales de Sécurité Chimique (NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health « Institut national pour la sécurité et la santé au travail » est une agence fédérale des américaine chargée de mener des recherches et formuler des recommandations pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles : N° ICSC : 0011 le 20 avril 2006

CHAPITRE II :

FORMALISME

MATHEMATIQUE

II.1. Principe de diffraction de rayon X:

II.1.1. Rayons X au service de la cristallographie :

En 1895, le savant allemand Röntgen découvre un rayonnement possédant des propriétés inhabituelles qu'il nomme rayons X. En 1912, un autre allemand, Von Laue, reconnaît la nature électromagnétique de ce rayonnement et parvient à en mesurer la longueur d'onde grâce aux interférences obtenues par diffraction à travers un cristal de blende (ZnS). Cette expérience marque une étape importante dans l'histoire de la minéralogie et de la cristallographie et permet le développement rapide d'une nouvelle discipline: la radiocristallographie.

Grâce à elle on a pu déterminer rapidement les structures des substances cristallisées, établir une nouvelle méthode d'identification des minéraux et mettre au point des nouveaux procédés d'analyse chimique.

II.1.2. Nature et Production des rayons X :

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques, tout comme la lumière, mais de longueur d'onde beaucoup plus petite. On les produit dans un tube à deux électrodes. Un filament, chauffé par un courant faible, "évapore" des électrons qui sont fortement accélérés grâce à une différence de potentiel très élevée (quelques dizaines de kilovolts) établie entre la cathode (filament) et l'autre électrode, nommée anticathode. Les électrons se précipitent sur cette dernière à une vitesse d'autant plus grande que la différence de potentiel est plus élevée. Le choc des électrons avec l'anticathode provoque l'émission des rayons X. Il faut souligner que le rendement est très faible et que seulement 0.5 % de l'énergie est transformé en rayons X. Le reste de l'énergie est dissipé sous forme de chaleur qu'il faut évacuer au moyen d'une circulation d'eau à travers l'anticathode. Pour cette raison, on maintient cette dernière à un potentiel nul (terre) et c'est le filament qui est porté à une forte tension négative figure II-1. A l'intérieur du tube règne un vide très poussé loi de Bragg.

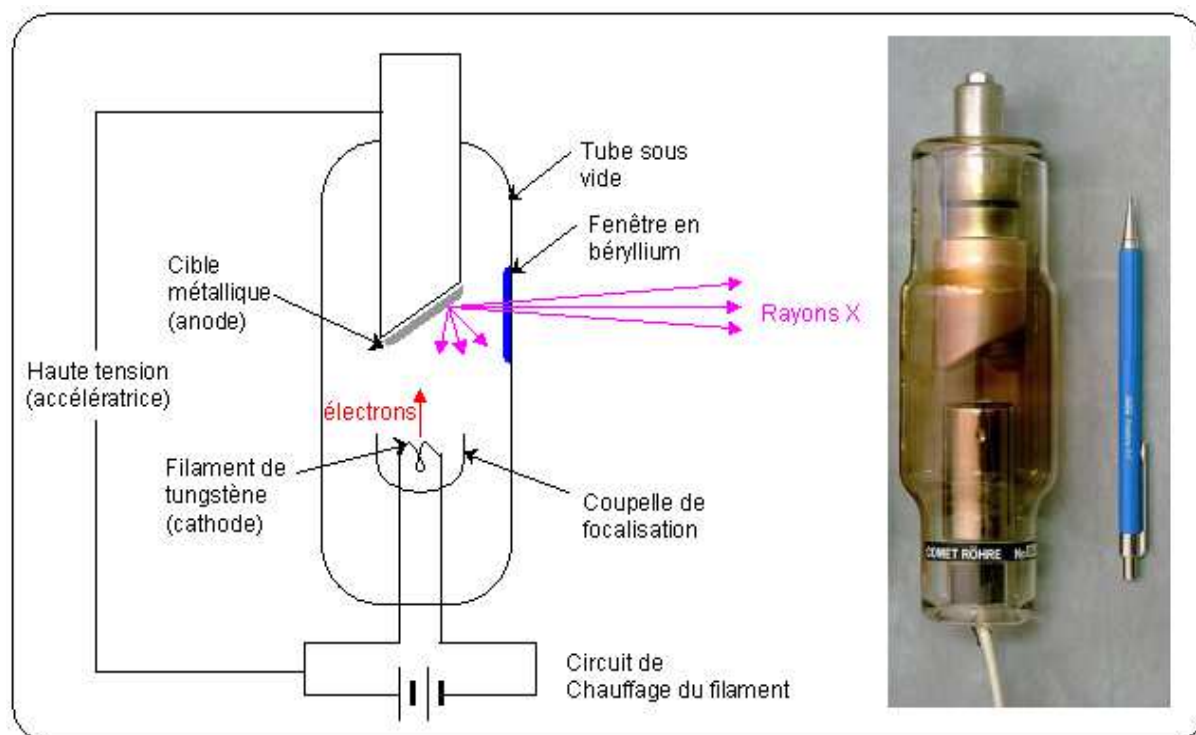


Fig. II.1: Tube à rayons X

Le principe développé par Bragg est le plus général et le plus puissant de la théorie de la diffraction. La figure II-2 montre le schéma de diffraction pour deux plans diffusants P1 et P2 distants de d (en Å) et interceptant un faisceau X de longueur d'onde λ (en Å) avec un angle d'incidence θ . Le paramètre expérimental est l'angle 2θ entre l'onde X diffractée et celle qui n'a pas déviée. La (Fig. II.2.) ne montre que deux plans mais il existe implicitement de très nombreux plans identiques séparés par la distance d ¹².

Pour avoir une interférence constructive entre les plans, la distance $(A+B)$ doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde, soit :

$$(A+B) = n \lambda$$

Un simple calcul géométrique montre que la différence de marche est par ailleurs liée à d par la relation :

$$(A + B) = 2 d \sin \theta$$

La loi de Bragg donnant la condition de diffraction pour une série de plans réticulaires est alors :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II-1})$$

Où n définit l'ordre de la diffraction.

¹²F. Hamzaoui et N Bettahar, Cristallographie – cours et exercices – université de Mostaganem (2002)

Puisque d est défini à partir des paramètres de maille (ou paramètres de maille réciproque) et du type de plan choisi (défini par les indices de Miller hkl), il est pratique d'écrire la loi de Bragg sous la forme :

$$4\sin^2 \theta / \lambda^2 = n^2 / d^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos\gamma^* + 2hla^*c^* \cos\beta^* + 2lkb^*c^* \cos\alpha^* \quad (\text{II-2})$$

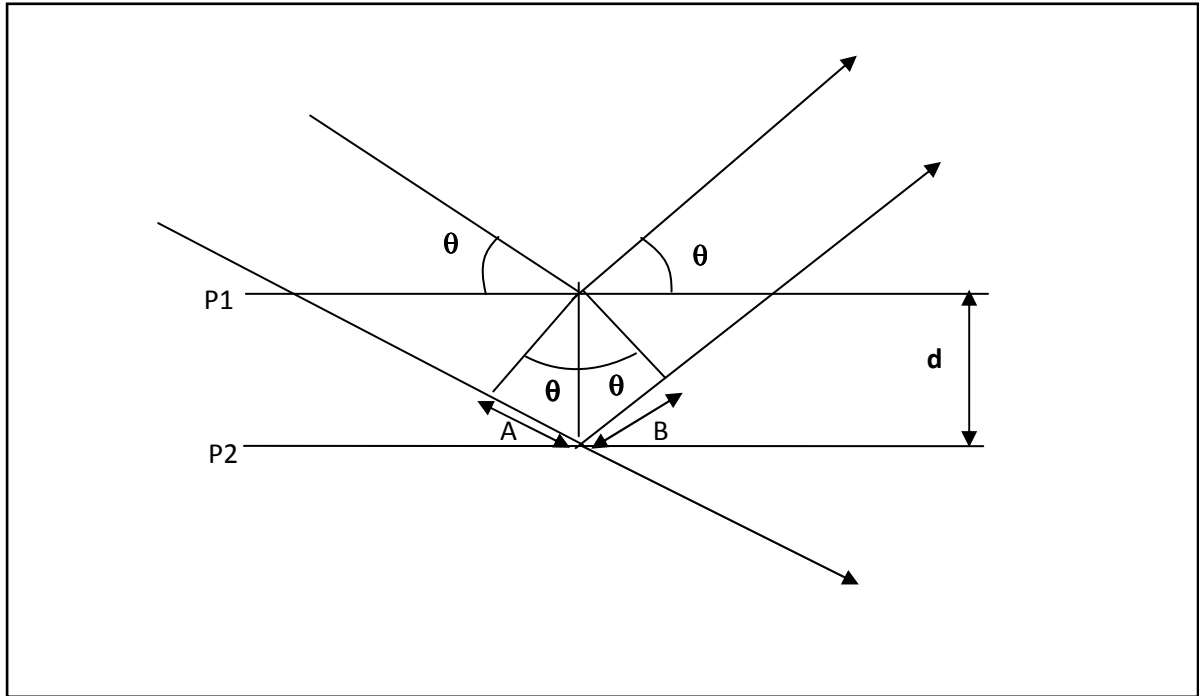


Fig. II-2 : Loi de Bragg, réflexion par les plans réticulaires

II.2. Interaction des rayons X avec la matière :

L'interaction entre un faisceau des rayons X et la matière provoque une vibration des électrons des atomes. Cette vibration, qui est due au champ électrique associé au faisceau incident, est caractérisée par la diffusion d'un rayonnement de même longueur d'onde. Les nœuds du réseau cristallin constituent des sources cohérentes et les ondes diffusées interfèrent, donnant ainsi des pics de diffraction dans des directions privilégiées. Soient \vec{k} et \vec{k}_0 les vecteurs unitaires portés respectivement par les directions des faisceaux diffusé et incident (fig. II-3).

$\vec{H} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{\lambda}$ est le vecteur de diffusion, dont le module est $|\vec{H}| = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda}$.

L'intensité diffractée par un cristal de petite dimension de telle sorte que la relation de Bragg soit vérifiée est exprimée par la formule suivante¹³.

$$I(\vec{H}) = E \cdot \omega = I_0 \cdot a_e^2 LP \cdot |F(\vec{H})|^2 \cdot |G(\vec{H})|^2 \quad (\text{II-3})$$

E: L'énergie reçue par le détecteur,

ω : vitesse de rotation du cristal;

I_0 : intensité de l'onde incidente,

a_e : longueur de diffusion de l'électron, avec $a_e = \frac{e^2}{mc^2}$ où m est la masse de l'électron et c

la vitesse de la lumière ; LP: facteur de Lorentz-polarisation.

\vec{H} : Vecteur du réseau réciproque, où $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, (h, k, l sont les indices de Miller du plan réticulaire).

Les quantités $F(\vec{H})$ et $G(\vec{H})$ représentent respectivement le facteur de structure et la fonction d'interférence. Cette dernière prend une valeur non nulle à l'intérieur d'un domaine centré sur un nœud du réseau réciproque. Alors, $G(\vec{H})$ prend sa valeur maximale N (N étant le nombre total de mailles dans le cristal).

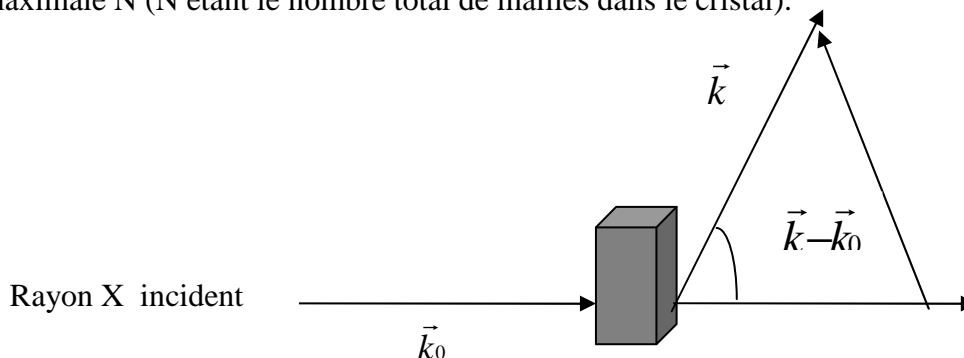


Fig. II-3 : Diffraction des rayons X par un cristal

R. H. Blessing, J. Appl. Cryst. 22, 396-397 (1989).

L'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I_{Bragg} = I_0 . a_e^2 . LP . N^2 . \left| F(\vec{H}) \right|^2 \quad (\text{II-4})$$

La nature du motif influe uniquement sur l'intensité diffractée et pas sur les directions de diffraction. La mesure des angles de diffractions des rayons X par un cristal donne seulement des informations sur le réseau translatore du cristal. Donc, pour obtenir la position des atomes dans la maille, il faut utiliser les intensités des figures de diffraction.

Comme, on peut écrire l'intensité diffractée par le cristal sous la forme:

$$I_{hkl} = C . m . L(\theta) . P(\theta) . A . \frac{\Omega}{V^2} \left\| F_{hkl} \right\|^2 \quad (\text{II-5})$$

C: la fonction de l'intensité du rayonnement primaire.

M : la multiplicité de la raie.

A : le coefficient d'absorption par l'échantillon.

Ω : Le volume de l'échantillon et V est le volume de la maille.

L, P (θ) : le facteur de Lorentz et P (θ) est le facteur de polarisation.

F_{hkl} : le facteur de structure.

II.3. Corrections apportées aux intensités mesurées :

Les intensités mesurées sont affectées d'un certain nombre d'erreurs. Les unes sont liées à l'angle de diffraction (θ) et conduisent à 2 types de correction : La correction de polarisation et la correction de Lorentz .les autres sont liées aux propriétés physiques et la nature de cristal. Ce sont :

- La correction d'absorption
- La correction d'extinction

II.3.1. Correction de polarisation :

La correction de polarisation dépend de l'état du faisceau incident des rayons X et l'angle de diffusion du faisceau diffracté (fig. II 4). Quand un faisceau est diffracté par un cristal, l'intensité diffractée est affectée par un facteur de polarisation p^{14} .

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (\text{II-6})$$

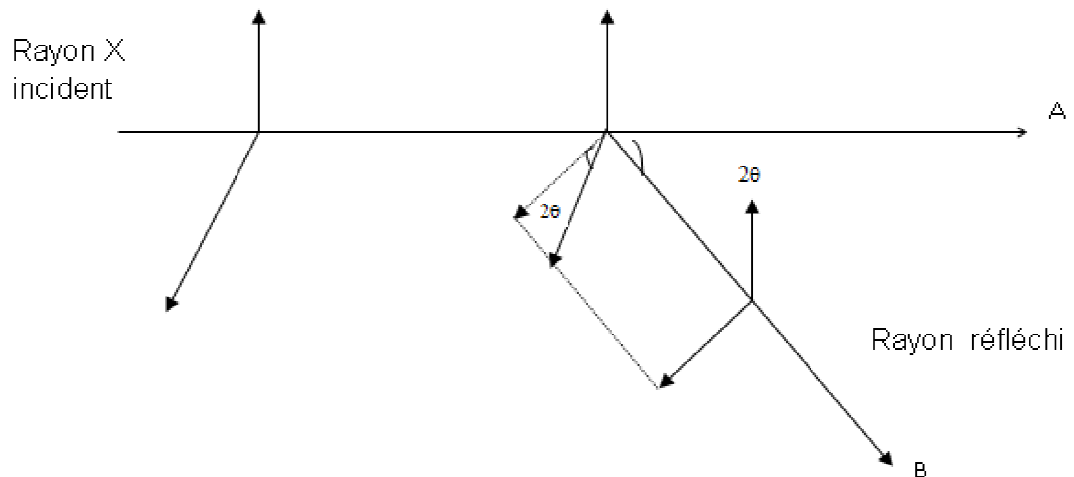


Fig. II.4: Polarisation des rayons x

Pour une réflexion donnée, l'intensité diffractée se met alors sous la forme suivante :

$$I = I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{II-7})$$

L'angle 2θ varie entre les valeurs 0 et π , (figure II.4) et par suite le facteur de polarisation P varie entre $\frac{1}{2}$ et 1.

II.3.2. Correction de Lorentz :

Dans un cristal réel, le réseau n'est pas infini. A cet effet, les nœuds du réseau réciproque ne sont plus ponctuels, et sont donc représentés par de petits volumes sphériques.

Dans le réseau direct cela se traduit par un élargissement du faisceau diffracté, étant donnée son volume, le nœud de coordonnées (hkl) met un certain temps t pour traverser la sphère d'EWALD, ce temps dépend de la position du nœud par rapport à cette sphère, les

¹⁴J. L. Martin, A. George, Traité des matériaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, (1998).

différences de temps de diffraction entre les familles de plans réticulaires sont responsables d'erreurs systématiques dans les mesures d'intensité. La correction de Lorentz consiste à ramener tous les nœud $h\ k\ l$ au même temps de traversée de la sphère d'EWALD. On montre que le facteur de Lorentz L se réduit à l'expression suivante¹⁵.

$$L = 1/(\sin 2\theta) \quad (\text{II-8})$$

En pratique la correction de Lorentz est toujours associée a la polarisation .on parle couramment de la correction de *Lorentz –polarisation* désignée par le paramètre LP .

II.3.3. Correction d'absorption :

Un faisceau de rayon x est absorbé par la matière .Dans l'approximation des interactions faibles, la variation d'intensité du faisceau sur une distance dl parcouru dans le cristal suit la loi de beer –lambert.

$$\frac{di}{i} = -\mu \cdot dl \quad (\text{II -9})$$

Où μ est le coefficient d'absorption linéaire .il dépend de la longueur traversée. En intégrant l'équation précédente, nous obtenons:

$$I = I_0 e^{-\mu l} \quad (\text{II-10})$$

Cette dernière relation reflète la décroissance de l'intensité du faisceau incident en fonction du trajet L parcouru dans le cristal.

La correction d'absorption revient à ramener tous les trajets des rayonnements a l'intérieure de la matière a la même longueur.

Figure (II –5) montre que les longueurs des trajets des rayonnements à l'intérieur de la matière dépendent de la position du point diffusant les rayons X et de l'angle d'incidence et de diffusion¹⁶.

¹⁵ Zachariasen W. H. Theory of X-ray diffraction in crystals Dover publication, New York 1967.

¹⁶ Ouahes R. Eléments de radiocristallographie, office de publications universitaires. Alger 1995.

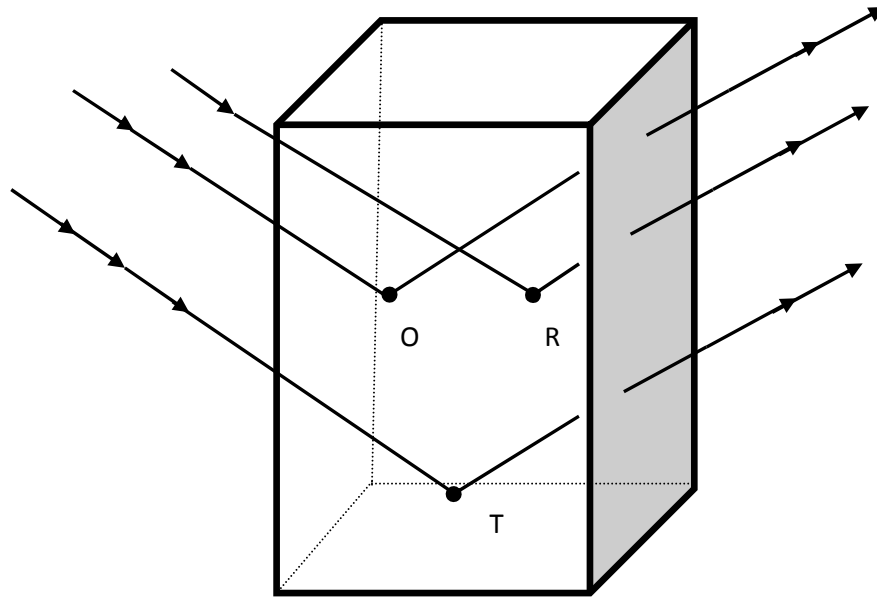


Fig. II-5: Absorption des rayons X par la matière.

II.3.4. Correction d'Extinction :

L'effet de l'extinction peut être décrit par un affaiblissement des intensités des réflexions fortes dû à une réduction de l'intensité du faisceau incident le long de son chemin à travers le cristal. Le concept du cristal mosaïque introduit la distinction entre deux types d'extinction: l'extinction primaire et l'extinction secondaire.

- **Extinction primaire**

Le phénomène d'extinction est associé au calcul du pouvoir réflecteur d'un cristal parfait, c'est à dire d'un cristal pour lequel les distorsions angulaires des plans réticulaires n'excèdent pas quelques secondes d'arc. Pour un tel cristal, la théorie cinématique est remplacée par la théorie dynamique¹⁷. Dans la théorie cinématique, seules les ondes diffusées par les différents points du cristal interfèrent, alors que dans la théorie dynamique un état interférentiel s'installe entre les ondes incidentes et les ondes diffusées qui constituent un système couplé¹⁸.

Le coefficient d'extinction primaire est donné par:

$$Y_p = \frac{I_c}{I_d} \quad (\text{II.11})$$

¹⁷C. G. Darwin *phil. Mag*, N°43, p.800 (1922)

¹⁸P. P. Ewald. *Ann. Phys.*, N°54, p.591 (1971)

Où I_d est l'intensité intégrée fournie par la théorie dynamique et I_c celle fournie par la théorie cinématique.

Le coefficient Y_p est en général très voisin de 1 et affecte principalement les facteurs de structure de module élevé et à faible valeur de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

- **Extinction secondaire**

Ce phénomène est lié à l'existence des défauts structuraux (dislocations) dans un cristal, entraînant la rupture de la cohérence optique, d'où un phénomène d'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffractée. L'extinction secondaire ne peut être décrite qu'en considérant le cristal comme mosaïque, c'est à dire formé de blocs parfaits, de dimension t , présentant de petites désorientations (moins de 0,5 degré) les uns par rapport aux autres (Figure II.6)¹⁹.

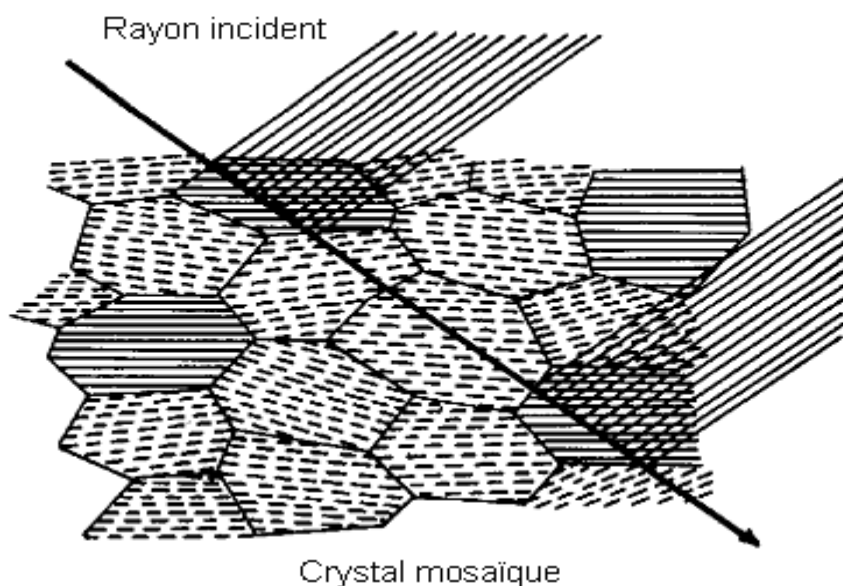


Fig. II.6 Extinction secondaire

II.3.5. Amplitude diffractée par le cristal : Facteur de structure :

Dans l'étude de diffraction des rayons X, on peut considérer en première approximation, que la matière est constituée d'atomes indépendants et négliger l'influence des liaisons chimiques dans la répartition électronique (approximation des pseudo atomes rigides) qui présente une grande facilité d'utilisation lors du traitement des résultats

¹⁹W. H. Zachariasen Acta. Cryst., N°23, p.558 (1967)

expérimentaux, en particulier au cours des affinements des structures par la méthode des moindres carrés. Le pseudo-atome est alors défini comme étant composé d'un noyau et de son nuage électronique.

La somme des amplitudes diffusées par tous les électrons d'un atome constitue l'amplitude diffusée par cet atome. On l'appelle *facteur de diffusion atomique*. Ce facteur dépend de la nature chimique des atomes, de l'angle de diffraction 2θ et de la longueur d'onde des rayons X.

Pour chaque pseudo-atome, la distribution électronique associée suit sans déformation le mouvement du noyau et elle est donnée, en un point \vec{r} , pour une position donnée des noyaux du système diffusant par :

$$\rho(\vec{r}, \vec{R}) = \sum \rho_k(\vec{r} - \vec{R}_{kl}) \quad (\text{II-12})$$

Où \vec{r} représente l'ensemble des coordonnées instantanées des noyaux et \vec{R}_{kl} est le vecteur de position du noyau k dans la maille l. Nous définissons alors, Le facteur de diffusion relatif au pseudo atome k par:

$$f_k(\vec{H}) = \int \rho_k(\vec{r}_k) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_k} dV \quad (\text{II-13})$$

Avec : $\vec{r}_k = \vec{r} - \vec{R}_{KL}$.

La variation des facteurs de diffusion, pour les atomes : carbone ; azote ; oxygène, (f_C, f_N, f_O) est représentée respectivement dans la figure (II-7) par des courbes en fonction de $\sin \theta / \lambda$ ²⁰.

²⁰ **Giacovazzo C. Monaco H.L., Viterbo. D Scordari F, Gille .G. Catti, M;** Fundamentals of Crystallography, IUCr, OXFORD Sciences Publication, 1998.

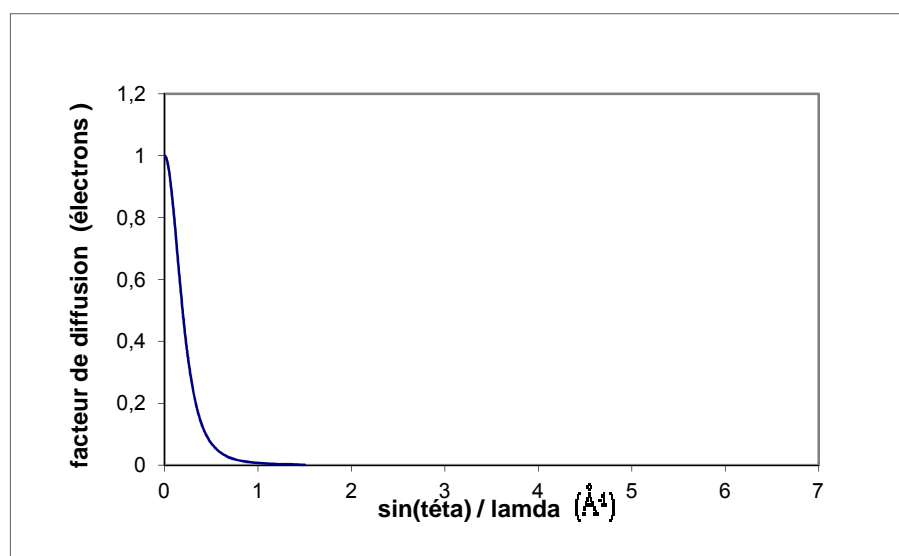
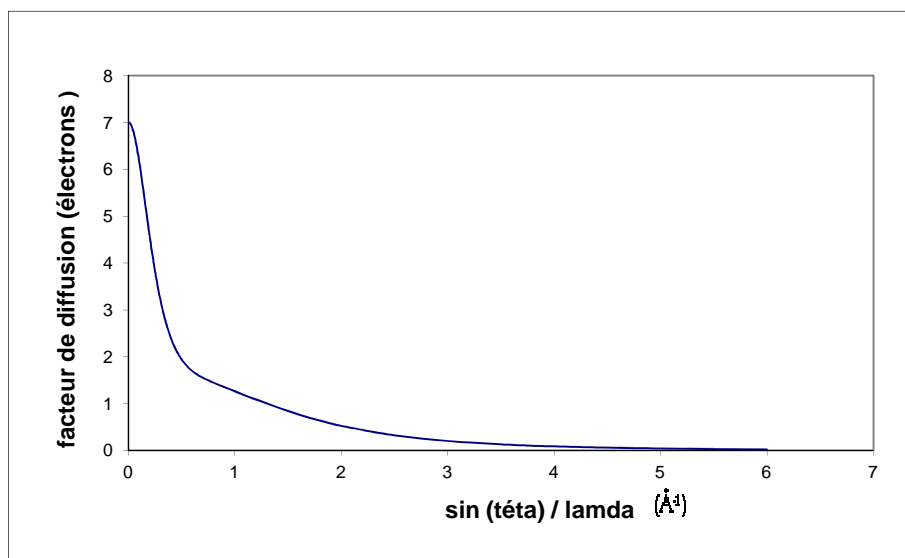
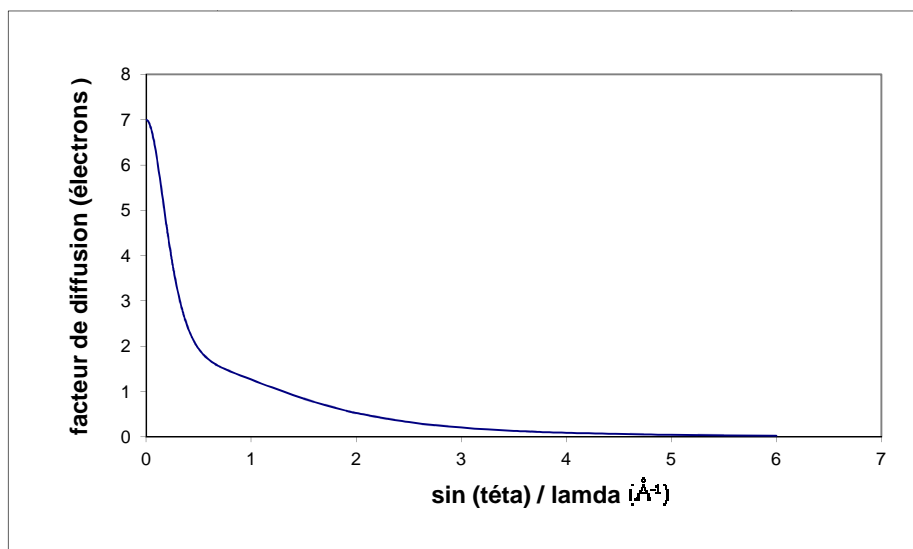


Fig. II-7: Facteurs de diffusion des atomes C, N, et O en fonction de $\sin \theta / \lambda$

La résultante des ondes diffusées par tous les atomes de la maille dans la direction de la réflexion hkl est appelée le **facteur de structure** F_{hkl} . Il dépend à la fois de la position de chaque atome et de son facteur de diffusion. Comme, il est présente le concept de la diffraction des rayons X.

Il est défini comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par son déphasage φ_j dépendant directement de la position de l'atome j dans la maille soit:

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(i\varphi_j) \quad (\text{II-14})$$

Où N est le nombre d'atomes dans la maille, f_j est le pouvoir de diffusion de l'atome j , donné par les tables internationales de cristallographie en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, où λ est la longueur de la radiation X utilisée, φ_j est le déphasage entre les différents atomes de la maille, formulé par:

$$\varphi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (\text{II-15})$$

Où (x_j, y_j, z_j) sont les coordonnées de l'atome j du plan (hkl) .

Le facteur de structure s'écrit donc sous les formes:

$$F(\vec{H}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} dV \quad (\text{II-16})$$

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (\text{II-17})$$

Ou encore en séparant la partie réelle de la partie imaginaire:

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)} \quad (\text{II-18})$$

Avec :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j (\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (\text{II-19})$$

Le facteur de structure fait intervenir :

- les facteurs de diffusion atomique des atomes du motif,
- les facteurs de Debye qui dépendent de la température et de la nature des atomes de la maille.
- les positions relatives des atomes dans la maille.

II.3.6. Agitation thermique des atomes : Facteur de température :

Le facteur de température joue un rôle essentiel dans la résolution de la structure cristalline, tout cristal présente à une température T un désordre dû à l'agitation thermique des atomes du cristal. Les vibrations de ces atomes autour de leurs positions d'équilibre au sein de la maille ont pour effet de diminuer le facteur de structure, c'est-à-dire, ils ont modifiés le pouvoir diffractant de l'atome (facteur de température des atomes).

Ainsi l'amplitude de diffusion atomique de l'atome en mouvement sera affaiblie par rapport à celle de l'atome au repos (figure II-7)²¹.

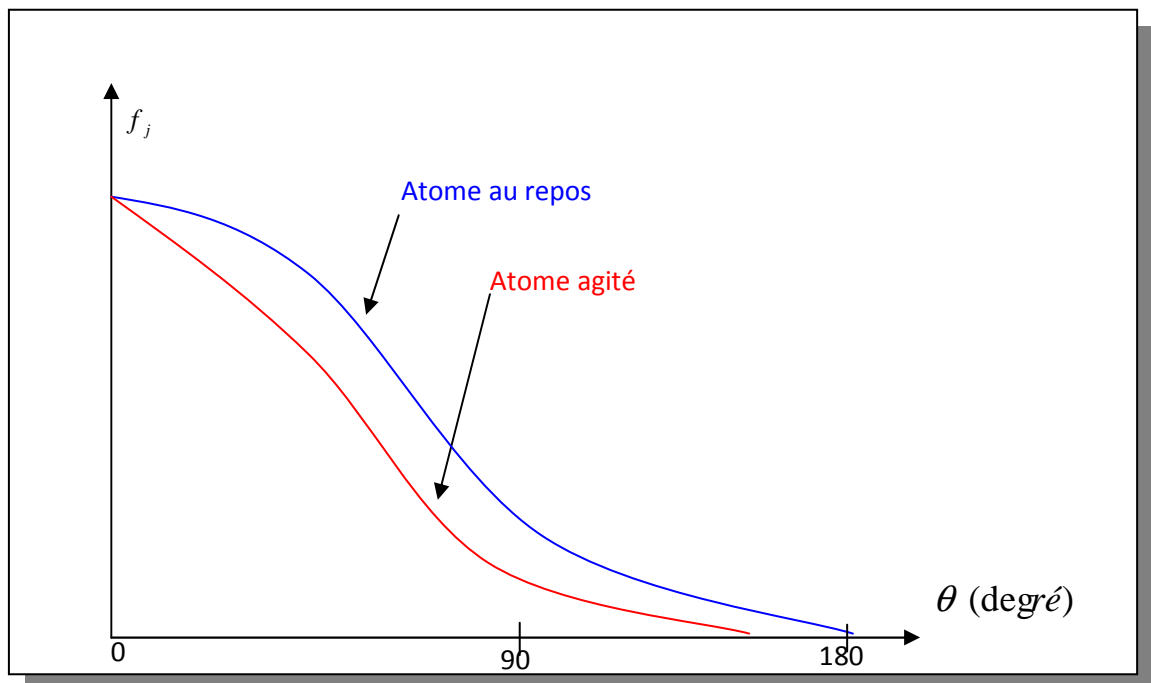


Fig. II.8 : Facteur d'agitation thermique

Dans l'hypothèse harmonique du mouvement des noyaux (déplacements faibles), le facteur de température s'écrit sous la forme :

$$T_j = \left\langle e^{-\frac{1}{2} [(2\pi i \vec{H} \vec{U}_j)^2]} \right\rangle \quad (\text{II -20})$$

Où \vec{U}_j représente le vecteur de déplacement instantané de l'atome j par rapport à sa position d'équilibre. Donc le facteur de structure est exprimé sous la forme :

²¹R. H. Blessing, J. Appl. Cryst. 22, 396-397 (1989).

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j \exp [i 2 \pi (h x_j + k y_j + l z_j)] T_j \quad (\text{II} - 21)$$

Alors l'atome j a un déplacement quadratique moyen isotrope (même agitation dans les différentes directions)

Le facteur de température s'écrit:

$$T_j = \exp (-2 \pi^2 U_j (\frac{\sin \theta}{\lambda})^2) \quad (\text{II} - 22)$$

Si de plus U_j est le même pour l'ensemble des atomes de la maille du cristal alors

($U_j = U$), L'agitation thermique est représentée par un facteur de température global B .

$$B = \exp (-2 \pi^2 U (\frac{\sin \theta}{\lambda})^2) \quad (\text{II} - 23)$$

Ceci a pour effet d'abaisser l'intensité diffractée. Ce phénomène étant d'autant plus marqué pour les grandes valeurs de θ .

II.4. Modélisation moléculaire :

D'actualité dans le monde scientifique, le programme GAUSSIAN a permis de faire entrer la chimie quantique dans les laboratoires de chimie, de biochimie, de physique et de pharmacologie²². De son histoire, ce logiciel est basé sur le travail de John Pople qui consistait à développer des simplifications dans l'équation de Schrödinger dans le but de la rendre aisément applicable à l'étude des molécules aussi bien simples que complexes.

De part ces simplifications, John Pople a développé en 1970 un programme informatique nommé GAUSSIAN permettant de déterminer la structure électronique moléculaire des molécules avec les longueurs des liaisons chimiques ainsi que les angles de liaison entre les atomes. Ce programme a été ensuite amélioré progressivement.

En 1992, la théorie de Walter Kohn a été intégrée. Différentes approches de la

²²Gaussian09 (Revision A.5), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2009).

chimie quantique ont été rajoutées depuis, 1992 à ce programme, notamment celle des fonctions de densité électronique de Walter Kohn ²³.

Ce programme GASSIAN a révolutionné les méthodes de travail : il a permis aux chercheurs de prévoir et de visualiser par le calcul et avec des images virtuelles l'évolution d'une réaction chimique sans passer par l'expérience.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : The density Functional Theory Method) est désormais devenue un outil standard pour comprendre les propriétés des molécules, agrégats et matériaux à l'échelle atomique. Ainsi, elle complète les connaissances expérimentales par des simulations numériques basées sur la mécanique quantique. L'utilisation de multiples codes de calcul disponibles n'est plus réservée aux chimistes et physiciens théoriciens, mais intéresse d'autres scientifiques ayant des parcours assez variés.

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H.Thomas et E. Fermi ²⁴.

Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées d'une manière classique et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle, même amélioré par P. A. Dirac avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Un peu plus tard, J. C. Slater proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée Hartree- Fock-Slater, fut essentiellement utilisée en physique du solide.

Mais la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité ²⁵.

La DFT permet souvent d'obtenir, dans un très court de temps, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle est

²³W. Kohn , Phys.Rev. A,140,1133(1965)

²⁴R.G.Parr,W.Yang , Density Functionnal Theory of Atomsand Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).

²⁵P.Chaquin, Pratique de la Chimie Théorique, (UPMC),(1999).

utilisée pour des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. A savoir que, l'usage de la DFT pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, et parfois en combiner avec des méthodes classiques. Des nombreux travaux montrent que les calculs DFT donnent des bons résultats pour des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organique, inorganique, ...).

Ces résultats concernent de nombreuses propriétés (structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation ²⁶.

²⁶ **BOUSSEBBAT Wahiba**, Etude théorique du ligand C2 ou apparentés en chimie organométallique : exemple des complexes à cœur M_4C_2 et M_5C_2 – mémoire de magister – université de Batna (2012)

CHAPITRE III :

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNEES

Pour mesurer l'intensité des réflexions, il existe une méthode qui est récente et très développée appelée méthode à comptage. Elle consiste à mesurer directement l'intensité diffractée par comptage des photos X. Nous allons étudier l'appareil qui donne actuellement les meilleures performances pour la qualité et la vitesse des mesures c'est Le diffractomètre automatique à 4 cercles qu'il permet donc la collecte des intensités diffractées par le monocristal étudié avec une bonne précision.

III.1 Description de l'appareillage utilisé :

Le matériel nécessaire à récolter les données expérimentales de diffraction des rayons X à basse température pour effectuer l'étude de la densité électronique précise nécessite deux éléments:

- Un diffractomètre automatique composé d'un goniomètre à quatre cercles, un générateur de rayons X, d'un dispositif de détecteur du rayonnement et d'un ordinateur pour piloter le Goniomètre et accumuler les données.
- Une chambre de refroidissement, dispositif cryogénique, qui maintient la température des échantillons à la température souhaitée

III.1.1 Système diffractométrique :

La collection des données expérimentales a été réalisée sur un diffractomètre automatique CAD4 Enraf-Nonius à quatre cercles (ϕ , κ , ω et 2θ) Philips, piloté par un ordinateur, possédant la géométrie Kappa (Figure III.1)²⁷. Contrairement à la géométrie Eulerienne, existant dans les diffractomètres classiques, la géométrie Kappa permet d'effectuer toutes les rotations souhaitées, réduisant ainsi les zones inaccessibles. En outre, le maniement de certains appareils (chambres basse et haute température) devient plus aisé.

²⁷Manuel d'utilisation du Diffractomètre CAD4, EnrafNoniusDelft, The Netherlands (1884)

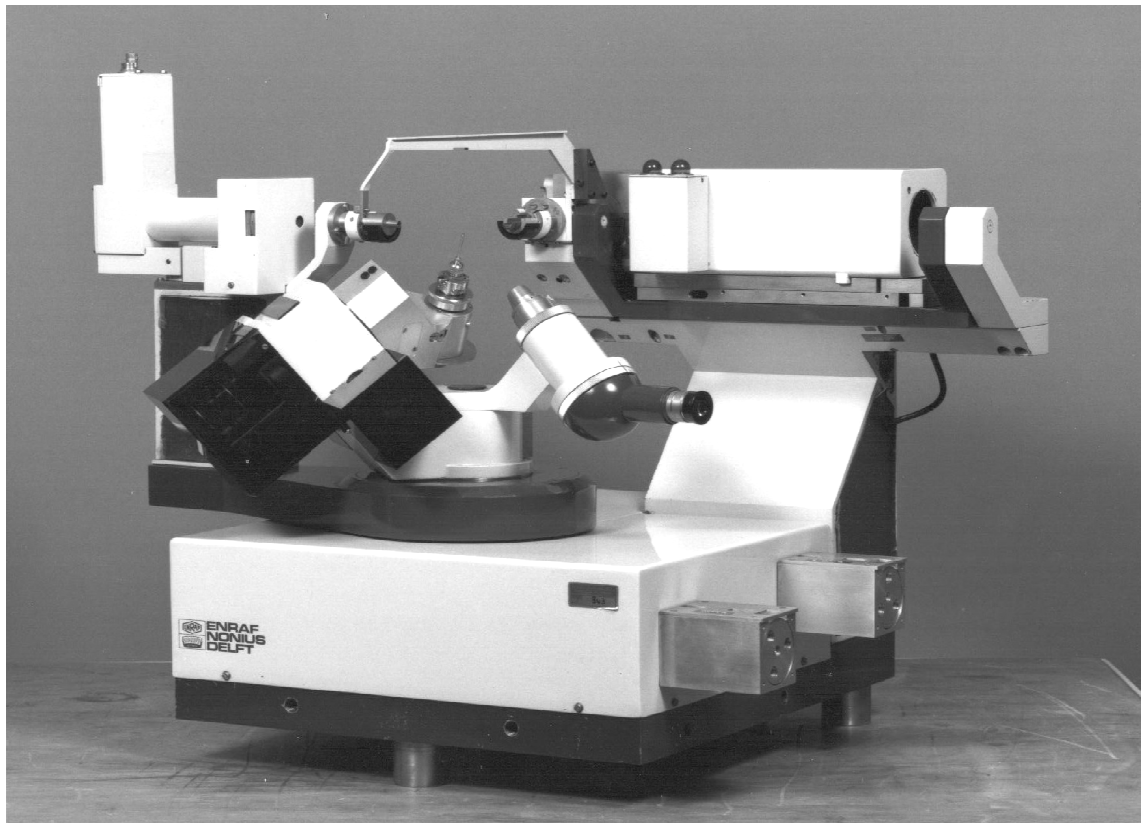


Fig.III.1 : Diffractomètre automatique CAD4 Nonius

III.1.1.1 Production des rayons X :

Un générateur de haute tension, hautement stabilisé en courant et en tension, alimente un tube à rayons X d'une puissance maximale de 2000W.

Les anticathodes habituellement employées sont en cuivre ou en molybdène. Le faisceau incident de rayons X est monochromatisé par réflexion sur une lame de graphite; son ouverture est limitée par un collimateur.

III.1.1.2 Goniomètre à quatre cercles :

Le monocristal est placé sur la tête d'un goniomètre (Figure III.2) qui autorise une orientation précise du cristal par rapport au faisceau incident. Donc, il doit ajuster au centre de l'appareil. Ce dispositif mécanique permettant quatre rotations autour de centre : trois concernent le cristal ω , χ , et ϕ ; une quatrième concerne le détecteur 2θ (Figure III.3).

- ❖ Cercle ϕ : le support de l'échantillon tourne autour de son axe passant par L'échantillon.

- ❖ Cercle χ : le support de l'échantillon tourne dans le plan du cercle autour d'un axe horizontal passant par l'échantillon.
- ❖ Cercle ω : l'ensemble des cercles ω et χ autour d'un axe vertical.
- ❖ Cercle 2θ : le détecteur tourne autour du même axe vertical.

Ces différentes rotations sont nécessaires pour amener une famille de plans réticulaires d'un cristal d'orientation quelconque en position de réflexion sélective selon la loi de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{III.1})$$

Il est à noter que la précision de la réalisation mécanique de cet appareil est telle que les quatre axes de rotation se croisent dans une sphère de diamètre inférieur à $10\mu\text{m}$.



Fig. III.2 :Tête d'un goniomètre

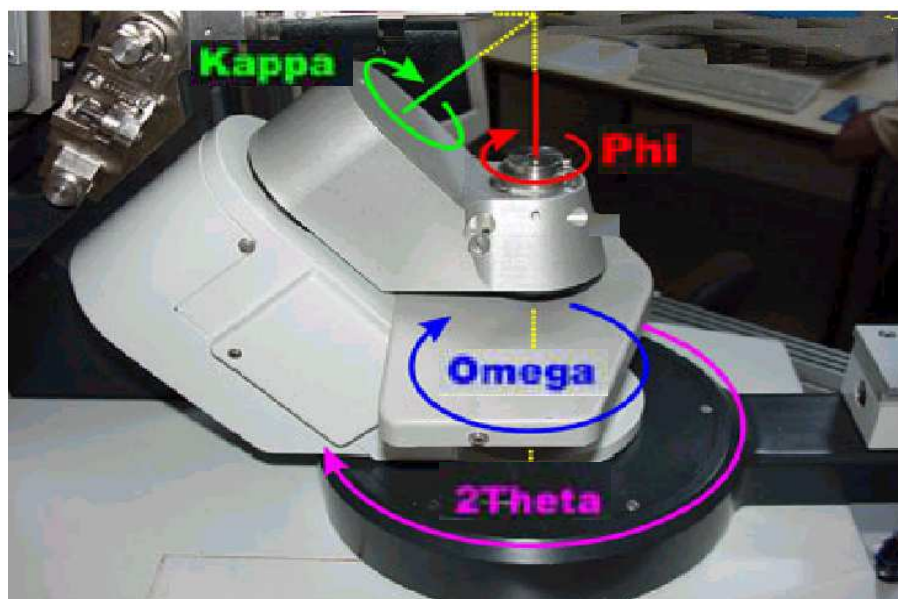


Fig.III.3 : Différentes rotations pour amener un vecteur en position de réflexion de Bragg

III.1.1.3 Détection et comptage :

Le rayonnement diffracté par le cristal est détecté par un compteur à scintillation connecté à une baie de comptage. Ce compteur se place à la position 2θ pour recevoir les photons X diffractés. Un jeu de fentes permet de limiter la diffusion parasite à l'entrée du détecteur. La largeur des fentes est telle que tout le faisceau diffracté peut pénétrer dans le compteur.

III.1.1.4 Ordinateur :

Un ordinateur de forte capacité permet de commander l'automatisme du goniomètre et d'accumuler les données sur un disque dur.

Une bibliothèque des divers programmes utilisés, enregistrés sur cassette permet d'étendre ses possibilités. Nous avons employé essentiellement deux programmes :

- Peak Hunting: c'est un programme extrêmement performant tant en rapidité d'exécution qu'en précision des résultats.
- Step Scan Data Collection: permet l'enregistrement point par point du profil de chaque réflexion.

III.1.2 Système de refroidissement :

La chambre basse température utilisée est de fabrication Enraf-Nonius dont le principe de fonctionnement est brièvement rappelé ici :

III.1.2.1 Description du système :

De l'azote froid et sec est obtenu par ébullition contrôlée d'azote liquide dans un évaporateur (Figure III.4). Ce gaz, régulé en température et en débit, circulant de façon quasi-laminaire dans une canne de transfert isolée thermiquement, est dirigé vers le cristal par l'intermédiaire d'un diffuseur. Afin d'éviter la formation du givre sur la tête goniométrique, un gaz froid est entouré par un jet d'azote à température légèrement supérieure à 0°C .

Le niveau d'azote liquide est maintenu constant dans l'évaporateur par un dispositif de détection, asservi à la commande de l'électrovanne qui lie

l'évaporateur aux différents réservoirs. La température de l'expérience est contrôlée par un thermocouple situé à proximité du cristal.

III.1.2.2 Performance du système :

Ce système permet d'obtenir, sur l'échantillon, des températures supérieures ou égales à 100K. La précision de l'appareil est de l'ordre du demi-degré. Un bon vide d'isolement dans la canne de transfert (10^{-6} mmHg) conduit à une consommation d'azote liquide de 50 litres par jour environ, pour une température de l'ordre de 120K.

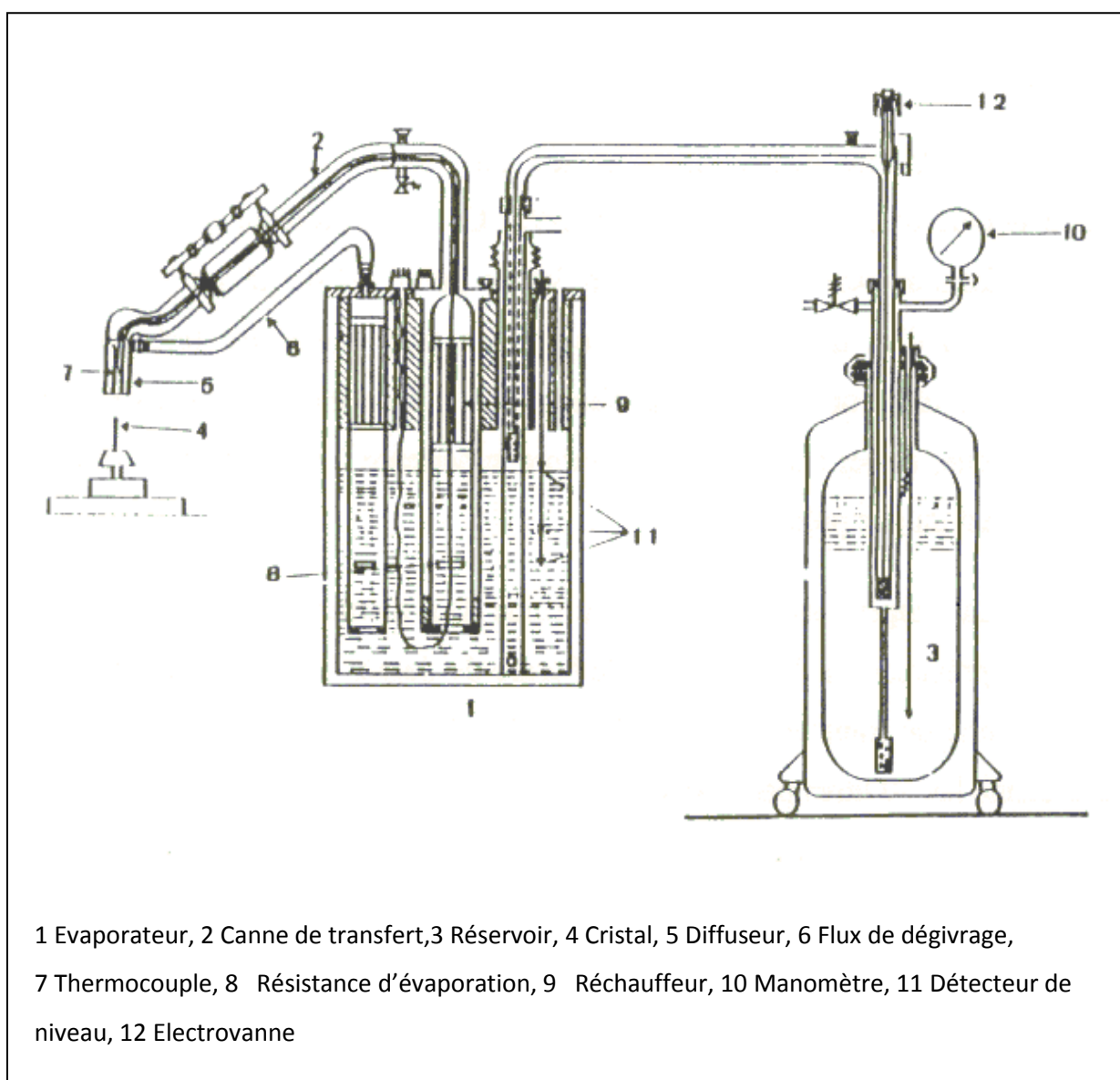


Fig.III.4 : Chambre à basse Température

III.2. Stockage des résultats de la collection de données :

La démarche suivie lors de l'étude d'un monocristal avec le diffractomètre automatique à quatre cercles comporte les étapes suivantes.

L'ordinateur muni d'un ensemble de programme (Software Enarf-Nonius) CAD 4-express qui gouvernent toute les actions du diffractomètre²⁸. Le logiciel permet entre.

- Pilotage du goniomètre automatiquement.
- Contrôler la bonne marche de l'appareil.
- Montage de l'échantillon sur la tête goniométrique du diffractomètre et centrage optique dans le faisceau.
- Contrôle des intensités et du profil des raies; plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus la qualité du cristal est meilleure.
- Recherche automatique de la maille et détermination de la matrice d'orientation à partir des 25 réflexions de base.
- Affinement des paramètres de la maille.
- Mesure automatique des intensités diffractées par un monocristal dont les caractéristiques sont connues.
- Après la détermination d'une maille acceptable l'utilisateur du CAD4
- Le transfert des données collectées vers un fichier CAD4.DAT²⁹. Ce fichier est crée pour ranger une liste spécifique des réflexions d'être mesurées successivement. Il contient deux lignes d'information pour chaque réflexion. Dans ce fichier aussi sont stockés l'ensemble des renseignements cristallographiques de base: les dimensions de la maille cristalline et les écarts types associés, la matrice d'orientation et la longueur d'onde utilisée.

III.3.Choix d'un monocristal :

C'est le monocristal qui constitue l'élément de base pour la résolution des structures. Il permet en effet d'obtenir, un grand nombre de réflexions et de les mesurer la meilleure façon de s'assurer du caractère monocristallin du cristal choisi consiste à l'examiner au microscope polarisant. Il doit être suffisamment gros pour que les intensités diffractées

²⁸CAD4-EXPRESS. Enarf-Nonius delft instruments X-ray diffraction Delft, Netherlands - 1992

²⁹CAD4-Softwre. ENARF-NONIUS Delft Netherlands - 1974.

soient convenablement mesurées et suffisamment petit pour que l'absorption soit négligeable. Si l'on dispose des cristaux groupés en agrégats, on tentera d'en isoler un à l'aide d'une lame de rasoir ou d'une baguette de verre effilée. Donc un monocristal est choisi en fonction de sa dimension et de sa morphologie, il doit être relativement brillant et présente une forme régulière.

III.4. La détermination de la maille :

Avant tout enregistrement des données, l'utilisateur de CAD4 fait un petit travail divisé en 3 parties:

- ❖ Contrôler l'intensité et le profil des pics, plus les intensités sont fortes et le profil est étroit plus le cristal est bon.
- ❖ Après la certitude de la qualité du cristal, l'utilisateur doit faire ressortir la maille du réseau.
- ❖ Après la fixation de la maille acceptable, l'utilisateur lance l'enregistrement.

Matrice d'orientation :

Une fois le cristal monté sur la tête goniométrique et centré par rapport au faisceau incident, un balayage « Peak-Hunting » permet l'exploration d'une section d'espace définie par l'utilisateur par la donnée des limites angulaires ω, χ et φ . Considérons un vecteur de diffusion en position quelconque repéré \vec{M}_1 (figure III.5). La rotation φ amène ce vecteur de \vec{M}_1 à \vec{M}_2 .

Celui-ci se trouve alors dans le plan χ perpendiculaire au faisceau incident. La rotation χ amène ce vecteur de \vec{M}_2 en \vec{M}_3 dans le plan d'incidence. Il reste maintenant à faire tourner \vec{M}_3 de l'angle ω pour amener son extrémité sur la sphère d'Ewald : soit \vec{M}_4 la position de réflexion. La rotation 2θ de même axe que ω permet de détecter le faisceau diffracté.

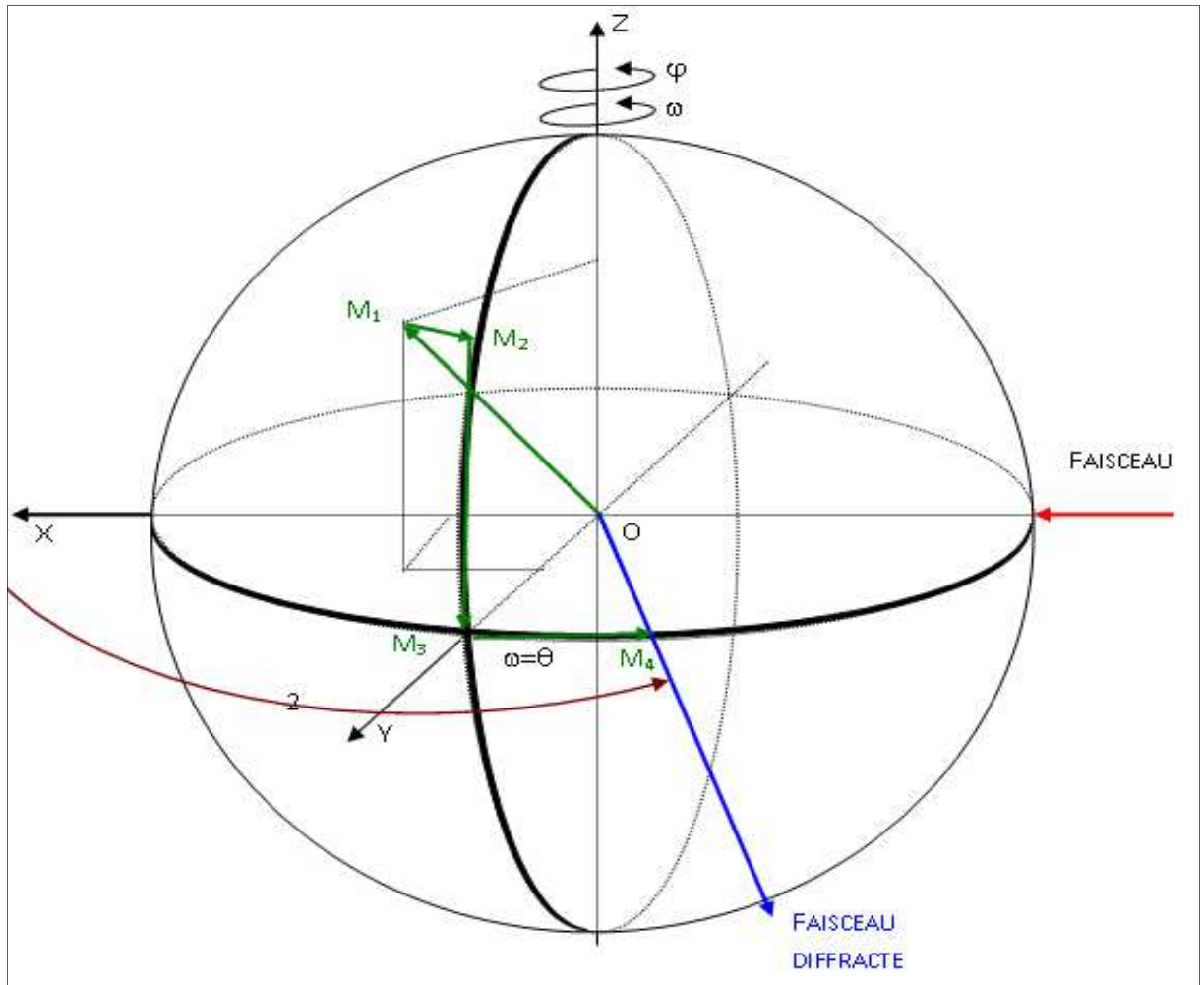


FIG. III.5 : Différentes rotation pour amener un vecteur en position de réflexion.

Si on définit un système d'axes X, Y, Z représenté sur la figure III.6. tel que : \vec{X} est suivant le faisceau incident, \vec{Y} est vertical au faisceau incident et \vec{Z} est tel que le trièdre X Y Z soit direct.

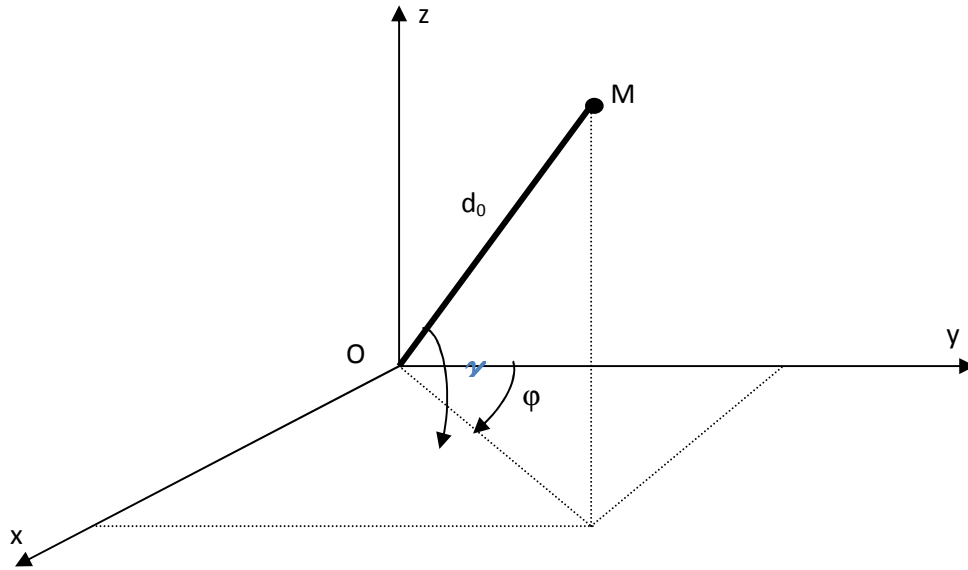
On déduit les coordonnées de $\vec{M}_4 = 2 \sin \theta_{bragg} = ha^* + kb^* + lc^*$ (en prenant λ comme unité).

$$X = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \sin \varphi$$

$$Y = 2 \sin \theta \cdot \cos \chi \cdot \cos \varphi$$

$$Z = -2 \sin \theta \cdot \sin \chi.$$

Pour un nombre limité de réflexions (généralement 25) l'ordinateur mesure X Y Z, et à partir de là, bâtit autour de l'origine le réseau réciproque du cristal. A partir de ces réflexions, il détermine la matrice d'orientation du cristal. Il choisit pour a^* , b^* , c^* les trois nœuds les plus proches de l'origine et linéairement indépendants.

**Fig.III.6 : Trièdre attaché au cristal**

Les coordonnées d'un vecteur de base du réseau réciproque correspondant sont :

$$\vec{a} \begin{cases} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{cases} \quad \vec{b} \begin{cases} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{cases} \quad \vec{c} \begin{cases} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{cases}$$

Plus généralement, les coordonnées d'un vecteur d^* s'écrivent :

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = UB \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

$$UB = \begin{bmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{bmatrix} \text{ est la matrice d'orientation}$$

La connaissance des angles ω, χ, φ et de la matrice UB définit alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions.

La précision sur la matrice UB est d'une importance capitale dans la mesure où l'enregistrement des pics de diffraction se fait par balayage autour des positions données par cette matrice. L'examen des pics (profil et largeur des raies) ainsi que l'affinement de la maille permettent de tester les cristaux utilisés, donc de rejeter ceux dont la qualité est mauvaise.

CHAPITRE IV :

RESOLUTION ET

AFFINEMENT DE LA

MOLECULE DE L'ANILINE

IV.1 Introduction:

Nous récapitulons le protocole d'acquisition des données avant la résolution structurale :

- ✓ La taille et la forme de la maille sont déterminées au moyen d'un diffractomètre CAD4.
- ✓ Les réflexions sont indexées et, à partir des extinctions systématiques, le réseau de Bravais ainsi que les éléments de symétrie de translation de la structure sont déterminés. Cette information permet de trouver le groupe d'espace ou d'avoir le choix entre deux ou trois possibilités.
- ✓ Les intensités des réflexions indexées sont mesurées et stockées dans un fichier de données.
- ✓ Les données sont corrigées des effets géométriques et de polarisation.
- ✓ Finalement, les racines carrées des données corrigées sont extraites. Elles forment un ensemble de modules de facteur de structure observés.

IV.2 Stratégie de la résolution et l'affinement:

La détermination structurale sera faite à l'aide du programme WINGX version 1.64.05, en fait, WINGX est une interface Windows qui regroupe des logiciels nécessaires aux traitements de la plus part des problèmes cristallographiques. La fenêtre de WINGX avec les différents menus, icônes possibles :



File : éditeur de texte et de fichier

Model : analyse de la qualité des données

Data : traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace. .)

Absorb : correction d'absorption

Solve : résolution des structures (SHELXS-. . .)

Refine : affinement de la structure (SHELXL-97)

Maps : calcul de synthèse de Fourier et tracer les cartes sur la densité électronique

Graphics : représentation graphique de la structure

Analyse : calcul les grandeurs géométrique (les distances ; angles ; polyèdres,)

Publish : crée le fichier *filename.cif* nécessaire pour la publication dans Acta Cryst

Help : aide des logiciels

IV.2.1 Recherche des Paramètres de la Maille :

L'analyse qualitative du monocristal de benzenamine montre qu'il est formé par des atomes de Carbone, Hydrogène, Azote, dont la formule chimique est $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. L'analyse par diffraction des rayons X de ce monocristal a conduit à une maille monoclinique avec les paramètres suivants :

$$\begin{array}{lll} a = 21.6450 \text{ \AA} & b = 5.8330 \text{ \AA} & c = 8.3190 \text{ \AA} \\ \alpha = 90.00 & \beta = 101.12 & \gamma = 90.00 \end{array}$$

Le nombre de molécules par maille (Z), est calculé par l'expression suivante:

$$Z = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{masse de la molecule}} = \frac{\rho V N}{M} \quad (\text{IV.1})$$

M: Masse Moléculaire ;

V: Volume de la maille;

N: Nombre d'Avogadro;

ρ : Masse volumique

Le volume de la maille est donné par :

$$V = a b c \sqrt{(1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)} \quad (\text{IV.2})$$

Avec une valeur de $V = 1050,32 \text{ \AA}^3$, nous obtenons $Z = 8$

IV.2.2 Détermination du Groupe d'Espace :

Le groupe d'espace peut être déterminé soit par l'examen manuellement du fichier *filename.hkl* ou direct par le logiciel WING X :

IV.2.2.1. Par l'examen direct du fichier filename.hkl :

L'examen attentif du fichier **filename.hkl** permet de :

- Rechercher les extinctions systématiques sur hkl dues au mode de réseau A, B, C, I, F ou R
- Rechercher les extinctions systématiques dues aux plans de glissement et aux axes hélicoïdaux.

Connaissant les règles d'extinctions systématiques, les Tables Internationales de Cristallographie [International tables, vol A, (1999)] permettent de proposer un ou plusieurs groupes d'espace. Cet examen a révélé l'existence de la condition de réflexion suivante :

$$\begin{array}{ll} h \ k \ 0 & h = 2n \\ 0 \ 0 \ l & l = 2n \\ h \ 0 \ 0 & h = 2n \end{array}$$

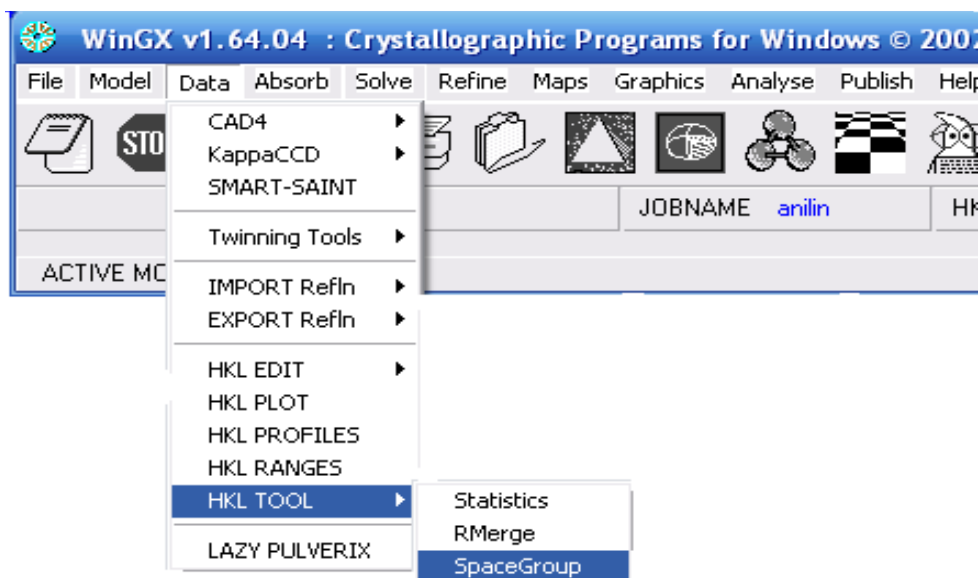
Le groupe d'espace étant alors : $P2_1/C$

Les positions équivalentes dans la maille sont :

$$[x, y, z], [-x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}], [-x, -y, -z], [x, \frac{1}{2} + y, z + \frac{1}{2}]$$

IV.2.2.2. par le logiciel WINGX :

Dans la fenêtre WINGX cliquer sur le menu **DATA** puis **HKL TOOL** ensuite sur **Space Group** (groupe d'espace)





On voit bien que le groupe d'espace **P2₁/C** est vérifié par le programme.

Les caractéristiques cristallographiques de la molécule Aniline dans la maille élémentaire et les conditions expérimentales sont données dans le tableau suivant :

Tab. IV.1 : Paramètres cristallographiques et conditions expérimentales de l'aniline

LES PARAMETRES DE LA MOLECULE	
Formule chimique	C ₆ H ₅ NH ₂
LES PARAMETRES DE LA MAILLE	
a(Å)	21.6450 (0.0180)
b(Å)	5.8330 (0.0070)
c(Å)	8.3190 (0.0060)
α (°)	90.000 (0.000)
β (°)	101.120 (0.030)
γ (°)	90.000 (0.000)
Z	8
Groupe d'espace	P2(1)/c
Longueur d'onde (Å)	0.71070
Volume (Å ³)	1050,32

Tab. IV.2 : Données d'enregistrement par diffractomètre

Nombre de réflexions mesurées	
Hmax	25
Kmax	6
Lmax	-9
Hmin	-25
Kmin	-6
Lmin	+9
2-Théta max	50.04

IV.3. Stratégie de la résolution structurale :

Avant d'entamer la résolution structurale, il est nécessaire de créer un fichier d'instruction ANILINE.ins (input file) qui doit contenir des informations sur les données cristallographiques de la molécule. Le fichier d'instruction pour la structure d'aniline est le suivant:

Fichier ANILINE. ins	
TITL	aniline in P2(1)/C
CELL	0.71070 21.6450 5.8330 8.3190 90.000 101.120 90.000
ZERR	2.00 0.0180 0.0070 0.0060 0.000 0.030 0.000
LATT	1
SYMM	-X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC	C H N
UNIT	6 7 1
OMIT	9.00 180.00
HKLF	4
END	

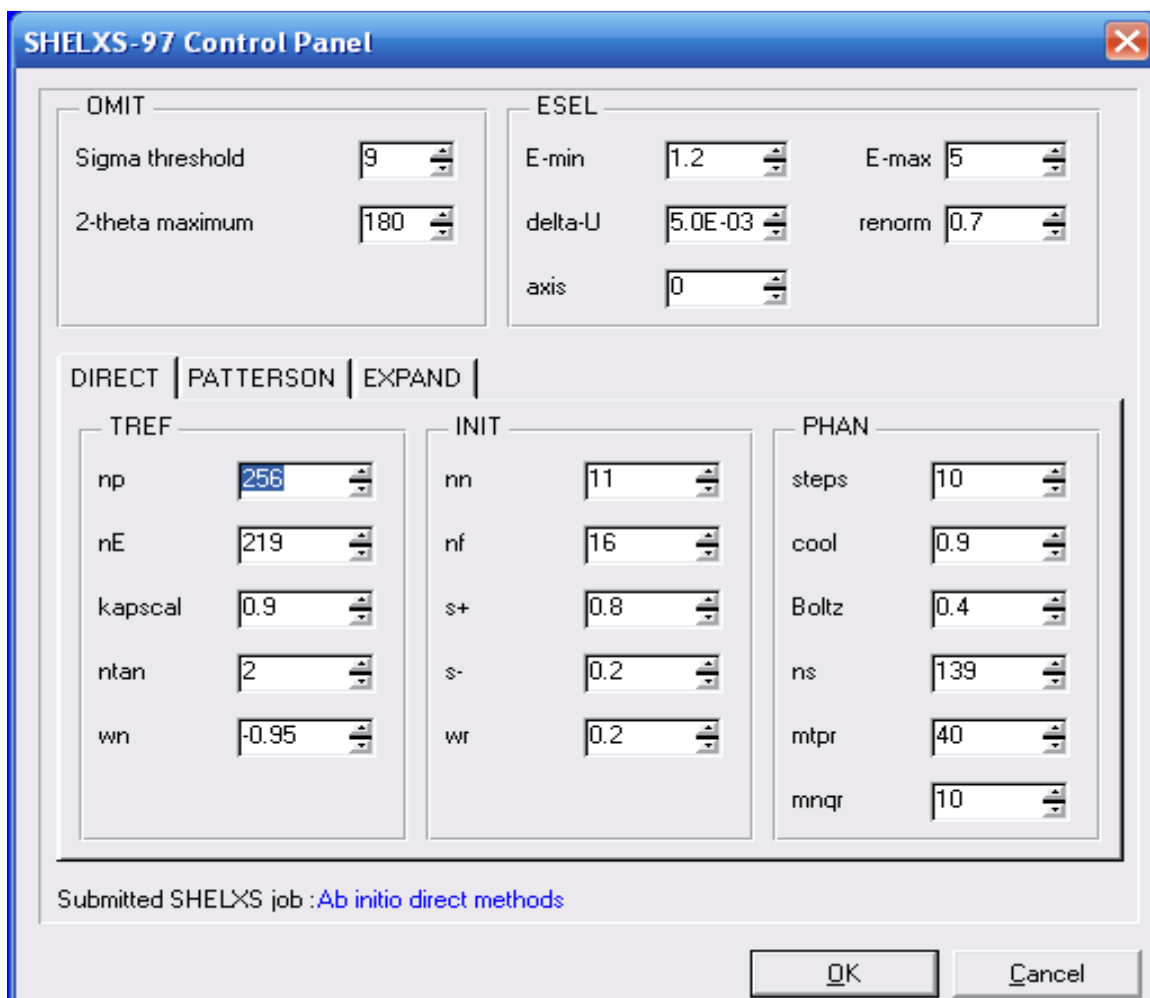
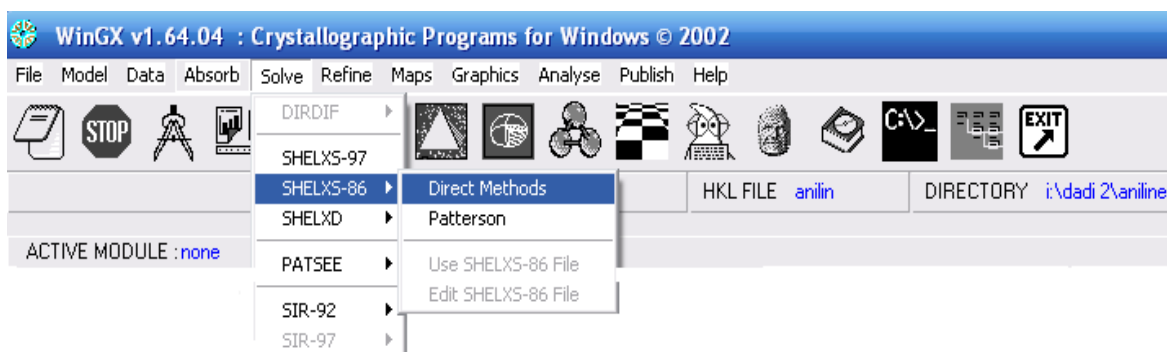
La procédure pour lancer le programme de la résolution structurale est la suivante :

❖ Dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur les menus suivants :

-SOLVE

-SHELXS-97

-DIRECT



A la fin de cette étape, nous avons pu trouver les différents atomes par simple examinaisons des pics générés au fichier de sortie en s'inspirant de la formule développée proposée précédemment. Le résultat obtenu après la première exécution du **SHELXS** avec le paramètre de contrôle **OMIT 9** est le suivant :


```

TITL aniline in P2(1)/c
CELL 0.71070 21.6450 5.8330 8.3190 90.000 101.120 90.000
ZERR 2.00 0.0180 0.0070 0.0060 0.000 0.030 0.000
LATT 1
SYMM -X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC C H N
UNIT 6 7 1
OMIT 9.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
Q1 1 0.1918 0.2840 0.1835 11.000000 0.05 270.39
Q4 1 0.1785 -0.0771 0.3071 11.000000 0.05 240.35
Q5 1 0.1548 0.1294 0.2486 11.000000 0.05 239.14
Q8 1 0.0604 0.0398 0.3424 11.000000 0.05 227.63
Q9 1 0.1441 -0.2280 0.3819 11.000000 0.05 223.79
Q12 1 0.0844 -0.1701 0.4022 11.000000 0.05 212.63
Q13 1 0.0948 0.1879 0.2707 11.000000 0.05 209.58
Q15 1 0.0475 -0.2802 0.4520 11.000000 0.05 68.78
Q17 1 0.1566 0.3940 -0.0023 11.000000 0.05 55.29
Q18 1 0.1639 -0.4234 0.4307 11.000000 0.05 53.18
Q19 1 0.0733 0.3720 0.2464 11.000000 0.05 51.33
Q20 1 -0.0179 -0.0785 0.2940 11.000000 0.05 51.06
Q21 1 0.1746 -0.1014 0.5389 11.000000 0.05 50.44
Q22 1 0.2296 -0.1273 0.3116 11.000000 0.05 50.32
HKLF 4
END

```

Ce sont des pics de densité électronique élevée, et sont positionnés selon le premier atome dans la formule brute. Il s'agit généralement des atomes de carbone. Dans le fichier ANILINE.res, nous observons la présence d'autres positions étrangères à la molécule. La (figure IV.1) montre le squelette de la molécule obtenue avec le programme Cameron.

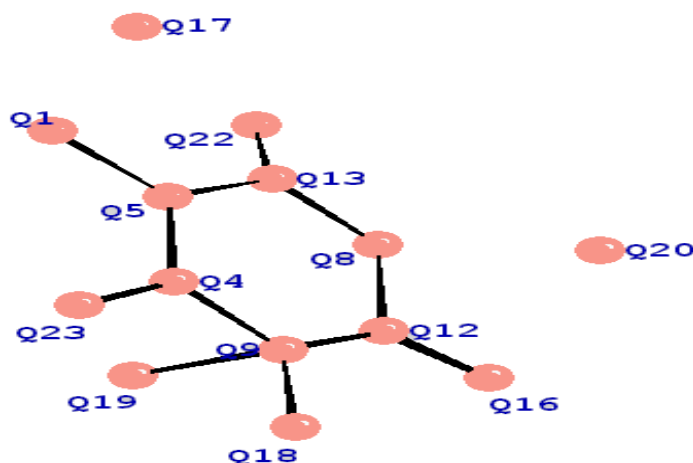


Fig. IV.1 : Pics de la densité électronique

L'élimination des pics parasites a été basée sur les distances et les angles de liaisons. A titre d'exemple, les pics Q17 et Q20 sont identifiés comme des pics parasites. Ainsi l'achèvement du processus d'identification et d'élimination des positions atomiques hors structure nous conduit au fichier final « aniline.res » indiquant tous les atomes constituant une structure cohérente avec la formule chimique brute.

```

TITL anilin in P2(1)/c
CELL 0.71070 21.6450 5.8330 8.3190 90.000 101.120 90.000
ZERR 2.00 0.0180 0.0070 0.0060 0.000 0.030 0.000
LATT 1
SYMM -X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC C H N
UNIT 6 7 1
OMIT 9.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
MOLE 1
Q1 10.1918 0.2840 0.183511.000000 0.05 270.39
Q4 1 0.1785 -0.0771 0.3071 11.000000 0.05 240.35
Q5 1 0.1548 0.1294 0.2486 11.000000 0.05 239.14
Q8 1 0.0604 0.0398 0.342411.000000 0.05 227.63
Q9 1 0.1441 -0.2280 0.3819 11.000000 0.05 223.79
Q12 1 0.0844 -0.1701 0.4022 11.000000 0.05 212.63
Q13 1 0.0948 0.1879 0.2707 11.000000 0.05 209.58
MOLE 3
HKLF 4
END

```

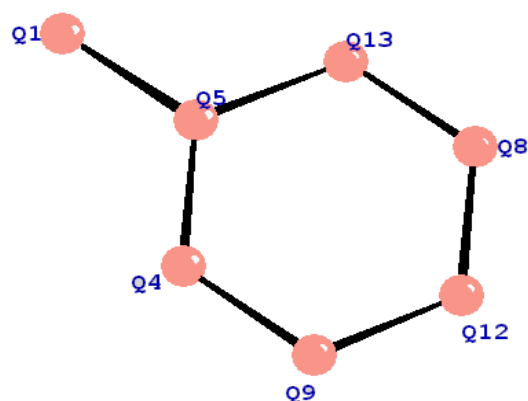


Fig. IV.2 : Pics de la densité électronique, structure approchée de la molécule

Nous procédons ensuite à l'identification des pics. Chaque pic intense représente un atome dont sa position est donnée suivant sa localisation dans la formule brute.

Le fichier final obtenu ainsi que le schéma de la molécule (figure IV.4) sont donnés ci-dessous :

```

TITL anilin in P2(1)/c
CELL 0.71070 21.6450 5.8330 8.3190 90.000 101.120 90.000
ZERR 2.00 0.0180 0.0070 0.0060 0.000 0.030 0.000
LATT 1
SYMM -X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC C H N
UNIT 6 7 1
OMIT 9.00 180.00
L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20
WGHT 0.100000
FVAR 0.24384
MOLE 1
N1 3 0.192374 0.288073 0.181505 11.00000 0.02233
C1 1 0.155725 0.130296 0.249475 11.00000 0.02899
C2 1 0.179225 -0.082226 0.306370 11.00000 0.03116
C3 1 0.143764 -0.231521 0.382786 11.00000 0.03401
C4 1 0.083673 -0.169735 0.405445 11.00000 0.03798
C5 1 0.059929 0.042013 0.345675 11.00000 0.03508
C6 1 0.094075 0.188297 0.268542 11.00000 0.03270
HKLF 4
END

```

Le facteur de confiance à la fin de résolution est reporté dans le tableau IV. 3

Tab. IV. 3 : Facteur de confiance de la résolution

N_o	N_v	R
1790	28	0.22

N_o : nombre de réflexions indépendantes observées

N_v : nombre de paramètres affinés

R : facteur de reliabilité

Donc le nombre de réflexions mesurées initial (N_o) est réduit de 6789 à 1790 ; ainsi nous entamons l'affinement dans les conditions suivantes :

$$K = 1.18 \quad R = 22\%$$

La figure IV. 4 représente la géométrie de la molécule de l'aniline, après la résolution, obtenue avec le logiciel CAMERON

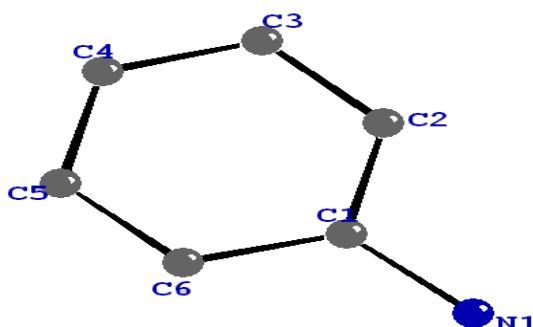


Fig. IV. 3 : Structure de la molécule après la résolution selon CAMERON

IV.4. Stratégie de l'affinement structural de la molécule :

Dans la structure obtenue par le programme de résolution SHELXS, les facteurs de structure sont calculés avec un facteur de température isotrope dont la valeur est de 0,05 pour tous les atomes, donnant un facteur résiduel (R) de 22%. A la fin de cette phase, on connaît de manière approchée la position des atomes constituant l'unité asymétrique ; en outre, la qualité du modèle dépend d'autres paramètres tels que le facteur de remise à l'échelle des intensités observées, les intensités calculées et les facteurs d'agitation thermique. Ces grandeurs permettent de recalculer les facteurs de

structure à partir d'une certaine forme analytique incorporant des facteurs de température anisotrope et d'avoir ainsi les valeurs de leurs phases.

L'expression analytique du facteur de structure est la suivante :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-2\pi^2 \left[\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl \right]\right) \quad (\text{IV.3})$$

la précision de la structure est rendu possible par le processus de l'affinement des paramètres de structure précédemment cités, en utilisant des méthodes des moindres carrés, disponibles dans le programme SHELXL-97 [Sheldrick, G.M.,(1997)] . La méthode des moindres carrés consiste à minimiser les écarts entre les intensités observées et celles calculées, en d'autres termes, à minimiser la somme des carrés des erreurs à savoir :

$$\sum w \|F_{oi} - F_{ci}\|^2 \quad (\text{IV.4})$$

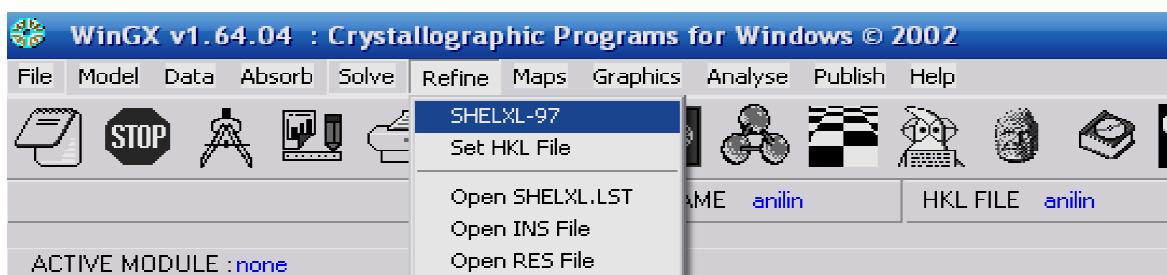
Deux fichiers sont nécessaires pour l'exécution du programme de SHELX L :

- Fichier *filename.hkl* (les données des réflexions).
- Fichier *filename.ins* (les coordonnées et les instructions d'affinement).

L'avancement de l'affinement ainsi que sa validité sont guidés par le facteur de reliabilité R. Cet affinement a pour but de trouver les meilleurs paramètres positionnels et de déterminer les paramètres d'agitation thermique pour des atomes non hydrogènes de la molécule. L'affinement permet aussi de repérer les atomes d'hydrogènes (les paramètres de positions). Ces atomes trop légers n'apparaissent qu'après affinement.

Les démarches suivies pour lancer l'affinement des atomes lourds en utilisant toujours le package WINGX sont :

Dans la fenêtre de WINGX cliquer sur : Refine et puis SHELXL-97



Le programme SHELXL-97 affine les paramètres des atomes lourds utilisant la synthèse de Fourier différence et crée les fichiers shelxl.lst et filename.res :

- Le fichier shelxl.lst rassemble les détails de l'affinement.
- Le fichier filename.res contient les paramètres affinés des atomes lourds et ceux des atomes déduits de la synthèse de Fourier différence

L'expression [IV.3] se présente comme une équation à $9N$ variables, chaque atome ayant 9 paramètres (trois coordonnées et 6 composantes du facteur de température).

En début d'affinement, nous avons pris la précaution de ne pas affiner les facteurs d'échelle et de déplacements thermiques simultanément. Donc, les premiers cycles d'affinement concernent le facteur d'échelle. Ceci permet de ramener les facteurs de structures observés et calculés à la même échelle

Ensuite, on procède à l'affinement des positions atomiques x , y , z , des atomes de la molécule et du facteur de température isotrope propre à chaque atome. Le facteur de reliabilité R diminue au fur et à mesure que les positions atomiques se précisent, lors des cycles d'affinement. A l'issue de cette étape la valeur de R est réduite de 22% à 13%.

Nous procédons ensuite à l'affinement du facteur de température anisotrope en incorporant les six paramètres d'agitation thermique pour chacun des atomes.

Le nombre de paramètres affinés est égal à $9N$. Chacun des N atomes ayant les trois coordonnées et les six composantes du tenseur d'agitation thermique. A ce niveau d'affinement, le facteur R se trouve alors abaissé à une valeur de 9%.

Les atomes d'hydrogènes sont introduits directement dans leur position théorique par considération de l'hybridation de l'atome porteur de ces derniers avec l'utilisation de l'instruction HFIX. Les positions des hydrogènes ne seront pas affinées. Les atomes hydrogènes sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope identique. L'affinement se termine avec une convergence de R dont la valeur est égale à 6,10%.

Les facteurs de confiance à la fin de l'affinement sont reportés dans le tableau suivant :

Tab. IV.4 : Facteurs de confiance de l'affinement

Nv	R
225	0.06

Nv : nombre de paramètres affinés.

R : facteur de reliabilité.

La stabilité des paramètres variables au cours des cycles d'affinement est un critère d'arrêt de l'affinement. Les tableaux suivants résument les valeurs des paramètres positionnels (x,y,z) et thermiques U_{ij} .

Tab. IV.5 : Paramètres des positions atomiques de la molécule

Atome	X	Y	Z
N	0.19252	0.28732	0.18260
C1	0.15603	0.12958	0.24856
C2	0.17887	-0.08261	0.30658
C3	0.14369	-0.23247	0.38227
C4	0.08410	-0.16820	0.40530
C5	0.05992	0.04087	0.34615
C6	0.09437	0.18888	0.26973

Tab. IV.6 : Paramètres d'agitation thermique de la molécule

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N	0.029	0.041	0.035	0.007	0.008	0.004
C1	0.028	0.032	0.023	-0.003	-0.003	-0.004
C2	0.030	0.035	0.029	0.006	0.006	-0.004
C3	0.032	0.035	0.033	0.001	0.001	0.002
C4	0.034	0.039	0.035	-0.007	0.004	0.002
C5	0.026	0.048	0.042	-0.002	0.005	-0.007
C6	0.025	0.033	0.039	0.003	-0.002	-0.004

Le tableau suivant regroupe les paramètres positionnels des atomes d'hydrogène.

Tab. IV.7 : Paramètres positionnels pour les atomes hydrogènes de la molécule

Atomes	X	y	z
H1A	0.67915(0)	0.37412(0)	0.11564(0)
H3B	0.23788(0)	0.33681(0)	-0.24353(0)
H2	0.27476(0)	0.61797(0)	0.29548(0)
H3	0.16296(0)	0.63049(0)	0.35736(0)
H4	0.35981(0)	0.57301(0)	0.01215(0)
H5	0.39540(0)	0.47994(0)	-0.37939(0)
H6	0.33069(0)	0.38278(0)	-0.41038(0)

Les figures suivantes schématisent la structure finale de notre molécule.

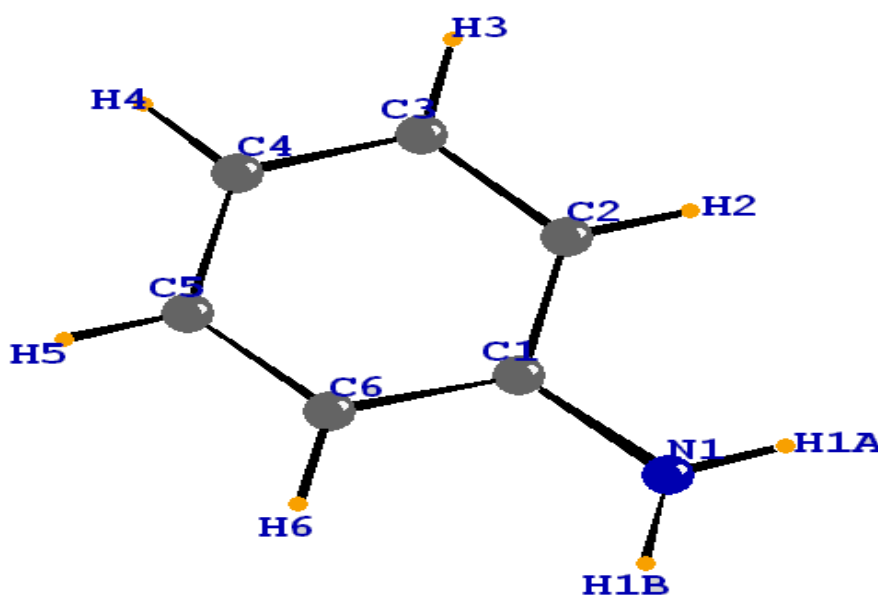


Fig. IV. 4. a : Structure finale de la molécule Aniline après l'affinement.

Représentation graphique obtenue avec CAMERON

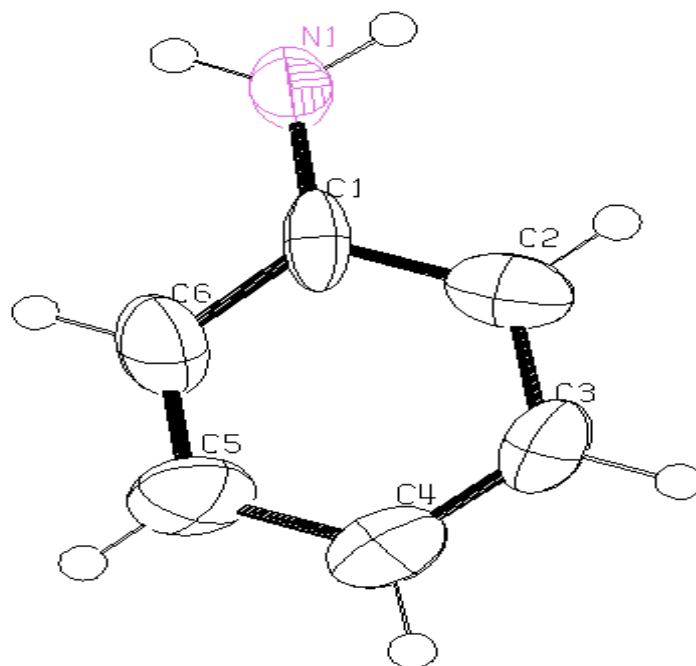


Fig. IV. 4. b : Structure finale de la molécule Aniline après l'affinement.

Représentation graphique obtenue avec ORTEP .

CHAPITRE V :

ANALYSE STRUCTURALE

DE LA MOLECULE

D'ANILINE

V.1. Analyse Structurale de la molécule d'aniline :

Lorsque l'analyse de la structure est complète, nous devons exprimer nos résultats en termes de géométrie moléculaire et disposition des atomes les uns par rapport aux autres. La présente partie de l'analyse inclut la détermination des longueurs de liaison, angles de valence, et les angles de torsion.

Ces paramètres sont obtenus par diffraction des rayons X. Seulement afin de parfaire cette résolution, nous nous sommes intéressés à l'étude de la structure par calcul théorique DFT. Ce calcul a été effectué en simulant une solvation de la molécule avec le tétrachlorure de carbone et dans un milieu gazeux (air)

Ce calcul a été initié pour la base 6-31G**

V.1.1. Longueurs des liaisons chimiques :

Soient Δx , Δy , Δz les différences de coordonnées d'un atome A et d'un atome B. D'après la figure ci-dessous, le calcul de la longueur de liaison se fait aisément en plaçant l'origine du réseau en A. \vec{AB} sera le vecteur du réseau direct de coordonnées relatives Δx , Δy , Δz et les coordonnées absolues $a\Delta x$, $b\Delta y$, $c\Delta z$.

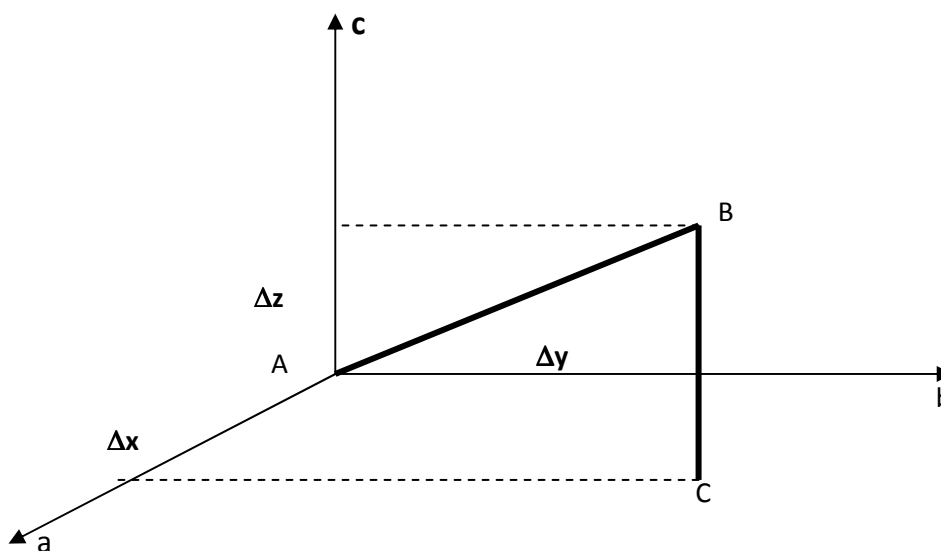


Fig. V. 1: Calcul des distances interatomiques.

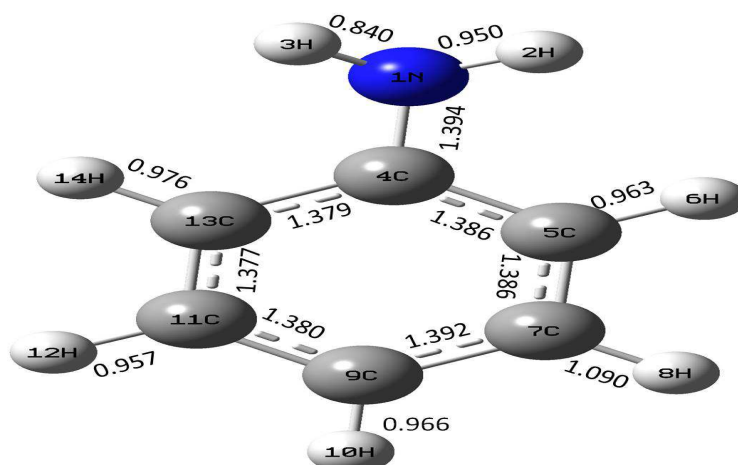
La longueur de la liaison AB est donnée par :

$$AB^2 = a^2(\Delta x)^2 + b^2(\Delta y)^2 + c^2(\Delta z)^2 + 2ab\Delta x\Delta y \cos \gamma + 2bc\Delta y\Delta z \cos \alpha + 2ca\Delta z\Delta x \cos \beta$$

Les distances interatomiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tab. V.1 : longueurs de liaison en (Å)

DISTANCE			
METHOD	DFT – B3LYP 6-31G** AVEC SOLVANT CCL4	DFT – B3LYP 6-31G** SANS SOLVANT	DRX
ATOMES			
N ₁ -H ₂	1.012	1.011	0.950
N ₁ -H ₃	1.012	1.011	0.840
C ₄ -N ₁	1.398	1.398	1.394
C ₅ -C ₄	1.407	1.405	1.386
H ₆ -C ₅	1.087	1.087	0.963
C ₇ -C ₅	1.393	1.393	1.386
H ₈ -C ₇	1.087	1.087	1.090
C ₉ -C ₇	1.397	1.396	1.392
H ₁₀ -C ₉	1.086	1.085	0.966
C ₁₁ -C ₉	1.397	1.396	1.380
H ₁₂ -C ₁₁	1.087	1.087	0.957
C ₁₃ -C ₁₁	1.393	1.393	1.377
H ₁₄ -C ₁₃	1.087	1.088	0.976
C ₁₃ -C ₄	1.407	1.405	1,379

**Fig. V.2** : Attributions et illustration des distances atomique d'aniline (à partir de DRX).**V.1.2. Angles de valence :**

Soient A, B, C trois sites atomiques dans la maille (figure V. 2), le produit scalaire entre deux vecteurs \overrightarrow{AB} et \overrightarrow{AC} est donnée par :

$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = ABAC \cos \gamma$$

$$\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC} = a^2 \Delta x_B \Delta x_c + b^2 \Delta y_B \Delta y_c + c^2 \Delta z_B \Delta z_c$$

Avec :

$\Delta x_B, \Delta y_B, \Delta z_B$: Sont les coordonnées de AB,

$\Delta x_C, \Delta y_C, \Delta z_C$: Sont les coordonnées de AC.

L'angle de valence $B\hat{A}C = \gamma$ est donnée par :

$$\cos \gamma = \frac{a^2 \Delta X_B \Delta X_C + b^2 \Delta Y_B \Delta Y_C + c^2 \Delta Z_B \Delta Z_C}{AB \ AC}$$

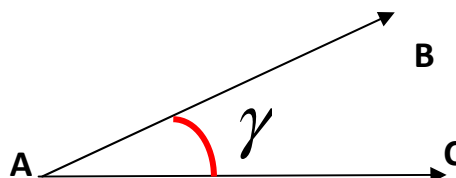


Fig. V.3 : Calcul des angles de valence.

Les valeurs des angles de valence sont présentées dans le (Tab. V.2.)

Tab. V. 2 : Angles de valence en (°).

ANGLE			
METHODE	DFT – B3LYP 6-31G** AVEC SOLVANT CCL4	DFT – B3LYP 6-31G** SANS SOLVANT	DRX
ATOMES			
H ₂ - N ₁ -H ₃	111.20	111.51	79,40
C ₄ -N ₁ -H ₃	114.72	114.84	116,80
C ₅ -C ₄ -N ₁	120.71	120.68	122,50
H ₆ -C ₅ -C ₄	119.39	119.42	117,40
C ₇ -C ₅ -C ₄	120.49	120.47	122.00
H ₈ -C ₇ -C ₅	119.16	119.18	124.00
C ₉ -C ₇ -C ₅	120.82	120.80	119,80
H ₁₀ -C ₉ -C ₇	120.57	120.56	121.00
C ₁₁ -C ₉ -C ₇	118.86	118.90	119.00
H ₁₂ -C ₁₁ -C ₉	120.02	120.02	126.00
C ₁₃ -C ₁₁ -C ₉	120.82	120.80	121,20
H ₁₄ -C ₁₃ -C ₁₁	120.12	120.11	124,70
C ₁₁ -C ₁₃ -C ₄	120.50	120.48	120.61
C ₁₃ -C ₄ - N ₁	120.71	120.69	120.13
C ₁₃ -C ₄ -C ₅	118.52	118.57	117.17

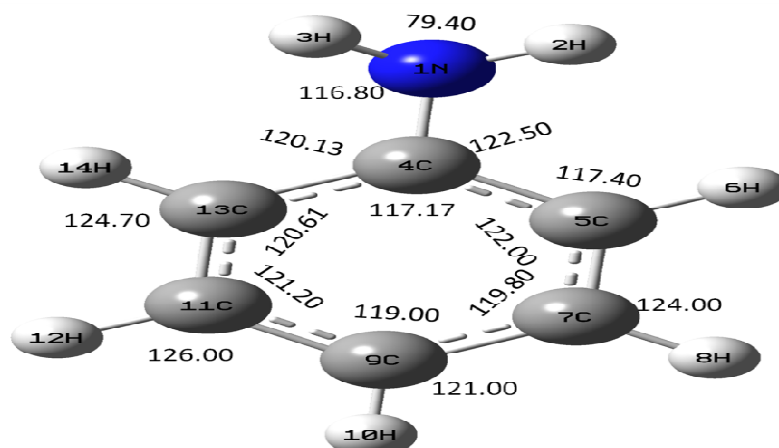


Fig. V.4 : Attributions et illustration d'angle de valence d'aniline (à partir de DRX).

V.1.3. Angles de torsion :

Pour une séquence de quatre atomes A, B, C, D, l'angle de torsion ϕ (ABCD) est défini comme l'angle de rotation avec lequel un groupement moléculaire tourne autour d'une liaison chimique BC, figure. V.3.

A partir de cette définition :

$$\cos \phi = \frac{(\overline{AB} \cdot \overline{BC})(\overline{BC} \cdot \overline{CD})}{AB(BC)^2 \cdot CD \sin \theta \cdot \sin \theta'}$$

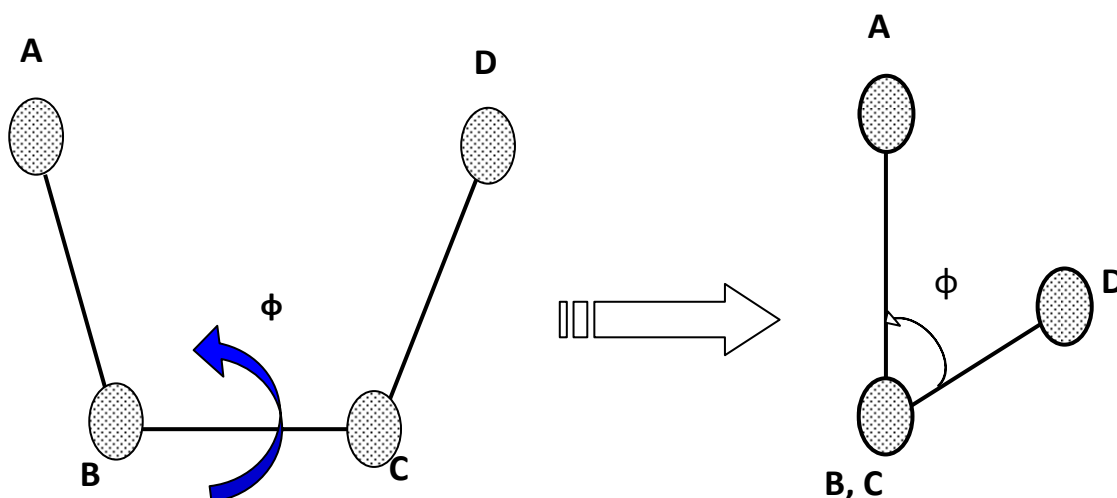


Fig. V.5 : Schéma descriptif d'un angle de torsion.

Les valeurs des angles dièdres sont résumées dans le tableau suivant :

Tab. V.3 : Angles de torsion en (°).

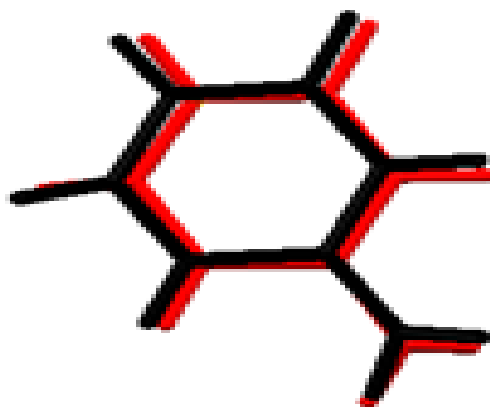
ANGLE DIEDRE			
Méthodes	DFT - B3LYP – 6-31G**.	DFT -B3LYP - 6-31G**.	DRX
	AVEC SOLVANT Ccl4	SANS SOLVANT	
C ₄ -N ₁ -H ₃ -H ₂	132.25	132.86	128.60
C ₅ -C ₄ -N ₁ -H ₃	-156.81	-157.12	-154,53
C ₅ -C ₄ -N ₁ -H ₂	-26.26	-25.85	-34.76
H ₆ -C ₅ -C ₄ -N ₁	2.79	2.52	7,35
H ₆ -C ₅ -C ₄ -C ₁₃	179.90	179.76	-177.05
C ₇ -C ₅ -C ₄ -N ₁	-177.05	-177.21	-175,59
C ₇ -C ₅ -C ₄ -C ₁₃	0.06	0.03	0.01
H ₈ -C ₇ -C ₅ -C ₄	-179.86	-179.88	-174,59
H ₈ -C ₇ -C ₅ -H ₆	0.30	0.39	2.38
C ₉ -C ₇ -C ₅ -C ₄	-0.03	-0.04	1,61
C ₉ -C ₇ -C ₅ -H ₆	-179.88	-179.76	178.58
H ₁₀ -C ₉ -C ₇ -C ₅	-179.90	-179.91	-177,91
H ₁₀ -C ₉ -C ₇ -H ₈	-0.08	-0.06	-5.59
C ₁₁ -C ₉ -C ₇ -C ₅	0.01	0.04	-2,47
C ₁₁ -C ₉ -C ₇ -H ₈	179.83	179.89	174.03
H ₁₂ -C ₁₁ -C ₉ -C ₇	-179.83	-179.89	-174,63
H ₁₂ -C ₁₁ -C ₉ -H ₁₀	0.09	0.06	5.00
C ₁₃ -C ₁₁ -C ₉ -C ₇	-0.02	-0.05	1,75
C ₁₃ -C ₁₁ -C ₉ -H ₁₀	179.90	179.90	-178.62
H ₁₄ -C ₁₃ -C ₁₁ -C ₉	179.87	179.76	173,81
H ₁₄ -C ₁₃ -C ₁₁ -H ₁₂	-10.31	-10.40	-9.36
H ₁₄ -C ₁₃ -C ₄ -N ₁	-2.79	-2.52	0.43
H ₁₄ -C ₁₃ -C ₄ -C ₅	-179.90	-179.76	-175.28

A partir des résultats de l'analyse structurale, on remarque qu'ils sont comparables à ceux donnés dans la littérature (Tableau. V.4.) à savoir :

La valeur moyenne des liaisons aromatiques est de 1.395Å. Nous rappelons que la longueur de la liaison carbone hydrogène a été fixé à la valeur théorique 1.08, et pour le groupement amine 1.06Å.

Tab. V.4 : Les distances interatomiques théoriques

Type de liaison		Longueur (Å)
C – C	$Sp^3 - Sp^3$	1.53
	$Sp^3 - Sp^2$	1.50
	$Sp^3 - Sp^1$	1.46
	$Sp^2 - Sp^2$	1.45
	Aromatique	1.39
	$C_{ar} - Sp^2$	1.47
	$C_{ar} - H_{\text{étérocyle}}$	1.49
C = C	$>C=C$	1.33
	$>C=C=C$	1.31
	$>C=C=C=C<$	1.28
C – N	$Sp^3 - Sp^3$	1.47
	$Sp^2 - Sp^2$	1.36

**Fig. V.6 :** Superposition entre les deux structures obtenues par DRX (noire) et l'optimisée par la méthode B3LYP 6-31G** (rouge)

A l'issue de l'affinement, les paramètres obtenus ont permis la représentation tridimensionnelle de la molécule d'aniline, et son empilement dans la maille est représenté sur la figure. V.5.

Cette représentation montre qu'il y a 8 molécules par maille ce qui confirme que notre groupe d'espace est P21/C avec 8 molécules par maille.

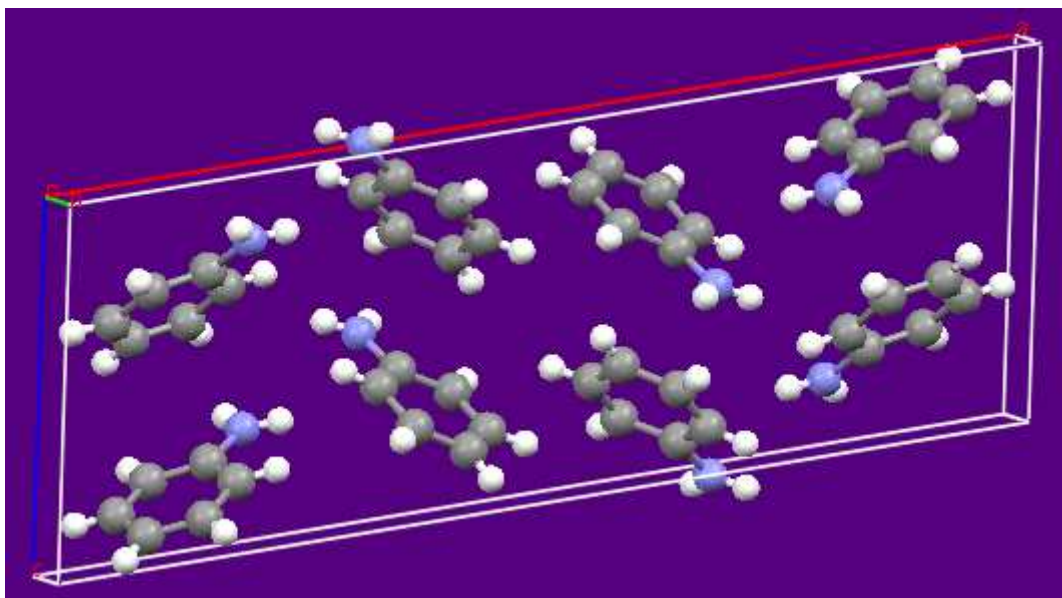


Fig. V.7. Empilement de la molécule "Aniline" dans la maille cristalline.

V.2. Spectroscopie infrarouge:

L'objectif de la spectroscopie IR est de mettre en évidence et séparer les divers types de vibration de la molécule. A chacun des mouvements de la molécule correspond une fréquence de vibration. Les calculs théoriques de ces modes normaux de vibration ont été faits après optimisation de la molécule à partir de la chimie quantique en s'aidant de la DFT. Nous avons utilisé la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G** pour déterminer les 36 modes normaux de l'aniline. Chaque type de vibration est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.

C'est donc dans le but de collecter les fréquences relatives aux vibrations moléculaires et d'attribuer les symétries correspondantes aux différents modes normaux de la molécule que nous avons réalisé des mesures d'absorption IR sur l'aniline.

A partir du spectre expérimental nous avons retrouvé de manière générale les fréquences calculées avec des écarts de quelques cm^{-1} à partir des calculs théoriques en utilisant la fonctionnelle B3LYP (6-31G**). Ces écarts sont dus à l'agitation thermique dont sont animés les atomes à la température ambiante qui sont les conditions dans lesquelles est déroulée notre manipulation.

Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques cm^{-1} sont acceptables comparés à ce qui est généralement admis dans la littérature. Ces écarts peuvent être améliorés si des enregistrements sont faits à température (273.15 K).

L'analyse et l'attribution des résultats de calcul des différents modes de vibration seront complétées par d'autres résultats expérimentaux (DFT – B3LYP 6-31G** avec solvant "CCl₄").

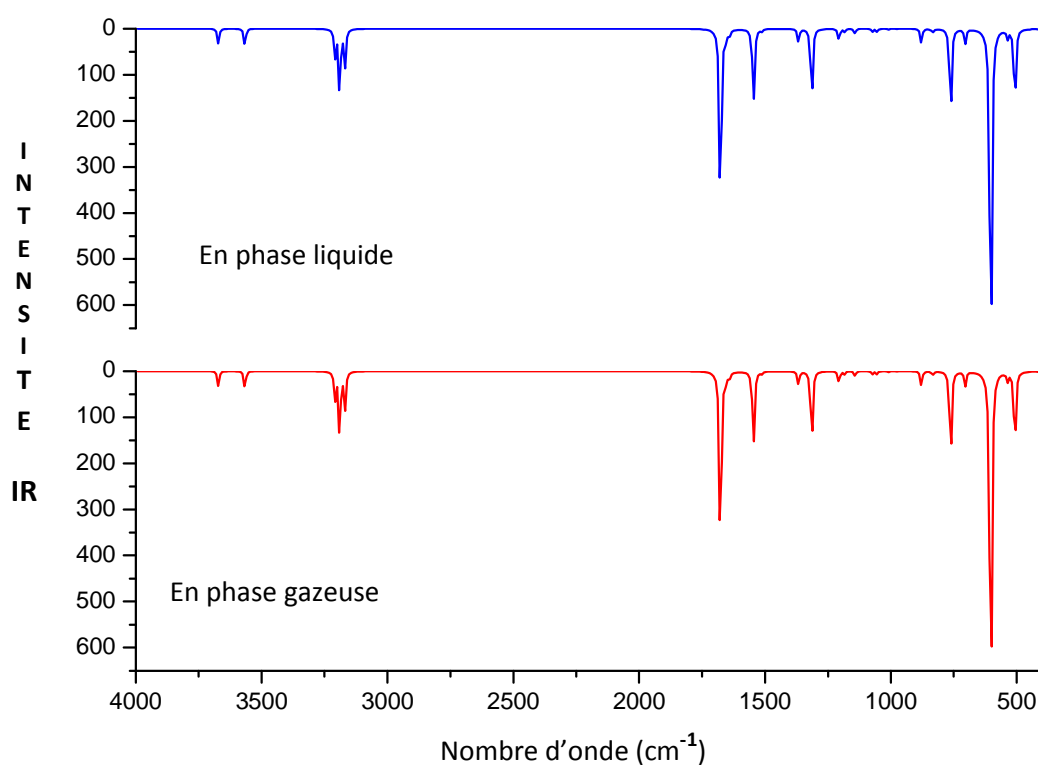


Fig. V.8 : a/ Spectre I.R. théorique d'Aniline dans solvant (CCl₄) ν (400-4000) cm^{-1} obtenue par DFT- B3LYP/6-31G** (bleu)

b / Spectre I.R. théorique d'Aniline ν (400-4000) cm^{-1} obtenue par DFT - B3LYP/6 31G** (rouge)

Chaque pic d'absorption IR est donc caractéristique d'un certain type de liaison et on distingue par exemple:

- Les vibrations de stretching, généralement intenses de $4000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$
- Les vibrations de bending de $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$
- La région de $1500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ étant en général qualifiée d'empreinte digitale.

Tab. V.5 : Fréquences de vibrations obtenues par DFT

MODE	%			
	ANILINE AVEC SOLVANT (CCL4)		ANILINE SANS SOLVANT	
	DFT – B3LYP (6-31G**)	Fréquence cm ⁻¹	DFT – B3LYP (6-31G**) Prédiction de modes de vibration	Fréquence cm ⁻¹
36	$\sigma_{\text{NH}} = 85.1$	3665.39	$\sigma_{\text{NH}} = 85.1$	3671,79
35	$\sigma_{\text{NH}} = 88$	3561.98	$\sigma_{\text{NH}} = 88.4$	3566,2
34	$\sigma_{\text{CH}} = 85.7$	3208.21	$\sigma_{\text{CH}} = 85.5$	3208,31
33	$\sigma_{\text{CH}} = 82.8$	3190.85	$\sigma_{\text{CH}} = 82.5$	3190,18
32	$\sigma_{\text{CH}} = 83.5$	3186.34	$\sigma_{\text{CH}} = 84$	3184,95
31	$\sigma_{\text{CH}} = 80.2$	3172.56	$\sigma_{\text{CH}} = 79.9$	3169,31
30	$\sigma_{\text{CH}} = 80.5$	3170.98	$\sigma_{\text{CH}} = 80.2$	3168,14
29	$\sigma_{\text{CC}} = 18 / \delta_{\text{HNC}} = 12.8 / \delta_{\text{HNC}} = 10.8 / \delta_{\text{HCC}} = 22.4 / D_{\text{HNCC}} = 16.4$	1671.41	$\sigma_{\text{CC}} = 18.4 / \delta_{\text{HNC}} = 12.1 / \delta_{\text{HNC}} = 10.4 / \delta_{\text{HCC}} = 23.3 / D_{\text{HNCC}} = 15.4$	1657,98
28	$\sigma_{\text{CC}} = 18.2 / \delta_{\text{HNC}} = 13.9 / \delta_{\text{HNC}} = 12.6 / \delta_{\text{HCC}} = 26 / D_{\text{HNCC}} = 16$	1655.84	$\sigma_{\text{CC}} = 17.2 / \delta_{\text{HNC}} = 14.6 / \delta_{\text{HNC}} = 13.2 / \delta_{\text{HCC}} = 24.8 / D_{\text{HNCC}} = 16.8$	1657,98
27	$\sigma_{\text{CC}} = 29.6 / \delta_{\text{CCC}} = 13.2 / \delta_{\text{HCC}} = 32.9$	1639.34	$\sigma_{\text{CC}} = 29.6 / \delta_{\text{CCC}} = 13.2 / \delta_{\text{HCC}} = 32.8$	1643
26	$\sigma_{\text{CC}} = 19.4 / \delta_{\text{HCC}} = 60.4$	1543.81	$\sigma_{\text{CC}} = 19.6 / \delta_{\text{HCC}} = 60$	1546,09
25	$\sigma_{\text{CC}} = 18 / \delta_{\text{HCC}} = 57.6$	1511.42	$\sigma_{\text{CC}} = 18.1 / \delta_{\text{HCC}} = 57.6$	1513,09
24	$\delta_{\text{HNC}} = 10 / \delta_{\text{HCC}} = 75.2$	1371.25	$\delta_{\text{HNC}} = 10.2 / \delta_{\text{HCC}} = 73.4$	1369,84
23	$\sigma_{\text{CC}} = 45 / \delta_{\text{HCC}} = 40.4$	1364.89	$\sigma_{\text{CC}} = 45 / \delta_{\text{HCC}} = 41.8$	1366,78
22	$\sigma_{\text{CC}} = 13.6 / \delta_{\text{CCC}} = 16.4 / \delta_{\text{HCC}} = 38.2$	1312.55	$\sigma_{\text{CC}} = 25.9 / \delta_{\text{CCC}} = 16.1 / \delta_{\text{HCC}} = 38.4$	1314,76
21	$\sigma_{\text{CC}} = 15.2 / \delta_{\text{HCC}} = 73.9$	1203.91	$\sigma_{\text{CC}} = 15.2 / \delta_{\text{HCC}} = 74$	1205,8
20	$\delta_{\text{HCC}} = 84.4$	1180.75	$\delta_{\text{HCC}} = 84$	1184,25
19	$\sigma_{\text{CC}} = 19 / \delta_{\text{HNC}} = 22.4 / \delta_{\text{HCC}} = 48.2$	1142.58	$\sigma_{\text{CC}} = 19 / \delta_{\text{HNC}} = 21.6 / \delta_{\text{HCC}} = 48.6$	1142,36

Tab. V.5 : Fréquences de vibrations obtenues par DFT (la suite)

MODE	%			
	ANILINE AVEC SOLVANT (CCL4)		ANILINE SANS SOLVANT	
	DFT – B3LYP (6-31G**) Prédiction de modes de vibration	Fréquence cm ⁻¹	DFT – B3LYP (6-31G**) Prédiction de modes de vibration	Fréquence cm ⁻¹
18	$\sigma_{CC} = 24.6 / \delta_{HNC} = 21 / \delta_{HCC} = 32.2$	1075.44	$\sigma_{CC} = 24.4 / \delta_{HNC} = 22.2 / \delta_{HCC} = 31.4$	1073,34
17	$\sigma_{CC} = 30.2 / \delta_{CCC} = 13.2 / \delta_{HCC} = 45$	1053.84	$\sigma_{CC} = 30.6 / \delta_{CCC} = 13.1 / \delta_{HCC} = 46$	1055,06
16	$\sigma_{CC} = 17.8 / \delta_{CCC} = 34.8 / \delta_{HCC} = 29.8$	1008.68	$\sigma_{CC} = 18.2 / \delta_{CCC} = 35.6 / \delta_{HCC} = 30.4$	1009,99
15	$D_{CCCH} = 42.7 / D_{HCCH} = 42.3$	981.25	$D_{CCCH} = 37.2 / D_{HCCH} = 42.5 / D_{CCCC} = 10$	978,09
14	$D_{CCCH} = 41.6 / D_{HCCH} = 35.6$	957.72	$D_{CCCH} = 41.6 / D_{HCCH} = 35.7$	952,8
13	$D_{CCCH} = 37.8 / D_{HCCH} = 25.4 / D_{NCCH} = 15.4$	882.19	$D_{CCCH} = 38 / D_{HCCH} = 25.4 / D_{NCCH} = 15.4 / D_{CCCC} = 10$	879,16
12	$\sigma_{CC} = 16 / \delta_{CCC} = 14.6 / \delta_{HCC} = 15 / D_{HNCC} = 10.2 / D_{CCCH} = 15.1$	833.98	$\sigma_{CC} = 16 / \delta_{CCC} = 14.9 / \delta_{HCC} = 15.4 / D_{CCCH} = 16.8$	834,58
11	$D_{CCCH} = 56 / D_{HCCH} = 17.2 / D_{NCCH} = 17.2$	831.40	$D_{CCCH} = 55.4 / D_{HCCH} = 17.4 / D_{NCCH} = 17.2$	827,31
10	$D_{CCCH} = 39.6 / D_{HCCH} = 11.8 / D_{NCCH} = 11 / D_{HNCC} = 11.2 / D_{CCCC} = 18$	763.54	$D_{CCCH} = 39.8 / D_{HCCH} = 11.6 / D_{NCCH} = 11 / D_{HNCC} = 11.2 / D_{CCCC} = 18.2$	762,75
9	$D_{CCCH} = 40.6 / D_{HNCC} = 10 / D_{CCCC} = 37.8$	705.69	$D_{CCCH} = 41 / D_{CCCC} = 37.8$	704,57
8	$\delta_{CCC} = 36.2 / \delta_{HCC} = 43.4$	634.17	$\delta_{CCC} = 36 / \delta_{HCC} = 43.4$	635,20
7	$D_{CCCH} = 12.6 / D_{HNCC} = 41.4 / \delta_{HNC} = 12$	612.84	$D_{CCCH} = 13.6 / D_{HNCC} = 41.6 / \delta_{HNC} = 11.8$	603,22
6	$\delta_{CCC} = 24.8 / \delta_{HCC} = 17.8 / D_{HNCC} = 11.4$	536.74	$\delta_{CCC} = 23.8 / \delta_{HCC} = 17.2 / D_{HNCC} = 13$	536,44
5	$D_{CCCH} = 35.2 / D_{HNCC} = 14 / D_{CCCC} = 24.6$	508.39	$D_{CCCH} = 34.9 / D_{HNCC} = 14.4 / D_{CCCC} = 24.2$	507,45
4	$D_{CCCH} = 36.4 / D_{NCCC} = 10.2 / D_{CCCC} = 41$	418.05	$D_{CCCH} = 37 / D_{NCCC} = 10.2 / D_{CCCC} = 41.4$	417,97
3	$\delta_{CCC} = 11.6 / \delta_{HCC} = 10.8 / \delta_{NCC} = 29 / D_{HNCC} = 13.8$	386.17	$\delta_{CCC} = 11.6 / \delta_{HCC} = 11 / \delta_{NCC} = 29 / D_{HNCC} = 14.6$	384,03
2	$D_{HNCC} = 82$	307.58	$D_{HNCC} = 80$	293,41
1	$D_{CCCH} = 23.9 / D_{NCCC} = 20.8 / D_{CCCC} = 27.6 / D_{NCCH} = 12.6$	224.50	$D_{CCCH} = 27.6 / D_{NCCC} = 20.8 / D_{CCCC} = 27.2 / D_{NCCH} = 12.8$	224,38

L'attribution des différents modes des vibrations moléculaires est faite en s'aidant des résultats obtenus à partir de **Gauss View 5.0**.

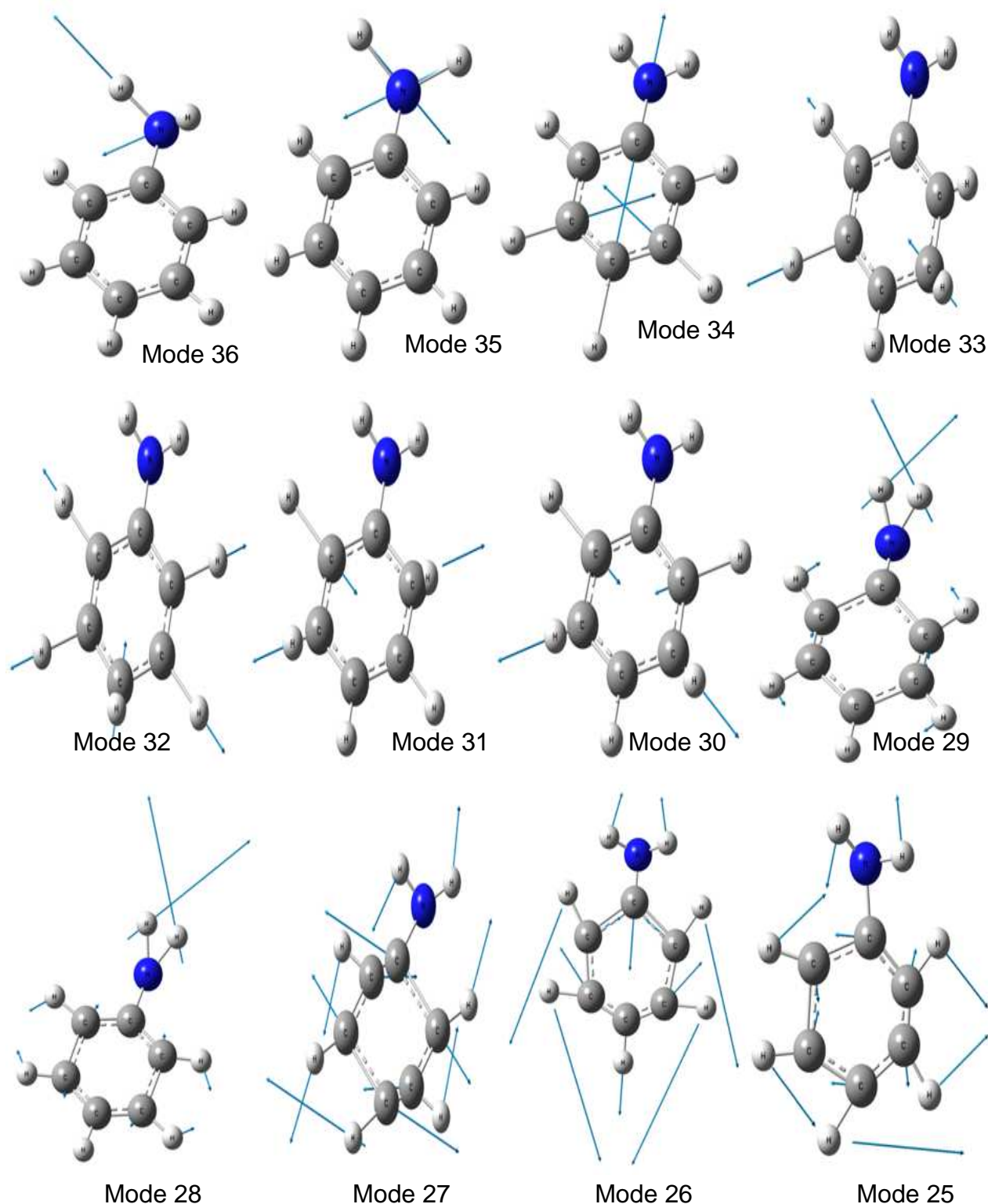


Fig. V.9 : Attributions et Illustration des modes normaux d'aniline obtenus à partir des calculs DFT (B3LYP – 6-31G** - sans solvant).

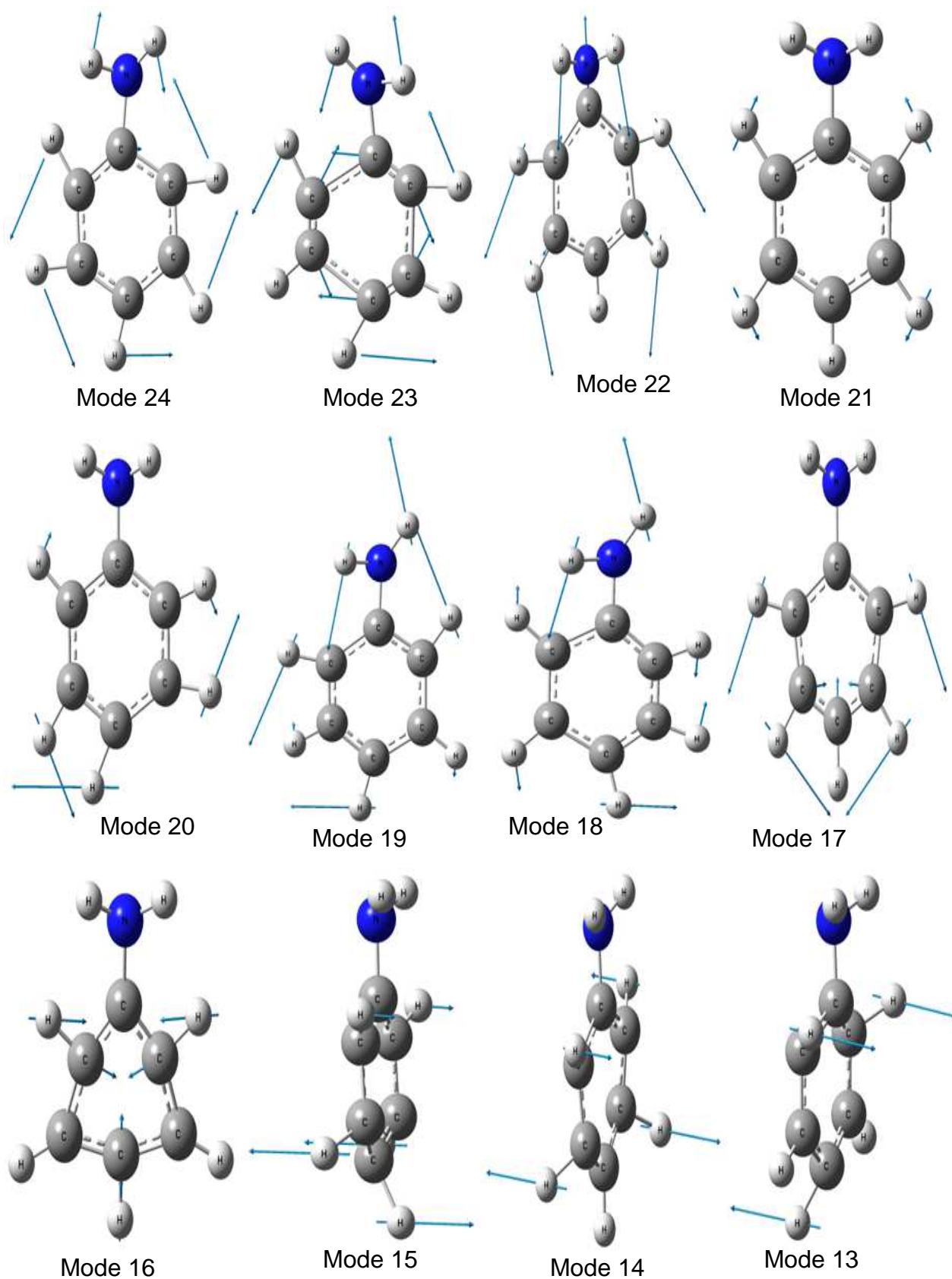


Fig. V.9 : Attributions et Illustration des modes normaux d'aniline obtenus à partir des calculs DFT (B3LYP – 6-31G** - sans solvant)- la suite.

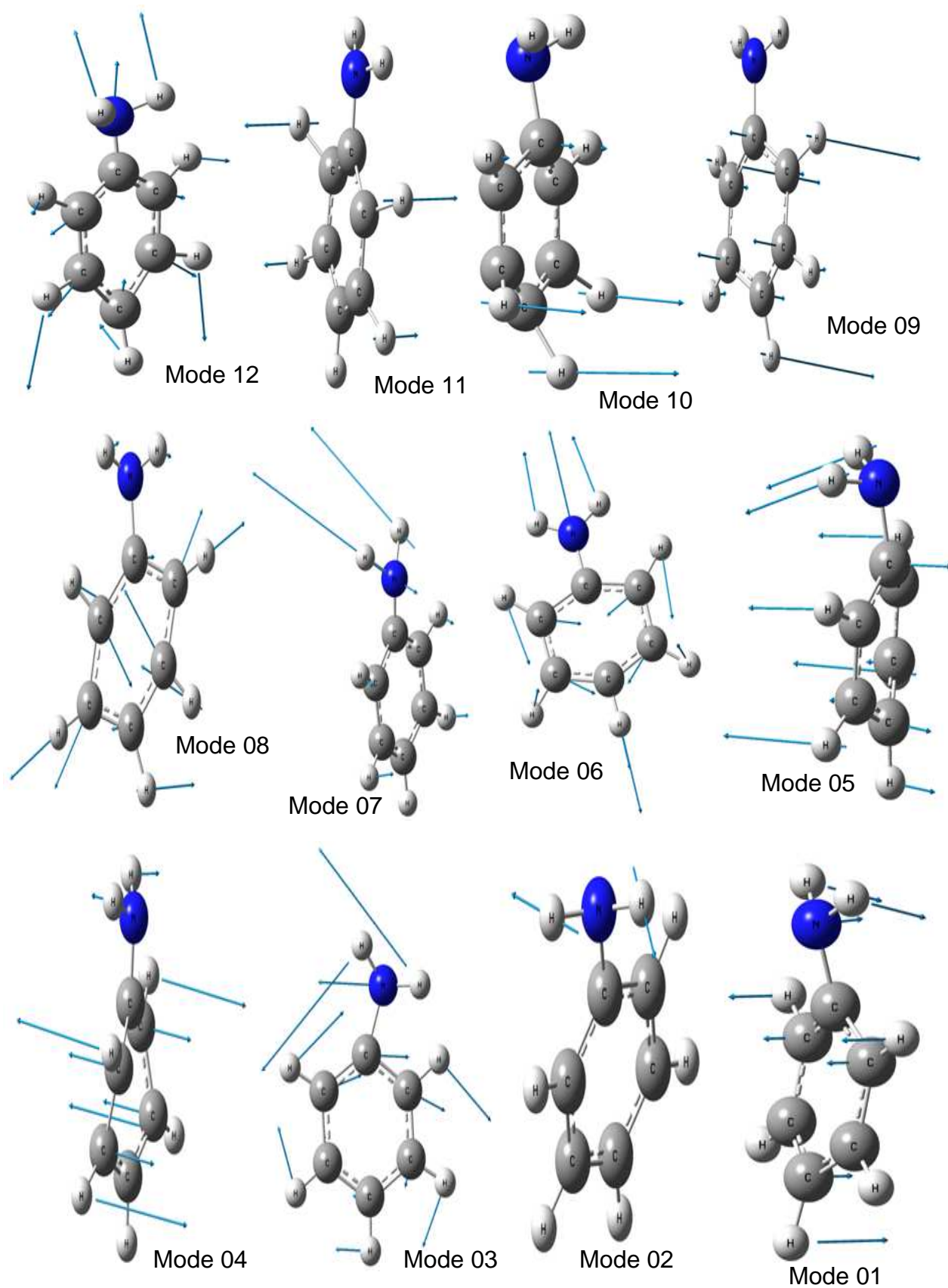
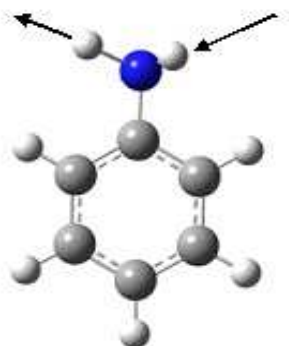


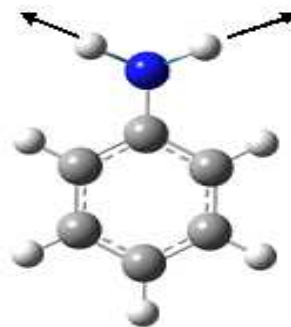
Fig. V.9 : Attributions et Illustration des modes normaux d'aniline obtenus à partir des calculs DFT (B3LYP – 6-31G** - sans solvant)- la suite.

Dans la gamme de fréquences (200 cm^{-1} , 3700 cm^{-1}) expérimentales obtenues à partir des spectres infrarouge, nous avons séparé les modes de vibrations de la molécule dans le cristal selon leurs types de mouvement :

- $3671,79\text{ cm}^{-1}$, $3566,2\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation de liaison NH_2 (stretching) :

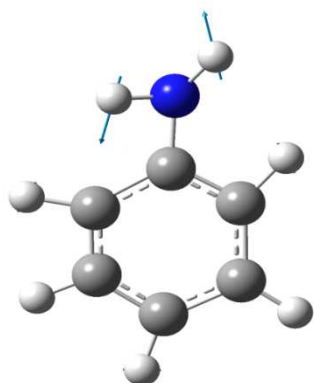


Mode 36 : $3671,79\text{ cm}^{-1}$
Asymétrique

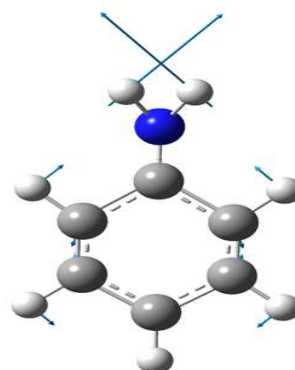


Mode 35 : $3566,2\text{ cm}^{-1}$
symétrique

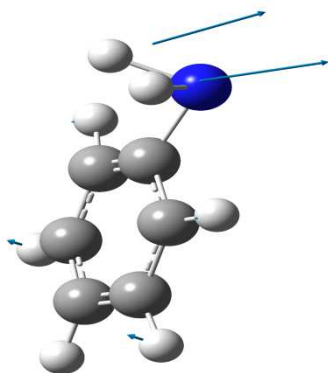
- $1657,98\text{ cm}^{-1}$, 1643 cm^{-1} , $603,22\text{ cm}^{-1}$, $293,41\text{ cm}^{-1}$: Vibration de déformation de liaison NH_2



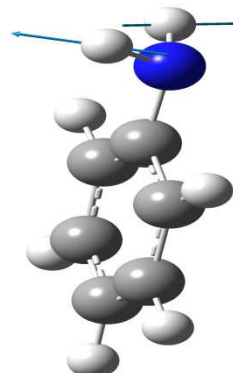
Mode 28 : $1657,98\text{ cm}^{-1}$
Rotation



Mode 2 : 1643 cm^{-1}
Cisaillement

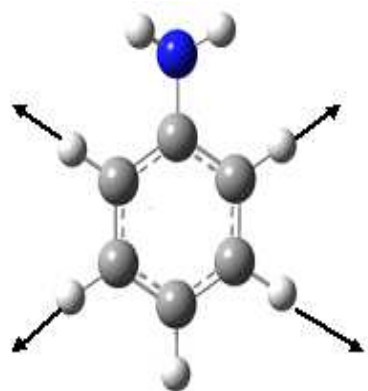


Mode 7 : $603,22\text{ cm}^{-1}$
Balancement

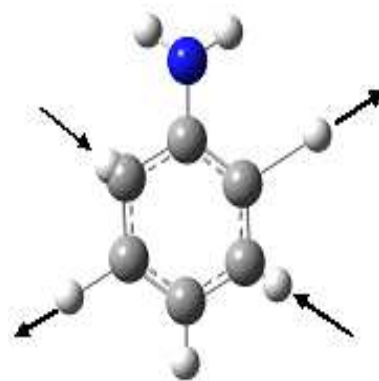


Mode 2 : $293,41\text{ cm}^{-1}$
Torsion

- $3184,95\text{ cm}^{-1}$, $3169,31\text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation de liaison CH :

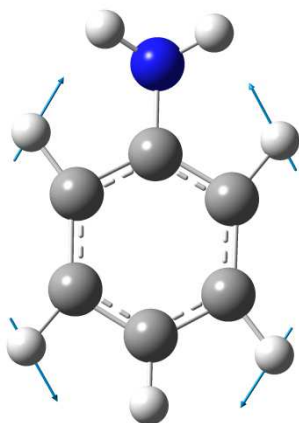


Mode 32 : 3184,95
Étirement Symétrique

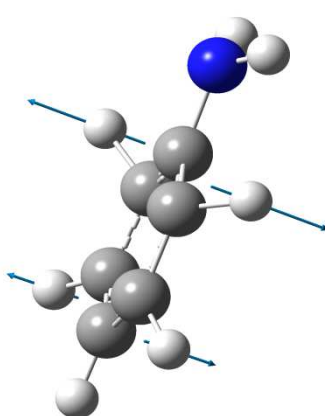


Mode 31 : 3169,31
Étirement Antisymétrique

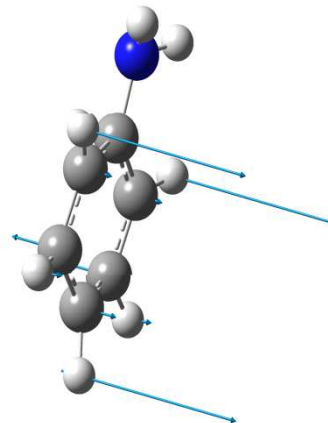
➤ 1205.8 cm^{-1} , 827.31 cm^{-1} : vibration de déformation de liaison CH :



Mode 21 : $1205,8\text{ cm}^{-1}$
Rotation Torsion



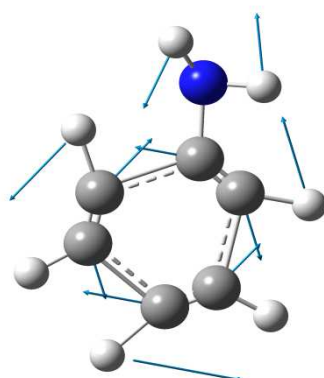
Mode 11 : 827.31 cm^{-1}



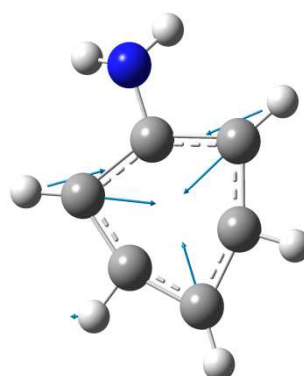
Mode 11 : 827.31 cm^{-1}

Balancement

➤ $1366,78\text{ cm}^{-1}$, $1009,99\text{ cm}^{-1}$: Déformation de la liaison double C=C (aromatique).



Mode 23 : 1366.78 cm^{-1}
Etirement



Mode 16 : 1009.99 cm^{-1}
Cisaillemen

Ces calculs sont élaborés avec des programmes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec de fonctionnelles de corrélation et d'échange, B3LYP avec des jeux de base 6-31G**. L'agrément avec les résultats de la diffraction est remarquable.

La résolution DRX de notre structure montre un monomère de formule $C_6N_1H_7$ qui cristallise dans le groupe d'espace P2(1)/C du système monoclinique avec les paramètres $a = 21.6450 \text{ \AA}$, $b = 5.8330 \text{ \AA}$, $c = 8.3190 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000^\circ$, $\beta = 101.120^\circ$, $\gamma = 90.000^\circ$; $Z = 8$.

Les valeurs des angles de liaison obtenues par la méthode **DFT** avec la base 6-31G** sont en bon accord avec celles de l'expérience. Pour les longueurs de liaison on a trouvé un léger écart (de 1% à 5%) entre les résultats théoriques et expérimentaux, les valeurs des angles et longueurs de liaisons obtenues montrent un bon accord avec l'expérience avec un léger écart de.

En parallèle à ce travail d'optimisation géométrique (théorique) et cristallographique (expérimental) d'aniline, nous avons mené une étude spectroscopique IR que nous avons comparée aux résultats expérimentaux de l'infrarouge.

les calculs de spectroscopie **IR** ont permis l'identification des différents modes de vibration des différents mouvements de la molécule isolée.

- La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique et les spectres expérimentaux a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.
- La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique bien adaptée pour le calcul des modes de vibration et donne des résultats très proches de l'expérience.

CONCLUSION GENERALE

- Les écarts trouvés à partir de l'expérience de quelques cm^{-1} sont acceptables comparés à ce qui est généralement admis dans la littérature. Ces écarts peuvent être améliorés si des enregistrements sont faits à la température plus de 273.15 kelvin.

ANNEXE A

Programme SHELX

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque pour l'investigation des architectures moléculaires (structure cristallines). Cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire. Elle sera utilisée pour l'étude de la structure d'un solide minérale.

Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X se fait soit : par la méthode de Patterson ou par la méthode directe (résolution des problèmes de phase des réflexions). Ceci conduit à un model partiel ou complait qui sera affiné et complété en utilisant la méthode de moindres carrés. Au cours des affinements on doit minimiser le facteur de reliabilité R définies par :

$$R = \frac{\sum |F_{obs}| - |F_{cal}|}{\sum |F_{obs}|}$$

La détermination structurale sera faite à l'aide du Programme **WINGX** écrit par Louis J. Farrugia ; département de chimie, université de Glasgow. Glasgow G128QQ, UK. En faite, **WinGX** (boite noire) est une interface Windows qui regroupe l'ensemble des logiciels nécessaires aux traitements de la plupart des problèmes cristallographiques entre autres le **SHELX**. La figure suivante montre la fenêtre de WinGX avec les différentes entrées possibles :



Fig1.Image de programme WinGX

- **File** : éditeur de texte et de fichier.
- **Model** : logiciels d'analyse de la qualité des données (plot de Wilson).
- **Data** : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace...).
- **Absorb**: logiciels de correction d'absorption

- **Solve**: logiciels de résolution des structures (**SHELXS-97**...).
- **Refine**: logiciels d'affinement (**SHELXL-97**...).
- **Maps**: calcul de la synthèse de Fourier
- **Graphics**: logiciels de dessin
- **Analyse** : calcul géométriques des distances ; angles ; polyèdres,...)
- **Publish**: crée le fichier **ANILINE.cif** nécessaire pour la publication dans Acta Cryst
- **Help** : aide des logiciels

1. Programme SHELXS :

Le programme SHELXS est un programme de résolution des structures cristallines utilisant les méthodes directes et la méthode de Patterson. Ce programme permet non seulement de résoudre les petites structures dites structures simples mais aussi celles des macromolécules. En ce sens, il permet de localiser les atomes "lourds". Le programme SHELXS fait un calcul approché des facteurs de structures normalisées E et sélectionne par la suite les réflexions qui ont une valeur de E élevée.

Ensuite, le programme calcule la densité électronique dans la maille par synthèse de Fourier ainsi que les distances de liaison et les angles de valence entre les pics définis par leurs densités électroniques. Enfin, le programme choisit les pics susceptibles de définir les positions atomiques sur une carte dite carte de Fourier en leur attribuant des numéros anonymes.

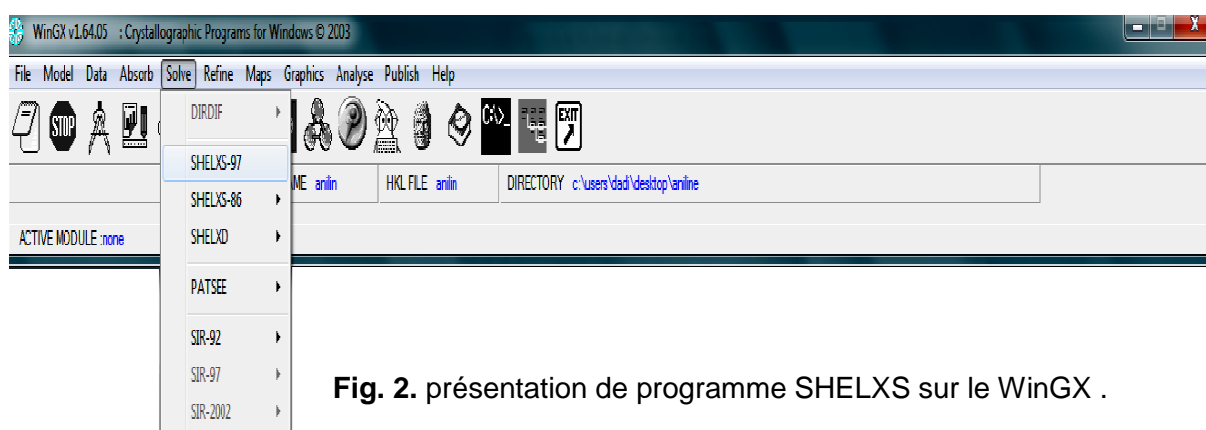


Fig. 2. présentation de programme SHELXS sur le WinGX .

Parmi les méthodes envisagées pour la résolution des structures, le programme SHELXS utilise celle des méthodes directes. Au cas où cette méthode présenterait des

insuffisances, l'on utilise la méthode de Patterson dont l'objectif est de designer ou de localiser les atomes "lourds".

1.1. Mode d'exécution du programme SHELXS :

L'exécution de ce programme se fait par la commande SHELXS suivi du nom des fichiers d'entrée qui sont "nom.ins" et "nom.hkl". Après exécution du programme, on obtient deux autres fichiers de sortie : "nom.res" et "nom.lst" (Figure 3). Ces fichiers sont tels que :

- le fichier "nom.ins" contient les instructions d'exécution, les paramètres de maille et les symboles des atomes intervenant dans la formule brute du composé.
- le fichier "nom.hkl" contient les réflexions hkl, les facteurs de structure observés et leurs écart-types.
- le fichier "nom.lst" donne les différentes étapes des calculs de résolution effectués ainsi qu'un bref résumé de la résolution de la structure et les coordonnées atomiques.
- le fichier "nom.res" est un fichier résumé contenant les données cristallines.

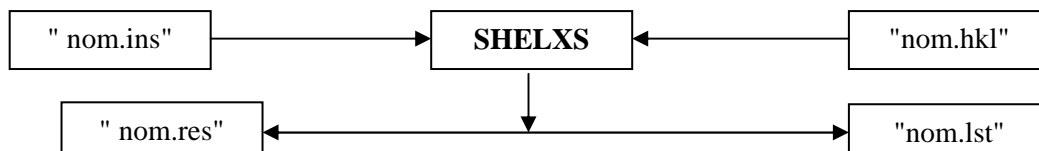


Fig3. : Schéma d'exécution du programme SHELXS

1.2. Description des commandes du programme SHELXS :

1.2.1. Description du fichier "nom.ins" :

Le fichier "nom.ins" commence toujours par les instructions suivantes : TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM, SFAC, UNIT dans cet ordre chronologique suivi des commandes: TREF (cas des méthodes directes), PATT (interprétation de Patterson). L'instruction finale du fichier "nom.ins" est HKLF.

1.2.2. Instructions générales du fichier "nom.ins" :

- **TITL** : titre de 76 caractères tout au plus. Ce titre inclut la formule chimique et le groupe d'espace du composé à étudier.

- **CELL:** λ a b c α β γ
 λ : représente la longueur d'onde de la radiation utilisée
a , b, c, α , β , γ sont les paramètres de la maille cristalline
- **ZERR :** Z $\sigma(a)$ $\sigma(b)$ $\sigma(c)$ $\sigma(\alpha)$ $\sigma(\beta)$ $\sigma(\gamma)$
Z représente le nombre de molécules dans la maille.
 $\sigma(a)$, $\sigma(b)$, $\sigma(c)$, $\sigma(\alpha)$, $\sigma(\beta)$ et $\sigma(\gamma)$ sont les écarts-types sur les paramètres de la maille.
- **LATT :** N Cette instruction définit le mode de réseau du système cristallin suivant les valeurs de N. En effet, +N pour les groupes centrosymétriques et -N pour les groupes non centrosymétriques :
- **SYMM :** L'instruction SYMM définit les positions équivalentes suivant la Table International de Cristallographie et sont séparées par des virgules.
Les opérations de symétrie peuvent être écrites avec des décimaux ou des fractions.
- **SFAC :** Cette instruction définit les symboles des différents atomes constituant le composé. De manière générale, on commence par le carbone (C), l'hydrogène (H) suivis des symboles des autres atomes dans l'ordre établi par le tableau périodique.
- **UNIT :** n1, n2, n3...
L'instruction UNIT définit le nombre de chaque espèce atomique dans la maille et suivant l'ordre des éléments atomiques défini par la carte SFAC.
OMIT : Supprimer les mauvaises réflexions.
- **TREF :** np
Par cette instruction, on définit le nombre (np) de fois que la méthode directe a été utilisée dans la résolution de la structure. Ainsi la valeur par défaut de np est 100 mais, pour les structures complexes il est nécessaire d'augmenter np jusqu'à 500.
- **HKLF :** Lire les paramètres h, k, l, F_o

2. Programme SHELXL :

Le programme SHELXL est un programme d'affinement des positions atomiques détectées par le programme SHELXS. Cet affinement est basé sur la méthode des matrices complètes et comprend quatre étapes:

- a) Affinement des atomes non hydrogènes ;
- b) Recherche des atomes d'hydrogènes ;
- c) Affinement de la structure complète ;
- d) Géométrie de la molécule.

2.1. Affinement des atomes non hydrogènes :

Les coordonnées des atomes "lourds" localisés par SHELXS sont complétées par un facteur d'agitation thermique isotrope des atomes et affinées jusqu'à la stabilisation des valeurs (affinement isotrope). L'agitation thermique est alors rendue anisotrope et l'affinement se poursuit jusqu'à une nouvelle stabilisation des valeurs. Cette stabilisation est considérée effective lorsque les variations des paramètres concernés sont inférieures à leur écart-type.

2.2. Recherche des atomes d'hydrogène :

Les atomes d'hydrogène sont ceux qui correspondent aux pics résiduels importants de la différence des densités électroniques observées et calculées à partir des atomes "lourds". L'identification des atomes d'hydrogène se fait par Fourier-différence mais au cas où cette méthode présenterait des insuffisances, les atomes d'hydrogène sont placés à leurs positions théoriques.

2.3. Affinement de la structure complète :

Les coordonnées des atomes d'hydrogène précédemment localisés sont introduites et affectées du coefficient d'agitation thermique isotrope des atomes "lourds" auxquels sont liés ces atomes d'hydrogène.

Le programme procède à un affinement anisotrope des paramètres des atomes "lourds", ceux des atomes d'hydrogène n'étant pas affinés. La structure est considérée comme satisfaisante lorsque le facteur de fiabilité est voisin de 6% et aussi lorsque les écart-types sur les coordonnées et sur l'agitation thermique sont supérieurs aux variations de ces paramètres entre deux cycles successifs.

2.4. Géométrie de la molécule :

Les coordonnées des atomes étant connues, le programme SHELXL calcule les distances interatomiques, les distances intra et intermoléculaires, les plans moyens des atomes, les angles de valence et les angles dièdres. Cette nouvelle version du SHELXL analyse et fournit toutes les liaisons hydrogène contenues dans la structure.

Résumé :

Dans ce travail nous avons entrepris d'étudier la structure cristalline d'aniline expérimentale à partir de la diffraction des rayons X et sa conformation moléculaire en s'aidant de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Ce travail fait partie d'une étude systématique portant sur des produits organiques aromatiques

La structure cristalline de l'aniline (C_6H_7N) a été déterminée à 267 K (-6^0C), elle est monoclinique ($P2(1)/C$, $Z = 8$). L'unité asymétrique est constituée de deux molécules inéquivalentes, l'empilement moléculaire se fait suivant le plus courts axe cristallographique.

Les calculs théoriques entrepris à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont confirmé la planéité de la molécule trouvée à partir de la cristallographie.

Les résultats de calcul de la mécanique quantique réalisés par (DFT) avec la Fonction B3LYP et les bases 6-31G** conduit à des résultats similaires dans les angles et longueurs de liaison par rapport à l'expérience

Les calculs théoriques de spectroscopie ont permis l'identification des différents modes de vibration de la molécule.

Mots clés : diffraction des rayons X, mécanique quantique, DFT, Aniline, spectroscopie IR.

Abstract :

This work is a part of study of the crystal structure and experimental (X-rays diffraction method) and calculated molecular conformation (DFT density functional theory) of an organic and aromatic material.

The choice of aniline mainly dictated by the possible application of the obtained results in medical and pharmacologic domain, add to that, the planar of the molecule which allows in fact DFT precise calculations.

The crystalline structure of aniline was determined at 267 K (-6°C) with its monoclinic ($P2_1/C$, $Z=8$).

The conformation of the aniline molecule ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$), was calculated by DFT method with the functional B3LYP, using the basis 6-31G**.

Calculation of IR spectroscopy held in quantum Chemistry allowed the attribution of frequencies to the different vibration modes of the molecule

Key Word : X RAY diffraction, Quantum Chemistry, DFT, dibromonitrotoluene, IR spectroscopy.

الملخص :

يدخل هذا العمل في إطار الدراسات الخاصة بالبنية البلورية و تشكيل الجزيئات بالطريقة التجريبية (الأشعة السينية و بطريقة نظرية دالية الكثافة لمركب عضوي عطري.

البنية البلورية لجزيئه انلينأحادية الميل مع ثمانية جزيئات في الخلية عند درجة حرارة اقل من 268 كالفن.

الارتجاج الحراري لمجموعة الامين اكبر من الارتجاج الحراري لباقي ذرات الجريئة .

استعمل في الحسابات النظرية (نظرية دالية الكثافة DFT التابع B3LYP و القاعدة 6-31G**).

حسابات الكيمياء الكنتية أعطت معلومات على مختلف أنماط الاهتزاز .

الكلمات المفتاحية: نظرية دالية الكثافة ، انكسار الأشعة السينية ، الأشعة تحت الحمراء ، أنيلين