

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université 8 mai 1945 de Guelma



جامعة 8 ماي 1945 - قالمة

Faculté des mathématiques et de l'informatique  
et des sciences de la matière

THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de :  
Docteur en Sciences Physiques

Présentée par

**AZIZI Abdelkader**

---

# Etude par Spectroscopie Infrarouge et Raman de la transition de phase dans le Picrate de Pyridine

---

Soutenue publiquement le: 14 / 04 /2016 devant un jury composé de :

MERDES Rachid	Pr	Université du 8 mai 1945 de Guelma	Président
MEDDOUR Athmane	Pr	Université du 8 mai 1945 de Guelma	Rapporteur
BENSLIM Noureddine	Pr	Université Badji Mokhtar d'Annaba	Examineur
BOUCERREDJ Noureddine	Pr	Université Badji Mokhtar d'Annaba	Examineur
SAIDI Khiari	Pr	Université d'El-Taref	Examineur
SERIDI Achour	MCA	Université du 8 mai 1945 de Guelma	Examineur

Thèse préparée au Laboratoire de Physique Des Matériaux  
Université 08 Mai 1945 de Guelma

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

*Je ne pourrais jamais remercier suffisamment mes parents qui ont su toujours être à mes côtés. Mes frères et sœurs, mon épouse et toute la famille qui m'ont accordé un soutien moral sans limite.*

*Ce travail leurs est dédié*

## **Remerciements**

*La fin de la thèse est un moment privilégiée pour remercier l'ensemble des personnes qui ont compté dans la « vie scientifique du doctorant ».*

*Tout d'abord, Merci à mon Directeur de Thèse A. MEDDOUR, Professeur à l'Université 8 mai 1945 de Guelma, qui m'a fait confiance pour mener ce travail, mais également pour ces remarques pertinentes et constructives, ses conseils avisés et son soutien.*

*Je souhaite à présent exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour m'avoir permis de soutenir et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail*

*Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur MERDES Rachid, Professeur l'Université 8 mai 1945 de Guelma, d'avoir bien voulu présider le jury.*

*J'exprime toute ma gratitude à Mr. BENSLIM Noureddine et Mr. BOUCERREDJ Noureddine, Professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, Faculté des Sciences, département de Physique, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette Thèse.*

*Tous mes remerciements vont également à Messieurs SAIDI Khiari et Mr. SERIDI Achour, respectivement Professeurs à l'Université d'El-Taref et chercheurs au Laboratoire MCA P à l'Université de 8 mai 1945 de Guelma, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Au cours de ces années de recherches, nombreuses ont été les personnes qui ont contribué à ce travail et je voudrais leurs exprimer ici toute ma sympathie.*

*Merci à tous...*

*AZIZI Abdelskader*

**Résumé :** Le picrate de pyridine de formule chimique  $[(C_6H_2N_3O_7)^- \cdot (C_5H_6N)^+]$ , a fait l'objet de beaucoup d'études structurales mais les études vibrationnelles, par spectroscopie Raman, nécessaires pour compléter son étude n'ont pas été faites jusqu'à ce jour. Ce composé polymorphe possède des caractéristiques intéressantes qui lui confèrent la possibilité d'intervenir dans différents domaines de la science ; on cite, à titre d'exemples : la biologie, la catalyse et l'industrie pharmaceutique où il joue le rôle d'un principe actif purificateur. Cependant, l'apparition d'une coloration de tendance marron lors de son traitement thermique a soulevé un sérieux problème pouvant être lié à la stabilité de la structure de ce matériau, sous l'effet de la température. Les études sur des éventuels changements structuraux ont été faites par diffraction des rayons x (DRX) et par DSC où, en effet, ces deux techniques ont montré l'existence d'un changement de phase à l'état cristallin, sous l'effet de la température.

Pour une meilleure efficacité de ce matériau, lors de son utilisation, il est nécessaire de s'assurer qu'il demeure stable quand il subit un traitement thermique. Un complément d'informations très utile peut être fourni par la spectroscopie Raman qui, surtout aux basses énergies, peut donner d'amples informations qui permettent de tirer des conclusions sur la stabilité du matériau. Pour ces raisons, nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour la mise en évidence de la transition de phase et sa réversibilité.

Le comportement du Picrate de Pyridine a été étudié par spectroscopie vibrationnelle (infrarouge et Raman) ; cette étude est complémentaire aux seules études cristallographiques antérieures, effectuées sur ce matériau.

Les différents spectres Raman enregistrés et le leur évolution, en fonction de la température, ont permis de détecter une transition de phase à 358K témoignant d'un profond changement de la structure initiale du matériau qui, en effet, passe d'un réseau monoclinique à un réseau triclinique. Ces changements ont également été suivis en observant de près la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur des bandes Raman les plus prononcées.

Une étude sur la réversibilité de la transition de phase a été faite en examinant les spectres Raman enregistrés dans la région des basses fréquences. En effet, en suivant l'évolution des modes de vibrations externes, on a pu mettre en évidence la réversibilité de la transition de phase bien que cette dernière n'apparait pas toujours comme un phénomène bien reproductible, notamment lors de l'utilisation du matériau dans l'industrie.

**Mots-clés :** *Picrate de Pyridine, Polymorphisme, Infrarouge et Raman*

**Abstract:** The chemical formula of the Pyridinium Picrate is  $[(C_6H_2N_3O_7)^- \cdot (C_5H_6N)^+]$ , was the subject of many structural studies but the vibrational studies by Raman spectroscopy, necessary to complete the study have not been made to date. This polymorphic compound has interesting features that give it an opportunity to intervene in different fields of science; it cites as examples: biology, catalysis and the pharmaceutical industry where he plays the role of an active purifier. However, the occurrence of brown coloration tends during its heat treatment has raised a serious problem may be combined with the stability of the structure of this material under the effect of temperature. Studies on possible structural changes were made by x-ray diffraction (XRD) and DSC where, in fact, these two techniques have revealed the existence of a phase change in the crystalline state, as a result temperature.

For better efficiency of this material, when used, it is necessary to assure that it remains stable when subjected to heat treatment. Useful additional information is provided by Raman spectroscopies which, especially at low energies, may give information that allow to draw conclusions about the stability of the material. For these reasons, we have used Raman spectroscopy for the detection of the phase transition and its reversibility.

The behavior of the Pyridinium picrate was studied by vibrational spectroscopy (Raman and infrared); This study complements previous single crystallographic studies on this material. The various recorded Raman spectra and their evolution, depending on the temperature, allowed to detect a transition phase at 358K indicating a profound change in the original structure of the material, in fact, goes from a monoclinic to triclinic system. These changes were also monitored by observing the position of peaks, intensity and mid-height width of the almost pronounced Raman bands.

A study on the reversibility of the transition phase was made by examining the Raman spectra recorded in the low frequency region. Indeed, following the changing patterns of external vibrations, it has been possible to reveal the reversibility of the transition phase, although the latter does not always appear as a well reproducible phenomenon, especially when using the material in industry.

**Keywords:** *Pyridinium Picrate , Polymorphism, Infrared and Raman*

**الملخص:** بكرات البريديين ذو الصيغة الكيميائية  $[(C_6H_2N_3O_7)^- \cdot (C_5H_6N)^+]$  ، كان موضوع العديد من الدراسات البنوية ولكن دراسة الذبذبات ، بأطياف رامان ، الضرورية لإكمال هذه الدراسة لم تتم حتى الآن. لهذا المركب متعدد الأشكال البنوية ، من الميزات المثيرة للاهتمام التي تعطيه فرصة للتدخل في مختلف مجالات العلوم كمثال علم الأحياء والمحفزات وصناعة الأدوية حيث يلعب دور المحفز للتنقية . مع ذلك فإن حدوث التلون البني خلال العلاج أثار مشكل استقرار هيكل هذا المركب تحت تأثير درجة حرارة . وقدمت دراسات عن التغيرات الهيكلية المحتملة بالأشعة السينية (XRD) و DSC ، حيث قد كشفت التقنيتين وجود مرحلة تغيير بلورية تحت تأثير درجة الحرارة .

من اجل كفاءة أفضل لهذا المركب عند استخدامه من الضروري ضمان بقائه مستقرا عندما يتعرض للمعالجة الحرارية . يمكن توفير معلومات إضافية مفيدة جدا باستخدام دراسة أطياف رامان ، لا سيما عند الطاقات المنخفضة يمكن أن تعطي معلومات تتيح استخلاص الاستنتاجات بشأن استقرار هذا المركب . لهذه الأسباب استخدمنا أطياف رامان للكشف عن التغيرات الهيكلية و عكسية هذه التغيرات الهيكلية .

تمت دراسة سلوك بكرات البريديين بواسطة التحليل الطيفي للذبذبات (رامان والأشعة تحت الحمراء)؛ هذه الدراسة استكمالا لدراسات البلورات السابقة التي أجريت على هذا المركب .

سمحت مختلف أطياف رامان المسجلة وتطورها تبعا لدرجة الحرارة بالكشف عن مرحلة انتقال في الأشكال البنوية ، عند 358K أشارت إلى تغيير عميق في البنية الأصلية لهذا المركب ، في الواقع التحول الهيكلية من أحادي الميل الى ثلاثي الميل . وتم رصد هذه التغيرات أيضا من خلال مراقبة شدة ، موقع الأمواج وعرض منتصف ارتفاع الذبذبات رامان بأكثر وضوحا . وأجريت دراسة على الطبيعة العكسية لهذه التغيرات الهيكلية من خلال دراسة أطياف رامان المسجلة في المنطقة ذات التردد المنخفض . في الواقع بمتابعة تغير الأنماط الخارجية للاهتزازات كان من الممكن إثبات انعكاس التغيرات الهيكلية على الرغم من أن هذه الأخير لم يظهر هذا الانعكاس

كظاهرة استنساخه ، لأشكال المعينة بشكل جيد وخاصة عند تطبيقها في مجال صناعة .

**الكلمات الدالة:** بكرات البريديين ، التعدد الشكلي، الأشعة تحت الحمراء ، أشعة رامان

<i>Notations et Abréviations</i>	
<i><math>\nu</math></i>	<i>Fréquence de vibration (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>
<i>A.Pic</i>	<i>Acide Picrique</i>
<i>Py</i>	<i>Pyridine</i>
<i>PicPy</i>	<i>Picrate de Pyridine</i>
<i>HC</i>	<i>Hydrocarbures</i>
<i>MO</i>	<i>Microscope optique</i>
<i>IR</i>	<i>Infrarouge</i>
<i>DRX</i>	<i>Diffraction des Rayons X</i>
<i>DSC</i>	<i>Analyse Thermique Différentielle (ou ATD)</i>
<i>C<sub>2h</sub>, C<sub>i</sub></i>	<i>Groupe ponctuel</i>
<i>Ag Bg Au Au</i>	<i>Représentations irréductibles du groupe</i>

Liste des figures		
Figure. I.1	<i>Différentes formes des solides cristallins (Molécule organique mais de conformation différente).</i>	9
Figure. I.2	<i>Représentation schématique des facteurs influençant la cristallisation des polymorphes</i>	15
Figure I.3	<i>Spectre des ondes électromagnétiques.</i>	18
Figure I.4	<i>Nature ondulatoire du rayonnement.</i>	20
Figure I.5	<i>Les différents phénomènes pouvant avoir lieu suite à l'interaction rayonnement matière.</i>	20
Figure I.6	<i>Transmission, réflexion et diffusion de la lumière par un milieu matériel.</i>	21
Figure I.7	<i>Schéma classique de l'absorption d'énergie Electromagnétique convertie en énergie mécanique</i>	22
Figure I.8	<i>Niveaux d'énergie de vibration appartenant à un même niveau d'énergie électronique</i>	23
Figure I.9	<i>Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.</i>	29
Figure I.10	<i>Principe du phénomène d'absorption-émission des photons en infrarouge.</i>	31
Figure I.12	<i>Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman (Phénomènes de réflexion, transmission, absorption et diffusion de la lumière).</i>	34
Figure I.13	<i>Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécule.</i>	37
Figure I.14	<i>Description schématique d'un système Raman.</i>	40
Figure II.1	<i>Schématisation de la réaction d'élaboration.</i>	48
Figure II.2	<i>Représentation schématique du dispositif d'élaboration.</i>	54
Figure II.3	<i>Photographie d'échantillon de PicPy (cristaux)</i>	55
Figure II.4	<i>Photographie du dispositif d'appareillage IR</i>	56
Figure II.5	<i>Comparaison des spectres IR : (a) Pic Py (Nujol, trouvés dans la bibliographie :), (b) Pic Py d'élaboration (KBr)</i>	59
Figure III.1	<i>Photographie de la poudre de PicPy.</i>	56
Figure III.2	<i>Schéma de principe d'un appareil de DSC.</i>	66
Figure III.3	<i>Dispositif d'appareillage Labsys Evo TG-DSC16.</i>	67
Figure III.4	<i>Thermogrammes de DSC des cristaux de PicPy Chauffage par une montée de 293, 283 et 281K/min.</i>	67
Figure III.5	<i>Courbes de DSC de PicPy (281K/min).</i>	68
Figure III. 6	<i>Images obtenues par microscopie optique des cristaux : (a) – phase I et (b) - phase II</i>	70
Figure III.6(c)	<i>Forme fibreuse non désirable des cristaux</i>	71
Figure III. 7	<i>Diagrammes de diffraction des rayons X : (a) Phase I et (b) Phase II.</i>	73
Figure III. 8	<i>Représentation de la maille cristalline élémentaire des deux formes du PicPy (b) Monoclinique (b) Triclinique</i>	76
Figure IV.1	<i>Décomposition classique du spectre (Raman).</i>	79
Figure IV.2	<i>Spectres IR et Raman du PicPy à la température ambiante</i>	80
Figure IV.3	<i>Photographies des poudres de cristaux de PicPy à différentes températures</i>	86
Figure IV.4	<i>Mode opératoire relatif aux traitements thermiques</i>	87
Figure IV.5	<i>Spectres IR enregistrés à : 293, 333, 358, 388, 398 et 418K.</i>	88



*Liste des figures et tableaux*

<i>Figure IV.6</i>	<i>Comparaison des spectres IR enregistrés lors du refroidissement à : 388, 343 et 298K.</i>	89
<i>Figure IV.7</i>	<i>Spectres IR enregistrés: a) Durant le chauffage à 293, 333, 358, 388, 398 et 418K et b) Durant le refroidissement à 298, 343 et 388K</i>	90
<i>Figure IV.7 (a)</i>	<i>Région spectrale entre 500 et 1000 cm<sup>-1</sup></i>	91
<i>Figure IV.7 (b)</i>	<i>Région spectrale entre 950 et 1650 cm<sup>-1</sup></i>	93
<i>Figure IV.7 (c)</i>	<i>Région spectrale entre 2800 et 3000 cm<sup>-1</sup></i>	93
<i>Figure IV.8</i>	<i>Comparaison des spectres IR enregistrés après retour à l'ambiante après 02 et 04 heures de maintien à 358K (évolution en fonction du temps).</i>	96
<i>Figure IV.9</i>	<i>Evolution des spectres infrarouges au voisinage de la température de fusion.</i>	97
<i>Figure. IV.10</i>	<i>Spectres Raman enregistrés à : 298 K (25 °C) et à 368 K (95°C)</i>	100
<i>Figure IV.11</i>	<i>Comparaison du spectre Raman enregistré au cours du refroidissement</i>	103
<i>Figure. IV.12</i>	<i>Tube scellé, porté à fusion à son extrémité(a) dans un four et (b) par chalumeau</i>	104
<i>Figure IV.13</i>	<i>Comparaison des spectres Raman (Comparaison des parties d'intérêt entre les deux phases)</i>	105
<i>Figure IV.14(a)</i>	<i>Région spectrale entre 3050 et 3150 cm<sup>-1</sup></i>	107
<i>Figure IV.14 (b)</i>	<i>Région spectrale entre 1450 et 1650 cm<sup>-1</sup></i>	108
<i>Figure IV.14 (c)</i>	<i>Région spectrale entre 1100 et 1450 cm<sup>-1</sup></i>	109
<i>Figure IV.14 (d)</i>	<i>Région spectrale entre 900 et 1100 cm<sup>-1</sup></i>	112
<i>Figure IV.14 (e)</i>	<i>Région spectrale entre 750 et 850 cm<sup>-1</sup></i>	113
<i>Figure IV.14(f)</i>	<i>Région spectrale entre 250 et 450 cm<sup>-1</sup></i>	114
<i>Figure IV.15</i>	<i>Paramètres d'une bande Raman</i>	115
<i>Figure IV.16</i>	<i>Evolution en fonction de la température : a) du déplacement des bandes, b) de l'intensité relative et c) de la largeur à mi-hauteur du PicPy</i>	116
<i>Figure IV.17.</i>	<i>Evolution de la position des bandes Raman</i>	120
<i>Figure IV.18</i>	<i>Variation de l'intensité relative des modes avec la température</i>	125
<i>Figure IV.19</i>	<i>Evolution de la largeur à mi-hauteur des bandes Raman avec la température</i>	128
<i>Figure V.1</i>	<i>Spectres Raman en fonction de la température dans la région des basses fréquences.</i>	136
<i>Figure V.2</i>	<i>Spectres Raman enregistrés à différentes températures lors du refroidissement</i>	139
<i>Figure V.3</i>	<i>Zones formées après traitement du tube scellé, contenant le PicPy (Chauffé à son extrémité jusqu'à fusion)</i>	140
<i>Figure V.4</i>	<i>Comparaison des spectres Raman relatifs aux différentes régions du tube scellé, observé en fonction du temps et à température constante (298K) (a) après 30 min, (b) après 24 heures et (c) après 48 heures.</i>	141
<i>Figure V.5</i>	<i>Variation en fonction de la température: des fréquences, (b) des intensités et (c) des largeurs à mi-hauteur, des modes Raman les plus intenses (&lt;250cm<sup>-1</sup>).</i>	144
<i>Figure V.6</i>	<i>Spectres Raman d'un échantillon a) brute (sans traitement,) b) maintenu à l'ambiante pendant 48 heures, après un traitement a 344K</i>	146

Liste des tableaux		
<b>Tableau I.1</b>	<i>Dénominations des modes de vibration moléculaire</i>	25
<b>Tableau II.1</b>	<i>Table de caractère pour le groupe C<sub>2h</sub> (phase I)</i>	57
<b>Tableau II.2</b>	<i>Table de caractères du groupe de symétrie C<sub>i</sub> (phase II)</i>	58
<b>Tableau III.1</b>	<i>Indexation des pics caractéristiques des deux phases I et II de PicPy</i>	74
<b>Tableau III.2</b>	<i>Résumé des données cristallographiques obtenues pour les deux phases</i>	75
<b>Tableau IV.1</b>	<i>Attribution des modes observés.</i>	102
<b>Tableau V.1</b>	<i>Attribution des modes de basses fréquences</i>	137

*Table des matières*

Remerciements	
Table des matières	
Notations et Abréviation	
Généralités et Problématique	1
Introduction	3
<b>Chapitre I : Contexte de l'étude et généralités sur le polymorphisme et la spectroscopie</b>	
I.1. Généralités sur la transition de phase	6
I.1.1. Les transformations de phase	6
I.1.1.1. Définition	7
I.1.1.2. Approche fondamentale du polymorphisme	8
I.1.1.3. Les différentes transformations polymorphiques	9
I.1.2. Problématique industrielle générale	10
I.1.3. Méthodologie générale d'analyse	11
I.1.4. Cristallographie	12
I.1.4.1. Rayons X sur des poudres	12
I.1.4.2. Spectroscopie	12
I.1.4.3. Spectroscopie Infra-Rouge	13
I.1.4.4. Analyses Thermiques	13
I.1.5. Contrôle et maîtrise du polymorphisme (cristallisation)	14
I.1.6. Facteurs influençant la cristallisation des polymorphes	14
<i>Synthèse</i>	16
I.2. La Spectroscopie	
I.2.1. Généralités	17
I.2.2. Les méthodes spectroscopiques	17
I.2.3. Domaines d'application de la spectroscopie	17
I.2.4. Rayonnement électromagnétique	18
I.2.5. Interactions Onde-Matière	19
I.2.6. Différentes formes d'énergie	23
I.2.7. Analyse fonctionnelle	24
I.2.7.1. Fréquence de groupe	24
I.2.7.2. Types de vibrations moléculaires	24
I.2.8. Règles de sélection	26
a) Modes normaux de vibration	26
b) Variation des fréquences des modes normaux	27
<i>Synthèse</i>	28
I.3. La spectroscopie infrarouge	29
I.3.1. Principe	29
I.3.2. Absorption Infrarouge	30
I.3.3. Avantages de l'analyse dans le proche infra-rouge	32
I.3.4. Inconvénients de l'analyse dans le proche infra-rouge	32
I.4. La Spectroscopie Raman	33
I.4.1. Principe	33
I.4.2.1. Description classique	34
I.4.2.2. Description quantique	35
I.4.2.3. Règles de sélection	38
I.4.3. Dispositif expérimental.	39
I.4.4. Microscopie Raman	40
a) Avantages du spectre Raman sur le spectre infrarouge	41
b) Inconvénients du spectre Raman	41
I.4.5. Domaines d'application de la spectroscopie Raman	42
<i>Synthèse du chapitre I</i>	42
Références bibliographique	43
<b>Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales</b>	
II.1. Introduction	46
II.1. Matières premières et élaboration	47
II.2. Produits de départ	49
1. L'acide picrique	49

2. La pyridine	50
II.3. Synthèses des cristaux du Picrate de pyridine	52
II.4. Identification par spectroscopie	55
II.4.1. Dénombrement des modes de vibration	56
II.4.2. L'analyse IR préliminaire.	58
Synthèse du chapitre II	61
Références bibliographique	62
<b>Chapitre III :Caracterisation des deux formes (polymorphes)</b>	
III. 1. Introduction	64
III.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	65
III.2.1. Conditions opératoires	66
III.2.2. Résultats et discussion	67
III.3. Morphologie cristalline (Forme externe)	69
III.4. Diffractométrie par Rayons-X	72
Références bibliographique	77
<b>Chapitre IV: Analyse par spectroscopie (Infrarouge &amp; Raman)</b>	
IV.1. Introduction	78
IV.2. Etude comparative des spectres infrarouge et Raman	80
1. Vibrations du groupe C-H	81
2. Vibrations des groupes C-C, C-N et C-C-N	82
3. Vibrations du groupe NO <sub>2</sub>	82
4. Vibrations des groupes C-O	83
5. Vibrations squelettes	83
<i>Discussion</i>	84
IV.4. Influence des traitements thermiques	85
IV.5. Analyse par spectroscopie infrarouge	87
<i>Discussion</i>	91
IV.6. Spectres IR enregistrés en fonction du temps	95
<i>Discussion</i>	97
IV.3. Analyse par spectroscopie Raman	98
VI. 3.2 Acquisitions des Spectroscopie Raman	98
IVI. 3.2.1. Conditions opératoires	98
IV.3.2.2. Caractérisation des deux phases du PicPy.	99
<i>Discussion</i>	103
IV.3.2.3. Spectres Raman lors du refroidissement	103
IV.3.2.4. Effets des traitements thermiques sur la transition de phase.	104
<i>Discussions</i>	106
IV.4. Analyse et suivi de quelques paramètres de bandes	115
1. Déplacement des bandes Raman	117
2. Intensité des bandes Raman	122
3. Largeur à mi-hauteur des bandes Raman	126
<i>Discussion</i>	129
Références bibliographiques	131
<b>Chapitre V: Etude des transitions de phase aux basses frequences</b>	
V.1. Introduction	134
V.2. Spectres basses fréquences (Raman) en fonction de la température	135
V.2.1. Au cours du chauffage	135
V.2.2. Au cours du refroidissement	139
V.3. Étude aux basses fréquences de l'évolution des spectres Raman en fonction du temps	140
V.4. Evolution, aux basses fréquences, de l'intensité, de la position et de la largeur à mi- hauteur des bandes Raman.	143
<i>Discussion</i>	145
Références bibliographiques	147
<b>VI. Conclusion generale</b>	148
Les annexes	

## **Généralités et Problématique**

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de la transition de phase dans le 'picrate de pyridine de formule chimique  $[(C_6H_2N_3O_7)^- \cdot (C_5H_6N)^+]$ , que nous avons symbolisé par *PicPy*. De nombreux rapports font état de transformations physiques de ce principe actif, induites par des étapes de fabrication et de mises en forme dans les procédés industriels, affectant la qualité des produits. De ce fait, l'objectif principal de cette étude était d'apporter des éléments de compréhension aux transformations induites dans le Picrate de Pyridine qui se présente sous forme d'une poudre de sel organique et constituant un principe actif employé dans l'industrie pharmaceutique pour la purification des substances utilisées dans la fabrication des médicaments. L'instabilité d'un tel produit étant indésirable, des études par spectroscopies Raman et IR ont été effectuées afin de mettre en évidence l'existence d'une éventuelle transition de phase et d'en étudier sa réversibilité ainsi que sa stabilité et ceci après avoir choisi les bonnes conditions de synthèse de ce matériau.

Nous avons essayé d'apporter, à travers une bonne caractérisation du *PicPy*, de nouvelles informations sur ses propriétés, sachant que la phase d'intérêt est la phase I et que la phase II (phase I après fusion) ne possède pas les mêmes intérêts (pharmaceutiques) [1].

Pour une caractérisation optimale de ce matériau, afin d'avoir accès à un maximum d'informations, une stratégie d'étude a été menée en se basant sur les techniques spectroscopiques Raman et IR ainsi que la DSC et la DRX. Ces techniques de caractérisation mises en œuvre, ont permis d'identifier les phases en fonction de la température.

Sachant que seuls quelques travaux cristallographiques ont été effectués ( *A. N. Talukdar* et *B. Chaudhuri* et par *Mark Botoshansky, Frank H. Herbstein* and *Moshe Kapon* )[1-3], il n'apparaît nul part dans la littérature actuelle une étude vibrationnelle du polymorphisme dans le "picrate de pyridine". Les résultats publiés sur ce matériau sont, cependant incomplets et limités à des études cristallographiques.

Ce travail s'intéresse à l'apport de la spectroscopie vibrationnelle à l'étude et la compréhension de la stabilité du *PicPy* en fonction de la température. La stabilité des phases est une question d'ordre fondamental lors du cycle d'application et d'utilisation en industrie pharmaceutique; c'est, en effet, un sujet qui présente un intérêt à plusieurs égards.

Le sujet sur le *PicPy* est intéressant d'un point de vue fondamental, afin de mieux connaître et comprendre les interactions interatomiques et les différents mécanismes qui, dans certaines

conditions thermodynamiques, sont liées au dimorphisme dans ce composé et d'un point de vue application, pour le développement des différentes utilisations du picrate de pyridine.

Donc, l'objectif principal de cette étude est de comprendre et de maîtriser les transformations induites par les procédés de fabrication ou de traitements qui constituent une étape préliminaire indispensable afin de pouvoir, dans un proche futur, développer une méthodologie pour prévenir et traiter ces transitions dès les premiers stades.

### Références bibliographiques

1. Kofler (1944). *Z. Elektrochem.* 50, 200-207.
2. A. N. Talukdar and B. Chaudhuri. *Acta Cryst.* (1976). B32, 803-808.
3. Botoshansky, M., Herbstein, F.H., Kapon, M., *Acta Crystallographica, Section B* (1994), 50, 191-200

## I. Introduction

C'est en 1788 que Klaproth découvre le phénomène du polymorphisme en identifiant les formes calcite et aragonite du carbonate de calcium. Ce mot polymorphisme vient du grec et signifie « qui peut prendre plusieurs formes » [1,2]. Plusieurs espèces sont polymorphes si elles ont la même formule chimique, mais peuvent exister dans des structures différentes; pour un élément, on emploie le terme d'allotropie : par exemple, le diamant et le graphite sont deux formes allotropiques du carbone; l'aragonite et la calcite sont deux espèces polymorphes du carbonate de calcium. Les différentes formes polymorphes présentent les mêmes caractéristiques physico-chimiques en solution, à l'état fondu et bien sûr à l'état vapeur. Selon Boistelle [2], le polymorphisme consiste seulement en un changement de forme cristalline où, en effet, chaque variété polymorphique a la même composition chimique, mais présente des variations dans l'arrangement interne des atomes, ions ou molécules qui constituent le réseau cristallin. Chacune des formes possède des paramètres différents (propriétés physiques) et cela constitue la raison pour laquelle l'étude des formes polymorphes est particulièrement importante. L'intérêt de l'étude du polymorphisme tant au niveau scientifique qu'au niveau industriel est illustré par la progression du nombre de travaux publiés. En 1987, on dénombre 1500 structures polymorphes recensées alors qu'en 2002 on en répertorie 250000 (base de données de Cambridge) [3,4]. Le polymorphisme génère des applications potentiellement très intéressantes du point de vue technique et économique, car ces études faites sur le polymorphisme concernent pratiquement tous les secteurs d'activité en passant du domaine des matériaux énergétiques au domaine médical [4-6]. Notre but était d'accéder à des informations sur la structure et les liaisons chimiques présentes dans ces systèmes grâce à une technique d'analyse non destructive, qui permet de travailler dans des conditions adaptées à des molécules comme le picrate de pyridine.

Nous avons cherché à obtenir ainsi des informations complémentaires à celles fournies par d'autres techniques comme la DRX et la DSC, sachant que les substances qui activent des médicaments sont souvent peu stables avec la température. Dans ce contexte, l'analyse par spectroscopies IR et Raman présente un intérêt potentiel et particulier pour l'identification routinière des formes polymorphes du *PicPy* [7-9]. La spectroscopie infrarouges et Raman sont des moyens de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites "fréquences de groupe", sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de

constante [8-10]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un moyen très puissant de caractérisation dans l'identification des groupements moléculaires et fournit de nombreuses informations microscopiques sur leurs conformations et leurs éventuelles interactions. L'attribution des modes normaux de vibration actifs en Raman est effectuée à partir d'une comparaison avec les modes d'une autre molécule; la spectroscopie d'absorption infrarouge sera mise à profit, dans quelques cas particuliers, pour conforter les résultats de la spectroscopie Raman.

Le manuscrit de cette thèse de doctorat, essentiellement expérimentale, est composé de cinq chapitres.

Le premier chapitre est subdivisé en deux parties essentielles: la première contient des généralités sur les transitions de phases et sur le polymorphisme et la deuxième contient des généralités sur les techniques spectroscopiques de caractérisation IR et Raman.

Le deuxième chapitre est dédié aux techniques et conditions expérimentales de synthèse de *PicPy*. Les matières premières (Pyridine et acide picrique) et le procédé d'élaboration de *PicPy* sont présentés dans ce chapitre ; les spectres caractéristiques IR des matières premières y sont également présentés.

Le troisième chapitre est dédié aux méthodes de caractérisation des formes polymorphes: les techniques DSC, DRX et MO sont présentées. Ce chapitre contient aussi les résultats de l'étude préliminaire faite par IR sur des cristaux synthétisés.

Le chapitre quatre contient les résultats de l'étude faite par IR et Raman. Une comparaison des spectres des phases I et II en fonction de la température de traitement est présentée. Un bilan regroupant les résultats des deux techniques est également présenté pour mettre en évidence les transformations dans *PicPy*.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de la transition de phase dans *PicPy* aux basses fréquences ainsi qu'à la mise en évidence de la restauration de la phase I.

Les spectres Raman, en fonction de la température, sont présentés et discutés dans le cas du chauffage et dans le cas du refroidissement ; l'évolution des spectres Raman en fonction du temps est aussi présentée et commentée.

Enfin, une conclusion générale est donnée suivie de perspectives concernant surtout la maîtrise de la synthèse de molécules telles que *PicPy*.



### Références bibliographiques

1. Klein, J. P. *La cristallisation industrielle des composés organiques: de la structure du solide au procédé industriel. Colloque Annuel du GFCC, Marseille (2000).*
2. J.P. Klein, R. Boistelle et J. Dugua : *Cristallisation industrielle - aspects pratiques. Techniques de l'Ingénieur, J 2 788:1-32, (2009).*
3. Klein, J., Boistelle, R. & Duga, J. *Cristallisation industrielle : Aspects pratiques dans Traité de génie des procédés Fondamentales et Techniques de l'ingénieur.Sciences (1989b). (Vol. J2788, pp. 1-21). France :*
4. Klein, J., Boistelle, R. & Duga, J. *Cristallisation : Aspects theoriques. Dans Traité de génie des procédés France : Sciences Fondamentales et Techniques de l'ingénieur (1989a). (Vol. J1500, pp. 1-21).*
5. Boistelle, R.. *Nucléation. Cristallisation et Précipitation: Pratique industrielle. Nancy, Centre de Perfectionnement des Industries Chimiques (1990): 78-108.*
6. Haleblan, J.; McCrone, W. *Pharmaceutical applications of polymorphism. J. Pharm. Sci. 1969,58, 911-929.*
7. A. N. Talukdar and B. Chaudhuri. *Acta Cryst. (1976). B32, 803-808.*
8. Botoshansky, M., Herbstein, F.H., Kapon, M., *Acta Crystallographica, Section B (1994), 50, 191-200*
9. Kofler. *Z. Elektrochem. (1944) 50, 200-207.*
10. Verma, A. & Krishna, P. *Polymorphism and polytypism in crystals (1966).(p.15-30). New York*

## Chapitre I :

# GENERALITES SUR LE POLYMORPHISME ET LA SPECTROSCOPIE

### I.1. Généralités sur la transition de phase

La cristallisation en solution est un procédé très largement répandu dans l'industrie chimique. Cette opération unitaire est généralement utilisée comme méthode de production, de séparation et de purification. Un de ses principaux rôles est la production de cristaux à propriétés contrôlées. Ainsi, la distribution de taille, la morphologie, la pureté, la structure cristalline (polymorphe), la densité, la viscosité et la filtrabilité des suspensions doivent être maîtrisées par ce procédé.

Donc, il est nécessaire d'avoir un contrôle très strict du procédé. En effet, étant donné les vertus thérapeutiques des principes actifs, il est évident que la pureté, le contrôle de la distribution de taille, la morphologie des particules et la reproductibilité des cristaux produits soient primordiales [1-4].

#### I.1.1. Les transformations de phase

Le polymorphisme est défini comme la possibilité qu'ont certaines molécules d'exister sous au moins deux structures cristallines distinctes. Dans le domaine pharmaceutique, le polymorphisme concerne plus de 80% des molécules de principe actif. Les différences de propriétés physico-chimiques entre deux polymorphes engendrées par un changement de structure, c'est à dire l'arrangement des atomes est modifié et est associé à un changement de symétrie du cristal au cours de la transition, peuvent être représentées par des grandeurs macroscopiques mesurables (ou variables d'état), peuvent mener à des conséquences dramatiques.

Enfin, une phase peut être séparée du reste du système, ce qui revient à dire que les grandeurs extensives varient de manière continue à l'intérieur de la phase, tandis que des discontinuités seront présentes aux limites de phases. Une phase est une substance homogène ayant les mêmes propriétés partout. En sciences des matériaux, nous considérons une définition plus vaste : une phase est un milieu dont les propriétés varient lentement et de manière continue. Dans ces conditions, si les critères de stabilité de l'équilibre thermique sont satisfaites, la phase reste stable et homogène, et possède des propriétés propres à cet état.

Il existe deux types de transitions, celles pour lesquelles, au point de transition les deux phases en présence l'une de l'autre, sont en équilibre, et celles pour lesquelles, au point de

transition, on passe continument d'une phase à l'autre, sans que les deux phases ne soient jamais en équilibre en présence l'une de l'autre [5-7]. La fusion et la vaporisation, sont des transitions du *premier* type (ordre); elles nécessitent une chaleur latente, ce qui traduit une variation discontinue de l'entropie lorsqu'on passe d'une phase à l'autre. La grande majorité des transitions magnétiques, quelques transitions ordre-désordre dans les alliages, les transitions superfluides et supraconductrices sont du deuxième type; elles sont sans chaleur latente mais présentent, en général, une anomalie de la chaleur spécifique au point de transition [8,9].

En 1933, Paul Ehrenfest proposa d'appeler transition du premier ordre les transitions qui s'accompagnent d'une discontinuité dans les grandeurs physiques liées à la dérivée première de l'énergie libre (ex. l'entropie  $S$ ) et du deuxième ordre celles s'accompagnant d'une discontinuité dans une grandeur physique liée à la dérivée seconde de l'énergie libre (ex. chaleur spécifique) [9,10].

Ce n'est qu'en 1937 qu'une nouvelle notion génère fut introduite par Lev Davidovitch Landau (1908-1968) [8], pour classer les transitions de phases. Landau a pu ainsi montrer que les transitions du deuxième ordre, étaient celles pour lesquelles les déplacements atomiques caractérisant la phase de basse température, s'annulaient continument à la température critique. Il remarqua que le passage d'une phase à une autre, lors d'une telle transition continue, s'accompagnait d'un changement de symétrie.

A ce changement de symétrie, il associa la notion de paramètre d'ordre. Cette grandeur à caractère intensif, est nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans la phase la moins symétrique. Le paramètre d'ordre est très simple quand il n'y a pas de rupture de symétrie. Dans les transitions avec paramètre d'ordre, le groupe de la phase la moins symétrique est un sous-groupe de celui de la phase la plus symétrique (qui est généralement celle à haute température). Dans l'approche de Landau, le paramètre d'ordre est considéré comme devant être une fonction continue au point de transition, cette approche s'applique en principe aux transitions de phase du deuxième ordre [10].

#### **I.1.1.1. Définition**

On appelle changement de phase (ou transition de phase) une transformation où tout le système ou une partie du système passe d'une phase à une autre. Le polymorphisme (Les changements de phase) dans les matériaux est aujourd'hui présent dans tous les programmes de recherche et développement [2,5,10]. Cette capacité qu'ont les solides à se transformer peut, en effet, changer les caractéristiques d'un médicament "Dans l'industrie pharmaceutique,

les chercheurs se focalisent essentiellement sur la molécule et non sur la forme cristalline". La cristallisation est une étape importante dans la fabrication d'un médicament.

Il faut donc trouver un polymorphe stable lors de son application. Pour rappel, 55 % des principes actifs présents dans des médicaments à l'état solide présentent un polymorphisme. Les conséquences d'un polymorphisme incontrôlé, peuvent constituer un sérieux problème à l'industrie pharmaceutique. En effet, il y a un risque que la toxicité soit modifiée, car deux formes différentes peuvent avoir des biodisponibilités (leurs capacités à réagir avec l'organisme), des cinétiques de dissolution (la vitesse à laquelle le principe actif se dissout) ainsi que des granulométries différentes [6, 10,11].

### **I.1.1.2. Approche fondamentale du polymorphisme**

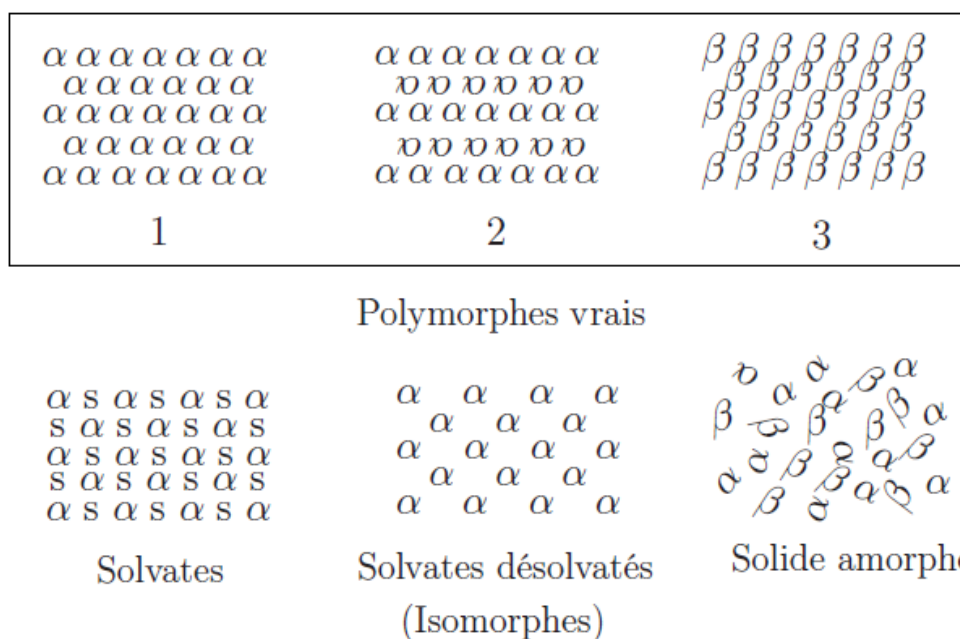
Nous parlons de polymorphisme cristallin pour qualifier la relation entre des cristaux d'une même substance qui, générés par cristallisation, présentent les mêmes compositions chimiques mais des structures cristallines internes différentes. Afin de distinguer ces cristaux, on utilise le terme forme cristallographique I, ou le terme morphe I et II. Le polymorphisme cristallin a une importance critique dans le développement d'un produit cristallisé [10-13]. En général, les propriétés physiques d'une seule de ces formes cristallographiques répondent aux spécifications requises pour l'application finale. Un effort particulier doit être mis en œuvre pour comprendre les mécanismes physico-chimiques qui font qu'une phase apparaît plutôt qu'une autre, de manière à pouvoir concevoir et contrôler son procédé d'élaboration. Cette compréhension des mécanismes nécessite la connaissance préalable des différents paramètres et phénomènes physico-chimiques jouant un rôle-clé dans une opération de cristallisation : la germination, l'énergie d'activation de germination. A titre d'exemples, citons les domaines de l'industrie agroalimentaires, des pigments et des colorants qui sont soumis à des problèmes de cristallisation et de polymorphisme [13,14].

Les divers modes d'arrangement ou de conformation des solides cristallins sont représentés schématiquement sur la figure I.1. Dans le domaine pharmaceutique, le polymorphisme concerne plus de 80% des molécules de principe actif (Giron, 1994) [14].

Les différences de propriétés physico-chimiques engendrées par les différences de structures peuvent avoir des conséquences dramatiques en termes de biodisponibilité et stabilité. C'est pourquoi l'industrie pharmaceutique porte un intérêt croissant sur la compréhension des relations entre les propriétés de l'état solide et les comportements des principes actifs. En outre, le besoin d'une grande pureté ainsi que d'une production élevée nécessite d'opérer loin de l'équilibre, ce qui provoque la formation de structures polymorphes, qui pour une

température et une pression données, ne sont pas les plus stables, peuvent éventuellement subir, par la suite, une transformation vers la phase la plus stable [10-15].

Les différents mécanismes de cette transformation ainsi que les aspects thermodynamiques et cinétiques des systèmes polymorphes sont schématisés ci-dessous.



**Figure. I.1:** Différentes formes des solides cristallins  
(Molécules organiques mais de conformations différentes).

Polymorphes vrais : les formes 1 et 2 diffèrent par l'empilement ; les formes 1 et 3 diffèrent par la conformation moléculaire. Solvates : Co-cristal constitué par la molécule organique et le solvant. La désolvatation des solvates provoque la formation de cristaux de faible densité qui garde la structure du solvate initial (isomorphe). Solide amorphe : arrangement aléatoire des molécules.

### I.1.1.3. Les différentes transformations polymorphiques

Durant cette transformation, les molécules de la phase solide subissent un changement de « position » afin d'établir une nouvelle structure dont l'enthalpie libre est plus faible (plus stable). A ce stade, deux types de transformation ont été mis en évidence :

**a) Transformations par reconstruction :**

Dans ce cas, les structures cristallines étant différentes, la transition se traduit par la disparition du polymorphe métastable et ensuite par la reconstruction du nouveau. Elle s'opère en trois étapes :

- Dissolution de la phase métastable,
- Nucléation de la phase stable,
- Croissance cristalline de la phase stable.

**b) Transformation par déplacement :**

Cette transformation se passe à l'état solide et peut se dérouler en l'absence de solvant. Des molécules d'une structure peuvent être déplacées pour donner naissance à une nouvelle structure. Un exemple d'une telle transformation est la transition entre les polymorphes I et II du picrate de pyridine, dans lequel le réseau des liaisons hydrogène glisse ou pivote afin de former une structure plus stable. Cette transition s'effectue sans détruire le cristal parent.

Cette transformation s'effectue en trois étapes [1,2,6] :

1. Relâchement et brisure des forces intermoléculaires du polymorphe métastable,
2. Formation d'un solide désordonné (forme amorphe locale),
3. Formation de nouvelles forces intermoléculaires, donnant naissance à la forme Cristalline stable.

**I.1.2. Problématique industrielle générale**

Les opérations de cristallisation de substances présentant un polymorphisme cristallin étaient mises au point de manière empirique selon des règles de bonnes pratiques. Une telle démarche a ses limites, non seulement du point de vue du rendement du procédé, mais aussi parce que, dans l'industrie pharmaceutique, les cristaux produits doivent de plus en plus souvent satisfaire à des critères bien déterminés [7,16].

Dans le domaine pharmaceutique, les préoccupations concernant le polymorphisme des substances sont de première importance. Elles découlent du fait qu'un grand nombre de médicaments est administré par voie orale sous la forme de comprimés ou de gélules au sein desquels le principe actif est présent à l'état solide cristallisé. Celui-ci peut, la plupart du temps, adopter différentes structures cristallines internes et contribuer à l'apparition de diverses formes cristallographiques. Les principales conséquences du choix d'une forme cristallographique, en particulier pour le principe actif, concernent:

✓ La biodisponibilité, c'est-à-dire la fraction de principe actif disponible qui atteint la circulation sanguine, étroitement liée à la vitesse de dissolution et donc à la solubilité de ce principe actif,

✓ La fabricabilité du produit fini, fonction des caractéristiques géométriques des cristaux de la forme cristallographique considérée du principe actif telles que sa taille, son état de surface, sa porosité .... ,

✓ La stabilité de la forme cristallographique du principe actif par rapport à sa transformation en une autre forme plus stable ayant d'autres propriétés.

### **I.1.3. Méthodologie générale d'analyse**

La Food and Drug Administration (FDA) a réagi en mettant en place un certain nombre de méthodologies d'étude et d'optimisation des opérations de cristallisation. [5,8]. Parmi ces méthodologies, celles qui nous intéressent sont celles concernant la phase de développement industriel, c'est-à-dire celles qui, une fois la molécule d'intérêt déterminée, doivent aboutir à la proposition d'un procédé robuste de production d'un médicament commercialisable pour une application donnée.

L'étude proposée est effectuée sur quatre étapes :

✓ Dans un premier temps, il convient de caractériser le produit solide, son environnement et les interactions entre eux.

✓ Dans un deuxième temps, il s'agit de comprendre, par le biais d'études fondamentales ou expérimentales menées à l'échelle du laboratoire, les phénomènes physico-chimiques sous-jacents à l'opération de cristallisation.

✓ Dans un troisième temps, les conditions opératoires optimales pour l'opération de cristallisation, à l'échelle du laboratoire, sont déterminées par le biais de l'utilisation de plans d'expériences ou de modèles.

✓ Dans un quatrième temps, il convient de procéder à la montée en échelle, depuis l'échelle du laboratoire jusqu'à l'échelle industrielle.

Il est clair que la diffraction des rayons X, la microscopie, les analyses thermiques, la spectrométrie et la RMN sont les méthodes les plus appropriées pour étudier les polymorphes. Bien qu'une approche universelle et systématique de caractérisation soit nécessaire et indispensable, les différents types de polymorphismes impliquent l'utilisation de stratégies et techniques.

A l'heure actuelle, les chercheurs disposent d'une gamme importante de méthodes analytiques pour mener à bien des études de caractérisation [17,18]. A chaque étape du développement du principe actif, ces techniques doivent permettre de répondre aux questions suivantes:

- ✓ Quel est le type de polymorphisme ?
- ✓ Comment les polymorphes peuvent-ils être distingués et quantifiés ?
- ✓ Quelles sont les différences de structures entre les polymorphes ?
- ✓ Comment les différences de propriétés entre les polymorphes affectent elles la qualité et la performance du principe actif ?
- ✓ Est-ce que les propriétés peuvent être prédites à partir des structures et vice versa ?

#### **I.1.4. Cristallographie**

La cristallographie, réalisée soit sur un cristal isolé soit sur une poudre, permet essentiellement d'analyser la structure élémentaire du cristal, c'est donc une technique particulièrement appropriée pour l'étude des polymorphes et des solvates [11-15].

##### **I.1.4.1. Rayons X sur des poudres**

La procédure d'identification des phases se fait en deux étapes : une étape de recherche dans une base, puis une confrontation des fiches probables avec ce qui est possible chimiquement [19]. Finalement, c'est l'utilisateur qui détermine si un produit est présent ou pas : en raison des possibilités de confusion (plusieurs produits très différents peuvent avoir des signatures très proches), un algorithme automatisé ne peut pas prendre seul la décision. En effet c'est la compétence de l'utilisateur, son habileté et sa connaissance de l'échantillon qui interviennent [7,19]. Dans certains domaines, on veut simplement savoir si l'on a que la ou les phases prévues et pas d'autres (notamment, problème des polymorphes) dans le suivi de la production pharmaceutique. Dans ce contexte, il suffit d'établir une liste de pics sur le diffractogramme du produit inconnu, que l'on compare à une liste de pics établie sur le diffractogramme d'un produit étalon (c'est-à-dire dont la composition chimique est maîtrisée).

##### **I.1.4.2. Spectroscopie**

La spectroscopie est l'analyse de radiations émises, absorbées ou diffusées par les molécules. En complément aux méthodes de diffraction aux rayons X, sensibles aux interactions à longues échelles (paramètres de mailles unitaires), la spectroscopie est sensible aux interactions courtes échelles (influence de la maille unitaire sur les liaisons) dans les solides moléculaires [18-21].



### I.1.4.3. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est basée sur le fait que toutes les liaisons d'une molécule vibrent.

Ces vibrations peuvent être excitée par l'absorption de radiations électromagnétiques et l'observation des fréquences d'absorption donne des informations précieuses sur l'identité de la molécule et fournit des informations quantitatives sur la flexibilité des liaisons.

Les méthodes spectroscopiques sont non destructrices et peuvent être utilisées à côté d'autres techniques classiques (microscopie, DSC, XRD) pour les analyses quantitatives des poudres. Les nombres d'ondes associés aux divers modes de vibrations des composés chimiques sont compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Ces modes peuvent être directement observables sur le spectre infrarouge, qui pour un solide reflètent les détails de la structure cristalline [18,21].

### I.1.4.4. Analyses Thermiques

L'analyse thermique comprend une famille de techniques analytiques, permettant de mesurer une propriété physique (perte de masse, propriétés dimensionnelles, flux de chaleur, conductivité thermique...) en fonction de la température et du temps. L'échantillon est soit chauffé, soit refroidi, soit maintenu à température constante lorsque l'on étudie ses propriétés thermo physiques. L'analyse thermique peut être utilisée pour caractériser les propriétés et les composants suivants (Sichina, 2001) [14,22].

- ✓ Pureté,
- ✓ Polymorphisme et métastabilité,
- ✓ Diagrammes de phases,
- ✓ Cinétique,
- ✓ Dosage des hydrates,
- ✓ Influence des additifs,
- ✓ Etude de l'état amorphe,
- ✓ Dénaturation des protéines...

Les deux techniques les plus utilisées pour la caractérisation des solides en milieu pharmaceutique sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la Thermogravimétrie (TG). La DSC mesure la réponse de l'échantillon en termes de flux de chaleur, tandis que la thermogravimétrie mesure la perte de masse en fonction de la température et du temps.

La DSC fournit des informations sur un changement de flux thermique du, par exemple, a un changement de capacité calorifique et des enthalpies de transitions [14].

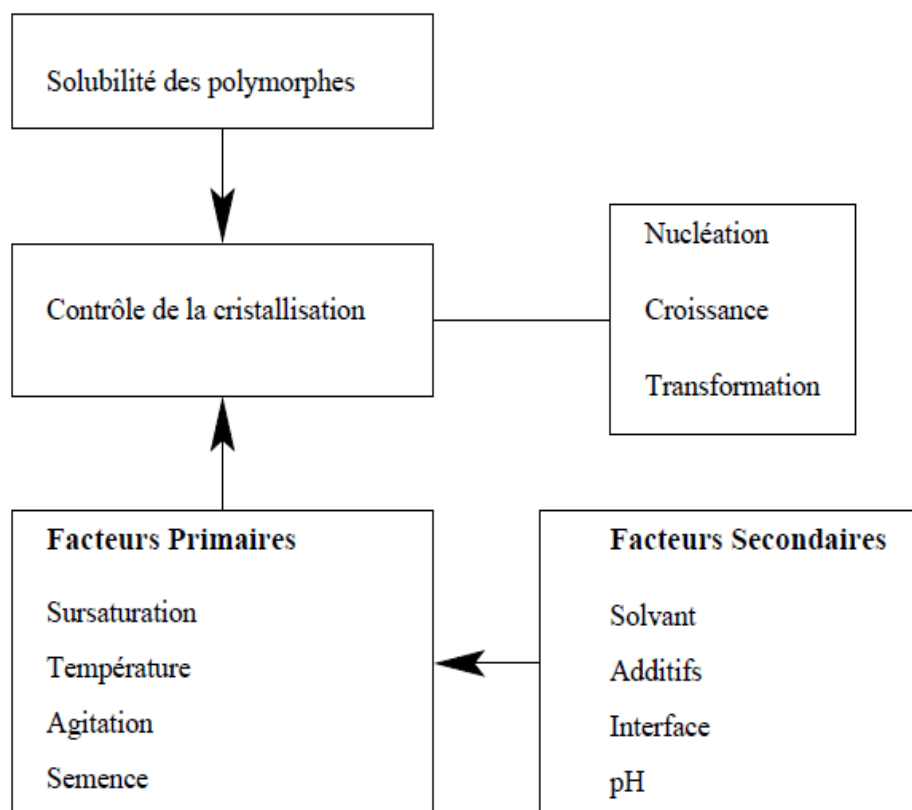
### **I.1.5. Contrôle et maîtrise du polymorphisme (cristallisation)**

La cristallisation de composés d'intérêt pharmaceutique est, en général, très compliquée car elle résulte de la compétition de nombreux mécanismes comme la nucléation et la croissance des différentes formes cristallines mais aussi, de la transformation des formes métastables vers les formes stables [16,17]. C'est pourquoi, pour contrôler le polymorphisme, il est nécessaire de connaître et de comprendre non seulement l'influence des différentes conditions opératoires sur le polymorphisme mais aussi les différents mécanismes élémentaires mis en jeu lors de la cristallisation. Pour réaliser une nucléation sélective, il est donc essentiel de connaître les paramètres clés du procédé.

### **I.1.6. Facteurs influençant la cristallisation des polymorphes**

Un diagramme schématique des facteurs influençant la cristallisation des polymorphes, est représenté sur la figure I.2. Sur ce schéma ont été identifiés deux types de facteurs : les facteurs primaires liés aux polymorphes et au procédé comme la sursaturation, la température, les semences et les facteurs secondaires constitués par les substances externes comme le solvant, les additifs, et le pH [16].

La solubilité n'apparaît pas comme un facteur influant. Cependant, la sursaturation de chaque forme, la stabilité relative et le sens des transformations entre polymorphes sont basés sur la connaissance des solubilités. La sursaturation, la précipitation d'une nouvelle phase solide à partir d'une phase liquide ne peut avoir lieu que si un degré de saturation de la solution est atteint. Ce dernier est un paramètre important qui conditionne tout le processus de cristallisation.



*Figure. I.2: Représentation schématique des facteurs influençant la cristallisation des polymorphes [23].*

Lors des procédés de cristallisation par refroidissement, la température et la concentration varient simultanément et il est très difficile d'étudier ces facteurs indépendamment.

Une des possibilités est d'utiliser une méthode de cristallisation différentielle. Une faible quantité de cristaux est produite en maintenant la concentration de la solution et la température constante. Cette approche a été mise en œuvre pour la cristallisation d'acides aminés (Kitamura, 2002) [23] et des dérivés du thiazole (Kitamura & Nakamura, 2002)[24].

Le rôle de la température est plus délicat à étudier. En effet, pour des systèmes énantiotropes il est clair qu'elle conditionne directement la cristallisation, en favorisant la formation de la forme stable (Nass, 1991) [25]. Pour les polymorphes de conformation, il est possible que la température joue un rôle non négligeable sur la nature des conformeraiis stables en solution. Dans ce cas, la température serait responsable de la formation d'une forme métastable même pour des systèmes monotropes [26]. Lorsque les cinétiques de transformation le permettent, la maturation est une technique très fiable pour obtenir le polymorphe le plus stable à la température considérée.

### *Synthèse*

Dans cette section, les différents aspects du polymorphisme, rencontrés en milieu pharmaceutique ont été présentés, ainsi que la problématique du polymorphisme, qui occupe une place prépondérante dans chaque étape de la chaîne de fabrication du solide. Il est donc primordial de bien identifier, dans un premier temps, les polymorphes susceptibles d'apparaître ou de disparaître lors de ces différentes étapes, et, dans un deuxième temps, de maîtriser à chaque instant la nature et la quantité des formes présentes.

Etant donné la complexité chimique des composés organiques synthétisés dans les industries pharmaceutiques, chaque système polymorphe présente son propre challenge. C'est pourquoi, l'utilisation conjointe des différentes techniques d'analyse et de caractérisation est indispensable, dans cette section, pour permettre d'appréhender correctement les divers problèmes liés à ce phénomène.

## I.2. LA SPECTROSCOPIE

### I.2.1. Généralités

Toutes les molécules biologiques possèdent la capacité d'absorber et d'émettre de la lumière. Cette capacité constitue une fonction d'état de la matière. Puisque les spectres sont le résultat des transitions entre niveaux énergétiques, la spectroscopie permet donc de déterminer les niveaux d'énergie des systèmes. Ceci nous révèle les informations sur la structure nucléaire, atomique ou moléculaire [28].

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes interactions qui peuvent exister entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

### I.2.2. Les méthodes spectroscopiques ;

La détermination qualitative de la composition de la matière a longtemps été limitée à l'emploi de réactifs permettant de reconnaître spécifiquement des espèces particulières. Pour ce faire, nous avons aujourd'hui à notre disposition un grand nombre de techniques, mettant en jeu les propriétés physiques et chimiques de la matière, qui nous permettent non seulement d'obtenir une connaissance poussée de la composition mais aussi de l'organisation de la matière et de la dynamique des échantillons [30].

Les techniques dites spectroscopiques occupent, de par leur variété, une place importante. Elles consistent d'une manière générale à étudier et à déduire des informations de la répartition en énergie (ou en masse) de la réponse de la matière à une excitation donnée. Ces techniques ont intéressé les chercheurs, tant en ce qui concerne les propriétés étudiées que la taille des objets d'intérêt. Pour l'échantillon, ces méthodes ont l'intérêt de ne nécessiter qu'une faible quantité de matière qui pourra, de plus, se trouver sous différentes phases, aucun ordre à longue distance n'étant nécessaire. En outre, elles possèdent un large champ d'application puisqu'il n'existe aucune restriction sur la nature des atomes constitutifs [30,31].

### I.2.3. Domaines d'application de la spectroscopie

La spectroscopie permet d'expliquer un grand nombre de phénomènes qui nous entourent en permanence : la couleur de nos habits, du ciel...[31]. Dans les laboratoires, elle permet :

- l'identification des molécules
- la détermination des structures
- l'étude des cinétiques de réaction

- la détermination des mécanismes réactionnels
- les dosages
- les analyses médicales (IRM, scintigraphie, mammographie...)

#### I.2.4. Rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique, dont la lumière est un exemple, est une forme d'énergie constituée d'ondes, c'est-à-dire de phénomènes vibratoires caractérisés par : une vitesse de propagation, une fréquence  $\nu$  et une longueur d'onde  $\lambda$ . Ces trois grandeurs sont liées par la relation  $\lambda = c / \nu$ .

Bien qu'il y ait une continuité totale dans les valeurs possibles de longueur d'onde, on distingue les domaines particuliers du rayonnement électromagnétique, comme indiqué sur la figure I.3. Il est bon de rappeler également que l'énergie d'un rayonnement électromagnétique est reliée à sa fréquence par la relation  $E = h\nu$  [32,33].

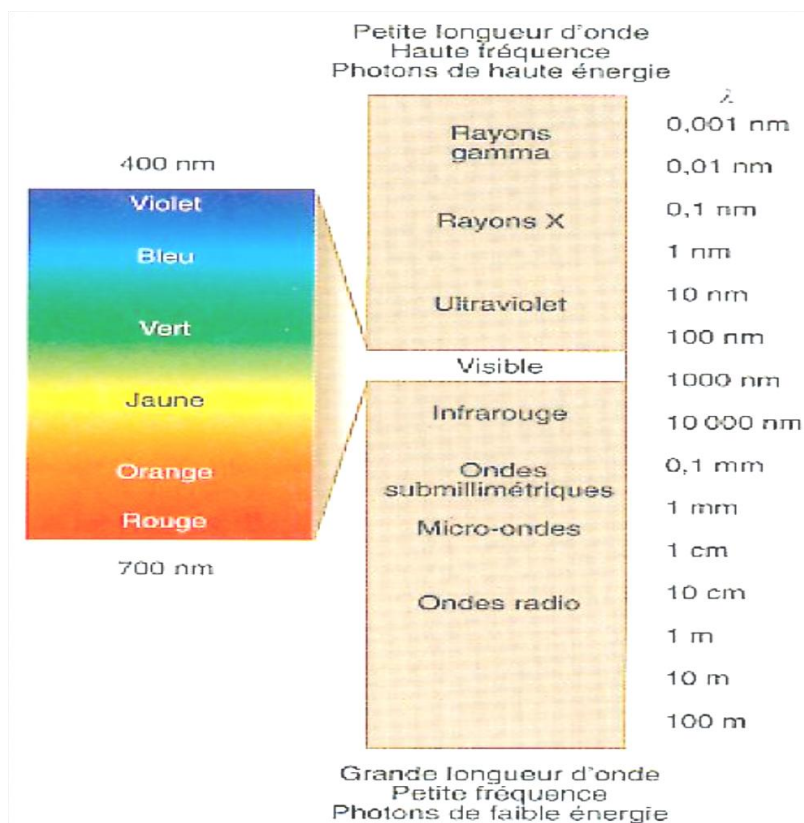


Figure I.3: Spectre des ondes électromagnétiques.

A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique, ou presque, correspond un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement

Ainsi pour le domaine :

✓ Des  $\gamma$  et des RX, le rayonnement est extrêmement énergétique pour pouvoir affecter les électrons des orbitales atomiques de cœur. Ces Interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie  $\gamma$  et dans la fluorescence X.

✓ Des UV et du visible, le rayonnement est énergétique pour pouvoir affecter les électrons des orbitales atomiques périphériques et des orbitales moléculaires. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie d'émission atomique (SEA), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la spectroscopie moléculaire (UV-vis).

✓ De l'infrarouge (IR), le rayonnement est faiblement énergétique et ne peut affecter principalement que les modes de vibrations des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie IR et la spectroscopie Raman.

✓ Des micro-ondes, finalement, le rayonnement est très faiblement énergétique et ne peut affecter que les modes de rotation des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie micro-onde.

### **I.2.5. Interactions Onde-Matière**

Les spectrométries de diffusion Raman et d'absorption infrarouge reposent sur le principe de l'interaction matière-rayonnement. Les spectres obtenus contiennent les vibrations des atomes d'un système soumis à une radiation électromagnétique (Figure I.4). D'une façon générale, les modes de vibration actifs en spectrométrie infrarouge correspondent aux mouvements atomiques mettant en jeu une variation du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales de vibration, tandis que les modes de vibration actifs en spectrométrie Raman correspondent aux mouvements de vibration entraînant une perturbation du nuage électronique et par suite une variation de la polarisabilité du système par rapport aux coordonnées normales [31,32].

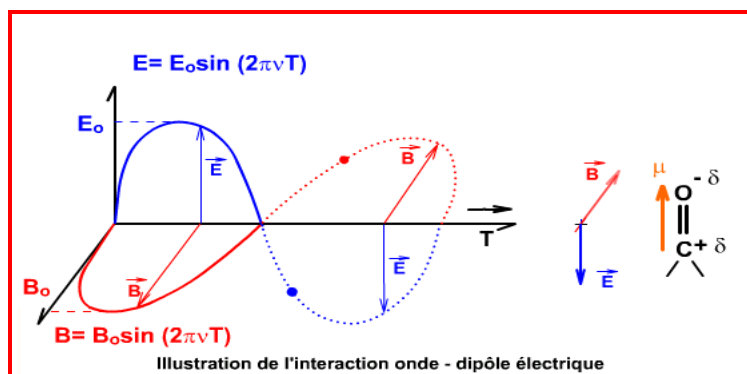


Figure I.4 : Nature ondulatoire du rayonnement.

Une onde électromagnétique est une variation périodique des champs électrique et magnétique, elle peut être absorbée par un récepteur qui possède un moment dipolaire. Soumis à une attraction sinusoidale un dipôle peut se mettre à tourner ou à vibrer (Figure I.5); pour les plus fortes énergies, la liaison peut être rompue [32].

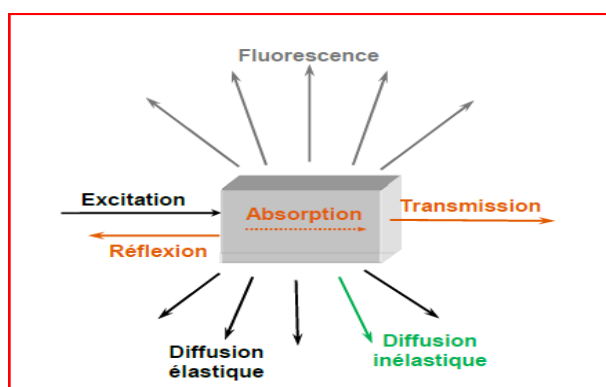


Figure I.5: Les différents phénomènes pouvant avoir lieu suite à l'interaction rayonnement matière.

Les énergies des rayonnements qui nous intéressent sont dans la gamme du visible et de l'infrarouge, soit à l'échelle des énergies des vibrations moléculaires sondées en spectroscopie infrarouge et Raman. En spectroscopie infrarouge, il est possible de déterminer la partie du rayonnement que l'échantillon absorbe en mesurant ce qui a été transmis, ou indirectement, ce qui a été réfléchi. En spectroscopie Raman, le phénomène étudié est la diffusion inélastique de la lumière qui est très faible en intensité, et peut être masquée par la fluorescence (Figure I.4 et I.6). Ces interactions entraînent des transferts d'énergie, qui sont, pour les spectroscopies Raman et infrarouge, les énergies vibrationnelles des molécules. Cependant, le recours à deux phénomènes d'interaction distincts entraîne des subtilités quant aux signatures vibrationnelles résultantes, car les propriétés électriques des molécules explorées dans chacun des cas ne sont pas les mêmes [32,34].



La liaison atomique est fondamentalement composée de charges électroniques, combinées dans un état stable. Selon la nature des atomes, la liaison peut présenter un caractère de dipôle électrique si le centre de gravité des électrons est différent du centre de gravité des noyaux. Ceci se produit de façon permanente quand les atomes liés ont des électronégativités différentes, la liaison est alors dite polaire. Cela se produit aussi, mais de façon transitoire, notamment dans le cas de gros nuages électroniques, du fait des mouvements des électrons quand ils sont soumis à un champ électrique local intense, la liaison est alors dite polarisable. Pour le cas simple d'une molécule polaire comme  $HCl$ , l'électronégativité se traduit par un excès de charges négatives tandis que l'atome d'hydrogène présente un excès de charges positives. Si cette molécule vibre, l'espacement des charges et leur répartition changent et elle peut réagir avec le champ électrique du rayonnement infrarouge. Pour certaines fréquences, un photon peut être absorbé et augmente ainsi l'énergie de vibration de la molécule. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR diminue après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition de bandes d'absorption. Pour des molécules telles que  $N_2$  ou  $H_2$ , les charges électriques sont parfaitement symétriques puisque les deux atomes sont identiques. Les centres de gravité des charges positives et négatives sont confondus. Le moment dipolaire est égal à zéro et reste nul quand la molécule vibre. En conséquence, une telle molécule est inactive en infrarouge. La majorité des vibrations fondamentales des molécules organiques se trouve dans le moyen IR. L'étude des conditions de transition précédentes par la mécanique quantique a conduit à établir des règles de sélection en fonction des nombres quantiques. Elles précisent, parmi toutes les transitions énergétiquement possibles celles qui donnent lieu à une transition (Figure I.6) : (transitions permises), et celles qui n'y donnent pas lieu (transitions interdites) [35-39].

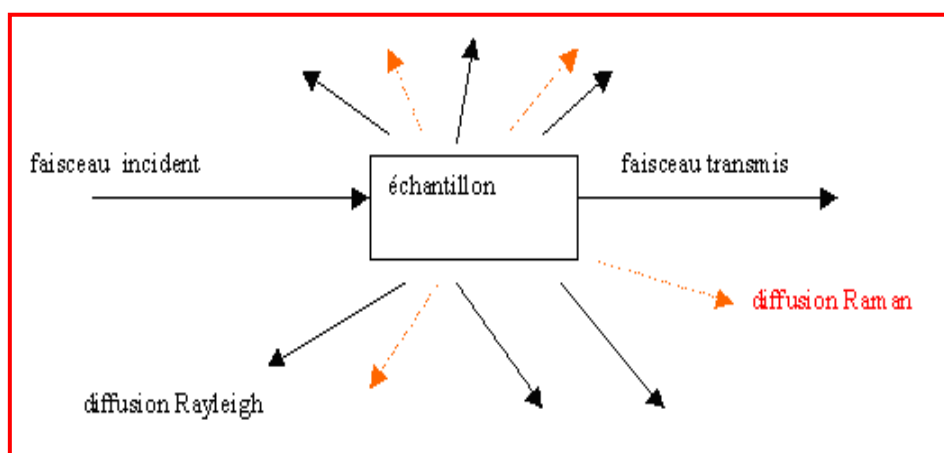


Figure I.6: Transmission, réflexion et diffusion de la lumière par un milieu matériel.

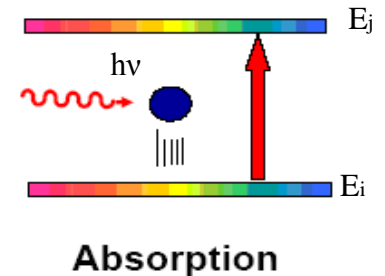
Quatre processus sont à la base des phénomènes spectroscopiques : l'absorption, l'émission spontanée, l'émission stimulée (lasers) et la diffusion. Les trois premiers sont à la base de tous les phénomènes spectroscopiques (Figure I.7)

### a) - Absorption

Si un système matériel est soumis à l'action d'un faisceau de lumière d'énergie donnée, un photon peut être absorbé. Alors, le système passe du niveau d'énergie  $E_i$  au niveau,

$$E_j \text{ tel que } hv = E_j - E_i$$

Où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence du photon

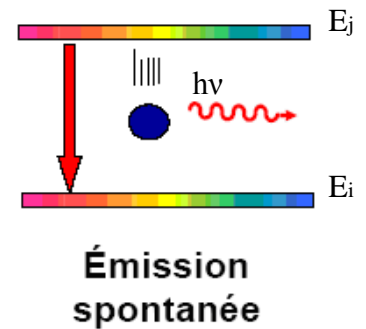


### b) - Emission

Un système d'énergie  $E_j$  peut émettre spontanément un photon pour descendre sur un niveau inférieur  $E_i$  tel que :

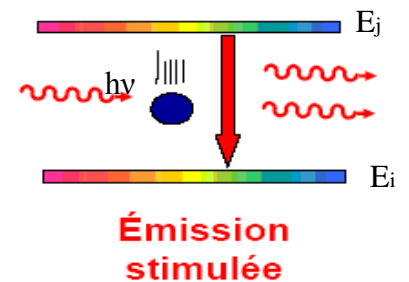
$$h\nu = E_j - E_i.$$

Le plus simple exemple d'émission spontanée est la lampe à incandescence. Le filament de tungstène est porté à une température d'incandescence par effet joule, dû au courant électrique. Les électrons des couches externes des atomes de tungstène sont alors dans un état excité et vont relaxer par émission d'un spectre continu d'ondes.



### c) - Diffusion

Le *choc* entre la matière et une radiation de fréquence  $\nu_0$  peut renvoyer le photon dans une autre direction, avec ou sans modification de son énergie. On dit qu'il y a diffusion (Figure II.7).



**Figure I.7 :** Schéma classique de l'absorption d'énergie électromagnétique convertie en énergie mécanique

### I.2.6. Différentes formes d'énergie

Une particule élémentaire (atome, ion ou molécule) ne peut exister que dans certains états d'énergie quantifiée. Dans le cas d'une molécule, on considère que l'énergie totale est la somme de quatre termes :

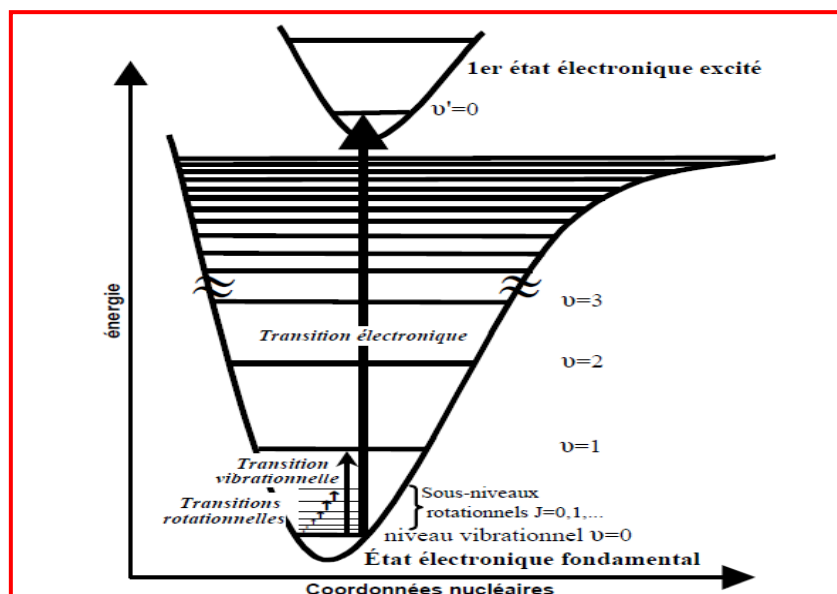
$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{électronique}} + \mathbf{E}_{\text{vibration}} + \mathbf{E}_{\text{rotation}} + \mathbf{E}_{\text{spin}}$$

Les ordres de grandeurs sont très différents :  $\mathbf{E}_e \gg \mathbf{E}_v \gg \mathbf{E}_r \gg \mathbf{E}_s$

On distingue quatre modes de mouvement, et donc d'énergie, pour les molécules :

- ✓ La translation
- ✓ La rotation
- ✓ La vibration
- ✓ Electronique (déformation du nuage)

Il existe une grande variété de vibrations moléculaires, certaines sont très complexes et peuvent être multiples en fonction de la molécule étudiée. Il existe plusieurs dénominations possibles pour des vibrations identiques et il n'existe pas de standard en vigueur. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations de déformation (Bending) et les vibrations d'élongation (stretching) qui se déclinent en fonction de leur symétrie [36-40]. On peut résumer les transitions énergétiques possibles sur le diagramme d'énergie de la figure I.8.



**Figure I.8 :** Niveaux d'énergie de vibration appartenant à un même niveau d'énergie électronique.

Les niveaux d'énergie électronique, de vibration et de rotation sont représentés par un diagramme dans lequel chaque niveau est schématisé par un trait horizontal et caractérisé par un ensemble de nombres quantiques  $n$ ,  $v$  et  $J$  reliés respectivement aux mouvements électroniques, de vibration et de rotation de la molécule (Figure I.7 et I.8).

## I.2.7. Analyse fonctionnelle

### I.2.7.1. Fréquence de groupe

Bien que le spectre infrarouge soit caractéristique de la molécule entière, il est vrai que certains groupes d'atomes donnent lieu à des bandes de fréquences voisines quelle que soit la structure du reste de la molécule. De nombreux groupements fonctionnels de molécules organiques présentent ainsi des vibrations caractéristiques, qui correspondent aux bandes d'absorption dans des régions définies du spectre infrarouge.

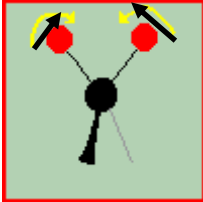
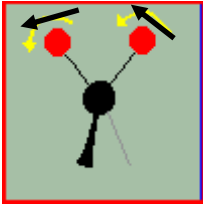
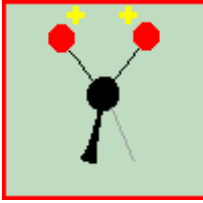
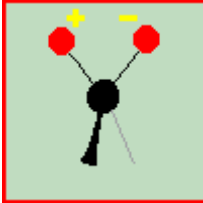
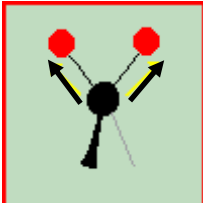
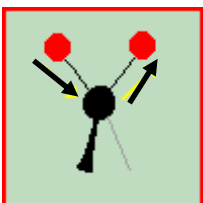
### I.2.7.2. Types de vibrations moléculaires

Les positions relatives des atomes dans une molécule ne sont pas exactement fixées mais fluctuent de manière continue en raison de divers types de vibrations. Pour des molécules diatomiques ou triatomiques, il est aisé de définir le nombre et la nature de telles vibrations et de faire la relation entre celles-ci et les énergies d'absorption. Une telle analyse devient difficile, voir impossible pour des molécules polyatomiques, non seulement en raison du grand nombre de centres de vibration, mais aussi à cause des interactions entre ces centres de vibration.

En effet, au cours d'une vibration de fréquence  $\nu_i$ , chaque noyau de la molécule vibre en phase mais avec une amplitude relative qui lui est propre. Cette amplitude relative varie avec la vibration considérée et dépend de la forme de la vibration. Certaines de ces vibrations de groupe entraînent surtout des élongations de liaisons, on les appelle vibrations de valence; d'autres se traduisent par des déformations angulaires, on les appelle vibrations de déformation. On peut illustrer ces remarques en examinant par exemple les vibrations des groupes les plus courants de la chimie organique, le groupe  $\text{CH}_2$  [28-32].

Les vibrations du groupe  $\text{CH}_2$  sont données sur le tableau I.1 :

Tableau I.1 : Dénominations des modes de vibration moléculaire [42,44]

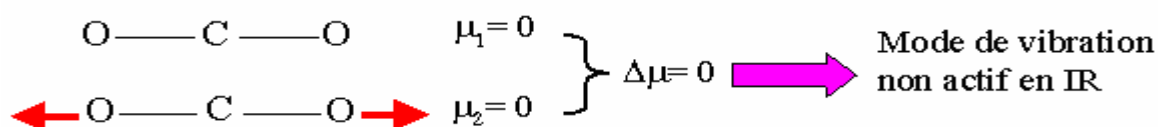
Symbole	Mode de vibration
<i>Vibrations de déformation (bending)</i>	
	Déformation symétrique dans le plan (Scissoring)
	Déformation asymétrique dans le plan (Rocking)
	Déformation symétrique hors du plan (Wagging)
	Déformation asymétrique hors du plan (Twisting)
<i>Vibrations d'élongation (stretching)</i>	
	Elongation symétrique
	Elongation asymétrique

Modes de vibration d'un groupement plan XY<sub>2</sub> : Les schémas ci-dessus représentent les vibrations de valence (élongation) symétrique (gauche) et asymétrique (droite). Les schémas du milieu représentent les vibrations de déformation, dans le plan, de cisaillement (gauche) et de balancement (droite). Finalement, les schémas du bas représentent les vibrations de déformation, hors du plan, de torsion (gauche) et de balancement (droite).

Une première simplification consiste à séparer le mouvement de translation uniforme d'ensemble de la molécule dont l'énergie n'est pas quantifiée; ensuite, on distingue électrons et noyaux, particules de masses très différentes (les noyaux sont 10<sup>3</sup> à 10<sup>5</sup> fois plus lourds). Les mouvements des électrons sont donc beaucoup plus rapides que ceux des noyaux et peuvent être étudiés en considérant les noyaux comme fixes (approximation de Born-Oppenheimer) [43,44].

### I.2.8. Règles de sélection

Pour qu'une transition vibrationnelle soit possible, il faut que la loi de Bohr  $\Delta E = h\nu$  soit vérifiée. Cette condition est nécessaire mais pas suffisante. Il faut aussi que la vibration fasse varier le moment dipolaire de la molécule [61].



Pour un oscillateur harmonique, la règle de sélection entre niveaux vibrationnels de nombres quantiques  $v_1$  et  $v_2$  est  $\Delta v = v_2 - v_1$  avec  $\Delta v = \pm 1$ , le signe (+) correspond à une absorption, le signe (-) à une émission [36,45].

#### a) Modes normaux de vibration

On peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres, donc couplés mécaniquement. L'excitation d'un des oscillateurs se traduit donc a priori par l'excitation simultanée de tous les oscillateurs, aussi bien en élongation qu'en déformation. Tous les atomes de la molécule vibrent donc avec une fréquence  $\nu$  autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations d'ensemble de la molécule est appelée **mode normal de vibration**. On sait qu'une molécule de  $N$  atomes, possède  $(3N-6)$  modes normaux de vibration soit  $(3N-6)$  fréquences de vibration possibles (au maximum).

Le nombre théorique de vibrations fondamentales est rarement observé parce que les vibrations harmoniques (multiples d'une fréquence donnée) et de combinaison (somme de vibrations) accroissent le nombre de bandes, alors que d'autres phénomènes réduisent ce même nombre. Le nombre théorique de bandes est réduit dans les cas suivants :

- ✓ Fréquences fondamentales situées en dehors de la région couramment étudiée (4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ ).
- ✓ Bandes fondamentales trop faibles pour être observées.

- ✓ Fréquences de vibrations fondamentales proches et bandes correspondantes se chevauchant.
- ✓ Présence de modes doublement ou triplement dégénérés, caractérisés par une même fréquence de vibration.
- ✓ Vibrations fondamentales inactives.

### b) Variation des fréquences des modes normaux

Les fréquences d'élongation peuvent être estimées par l'application de la loi de Hooke. Dans l'application de cette loi, deux atomes et leur liaison se traitent comme un simple oscillateur harmonique composé de deux masses reliées par un ressort.

L'équation suivante, dérivée de la loi de Hooke, établit la relation entre la fréquence d'oscillations, les masses atomiques et la constante de force de la liaison.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\nu$  = Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )

$c$  = Vitesse de la lumière ( $\text{cm/s}$ )

$k$  = Constante de force de la liaison ( $\text{dyne/cm}$ )

$\mu$  = Masse réduite, ( $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ )

On peut remarquer qu'elle augmente avec la force de la liaison ( $k$ ), et diminue quand la masse des atomes augmente. Pour des liaisons comportant un même élément ( $C$ ), la "fréquence" d'élongation sera la plus élevée pour la liaison associant cet élément à l'élément le plus léger de la série ( $H$ ). De manière globale, la variation de la constante de force est plus faible que celle de la masse réduite  $\mu$ .  $k$  ne varie au maximum que d'un facteur 4 (entre la liaison simple et la liaison triple) alors que  $\mu$  peut varier bien plus. Aussi, le facteur prépondérant pour la variation de la "fréquence" est la masse réduite  $\mu$ , puis, de manière moindre, la constante de force  $k$ . La constante de force  $k$  varie peu pour un même type de liaison, par contre, les fréquences de vibration varient en sens inverse de  $\mu$  [31,36].

### Synthèse

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et elle est non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface :

- ✓ Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge (montage en transmission).
- ✓ Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge, montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- ✓ Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible  $<10\mu\text{m}$ ), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- ✓ Poudres dispersées dans une pastille de KBr, montage en transmission

Cependant, dans le cas de couches inférieures à  $500 \text{ \AA}$  d'épaisseur, la spectroscopie FTIR conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- ✓ Informations qualitatives : Les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- ✓ Informations quantitatives: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

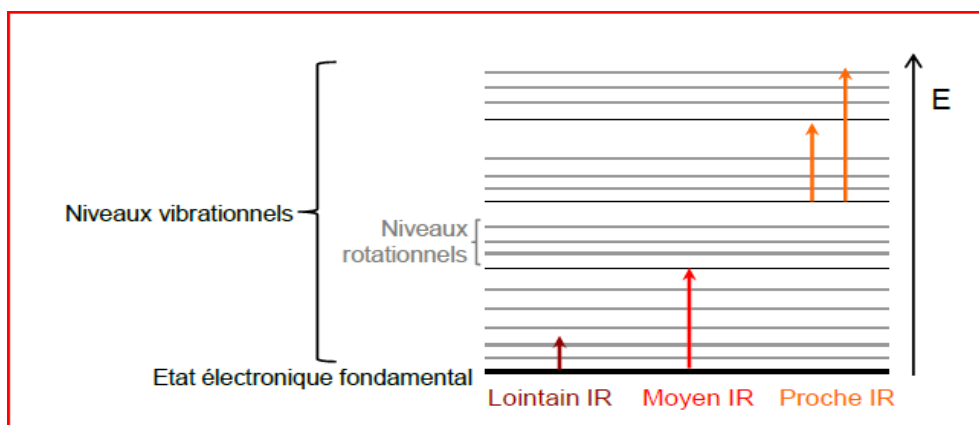


### I.3. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique, à l'organisation et à la structure des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire [47].

#### I.3.1. Principe

Lorsque l'énergie de l'onde est voisine de celle de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\ \mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules (Figure I.9).



*Figure I.9 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge.*

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Dans l'IR lointain ( $hc/\lambda$  très petite), un photon incident n'aura sur une molécule qu'un effet très faible: on aura des modifications des énergies de rotation de la molécule qui sont quantifiées. Dans l'IR moyen et proche, un photon incident modifiera les énergies de rotation et en plus de vibration [42,43].

Ces énergies de vibration sont également quantifiées :

- Modification des énergies d'oscillations des longueurs de liaisons → interactions de valence
- Modification des énergies d'oscillations des angles entre les liaisons → interactions de déformation.

Les différents types de transitions sont symbolisés par des flèches verticales sur la figure I.9, elles se caractérisent par des énergies d'ordres de grandeur différents, les transitions électroniques se font par absorption UV-Vis ( $\lambda=200-400-800\text{nm}$ ), tandis que les transitions vibrationnelles nécessitent une absorption dans l'IR ( $\lambda=10-100\mu\text{m}$ ) et qu'un rayonnement micro-onde ( $\lambda=0.1 - 1 \text{ cm}$ ) permet une transition purement rotationnelle.

### I.3.2. Absorption Infrarouge

La lumière infrarouge possède toutes ses propriétés fondamentales : propagation, réflexion, réfraction, interférences, diffraction, diffusion, polarisation. Elle est située dans une région spectrale invisible à l'œil humain, entre les radiations rouges de la lumière visible et les micro-ondes ( $0,72\mu\text{m}<\lambda<1000\mu\text{m}$ ). Lorsque ce rayonnement interagit avec la matière, chaque particule de cette dernière sera susceptible absorbera le rayonnement voire émettre un rayonnement infrarouge et le rayonnement transmis sera généralement différent du rayonnement incident [34, 37,47]. D'une façon générale, la transmission du rayonnement infrarouge par la matière va dépendre de très nombreux facteurs et en particulier de l'absorption propre à chacun des matériaux traversés, et de leur épaisseur; pour les gaz et les liquides elle dépend de leur concentration, de leur température et de leur pression. Il en résulte que chacun de ces matériaux possède des zones d'absorption spécifiques qui correspondent à certains modes de vibration moléculaires [31-35].

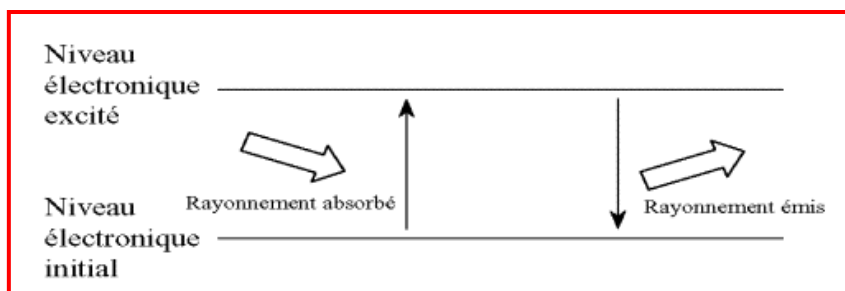


Figure I. 10: Principe du phénomène d'absorption-émission des photons en infrarouge.

L'intensité incidente du rayonnement  $I_0$  est alors atténuée au cours de la transmission du rayonnement. L'intensité transmise  $I$  est donnée par la loi de Beer-Lambert [46,47]:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-k_0(\nu)ce)$$

Où  $e$  représente l'épaisseur de l'échantillon traversé,  $k_0(\nu)$  le coefficient d'absorption et  $c$  la concentration de l'échantillon. Il est relativement aisé, à partir de cette équation, d'étendre le principe de l'absorption infrarouge à l'ensemble de la matière. De façon générale, les spectres d'absorption ou de transmission infrarouge s'expriment en fonction de la fréquence  $\nu$ .

Deux conditions doivent alors être remplies pour observer une absorption infrarouge. D'une part, la condition de résonance  $\Delta E = h\nu$  doit être satisfaite (figure I.10) et d'autre part la variation du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales de vibration doit être non nulle.

$$\text{D'où } \int \Psi_i^* \left( \frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_{q=0} \Psi_f dq \neq 0 \text{ avec } i \neq f$$

$\Psi_i^*$  et  $\Psi_f$  sont respectivement les fonctions d'ondes de l'état initial et de l'état final.

L'énergie requise pour induire un mouvement de rotation est très faible; elle correspond au rayonnement de  $100 \mu\text{m}$  ou plus ( $\leq 100 \text{ cm}^{-1}$ ). Comme les niveaux de rotation sont quantifiés, l'absorption dans cette zone de l'IR lointain est caractérisée par des raies discrètes bien définies (cas des gaz). Dans les liquides et les solides, les collisions entre les molécules font disparaître la structure fine et on observe des bandes vibro-rotationnelles plus larges. Les niveaux vibrationnels d'énergie sont aussi quantifiés et les différences énergétiques entre niveaux correspondent aux régions aisément accessibles du spectre IR : environ  $0,75$  à  $15 \mu\text{m}$  ( $1300 - 675 \text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre IR d'un gaz, en général, contient de raies rapprochées, parce qu'il y a plusieurs niveaux rotationnels d'énergie par état vibrationnel. Par contre, la rotation est inhibée dans les liquides et les solides.

### I.3.4. Avantages de l'analyse dans le proche infrarouge

- Peu de préparation de l'échantillon, et qui peut être récupéré après l'analyse;
- Analyse en transmission sur des échantillons relativement épais;
- Analyse en réflexion sans contact (peu d'influence CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O atmosphérique) ;
- Analyse rapide multi composants, en temps réel;
- Coût de l'analyse peu élevé;
- Cellule de mesure résistante et assez bon marché (verre ou quartz);
- Gamme importante d'appareils robustes pour l'analyse en ligne;
- Possibilité d'analyse de produits toxiques ou dangereux à distance ; (+ de 500 m en utilisant des fibres optiques)
- Amortissement de l'investissement généralement rapide;
- Méthode puissante pour l'étude de la liaison hydrogénée;
- Méthode de choix pour le contrôle industriel, analyse et monitoring in situ en temps réel;

### I.3.5. Inconvénients de l'analyse dans le proche infrarouge

- ✓ Manque de corrélation structurale (difficultés pour l'interprétation des spectres)
- ✓ Besoin de calibration pour les mélanges (analyse directe très difficile en général avec une phase d'étalonnage longue et délicate)
- ✓ En réflexion la surface de l'échantillon doit être identique au cœur (faible pénétration du faisceau dans l'échantillon)
- ✓ Taille des particules ainsi que leur orientation modifient les spectres (même problème qu'en IR moyen)
- ✓ Problème de transfert de calibration d'une méthode d'un appareil à l'autre
- ✓ Manque de bibliothèques de spectres diversifiées
- ✓ Comme FTIR dans l'infrarouge, le proche infrarouge n'est généralement pas une technique d'analyse de traces sauf dans des cas particuliers.

En résumé, la spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites fréquences de groupe, sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. Dans le domaine de l'infrarouge, l'énergie des photons modifie à la fois  $E_{\text{rot}}$  et  $E_{\text{vib}}$  (La molécule correspond alors à un rotateur-oscillant).

## I.4. LA SPECTROSCOPIE RAMAN

Dans cette partie nous allons décrire les bases théoriques et techniques de la spectroscopie Raman, le principe de cette technique d'analyse ainsi que ses applications. L'intérêt de cette partie est aussi de présenter les limites actuelles de la spectroscopie Raman. La découverte de l'effet Raman date des années 1920, mais ce type de spectroscopie n'a d'abord été qu'un objet de recherche fondamentale, à cause de difficultés expérimentales. La commercialisation de lasers comme sources excitatrices et la conception d'appareils munis de microscopes ont rendu cette technique plus maniable. La spectroscopie Raman est complémentaire de l'analyse infrarouge et conduit à une information moléculaire. L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière.

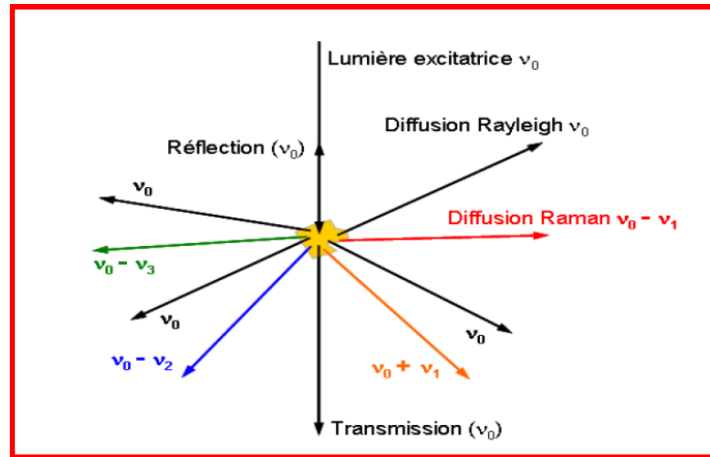
Les caractères essentiels de l'effet Raman se sont alors dégagés : la diffusion d'une radiation monochromatique par des systèmes polyatomiques entraîne l'apparition de radiations de très faibles intensités dont les fréquences sont différentes de celle de la radiation incidente.

Les changements de fréquence observés lors de l'excitation d'un échantillon sont essentiellement liés aux vibrations atomiques. Cependant, l'effet Raman reste un phénomène de très faible intensité car seul un photon sur un million sera diffusé contre un pour dix mille pour l'effet Rayleigh [45,46].

### I.4.1. Principe

Le principe physique de cette méthode repose sur les différentes manières dont la lumière est renvoyée lorsqu'elle arrive sur la surface de l'objet [45] (Figure I.12).

- ✓ une partie de cette lumière est réfléchiée par la première couche d'atome ;
- ✓ une seconde est transmise dans les cristaux isotropes ou anisotropes selon des règles d'optique ;
- ✓ une troisième est absorbée et transformée en chaleur ;
- ✓ et enfin une quatrième est diffusée dans toutes les directions de l'espace ;



**Figure I.12 :** Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman (Phénomènes de réflexion, transmission, absorption et diffusion de la lumière).

**I.4.2.1. Description classique**

L'effet Raman peut être traité de façon très simplifiée par la mécanique classique. Ecrivons le rayonnement incident monochromatique :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Où  $\nu_0$  est la fréquence du faisceau incident et le  $\vec{E}$  champ électrique de l'onde électromagnétique.

L'action d'un champ électrique périodique sur un système atomique, dans lequel les atomes sont reliés par des liaisons chimiques, induit la création d'un dipôle  $\vec{P}$  dans l'échantillon par l'intermédiaire de son tenseur de polarisabilité  $[\alpha]$ , lequel produit une émission électromagnétique secondaire. Nous pouvons donc écrire, en première approximation :

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E}$$

Soit :

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Le tenseur  $[\alpha]$  dépend des distances interatomiques, lesquelles varient avec les coordonnées normales  $q_v$ .

$$q_v = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

Où  $\nu_v$  représente une fréquence de vibration et  $q_0$  l'amplitude de la coordonnée normale correspondante. Dans l'hypothèse harmonique, le tenseur de polarisabilité s'écrira alors :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_v$$

C'est à dire en tenant compte de l'expression de  $q_v$  :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

De là, nous obtenons pour le dipôle induit :

$$\bar{P} = \left( [\alpha_0] + \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \right) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Soit :

$$\dot{P} = [\alpha_0] E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 E_0 (\cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t))$$

Avec

$$\cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t) = \frac{1}{2} [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t)]$$

Enfin, le dipôle induit se présente sous la forme suivante :

$$\dot{P} = [\alpha_0] E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t)$$

Ce dipôle induit donne naissance à trois types d'émission. La première correspond à l'émission sans changement de fréquence par rapport à celle de l'excitatrice  $\nu_0$ , ce phénomène s'appelle l'effet Rayleigh, tandis que les deuxième et troisième correspondent à des émissions avec changement de fréquence et sont symétriques de part et d'autre de l'excitatrice, l'un est appelé effet Raman Stokes ( $\nu_0 - \nu_m$ ) et l'autre effet Raman anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu_m$ ). La description classique, si elle permet d'expliquer la dépendance en fréquence d'un spectre Raman, s'avère cependant incapable de justifier les différences d'intensité observées entre les raies Stokes et les raies anti-Stokes, ces dernières étant systématiquement de plus faibles intensités que leurs homologues à température ambiante [32,36].

#### I.4.2.2. Description quantique

Nous allons maintenant situer la diffusion Raman dans le diagramme énergétique issu de la théorie atomique quantique. Cette théorie fait appel à un niveau virtuel pour rappeler que le

phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction photon-molécule hors des conditions physiques de résonance.

Lors de la diffusion, un photon du faisceau incident placera le système atomique dans un état virtuel (E), qui ne correspond pas à un des états propres, quantifiés, de ce système. Il s'agit simplement d'un choc entre la molécule et un photon d'énergie  $E=h\nu_0$ .

$$(E) = E_i + h\nu_0$$

Où  $E_i$  est le niveau énergétique initial du système et  $\nu_0$  la fréquence de l'excitatrice.

Depuis ce niveau énergétique fictif, le système atomique va ensuite relaxer vers un niveau énergétique permis  $E_f$ . Cette relaxation s'accompagne de l'émission d'un quantum énergétique associé à une fréquence  $\nu_A$  telle que :

$$E_f = (E) + h\nu_A$$

Soit, en se référant au niveau énergétique initial :

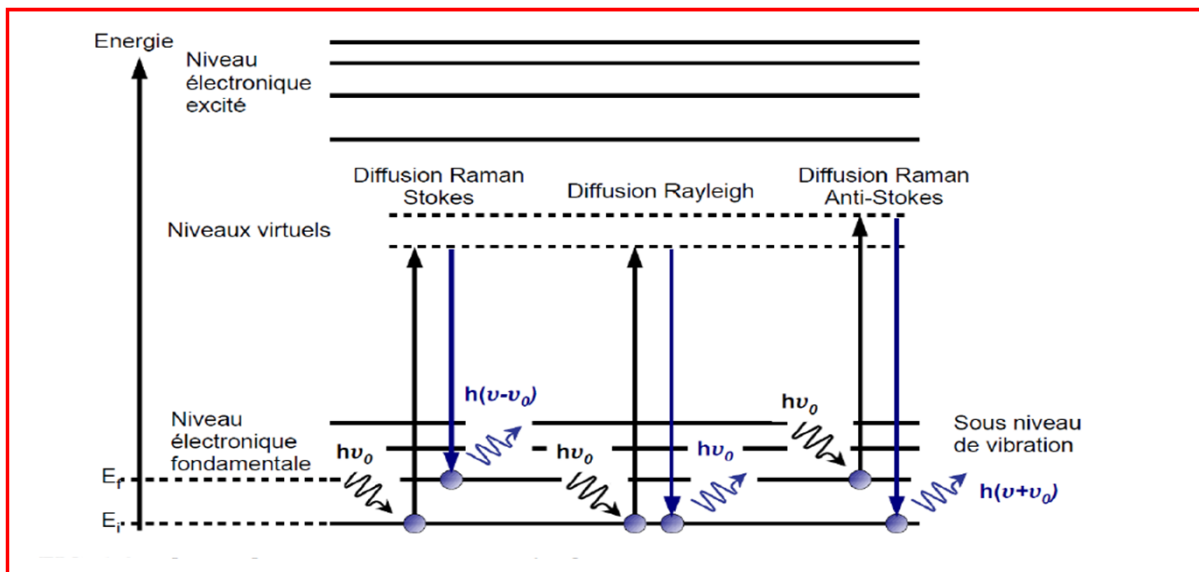
$$E_f = E_i + h(\nu_0 - \nu_A)$$

Ou encore :

$$\Delta E = E_f - E_i = h(\nu_0 - \nu_A)$$

Où  $\Delta E$  représente la variation d'énergie du système atomique sous l'effet du faisceau incident. En fonction de  $\Delta E$ , nous pouvons alors distinguer trois situations (Figure I.13). Soit le système atomique retrouve son niveau énergétique initial ( $E_f=E_i$  et  $\Delta E=0$ ) avec l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu_0$  ( $\nu_A=\nu_0$ ), la diffusion est alors élastique, c'est l'effet Rayleigh, soit le système atomique ne retrouve pas le niveau énergétique initial et la diffusion est inélastique. Dans ce cas de figure deux possibilités s'offrent à ce système atomique. Elle peut tout d'abord se retrouver sur un niveau énergétique supérieur au niveau énergétique initial ( $\Delta E=\eta(\nu_0-\nu_A)>0$ ), le photon perd alors de l'énergie qui est absorbée par le système atomique, cette diffusion est nommée Raman Stokes, ou bien, à l'inverse, le système atomique peut se trouver sur un niveau énergétique inférieur au niveau énergétique initial ( $\Delta E=\eta(\nu_0-\nu_A)<0$ ) dans ce cas, le système perd de l'énergie au profit du photon et cette diffusion est dite Raman anti-Stokes [28, 31,46].





**Figure I.13 :** Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécule.

Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés (Barbillat et al. 1999) [38,41] :

- ✓ La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- ✓ La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- ✓ La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle.

Puisque la diffusion Raman peut se faire aussi bien d'un niveau énergétique inférieur vers un niveau énergétique supérieur que dans le sens inverse, nous retrouvons la symétrie en fréquence prédite par la mécanique classique. Par contre, il nous est maintenant possible d'expliquer la dissymétrie en intensité de la diffusion Raman. En effet, l'intensité de la transition est proportionnelle à la population  $N_i$  du niveau de départ  $i$  dont l'énergie est  $E_i$ .

Or les niveaux énergétiques de départ des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes sont différents [51-54].

Le nombre d'atomes possédant à chaque instant les énergies  $E_0, E_1, \dots$ , peut être calculé à partir de la loi de distribution de Boltzmann lorsque l'on suppose le système en équilibre thermique.

On trouve ainsi que les populations du niveau de départ  $N_i$  et du niveau d'arrivée  $N_f$  sont reliées par l'expression :

$$\frac{N_i}{N_f} = \exp\left(\frac{+\Delta E}{k_B T}\right)$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\Delta E$  et la différence d'énergie entre les niveaux initial et final. Cette expression signifie que le niveau inférieur est le plus peuplé et que la population décroît de façon exponentielle en fonction de l'énergie du niveau considéré. La probabilité d'observation de transitions anti-Stokes, partant de niveaux supérieurs, donc moins peuplés, est ainsi bien moindre que la probabilité d'observation de transitions Stokes.

En écrivant que les intensités sont dans le rapport des populations des niveaux énergétiques et en tenant compte de la loi sur les intensités diffusées (en  $\lambda^{-4}$ ), nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{I_{\text{Stokes}}(-\Delta\nu)}{I_{\text{anti-Stokes}}(\Delta\nu)} = \left(\frac{\nu_0 - \Delta\nu}{\nu_0 + \Delta\nu}\right)^4 \exp\left(\frac{+\Delta E}{k_B T}\right)$$

laquelle donne le rapport des intensités des deux composantes émises par l'oscillateur (la molécule) pour un mode normal de vibration dont le déplacement en fréquence est  $\Delta\nu$  [44].

### I.4.2.3. Règles de sélection

Au moment dipolaire, il est possible d'associer un moment de transition tel que [32,33]:

$$\mu_{if} = \int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau$$

Où  $\psi_i$  est la fonction d'onde de l'état  $i$ ,  $\psi_f$  celle de l'état  $f$  et  $\mu$  l'opérateur du moment dipolaire. Dans la théorie de l'effet Raman, on définit de la même manière un moment dipolaire induit  $[P_v]$  :

$$[P_v] = \int \psi_f^* P \psi_i dq$$

Soit :

$$[P_v] = [\alpha_0] \bar{E} \int \psi_f^* \psi_i dq + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q}\right)_{q=0} \bar{E} \int \psi_f^* q \psi_i dq$$

Où  $\psi_i$  est la fonction d'onde de l'état  $i$ ,  $\psi_f$  celle de l'état  $f$ , toutes deux associées à l'opérateur  $P$ . L'activité Raman suppose donc que cette expression ne soit pas nulle.  $\int \psi_f^* q \psi_i dq \neq 0$

Or le premier terme est nul par orthogonalité sauf si  $i=f$  (ou  $\Delta v=0$ ), et dans ce cas nous retrouvons la diffusion Rayleigh, qui ne dépend que de la polarisabilité  $[\alpha_0]$ .

Par contre, le second terme est non nul si, c'est à dire si  $f = i \pm 1$

(ou  $\Delta v = \pm 1$  dans l'hypothèse harmonique), et si  $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q}\right)_{q=0} \neq 0$ , c'est à dire que pour que

ce terme soit non nul, le tenseur de polarisabilité doit varier au cours de la vibration.

L'intensité de la diffusion Raman sera proportionnelle au carré de la valeur.  $\left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q}\right)$

### I.4.3. Dispositif expérimental (Spectromètre Raman).

Un spectromètre Raman typique est constitué de trois parties principales:

- ✓ une source excitatrice monochromatique :  $\lambda_0=514.532$  nm. Cependant, comme le rayonnement émis par les lasers à gaz n'est pas strictement monochromatique, le faisceau incident doit être filtré au moyen d'un filtre interférentiel spécifique de la longueur d'onde de travail ou d'un prémonochromateur extérieur (série de prismes) pour éliminer les raies d'émissions indésirables du plasma [41,52].

- ✓ un système dispersif : le spectromètre utilisé est un triple monochromateur pouvant fonctionner en mode additif ou en mode soustractif. Il est constitué d'un prémonochromateur, qui joue le rôle de filtre passe bande pour l'élimination de la diffusion Rayleigh et d'un spectrographe. Le prémonochromateur est constitué de deux réseaux de diffraction séparés l'un de l'autre par une fente [52].

Le réseau sépare le faisceau en différentes longueurs d'onde  $\lambda$ . Le faisceau polychromatique est alors focalisé sur la fente qui permet selon les réglages d'éliminer certaines longueurs d'onde (notamment celle de la raie Rayleigh). Le faisceau arrive alors sur le second réseau du prémonochromateur dont le rôle est de compenser la dispersion en longueur d'onde du premier réseau. Le faisceau est donc focalisé au travers d'une fente vers le troisième réseau du système dispersif, (spectrographe) puis amené au système de détection. Certains paramètres de ce système sont ajustables; en effet, il est possible de modifier la largeur des différentes fentes traversées ainsi que la largeur spectrale utilisée qui est aussi liée à la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident  $\lambda_0$ .

- ✓ Un système de détection : Il est généralement constitué d'une couche de silicium photosensible divisée en pixels par une grille d'électrodes. Chaque pixel, lors de l'application d'une tension sur une électrode forme un pui quantique qui peut piéger un photoélectron créé

par un photon incident au cours de l'acquisition d'un spectre. Les charges ainsi créées sont transférées de pixel en pixel par modification des tensions appliquées sur la grille d'électrode jusqu'au registre de lecture. Le courant obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents et donc au temps d'acquisition durant lequel les photons créent des charges piégées. Un détecteur mesure en sortie d'un spectrographe l'intensité d'un signal et sa longueur d'onde par la position du signal sur la matrice photosensible et par sa position par rapport à la hauteur de la fente du spectrographe [53,55].

### I.4.4. Microscopie Raman

Le développement des microscopes, appliqués à la spectroscopie Raman, représente une évolution importante quant à l'emploi de la diffusion Raman. La microscopie Raman utilise la configuration en rétrodiffusion : le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif puis la lumière Raman diffusée est collectée par ce même objectif dans le sens inverse du passage du faisceau incident (Figure I.14) [55].

Comme les spectromètres IR, on distingue deux grands types d'appareillage : les spectromètres Raman conventionnels et les spectromètres Raman à transformée de Fourier.

Les éléments principaux sont indiqués sur le schéma suivant :

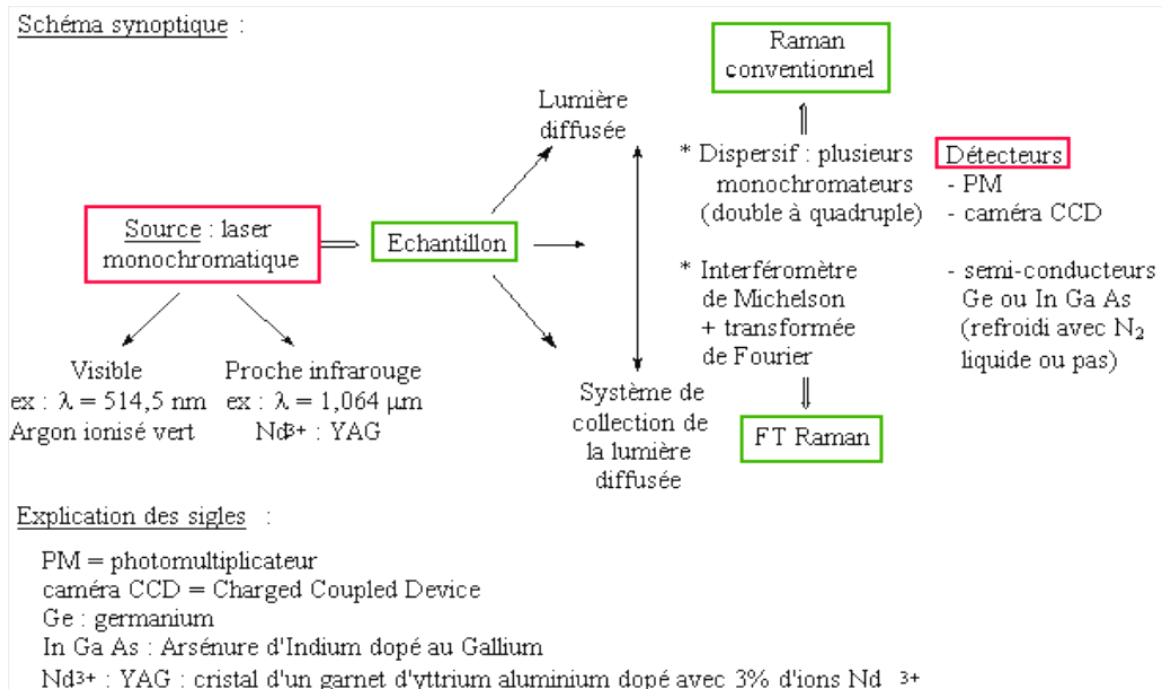


Figure I.14 : Description schématique d'un système Raman.

Les différents éléments d'un spectromètre Raman classique sont :

- ✓ Une source de lumière laser
- ✓ Un système optique d'illumination
- ✓ Un support d'échantillon
- ✓ Un système optique de collection de la lumière diffusée
- ✓ Un monochromateur
- ✓ Un détecteur de rayonnement
- ✓ Un système électronique et informatique d'analyse des résultats

#### a) Avantages du spectre RAMAN sur le spectre infrarouge

Les avantages de la spectroscopie Raman sont résumés ci-dessous :

- ✓ Méthode non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.
- ✓ Facile à mettre en œuvre.
- ✓ La nature des échantillons (solides, liquides, ou gaz) n'intervient pas. De plus, elle ne requiert qu'une faible quantité d'échantillons (1  $\mu\text{g}$ ).
- ✓ Utilisable dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non).
- ✓ Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques et offre la possibilité de mesures in situ.
- ✓ Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à  $1\mu\text{m}^3$ ).
- ✓ Elle permet de travailler en milieu hostile, notamment à haute température, en présence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée.
- ✓ Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser).
- ✓ Certains modes sont actifs en Raman et pas en Infrarouge
- ✓ Le spectre RAMAN se trouve dans une région spectrale (le visible ou l'ultraviolet) plus facile à étudier. En fait, on peut le placer dans la région spectrale que l'on veut.

#### b) Inconvénients du spectre RAMAN

- ✓ A priori, toutes les molécules sont susceptibles à l'effet Raman. Toutefois, les limites de la sensibilité (liées à la dispersion des spectrographes utilisés dans le visible) et

dans la précision des observations reliées à cet effet entraînent un nombre d'applications plus restreint.

✓ Expérimentalement, on observe de grandes difficultés dans la mesure d'intensité des raies. Comme celles-ci donnent accès à des informations sur la concentration des espèces, on conçoit que l'effet Raman ne constitue pas une approche généralisée ayant cet objectif.

✓ Structure de rotation difficile à obtenir, ceci étant dû à la présence d'une forte diffusion Rayleigh et aux caractéristiques des sources lumineuses utilisées, bien que l'introduction de sources lasers monochromatiques a permis d'accroître sensiblement les performances des appareils Raman.

#### **I.4.5. Domaines d'application de la spectroscopie Raman**

Les nombreux développements instrumentaux ont permis depuis une vingtaine d'années une renaissance de la spectrométrie Raman qui, complémentaire de l'infrarouge au niveau conceptuel, l'est aussi au niveau des applications. Les exemples traités dans la littérature montrent qu'elle est susceptible de très nombreuses applications, parmi lesquelles on note [57-61] :

- ✓ la Détermination de la structure chimique (C=O, C=C, O-H, C-O, C-C, C-S, ... etc.).
- ✓ la Configuration (cis, Trans.) tacticité pour les polymères.
- ✓ la Conformation (arrangement planaire, en hélice á, â, ... etc. en feuillets) : domaine de la biologie.
- ✓ la Détermination de la cristallinité et de l'épaisseur lamellaire (modes à basses fréquences) pour les polymères.
- ✓ l'Etude des forces intra et intermoléculaires (liaison hydrogène).
- ✓ l'Etude de l'orientation des molécules (polarisation).
- ✓ les Analyses de traces.
- ✓ les Analyses quantitatives.

#### **Synthèse du chapitre I**

Après avoir rapidement abordé l'aspect fondamental, sans entrer ni dans les détails ni dans les calculs, diverses applications concernant l'étude des polymorphismes seront brièvement présentées afin de montrer la diversité et la potentialité de cette spectroscopie. Le nombre croissant d'ouvrages et de publications témoigne du renouveau d'intérêt pour cette technique.

Dans le chapitre I, nous avons tenté et sur la base d'étude bibliographique, de présenter la spectroscopie vibrationnelle comme un outil d'analyse qui permet de déterminer la

composition chimique d'une substance (solide, liquide ou gaz) par l'interaction entre une onde électromagnétique excitatrice et les liaisons moléculaires qui la composent. Elle fournit des informations qualitatives et quantitatives de l'échantillon étudié et fournit également des informations inaccessibles par d'autres techniques, sur la structure, la composition moléculaire et les interactions au sein d'un échantillon. Ces techniques sont de plus en plus utilisées dans le domaine de l'industrie, notamment pour l'identification et la caractérisation des molécules dans le cadre du contrôle qualité.

Dans ce chapitre et au terme de ce qui vient d'être donné, nous avons présenté le principe et les bases théoriques nécessaires à la compréhension du polymorphisme et qui serviront de base à l'explication de nos objectifs présentés dans les chapitres de Résultats. En effet, la spectroscopie est un puissant moyen d'identification et de caractérisation des groupements moléculaires et de nombreuses informations sur la conformation et leurs éventuelles interactions. Donc, elle permet de faire l'analyse fonctionnelle des principaux groupements engagés dans le *PicPy*, c'est-à-dire de décrire l'ensemble des groupes chimiques qui le constitue et leurs modifications sur les plans qualitatif et quantitatif; par ailleurs, la spectroscopie Raman donne l'avantage d'exploiter plus aisément le lien entre le changement de structure et les vibrations moléculaires internes et externes. Ce chapitre a donc présenté les techniques utilisées dans la caractérisation de *PicPy*.

### Références bibliographiques

1. M. Bauer : *Cristallisation et polymorphisme - applications. Techniques de l'Ingénieur, AF 3642:1-16, 2009.*
2. Bauer, M., *Polymorphisme : origine et méthodes d'études. Techniques de l'ingénieur (2002) P-1097*
3. Burger, A. and R. RAMBERGER. "On the polymorphism of pharmaceuticals and other molecular crystals. I. Theory of thermodynamic rules,." *Mikrochim. Acta, II:259-271(1979).*
4. Burger, A. and R. RAMBERGER. "On the polymorphism of pharmaceuticals and other molecular crystals. II. Applicability of thermodynamic rules." *Mikrochim. Acta II: 273-316(1979).*
5. M. Bauer : *Cristallisation et polymorphisme - description du phénomène. Techniques de l'Ingénieur, AF 3 640:1-12, 2009.*
6. M. Bauer: *Cristallisation et polymorphisme - physico-chimie du polymorphisme. Techniques de l'Ingénieur, (2009)AF 3 641, 3640:1-24*
7. Verma, A. & Krishna, P. (1966). *Polymorphism and polytypism in crystals.*(p.15-30). New York.
8. P. Papon, J. Leblond, P.H.E. Meijer. *Physique des transitions des phases. Edition Dunod (1982).*
9. K. A. Müller and H.Thomas, *Structural phase transitions, Springer-Verlag, Berlin (1981)*
10. M. J. Burger « *crystallographic aspect of phase transformation* » In *phase transformation the solids, J. Wiley New York, pp. 183-211, (1951)*
11. S. Douieb : *Influence de la température sur le mécanisme et la cinétique de la transition polymorphe d'une substance d'intérêt pharmaceutique. Mémoire de D.E.A., Université Libre de Bruxelles, 2009.*

12. Mitchell C.A., YU L., WARD M.D. *Selective Nucleation and Discovery of Organic Polymorphs through Epitax Single Crystal Substrates*. *J.Amer. Chem.Soc.*, (2001), vol 123, n°44, pp 10830-10839
13. Bernstein. J *Polymorphism in molecular crystals*. *International union of crystallography monographs on crystallography* (2002).
14. Giron, D.. *Thermal analysis and calorimetric methods in the characterisation of polymorphs and solvates*. *Thermochemica Acta*, (1994) 248, 1-59
15. R. Govindarajan, R. Suryanarayanan, *Processing-induced Phase Transformations and Their Implications on Pharmaceutical Product Quality*, in: R. Hilfiker (Ed.) *Polymorphism in the Pharmaceutical Industry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2006)
16. Beyer, T., Day, G.M., Price, S.L., *The prediction morphology and mechanical properties of the polymorphs of paracetamol*. *J. Am. Chem. (2001). Soc.*, 123, 5086-5094.
17. R. Govindarajan, R. Suryanarayanan, *Processing-induced Phase Transformations and Their Implications on Pharmaceutical Product Quality*, in: R. Hilfiker (Ed.) *Polymorphism in the Pharmaceutical Industry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006.
18. A.P. Ayala, "Polymorphism in drugs investigated by low wavenumber Raman scattering" *Vibn. Spec.*, 45, 112-116 (2007).
19. Van Meerssche M et Feneau-Dupont J, *Introduction à la Cristallographie*, (1984) 3 Ed
20. Chieng, N., Rades, T., Aaltonen, J., *An overview of recent studies on the analysis of pharmaceutical polymorphs*. *J. Pharm. Biomed. Anal.* (2011), 55, 618-644.
21. Boca Raton, *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., CRC Press 1989.
22. R.A. Nyquist, C.L. Putzing, M.A. Leugers, *The Handbook of Infrared and Raman Spectra Inorganic Compounds and Organic Salts*, (1997) vol. 2, Academic Press, San Diego.
23. Sichina, W. J. *Characterization of pharmaceuticals using thermal analysis*. *American Laboratory*(2001)., 1, 16-25
24. Kitamura, M. *Controlling factor of polymorphism in crystallization process*. *Journal of Crystal Growth*, (2002). 237, 2205-2214
25. Kitamura, M. & Nakamura, K. *Effect of solvent composition and temperature on polymorphism and crystallization behavior of thiazole-derivative*. *Journal of Crystal Growth* (2002)., 236, 676-686.
26. Nass, K. *Process implication of polymorphism in organic compounds*. *AIChE symposium series* (1991)., 87 (284), 676-686.
27. Berstein, J. *Polymorphism in molecular cristal*. New York, USA : Oxford University Press(2002).
28. P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer, « *Physique des Transitions de phases* », 2ème édition, Dunod, Paris, (1999).
29. I.R. Lewis and H.G.M. Edwards, Edts, "Handbook of Raman spectroscopy" ISBN: 0-8247-0557-2, Marcel Dekker, Inc – New York (2001)
30. G.M.Barrow, *Introduction to molecular spectroscopy*, McGraw-Hill International, Singapore, (1964).
31. Jag Mohan, *organiques spectroscopie Principes et applications*, deuxième éd., Éditions Narosa House, New Delhi (2001).
32. Strazielle C.. Weill G. "Caractérisations : diffusion de la lumière." *Technique de l'Ingénieur P1065*: 1-22.
33. J. M. Hollas, *Spectroscopie*, 2e édition Maison d'édition : Dunod, Paris (2003), pages : 28-29 (traduit de l'anglais par D. Simon)
34. D. Clark; *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Wiley & Sons, Chichester (2001).
35. Schrader B., "FT Raman Spectroscopy" In *Handbook of Vibrational Spectroscopy* Wiley, (2002)
36. Lewis, HGM Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy*, CRC Press, New York (2001).
37. Bernhard Schrader, *Infrared & Raman Spectroscopy*, VCH publishers, Inc., New York, (1995).
38. Ganter Gauglitz, Tuan Vo-Dinh; *Handbook of spectroscopy*. (2008) vol. A 100-110.
39. Parker S.F., Williams K.P.J., Hendra P.J., Turner A.J. "Fourier-transform Raman spectroscopy using a bench-top FT-IT spectrometer" *Applied Spectroscopy*, 42, (1988), 796-800
40. D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, , *The Hand book of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*, Academic Press (1991)



41. P. Chalus, Y. Roggo et M. Ulmschneider: *La spectroscopie Raman - un outil pour répondre à l'initiative du "Process Analytical Technology" (PAT) dans l'industrie pharmaceutique*. *Spectra Analyse* (2006), 252,
42. Schrader B., Meiers W. "Raman and Infrared Atlas of Organic Compounds" Verlag Chemie, Weinheim, (1974)
43. Ian R. Lewis, Howell Edwards. *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*. Edited by Ian R.Lewis Howell G.M.Edwards (2008).
44. Threlfall T; *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Wiley & Sons, Chichester (2001)
45. Keresztury, G.; Chalmers, J. M.; Griffith, P. R., *Raman Spectroscopy: Theory*, in *Hand book of Vibrational Spectroscopy, Vol.1*, John Wiley & Sons Ltd. (2002Eds.), New York.
46. P.R. Griffiths, J.A. De Haseth, *Chemical infrared Fourier transform spectroscopy*, Wiley, New York (1986)
47. B. Schrader *Infrared and Raman Spectroscopy. Method and Applications*, (1995), VCH, Weinheim.
48. M.Delhaye, J.Barbillat, F.Fillaux, P.Damelincourt, D.Bougeard, G. Buntix, *Spectrométrie Raman, Techniques de l'ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation- P2865*
49. F.R. Dollish, W.G. Fateley, F.F. Bentley (1973), *Characteristic Raman Frequencies of Organic-Compounds*, Wiley, New York,.
50. Émile Biémont *Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale; de boeck*(2008)
51. J. Overend, in: M. Davies Ed. *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, ch. 10, Elsevier, New York, p.352.
52. Jag Moha.(1963), *organiques spectroscopie Principes et applications, deuxième éd., Éditions Narosa House, New Delhi 2001.*
53. M. Dien, *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*, Wiley, New York,
54. M.Delhaye, J.Barbillat, F.Fillaux, P.Damelincourt, D.Bougeard, G. Buntix, *Spectrométrie Raman, Techniques de l'ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation - P2865- 1* (1999)
55. Bolton, B. & Prasad, P. *Laser raman investigation of pharmaceutical solids : griseofulvin and its solvates*. *J. Pharm. Sci*(1981).., 70 (7), 789-793.
56. Ganter Gauglitz, Tuan Vo-Dinh; *Handbook of spectroscopy*. (2008) vol. A 100-110.
57. Parker S.F., Williams K.P.J., Hendra P.J., Turner A.J., "Fourier-transform Raman spectroscopy using a bench-top FT-IT spectrometer" *Applied Spectroscopy*, 42, (1988), 796-800
58. Schrader B., "Chemical applications of Raman spectroscopy" *Angewandte Chemie*, 12, (1973), 88447.
59. Jag Mohan, *Organic Spectroscopy Principles and Applications*, Narosa Publishing House, New Delhi (2000).
60. J. M. Hollas, *Spectroscopie*, 2e édition Maison d'édition : Dunod, Paris, (2003) P : 28-29 (traduit de l'anglais par D. Simon)
61. Émile Biémont. *Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale; de boeck* (2008)

## Chapitre II : TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales de synthèse et d'analyse, utilisées dans cette étude. Une description du protocole d'élaboration permet, dans un premier temps, de fixer les conditions expérimentales assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les premiers résultats d'analyse par IR sont à leur tour présentés, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans notre étude. Les méthodes d'analyse de spectroscopie utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des autres techniques.

### II.1. Introduction

Certaines espèces chimiques peuvent donner des cristaux appartenant à des systèmes ou à des groupes différents en fonction des conditions de préparation (température, pression). On dit que ces espèces sont polymorphes. Ainsi, le *PicPy* peut exister à l'état solide sous deux formes cristallines. Au-dessous de 358K (85°C), il est dans la phase I qui correspond à un réseau cristallin monoclinique; au-dessus de 358K, il existe dans la phase II dont le réseau est triclinique. L'arrangement des atomes devient donc plus compact au passage de la phase I à la phase II. L'intérêt de l'étude du polymorphisme tant au niveau fondamental qu'au niveau industriel est illustré par la progression du nombre de travaux publiés. En 1987, on dénombre 1500 structures polymorphes alors qu'en 2002 on en répertorie 250000 (base de données de Cambridge) [1-4]. L'étude du polymorphisme liée à ce produit génère des applications très intéressantes du point de vue technique et économique car ces études concernent pratiquement tous les domaines allant des matériaux énergétiques au milieu médical [5-7].

Rappelons que la cristallisation est essentiellement une opération de séparation et de purification de produits organiques ou minéraux qui conduit à un changement d'état. Ceux-ci peuvent servir soit de composés intermédiaires, soit de produits finis. Les types de procédés conduisant à l'apparition d'une phase solide sont extrêmement diversifiés [8-10]:

✓ La cristallisation à partir d'une phase liquide (bains fondus), appelée communément la solidification cristalline, est principalement utilisée dans l'industrie des métaux et s'avère être le procédé le plus performant pour l'obtention de composés organiques de grande pureté;

✓ La cristallisation en solution, appelée communément précipitation, à partir d'une phase dissoute, est l'opération de séparation la plus importante dans le domaine de l'industrie pharmaceutique et de la chimie fine;

La cristallisation en solution, est l'opération qui nous intéresse dans le cadre de notre travail. Elle conduit à la formation de particules solides uniformes ou non de haute pureté et de petite taille, celles-ci pouvant aller de quelques nanomètres à plusieurs centimètres. Elle trouve des applications dans de nombreux domaines industriels, tels que l'agroalimentaire, la chimie pharmaceutique, la chimie de spécialité et la microélectronique. Elle est également utilisée de manière extensive dans l'industrie pharmaceutique [5,6].

Cette méthode, peut dès lors être aussi bien une opération de purification ou de séparation qu'une opération de conversion. Les opérations de cristallisation deviennent également de plus en plus des opérations de mise en forme des produits obtenus, dans la mesure où elles conditionnent certaines des caractéristiques des produits solides telles que la solidité, la taille (distribution granulométrique) et la forme externe (faciès ou habitus).

## II.1. Matières premières et élaboration

Le but de cette section consiste à décrire les processus d'élaboration des complexe ainsi qu'à présenter les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'analyse de nos échantillons. La solution est composée d'un solvant et d'un soluté, c'est-à-dire de la substance d'intérêt initialement dissoute, lequel est appelé à se transformer en phase solide lors de l'opération de cristallisation. La solubilité d'une substance augmente proportionnellement avec la température. Une substance à haute température peut donc être plus concentrée et totalement dissoute que la même substance à température inférieure. Si une telle substance se retrouve refroidie, elle sera sursaturée et laissera voir la création d'un cristal.

Cette méthode s'appelle la cristallisation, elle est utilisée pour purifier car les impuretés ne peuvent que difficilement s'intégrer dans le cristal. Ce chapitre est consacré à la description du matériau et des méthodes expérimentales utilisées pour l'élaboration d'un poly-cristallin appelé le picrate de pyridine.

Rappelons que les **picrates** sont les sels de l'acide picrique, qui a pour formule  $C_6H_3N_3O_7$  très réactif avec une variété large de produits chimiques et extrêmement susceptible à la formation de sels du picrate tel que le picrate de pyridine, symbolisé par " *PicPy* " (Figure II.1) [8-11].

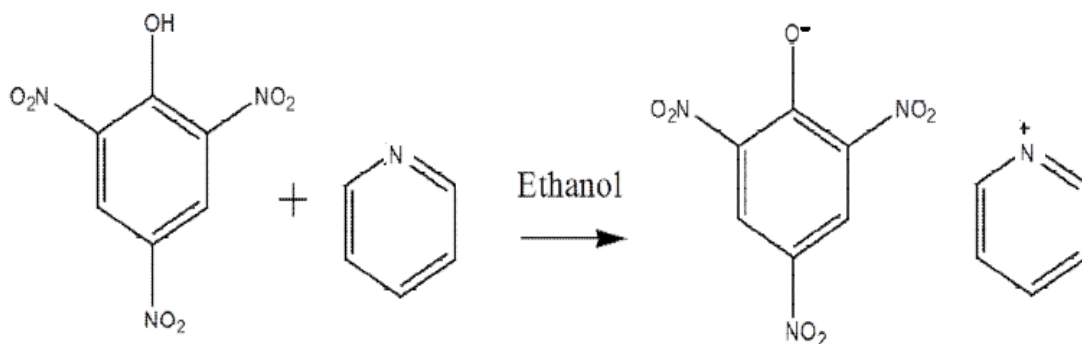


Figure II.1 : Schématisation de la réaction d'élaboration.

Il est connu que l'acide picrique n'agit pas seulement comme un accepteur  $\pi$  pour former divers complexes d'empilage avec d'autres molécules aromatiques mais aussi en tant que ligand acide pour former des sels par électrostatique spécifique ou par liaison hydrogène par interactions entre les molécules donneur / accepteur. Donc l'acide picrique dépend fortement de la nature des partenaires.

L'acide picrique et ses sels sont utilisés notamment dans l'industrie pharmaceutique pour les cardiopathies. Ces industries pourraient donc être intéressées par des études concernant l'association de cet acide à d'autres molécules ou atomes. Ces associations peuvent être étudiées par l'intermédiaire des propriétés vibrationnelles.

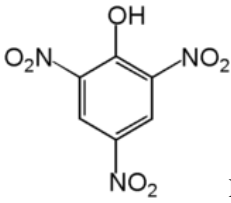
Dans cette perspective, l'objectif principal de cette thèse consiste à établir un lien entre l'évolution des spectres infrarouge/Raman et les propriétés structurales, car le changement de la structure est nécessairement accompagné par un changement de la signature spectroscopique. En fait, le changement d'intensité de certains pics ainsi que la variation de la largeur à mi-hauteur pourraient refléter l'état du système cristallin et de sa symétrie. En fait, ces grandeurs sont gouvernées par le degré de polarisabilité des liaisons. De ce fait, la variation de la fréquence de certains modes excités en fonction de la température est liée à la configuration de la molécule dans le *PicPy*. Pour que ce travail soit de bonne qualité possible, nous avons suivi la stratégie suivante : tout d'abord, nous avons étudié, par spectroscopie, les composés parents, l'acide Picrique et la pyridine; ensuite, nous avons examiné le composé résultant de leur réaction et qui est le *PicPy*. Afin d'approfondir nos connaissances sur ce composé, nous l'avons caractérisé par MO, DRX et DSC.

## II.2. Produits de départ

Les produits utilisés dans ce travail sont :

### 1. L'acide picrique

L'acide picrique est formé de cristaux de couleur jaune claire, assez solubles dans l'eau, soluble dans l'éthanol. L'acide picrique est le terme commun pour le composé chimique 2, 4,6-trinitrophénol,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-OH}$  ou  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , également appelé mélinite ; il se présente comme un solide cristallin. Comme tous les composés hautement azotés, l'acide picrique est un explosif. Quand cet acide est sec, il est extrêmement sensible aux chocs et aux frottements, pour cette raison, il est conservé dans des bouteilles sous une couche d'eau, le rendant moins dangereux. Par exemple d'utilisations : explosifs, colorant, thérapeutique, risques d'explosion par le choc, la friction, le feu, forme des composés métalliques explosifs très sensibles. Les caractéristiques de l'acide picrique se trouvent dans le tableau suivant :

Caractéristiques de l'acide picrique	
 Formule brute $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	
Numéro CAS 88-89-1	Température de fusion 395.65 K (122.5°C)
Apparence Solide incolore à jaune	Température de vaporisation Explode > 573.15 K (300°C)
Masse moléculaire 229.1056	Densité 1.763
Solubilité 1.40 g/100 ml d'eau	Point d'éclair 423K
<i>Peu soluble dans l'eau, l'éther, l'alcool ; soluble dans le benzène, explose au-dessus de 573.15K (300 °C).</i>	

En raison de l'abondance de la matière première (la houille) de laquelle on extrait son principe de base (le phénol), l'acide picrique fut utilisé intensivement durant la première guerre mondiale, principalement dans les obus dont le remplissage était facilité par un point de fusion relativement bas 395.65K (122,5°C) par rapport à sa température de décomposition 573K (300°C), ce qui assurait aux opérateurs une marge de sécurité confortable.

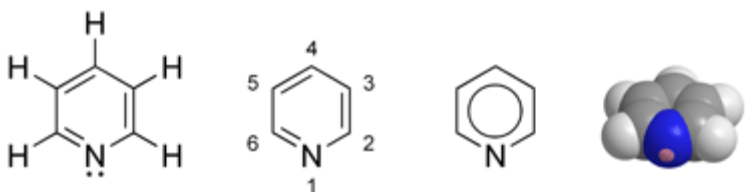
L'acide picrique était utilisé pour des tests cutanés, on s'en servait pour teindre la laine. De nos jours, il est un des ingrédients du liquide de Bouin, un milieu de conservation utilisé pour les prélèvements en anatomo-pathologie; il est utilisé dans le réactif pour le dosage de la créatinine dans le sang par la méthode de Jaffé, en solution et il est aussi un excellent remède aux brûlures.

## 2. La pyridine

La pyridine de formule brute  $C_5H_5N$  et ses dérivés sont très importants dans l'industrie ainsi que dans la biochimie. Certains systèmes de pyridine sont actifs dans le métabolisme du corps, Ils peuvent être le composé parent de nombreux médicaments, y compris les barbituriques. La pyridine et ses dérivés sont utilisées en tant que solvants et comme matière première pour la synthèse des composés cibles tels que les insecticides, les herbicides, les médicaments, les vitamines, les arômes alimentaires, les additifs alimentaires, les colorants, les caoutchoucs, les explosifs, les désinfectants et les adhésifs. La pyridine est également utilisée comme un agent dénaturant pour des mélanges antigel, en tant que teinture assistant dans le textile et dans les fongicides.

La pyridine a été découverte en 1851 par le chimiste Thomas Anderson grâce à des études sur la distillation de l'huile d'os et de matières animales. Le mot pyridine provient du grec "pyr" le feu et "idine" est le suffixe utilisé pour les bases aromatiques. La pyridine peut aussi être obtenue par distillation du charbon, du goudron de charbon d'os, du goudron de houille et de goudron à distillation lente. Elle se trouve aussi dans les huiles pyrogènes d'origines diverses, et dans l'huile de café.

La pyridine est devenue importante dans les années 1930 avec la découverte de la niacine (vitamine B3), qui prévient les démences. Depuis les années 1940, la 2-vinylpyridine est utilisée dans la synthèse de latex. La demande en pyridine n'a cessé d'augmenter jusqu'à nos jours grâce à la découverte de nombreuses biomolécules pyrimidiques. Les caractéristiques de la pyridine se trouvent dans le tableau suivant :

Caractéristiques de la pyridine ;	
	
Formule brute $C_5H_5N$	
Numéro CAS 110-86-1 Odeur : Caractéristique désagréable Apparence incolore Point d'ébullition 388K	Masse moléculaire 79,10 g/mol Température d'auto-inflammation 753K Température de fusion 231.5K Densité 0,9819 g/ml pH (à 293K) environ 8,5 pour une solution aqueuse à 15 g/l
<i>La pyridine est un liquide limpide avec une désagréable odeur (putride et évoquant le poisson).</i>	

La pyridine est un liquide incolore, inflammable et d'odeur pénétrante et désagréable; elle possède un noyau qui présente une stabilité analogue à celle du noyau benzénique et qui fournit aussi trois isomères. Il n'y a pas de liaison azote-hydrogène. La pyridine est un composé aromatique dont la structure se rapproche de celle du benzène où les groupements CH sont remplacés par un atome d'azote de formule brute  $C_5H_5N$ , facilement inflammable et nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

La pyridine elle-même est miscible à l'eau, mais ses homologues supérieurs sont de moins en moins solubles, la solubilité étant plus grande à froid qu'à chaud, par suite de la formation d'hydrates stables à froid. Le noyau pyridine résiste à l'oxydation même sous l'action des oxydants les plus énergiques. Par réduction à l'aide de sodium et d'alcool, il conduit à des dérivés hexahydrogénés, les pipéridines. On extrait la pyridine des goudrons d'os (huiles animales de Dippel) par action de l'acide sulfurique dilué. Après évaporation, on reprend par la soude et on distille.

La pyridine est largement utilisée comme solvant organique ; elle sert aussi à dénaturer l'éthanol commercial employé dans ce même but, et à la fabrication de nombreux produits pharmaceutiques.

### II.3. Synthèse des cristaux du Picrate de pyridine

A une température donnée, on peut atteindre la zone de saturation par élimination très lente du solvant. Ceci provoque un développement lent et régulier de la phase solide et par conséquent la croissance des cristaux. Il est impératif de bien choisir la température d'évaporation [7,12]:

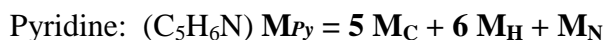
- ✓ Si la température est trop élevée, le solvant s'évapore trop vite et le cristal n'aura pas le temps de se former.
- ✓ Si la température est trop faible, un précipité peut se former et on n'aura jamais une formation de cristaux.

La solubilité étant fonction de la température, il suffit de faire varier cette dernière très lentement dans le sens d'une diminution de la solubilité pour que l'on puisse faire croître des cristaux. Ceci nécessite des appareils équipés d'un système permettant une régulation très soignée de la température et de la faire varier d'une manière progressive, lente et continue.

Cette méthode est très favorable pour faire croître des cristaux pour lesquels la variation de solubilité en fonction de la température est convenable, c'est le cas de *PicPy*.

On associe les facteurs thermiques, telles que la température et la vitesse de chauffage (ou refroidissement) et les facteurs mécaniques, telles que les conditions d'agitation, les cristaux  $[C_5H_6N^+.C_6H_2N_3O_7]$  ont été préparés dans les mêmes conditions que celles utilisées par Botoshansky M, Herbstein F.H, Kapon M [9]. Ils sont obtenus par la méthode de cristallisation par sursaturation. Les produits de base à partir desquels le « picrate de pyridine » est préparé sont : la pyridine  $C_5H_5N$  et l'acide picrique  $C_6H_3N_3O_7$  (Figure II.1).

Les masses molaires de ces deux produits sont calculées par une quantité stœchiométrique comme suit :



*Masses molaires :*

**H** : 1.00797 g/mole.    **O** : 15.9994 g/mole.    **N** : 14.0067 g/mole.    **C**: 12.011 g/mole.

$$M_{Py} = 5(12.0115) + 6(1.00797) + 14.0067 = 80.11292 \text{ g}$$

$$M_{Ap} = 6(12.0115) + 2(1.00797) + 3(14.00647) + 7(15.9994) = 228.2443 \text{ g}$$



Le composé (*PicPy*) étant stœchiométrique, sa masse totale est donc :

$$M_t = M_{Py} + M_{AP} = 80.112 + 228.2443 = 308.35722g$$

En pourcentage : % Py =  $80.11292/308.35722 = 0.25980 \rightarrow (26\%)$

$$\%AP = 228.2443/308.35722 = 0.740194 \rightarrow (74\%)$$

*Nous avons donc, pris pour l'élaboration d'une quantité de 3 grammes de PicPy :*

**0.8 g  $\rightarrow$  Pyridine**

**2.2 g  $\rightarrow$  Acide picrique**

La nature du matériau à élaborer conditionne en grande partie la technique d'élaboration utilisée, le matériau ne possède pas de transition de phase à très basse température et est relativement stable jusqu'à sa fusion (dégradation). Il est généralement possible d'entreprendre la croissance cristalline directement à partir du matériau fondu, dans le cas contraire, l'élaboration nécessite l'utilisation d'un solvant [5-7].

**Protocole de synthèse :** Dans un bêcher en pyrex, une poudre d'acide picrique ( $C_6H_2N_3O_7$ ), est dissoute dans l'alcool. Une agitation est pratiquée en vue d'obtenir une solution homogène, pour une dissolution totale de l'acide picrique dans l'éthanol. Pour accélérer la dissolution de l'acide picrique, nous avons chauffé à 373K tout en augmentant régulièrement la température par pas de 2 à 3°K par minute, tout en agitant. On a utilisé une plaque chauffante à agitateur magnétique (150 tours/min). Après avoir obtenu une solution jaunâtre et entièrement homogène, 0.8g de pyridine sont additionnés sous l'agitation magnétique jusqu'à la formation d'un précipité.

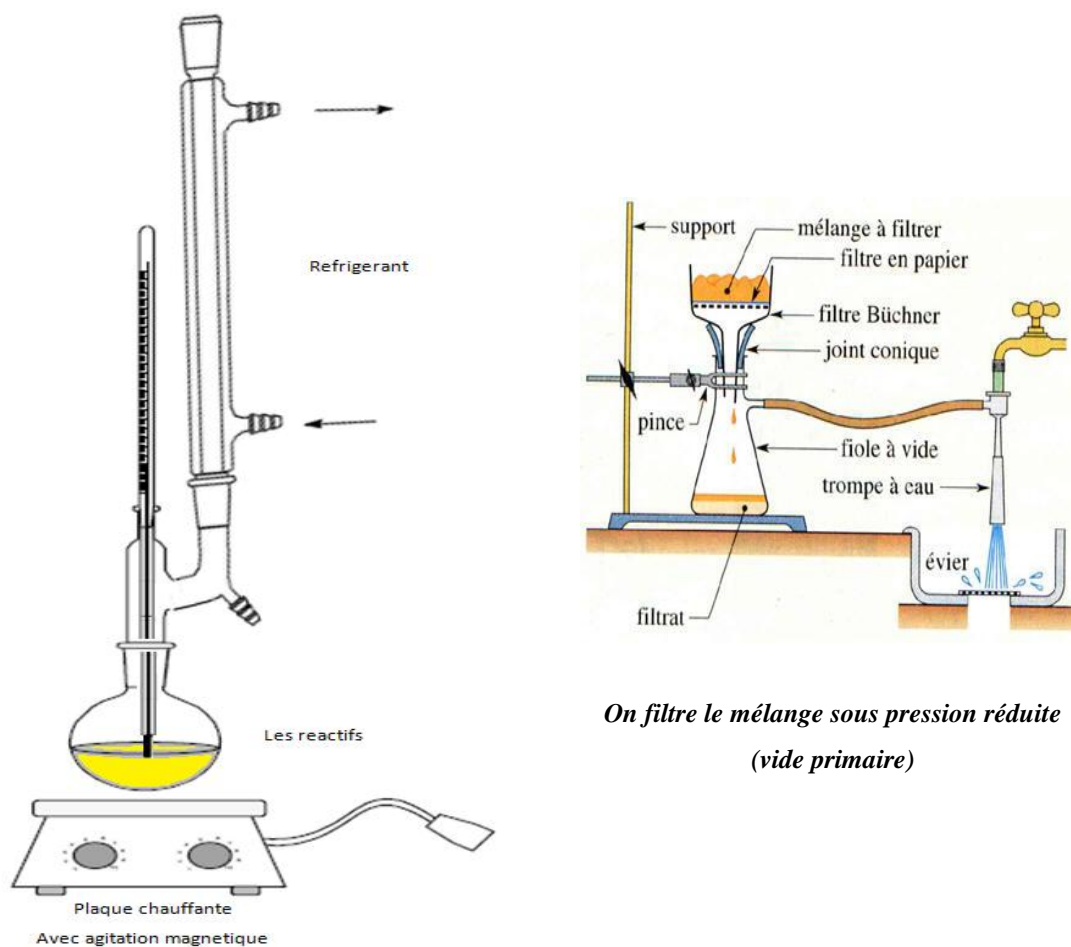
Rappelons qu'on cherche à éviter une cristallisation en aiguilles (lamelles) fines et en lames minces rectangulaires très allongées d'aspect transparent, de la solution refroidissement rapide non contrôlé (par une évaporation lente).

Après cinq minutes, nous avons vu et observé un complexe cristallisé. Nous avons rempli les deux bêchers (bêcher avec liquide seulement et bêcher avec le produit seulement) avec de l'alcool. Nous avons continué à agiter dans le bêcher (contenant produit + alcool) ; une deuxième précipitation du produit a eu lieu. Le liquide a ensuite été versé dans un troisième bêcher et là où il a été conservé.

Nous avons remarqué que lorsqu'on introduit une petite quantité du produit cristallisé dans le bêcher contenant uniquement une solution, le produit est rapidement dissout. On a analysé les

deux produits en IR, nous avons trouvé qu'ils étaient identiques, nous avons donc conclu que les produits étaient les mêmes.

Après filtration sous vide primaire, on a pesé le précipité. La masse de poudre récupérée lors de cette extraction est de 204 g de cristaux, donc avec un rendement de 97% (Taux de précipitation). L'élaboration a été possible au moyen de l'appareillage représenté schématiquement sur la figure II.2.



*Figure II.2 : Représentation schématique du dispositif d'élaboration*

Rappelons, la sursaturation par évaporation lente du solvant, provoque le développement (lent et régulier) de la phase solide nucléation et croissance des cristaux. Il est impératif de bien choisir la température d'évaporation sans porte atinte à la molécule active On utilise une étuve pour effectuer le séchage du précipité filtré sous vide primaire. Un exemple de la poudre obtenue est représenté sur la figure II.3.



*Figure II.3 : Photographie des cristaux de PicPy.*

#### **II.4. Identification par spectroscopie**

Comme préliminaire à l'analyse spectrale des deux formes polymorphes du *PicPy*, il était nécessaire de les identifier et d'obtenir le maximum d'informations, aussi bien structurelle que chimique ou physique. Pour cela, nous avons utilisé : la microscopie optique, la DSC, la DRX et la spectroscopie IR. De cette manière, nous avons eu accès au comportement thermique et aux profils vibrationnels des formes polymorphes du *PicPy*.

Il nous a paru intéressant de faire, dans une première partie, une analyse comparée en spectroscopie infrarouge des différents produits obtenus. Dans ce but et dans une première étape, des spectres infrarouges des produits de départ ont été réalisés afin de vérifier la pureté par l'absence de bandes signalant la présence d'un composé étranger, et la comparaison avec des spectres théoriques ou de littérature; dans une deuxième étape, nous avons suivi l'évolution de la molécule par l'observation de la disparition ou de l'apparition de bandes caractéristiques de ses groupes fonctionnels et identifier les éventuelles modifications du composé en fonction des conditions opératoires.

Pour cela, on a adopté deux approches :

- ✓ Comparaison avec un spectre de référence des produits de départ (pyridine, acide picrique) avec le *PicPy*.
- ✓ Repérage et identification de bandes grâce à des tables de valeurs que l'on a trouvées dans la bibliographie et dans les bases des données.

Nous avons effectué des essais préliminaires par spectroscopie FTIR. Le spectre infrarouge a été enregistré sur le spectrophotomètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 S du département de Chimie de l'université d'Annaba. Les bandes d'absorption sont données en nombres d'ondes  $\nu$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Le spectre a été réalisé en mettant le produit dans une pastille contenant du KBr.



**Figure II.4.** : Photographie du dispositif d'appareillage IR

#### II.4.1. Dénombrement des modes de vibration

Sachant que les spectres vibrationnels dépendent de plusieurs paramètres liés aux arrangements structuraux, ils peuvent donc constituer un moyen de confirmation des structures. Afin d'interpréter les spectres Raman, nous avons, préalablement à l'étude expérimentale, mis en œuvre la théorie des groupes pour prévoir le nombre de modes de vibration actifs et en particulier ceux actifs en Raman.

L'attribution des modes normaux de vibration actifs en Raman est effectuée à partir de techniques expérimentales, mais également par comparaison avec des attributions basées sur des molécules semblables à la *PicPy*. La spectroscopie infrarouge sera mise à profit dans quelques cas particuliers pour conforter les résultats de la spectroscopie Raman. Une analyse des groupes de symétrie d'un mode normal permet déterminer s'il sera actif en IR ou en Raman. *A.N. Talukdar & B. Chaudhuri* [8], ont montré que le picrate de pyridine  $[(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7) \cdot (\text{C}_5\text{H}_6\text{N})^+]$  dans sa phase I cristallise dans le système monoclinique de groupe

d'espace  $C_{2h}$  (groupe de symétrie) comportant 30 atomes; on dénombre alors 84 modes normaux de vibration (Tableau II.1), qu'on peut classer en deux catégories selon qu'ils engendrent des déplacements atomiques.

En appliquant la méthode d'invariance des noyaux par les opérations de symétrie, on déduit le caractère vibratoire.

Les vibrations d'une molécule de N atomes sont décrites par 3N modes normaux. Ils sont conventionnellement séparés en 3N-6 modes internes et 6 modes externes qui sont les rotations et les translations de la molécule (les modes externes sont à fréquence nulle pour une molécule isolée), représentant les modes collectifs pour une molécule dans le cristal. En phase cristalline, la séparation entre modes internes et externes n'est pas toujours franche; un mode externe peut être accompagné d'une déformation interne de la molécule et un mode interne, par l'intermédiaire de couplages entre les molécules, peut être délocalisé pour prendre un caractère collectif (vibrons) [13,14].

Tableau II.1 : Table de caractère pour le groupe  $C_{2h}$  (phase I)

$C_{2h}$	E	C2	I	$\sigma_h$		Activités		
						IR	Raman	
Ag	1	1	1	1	Z	$x^2, y^2, z^2, xy$	-	+
Bg	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$xz, yy$	-	+
Au	1	1	-1	-1	Z		+	-
Au	1	-1	-1	1	X, Y		+	-

Donc, les différents éléments de symétrie existant pour la structure de la forme I, sont rangés dans le groupe de symétrie (groupe ponctuel)  $C_{2h}$  appartenant au groupe d'espace Centro symétrique  $P21/c$  (en notation de Schonflies), avec quatre molécules par maille élémentaire. A l'aide du tableau de caractère présenté ci-dessus, il est possible de retrouver la répartition des représentations irréductibles [13,16].

Celles-ci se  $\Gamma=89A_g+89B_g+89A_u+89B_u$ , y compris trois modes acoustiques ( $A_u+2B_u$ ). La théorie des groupes prévoit 178 vibrations actives en Raman ( $89A_g+89B_g$ ) et 175 vibrations actives en infrarouge ( $88A_u+87B_u$ ).

La maille cristalline de la Phase I (Monoclinique :  $P_{21/c}$ ,  $C_{2h}$ , Z=4) contient quatre unités  $[(C_6H_2N_3O_7)^- \cdot (C_5H_6N)^+]$ . Il est a noté que la transition de phase entraine un changement de la symétrie de la molécule, qui passe du groupe de symétrie  $C_{2h}$  au groupe  $C_i$  (symétrie ponctuelle). Etant composé du même nombre d'atomes, le nombre des modes normaux de la

phase II n'est plus de 345 mais de 174. Les nouvelles représentations irréductibles sont notées dans le tableau II.2 :

**Tableau II.2 :** Table de caractères du groupe de symétrie  $C_i$ .

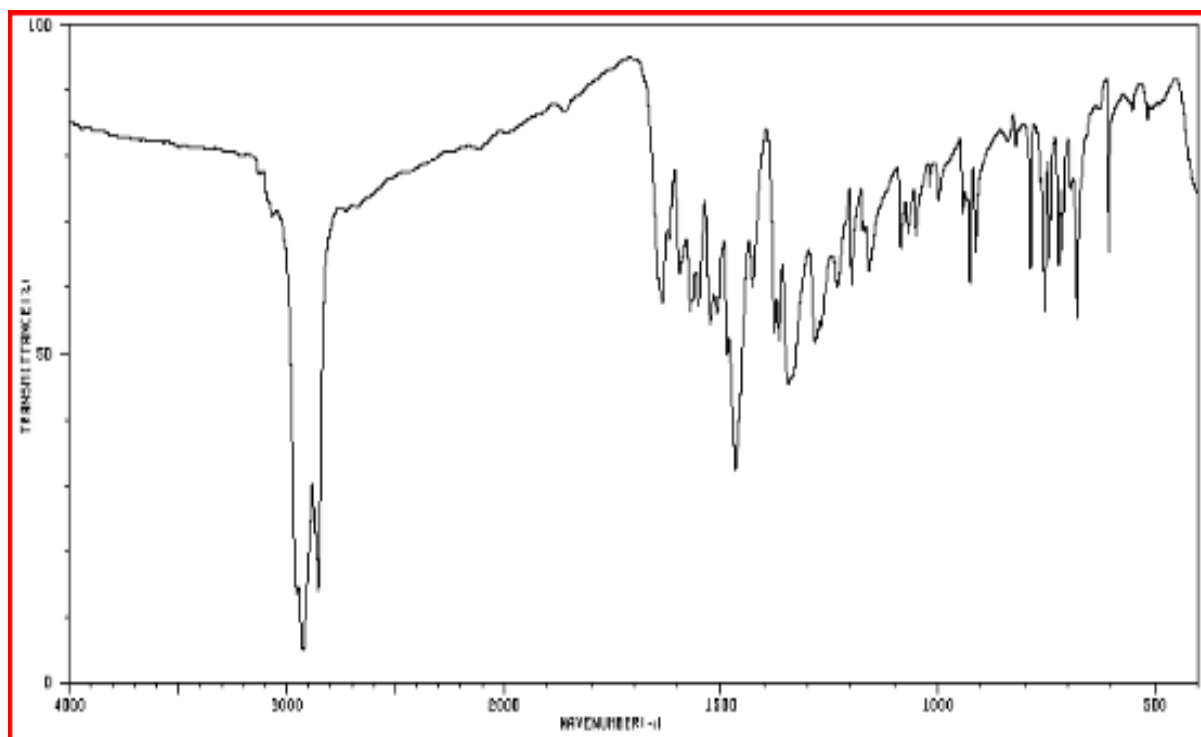
$C_i$	E	I	
Ag	1	1	x,y ,Rz x2, y2, z2, xy,
Au	1	-1	z,Rx, Ry yz, xz

La maille cristalline de la phase II (triclinique :  $P_{-1}$ ,  $C_i$ ) contient deux unités ( $Z=2$ )  $[(C_6H_2N_3O_7)^- \cdot (C_5H_6N)^+]$ , soit trente atomes. Soixante-douze branches de phonons sont donc attendues, elles sont réparties uniformément entre les deux représentations irréductibles du groupe  $C_i$ , elles sont réparties uniformément entre les deux représentations irréductibles du groupe  $C_i$  et  $\Gamma=87A_g+87A_u$ , y compris trois modes acoustiques ( $3A_u$ ). La théorie des groupes prévoit trente six vibrations actives en Raman ( $87A_g$ ) et trente trois vibrations actives en infrarouge ( $84A_u$ ).

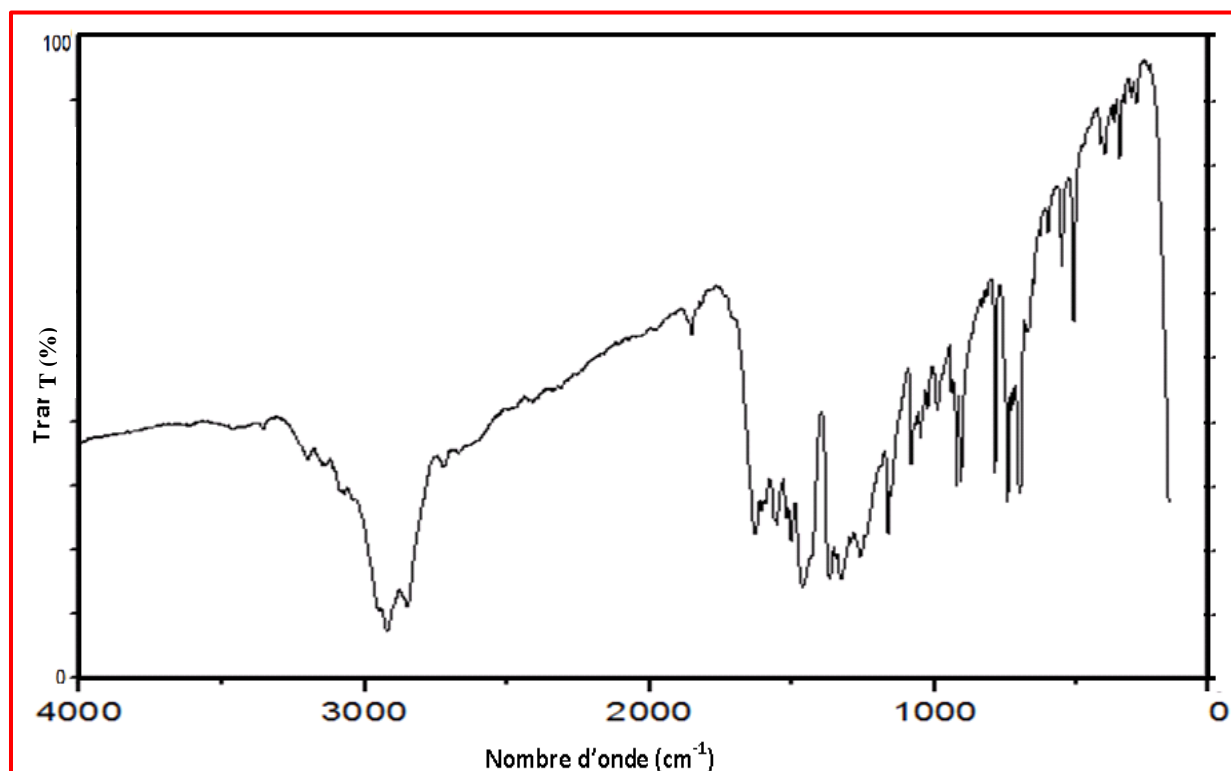
A noter que chaque mode correspond à un type de mouvement moléculaire, donc à une fréquence propre avec des propriétés de symétrie spécifiques. Donc, les spectres infrarouges de la phase II possèdent les mêmes caractéristiques générales que les spectres de la phase I. La Phase II doit contenir moins de bandes que la phase I; en effet, nous observons sur le spectre de la phase I plus de bandes que sur celui de la phase II.

#### II.4.2. L'analyse IR préliminaire

Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que peut présenter les spectres de nos échantillons. Donc, nous avons utilisé, comme spectres de référence, les spectres de l'acide picrique et de la pyridine, trouvés dans la littérature (Spectral Data base for Organic Compounds, SDBS) [16,17] (Figure II.5), enregistrés dans des conditions similaires aux nôtres pour analyser notre polymorphe, et ce, bien que la littérature indique que les composés étant de même famille, on s'attend à ce que les spectres soit très proches.



(a)



(b)

**Figure II.5.** Comparaison des spectres IR

(a) Pic Py (Nujol, trouvés dans la bibliographie), (b) Pic Py d'élaboration (KBr)

Tout d'abord, le nombre de bandes observées expérimentalement est nettement inférieure au nombre des modes que nous avons prévus à cause de la symétrie; ceci est généralement observé pour les modes internes. L'effet du champ cristallin, très faible, se traduit par une superposition des raies indiscernables expérimentalement. D'autre part, certains modes, dont l'intensité est très faible n'apparaissent pas sur les spectres [4, 17,18].

**Analyse des spectres et attribution des bandes :** La figure II.5 présente les différents spectres (théoriques et expérimentaux) dans la région comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre IR de nos échantillons synthétisés est comparé avec les spectres de l'acide picrique et de la pyridine. On constate en examinant ces figures, que les spectres des différents composés sont très similaires. Les spectres des échantillons élaborés présentent de nombreuses similitudes avec les spectres de l'acide picrique et ceux de la pyridine (pure ou produit de départ) et font apparaître les mêmes bandes caractéristiques [17-19]. Par ailleurs, cette organisation est favorisée par les liaisons hydrogène par la présence du groupement NH (donneur de l'hydrogène) et des groupements C-O et N-O (accepteurs de l'hydrogène) [19,20].

Sur les figures II.5(a) et (d), la première remarque qu'on peut faire est que les pics du groupement OH ont disparu (observée à 3445  $\text{cm}^{-1}$  pour l'acide picrique ainsi que les vibrations l'étirement asymétrique NH); cette disparition est attribuée au transfert d'un proton du donneur à l'accepteur conduisant à une liaison d'hydrogène intermoléculaire. Par ailleurs, la liaison hydrogène provoque une élévation de la liaison X-H, entraînant une diminution de quelques  $\text{cm}^{-1}$  le nombre d'ondes de la vibration d'étirement. Ce glissement est accompagné d'une variation du profil de la bande spectroscopique ainsi que de son intensité, car, lors de la formation d'une liaison hydrogène avec le proton de la fonction alcool, on a un affaiblissement de la liaison O-H et par conséquent une diminution du nombre d'onde en spectroscopie infrarouge, qui dans le cas d'une fonction alcool non associée par liaison hydrogène, est au-delà de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , et qui en fonction du degré d'association, peut atteindre 3200  $\text{cm}^{-1}$  [30,32].

La liaison hydrogène influence également le spectre Raman par un glissement des fréquences de vibrations intramoléculaires et l'apparition de bandes d'absorption correspondant aux vibrations intermoléculaires (ce qui facilite la mise en évidence de l'existence de la liaison hydrogène) [33]. Donc la liaison hydrogène modifie les fréquences d'étirement et de flexion. Les bandes d'étirement OH se déplacent vers les plus basses



fréquences généralement avec modification des intensités et élargissement de bandes dans les espèces liées à l'hydrogène.

Les vibrations de valence du groupement C-H se trouvent vers  $3090\text{ cm}^{-1}$ . Le pic d'absorption à  $2955\text{ cm}^{-1}$  est dû à la vibration d'élongation asymétrique CH; dans l'acide picrique, il est observé à  $3110\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations d'étirement C-H sont déplacées vers les valeurs faibles du nombre d'onde en raison de l'électronégativité du groupement nitro, les vibrations de valence asymétrique du groupe nitro sont observées à  $1426\text{ cm}^{-1}$ , alors que dans l'acide picrique, elles sont observées à  $1562\text{ cm}^{-1}$ . Ce changement a été attribué au transfert de charges du donneur vers l'accepteur lors de la réaction de précipitation (le groupe nitro a des vibrations caractéristiques actives en IR) [26-33].

Les pics à  $1283$  et  $1346\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations symétriques de groupes nitro et carbone du cycle vibrations de valence, respectivement. L'apparition d'un pic à  $1162\text{ cm}^{-1}$  dans le composé est attribuée au mode d'étirement CO [35]. La bande située à  $943\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration de flexion du groupement CH hors plan, ces vibrations de flexion dans le plan  $\delta\text{C-H}$  apparaissent également dans la gamme  $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ . Le pic à  $820\text{ cm}^{-1}$  est attribué à des vibrations de déformation du groupe CH et aux vibrations de déformation du groupement nitro [33,35].

La vibration du mode de déformation C-O est observée à  $541\text{ cm}^{-1}$ . La fréquence à  $318\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration de flexion C-C hors plan. La vibration d'étirement CN est observée à  $1553\text{ cm}^{-1}$  (léger élargissement de bande) [30].

Ces vibrations apparaissent légèrement au-dessous de la plage attendue en raison de la présence du cation pyridine et de la position de la substitution des groupes nitro, car la position de l'absorption de carbonyle est très sensible aux effets de substitution et de la géométrie de la molécule. La présence de liaisons hydrogène abaisse la fréquence des vibrations de valence et élève la fréquence des vibrations de déformation; les fréquences observées ne sont donc pas invraisemblables pour de telles vibrations [33].

Il existe également des bandes de faibles intensités entre  $2700$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$ , elles correspondent aux harmoniques ou aux combinaisons des modes de déformation des groupements CH.

## Synthèse du chapitre II

Ce chapitre a permis de présenter les méthodes de synthèse de *PicPy* ainsi que l'utilisation de la Spectroscopie Infrarouge (IR) qui a permis, dans une étape dite préliminaire, de confirmer l'existence d'une nouvelle molécule outre que la pyridine et l'acide picrique, sous forme de

cristaux de *PicPy* et que les liaisons hydrogènes de type CH-O, C-H-N ou O-H-N assurent la cohésion du réseau cristallin.

L'un des principaux résultats de ce chapitre est que les structures cristallographiques des deux formes du picrate de pyridine sont très proches et il n'est pas facile de les différencier par la détection d'un changement dans les bandes.

### Références bibliographique

1. Klein, J. P.. La cristallisation industrielle des composés organiques: de la structure du solide au procédé industriel. Colloque Annuel du GFCC (2000), Marseille
2. M. Bauer : Cristallisation et polymorphisme - applications. Techniques de l'Ingénieur, AF 3642:1-16, (2009).
3. Bauer, M., Polymorphisme : origine et méthodes d'études. Techniques de l'ingénieur (2002) .P-1097
4. P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer, « Physique des Transitions de phases », 2ème édition, Dunod, (1999) Paris.
5. Klein, J. P. La cristallisation industrielle des composés organiques: de la structure du solide au procédé industriel. Colloque Annuel du GFCC (2000)., Marseille.
6. Beckmann, W. Organic Process Research & Development (2000). 4: 372-383.
7. J. Burke, La cinétique des changements de phase dans les métaux, Masson Et Cie Editeurs, Paris, (1969).
8. A. N. Talukdar and B. Chaudhuri. Acta Cryst. (1976). B32, 803-808.
9. Botoshansky, M., Herstein, F.H., Kapon, M., Acta Crystallographica, Section B (1994), 50, 191-200
10. Kofler (1944). Z. Elektrochem. 50, 200-207.
11. Hiroaki Takayanagi, Rie Kawaoka, Kyoko CHIN, Motoaki GoTo, Shin-Ichi Yamaguchi and Haruo Ogura. Instrumental Achievements X-Ray Analysis. analytical sciences april 1990, v. 6
12. Boistelle, R. Concepts de la cristallisation en solution. Paris, Flammarion Médecine-Science (1985).
13. Mangin D, Puel F, Veesler S. Polymorphism in processes of crystallization in solution: a practical review. Organic Process Research & Development, 2009, 13(6): 1241-1253
14. Wilfred L. E Armarego, Christina Li Lin Chai purification of laboratory chemicals; Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier Science (USA) (2003). Fifth Edition
15. F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory; Wiley Interscience: New York, NY, 1963/ 3ème édition 1990
16. Silberman H. W. Morgan; The use of group theory in the interpretation of infrared and Raman spectra ORNL/TM (1977)-5666
17. Long D.A., 1977 "Raman Spectroscopy" McGraw-Hill, New York, (1977)
18. <http://www.aist.go.jp/> (consulté en juillet 2012)
19. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html> (consulté en juillet 2013)
20. <http://fr.webqc.org/symmetrypointgroup-cs.html> (consulté en juillet 2010)
21. J.D.RUSSEL, Infrared spectroscopy of inorganic compounds. Laboratory Methods in infrared Spectroscopy. , Ed. Wiley, New York, 320, 1987.
22. D.N. Sathyanarayana, vibrational spectroscopy theory and applications, 2nd edition, New AgeInternational (P) limited publisher, New Delhi, (2004).
23. Schrader B., Meiers W. "Raman and Infrared Atlas of Organic Compounds" Verlag Chemie, Weinheim, (1974)
24. Fawcett V., Long D.A., 1976 "Vibrational Spectroscopy of Macromolecules" In Chemical Society Specialist Periodical reports No 29, Molecular Spectroscopy Chemical Society, Long D.A., Barrow R.F., Millen D.J., London, (1976)
25. Turrell G., (1972) "Infrared and Raman Spectra of Crystals" Academic Press, New York

26. Dollish F.R., Fateley W.G., Bentley F.F., 1974 "Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds" Wiley-Interscience, New York, (1974)
27. Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, 1986.
28. Threlfall T (2001); Handbook of Vibrational Spectroscopy. Wiley & Sons, Chichester
29. Ian R. Lewis, Howell Edwards (2008). Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line. Edited by Ian R.Lewis Howell G.M.Edwards.
30. T.F. Ardyukoiva, et al., Atlas of Spectra of Aromatic and Heterocyclic Compounds, Nauka Sib.otd., Novosibirsk, 1973.
31. Schrader, Bernhard Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds Methods and Applications Auflage März 1995
32. Pachler, Klaus G. R. / Matlok, Franz / Gremlich, Hans-Ulrich Merck FT-IR Atlas Eine Sammlung von FT-IR-Spektren Teil I/II A Collection of FT-IR Spectra Part I/II 1. Auflage - Oktober 1988.
33. Wartewig, Siegfried IR and Raman Spectroscopy Fundamental Processing Spectroscopic Techniques: An Interactive Course 1. Auflage - September 2003

## Chapitre III : CARACTERISATION DES DEUX FORMES (POLYMORPHES)

### III. 1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de discuter les résultats préliminaires précédemment présentés en s'appuyant sur des informations bibliographiques, car depuis des années le *PicPy* n'a pas fait l'objet d'investigations particulières, à l'exception des études structurales. Concernant les études spectroscopiques du composé, il est à noter qu'aucune étude de ce type n'a été publiée jusqu'à présent. Notre objectif est d'apporter de nouveaux éléments pouvant aider à la bonne compréhension des propriétés de ce composé.

Pour cela, nous développons quelques points fondamentaux tels que la préparation des cristaux et les problèmes qui y sont liés, la stabilité thermique du composé, le comportement vibrationnel et thermique, les différents modes de vibrations et le rôle des différents groupements et leur comportement en fonction de la température. Dans une première étape, on décrit les propriétés des deux formes connues du *PicPy* et les méthodes de caractérisation expérimentales permettant de les distinguer et dans une deuxième étape le suivi de leur évolution et comportement en fonction de la température et des conditions opératoires. Les deux formes I et II du *PicPy* ont fait l'objet de peu d'études, les études faites focalisent principalement sur la détermination de sa structure cristallographique (Botoshansky M, Herbstein F.H, Kapon M ; Talukdar A N, Chaudhuri B) [1-3] :

#### ➤ *Forme I :*

La forme I du picrate de pyridine est une phase solide stable à température ambiante. Cette structure est maintenue jusqu'à 358K, elle se transforme en forme II après plusieurs minutes à des températures supérieures à 358K. La maille est alors monoclinique.

#### ➤ *Forme II :*

La deuxième forme du picrate de pyridine (phase II) est stable à haute température (>358K). La maille est triclinique. Cette phase n'est pas celle qui a le plus l'intérêt pour nous (industrie pharmaceutique).

Rappelons que les cristaux des deux formes synthétisées n'ont pas de morphologie bien spécifique avec des bords pointus à la différence de certains cristaux organiques, ils montrent

une irrégularité de certaines faces et une croissance coupée le long de certaines directions. Donc, un choix du cristal s'impose; des cristaux propres et secs adéquats de dimensions moyennes  $0.9 \times 0.8 \times 0.04 \text{ mm}^3$  ont été sélectionnés à l'aide d'un microscope optique (grossissement x40). La qualité du cristal (morphologie, taille et homogénéité) garantie l'obtention d'une diffraction assez intense et d'atténuer au maximum les effets d'absorption.



*Figure III.1 : Photographie de la poudre de PicPy.*

### **III.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)**

La DSC décrite pour la première fois en 1964 comporte des éléments de chauffage séparés [4,5]. Le principe de la méthode est de maintenir une différence de température nulle entre la référence et l'échantillon ( $\Delta T = 0$ ). Pour ce faire, l'écart de température dû à la réaction dans l'échantillon est mesuré par la différence de signal entre deux sondes sensibles (Pt-100 $\Omega$ ), situées respectivement sous l'échantillon et sous la référence.

Cette différence est immédiatement annulée par une variation de la puissance délivrée par les éléments de chauffage (notée  $D_p$ ) [6]. D'où la notion de calorimétrie caractérisant cette méthode. Le signal obtenu en DSC correspond à cette différence de puissance. Les éléments constitutifs de l'appareil et le principe sont donnés dans la figure III.2. Le dispositif de la DSC ne se différencie de celui de la DTA que par le fait que chacun des creusets à sa propre source de chauffage. La grandeur mesurée est la puissance délivrée pour que  $\Delta T = 0$ .

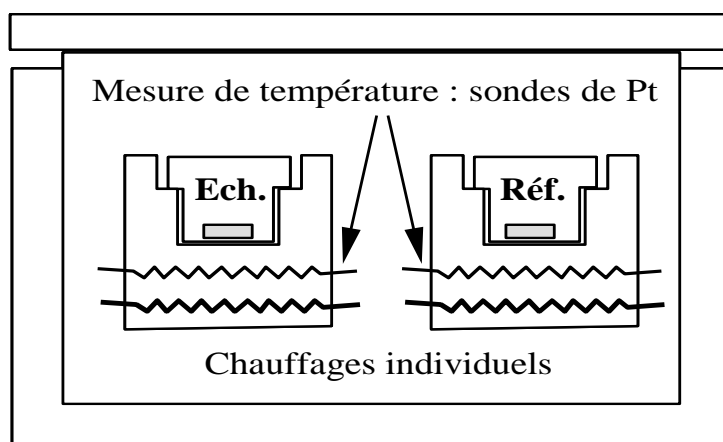


Figure III.2 : Schéma de principe d'un appareil de DSC.

La DSC se trouve à l'intersection des trois sciences : la cinétique, la thermique et la thermodynamique. Actuellement, il est possible d'améliorer l'analyse thermique avec des creusets légers à faible inertie thermique, d'où une constante de temps du signal plus petite. Le dépouillement et le traitement des thermogrammes sont offerts par les logiciels, en particulier en ce qui concerne les options d'intégration des pics [8]. Pour l'analyse de thermogrammes en DSC, Mettler Toledo décrit différentes interprétations de courbes pour des mesures dynamiques et pour des mesures isothermes [9-12].

### III.2.1. Conditions opératoires

Les courbes DSC ont été obtenues sur un appareil Setaram Labsys Evo S60. Simultaneous TGA/DSC. 25-1600 (Figure III.3), du Laboratoire d'analyses industrielles et Génie des matériaux (LAIGM) de l'université du 08 mai 1945 de Guelma. Une masse d'environ 35 mg d'échantillon (stockés à la température ambiante et à l'abri de l'humidité), a été placée dans un creuset en aluminium puis dans une cellule de mesure avec une capsule dite de référence; ensuite, ont fait subir à l'échantillon un gradient de température allant de 298 à 423K (c-à-d de 25 à 150°C) selon des rampes de montée en température de 293, 283 et 281K/min sous un flux d'azote (35 ml/min). Le chauffage est réalisé par un petit corps de chauffe.



Figure III.3 : Dispositif d'appareillage Labsys Evo TG-DSC16.

### III.2.2. Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont reportés dans la figure III.4. Les courbes de chauffage, obtenues à des vitesses de chauffage égales à 293, 283 et 281K/min présentent la même allure.

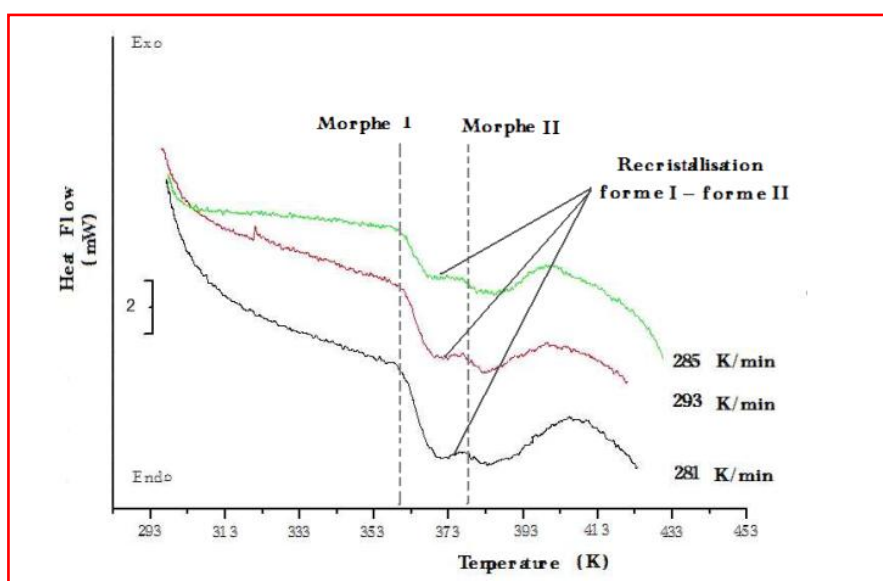
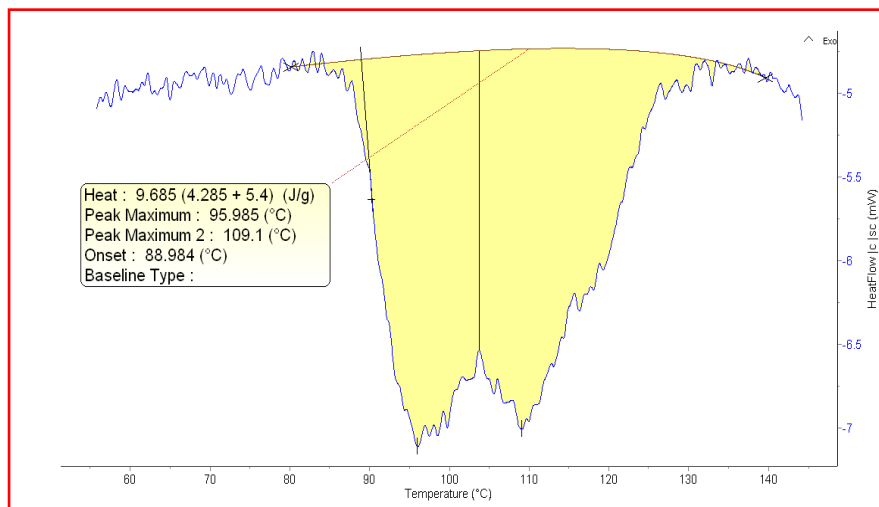


Figure III.4 : Thermogrammes de DSC des cristaux de PicPy à différentes températures

La première observation concernant les courbes DSC est le changement de pente, traduisant un changement de la capacité calorifique qui se manifeste entre la température ambiante et 418K, avec la présence d'anomalies thermiques entre les températures 358K et 383K relatives à un effet endothermique. En effet, la courbe DSC est déviée de la ligne de base dans cette gamme de températures, nous l'attribuons à un changement de forme (changement

structural). On observe deux pics dont les minimums sont respectivement situés à 368,65K et à 383K.



**Figure III.5 :** Courbes DSC de PicPy (281K/min).

Nous avons effectué un ajustement de cette série de pics à l'aide de Laurentziennes, notre objectif étant d'évaluer les aires individuelles de ces pics afin de séparer les différentes enthalpies mises en jeu lors de la transition de phase. Le résultat de cet ajustement est donné sur la figure III.5. Les enregistrements sont obtenus sous atmosphère inerte à une vitesse de chauffage de 281K/min:

Les courbes DSC montrent qu'aux alentours de 358K, le flux thermique commence à subir des variations et présentent des pics à caractère endothermique avec deux minimums situés à 358 et 378K (Figure III.5). Les thermogrammes obtenus à une vitesse de 281K/min présentent un premier pic endothermique à 358K décrivant la fusion de la phase I, puis un deuxième pic endothermique à 378K (105°C) avec un pic exothermique entre ces deux derniers qui correspondent à la transformation du réseau cristallin monoclinique en un réseau cristallin triclinique (recristallisation de la phase II). Le pic de fusion n'apparaît pas sur la courbe car on a limité la température à 423K afin de ne pas provoquer la détérioration des échantillons. Ces deux pics endothermiques confortent l'hypothèse de la formation de la phase II suite à la fusion de la phase I dans les mêmes intervalles de températures avancées par Koflor et al [3]. Notons que lors du refroidissement ce pic n'est pas observé indiquant que la transformation est irréversible; il n'y a donc pas d'anomalie thermique au cours du refroidissement.



Bien que la DSC soit utile pour étudier les transitions de phases, il apparaît bien que seule une technique spectrale puisse être une voie d'approche quantitative des formes polymorphes. Dans ce contexte, c'est les spectroscopies Raman et infrarouge qui ont retenu notre attention. De ces courbes de DSC on a choisi, les températures critiques auxquelles on a enregistré des spectres IR et Raman. Nous allons donc centrer notre étude dans la gamme de températures où les cristaux de *PicPy* subissent la variation de capacité calorifique et de l'enthalpie indiquant une transition de phase sans la détérioration du produit (début de la fusion). Le flux thermique accompagnant cette transition n'est pas élevée; il s'agit d'une structure différente avec des paramètres différents (transition de phase), il s'agit seulement d'une faible distorsion ou d'une légère déformation du réseau. Une valeur de 9.3 J/g est estimée pour l'enthalpie de cristallisation.

### *Discussion*

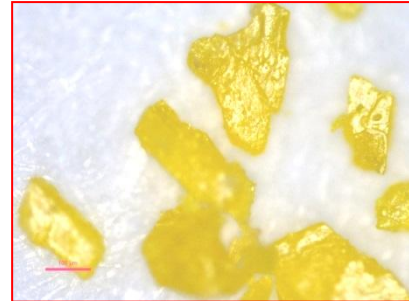
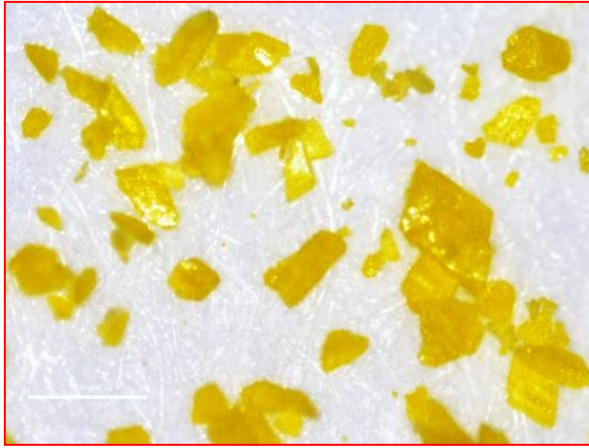
Nous sommes en mesure de faire croître des cristaux de picrate de pyridine de bonne qualité (pureté), en utilisant la méthode d'évaporation lente du solvant. L'analyse thermique par DSC nous a permis de déterminer les zones de stabilité de *PicPy*. Les thermogrammes montrent des anomalies correspondant à des modifications cristallographiques du réseau cristallin initial, mettant en évidence l'évaluation de l'énergie correspondante. Les cristaux sont thermiquement stables entre la température ambiante et le début du processus de transformation de phase et la décomposition qui se fait par fusion de la première forme.

Ces techniques thermiques permettent d'obtenir des grandeurs physiques caractéristiques d'un produit. Elles présentent l'avantage d'être rapides et n'utilisant que de très faibles quantités d'échantillon (de l'ordre de 1mg pour étudier une décomposition).

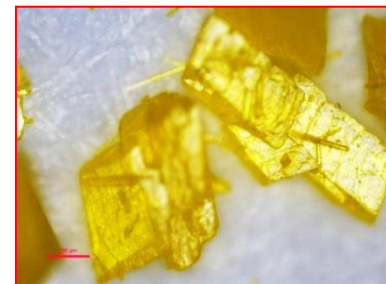
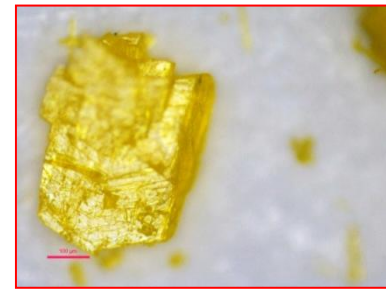
### **III.3. Morphologie cristalline (Forme externe)**

Cette technique permet de caractériser la texture optique du produit. On a pu ainsi visualiser l'organisation du matériau de l'échelle millimétrique à l'échelle micrométrique, car la première caractéristique des cristaux est leur forme externe, généralement mentionnée par le terme morphologie qui fait référence à l'ensemble des formes possibles d'un cristal; ces formes étant fonction de l'ensemble des faces définies par le système cristallin auquel le cristal appartient, celui-ci étant lié aux phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la formation ou transformation des cristaux. La notion de taille caractéristique de la population de particules et cristaux de Picrate de Pyridine, n'est malheureusement évidente que dans le cas de formes simples (sphères, cubes, etc.) et devient difficile à préciser pour des objets

irréguliers. Les images des cristaux obtenus par spectroscopie optique mettent en évidence les différences dans les formes des cristaux; en effet, on observe deux formes cristallographiques possibles (figures III. 6) [14,17].



(a)



(b)

**Figure III. 6 :** Images obtenues par microscopie optique des cristaux : (a) phase I et (b) phase II.

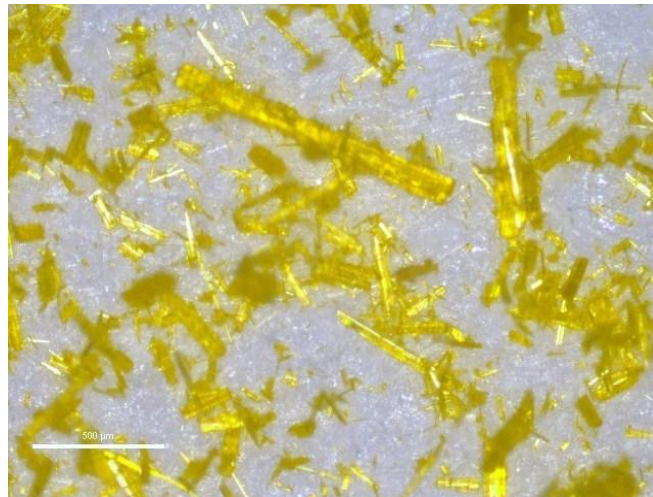
Les images de la figure III. 6 (a) présentent des cristaux, qui ne semblent pas avoir une forme externe bien identifiée (pas de morphologie bien spécifique en formes et tailles). Pour rappel, le microscope utilisé est un microscope métallographique du Laboratoire de Métallurgie et Génie des matériaux (ENSMM, Annaba). Les Micrographies obtenues par microscopie

optique pour les deux formes cristallographiques nous permettent d'avoir une idée de leurs apparences et de leurs tailles (une centaine de micromètres).

Les cristaux de forme I (figures III. 6 (a)) ont une granulométrie plus fine que celle des cristaux de forme II (figures III. 6 (b)); cette différence a été constatée à l'œil nu. Les figures III. 6 (b) et (a) mettent également en évidence les différences dans les formes externes et la cristallinité des deux phases. En effet, on remarque que les cristaux de la phase II (figures III. 6 (b)) sont des prismes avec des bords pointus, tandis que ceux de la phase I (figures III. 6 (a)) ne semblent pas présenter de forme externe bien claire identifiée.

**NB :** Dans la littérature, il est admis que ces différences de faciès peuvent être expliquées par des différences dans les vitesses des phénomènes physico-chimiques de germination ou de croissance, tous deux contribuant à la formation des cristaux. Il est connu également que le faciès des cristaux est dépendant du solvant de cristallisation utilisé. Par ailleurs, il est cité que la phase II résulte de la recristallisation après la fusion de la phase I [1-3].

On remarque, que les cristaux changent d'aspect quand ils sont exposés à un refroidissement non contrôlé à l'air libre pendant un temps relativement très court, figure III.6(c).



**Figure III.6 (c) :** *Forme fibreuse non désirable des cristaux de PicPy.*

Les deux polymorphes ont été ensuite obtenus au laboratoire, de manière reproductible, en quantité plus importantes pour pouvoir les caractériser par différentes techniques. Cette partie présente les détails de l'étude de caractérisation.

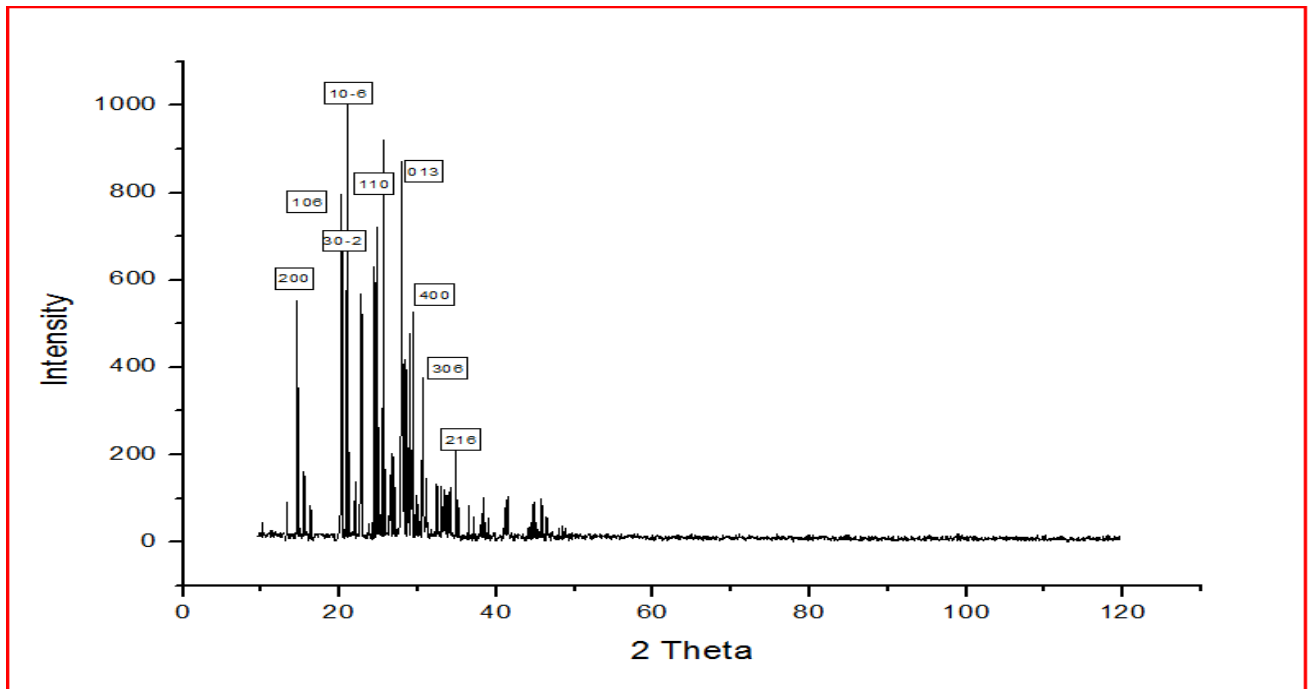
### III.4. Diffractométrie par Rayons-X (DRX)

**Principe :** La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon. Elle consiste à observer l'interaction des rayons X avec la matière. Lors du bombardement de la matière par les rayons X, un rayonnement est émis dans toutes les directions avec des ondes de même phase et de même longueur d'onde. Cette diffusion entraîne des interférences entre les ondes cohérentes diffusées par chaque plan atomique formant ainsi une onde diffractée dont les caractéristiques dépendent de la structure cristalline de la matière. L'orientation du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg [14]:

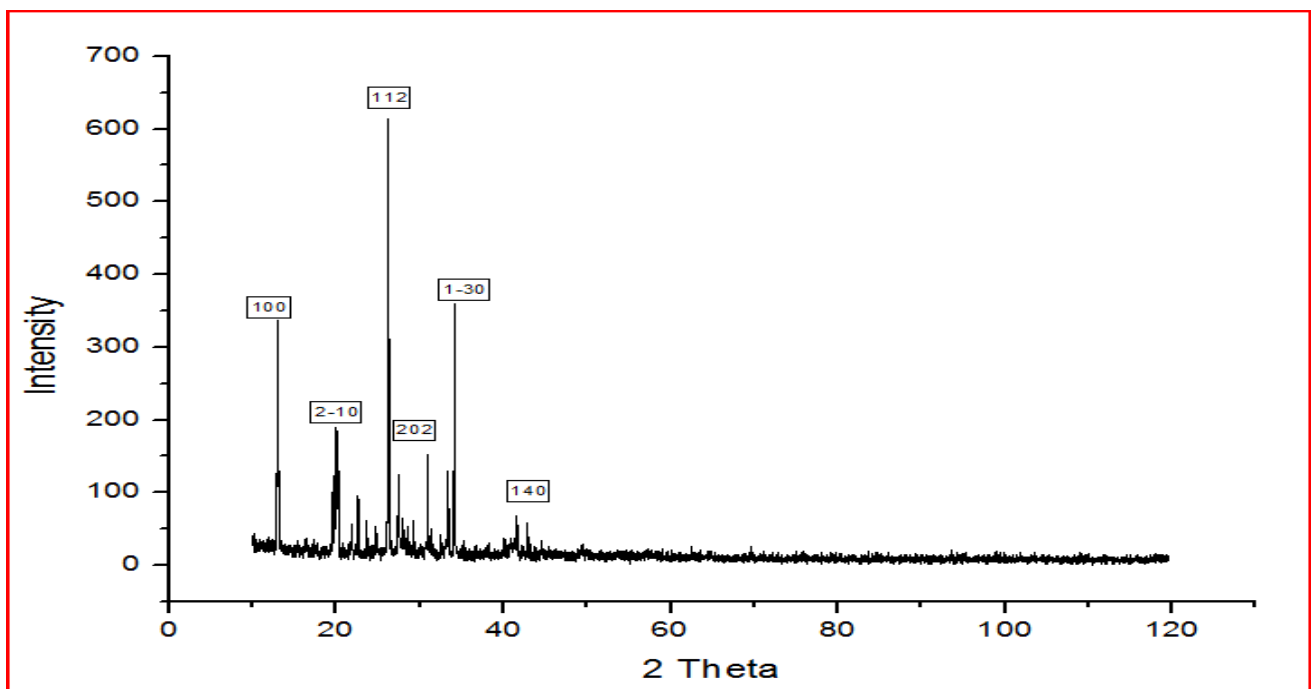
$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}.$$

Les diffractogrammes enregistrés pour les échantillons sont comparés avec ceux des data de référence rassemblés dans les fiches ASTM. Après avoir synthétisé les cristaux de *PicPy*, il nous reste à contrôler la structure, c'est à dire nous assurer que les cristaux préparés cristallisent bien dans le système attendu. Pour ce faire, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X à température ambiante et une température supérieure à la température de transition déduite des courbes DSC (Figure III. 5).

La nature et la cristallinité des composés ont été confirmées par la diffraction des rayons X, qui permet de mettre en évidence et de distinguer les cristaux de la phase I et de la phase II. Les courbes DRX obtenues sont présentées sur les figures III. 7 (a) et (b) et sont caractéristiques de ces deux phases I et II. Les distances interatomiques des principales raies caractéristiques des deux phases du *PicPy*, sont présentées dans le tableau III.1. L'analyse des diffractogrammes de poudre des deux phases I et II, enregistrés entre 10° et 120° indique un changement de la structure cristalline, suivi par une modification des paramètres de la maille cristalline; ce changement est observé à travers le nombre et l'allure des pics des deux phases I et II.



(a)



(b)

Figure III. 7: Diagrammes de diffraction des rayons X : (a) Phase I et (b) Phase II.

**Tableau III.1** : Indexation des pics caractéristiques des deux phases I et II de PicPy :

Phase I			Phase II		
$2\theta_{Exp}$	$2\theta_{Th} (\text{Å})$	Plan hkl	$2\theta_{Exp}$	$2\theta_{Th} (\text{Å})$	Plan hkl
16.332	16.401	004	13.04	13.173	1-10
13.363	13.27	004	19.92	19.832	201
15.474	15.49	104		21.85	120
14.61	14.58	200	26.24	26.39	012
21.98	21.85	20-5	34.14	28.206	202
20.268	20.135	006	41.48	-	-
21.012	21.143	10-6	-	26.39	012
22.7063	22.758	205	33.34	33.39	31-1
25.599	25.684	112	30.92	29.417	212
24.81	24.776	11-1	27.52	28.307	3-10
27.88	27.904	21-1	-	27.5	310
29.356	29.417	21-3	13.04	13.173	1-10
30.608	30.628	21-4	-	-	-
34.865	34.96	216	-	-	-

Les fichiers contenant les informations nécessaires à la résolution du diffractogramme sont récupérés dans la base nommée American Mineralogist Structure Database. Il s'agit du fichier « CIF » (Crystallographic Information File) comportant notamment les paramètres de maille, les symétries et la position des atomes dans la structure. Ces fichiers d'information cristallographiques et les diagrammes de poudre calculés avec Mercury de CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre), contiennent les données cristallographiques des deux composés (mu0308-1 et mu0308-2) [15-17]. La structure des deux formes a été confirmée. Nous constatons que l'échantillon à 298K et à 358K ne change pas de structure cristalline.

Nous avons pu déterminer la structure de ces cristaux. Les cristaux de la phase I appartiennent au groupe  $P2_1/c$  avec quatre molécules par maille, ceux de la phase II appartiennent au groupe  $P-1$  avec deux molécules par maille. L'indexation des pics des diffractogrammes expérimentaux est faite en utilisant le programme Mercury CCDC et les fichets ASTM (American Society of Testing and Material) [16,17]. Le traitement des spectres DRX de la phase I, à température ambiante (système monoclinique, groupe spatial  $P2_1/c$ ) donne les paramètres de maille suivants ( $Z = 4$  atomes par maille):

$$a = 12,122 (2) \text{ \AA}; b = 3,7830 (10) \text{ \AA}; c = 26,621 (3) \text{ \AA};$$

$$\alpha = 90^\circ, \beta = 92,56^\circ (5); \gamma = 90^\circ \text{ et } Z = 4, Z' = 4$$

Lorsque la température est inférieure à 358K, le *PicPy* est de structure monoclinique (phase I) appartenant au groupe d'espace  $P_{21}/c$ . La transformation de structure monoclinique vers une structure triclinique (groupe d'espace  $P_{-1}$ ) correspond à une diminution de l'angle  $\beta$  d'une valeur de  $12^\circ$  environ et d'une diminution volumique approximative de 50%. La maille est représentée sur la figure III.8.

A 368 K pendant 30 minutes, on obtient la phase II, appartenant au système triclinique de groupe d'espace  $P_{-1}$  avec les paramètres de maille suivants:

$$a = 10,156(2) \text{ \AA}; b = 8,984(2) \text{ \AA}; c = 7,2300(10) \text{ \AA};$$

$$\alpha = 86,38(5)^\circ; \beta = 80,10(5)^\circ; \gamma = 89,97(5)^\circ \text{ et } Z = 2, Z' = 0$$

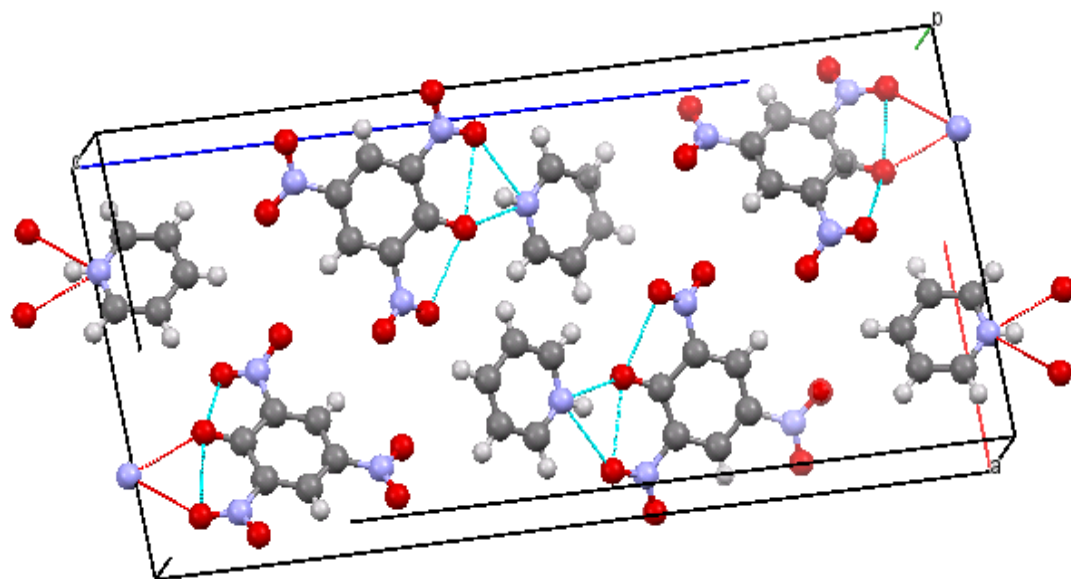
**Tableau III.2 : Résumé des données cristallographiques des deux phases**

Données du cristal	Phase I	Phase II
Formule chimique	$C_{11}H_8N_4O_7$	$C_{11}H_8N_4O_7$
Masse molaire	308.2	308.2
Système cristallin	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	$P2(1)/c$	$P-1$
a (Å)	12.122 (2)	10,156 (2)
b (Å)	3,7830(10)	8,984 (2)
c (Å)	26,621 (3)	7,2300 (10)
V (Å <sup>3</sup> )	1219.55	648.521
Z	4	2

*Le fichier CIF correspondant à la structure étudiée a été pris de la base de données de Cambridge*

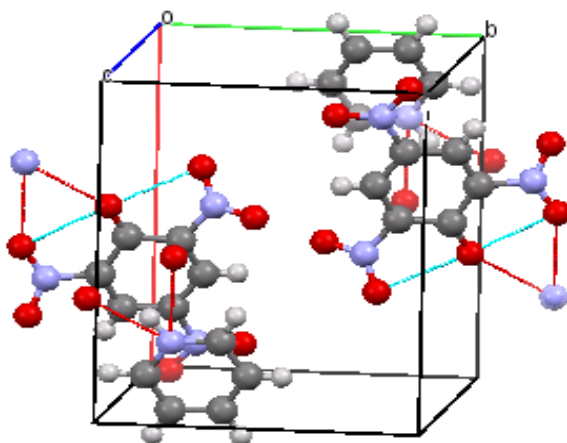
Ces résultats sont en bon accord avec les études réalisées par *Botoshansky M* et al. [2], qui sont certainement les études les plus complètes pour ce qui est de la détermination de la structure cristallographique de ce composé. Nous avons utilisé les logiciels *Crystalmaker* et *Mercury 3.1*, pour obtenir des données pour une représentation géométrique de la structure de la maille cristalline (Annexe 3).

La figure VI.8 représente l'édifice moléculaire de *PicPy* dans ses deux formes.



$C_{2h}$  ( $P2_1/c$ )

(a)



$C_1^i$ , ( $P_{-1}$ )

(b)

**Figure III. 8:** Représentation de la maille cristalline élémentaire des deux formes du PicPy  
(a) Monoclinique (b) Triclinique

En résumé, les études préliminaires de caractérisation par diffraction de rayons X sur poudres classiques ont permis d'identifier parfaitement, en fonction de la température, deux variétés polymorphes notées I et II, et nous a permis de déterminer les structures cristallographiques et les paramètres de maille. Nous allons, dans ce qui suit, présenter les résultats réalisés par spectrométrie vibrationnelle sur *PicPy*.



**Références bibliographique**

1. A. N. Talukdar and B. Chaudhuri. Acta Cryst. (1976). B32, 803-808.
2. Botoshansky, M., Herstein, F.H., Kapon, M., Acta Crystallographica, Section B (1994), 50, 191-200
3. Kofler (1944). Z. Elektrochem. 50, 200-207.
4. Charles EYRAUD, Armand ACCARY. Analyses thermique et calorimétrie différentielles. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation PE 1 295
5. Mersmann, A. (1995). Crystallization Technology Handbook. New York, Marcel Dekker
6. Leparlouër P. Colloque Polymorphisme et Morphologie (16-18 déc 2002, Lyon, 231 p) Méthodes thermiques et calorimétriques pour la détermination du polymorphisme. Lyon, Colloque Polymorphisme et Morphologie, 2002, pp 115-122
7. F. Lara-Ochoa, G. Espinosa Pérez et F. Mijangos-Santiago : Calorimetric determinations and theoretical calculations of polymorphs of Thalidomide. Journal of Molecular Structure, 2006.
8. Giron, D. "Thermal analysis and calorimetric methods in the characterisation of polymorphs and solvates." Thermochemica Acta (1995) 248: 1-59
9. C.N.R. Rao and J. Gopalakrishnan, "New directions in Solid State Chemistry", Cambridge University Press, 2nd edition, 1997, pp.169.
10. Reading, M., D. Elliot, and V.L. Hill (1993), A New Approach to the Calorimetric Investigations of Physical and Chemical Transitions, J. Thermal Anal. 40:949-955.
11. Giron D. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, vol 64, pp 37-60
12. B. Legendre Colloque Polymorphisme et Morphologie (16-18 déc 2002, Lyon, 231 p) Méthodes d'élaboration et utilisation des diagrammes de phases Lyon, Colloque Polymorphisme et Morphologie, 2002, pp 25-48
13. Eesler S., Puel F., Fevotte G Colloque Polymorphisme et Morphologie (16-18 décembre 2002, Lyon, 231 p). Procédés et contrôle de cristallisation pour l'obtention d'une forme déterminée Lyon, Colloque Polymorphisme et Morphologie, 2002, pp 51-78
14. M. von LAUE (1965).: «Historical introduction», in International Tables for X-ray crystallography volume I, Kynoch Press, Birmingham
15. [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) (consulté en juillet 2013)
16. Power Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, ASTM, Carte N° 15-863.
17. Power Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, ASTM, Carte N° 4-07841.

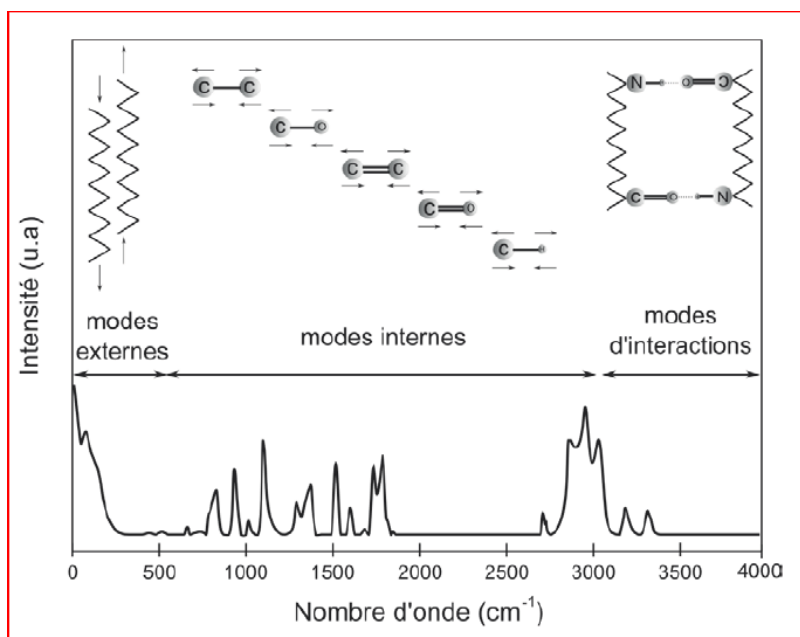
## Chapitre IV. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET RAMAN

### IV.1. Introduction

Les radiations infrarouges se situent dans la partie du spectre électromagnétique, comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. Bien que les régions du proche infrarouge ( $14290\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) et de l'infrarouge lointain ( $700\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) suscitent un intérêt, la région limitée entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  est la plus utile d'un point de vue pratique. Cela fait de la spectroscopie Infrarouge le moyen le plus simple, le plus rapide et souvent le plus fiable pour étudier une substance. Un composé possède ses propres des spectres IR et Raman ; on parle même de véritables "empreintes digitales". Ainsi, des composés qui ont des structures très voisines ou qui subissent des changements suite à différents types de traitements, peuvent avoir des spectres assez différents [1-5].

A notre connaissance, les spectres de vibrations des cristaux de *PicPy* n'ont pas fait jusqu'à présent l'objet d'une étude approfondie. Notre objectif est de bien caractériser les spectres de vibration, à travers les changements structuraux et d'attribuer l'ensemble des fréquences observées aux différents modes de vibration attendus. A cet effet, les spectres Raman ont fait l'objet de notre étude car la spectroscopie Raman est la technique largement employée pour étudier les modes de vibration d'assemblages atomiques ou moléculaires et notamment les réseaux cristallins.

Dans ce travail, on enregistre les spectres infrarouges par la mesure de la transmission, c'est à dire l'intensité transmise, comptée de 0 à 100%, par rapport à l'intensité du faisceau incident, au lieu de l'intensité absorbée. Ainsi, sur un spectre IR on trouve en abscisse le nombre d'ondes (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et en ordonnée la transmission T, exprimée en pourcentage (%). Une transmission de 100% signifie qu'il n'y a pas d'absorption et la position de la bande de diffusion, notée  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), renseigne sur la nature chimique des liaisons [6-12]. La figure IV.1, montre que les spectres Raman enregistrés peuvent être décomposés en trois parties:



**Figure IV.1:** Décomposition classique du spectre (Raman).

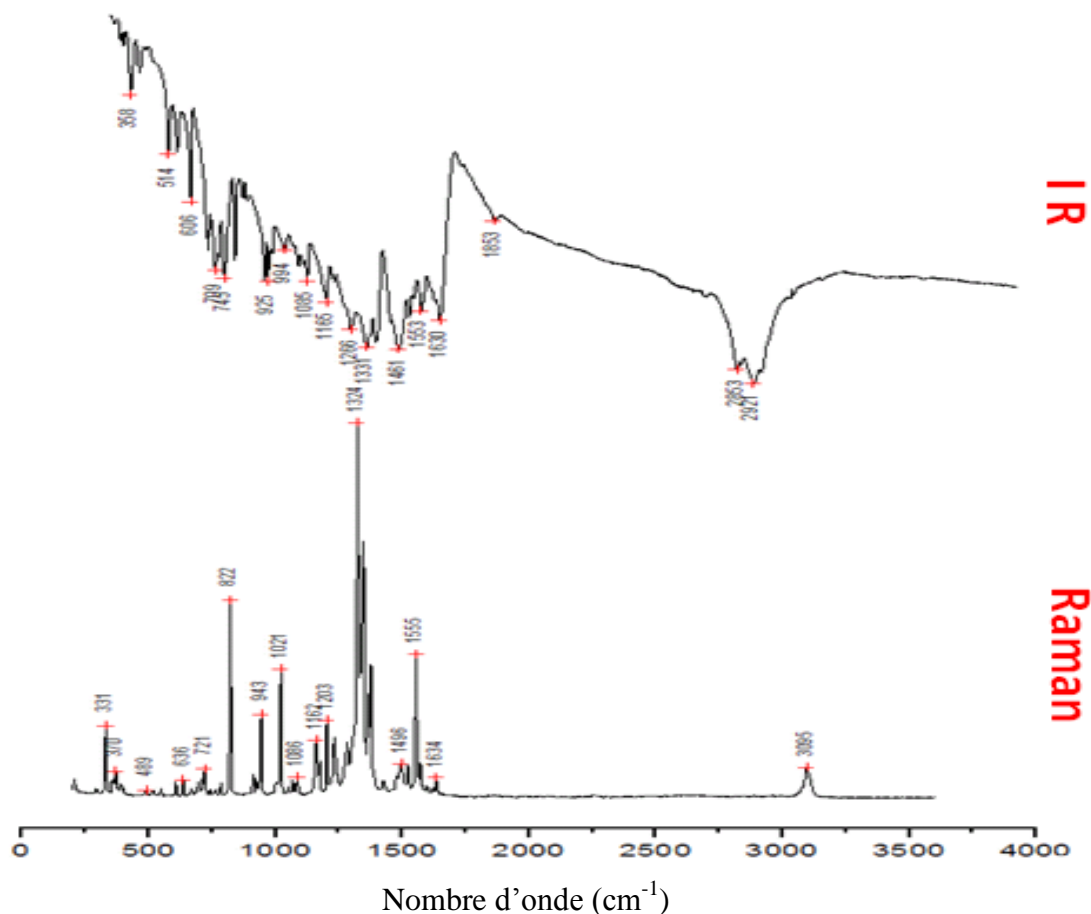
- Les modes externes situés aux basses fréquences,  $\nu < 400 \text{ cm}^{-1}$ , sont propres aux mouvements collectifs à grande portée (0,4 à 30 nm) au sein d'un réseau atomique ou moléculaire. Ils peuvent être décrits grossièrement comme des translations d'une chaîne atomique entière par rapport à une autre. Les atomes participant à ces mouvements sont nombreux et les modes externes sont sensibles à la périodicité de l'édifice macromoléculaire.
- Les *modes internes* de déformation et d'élongation sont caractéristiques des mouvements locaux à courte portée (0,1 à 0,4 nm). Ils se localisent aux moyennes fréquences dans le spectre et sont situés généralement entre 400 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  pour les modes de déformation et entre 1000 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  pour ceux d'élongation.
- Les modes d'interactions qui sont générés par le rapprochement des groupements voisins (C-H, N-H et C=O) et qui établissent des liaisons électrostatiques de faibles intensités (Van der Waals ou hydrogène) [13,14]. Ces modes se localisent vers les hautes fréquences du spectre Raman, au-delà de 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

A ce stade, nous ne développerons pas l'interprétation complète et systématique des spectres infrarouge et Raman, mais nous nous limiterons à citer les fréquences présentant un intérêt majeur dans la comparaison des deux structures étudiées. Nous focaliserons notre intérêt sur les points essentiels suivants :

- (i) les modifications structurales et spectroscopiques introduites par la température;
- (ii) l'influence de la méthode de traitement;

## IV.2. Etude comparative des spectres infrarouge et Raman

De manière générale, les informations vibrationnelles obtenues par IR et Raman sont de même nature et les spectres sont comparables. Cependant, on remarque des petites différences notables entre les spectres véhiculant des informations sur la géométrie et les liaisons de la molécule.



**Figure IV.2 :** Spectres IR et Raman du PicPy à la température ambiante

Les spectres de la figure IV.2, ont permis de mettre en évidence les modes qui se manifestent en infrarouge et en Raman pour le PicPy. Ces spectres présentent beaucoup de bandes entre  $250\text{ cm}^{-1}$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes Raman sont beaucoup plus résolues que celles obtenues en infrarouge (des bandes très fines et très bien définies), ce qui peut apporter des informations complémentaires ou supplémentaires.

De ce fait, les spectres Raman donnent des informations détaillées sur les vibrations des atomes à l'intérieur des molécules. Les vibrations qui donnent lieu à des pics en Raman peuvent également exister en infrarouge.

La plupart des informations obtenues par spectrométrie Infrarouge peuvent être transférées à la spectrométrie Raman et vice versa; les spectres infrarouges des molécules aromatiques

polyatomiques contiennent de nombreuses bandes et plusieurs d'entre elles sont difficiles à attribuer. Trois régions principales peuvent être distinguées [6-10].

➤ Zone ( $4000-1500\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant aux transitions vibrationnelles d'allongement de la plupart des groupes fonctionnels: O-H, C=O; N-H; C-H;... etc.

➤ Zone complexe dite d'empreinte digitale ( $1500-1000\text{ cm}^{-1}$ ) caractérisée par la présence de bandes relativement larges avec plusieurs épaulements, correspondant aux transitions vibrationnelles de déformation ainsi qu'au couplage de différentes autres transitions vibrationnelles.

➤ Région de faible énergie ( $1000-600\text{ cm}^{-1}$ ): où sont observées surtout les transitions vibrationnelles de déformation hors du plan des liaisons C-H des alcènes et des composés aromatiques.

Donc, la spectroscopie Raman est complémentaire à la spectroscopie infrarouge. D'une part, certaines vibrations inactives en absorption le sont en diffusion Raman; par exemple, les vibrations de symétrie  $A_2$  dans le cas qui nous intéresse. D'autre part, la région située en dessous de  $300\text{ cm}^{-1}$  est observable par diffusion Raman alors qu'elle est inaccessible en infrarouge.

**Remarque :** Les composés traités sont placés dans un four porté à la température désirée par rampe de montée en température de  $278\text{K min}^{-1}$ , maintenus vingt minutes à cette température, refroidis à température ambiante puis caractérisés par spectroscopie Raman.

Généralement, pour attribuer les bandes infrarouges ou les bandes Raman, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant sur quelques bandes caractéristiques que peut présenter le spectre de l'échantillon à étudier. Le but de ce travail est d'analyser chaque raie individuellement, pour permettre de dégager les tendances concernant le comportement des bandes en fonction du changement de structure (transition de phase).

### 1. Vibrations du groupe C-H

Les composés organiques aromatiques sont structurellement très proches du benzène et présentent généralement plusieurs bandes dans la région  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ , en raison des vibrations d'étirement C-H [15]. Notre composé est un système aromatique [15-18], mais il n'est pas évident d'attribuer ses modes à cause de leurs interactions avec d'autres vibrations telle que l'élongation C-C. Dans la présente étude, les pics à  $3095\text{ cm}^{-1}$  en Raman et à  $2850, 2920, 3045, 3080, 3204\text{ cm}^{-1}$  en IR sont affectés au groupe CH. De même, la bande

Raman de moyenne intensité à  $1367\text{ cm}^{-1}$  et la forte bande infrarouge à  $1364\text{ cm}^{-1}$  sont affectées au mode de déformation C-H. Le groupe C-H donne lieu à des vibrations de flexion autour de  $1330\text{ cm}^{-1}$  à la fois dans les spectres Raman et IR. Les vibrations de flexion CH dans le plan et hors-du-plan se situent généralement dans les plages  $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  et  $789\text{ -}943\text{ cm}^{-1}$  respectivement [19-25]. Les vibrations de déformation hors plan sont mélangées avec les déformations hors du plan des deux cycles dans la molécule, on peut les observer dans la gamme de fréquences  $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas de *PicPy*, les modes de flexion dans le plan de la liaison CH sont identifiés à  $1233$  et  $1237\text{ cm}^{-1}$  en Raman et les vibrations de flexion hors plan CH sont observées par de moyennes bandes à  $711$ ,  $820$  et  $912\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR et  $822$ ,  $910\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre Raman [26,27].

## 2. Vibrations des groupes C-C, C-N et C-C-N

Les bandes d'absorption résultant de l'étirage CN, CC et CCN peuvent être observés dans la région  $700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations d'étirement (C-C) sont très importantes dans le spectre de l'acide picrique et ses dérivés. Les bandes d'absorption de l'étirement des groupements CN, CC et CCN sont observées entre  $700$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  [20-25].

La bande à environ  $1850\text{ cm}^{-1}$ , en IR, correspond à l'étirement de la double liaison C=C (dite de squelette) fortement couplée à d'autres groupements, mais il y a une très forte bande dans le spectre Raman à  $763\text{ cm}^{-1}$ , qui peut être attribuée au mode d'étirement C-C (faible dans le spectre IR). Nous pouvons distinguer aussi les interactions des modes de déformation dans le plan et hors du plan des liaisons C-H avec les modes d'élongation C=C, ces interactions sont situées dans la plage de fréquences ( $700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ) [26-29].

Un épaulement à  $1086\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres Raman est attribué à l'élongation C-C-N asymétrique et les bandes aux alentours de  $900\text{ cm}^{-1}$  sont dues à CCN d'élongation symétrique. La vibration de flexion du groupe CCN et les vibrations de torsion CC sont observées respectivement à  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $370\text{ cm}^{-1}$  (Raman) [7,28].

## 3. Vibrations du groupe NO<sub>2</sub>

Les fréquences des groupes caractéristiques du groupe nitro sont relativement indépendantes du reste de la molécule, ce qui rend ce groupe facile à identifier [15]. Des études expérimentales sur des dérivés nitrés ont montré que, généralement, les fréquences des vibrations asymétriques et symétriques du groupement NO<sub>2</sub> se situent respectivement dans les zones  $1500\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$  et  $1330\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$  et que les modes de vibration  $V_{as}$  (NO<sub>2</sub>) sont plus

intenses que les modes  $V_s$  ( $\text{NO}_2$ ) en infrarouge et vice-versa en diffusion Raman. En effet, il y a trois groupes  $\text{NO}_2$  à la position 2,4 et 6. Les bandes les plus caractéristiques des spectres des composés nitrés sont dues à des vibrations d'étirement C- $\text{NO}_2$ , non seulement en raison de leurs positions spectrales, mais aussi pour leurs fortes intensités [30-35]. Les bandes observées à 1525, 1571  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre Raman et 1506, 1560  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre IR sont dues aux vibrations d'étirement C- $\text{NO}_2$ . La liaison hydrogène a peu d'effet sur ces vibrations d'étirement asymétrique  $\text{NO}_2$  (en comparaison avec l'acide picrique). Il y a interaction entre la déformation angulaire hors du plan de  $\text{NO}_2$  et des C-H du cycle mais il n'y a pas d'interprétation fiable [36,37].

#### 4. Vibrations des groupes C-O

Dans la présente étude, une forte bande observée à 1270  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation CO. La vibration CO dans le plan et hors du plan des vibrations de flexion se trouve aux alentours de 250  $\text{cm}^{-1}$  et 150  $\text{cm}^{-1}$  respectivement [38-41].

Dans le spectre de l'acide picrique deux bandes résultant de l'étirement CO et la flexion OH apparaissent dans la région de 1300 à 1200  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres IR (à 1266  $\text{cm}^{-1}$ ) [10-14]. Sur la figure II.5, on constate que le pic de vibration du groupement OH a disparu à cause du transfert d'un proton du donneur vers l'accepteur conduisant à une liaison hydrogène intermoléculaire [42].

#### 5. Vibrations squelettes

Les bandes entre 900 et 650  $\text{cm}^{-1}$  renseignent sur le nombre de substituant du cycle aromatique et leur position l'un par rapport à l'autre; ce sont les fréquences des vibrations impliquant directement les cycles aromatiques de la pyridine et en particulier l'anion picrate (cycle porteur du groupement nitro) [19-25].

Les mouvements vibratoires d'un noyau benzénique ne sont pas isolés. En général, les bandes autour de 1650-1400  $\text{cm}^{-1}$ , dans les dérivés du benzène, sont affectées aux vibrations C-C (aromatic stretching) [43]. Les bandes observées à 1506 et à 1461  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre IR et les bandes observées aux fréquences 1426, 1477, 1496, 1621 et 1634  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre Raman sont affectées à la vibration d'élongation de la liaison C-C. Les bandes correspondantes aux vibrations de flexion CCC, sont observées par un épaulement à 358  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre Raman. Les vibrations de flexion, en opposition de phase du cycle, apparaissent sous forme d'une bande large à des fréquences plus basses dans le spectre Raman

(modes externes) et une bande faible à  $318\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR [19-25]. Ces résultats, sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour des composés analogues.

### Discussion

L'identification d'une molécule à partir du spectre IR peut être réalisée en utilisant des informations des tables de corrélation et par comparaison de ses spectres avec ceux des composés connus de groupes fonctionnels importants tels que CH, CC, OH, NH, et C – O. En diffusion Raman, il est souvent délicat de dénombrer très précisément toutes les bandes. Ces difficultés sont dues à différentes raisons dont par exemple, la qualité optique du cristal, la faible intensité de certains modes et l'existence ou non d'épaulement sur certaines bandes.

Par ailleurs, sur ces spectres, la partie la plus riche en bandes est celle située entre  $1400$  et  $200\text{ cm}^{-1}$ , appelée ‘empreinte digitale’; elle est la plus représentative des changements, où on y trouve les bandes relatives aux vibrations de déformation angulaire, les harmoniques et les bandes de couplage entre oscillateurs. Cette partie du spectre est très difficile à analyser compte tenu du nombre de bandes observées.

On a observé les mêmes modes de vibration que ceux observés pour les aromatiques (les composés nitro aromatiques). L'analyse des spectres FTIR révèle que la vibration asymétrique  $\text{NO}_2$  et les vibrations d'étirement symétriques, sont couplées avec les vibrations d'élongation CC et les vibrations de flexion dans le plan CH. Il a été observé (comme pour tous les composés aromatiques nitrés) que ces vibrations sont identifiées dans les spectres IR par les bandes qui apparaissent entre  $1550$  et  $1475\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asym}}(\text{NO})$ ) et entre  $1360\text{ cm}^{-1}$  et  $1290\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asym}}(\text{NO})$ )[19].

Les bandes entre  $1650$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations CC et CN. Les vibrations d'étirement CN sont couplées aux vibrations  $\delta$  (CH) et sont représentées par les bandes situées entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  et  $1067\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1548\text{ cm}^{-1}$  est due à l'allongement asymétrique des deux groupes nitro, sa position est décalée par rapport à ce qu'on trouve dans la littérature. La déformation  $\text{NO}_2$  hors plan (ciseaux) apparaît autour de  $783$  et  $838\text{ cm}^{-1}$ . Les spectroscopies IR et Raman sont sensibles à la fois à la molécule organique et à la température [44,46]. On ne s'intéresse dans cette partie qu'aux changements pouvant affecter les bandes de vibrations de *PicPy*.

On peut donc conclure ce qui suit :

➤ Les spectres IR ont principalement confirmé la présence de certaines liaisons intermoléculaires; l'absence des groupes hydroxydes (OH) confirme le transfert d'un proton



de l'acide picrique à la pyridine. Avec la formation de l'anion picrate et du cation pyridine, une faible liaison hydrogène est formée.

➤ La liaison hydrogène modifie les fréquences des vibrations d'étirement et de flexion; ces fréquences sont décalées vers le bas dans la région qui est fortement observée indiquant que les vibrations du cycle sont beaucoup plus affectées par les substitutions (cation pyridine). Les autres pics de faible intensité correspondent aux excitations des autres modes de vibration de la molécule.

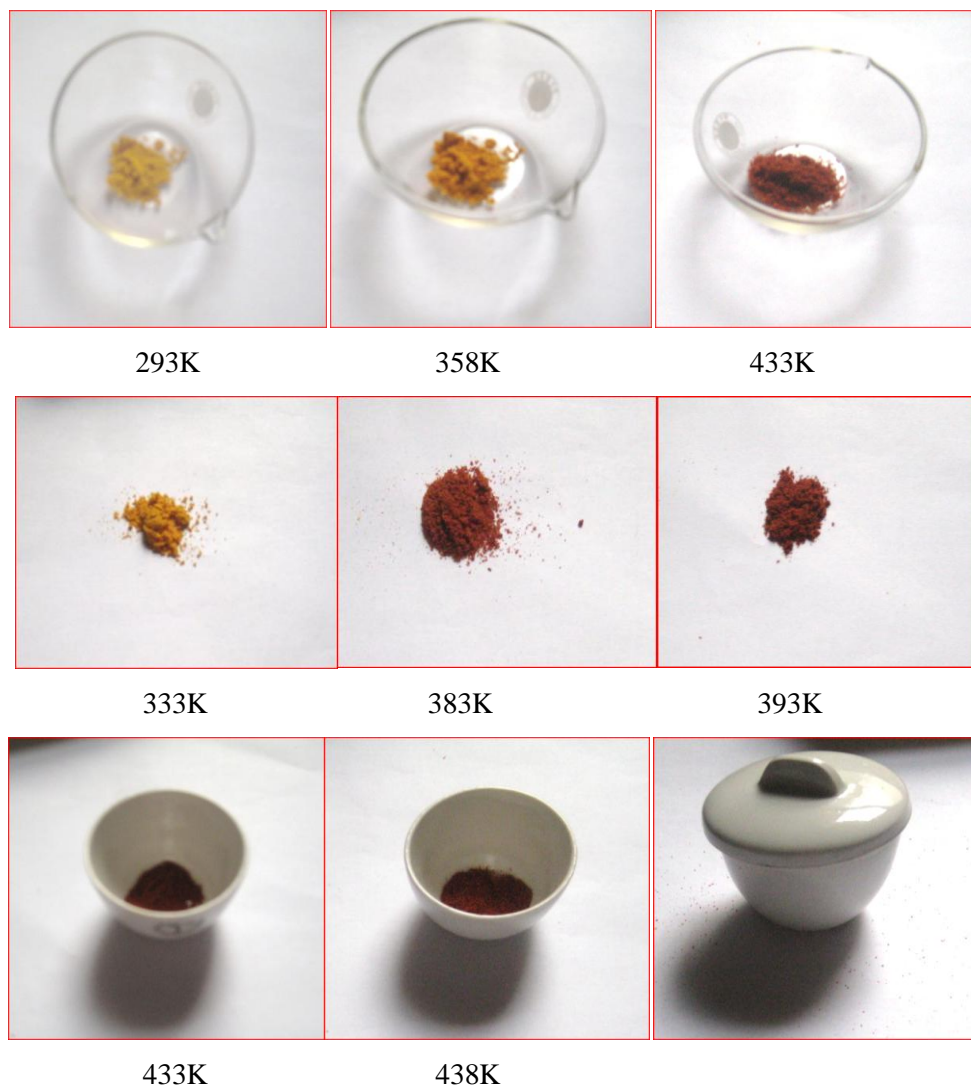
➤ Les principales bandes sont dues à l'élongation CH autour de 3052, 3081 et à 3113  $\text{cm}^{-1}$ , les vibrations de déformation hors du plan C-H se trouvent à 745, 819  $\text{cm}^{-1}$ , celles des déformations hors du plan du cycle C-C aromatique se trouvent à 699  $\text{cm}^{-1}$ , l'élongation du cycle aromatique C=C à 1477, 1506 et à 1598  $\text{cm}^{-1}$ .

➤ Des faibles bandes de combinaison et d'harmoniques observées entre 2000-1650  $\text{cm}^{-1}$ .

Les élongations symétriques et asymétriques (Ar-NO<sub>2</sub>) à 1523  $\text{cm}^{-1}$  et à 1362  $\text{cm}^{-1}$  et les élongations C-N pour Ar-NO<sub>2</sub> à 838  $\text{cm}^{-1}$ .

#### IV.4. Influence des traitements thermiques

Nous avons enregistré les spectres IR et Raman en fonction de la température et du temps et les spectres les mieux résolus ont été sélectionnés pour effectuer notre étude. Comme notre produit présente une transition de phase à des températures comprises entre 358K et 383K, nous avons enregistré les spectres à une température en dessous de 443, la température de fusion que nous avons confirmée sur Banc Kofler est égale à 442K. Le but de ce traitement thermique est de modifier l'organisation de la matière en provoquant des phénomènes tels que le polymorphisme. Les premiers faits observables sont le changement de coloration et la forme extérieure des échantillons (Figure IV. 3).



**Figure IV.3 :** Photographies des poudres de cristaux de PicPy à différentes températures.

La figure IV.3, montre une transition de phase vers 358K se traduisant par un changement de couleur, on a observé ce qui suit :

- ✓ à 293K, l'échantillon existe sous forme de cristaux toujours de coloration jaune.
- ✓ à 353K, l'échantillon a pris une teinte marron.
- ✓ à 383K, aucun changement n'a été observé (teinte marron).
- ✓ à 442K, l'échantillon a fusionné (fondu) et sa couleur est devenue marron foncé.

Dans le but d'analyser les perturbations structurales induites par le chauffage et le refroidissement, des spectres ont été enregistrés en fonction de la température.

#### IV.5. Analyse par spectroscopie infrarouge

Bien que l'Infrarouge soit très peu utilisé pour avoir des informations sur la cristallinité, cette dernière peut informer sur la position, la forme et l'intensité des bandes. Ces trois paramètres permettent de se prononcer sur la cristallinité [34-47].

Dans une première étape, une analyse en fonction de la température par spectroscopie infrarouge a été réalisée afin de suivre les modifications structurales de *PicPy* mettant en évidence la transition de phase. Les spectres ont été enregistrés entre 200 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , on a réalisé des spectres IR sur des échantillons du *PicPy*, placés dans des pastilles de KBr. Après l'enregistrement d'un spectre à la température ambiante, les composés subissent un traitement thermique (Figure IV.4). Des spectres ont été réalisés après une bonne stabilisation de la température correspondant à l'enregistrement du spectre. On n'est pas allé dans notre traitement thermique au-delà de 418K (145°C) pour éviter la fusion de l'échantillon, qui arrive à 443K d'après le *Banc Kofler*. A température ambiante et après chaque traitement thermique, nous avons analysé les échantillons par spectroscopie IR et Raman. Ces deux techniques complémentaires renseignent sur les modifications du réseau et les liaisons impliquées dans le mécanisme de changement structural ou de transition de phase.

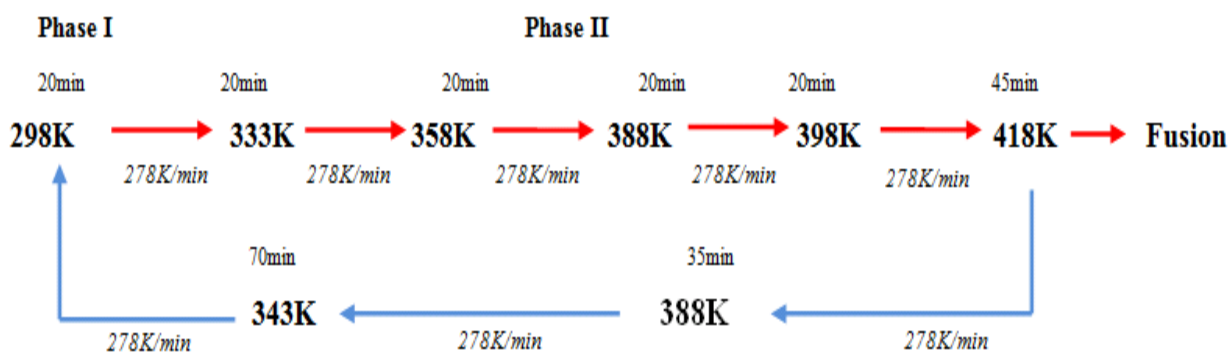


Figure IV.4 : Mode opératoire relatif aux traitements thermiques

Dans ce travail, nous avons commencé nos investigations sur le *PicPy* par la spectroscopie infrarouge. Nous avons représenté sur la figure IV.5, les spectres IR du composé en fonction de la température à laquelle est porté l'échantillon. Les spectres enregistrés à différentes températures entre 293K et 418K ne semblent pas être trop différents, ils présentent une grande similitude.

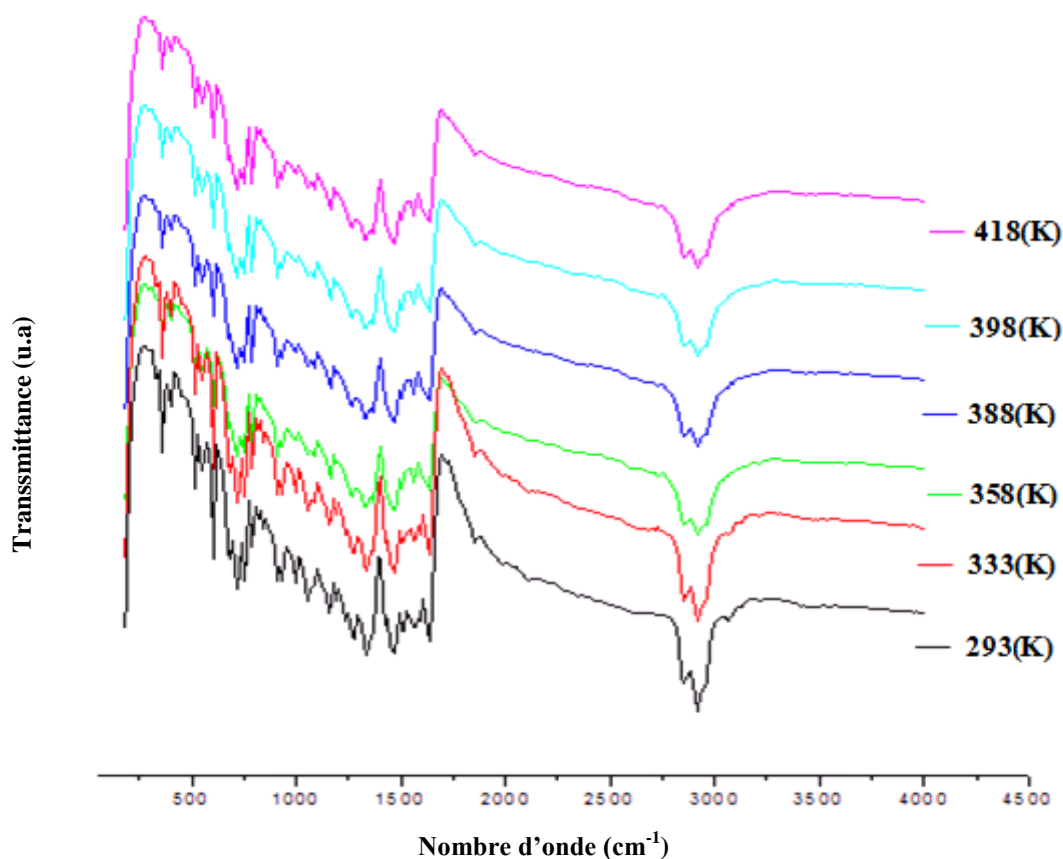


Figure IV.5 : Spectres IR enregistrés à : 298, 333, 358, 388, 398 et 418K.

La figure IV.5 regroupe les spectres IR des deux phases. Les spectres sont très voisins dans le domaine de l'IR moyen et peuvent être classés en deux catégories :

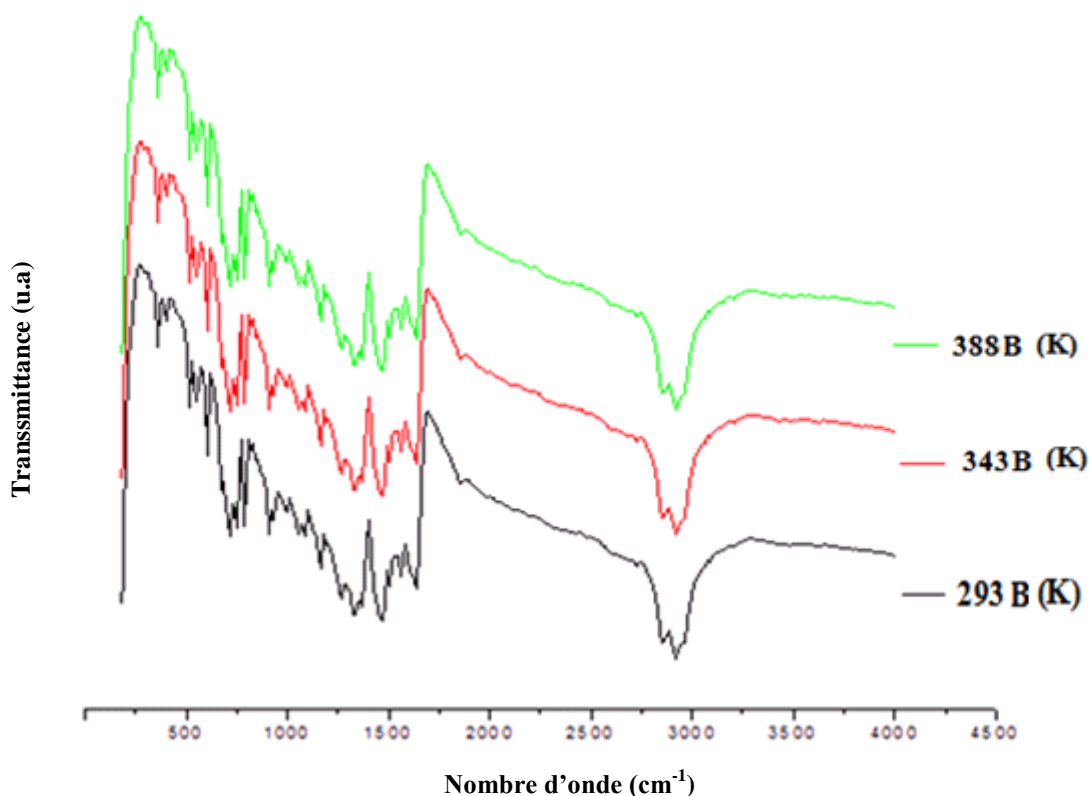
**-Catégorie I :** Spectres obtenus pour des températures inférieures à 358K.

Dans cette plage de température, les spectres IR de *PicPy* sont enregistrés et sont propres à la phase I.

Les spectres sont tous identiques, la position et la forme générale de chaque bande ne montre aucun changement appréciable.

**-Catégorie II :** Spectres obtenus pour des températures supérieures à 358K.

Au-delà de 358K, les spectres ne subissent aucun changement notable sauf au niveau des intensités des pics qui semblent être légèrement affectées. Cependant, la couleur des échantillons au-delà de 358K change et passe du jaune (jaune-orangée) au marron, cette constatation a été faite par Kolfer [1]. Le changement de couleur peut être significatif d'un changement structural, ce qui motive des investigations par spectroscopie Raman pour mettre en évidence un tel changement.



*Figure IV.6 : Comparaison des spectres IR enregistrés lors du refroidissement à : 388B, 343B et 298B (K) .*

Nous avons représenté sur la figure IV.6 les spectres infrarouges, enregistrés à 388, 343 et 298K mais obtenus cette fois-ci en refroidissant l'échantillon.

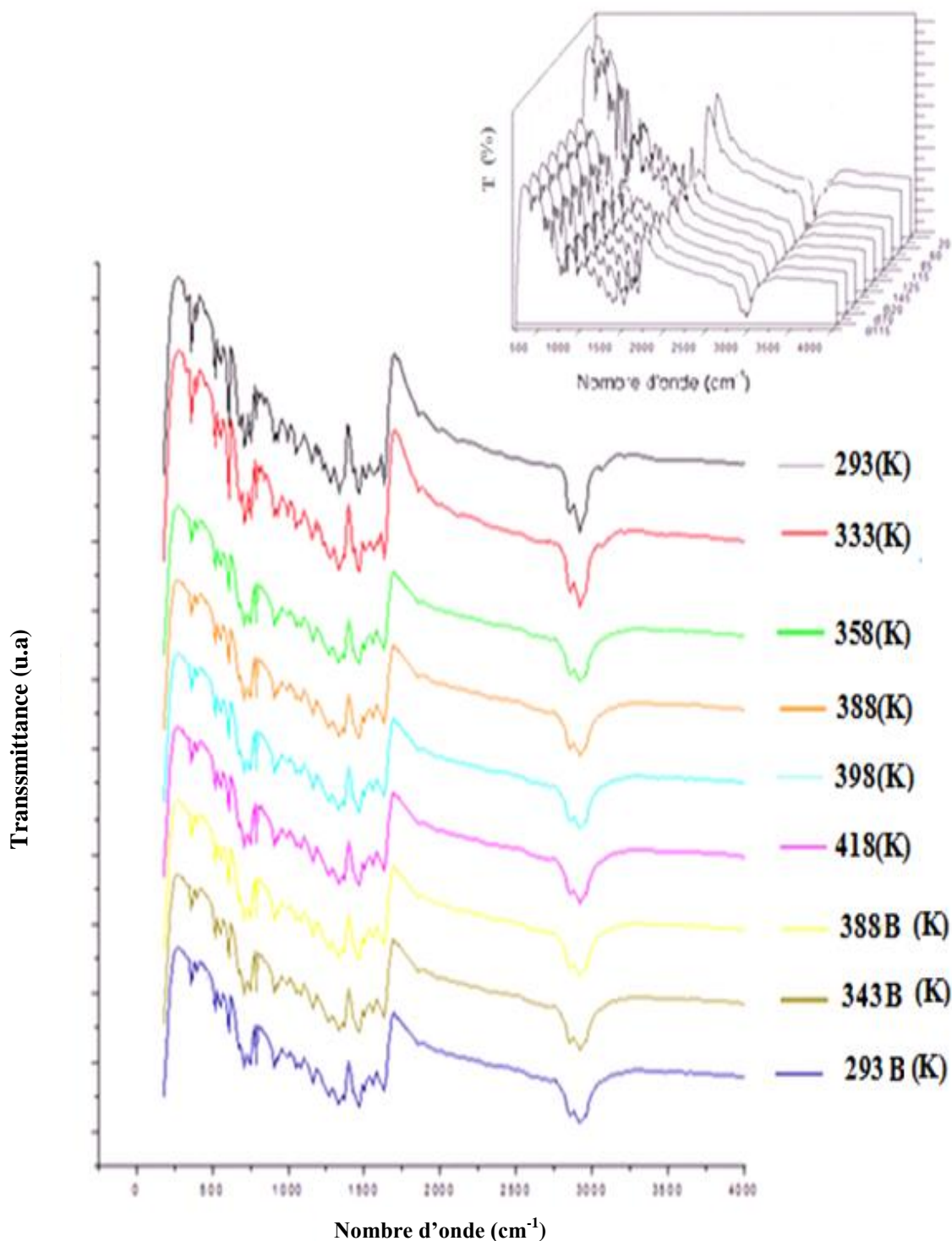
Les spectres ne montrent pas des changements significatifs au niveau des intensités des bandes et de leur nombre ainsi que leurs positions, mais on note une nette différence au niveau de l'amplitude des différentes courbes.

Pour s'assurer de la réversibilité de la transition de phase, il est commode de représenter les spectres de l'échantillon à une température donnée durant le chauffage et durant le refroidissement de l'échantillon.

Sur la figure IV.7 nous avons représenté à différentes températures les spectres IR enregistrés au cours du chauffage et au cours du refroidissement. La superposition des spectres en fonction de la température permet de déceler les subtils changements structuraux se produisant lors des variations de la température.

L'analyse des spectres de la figure IV.7 semble indiquer que la transition de la phase II vers la phase I est irréversible, mais cela nécessite une analyse par spectroscopie Raman pour confirmer l'irréversibilité de la transition.

Les spectres sont représentés en suivant le cycle de température allant de l'ambiante à 418K. On remarque qu'il y a une diminution de l'intensité des spectres provoquée par la transition de phase, mais sans modification notable de l'allure des courbes.



**Figure IV.7 :** Spectres IR enregistrés:  
 - Durant le chauffage à 293, 333, 358, 388, 398 et 418K  
 - Durant le refroidissement à 388, 343 et 298K.

Afin de voir d'une manière plus claire les changements engendrés par la température (transition de phase), il est plus commode de diviser le spectre infrarouge en plusieurs zones ; cela pourrait donner plus de précision sur le profil des bandes, sur leur position et sur leur intensité.

### Discussion

Sur la figure IV.7, il est clair que les spectres IR des deux formes de *PicPy* présentent de nombreuses similitudes. Mais de manière plus générale, par des "zooms" sur différentes raies, nous pouvons remarquer que la forme des bandes est relativement différente entre les deux phases; les spectres de la phase I présentent des bandes plus fines que celles de la phase II. Dans le but de mieux cerner ces changements affectant les différents groupements de la molécule *PicPy* lors de la transition de phase, le spectre peut grossièrement être divisé en trois régions et nous avons vu utile de scinder ces spectres en effectuant des agrandissements des différentes zones spectrales : La figure IV.7 (a) relative à la région entre  $500$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , la figure IV.7 (b) relative à la région entre  $1000$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  et la figure IV.7 (c) relative à la région entre  $2800$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, il est important, pour pouvoir traiter tous les spectres avec une même méthodologie, de choisir une zone spectrale montrant une signature vibrationnelle, que ce soit par spectroscopie infrarouge ou par spectroscopie Raman, en vue d'une analyse vibrationnelle et pour mieux comprendre les modifications spectrales, correspondant à un changement de structure de la phase cristalline.

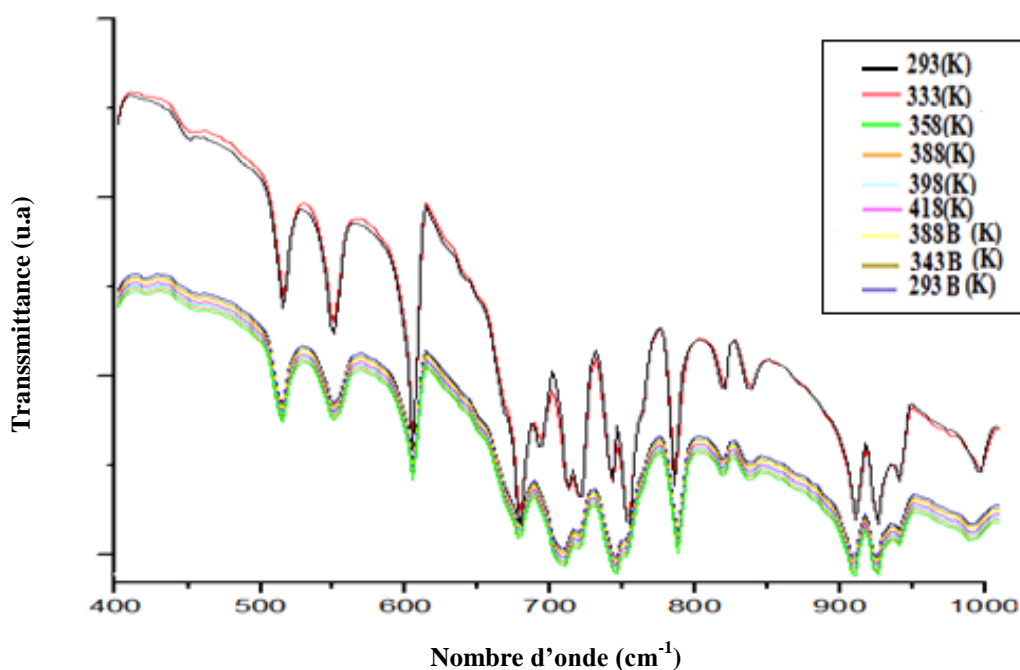


Figure IV.7 (a) : Région spectrale entre  $500$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$

La figure IV.7 (a) montre que les spectres sont parfaitement identiques jusqu'à 333K, ce qui indique qu'il n'y a pas de changement de structure et on est donc toujours en présence de la phase I (stable). A partir de 358K, quelques petites modifications apparaissent; elles sont vues à travers la disparition de quelques pics situés entre 600 et 800  $\text{cm}^{-1}$ , cette zone est attribuée aux mouvements de balancement des C-H avec les déformations des liaisons C-N et du squelette ou cycle aromatique.

Suite à la transition de phase, un seul de ces deux modes est conservé, comme indiqué par la disparition de la bande à 695  $\text{cm}^{-1}$ . La diminution d'intensité de la majorité des bandes masque quelques pics, qui deviennent des épaulements : par exemple la bande à 786  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée aux modes d'étirement symétrique  $\text{NO}_2$  et les bandes à 514, 550, 709 et 721  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations et déformation des modes du groupe nitro [7, 19], [48,49].

Nous notons également des changements autour de 1450 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  et de même pour le massif entre 1400 et 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Ces changements, en fonction de la température, sont provoqués par l'élévation de la symétrie. Entre 850 et 750  $\text{cm}^{-1}$ , on observe un grand changement où le nombre de bandes entre 333K et 388K a diminué. Il en est de même pour la région entre 1350 et 1750  $\text{cm}^{-1}$ . La plupart des modes situés dans le domaine 1000-1600  $\text{cm}^{-1}$  résultent de couplages plus ou moins forts entre différents types de vibrations, toutes orientées dans le plan de la molécule.

Il s'agit essentiellement des vibrations de squelette (dans les dérivés du benzène, les bandes dans la région 1650-1400  $\text{cm}^{-1}$  sont affectées aux modes d'étirement C-C et CN) et des déformations CH et NH ainsi que les élongations C-N et C-O. Ces couplages rendent l'analyse de cette zone particulièrement difficile [48]. Ces différences indiquent que des changements profonds ont eu lieu dans l'échantillon, provoqués par une transition de phase. Ensuite, à 388K, 398K et 418K, les spectres sont les mêmes et ne présentent pas de différences. Aux environs de 418K, nous avons baissé progressivement la température, le but étant d'enregistrer d'autres spectres aux températures critiques pour voir si la transition de Phase II  $\rightarrow$  Phase I peut avoir lieu (voir si la transition est réversible ou pas). La disparition complète des bandes à 710  $\text{cm}^{-1}$  et 693  $\text{cm}^{-1}$  et l'apparition de pics vers 621  $\text{cm}^{-1}$  et 707  $\text{cm}^{-1}$ , associés aux vibrations hors-plan des liaisons NH, et la forte diminution de l'intensité de la bande d'élongation NH à 3123  $\text{cm}^{-1}$  montrent que la liaison NH est fortement affectée par la réaction. Le pic à 1510  $\text{cm}^{-1}$  contenant une contribution non-négligeable de déformation dans le plan de cette même liaison subit une diminution d'intensité accompagnée d'un fort élargissement, celle de déformation des OH dans le plan vers 1250  $\text{cm}^{-1}$  et une bande à 1028  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-O.



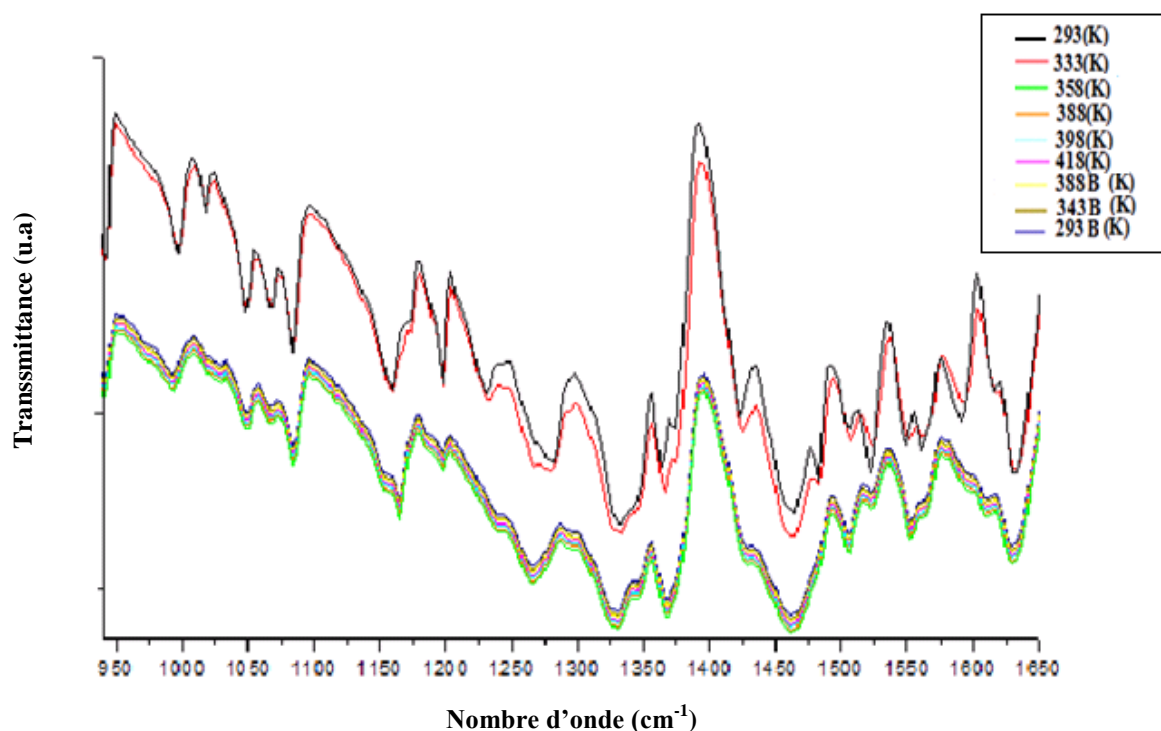


Figure IV.7 (b) : Région spectrale entre 950 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous rappelons que les enregistrements ont été effectués après une bonne stabilisation de la température, c'est-à-dire que nous avons attendu longtemps pour que la température indiquée (relue sur thermomètre) soit celle de l'échantillon (Homogénéisation de la température) [33]. La région 2800-4000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV.7 (c)), provient mouvements d'élongation des groupements C-H et NH. Les spectres enregistrés sont propres aux phases I et II. On remarque que lorsqu'on passe de la phase I vers la phase II, les bandes deviennent relativement larges et montrent une diminution de leurs intensités.

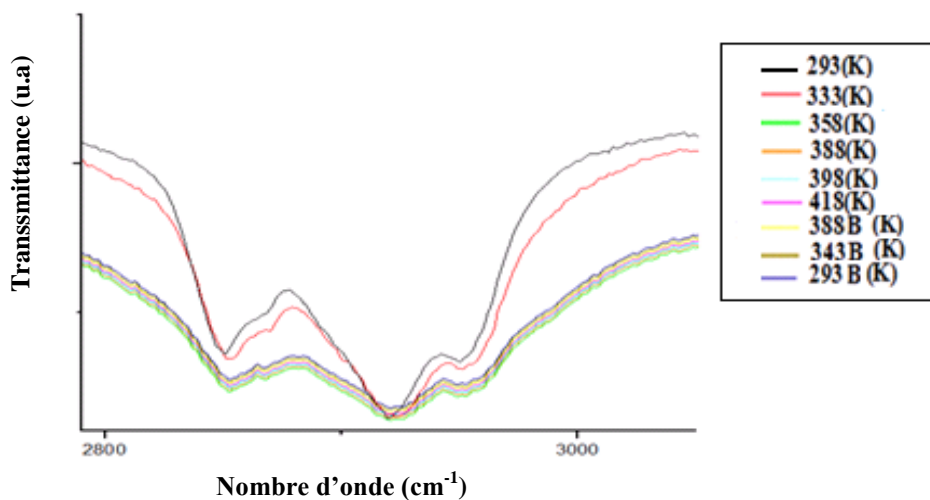


Figure IV.7 (c) : Région spectrale entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Enfin, nous discutons les modes avec de hauts nombres d'onde. Ces modes sont dues aux vibrations d'étirement CH, CN dans les deux structures. Le pic lié à la vibration d'élongation de la liaison C-H, situé vers  $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ , est observé par des bandes larges qui se recouvrent par un chevauchement avec vibrations des liaisons OH et NH, ce qui engendre une résonance faisant apparaître plusieurs bandes liées à des vibrations complexes au cours desquelles il y a à la fois des variations de la longueur C-H et LH et des déformations angulaires de ces liaisons.

Sur la figure IV.7 (c), l'examen de la zone spectrale comprise entre  $2800$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$  fait clairement apparaître la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires. La vibration de valence du groupe OH qui s'étale de  $3500$  à  $3350\text{ cm}^{-1}$ , subit une forte diminution de son intensité, attribuée au transfert d'un proton du donneur à l'accepteur conduisant à une liaison d'hydrogène intermoléculaire. En effet, si seulement deux molécules étaient impliquées dans cette association, les liaisons hydrogènes intermoléculaires conduiraient à des bandes d'absorption beaucoup plus fines. La localisation de la vibration de valence du groupe NH entre  $3300$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$  est due aussi à la présence de liaisons hydrogène dans lesquelles le groupement amide est impliqué. En fin Les vibrations de déformation du groupe OH sont attribuées à  $1178$  et  $1350\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV.7 (b)) ; la fréquence de ces bandes est influencée par le type de liaisons H dans lesquelles le groupe OH est engagé. En outre, il est possible d'associer d'une part, le mode de vibration NH à la bande de très faible intensité située à  $3080\text{ cm}^{-1}$ , et d'autre part de localiser la vibration amide II à  $1540$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Ces observations confirment le caractère NH prédominant des bandes d'absorption. Entre les deux variétés polymorphes, une différence significative de la fréquence de vibration de la bande de déformation du groupe OH est observée. Ceci est en faveur de liaisons intermoléculaires différentes, qui proviennent de la différence de structure entre les deux polymorphes. La vibration d'étirement asymétrique CH est observée à  $2851\text{ cm}^{-1}$ . On remarque l'absence des vibrations d'étirement symétriques qui se trouvent aux alentours de  $2550\text{ cm}^{-1}$ .

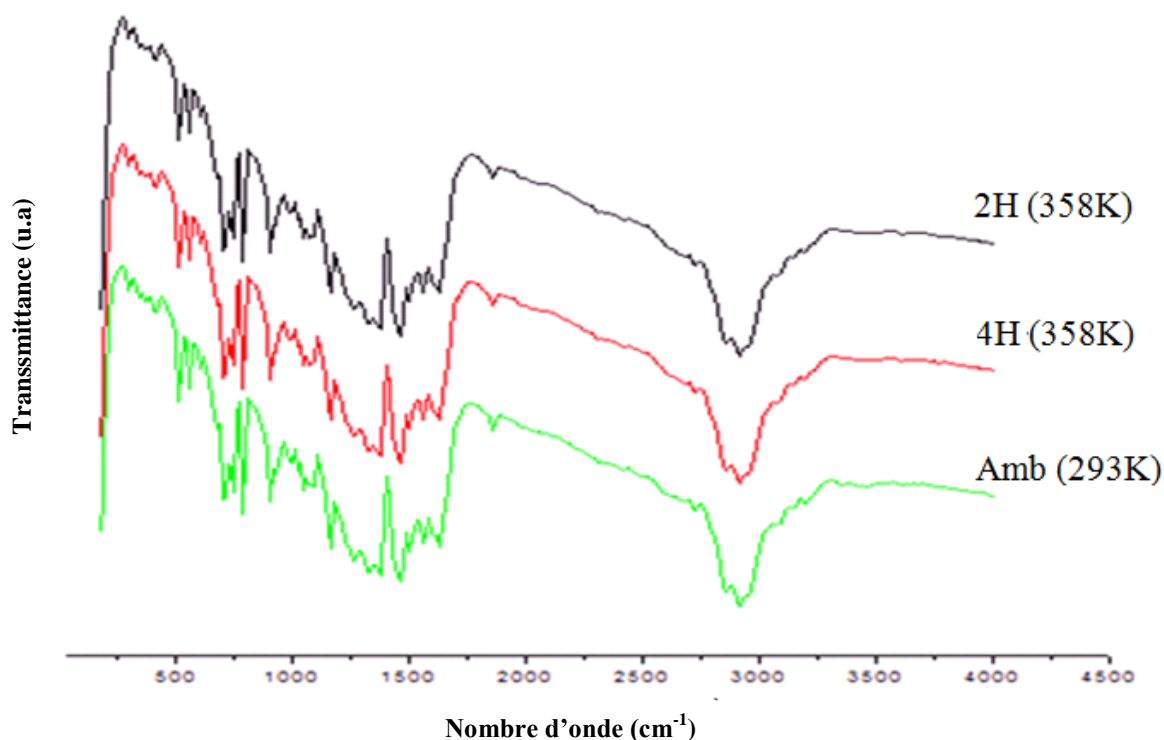
L'analyse des spectres de la figure IV.7 a montré que l'ensemble des groupements et liaisons sont affectés lors de la transition de phase. La bande observée à  $1598\text{ cm}^{-1}$  dans la phase I, n'apparaît que faiblement dans la phase II. Ce phénomène est également observé sur la bande de  $\text{NO}_2$  située entre  $800$  et  $850\text{ cm}^{-1}$  et qui caractérise la déformation de cette molécule dans le plan [13]. La bande entre  $544$  et  $516\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mouvement d'étirement du groupement C- $\text{NO}_2$ , cette bande est moins visible après la transition de phase. La vibration de flexion dans le plans CH située à  $1165\text{ cm}^{-1}$  est fortement influencée par les groupements CO

et OH constituant l'environnement de CH; cette influence est traduite par l'apparition d'un ou de plusieurs épaulements autour de la bande principale CH dont le sommet subit un déplacement ( $5\text{cm}^{-1}$ ) vers les hautes fréquences.

Rappelons que les valeurs correspondantes aux vibrations des liaisons N-H et C-O, déplacées vers les faibles nombres d'ondes par rapport à la littérature, indiquent la présence d'une liaison hydrogène inter et intramoléculaires [7,29,32]. L'aromaticité de la molécule est conservée par la présence des vibrations d'élongation des liaisons C-C des cycles benzéniques à  $1461$ ,  $1592$  et  $1614\text{ cm}^{-1}$ . Suite à la transition de phase, la bande située à  $1461\text{ cm}^{-1}$  connaît une diminution de son aire suivie d'une augmentation sensible de sa largeur à mi-hauteur. L'épaulement qui apparaît nettement dans la phase I à  $1480\text{ cm}^{-1}$ , subit un recouvrement, la vibration d'élongation de la liaison CO située à  $1630\text{ cm}^{-1}$  dans la phase I de forte intensité connaît également une diminution de l'intensité accompagnée d'un élargissement de sa bande. La région spectrale qui s'étend de  $950$  à  $1650\text{ cm}^{-1}$  est dominée par des bandes caractéristiques des groupements CH, CO et CC (Figure IV.7 (a)), on note une évolution remarquable des spectres en fonction de la température ; le profil des bandes ( $994\text{ cm}^{-1}$ ,  $1046\text{ cm}^{-1}$ ,  $1086\text{ cm}^{-1}$ ,  $1336\text{ cm}^{-1}$ ,  $1461\text{ cm}^{-1}$ ,  $1634\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $2921\text{ cm}^{-1}$  et autres) a subi des changements notables au niveau de l'intensité et de la largeur. Cette variation du profil traduit le changement de structure. Les mêmes remarques sont relevées sur la région spectrale située entre  $500$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ . L'effet de la température provoque les mêmes changements dus à l'abaissement de symétrie de la molécule, qui passe du groupe  $C_{2h}$  au groupe  $C_i$ . La transition de phase est provoquée principalement par le changement affectant les vibrations de déformation hors du plan de  $\text{NO}_2$ , de C-H et C-C des cycles.

#### IV.6. Spectres IR enregistrés en fonction du temps

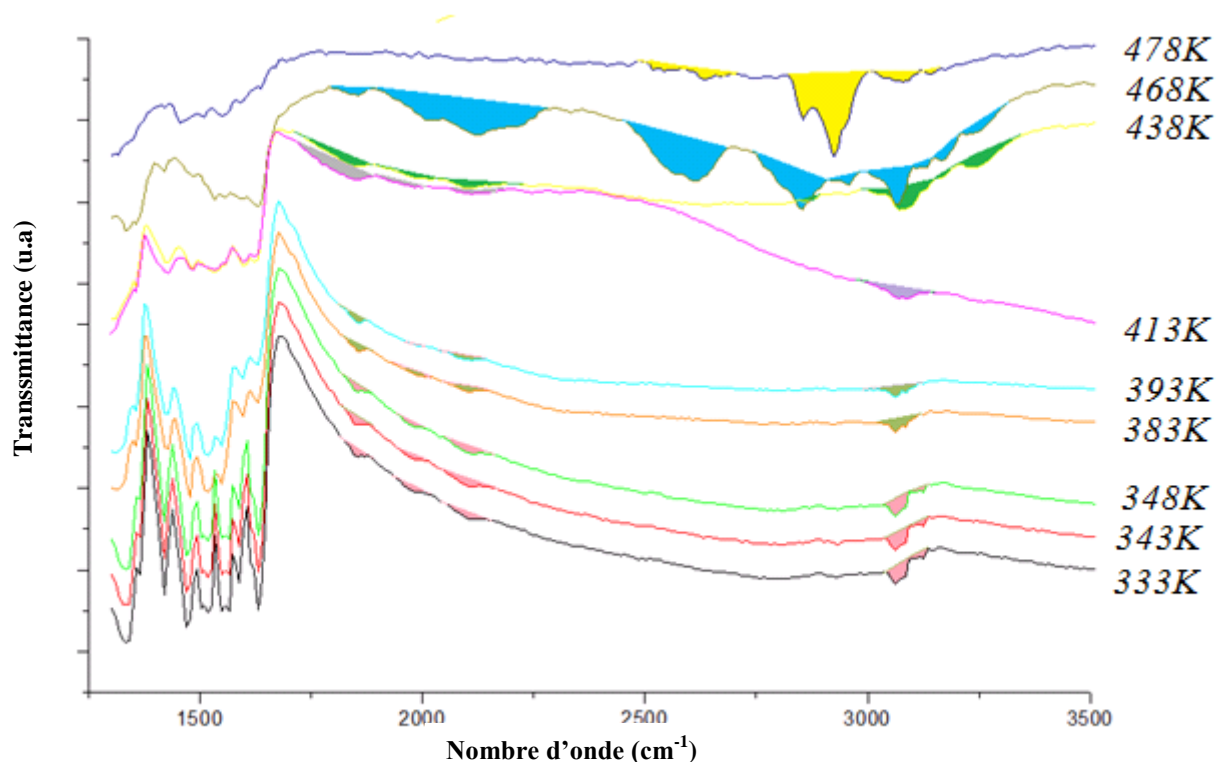
Pour voir si la phase II peut être transformée en la phase I, nous avons enregistré les spectres d'un échantillon en fonction de la température et en fonction du temps de maintien à cette température. La figure IV.8 montre trois spectres enregistrés entre  $250\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  : le premier spectre a été enregistré à l'ambiante, le second enregistré à  $358\text{K}$  avec un maintien pendant deux heures et le troisième enregistré après refroidissement pendant quatre heures à compter de  $358\text{K}$ . Nous avons constaté que les traitements effectués n'avaient pas d'influence sur l'allure des spectres où, en effet, ces derniers sont identiques et peuvent être superposables. Cette constatation permet de conclure que la structure cristalline de *PicPy* est stable et que la phase II est stable au-delà de  $358\text{K}$  étant donné que les spectres enregistrés entre  $358\text{K}$  et  $418\text{K}$  sont identiques.



**Figure IV.8 :** Comparaison des spectres IR enregistrés après retour à l'ambient après 02 et 04 heures de maintien à 358K (évolution en fonction du temps).

La figure IV.8, montre que les spectres après deux et quatre heures de maintien à 358K sont parfaitement superposables. L'allure de ces spectres est la même que celle obtenue à l'ambiante ( $PicPy_{Ambi}$ ). Elle ne s'accompagne d'aucune modification sensible de la structure cristalline, ce qui permet de déduire que la Phase II est stable au-delà de 358K. Ils sont quasiment identiques aux spectres enregistrés au cours du chauffage entre 358K et 418K et dont les spectres enregistrés ne s'accompagnent d'aucune modification sensible de la structure cristalline. Nous concluons que les cristaux après refroidissement, restent inchangés et que la transition de phase est entièrement irréversible dans ces conditions opérationnelles.

Sur la figure IV.9 sont représentés les spectres enregistrés lors de l'augmentation de la température (au-delà de la température de fusion); on constate le début de la détérioration de la structure  $PicPy$ . Rappelons que la température de fusion de l'acide picrique cristallin est égale à 395K (122.5°C).



**Figure IV.9 :** Evolution des spectres infrarouges au voisinage de la température de fusion.

Les spectres infrarouges de la figure IV.9, enregistrés dans la gamme spectrale qui s'étend de 2000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , avant et après la température de ladite transition de phase, et même au-delà de la température de fusion, montrent que les bandes caractéristiques des composés aromatiques restent inchangées après des traitements à des températures inférieures à 393K. Donc, en spectrométrie infrarouge, la différence structurale entre les deux formes polymorphes du *PicPy*, se traduit seulement par quelques différences surtout l'intensité des bandes. Dans ce contexte, c'est la spectroscopie Raman qui a retenu notre attention. Nous avons donc jugé utile d'associer la spectroscopie IR à la spectroscopie Raman pour étudier la transition de phase dans ce produit. Enfin et à haute température, bien au-delà de la température de fusion, les spectres enregistrés à 438 et 468K, sont dominés par des bandes beaucoup plus larges semblables aux structures observées dans les amorphes (ou liquides).

### Discussion

Le nombre des modes actifs en Infrarouge et en Raman n'étant pas toujours les mêmes, il est donc judicieux de faire une analyse par spectroscopie Raman pour voir si les modes actifs en

Raman, inactifs en infrarouge, peuvent être capables de se prononcer sur la réversibilité de la transition de phase.

D'une manière générale, les spectres infrarouges ne sont pas en mesure de mettre en évidence la transition de phase car ils sont moins structurés que les spectres Raman; les bandes sont plus larges et les lignes de base sont très variables (d'une phase à l'autre), il semble donc moins évident de déterminer des critères de différenciation fiables en IR. Les données obtenues peuvent, cependant, permettre de compléter et/ou d'appuyer les éléments de différenciation obtenus en Raman. Aussi, faut-il ajouter qu'une transition de phase ne peut être confirmée qu'en analysant les spectres enregistrés aux hautes et aux basses fréquences.

### IV.3. Analyse par spectroscopie Raman

En pratique, les spectres Infrarouges sont moins structurés que les spectres Raman, les bandes sont plus larges et les lignes de base sont très variables d'un spectre à un autre, rendant leur traitement difficilement reproductible. Habituellement, la spectroscopie Raman est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge et peut apporter plus d'informations. De nombreux travaux montrent la possibilité de suivre de manière quantitative une transition de phase, en suivant le signal Raman de la liaison C=C. La principale difficulté rencontrée lors de ces analyses est liée à la reproductibilité des spectres Raman qui est sensible aux conditions d'acquisition et principalement à la température. Par conséquent, l'intensité d'une bande n'est pas une donnée absolue de l'état de la matière et doit souvent être normée par rapport à une bande de référence du même spectre. La spectroscopie Raman offre, en outre, l'avantage de présenter une plus large fenêtre spectrale que l'Infrarouge.

#### IV. 3.2. Acquisitions des Spectroscopie Raman

##### IV. 3.2.1. Conditions opératoires

Dans ce travail, les mesures Raman ont été réalisées au Laboratoire de Dynamique Interaction et Réactivité (LADIR) sur un micro-spectromètre Raman Jobin Yvon LabRam Infinity.

L'appareil Raman est relié à un microordinateur qui le pilote; on peut effectuer plusieurs enregistrements (passages) pour faire à la fin la moyenne.

Le spectre est enregistré entre  $3600$  et  $200\text{ cm}^{-1}$ . La raie excitatrice du laser, en nombre d'ondes est de  $9400\text{ cm}^{-1}$ . Pour régler la position de l'échantillon (maximum de signal), on place un échantillon étalon qui est le  $\text{CCl}_4$  dans notre cas. On essaye de régler le signal en se basant sur la raie la plus intense. Dès que le réglage est fait, on enlève la référence et on met à

sa place l'échantillon et on commence la mesure. Les positions des raies sur les spectres sont recalées par rapport à la raie excitatrice. On peut donc calculer les fréquences réelles des raies.

- Rouge → 647 nm
- Vert → 514.5 nm
- Bleu → 487.987 nm
- IR → 1064 nm

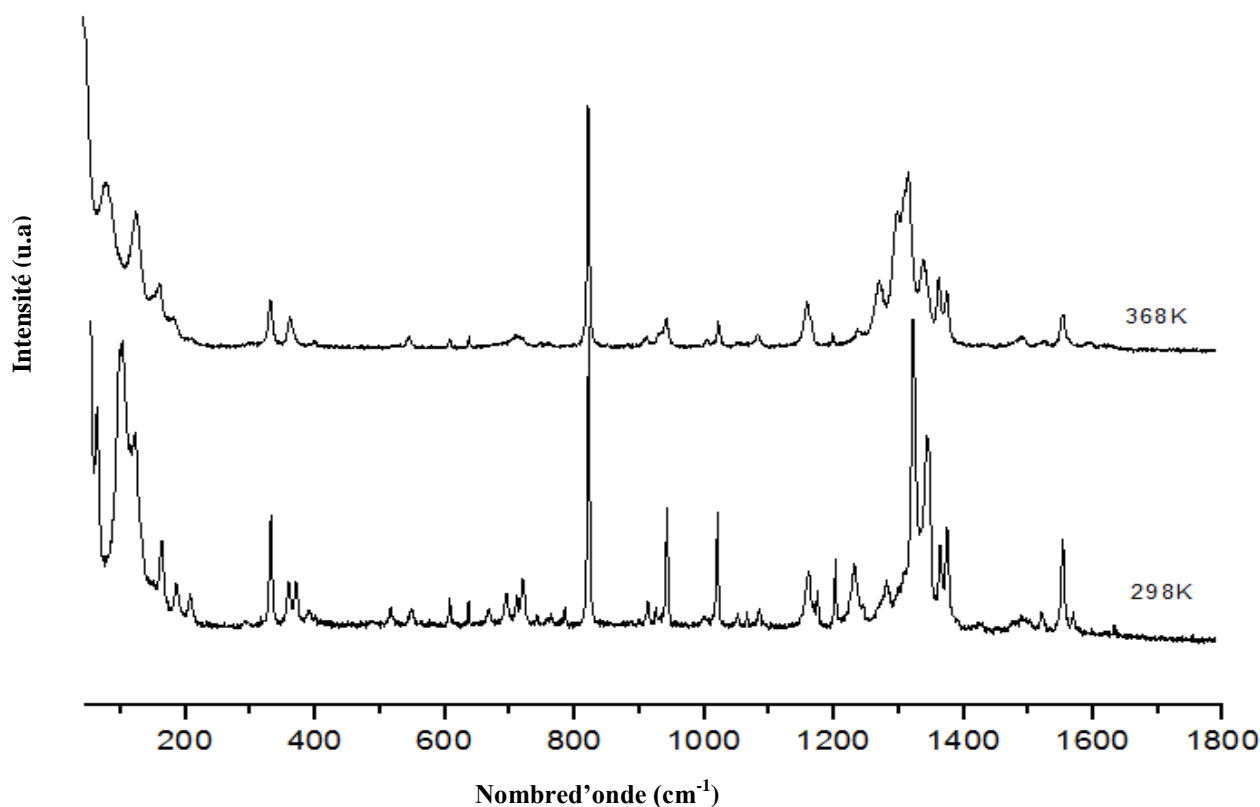
L'échantillon est placé dans un tube Raman, mis dans un porte-échantillon. La puissance du laser utilisée dans notre expérience est de 60 mW et sa longueur d'onde est de 1.06  $\mu\text{m}$ . L'échantillon est maintenu dans la cellule pendant huit heures à l'ambiante avant l'enregistrement d'un spectre (appelé *PicPy<sub>Ambi</sub>*). On monte la température jusqu'à 358K, et on maintient l'échantillon à cette température (lue sur un thermocouple plongé en même temps que l'échantillon dans un liquide). On se sert d'une loupe pour observer l'échantillon, le but est de voir :

- Si à 343K, l'échantillon change de couleur ou pas
- Si on peut constater quelque chose à 383K (température de transition)
- Si la recristallisation de la phase II par la fusion de la phase I a eu lieu.

#### IV.3.2.2. Caractérisation des deux phases du PicPy .

Une étude par spectroscopie Raman a été réalisée de la même manière que pour la spectroscopie infrarouge afin de compléter et de confirmer les résultats de cette dernière.

Les spectres ont été enregistrés dans la gamme  $200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ . On retrouve sur les spectres IR les bandes caractéristiques des vibrations de la molécule. Sur la figure IV.10 sont présentés les spectres Raman enregistrés à deux températures: à l'ambiante (échantillon brut ou phase I) et à 95°C (368K), un peu loin de la transition de phase. Néanmoins, il est à noter que le nombre de bandes (pics) n'est pas exactement le même; il en est de même pour les formes de bandes. Le spectre de la phase I contient plus de pics avec des intensités relativement importantes, comparées avec celles des pics de la phase II. On note également un élargissement et un dédoublement de certains pics. Par ailleurs, il est remarquable que les spectres enregistrés à 298K et à 368 K présentent de nombreuses similitudes avec le spectre de l'acide picrique.



**Figure. IV.10 :** Spectres Raman enregistrés à :  
298K (25°C) et à 368K (95°C).

Nous avons adopté une démarche similaire à celle employée en spectroscopie infrarouge. Ces spectres montrent des changements qui affectent la structure dans l'intervalle 298-368K. Le pic le plus intense est situé à  $820\text{ cm}^{-1}$ , provenant de la déformation angulaire hors du plan des liaisons C-H. On observe distinctement plusieurs zones spectrales qui évoluent sous l'effet de la température: les zones caractéristiques correspondant aux modes d'élongation, aux modes de déformation, aux changements géométriques faisant intervenir les liaisons C-C et C-N et les groupements tel que  $\text{NO}_2$  influant sur la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur de ces bandes. On peut, cependant, relever des différences beaucoup plus marquées que celles observées en spectroscopie IR. Pour la température 368°K, on remarque que les bandes sont moins intenses et moins nombreuses, mais leurs localisations plus précises (moins d'épaulement). La diminution du nombre de bandes peut être expliquée par des changements dans la symétrie lors de la transition de phase et le passage de la structure cristalline monoclinique à la structure cristalline triclinique.

Ces changements peuvent être interprétés par une transition de phase, comme on peut le remarquer à travers différentes bandes qui se manifestent dans la région  $1150\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  où les vibrations de valence  $\text{NO}_2$  et C-C présentent plusieurs épaulements.



Dans la région 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ , les vibrations de valence couplées avec les vibrations des cycles benzéniques C-C et C-H et les vibrations correspondant au système C-O et C-C, se trouvent entre 1634 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Sur le spectre Raman, on remarque également des déplacements en fréquences importants des vibrations de déformation des cycles aromatiques hors plan (500-550  $\text{cm}^{-1}$ ), dans le plan (aux environs de 700  $\text{cm}^{-1}$ ) et les déformations des liaisons CH hors plan (vers 943  $\text{cm}^{-1}$ ) [19,24,27]. Les vibrations des noyaux aromatiques se manifestent par les vibrations d'élongation des liaisons C-C à 1426, 1477, 1571 et 1621  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que par les vibrations de déformation dans le plan (1086, 1203 et 1324  $\text{cm}^{-1}$ ) et hors plan (711, 741 et 1002  $\text{cm}^{-1}$ ) des liaisons C-H [41,47]. Donc, cette transition est mise en évidence par plusieurs changements dans l'allure des spectres Raman qui montrent un relief moins complexe avec la température. On constate une augmentation de quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  de la largeur des bandes, le changement de l'intensité de quelques modes de vibration et le déplacement des bandes Raman vers les plus hautes énergies avec dédoublement importants de certaines d'entre elles.

Le principal changement observé est la diminution de l'intensité de l'ensemble des bandes, ce qui indique que la transition de phase provoque des changements dans certaines liaisons (ou groupements). Sur la base de l'interprétation présentée ci-dessus, on peut résumer les attributions des bandes dans le tableau IV.1. L'analyse des spectres Raman, met en évidence des différences concernant la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur de certaines bandes. Donc, la spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge offrent des informations complémentaires sur les deux phases [40].

Tableau IV.1 : Attribution des modes observés.

Phase I				Phase II				Assignement
IR cm <sup>-1</sup>		Raman cm <sup>-1</sup>		IR cm <sup>-1</sup>		Raman cm <sup>-1</sup>		
293	f	207	Tf	295	Tf			γ(C-O), ν(C-NO <sub>2</sub> )
318	tf	297	Tf	317	m			γ(CCC)
331	f	331	F	331	m	330	f	β(C-NO <sub>2</sub> )
359	m	358	tf	358	F			δ(C-O), δ(C-C-C)
-	-	370	m	-	-	360	f	δ(C-C-C)
396	tf	390	P	397	F	397	f	γ(C-N), δ(C-C-C)
406	m	401	EP TT	421	TF			δ(C-C-C)
-	-	489	m	-	-			γ(C-N), γ(C-C-C)
515	TF	516	tf	514	F			ν(C-C), γ(C-C-C)
550	F	548	Tf	550	F	541	M	γ(NO <sub>2</sub> ), γ(C-C-C)
606	m	607	m	606	TF	605	F	β(C-C-C)
		636	m			638	F	ν(C-H)
679	f	-	-	678	F			γ(C-C), β(C-H)
684	f	695		-	-			γ(N-H), β(CCC)
709	F	-	-	709	F			γ(OH), δ(NO <sub>2</sub> )
711	m	711	f	711	TF	706	Tf	γ(N-H), ν(C-C), δ(NO <sub>2</sub> )
-	-	721	M	-	-			δ(C-H), γ(C-C), δ(NO <sub>2</sub> )
741	TF	742	Tf	745	F			δ(C-H), δ(NO <sub>2</sub> )
-	-	763	Tf	-	-			δ(C-H), δ(NO <sub>2</sub> )
786	TF	783	f	789	F			ν(C-C), γ(C-H), δ(NO <sub>2</sub> )
820	m	822	TF	819	F	821	TF	ν(C-N), β(NO <sub>2</sub> ), ν(C-C)
838	f			837	f			δ(C-H), γ(C-H)
912	TF	913	f	910	F	911	M	ν(CN), ν(C-NO <sub>2</sub> ), γ(C-H)
925	TF	926	f	925	-	829	F	ν(C-C), γ(CH)
942	f	943	F	942	Tf	941	F	ν(C-NO <sub>2</sub> ), δ(OH)
996	M	1002	Tf	994	Tf			ν(C-C), δ(C-H)
-	-	1021	TF	-	-	1021	Tf	β(C-H), ν(C-O)
1046	m	1052	F	1050	m			ν(C-N), ν sym(NO <sub>2</sub> )
-	-	1067	f	1068	Tf			ν(C-C), γ(C-H)
1084	f	1086	m	1085	m	1082	M	ν(C-O), δ(C-H), ν(C-NO <sub>2</sub> )
-	-	1167	F	1165	F	1158	F	δ(C-H), ν(C-N)
1173	F	1176	m	1172	Tf	1198	F	ν(C-O), β(O-H)
1197	Tf	1203	F	1197	Tf	1269	M	δ(C-H), ν(C-C)
-	-	1233	F	1237	F	1298	m	ν(C-O), ν(C-C)
1266	m	1283	F	1266	m	1314	F	δ(O-H), ν(C-C), β(C-H)
1330	m	1324	TF	1331	F			ν sv(NO <sub>2</sub> ), δ(CH)
1342	M	1346	TF	1345	Tf	1336	TF	δ(O-H), ν(C-N), ν sym(NO <sub>2</sub> )
1364	f	1365	F	1367	m	1362	F	ν C=C, ν sy(NO <sub>2</sub> ), ν(C-N)
-	-	1376	F	-	-	1374	F	β(C-H), ν(C-C)
-	-	1426	Tf	1430	Tf			δ(C-H), δ(OH), ν(C=C)
1461	F	1477	Tf	1461	F			ν(C-N), ν(C-O), ν(C-C)
1506	M	1496	m	1506	m	1490	m	δ(C-H), ν(C-C), ν sym(NO <sub>2</sub> )
1522	m	1523	m	1523	m	1525	m	ν(C-C), ν asym(NO <sub>2</sub> )
1548	m	1555	TF	1553	m	1553	TF	ν(C-C), δ(N-H)
1560	F	1571	M	1563	Tf			ν(C=C), ν(C-NO <sub>2</sub> )
1592	Tf	-	-	-	-	-	-	ν(C=C) ν(C-NO <sub>2</sub> )
1614	F	1598	Tf	1610	f	1594	m	ν(C=C), ν(C-O), ν(N-H)
-	-	1621	Tf	-	-			ν(C=C), ν(C=C)
1631	F	1634	m	1630	F			δ(N-H), ν(C=C)
-	-	-	-	1717	F			ν(C=C)
1852	Tf	-	-	1853	F	-	-	ν(C=C)
-	-	-	-	1990	m	-	-	δ(C-H)
-	-	-	-	2725	m	-	-	ν(C=C)
2851	m	-	-	2853	m	-	-	ν(C-H)
2920	F	-	-	2921	F	-	-	ν(C-H)
2950	f	-	-	2949	f	-	-	ν(C-H)
3081	f	3095	m	3080	f	3096	m	ν(C-H), ν(N-H)
3204	f	3105	m	3202	f	3107	m	ν(C-H), ν(O-H)

TF = très forte; F = forte; m = medium; f = faible; tf = très faible; ep = épaulement. ν, élongation de valence (a, symétrique; as, asymétrique); δ, déformation angulaire; γ, déformation hors-plan (par rapport au cycle benzène); τ, torsion. β, déformation

### Discussion

On a noté la présence des groupements aromatiques dans les régions attendues, à 3081, 1598, 1084 et 711  $\text{cm}^{-1}$ , attribuables respectivement aux élongations C-H, aux élongations C=C, à la déformation du cycle et à la déformation C-H.

L'analyse des spectres Raman, en fonction de la température entre 400 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ , a montré un changement des modes de vibration en raison de la sensibilité à l'ordre à courte distance. La poudre apparaît beaucoup moins cristallisée après traitement thermique ou transition de phase. Il reste maintenant à explorer le domaine des basses énergies ( $\nu < 300 \text{ cm}^{-1}$ ), pour la mise en évidence de la transition de phase dans *PicPy* à travers l'observation et l'analyse des spectres Raman dans cette région, qui est caractéristique des vibrations des modes du réseau. Dans la suite, notre étude se fera sur ce domaine spectral dans lequel on a constaté la présence de quelques modes ayant un comportement remarquable.

#### IV.3.2.3. Spectres Raman lors du refroidissement

La figure IV.11 montre une comparaison entre le spectre initial (phase I) et les spectres d'un échantillon enregistrés après un maintien à 358K pendant 20 min, puis refroidie avec une vitesse de 278K/min.

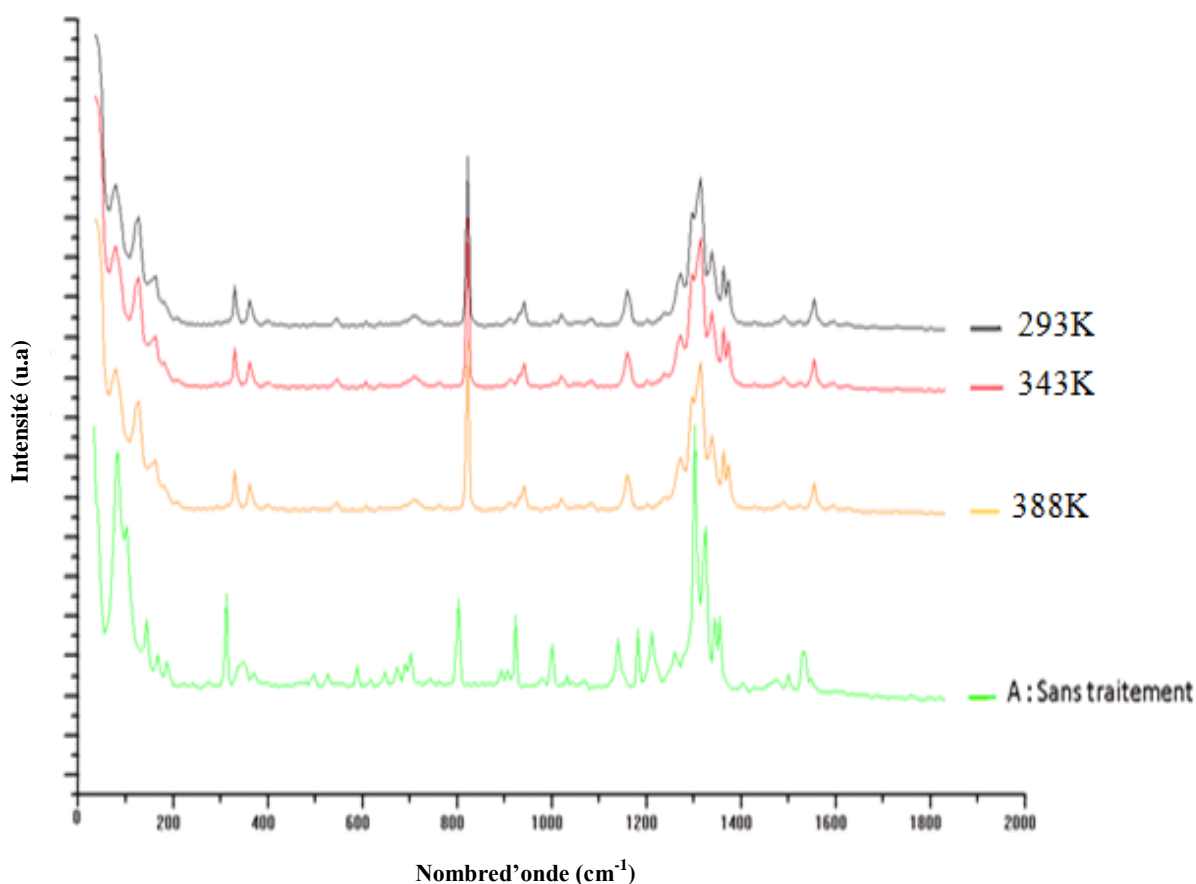


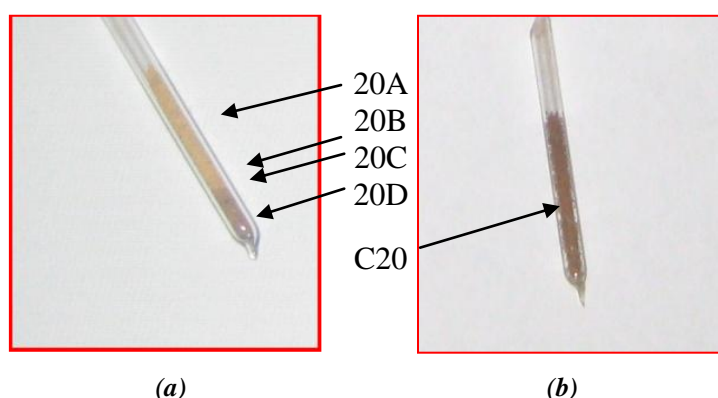
Figure IV.11 : Comparaison des spectres Raman enregistrés au cours du refroidissement

Les spectres de la phase II, n'évoluent plus lors du refroidissement, et ceci quelque soient les températures des traitements thermiques ultérieurs que l'on fasse subir à l'échantillon (même l'intensité des raies semble constante), ceci a notamment été observé sur les spectres infrarouges (Figure IV.6). La phase ainsi obtenue est parfaitement stable même à l'air libre et à température ambiante. Donc, aucun retour vers la structure de la phase I, n'a été observé au cours du refroidissement et les pics sont parfaitement identiques.

#### IV.3.2.4. Effets des traitements thermiques sur la transition de phase.

Dans le présent travail, il nous a paru indispensable de faire une étude Raman détaillée du composé *PicPy*, en combinant dans une première étape, les conditions opératoires et le type de traitement, dans le but de multiplier les conditions expérimentales pour mieux comprendre comment se comporte le composé vis-à-vis des conditions opératoires qui sont susceptibles d'induire certaines transformations ou réversibilité.

Dans une deuxième étape, pour répondre aux mêmes questions, à savoir d'une part d'étudier les modes et les comparer avec ceux des composés non traités et d'autre part de suivre et de comprendre l'évolution des fréquences, les largeurs à mi-hauteur et les intensités de certains modes en fonction de la température et leur relation avec la transition. Pour vérifier l'influence des conditions opératoires sur la réversibilité de la transition de phase II, des spectres Raman ont été enregistrés par deux procédés de chauffage et de refroidissement différents, l'un rapide par chalumeau, l'autre par chauffage progressif dans un four et un refroidissement relativement long dans des tubes scellés sous vide primaire (Figure IV.12).



**Figure. IV.12 :** Tube scellé, porté à fusion à son extrémité  
(a) dans un four et (b) par chalumeau.

Les spectres Raman sont enregistrés en fonction de la température et de la zone exposée à différents flux thermiques. On retrouve les pics caractéristiques des différentes fonctions

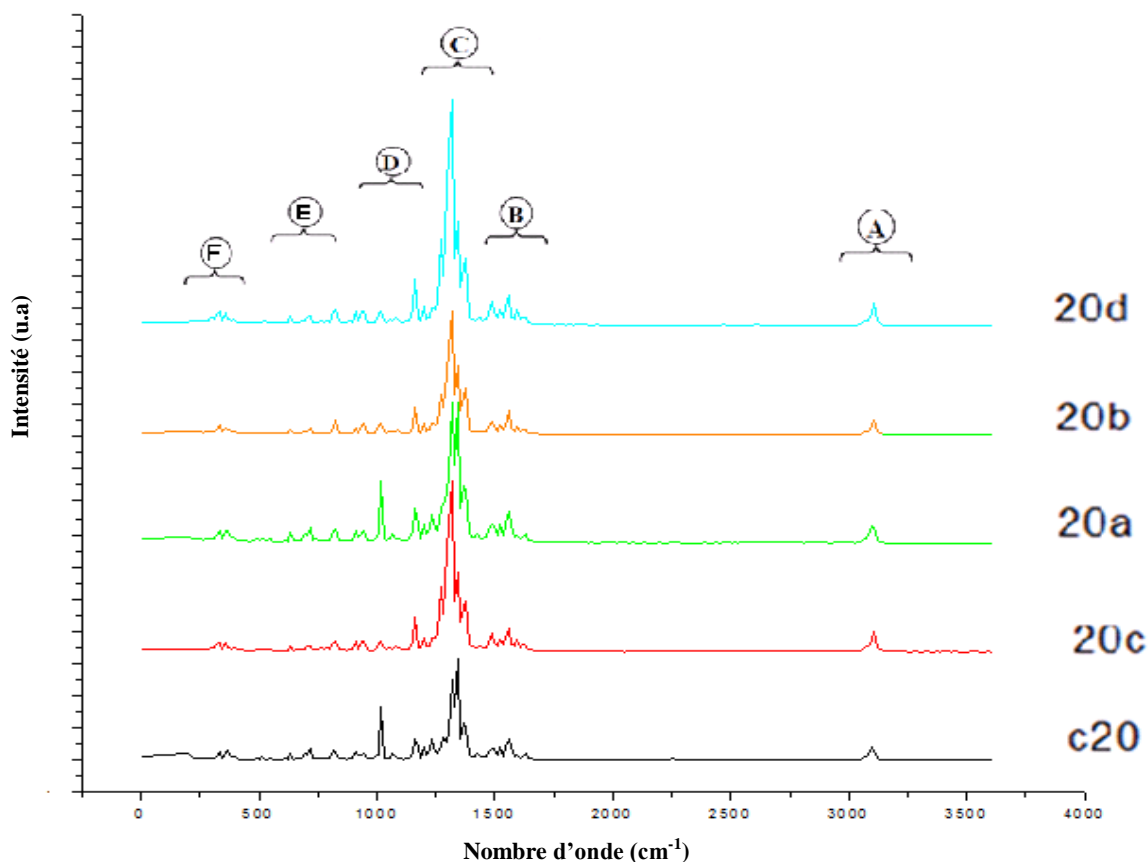
aromatiques nitrées. Donc, on provoque le passage d'un état à un autre sous l'effet d'une contrainte extérieure, qui est la température dans notre cas. On a constaté :

- La première région en haut, ne semble pas être trop affectée thermiquement (L'échantillon à la même couleur du produit de départ) ... **20A**
- La seconde région (le milieu) contient deux parties montrant un contraste de couleur.

Nous avons pris les deux parties:

- Région entre jaune et marron ..... **20B** (au milieu)
- Région marron ..... **20C** (en bas)
- La troisième région (le fond du tube) ..... **20D**
- Région fusionnée par chalumeau ..... **C20**

La figure IV.13, montre les spectres Raman pour les deux modes de chauffage. Sur les spectres on distingue les zones formées relatives aux différents gradients thermiques: échantillon non traité de colleur jaune (**C20**), zone intermédiaire (**20A** et **20B**), bas du tube (**20D**) et (**20C**) représentant l'échantillon après la portée à fusion de l'extrémité du tube scellé par chalumeau.



**Figure IV.13 :** Comparaison des spectres Raman  
(Comparaison des parties d'intérêt entre les deux phases).

La figure IV.13, présente l'évolution des spectres Raman de *PicPy*, pour deux modes de chauffage relativement différents (rapide et lent). Les spectres sont semblables (même allure), mais en réalité ils présentent des modifications à cause des réseaux cristallins différents des phases I et II. Ces modifications se voient à travers une diminution considérable de l'intensité des bandes, une augmentation de leurs largeurs et la formation de plusieurs épaulements.

Les changements observés sur les bandes, indiquent qu'il y a modification du réseau cristallin, sans doute à cause de l'interaction Anion-Cation; c'est-à-dire un allongement des liaisons sous l'effet de la température. Il est clair, à partir des spectres Raman, que l'intensité des bandes dépend fortement de la température; ceci montre que la transition de phase est accompagnée d'un changement des intensités des modes Raman qui varient de manière significative. Les modifications les plus apparentes caractérisent la région (C) des spectres.

Une analyse de l'évolution caractéristique de certaines excitations Raman sera effectuée pour mettre en évidence l'influence des changements structuraux sur les spectres Raman.

D'une manière générale, toutes les bandes Raman évoluent avec la température et leur évolution est facilement observable par comparaison des spectres. Nous avons effectué une analyse des spectres Raman de la figure IV.3; on observe des changements sont observés sur certaines bandes caractéristiques et peu de modes restent insensibles à la transition de phase; une décomposition des spectres est utile pour mieux illustrer ces changements qui se produisent.

### *Discussion*

Des spectres Raman sont enregistrés sur une plage de fréquences allant de 180 à 3500  $\text{cm}^{-1}$ , ce domaine inclut les fréquences de vibration d'intérêt. De nombreux recouvrements observés dans la région 1600-400  $\text{cm}^{-1}$ , rendent l'attribution des fréquences dans ce domaine spectral particulièrement difficile. Seule une décomposition du spectre Raman permet de mettre en évidence les composantes attendues, et par souci de clarté, nous avons décomposé le spectre Raman pour mieux comparer les intensités et les déplacements des bandes Raman en fonction de la température. Donc, nous avons examiné les différentes régions spectrales de la figure IV.13, riches en informations et fournissant également des renseignements intéressants. Ces spectres vont, dans ce qui suit, être grossièrement décomposés et divisés en trois régions spectrales (le détail de l'attribution des bandes est présenté dans le tableau IV.1).

#### **a. Région entre 3050-3150 $\text{cm}^{-1}$**

Les vibrations d'élongation CH apparaissent aux alentours de  $3000\text{ cm}^{-1}$  dans la majorité des composés organiques. Ici et comme pour tous les cycles aromatiques, la bande entre  $3100$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des liaisons CH aromatiques avec les vibrations des liaisons OH et NH (il est assez difficile d'exploiter les bandes qui forment un massif complexe).

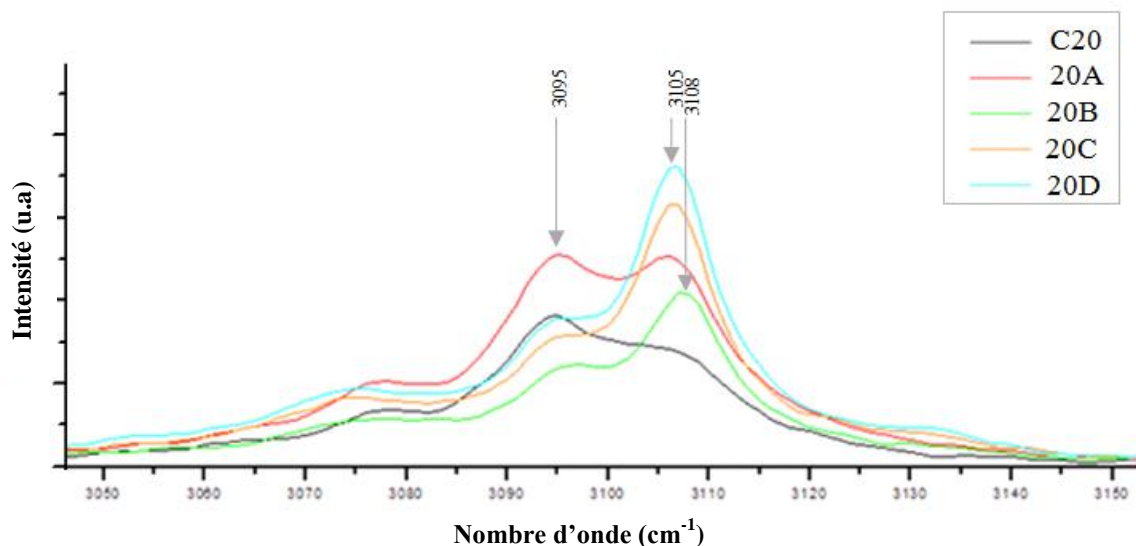


Figure IV.14. (a) : Région spectrale entre  $3050$  et  $3150\text{ cm}^{-1}$ .

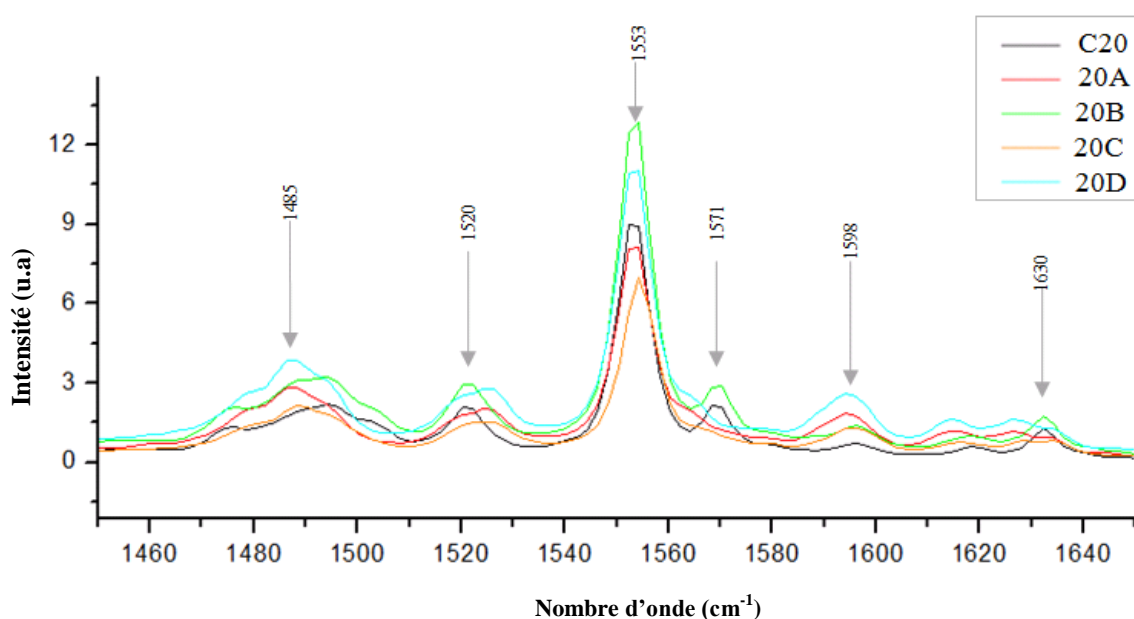
La figure IV14(a) représente la région  $3150\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ . Dans cette région les intensités des bandes de vibration sont faibles et elles sont affectées principalement aux vibrations d'élongation C-H car les composés aromatiques présentent souvent des bandes faibles dans cette région. Cette bande peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement O-H impliqué dans les liaisons hydrogène, couplée à la vibration d'élongation C-H. Sa position dépend de la distance entre les atomes et de la distance O-H; elle se manifeste clairement dans le spectre Raman sous forme de deux faibles bandes larges, tandis que dans le spectre infrarouge, elle apparaît sous forme d'une bande large plus intense et dissymétrique.

Ainsi, on remarque sur la figure IV.14 (a) que l'augmentation de la température est accompagnée d'une variation du profil de la bande centrée autour de  $3105\text{ cm}^{-1}$  et d'une augmentation de l'intensité. En effet, l'étirement a besoin de beaucoup plus d'énergie que la déformation pour avoir lieu (forte polarisation des modes d'étirement CH) [42-47].

#### b. Région entre $1450$ et $1650\text{ cm}^{-1}$

Les vibrations d'élongation et de contraction des différentes liaisons apparaissent dans cette région. La forme et l'intensité relative des bandes dépendent du mode de substitution et de la nature du substituant. La plupart des cycles aromatiques absorbent fortement dans cette région

en raison des vibrations d'élongation de squelette et donnent lieu à des bandes caractéristiques à la fois dans les spectres Raman et IR. La bande d'élongation symétrique de la liaison double C=C du cycle se situe à  $1485\text{ cm}^{-1}$  et la seconde due aux élongations antisymétriques de cette même liaison apparaît à  $1598$  et à  $1520\text{ cm}^{-1}$ . Ces structures, présentent des changements se traduisant par le changement de la position des bandes et par l'augmentation de leurs intensités [50-59].



**Figure IV14 (b) :** Région spectrale entre  $1450$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres de la figure IV14 (b) sont comparables, au niveau des intensités des bandes avec des petits écarts. Le changement de structure s'accompagne par l'apparition d'un petit épaulement à  $1571\text{ cm}^{-1}$  avec l'augmentation de la température, pour les échantillons C20 et 20B, attribué au mode  $\nu_{\text{asym}}(\text{NO}_2)$  dominé par le pic centré à  $1553\text{ cm}^{-1}$ . Ces décalages en fréquences (perturbation) sont dus à la déformation de la liaison hydrogène intermoléculaire et aussi au groupe attaché, car les bandes du squelette (impliquant des élongations carbone à l'intérieur du cycle) apparaissent fréquemment comme des doublets, dépendant de la nature des substituant du cycle. Cette bande de faible intensité, représente les modifications de la vibration asymétrique  $\text{NO}_2$  en couplage avec l'élongation de la liaison de valence C-O du cycle aromatique, qui présente un déplacement de  $3\text{ cm}^{-1}$  vers les hautes fréquences avec la température. De même, on observe l'existence d'une petite bande très large et dissymétrique centrée aux alentours de  $1485\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations asymétriques du groupe de valence  $\text{NO}_2$  couplée avec d'autres vibrations, telles que les vibrations C=C dans le plan.



La bande à  $1522\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation de la liaison N-H associée également à la LH. Les modes  $\nu(\text{CO})$  du cycle s'engagent dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires et les bandes correspondantes se déplacent vers les basses fréquences.

Les bandes à  $1592$  et à  $1553\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison N-H et associée également à la bande LH. La bande à  $1598\text{ cm}^{-1}$ , demeurent invariante en position. Toutefois, on constate que l'intensité de ce pic est influencée par le changement de la configuration de la molécule (plan) [45,40].

### c. Région entre $1100$ et $1450\text{ cm}^{-1}$

Cette région est la plus intéressante, car elle contient les vibrations des liaisons C=C du cycle et les vibrations  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ . La figure IV.14(c) représente une comparaison des différents spectres dans la région comprise entre  $1100$ - $1450\text{ cm}^{-1}$ . Cette région est classiquement dominée par des vibrations internes engagées dans des liaisons telles que la liaison hydrogène, en particulier le massif relativement large entre  $1250$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , où les bandes sont plus intenses et les modifications sont les plus importantes. Cette région contient les bandes les plus importantes et les plus riches en information [56,52].

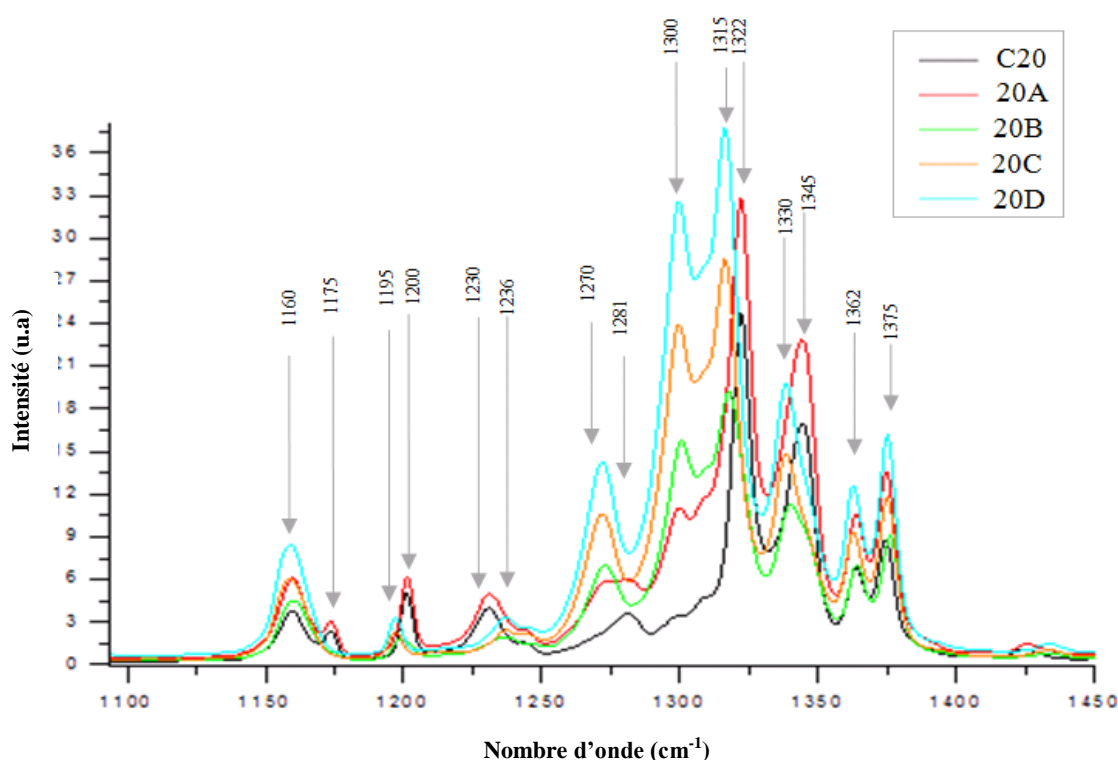


Figure IV.14 (c) : Région spectrale entre  $1100$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$

Ces bandes sont relativement proches les unes des autres et sont relativement intenses, c'est la région spectrale la mieux adaptée à l'étude de l'effet de la température. La plupart des modes observés dans cette région résultent de couplages plus ou moins forts entre différents types de vibrations, toutes orientées dans le plan de la molécule.

Il s'agit essentiellement des vibrations de squelette (élongations CC, CN et  $\nu_{\text{sym}}$  C-NO<sub>2</sub>) et des déformations CH et NH. Il est bien clair à partir de la figure IV.14 (c), que l'allure des spectres dépend fortement de la température. On peut considérer que la transition de phase, peut se traduire par l'évolution de l'intensité relative de ces pics et le déplacement des bandes telles qu'illustrées par ces spectres, ce qui peut être interprété par la transition ou le changement de structure. En effet, une modification profonde de la dynamique est observée suite à la modification des interactions intermoléculaires. Ceci s'accompagne de l'apparition d'une bande vers 1300  $\text{cm}^{-1}$  et la disparition de l'épaule de la bande à 1165  $\text{cm}^{-1}$  que nous attribuons à la liaison C-O des aromatiques ( $\nu_{\text{Ph-O}}$ ), c'est-à-dire la liaison hydrogène. Avec l'augmentation de la température, la bande intense avec un épaule localisé à 1298  $\text{cm}^{-1}$  gagne fortement en intensité et s'élargit également jusqu'à venir perturber la ligne de base vers 1325  $\text{cm}^{-1}$  lorsque la température atteint approximativement 373K; son maximum est légèrement déplacé vers les hautes fréquences (7  $\text{cm}^{-1}$ ). La bande à 1230  $\text{cm}^{-1}$  est associée à la vibration d'élongation de la liaison LH, avec des faibles déplacements des modes de vibration des liaisons CN de 1233  $\text{cm}^{-1}$  vers les hautes fréquences avec l'apparition d'un petit épaule (15  $\text{cm}^{-1}$ ).

Cette région, regroupant les contributions de vibrations et de déformation squelette, montre toujours un massif élargi et de faibles intensités d'où émergent plusieurs pics: 1283, 1324, 1345, 1362 et 1374  $\text{cm}^{-1}$ , faiblement séparés et donc faiblement résolus. On note un épaule à 1300  $\text{cm}^{-1}$  et une bande intense à 1269  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de vibrations de valence des liaisons C-C et C-N qui gagne fortement en intensité et dont le maximum est légèrement déplacé vers les basses fréquences (1281  $\text{cm}^{-1}$ ) [45,50].

Ceci s'accompagne de l'apparition d'une bande intense à 1298  $\text{cm}^{-1}$  et d'un épaule à 1324  $\text{cm}^{-1}$  attribué aux vibrations de déformation  $\beta(\text{C-C-C})$  et  $\delta\text{C-H}$ . L'identification des fréquences d'étirement C-N a été assez difficile, car elle est couplée aux vibrations de déformation  $\delta(\text{CH})$  à l'origine des bandes à 1165, 1197 et 1374  $\text{cm}^{-1}$ , qui sont superposées au mode  $\nu\text{C-O}$  par une bande forte observée à 1314  $\text{cm}^{-1}$  (phénols) liée à la liaison hydrogène entre des ions picrate et l'ion pyridine.

On constate que la bande asymétrique de NO<sub>2</sub> située à 1345  $\text{cm}^{-1}$  s'écarte légèrement de sa position. Toutefois, l'intensité relative et le déplacement de cette bande, également associés à

la vibration  $\beta$  (C-O), peuvent être interprétés comme un signe de perturbation de la liaison. La liaison hydrogène (LH), serait alors responsable de l'abaissement de fréquence de la vibration de valence et du dédoublement de cette bande quand la température augmente [45].

L'évolution de l'intensité dans cette région est néanmoins attribuée à la transition de la Phase I  $\rightarrow$  Phase II, ainsi qu'à un décalage de quelques  $\text{cm}^{-1}$  des modes  $\delta(\text{CH})$  à 1165, 1233 et 1324  $\text{cm}^{-1}$ , en fonction de l'augmentation de la température, accompagnée d'un changement d'intensité relative. Le déplacement de certaines bandes du cycle est une conséquence de l'abaissement de la symétrie, observé dans la littérature sur des composés similaires tels que les nitrobenzènes. Les intensités des raies caractéristiques de ces groupements montrent un décroissement sensible avec la température [43]. Le déplacement des modes  $\nu\text{NO}_2$  et  $\nu\text{C-N}$  vers les basses fréquences peut être attribué à la déformation des liaisons hydrogènes intermoléculaires entre  $\text{NO}_2$  et un groupement NH; ce qui prouve que le phénomène de transition a eu lieu et que les groupements C-O, C-N et  $\text{NO}_2$  sont influencés durant ce processus. Cette région, avec ces changements, offre une possibilité de distinguer les deux polymorphes. Une explication de ce comportement pourrait aussi être basée sur les changements de la symétrie du système cristallin.

Les bandes situées aux basses fréquences ( $<1300 \text{ cm}^{-1}$ ) sont généralement associées aux déformations angulaires des liaisons C-H [43-49].

#### d. Région entre 900 et 1100 $\text{cm}^{-1}$

La zone de 900 à 1100  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV.14 (d)) correspond aux modes de déformation du cycle aromatique et aux élongations C-C et C-O; ces modes ne sont pas insensibles à la température. Un abaissement de l'intensité dans cette région est observé sur la plus part des bandes, avec un petit déplacement ( $5\text{cm}^{-1}$ ) vers les hautes fréquences des pics observés à 941  $\text{cm}^{-1}$  et à 1021  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que l'épaule à 925  $\text{cm}^{-1}$ , accompagné d'un changement de l'intensité relative des modes. Les pics à 910 et à 1085  $\text{cm}^{-1}$  semblent insensibles à la température; en effet, on observe une variation de l'intensité avec conservation de l'allure des bandes (sans déplacements) [39-44]. Nous notons l'existence d'une bosse à 1052  $\text{cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration de déformation dans le plan de la liaison C-H. Une autre bosse apparaît autour de 943  $\text{cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la liaison C-C des cycles. La bosse de très faible intensité, à 1176  $\text{cm}^{-1}$ , est propre à la liaison C-C du cycle.

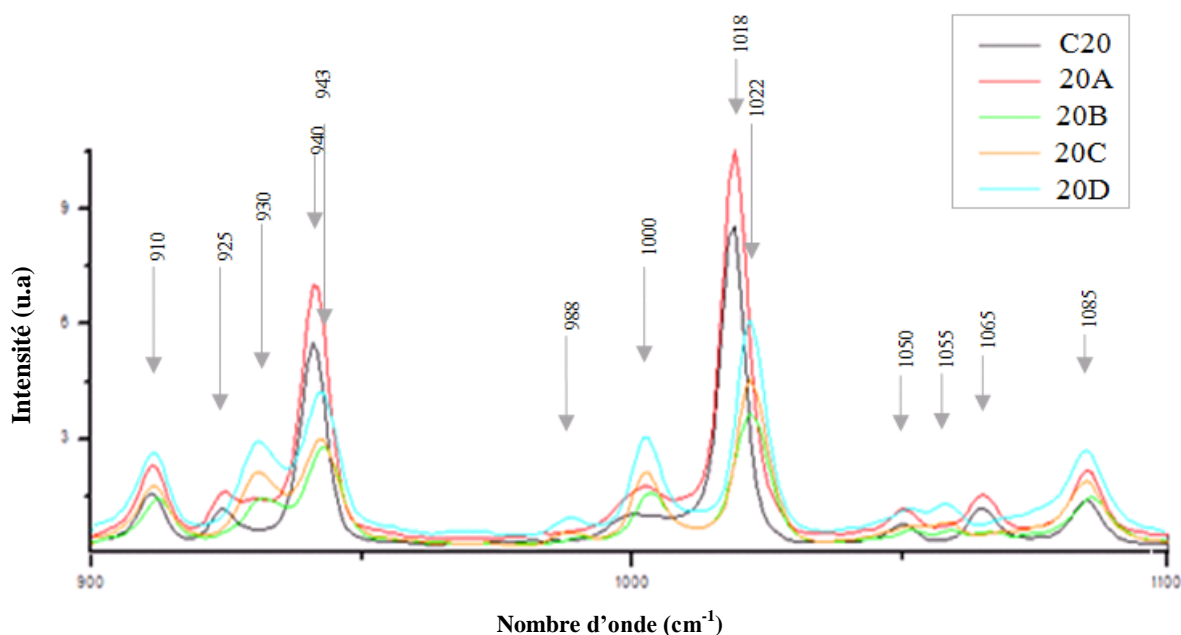


Figure IV.14 (d) : Région spectrale entre 900 et 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

On observe donc un changement de profil et un déplacement des bandes dans la région entre 900 et 1068  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux modes de déformation C-H, d'étirement C-C et de cisaillement des groupements  $\text{NO}_2$ . La bande vers 1000  $\text{cm}^{-1}$ , est assignée aux déformations angulaires dans le plan des liaisons C-H avec  $\delta(\text{CCC})$  [57-61]. Des petites bandes sont observées entre 1050 et 1067  $\text{cm}^{-1}$ , assignées aux déformations angulaires dans le plan des liaisons C-H. On remarque toujours la similitude du comportement des spectres enregistrés dans les cas C20 et 20A. L'épaule au voisinage de 1000  $\text{cm}^{-1}$  de faible intensité est attribué à la liaison C-N couplée aux modes de déformation du cycle  $\delta$  (C-C), les fréquences des petites bandes à 910 et à 1085  $\text{cm}^{-1}$  semblent insensibles à la température et on n'observe que la variation de l'intensité (déformation hors plan u cycle). Nous pouvons également remarquer que la raie à 941  $\text{cm}^{-1}$ , correspond aux modes de déformation hors plan C-C-H avec un déplacement d'environ 5  $\text{cm}^{-1}$ ; ce déplacement, sous l'effet de la température ainsi que la variation du rapport d'intensité des bandes sont causés par changement d'environnement provoqué par la transition de phase. L'épaule à 925  $\text{cm}^{-1}$  subit un léger déplacement, accompagné d'une augmentation d'intensité, tandis que les effets sont inversés pour les bandes à 941  $\text{cm}^{-1}$  et à 1021  $\text{cm}^{-1}$ , où on constate une diminution de l'intensité. Par ailleurs, la bande à 910  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des déformations hors-plan des liaisons CH du noyau benzénique, ne subit aucun déplacement. Les changements observés sur le spectre lors de la transition de phase révèlent des informations pertinentes. La disparition des bandes situées à

678  $\text{cm}^{-1}$  et à 711  $\text{cm}^{-1}$  et l'apparition de la bande vers 621  $\text{cm}^{-1}$  et la très forte diminution de l'intensité de la bande due aux vibrations d'élongations de la liaison NH à 3154  $\text{cm}^{-1}$  montrent que cette dernière est fortement affectée par ce changement.

#### e. Région entre 750 et 850 $\text{cm}^{-1}$

Cette région (Figure IV.14 (e)) est caractérisée par la présence d'une seule raie relativement fine située à 820  $\text{cm}^{-1}$ , elle est intense et bien isolée des autres modes. Elle est associée aux mouvements de déformation dans le plan C-NO<sub>2</sub> et des déformations angulaires hors plan des liaisons C-H ( $\gamma$  C-H).

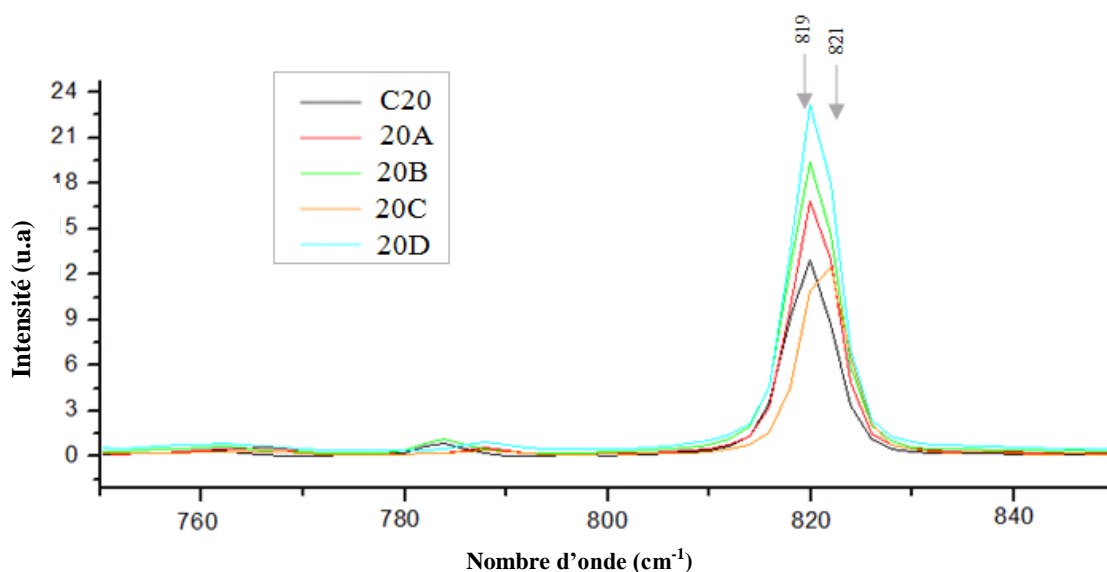


Figure IV.14 (e) : Région spectrale entre 750 et 850  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette bande est sensible à l'élévation de la température. Son intensité subit une perturbation, sans subir de déplacement. Seul le spectre de la zone 20C, semble présenter un décalage (20C) et la largeur à mi-hauteur du pic à 820  $\text{cm}^{-1}$  diminue progressivement. Cette bande de forme symétrique, provient des déformations angulaires, hors du plan. Les vibrations des liaisons C-H des cycles sont relativement faciles à identifier et sont couplées de manière importante aux atomes d'hydrogène adjacents caractéristiques d'un noyau benzénique et à la déformation hors-plan symétrique des vibrations NH et les vibrations NO<sub>2</sub> hors plan (ciseaux).

#### f. Région entre 250 et 450 $\text{cm}^{-1}$

Le pic de faible intensité localisé à 330  $\text{cm}^{-1}$  sur la figure IV.14 (f) est assigné à la vibration de flexion dans le plan des groupements NO<sub>2</sub> ( $\beta$ NO<sub>2</sub>) et  $\delta$ (C-C). Son intensité diminue

significativement pour atteindre un minimum lorsque l'échantillon est porté à 388K, puis augmente à nouveau pour se situer entre celles des deux échantillons, à température ambiante et à la température de fusion par chalumeau. Par ailleurs, les pics de plus faible intensité subissent un léger déplacement vers les hautes fréquences [49-51].

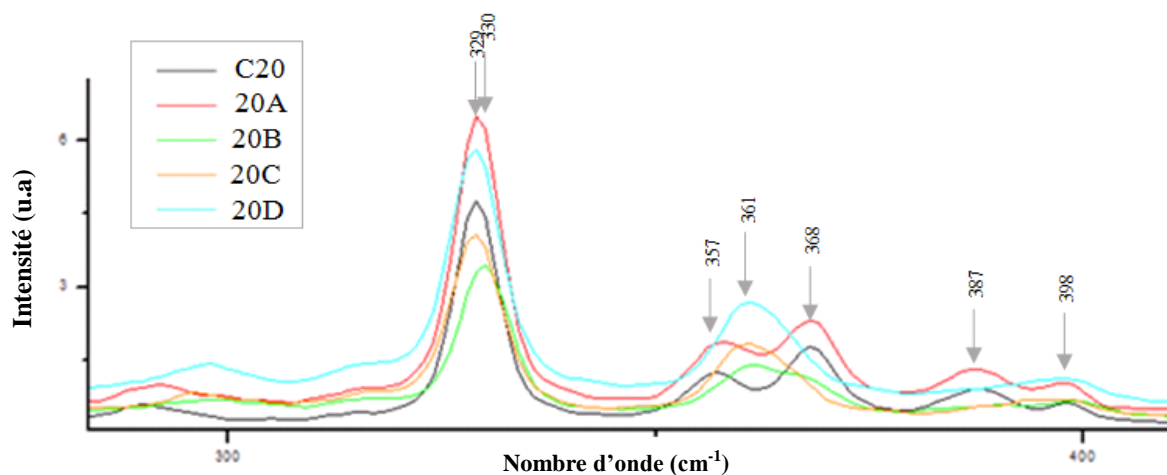


Figure IV.14(f) : Région spectrale entre 250 et 450  $\text{cm}^{-1}$

Les deux très faibles bandes situées entre 380 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , sont attribuées à la déformation dans le plan  $\delta\text{C-NO}_2$  et  $\gamma\text{C-C}$ . Les changements observés sur ces spectres sont liés à la température, ce qui témoigne d'une évolution structurale et cristalline du composé. Les intensités relatives des bandes sont modifiées considérablement quand on passe d'une température à une autre, par exemple, la bande à 1237  $\text{cm}^{-1}$  peut provenir de la contribution des vibrations d'élongation  $\nu(\text{CO})$  (phénolique) et de la liaison LH; cette bande assez large, localisée à 1345  $\text{cm}^{-1}$ , se déplace sous l'effet de la température à 1330  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres de la figure IV.13, permettent de mieux visualiser ces évolutions, on déduit le comportement de certains paramètres de bandes tels que leur déplacement, leurs intensités relatives et de leurs largeurs à mi-hauteur en fonction de la température, associée à la transition de phase. L'échantillon fusionné par le chalumeau dans le tube scellé, a évolué. Son spectre, qui ressemblait au départ à celui de la phase II "après fusion", a changé. Le suivi de ces modes en fonction de la température reflète bien l'existence d'une transition de phase au voisinage de 358°K. Rappelant que ces attributions sont en bon accord avec ceux rapportées dans la littérature pour des composés analogues. Cependant, l'attribution des modes observées n'est pas aisée.

#### IV.4. Analyse et suivi de quelques paramètres de bandes

Un spectre Raman contient diverses informations qualitatives et quantitatives relatives à l'état chimique et physique du matériau au moment de son analyse. La difficulté réside principalement dans le découplage des différentes contributions, responsables du décalage des bandes.

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (Figure IV.15):

- La position des raies.
- La largeur des pics à mi-hauteur.
- L'intensité des pics
- Le déplacement des pics.

De ce fait, l'analyse des raies est généralement basée sur le suivi de ces informations quand on varie la température. La figure IV.15 donne la nature des principales informations pouvant être extraites à partir d'une bande de diffusion Raman [14].

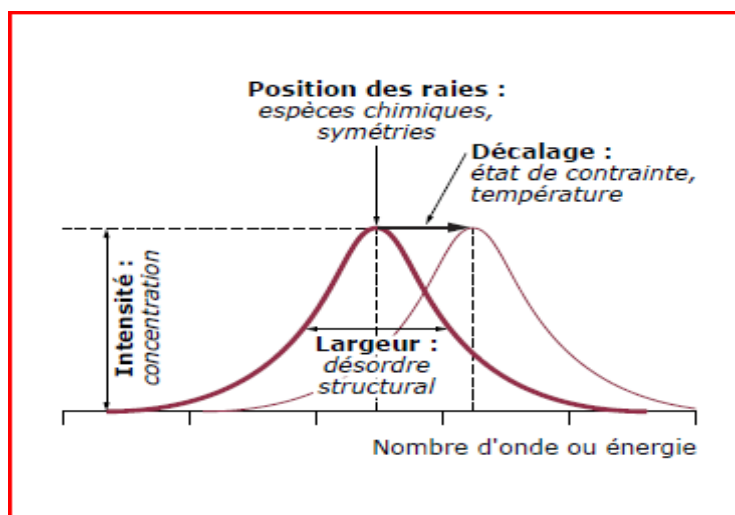
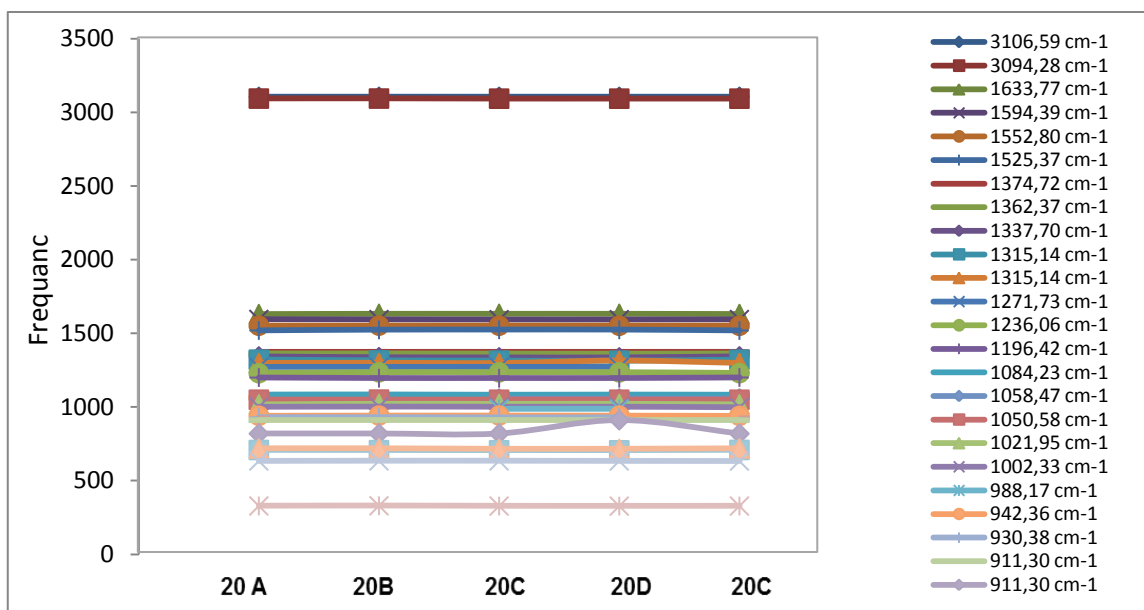


Figure IV.15 : Paramètres d'une bande Raman [14].

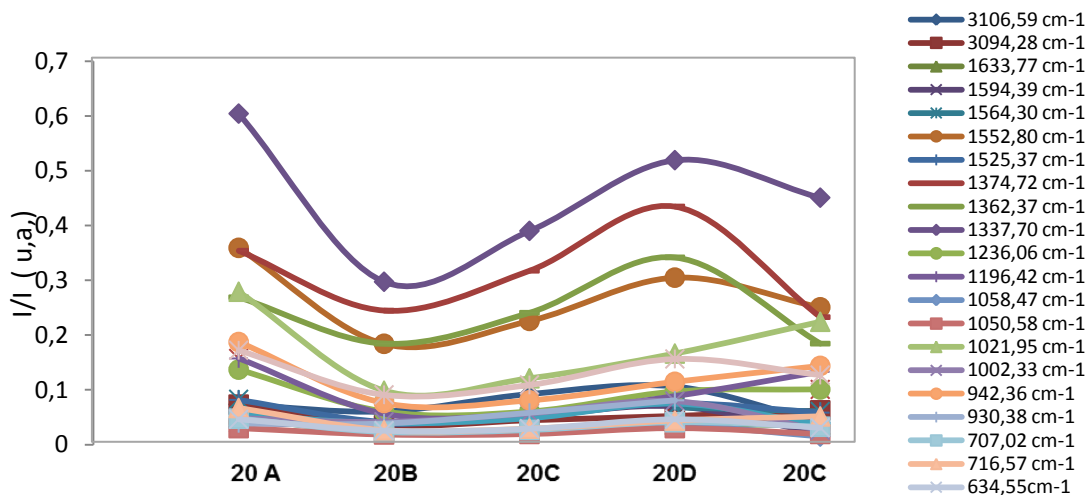
Afin de mieux suivre et caractériser les modifications spectrales, nous avons tenté de suivre et d'évaluer les évolutions des paramètres suivants: *Intensité, déplacement et largeur à mi-hauteur des bandes* et ceci pour les modes les plus favorables à l'observation. A la transition, on a des changements et comme évoqué précédemment, ces changements peuvent être expliqués par les modifications structurales obtenues entre 358K et 383K, observées au niveau des déplacements des bandes relativement faibles et au niveau de leurs intensités relatives.

Sur la figure IV.16 sont représentés les changements affectant le déplacement des bandes, leurs intensités relatives ainsi que leurs largeurs à mi-hauteur, en fonction de la température.

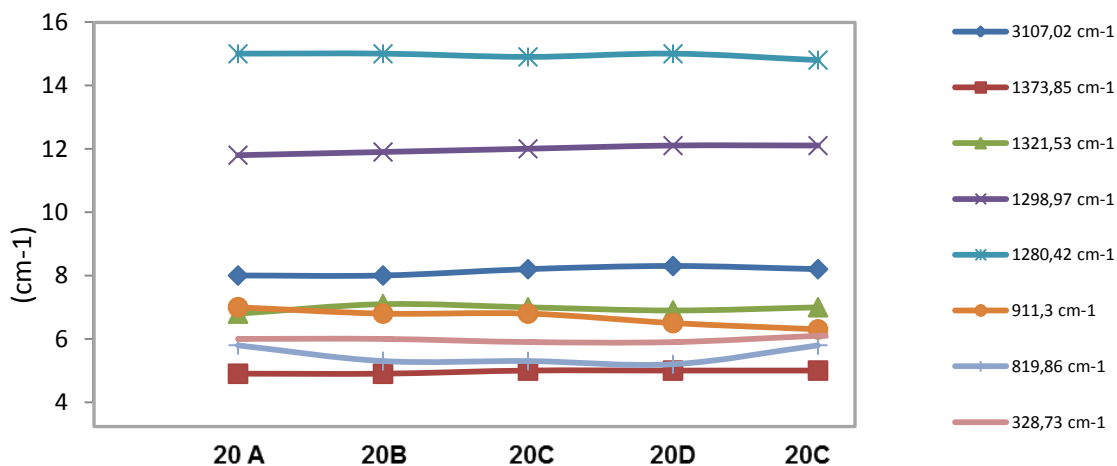


a)

b) Déplacement des bandes



b) Intensités relatives



c) Largeur à mi-hauteur

Figure IV.16 : Evolution, en fonction de la température : a) du déplacement des bandes, b) des intensités relatives et c) des largeurs à mi-hauteur dans le PicPv



Afin d'observer les petits changements lors de la transition de phase ou dans la symétrie moléculaire et de la structure, une analyse de l'évolution en température des caractéristiques de certaines excitations Raman sera faite dans le but de mettre en valeur l'importance de ces changements.

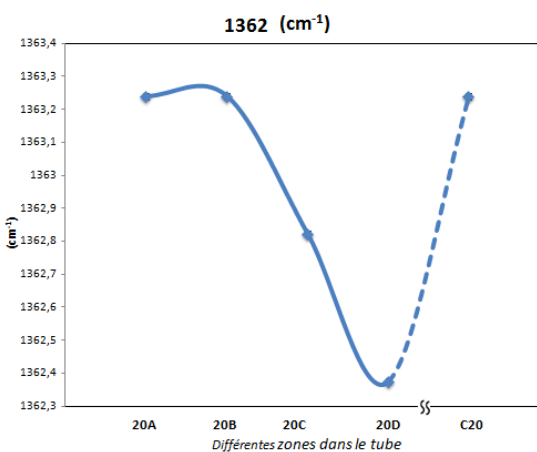
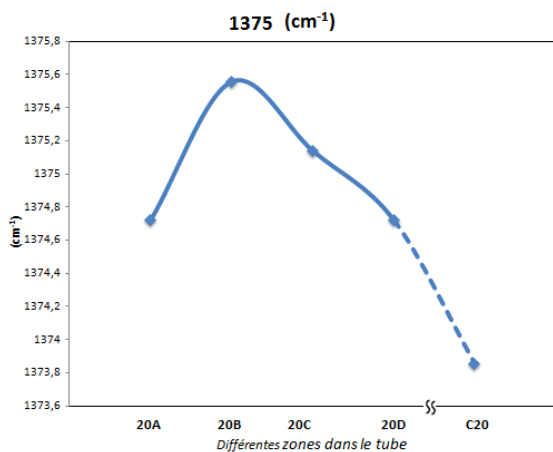
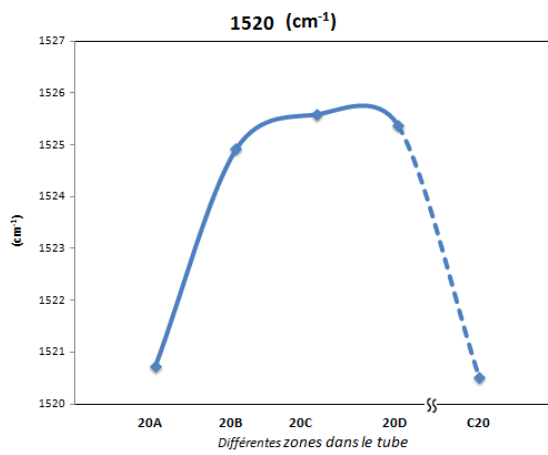
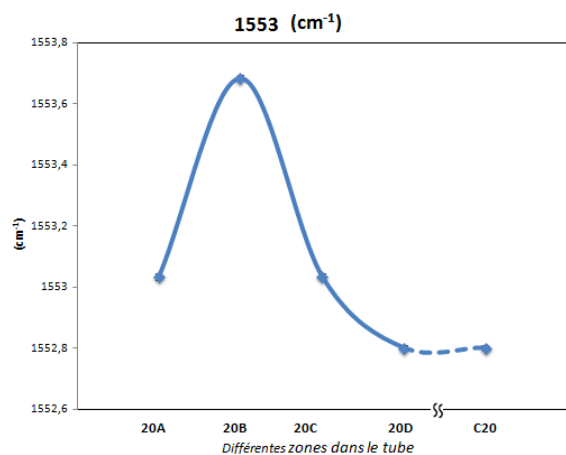
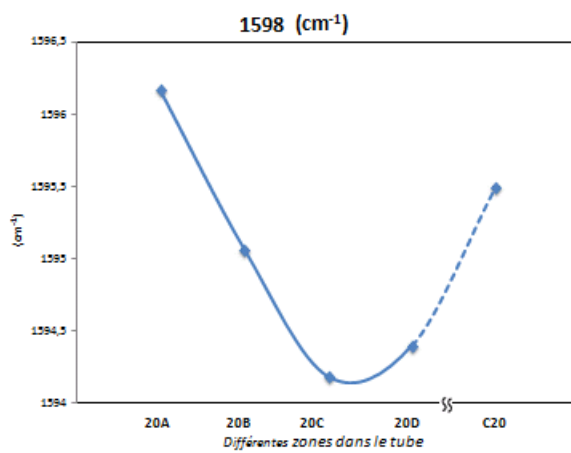
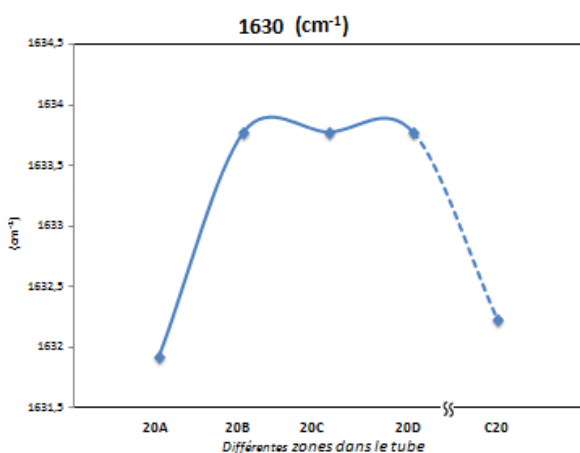
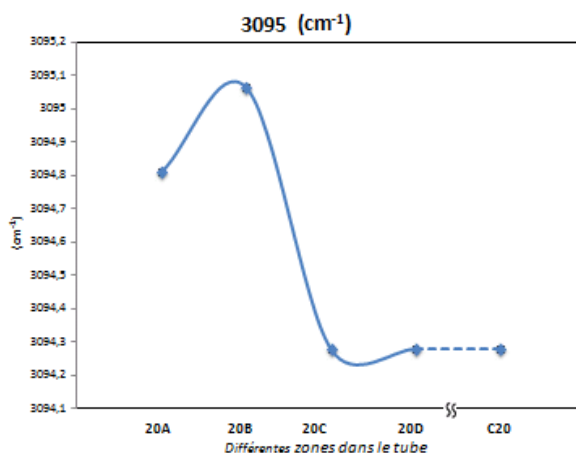
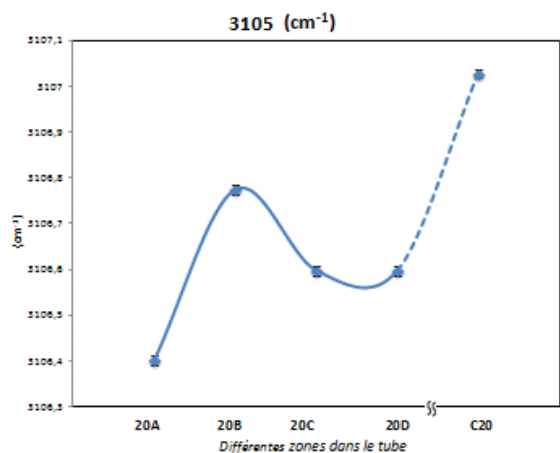
Macroscopiquement, les déplacements et les largeurs à mi-hauteur évoluent de façon linéaire, ce qui laisse supposer, que les modes de réseau restent inchangés et insensibles à la transition ou à tout réarrangement; par contre, les intensités relatives évoluent de façon non linéaire avec la température.

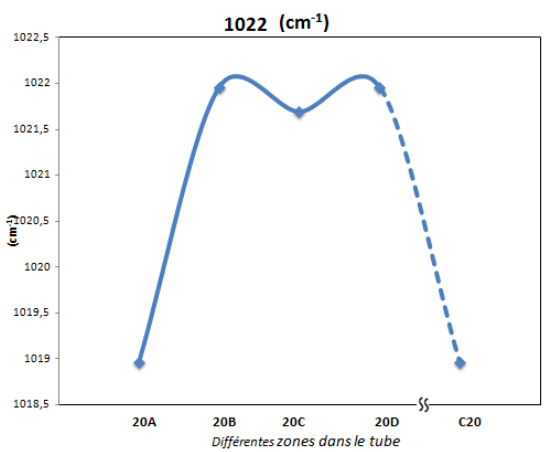
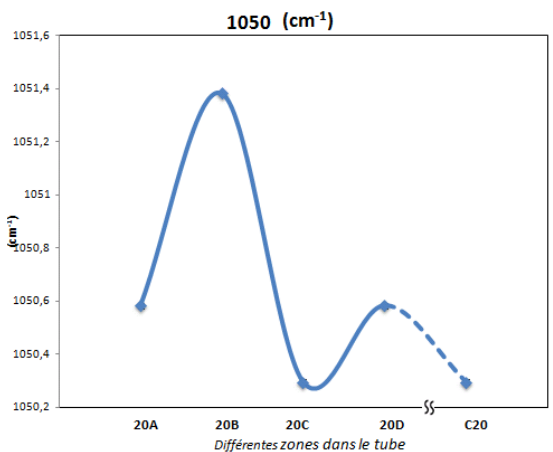
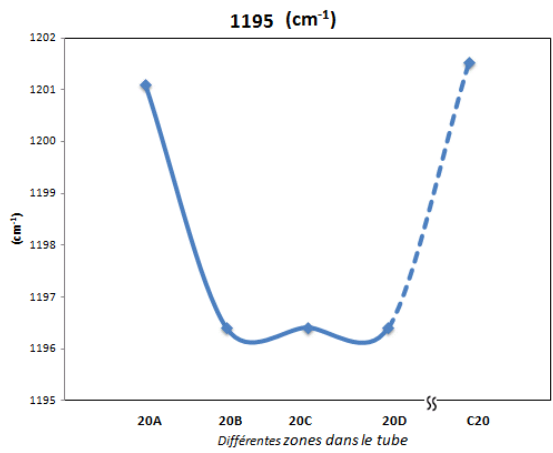
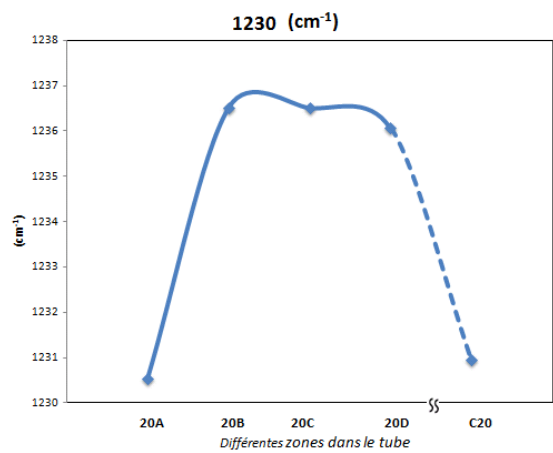
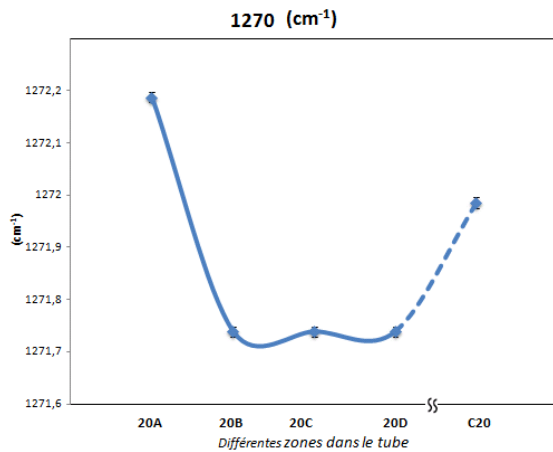
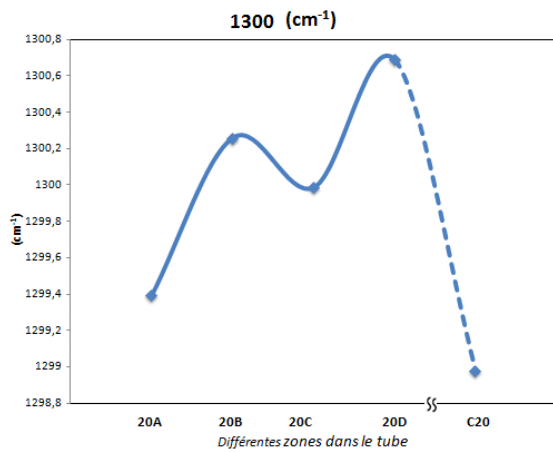
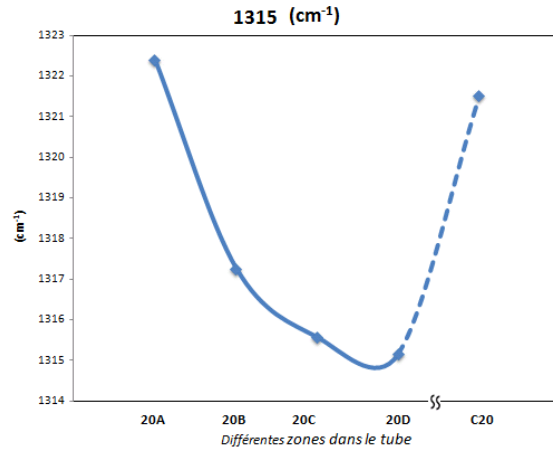
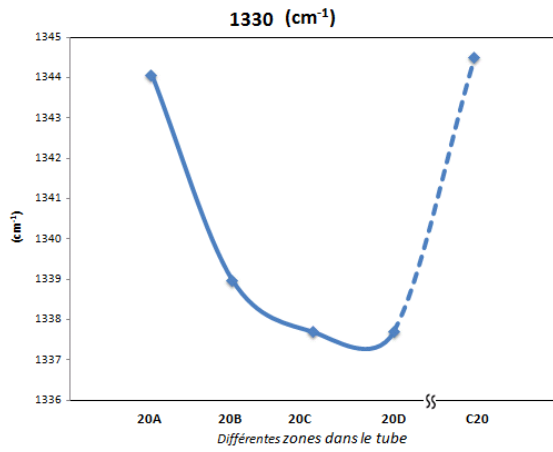
### *1- Déplacements des bandes Raman*

Sachant que le déplacement d'une bande peut être le résultat d'une sollicitation (contrainte) à l'échelle macroscopique (à l'échelle moléculaire), traduite par une perturbation des longueurs des liaisons, donc les vibrations des liaisons sont modifiées et suivies d'un changement affectant les distances interatomiques. Cela se traduit, sur le spectre, par un déplacement de la bande. Par ailleurs, certains modes ne sont pas affectés de manière significative quant aux positions de leurs bandes.

Par comparaison des spectres Raman du complexe *PicPy* (Figure IV.13), on constate un éclatement des bandes dû à la multiplicité des modes de vibrations. Sur la figure IV.17 nous représentons l'évolution des positions de bandes, suite au changement de la symétrie cristalline qui passe du groupe  $C_{2h}$  dans un groupe spatial  $P_{21}/c$  à une symétrie ponctuelle  $C_i$  dans un groupe d'espace  $P_{-1}$ .

En examinant les différentes figures, on a confirmé l'existence de deux phases (points de flexion) où, en effet, il existe une nette différence de fréquence et une frontière entre la zone de température 20A et les échantillons 20B-20D.





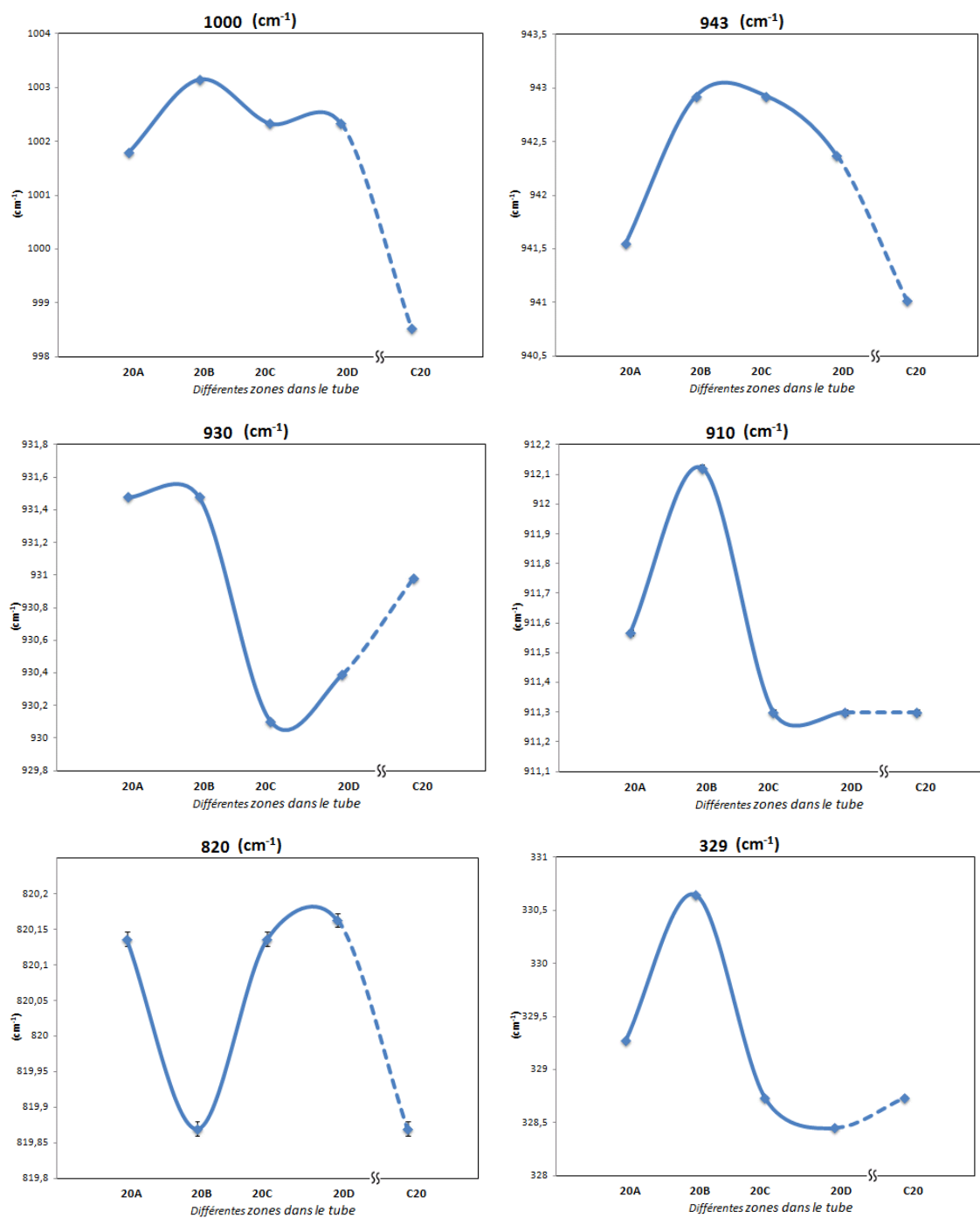


Figure IV.17. Evolution de la position des bandes Raman

On remarque que la majorité des modes subissent de légers déplacements (décalages) et on observe des pentes positives et d'autres négatives avec l'augmentation de la température, indiquant des variations dans les forces de liaisons. L'existence de points de flexion, indique qu'une transition de phase se produit dans les échantillons lors de la variation de la température.

Le déplacement de la bande  $1634\text{ cm}^{-1}$  est proche de celui rencontré pour les fréquences  $1021\text{ cm}^{-1}$ ,  $1236\text{ cm}^{-1}$  et  $1525\text{ cm}^{-1}$ , où on constate un déplacement brusque et positif (augmentation de la fréquence), tandis que les effets sont inversés pour celles situées à  $709$ ,  $1197$ ,  $1314$ , et  $1336\text{ cm}^{-1}$  puisque leurs positions vont vers une diminution de la fréquence au cours de la transition de phase. La diminution de la valeur de la fréquence observée lors du passage de la phase I à la phase II peut s'expliquer par la faible interaction anion-cation; cela indique que les liaisons telles que C-C du squelette des cycles aromatiques sont sollicitées localement en extension avec la température [57-62].

Par ailleurs, il est intéressant de constater que les modes impliquant les liaisons CH ( $\nu\text{ CH}$ ,  $\delta\text{CH}$ ,  $\tau\text{CH}$ ) observés à  $1050$ ,  $1084$  et  $3095\text{ cm}^{-1}$  subissent tous des déplacements conséquents (quelques  $\text{cm}^{-1}$ ) vers les plus basses fréquences suite au changement de phase; ce fait s'explique vraisemblablement par le changement dans l'aromaticité de la molécule induit par la température. La structure de la phase II possède, en effet, un caractère aromatique plus marqué que la structure I grâce à la délocalisation plus importante du système sur les cycles. Cette redistribution du système conduit à une légère modification dans les longueurs des liaisons hydrogène et les modes de respiration des cycles. On peut remarquer que la fréquence Raman des différents modes dans les zones nommées 20B, 20C et 20D subit une légère modification qui n'est pas significative et que les vibrations dans les échantillons 20A et C20, n'indiquent pas de modification. Le comportement de l'échantillon C20, indique un retour à la zone de fréquence initiale avec une absence de la déformation relativement faible de la structure observée sur les échantillons 20B, 20C et 20D. Ces différents comportements fournissent des informations pertinentes sur l'évolution et la distribution des contraintes au sein de la microstructure en fonction de la température. Les décalages observés peuvent résulter de la diminution de la distance moyenne de la liaison, qui est très probablement liée à la transition de phase et qui pourrait suggérer une consolidation importante de la structure cristalline.

D'une manière générale, toutes les bandes relatives à ces vibrations du squelette sont sensibles à la transition de phase et glissent toutes vers les basses fréquences. Un tel déplacement prouve que l'environnement de ces groupements a été modifié; il pourrait être dû à des

variations dans la liaison hydrogène; en effet, la transition de phase est accompagnée par des changements dans les liaisons hydrogènes, qui conduisent à un déplacement des bandes d'élongation C-O et C-N vers les basses fréquences et celui de la déformation NH vers les hautes fréquences. Cela est attribuable à un renforcement des liaisons hydrogènes intermoléculaires. Par conséquent, la constante de force associée aux vibrations intramoléculaires est affaiblie et la fréquence de vibration de ces groupements diminue.

Il est à noter que toute variation structurale affectant la force de liaison C-H entraîne forcément le déplacement du maximum du pic.

## 2- Intensité des bandes Raman

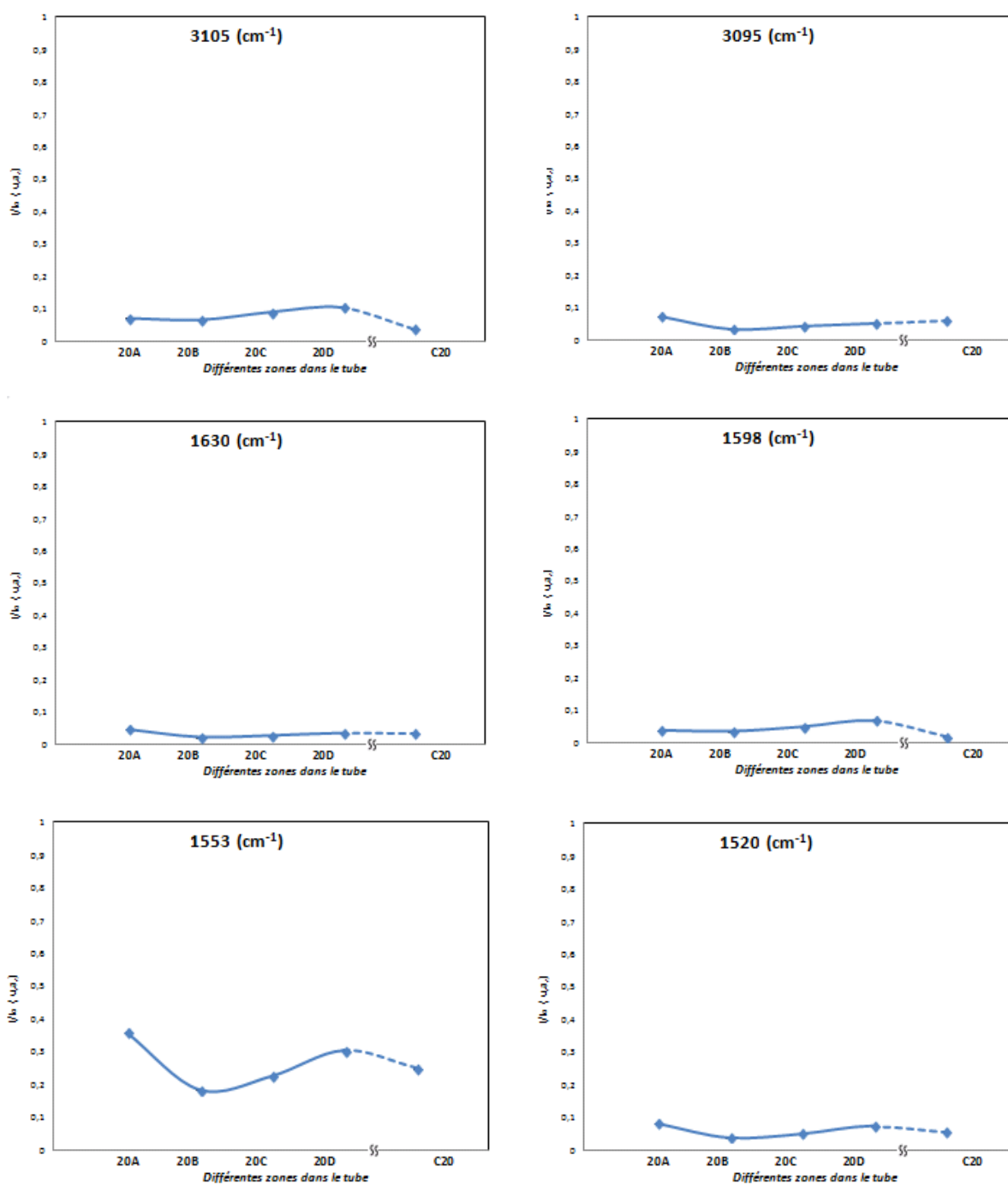
L'intensité de la bande est liée à la variation du moment dipolaire et reflète le nombre des molécules proches voisines dont les oscillations de liaison se couplent et se mettent en phase. On présente sur la figure IV.18 l'évolution de l'intensité du spectre Raman réalisé aux différentes zones formées suite à l'échauffement de l'extrémité du tube. L'intensité des spectres Raman est normée par rapport à l'intensité maximum (relative  $I/I_0$ ), obtenue sur la totalité du spectre (la bande observée à  $1315\text{ cm}^{-1}$ ). Donc, sachant que l'intensité d'une bande est proportionnelle à la rigidité de l'édifice, de ce fait et d'une manière générale l'intensité est d'autant plus forte que la liaison est forte.

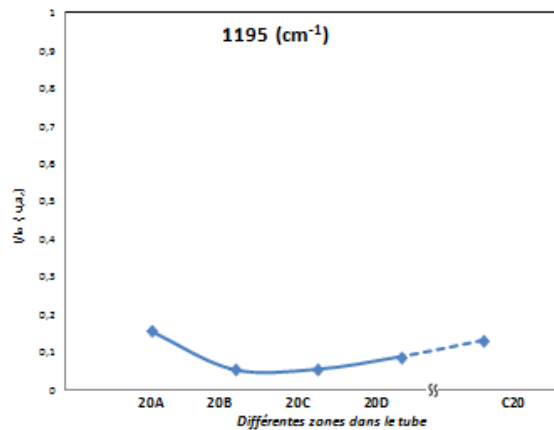
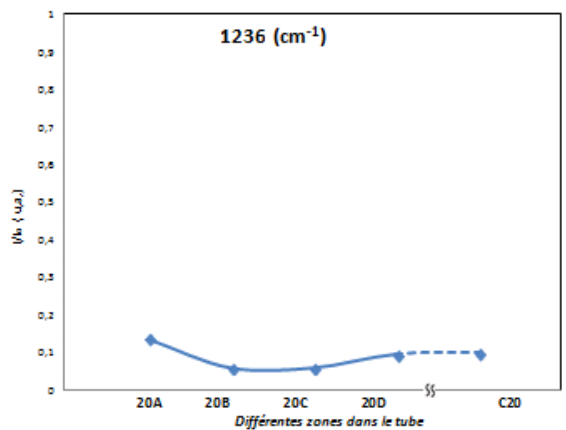
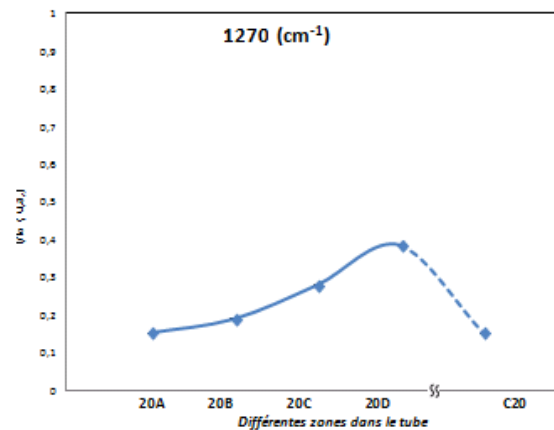
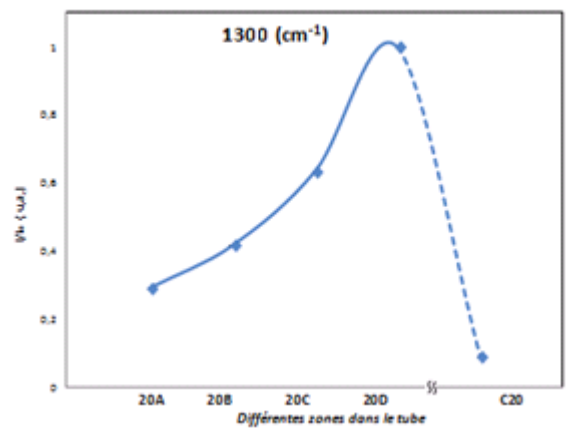
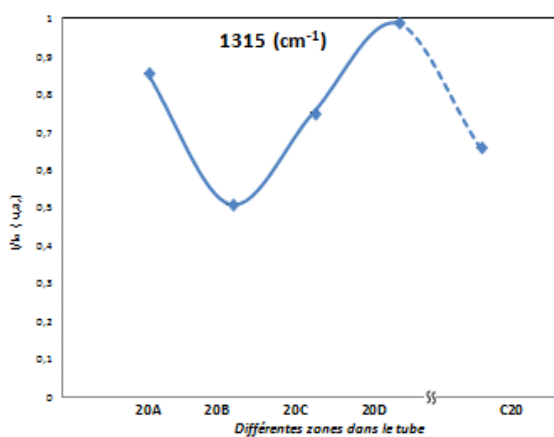
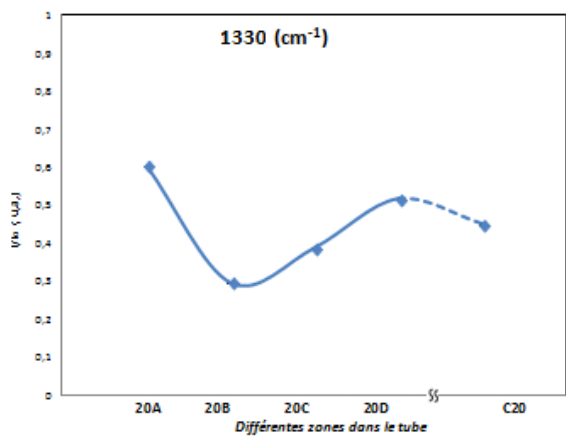
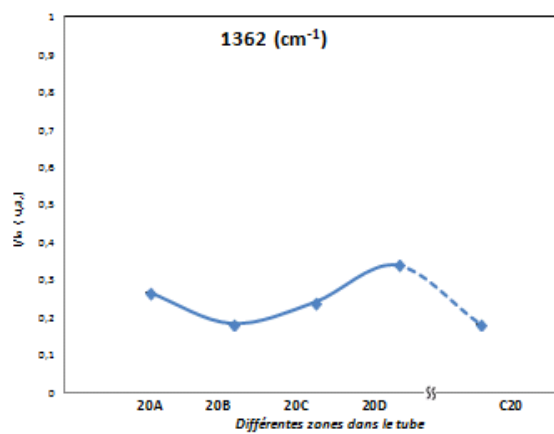
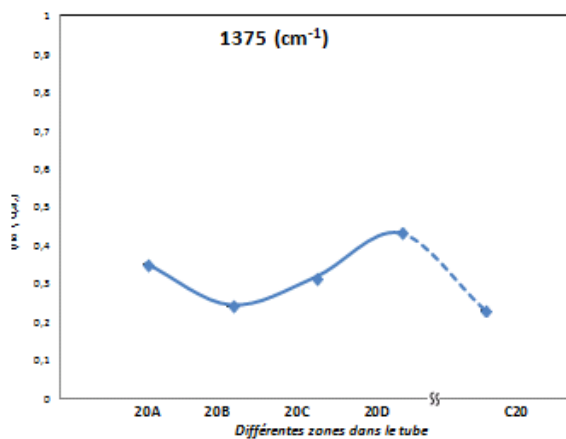
Deux zones différentes sont distinguées dans cette évolution où l'on observe une très légère diminution de l'intensité Raman; on remarque une augmentation progressive de l'intensité jusqu'à atteindre une intensité maximum. Enfin, pour le dernier point (C20) les valeurs de l'intensité s'approchent légèrement de la valeur de départ (sans traitement).

L'augmentation rapide de l'intensité est observée à partir d'un point de flexion correspondant à l'échantillon 20B. Ceci est dû au changement des paramètres cristallins du réseau et à l'établissement d'une nouvelle structure. Nous avons lié ces phénomènes à la présence de deux transitions de phase. Cela est dû à la diminution des liaisons dans les zones d'échantillons entre 20B et 20D, ce qui prouve qu'une transition de phase solide a effectivement eu lieu. On observe presque le même comportement lors de l'augmentation de la température. Remarquons les changements radicaux de pente pour le mode à  $911\text{ cm}^{-1}$ . Seuls les modes à  $1271$  et à  $930\text{ cm}^{-1}$  ont leurs intensités qui augmentent d'une façon linéaire contrairement au reste des modes. Les vibrations intramoléculaires semblent sensibles au gradient de température.

Au début du chauffage, l'intensité des différents groupements diminue (sauf pour le mode à  $1015\text{ cm}^{-1}$ ), puis augmente fortement jusqu'à un maximum atteint pour l'échantillon 20D.

La bande Raman à  $1050\text{ cm}^{-1}$  est le mode le plus exalté par la température, son intensité varie très peu avec l'augmentation de la température, c'est un mode de respiration des cycles aromatiques.







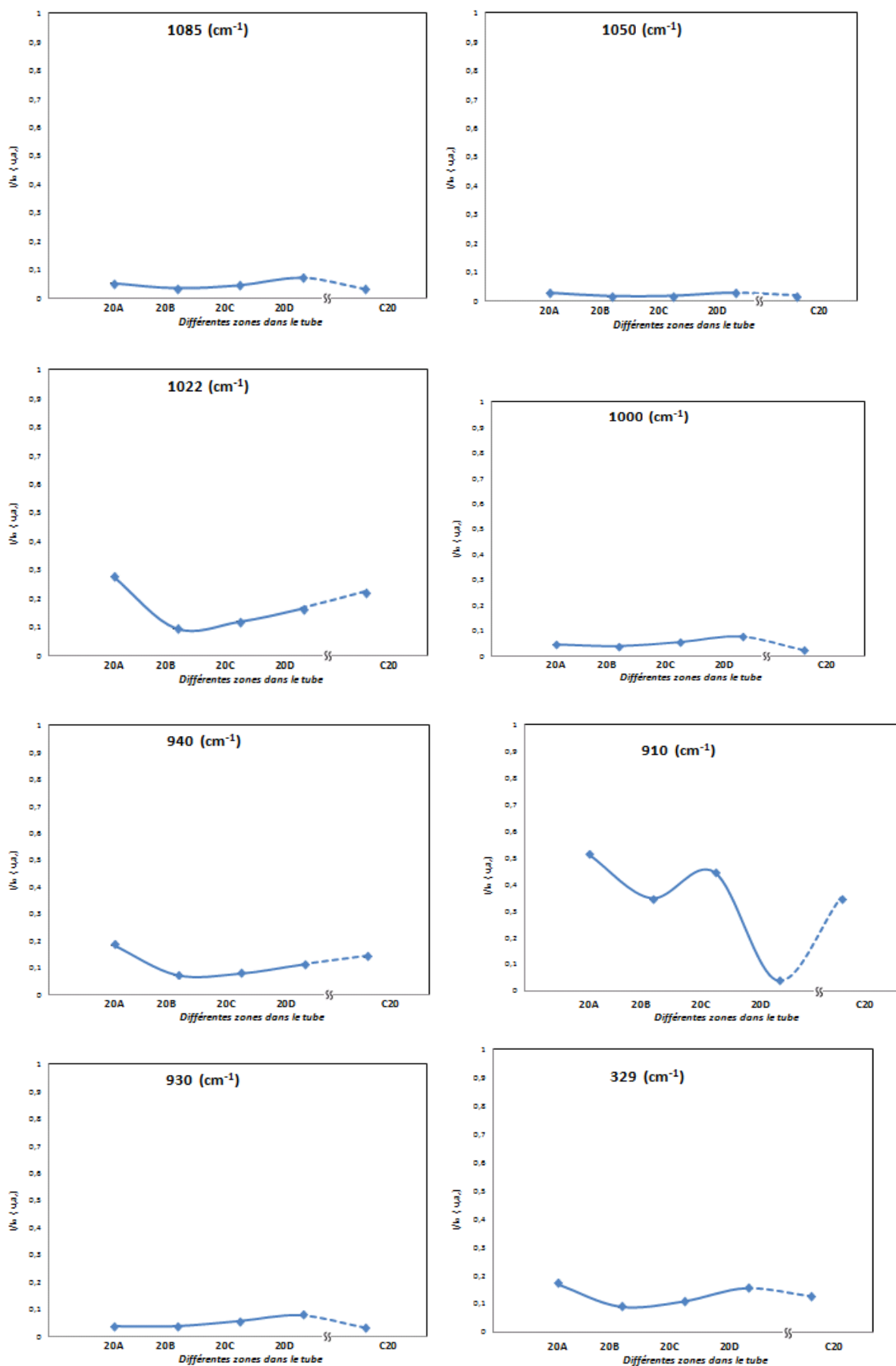


Figure IV.18. Variation de l'intensité relative des modes avec la température.

Sur la figure IV.18, nous avons représenté la variation de l'intensité relative ( $I/I_0$ ) en fonction de la température, mettant en évidence la dépendance quasi identique de  $I/I_0$  avec le gradient de température. Il est aisé de voir sur ces courbes que la zone de transition se situe sur la zone de l'échantillon 20B (358K).

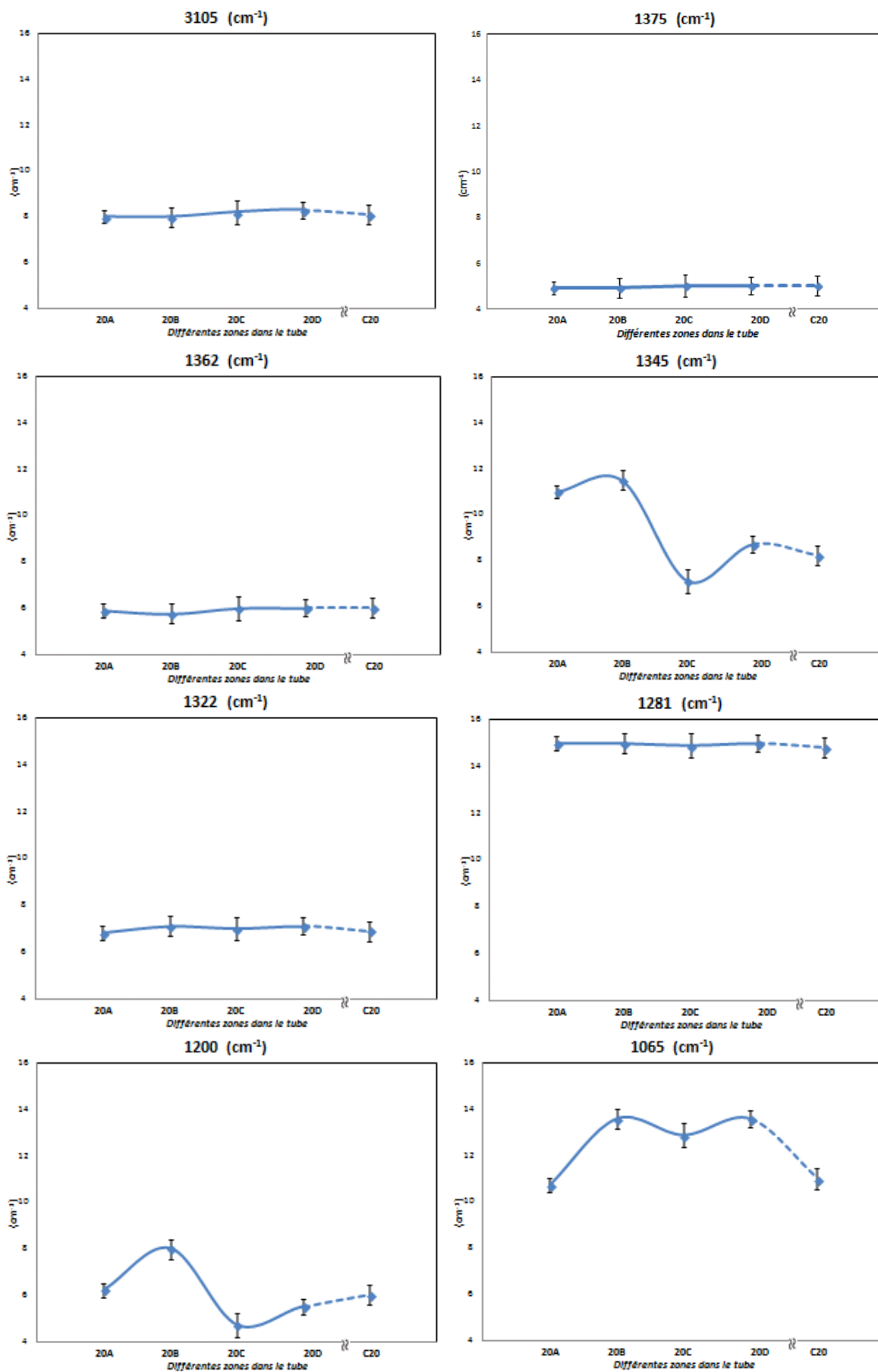
Remarquons que dans la phase II, les spectres Raman font apparaître une bande d'intensité croissante avec la température, cela est peut être expliqué par le rétablissement d'un couplage et à la mise en phase des oscillateurs intermoléculaires constitués par les liaisons O-H---O. Par ailleurs, signalons que la faiblesse de ce rapport traduit la dissymétrie de la liaison hydrogène.

Les changements observés sur le spectre lors de la transition de phase révèlent des informations pertinentes. En effet, l'augmentation de la température favorise la formation de la forme II de *PicPy* ainsi qu'une diminution de la taille de sa maille cristalline. Quant à l'évolution de l'intensité, elle peut être associée à la variation de la densité des particules de la molécule *PicPy*; la diminution de l'intensité est accompagnée d'un décalage du pic vers les hautes énergies.

### 3- Largeur à mi-hauteur des bandes Raman

La largeur à mi-hauteur de la bande Raman est fonction du désordre local statistique et dynamique de la structure, une largeur fine indique une organisation spatiale régulière. La largeur d'une bande est un paramètre particulièrement sensible à la nature des liaisons et à leur arrangement. La figure IV.19 montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur des modes de vibration en fonction des zones de température. On peut noter que la valeur de la largeur à mi-hauteur correspond précisément à la température limite entre la phase I et la phase II, déterminée par les mesures DSC.

La largeur des raies présente une variation dans la région d'hystérésis qui peut être due à une variation de l'amplitude du mouvement des molécules au fur et à mesure que l'effet de contraintes du réseau de la phase diminue et dont la symétrie a été supposée monoclinique et triclinique pour les formes II et I respectivement, par DRX. En augmentant la température, on observe un durcissement de la fréquence, accompagné d'une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur dans le domaine des températures correspondant aux zones d'échantillons 20B et 20D ( $358K < T < 413K$ ).



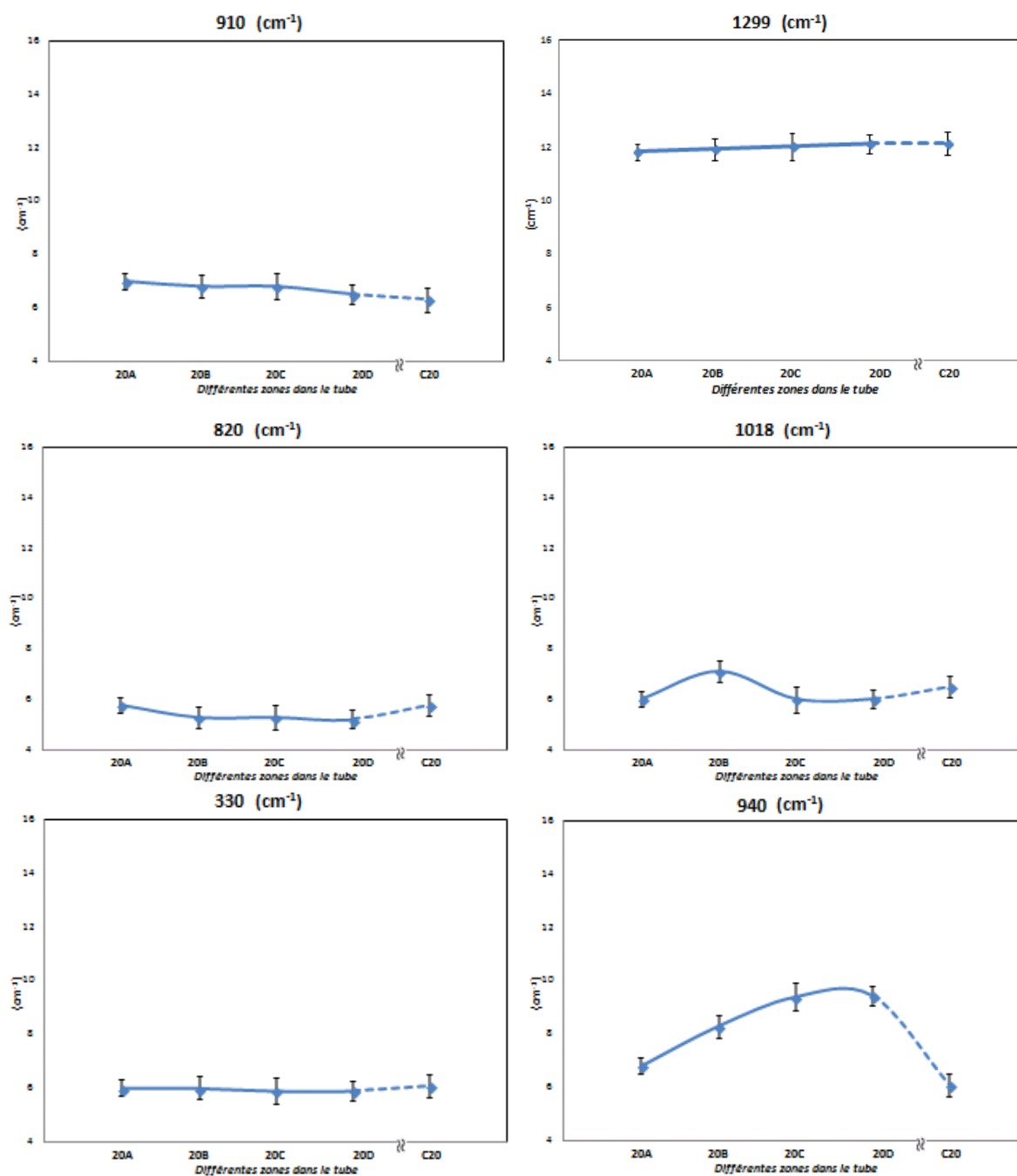


Figure IV.19 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des bandes Raman avec la température.

Les courbes de la figure IV.19, montrent une variation linéaire de la largeur à mi-hauteur des raies de quelques modes de vibration, indiquant une variation lente de l'amplitude du mouvement des molécules liée à l'effet de l'ordre du réseau.

Par ailleurs, pour d'autres raies, la largeur à mi-hauteur est sujette à des anomalies (région d'hystérésis) où elle subit des sauts en fonction de la température et diminue pour augmenter de nouveau au voisinage de la température de transition de phase, indiquant une lenteur dans le phénomène de réorientation moléculaire.

### *Discussion*

En premier lieu, sachant que le décalage en fréquence des bandes Raman donne une indication sur l'état des contraintes du matériau [14], le sens du décalage renseigne sur le sens d'application de la contrainte (un décalage vers les petits nombres d'ondes correspond à une contrainte d'extension et un décalage vers les grands nombres d'ondes à une contrainte de compression). Dans notre cas, seules quelques bandes présentent un déplacement de fréquence, qui ne semble pas présenter de variation importante; il semble plutôt se comporter de manière linéaire. Une explication de ce comportement pourrait aussi être basée sur de légers changements de structure et de symétrie.

Par ailleurs, sur la Figure IV.19, nous avons présenté les résultats de suivis de la variation de l'intensité des quelques bandes, qui montrent de manière indiscutable l'existence d'un changement dans la structure liée à une variation des contraintes dans le cristal (stress). Il est donc clair, à partir de ces courbes, que l'intensité des spectres dépend fortement de la température. Entre l'ambiante et 358K, aucun changement dans les modes de réseau est constaté, ce qui confirme que la première forme (ou phase I) reste stable jusqu'à cette température. Cependant, sur les échantillons de la zone 20B (entre 358 et 383K) le début de quelques changements avertit sur le début d'une transition de phase. Il faut noter que la mesure de l'intensité des bandes est approximative, il en est de même pour leurs largeurs à mi-hauteur, car ces bandes sont masquées en partie par d'autres bandes et par des épaulements. Contrairement à la fréquence et à la largeur à mi-hauteur, l'intensité semble être très sensible à l'apparition d'une nouvelle phase ou au changement de l'ordre de symétrie. Il faut toutefois souligner que l'augmentation prononcée de l'intensité entre les zones 20B et 20D, traduit l'apparition de l'ordre orbital augmentant la polarisabilité du mode de vibration entraînant ainsi l'augmentation observée de l'intensité de la phase II. Par ailleurs, les valeurs relevées ne présentent pas une très grande différence pour les échantillons C20 et 20A.

Ces anomalies impressionnantes observées dans les évolutions des largeurs à mi-hauteur et des intensités des modes en fonction de la température peuvent être expliquées par l'augmentation de la polarisabilité des liaisons. En effet, au-dessus de la température de transition, échantillon 20B correspondant à une température au voisinage de 358K, les électrons deviennent plus localisés. Ceci est probablement dû à des réarrangements et des variations dans les paramètres de la maille, qui renforcent encore le phénomène de transition de phase. Les comportements en fonction de la température de l'ensemble des paramètres discutés ci-dessus mettent en évidence une anomalie à une température particulière. Nos spectres Raman indiquent donc l'existence d'une transition de phase aux alentours de cette température (358K) déjà déterminée par DSC. Donc la cohésion dans les cristaux de *PicPy* est assurée par les liaisons "hydrogène" de type O-H...O. Il est recommandé de s'intéresser au domaine de perturbation de ses liaisons provoquées lors des changements de phase de cette molécule et du réseau cristallin. Ces données restent, cependant, insuffisantes pour qu'une hypothèse sur le ou les mécanismes qui interviennent dans cette transition de phase puisse être avancée. Nous avons donc mis en œuvre des analyses spectrométriques, pour disposer de données sur les interactions au niveau moléculaire.

Outre la spectrométrie IR, nous avons utilisé la spectrométrie Raman aux basses fréquences pour étudier les modes externes, mieux cerner ces changements de structure et l'organisation à longue distance ( $\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$ ).

Le changement observé au voisinage de la température de transition de phase correspond à un changement de symétrie cristalline. La largeur à mi-hauteur des pics est directement liée à la cristallinité ou à l'ordre et la variation des valeurs de cette grandeur indiquent qu'il y a un changement dans la position des atomes ou molécules et par conséquent l'existence d'une transition de phase (modifications structurales).

A cause de la masse assez importante de la molécule *PicPy* et les faibles interactions intermoléculaires (Liaison hydrogène), les modes externes sont attendus vers les très basses fréquences Raman, en dessous de  $250 \text{ cm}^{-1}$ , et sont dus aux vibrations des liaisons hydrogènes et des vibrations du réseau (modes externes); par exemple : les modes de torsion apparaissent en dessous de  $250 \text{ cm}^{-1}$  et sont difficiles à observer expérimentalement d'autant plus que leurs intensités sont très faibles. En fait, nous avons utilisé ces modes de vibration afin d'étudier les modifications structurales entre les deux phases tout en sachant que cette étude est complémentaire à la spectroscopie infrarouge.

La dépendance en température des spectres des deux phases est mise en évidence par l'examen et l'analyse de l'évolution de la fréquence, de l'intensité relative et de la largeur à mi-hauteur. Les résultats de l'étude ont conduit à l'existence d'une anomalie autour de 358 K, qui ne peut être expliquée que par une transition de phase.

### Références bibliographiques

1. Richard A. Nyquist (1997), *Infrared and Raman spectral Atlas of inorganic compounds and organic salts* (1997)V.2
2. M. Dien, *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*, Wiley, New York, 1993.
3. J. Overend, in: M. Davies Ed., *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, ch. 10, Elsevier (1963), New York, p.352.
4. Bugay, D.E. *Characterization of the solid-state: Spectroscopic techniques*. *Adv. Drug Deliv. Rev.*2001, 48, 43–65.
5. J. M. Hollas, (2003) *Spectroscopie*, 2e édition Maison d'édition : Dunod, Paris, pages : 28-29 (traduit de l'anglais par D. Simon)
6. M.E., Griesser, U.J., Sawatzki, J., *Qualitative and quantitative study of polymorphic forms in drug formulations by near infrared FT-Raman spectroscopy*. *J. Mol. Struct.*, 661-662, 307-317
7. D. Clark (2001); *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Wiley & Sons, Chichester.
8. Schrader B., (2002) "FT Raman Spectroscopy" In *Handbook of Vibrational Spectroscopy* Wiley, Chalmers J.C., Griffith P.R., Chichester
9. Lewis, HGM Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy*, CRC Press, New York (2001).
10. Bernhard Schrader, *Infrared & Raman Spectroscopy*, VCH publishers, Inc., New York, (1995).
11. Ganter Gauglitz, Tuan Vo-Dinh (2008); *Handbook of spectroscopy*. vol. A 100-110.
12. Parker S.F., Williams K.P.J., Hendra P.J., Turner A.J., 1988 "Fourier-transform Raman spectroscopy using a bench-top FT-IT spectrometer" *Applied Spectroscopy*, 42, (1988), 796-800
13. Novak, A. (1974) *Hydrogen Bonding in Solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data: Structure and bonding*, pp. 177-216. Springer, Berlin
14. Colombari P., Gruger A., Novak A., Regis A., 1994 "Infrared and Raman study of polyaniline. Part I: hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts" *Journal of Molecular Structure*, 317, (1994), 261-271
15. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 4th edn., 1986.
16. M. Avram, G.H. MAATESC, *Spectroscopie Infra-rouge*, Ed. Dunod, Paris, 180, 1970.
17. C. Meyer, "Spectroscopie Infrarouge et Raman", Faculté de sciences, Orsay, 1994.
18. D.N. Sathyanarayana, *Vibrational Spectroscopy—Theory and Applications*, second ed., Newage International (P) Limited Publishers, New Delhi, 2004.
19. R. M. Silverstein, G. C. Bassler et T. C. Morrill, dans "Identification spectrométrique de composés organiques", Traduction française de la 5<sup>ème</sup> Édition par E. Larue, DeBoeck Université, Paris, 1998, pp 99.
20. Jag Mohan, *organiques spectroscopie Principes et applications*, deuxième éd., Éditions Narosa House, New Delhi 2001.
21. T.F. Ardyukoiva, et al., (1973), *Atlas du Spectra des composés hétérocycliques et aromatiques*, Nauka Sib. OTD., Novosibirsk.
22. G. Varsanyi, (1974) "Vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives", Adam Hilger, London. Crausse
23. Bugay, D.E. *Characterization of the solid-state: Spectroscopic techniques*. *Adv. Drug Deliv. Rev.*2001, 48, 43–65.

24. Wait, S. C. et J. C. McNerney. « Vibrational spectra and assignments for quinoline and isoquinoline ». *J. Mol. Spectrosc* (1970). 34, p. 56.
25. G.Socrates (1980), *Infrared characteristic group frequencies*, Wiley - Interscience, Chichester, UK.
26. G.Varanyi, S. Szoke, *Vibrational Spectra of Benzene Dervatives*, Academic Press, New York and London (1969).
27. Biemann, K., *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1989).
28. J. Lindon, D. Koppenaal. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*., 2<sup>nd</sup> Ed., Scademic Press, 2010
29. G.Varanyi, S. Szoke, *Vibrational Spectra of Benzene Dervatives*, Academic Press, New York and London, 1969
30. V. Krishna kumar, R. John Xavier, *Indian Journal of Pure and Applied Physics* 41 (2003) 5–99.
31. G. Herzberg, “ *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*”, Van Nosstrand Reinhold, New York, N.Y , (1945 ), Chapitre 2.
32. R.L. Peesole, L.D. Shield, I.C. Mcwillam, *Modern Methods of Chemical Analysis*, Wiley, New York, 1976.
33. A.R. Prabakaran, S. Mohan, *Indian Journal of Physics* 63B (1989) 468–473.
34. G. Eazhilarasi, R. Nagalakshmi, V. Krishnakumar, *Spectrochimica Acta Part A* 71 (2008) 502–507.
35. 37. J. H. S. GREEN, H. A. LAUWERS, *Vibrational Spectra of Benzene derivatives-XIII The dinitrobenzenes*, *Spectrochim. Acta*, 27A, 817-824 (1971).
36. Erwin Klingsberg. *Pyridine and its derivatives part one interscience publishers*, Editor Atircricon Cyanamid vompany, Bound Brook, New Jersey, INC. NEW YORK Interscience Publishers LTD., London (1960)
37. John Coates, (2000) *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* R.A. Meyers (Ed.) pp. 10815–10837 *Adv. Mat.* 2, No. 1, 11-25
38. S. Jegannathan, M. Briget Mary, V. Ramakrishnan1, S. Thangadurai: (2013) *Vibrational Spectral Studies of Nicotinium picrate*. *Asian J. Research Chem.* 6
39. J. H. S. Green, H. A. Lauwers,. *Vibrational Spectra of Benzene derivatives-XIII. The nitrobenzenes*, *Spectrochim. Acta*, (1971) 27A, 817-824
40. R. A. Nyquist, S. E. Settineri, *Infrared Study of Substituted Nitrobenzenes in Carbon Tetrachloride and Chloroform Solutions*, *Appl. Spectrosc.* (1990), 44, 1552-1557.
41. Juge Abkowicz-Bienko, C D Bienko, Z. Latajka (2000), la densité des études fonctionnelles sur les deux Conformistes de 2-fluoro-4,6-dinitropheno: mission vibratoire basé sur l'énergie potentielle la distribution, *J. Mol. Struct.* 552, 165.
42. Anandha Babu, G, Thirupugalmani, K & Ramasamy, P 2009b, ‘Growth and characterization of 4-aminopyridinium-4-nitrophenolate single crystals’, *Crystals Research Technology*, vol. 44, pp. 675-681.
43. Sengamalai. C, M.Arivazhagan, and K.Sampathkumar,(2013). *Vibrational spectral investigations of the Fourier transform infrared and Raman spectra of 2-methyl-6-nitroquinoline*. *Elixir Comp. Chem.* 56 13291-13298
44. M. Szostak, J. W. Rohleder, (1970) "The absorption spectrum of p-nitroaniline single crystaks in polarized tight in the fundamental frequency range", *Acta Phys. Pol.* A37, 521
45. S. K. WALIA, S. ALI-SADAT, G. R. CHAUDHRY, Influence of nitro group on biotransformation of nitrotoluenes in *Pseudomonas putida* strain OU83, *Pestic. Biochem. Phys.*, 76, 73–81 (2003).
46. George Socrates., *Infrared characteristic group frenquencies.*, Tables and charts., 1994.
47. G. Herzberg, (1945), “*Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* ”, Van Nosstrand Reinhold, New York, N.Y, (1945 ), chapitre II.
48. D.N. Sathyanarayana, *Vibrational Spectroscopy–Theory and Applications*, second ed., Newage International (P) Limited Publishers, New Delhi,



49. A. Üzer, E. Erçağ, R. Apak (2005) Selective spectrophotometric determination of TNT in soil and water with dicyclohexylamine extraction, *Anal. Chim. Acta*, 534, 307-317. G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *the Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, CA, 1960.
50. G. Varsányi, (1974), *Assignment for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives*, Hilger, London.
51. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1990.
52. C. Meyer, “ Spectroscopie Infrarouge et Raman ”, Faculté de sciences, Orsay, 1994.
53. S. Sahaya Jude Dhas, M. Muralidhar Nayak, S. Jerome Das, and S. A.Martin Britto Dhas, (2013) *Synthesis, Crystal Growth, Spectroscopic and Electrical properties of 5-tert-Butyl-1,2,3-trinitrobenzene* Hindawi Publishing Corporation *Journal of Materials*.
54. F.R. Dollish, W.G. Fateley, F.F. Bentley (1973), *Characteristic Raman Frequencies of Organic-Compounds*, Wiley, New York,.
55. D.F. Shriver, Mr Peter William Atkins (2001) “Chimie inorganique” De Boeck université
56. G. Lithvinov, *Proceedings of the 13th International Conference on Raman spectroscopy*, Weizburg, Germany, 1992.
57. A. Altun, K. Golcuk, M. Kumru, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* .625, 637 (2003) 17–23 ,155.
58. S.J. Singh, S.M. Pandey, *Indian Journal of Pure and Applied Physics* 12 (1974) 300–305.
59. G. Varsanyi. *Vibrational spectra of benzene derivatives*, Academic press, (1969) New York.
60. V. Krishna kumar, R. John Xavier, *Indian Journal of Pure and Applied Physics* 41 (2003) 5-99.
61. R.L. Peesole, L.D. Shield, I.C. Mcwillam, *Modern Methods of Chemical Analysis*, Wiley, New York, 1976.

## Chapitre V: ETUDE DE LA TRANSITION DE PHASE AUX BASSES FREQUENCES

### V.1. Introduction

D'une manière analogue à l'étude des modes externes, nous avons enregistré des spectres pour les modes internes dans *PicPy* en fonction de la température et nous avons essayé d'attribuer les différents modes de vibration internes actifs en Raman. Rappelons que d'une manière générale, dans les cristaux moléculaires, on observe deux sortes de vibrations:

a) les vibrations entre les atomes qui constituent la molécule, appelées modes internes dont les fréquences varient entre  $150\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Les forces intramoléculaires étant peu influencées par l'environnement, les fréquences de ces modes sont donc peu différentes des fréquences de vibrations de la molécule isolée.

b) les vibrations entre les molécules ou groupements moléculaires qui constituent le cristal, appelées modes externes ou modes de réseaux. Les forces intermoléculaires qui unissent les molécules dans le cristal étant plus faibles que les forces intramoléculaires, les fréquences de ces modes sont donc plus faibles que les fréquences des modes internes et se situent généralement entre  $10$  et  $150\text{ cm}^{-1}$ .

L'objectif de l'étude présentée dans cette section est de mettre en évidence une éventuelle transition de phase réversible par une analyse appropriée de ces modes de réseau en fonction de la température et d'essayer d'interpréter et d'expliquer le mécanisme lié à la transition du *PicPy*, sur la base de sa structure cristallographique.

A cet effet, notre étude portera plus particulièrement sur la région spectrale comprise entre  $0$  et  $250\text{ cm}^{-1}$ , car cette région contient des pics dont l'évolution présente des variations importantes en fonction de la température (Figure V.1). Afin de compléter nos résultats sur la transition de phase et l'éventuelle réversibilité de la phase II du *PicPy*, il a été intéressant d'enregistrer les modes de basses fréquences. Cette analyse serait intéressante puisque elle informe d'avantage sur la structure avant et après la transition de phase.

Signalant qu'une analyse précise de la variation de la largeur à mi-hauteur de l'ensemble des modes de basses fréquences, en fonction de la température, est très difficile à réaliser. En

effet, les modes sont mal définis, peu intenses, ou se recouvrent les uns par les autres. Seuls, les modes les plus intenses, dont on a pu suivre la variation, ont été étudiés. Ces modes, à basse fréquence, sont très difficiles à attribuer et peuvent appartenir aux vibrations du cycle benzénique, à des déformations antisymétriques de NO<sub>2</sub> hors du plan (torsion), à une vibration de translation du cation pyridine ou à des déformations de C-NO<sub>2</sub> hors plan du cycle benzénique.

Par ailleurs, les intensités des bandes de vibration dans cette région sont faibles; nous nous appuyons, d'une part sur nos propres spectres Raman et d'autre part sur les travaux qui ont été réalisés sur des composés analogues, pour l'interprétation des modes observés et leur évolution.

## V.2. Spectres basses fréquences (Raman) en fonction de la température

Les modes de vibrations aux basses fréquences ont été étudiés en fonction de la température. Des spectres Raman ont été enregistrés lors de montée de la température (chauffage) et lors de descente de la température (refroidissement).

### V.2.1. Au cours du chauffage

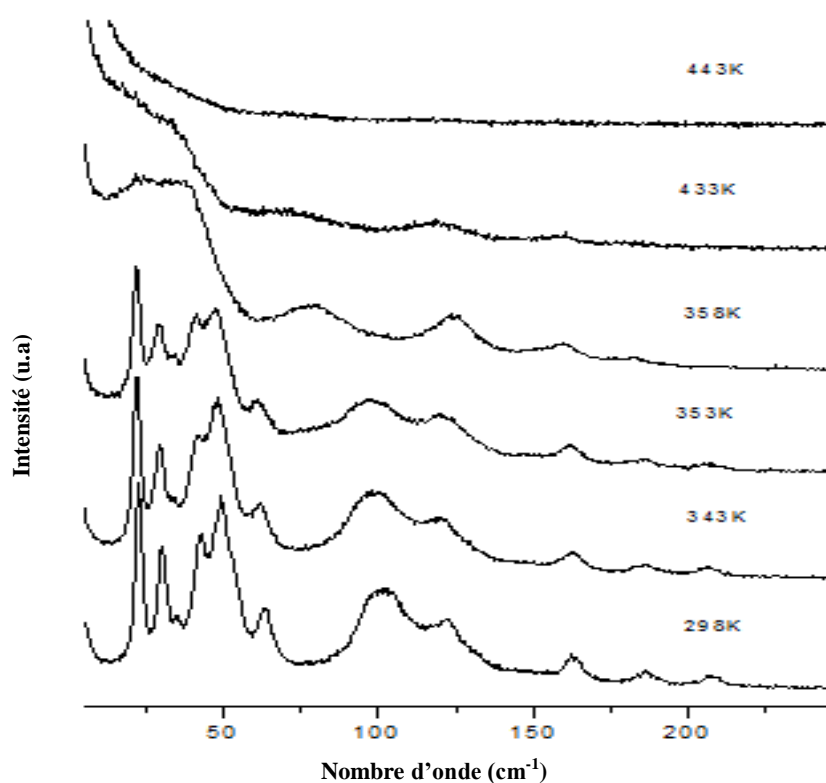
Des spectres Raman, aux basses fréquences, sont enregistrés entre (298K) et 443K (Figure V.1 et tableau V.1). Notre objectif consiste à suivre l'évolution de ces spectres afin d'observer le comportement des modes de réseau (modes externes de translation et de rotation) dans les deux phases du *PicPy*.

Dans ce cas, les modes aux basses fréquences peuvent appartenir aux vibrations du cycle benzénique, aux déformations hors du plan asymétriques (telle que les groupements NO<sub>2</sub>, C-H et C-C), aux mouvements de translation et de rotation des molécules dans la maille cristalline ou à des déformations de C-NO<sub>2</sub> hors plan, qui sont très sensibles à l'arrangement intra et intermoléculaire.

Donc, les modes externes ne feront pas l'objet d'une assignation individuelle, difficilement réalisable sans une étude complète de la dynamique cristalline du composé, ceci est justifié par le fait que les liaisons intermoléculaires sont faibles par rapport aux liaisons intramoléculaires. A titre d'exemple, il existe un certain nombre de bandes de vibrations apparaissant au-dessous de 250 cm<sup>-1</sup> sur le spectre Raman, qui sont dues aux vibrations des liaisons hydrogènes dont on tente l'exploitation dans la section ci-après.

Dans ce but, des spectres Raman ont été enregistrés sur des échantillons placés dans des tubes scellés, en utilisant une excitatrice de longueur d'onde  $1.06 \mu\text{m}$  (IR), obtenue avec un laser d'une puissance de 60 mW. C'est dans la région entre  $5$  et  $250 \text{ cm}^{-1}$  que nous pouvons voir les modes externes correspondant aux mouvements d'ensemble (collectifs), ou autrement dit les vibrations du réseau; quant aux modes internes, correspondant aux mouvements d'élongation, de déformation et de rotation, ils sont observés sur les spectres dans la région des hautes énergies.

La figure V.1 montre l'évolution des spectres Raman dans la gamme de température entre 298 et 433 K; ils sont caractérisés par un grand nombre de bandes relativement larges (généralement observées dans les structures mal cristallisées), ne permettant pas une visualisation facile des modes normaux et rendant l'attribution détaillée difficile. Mais ces modes illustrent d'importants changements entre 353 et 358 K correspondant à un changement de structure de la phase cristalline et confirment bien l'existence de deux structures, associées aux phases I et II de *PicPy*. On remarque la prédominance des intensités des modes de réseau entre 0 et  $80 \text{ cm}^{-1}$  par rapport au reste des raies du spectre qui comprend, au-delà de  $80 \text{ cm}^{-1}$ , une partie des modes de vibration internes.



**Figure V.1 :** Spectres Raman en fonction de la température dans la région des basses fréquences.

On remarque sur les spectres Raman (Figure V.1), que le comportement des modes est le même à des températures inférieures à 358K (85°C). Les spectres peuvent être subdivisés en deux régions. Dans la première, on observe un massif composé de cinq pics fins et intenses situés au-dessous de  $75 \text{ cm}^{-1}$ , localisés respectivement à 22 et  $30 \text{ cm}^{-1}$  et une bande avec deux épaulements à 50 et  $63 \text{ cm}^{-1}$ ; ils sont pour la plupart dus à des mouvements auxquels participent plusieurs groupements sous forme de couplages (déformation et torsion), résultant de la variation des distances intermoléculaires entre atomes d'hydrogène des cycles centraux, de telle sorte qu'il n'y a pas de vibration de translation pure.

Au-delà de 353 K, le profil des raies principales change; en effet, ces derniers s'élargissent et forment une bande assez large avec recouvrement total. Cette partie du spectre ( $<75 \text{ cm}^{-1}$ ) ne présente qu'une bande large d'intensité relativement faible. Les quelques vibrations internes de fréquences plus élevées sont également détectées sous forme de petites bandes larges dans une deuxième région à des fréquences relativement supérieures. Cette deuxième région est composée de deux larges bandes à 100 et  $123 \text{ cm}^{-1}$  présentée sous forme d'épaulements, avec de petites bandes secondaires à 164, 186,  $205 \text{ cm}^{-1}$  et dont l'aire diminue lorsque la température augmente, sans pour autant disparaître.

Donc, la température, réduit de façon importante l'intensité des bandes et les élargisse. Cependant, les bandes vibrationnelles ressemblent à celles des amorphes. Intéressantes également, les deux bandes situées à 60 et  $100 \text{ cm}^{-1}$  qui donnent naissance à une bande faible centrée autour de  $75 \text{ cm}^{-1}$ . Les bandes extrêmement faibles sur les spectres ainsi que les petites bandes à 164, 186 et  $205 \text{ cm}^{-1}$  tendent à disparaître. Les fréquences observées et leurs attributions sont rapportées dans le tableau V.1.

**Tableau V.1 : Attribution des modes de basses fréquences**

Frequency (cm-1)		Attribution
V <sub>1</sub>	22.5	$\tau(\text{CCC})$
V <sub>2</sub>	30	$\tau(\text{CCC})$
V <sub>3</sub> , V <sub>4</sub> et V <sub>5</sub>	40-50-60	$\delta(\text{CH})$ , $\tau \text{ NO}_2$
V <sub>6</sub>	100	$\gamma (\text{C-NO}_2)$ , Ring
V <sub>7</sub>	120	$\beta(\text{C-NO}_2)$ , $\tau (\text{NO}_2)$
V <sub>8</sub>	165	$\beta(\text{C-C})$ , $\delta\text{L.H ( O...H)}$
V <sub>9</sub>	186	$\delta(\text{CCC})$
V <sub>10</sub>	205	$\tau \text{ NO}_2$ , de flexion LH

*Notes: v : Vibration d'élongation,  $\delta$  : Vibration de déformation,  $\beta$  : Vibration hors plan,  $\gamma$  : vibration dans le plan;  $\tau$  – torsion,*

L'attribution des modes de vibration les plus pertinents dans cette étude est présentée dans le tableau V.1. On peut déjà séparer deux domaines de fréquences. Tout d'abord, le domaine situé au-dessus de  $75 \text{ cm}^{-1}$  que nous attribuons aux mouvements de déformation de la molécule; au-dessous de  $75 \text{ cm}^{-1}$  se situent des bandes dont la forme varie avec la température (au voisinage de 358K correspondant à un changement de symétrie cristalline).

Les principales bandes de vibration apparaissent à des fréquences très basses, inférieures à  $80 \text{ cm}^{-1}$ . A 300 K, le spectre est déjà complexe, mais nous pouvons attribuer les fréquences 47, 70 et  $97 \text{ cm}^{-1}$  aux trois modes de translation. A l'ambiante, les fréquences Raman sont différentes des fréquences de translation, ce qui est en bon accord avec le groupe centro symétrique  $P2_{1/c}$  du cristal.

Au voisinage de la température de transition (358 K), les spectres enregistrés au voisinage de la température de transition, montrent que la fréquence des modes de réseau observée à  $100 \text{ cm}^{-1}$  subit un déplacement vers les basses fréquences. Elle révèle une évolution du nombre et du profil des raies caractérisées par une variation des intensités dans les régions des modes de réseau et de valence. La diminution du nombre de raies dans la phase II est la conséquence d'une diminution de la symétrie du site de certains atomes. Le nombre total des raies dans la région des basses fréquences passe de dix dans la phase I à cinq dans la phase II et permet d'avancer l'hypothèse que le cristal dans la phase II subit une diminution du volume de sa maille de moitié. Cela peut s'expliquer de deux manières différentes :

- D'une part, la symétrie globale du cristal diminue.
- D'autre part, le nombre d'édifices formulaires dans la maille élémentaire de la phase II est un multiple entier de celui de la phase I.

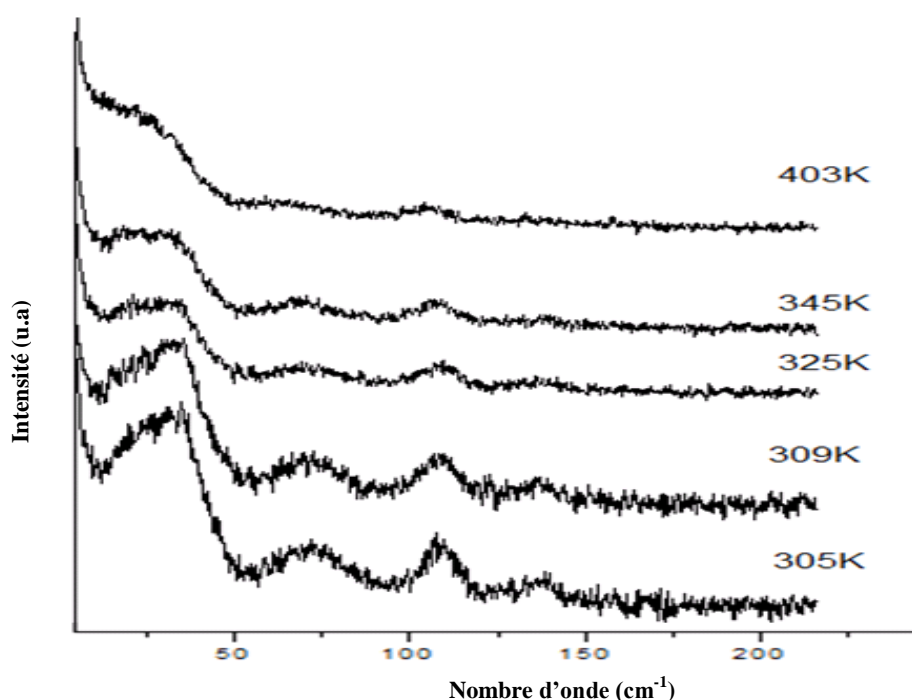
En effet, les premières modifications apparaissent dès l'augmentation de la température, avec une diminution d'intensité de la plus part des bandes. Au-delà de 383K, les diffractogrammes DRX effectués sur des cristaux traités à cette température montrent l'existence d'une nouvelle substructure de structure triclinique de groupe d'espace  $C_1 (P_{-1})$  et qui possède deux molécules.

On interprète cette évolution, par la modification de l'effet stérique, lié aux déformations structurales et le passage de la structure monoclinique à la structure triclinique. Une bande plus intense commence à apparaître entre 20 à  $60 \text{ cm}^{-1}$ ; quelques vibrations internes de fréquences plus élevées sont également détectées sous forme de bandes relativement larges,

situées à 100 et 123  $\text{cm}^{-1}$ , avec des petites bandes secondaires à 164, 186 et 205  $\text{cm}^{-1}$ ; qui tendent à disparaître quand la température augmente.

### V.2.2. Au cours du refroidissement

Des spectres ont été également enregistrés lors du refroidissement aux températures : 403, 345, 325, 309 et 305 K ; ils sont représentés sur la figure V.2, où on observe une large bande asymétrique et peu intense ( $37 \text{ cm}^{-1}$ ) avec des bandes secondaires à 75, 120 et 165  $\text{cm}^{-1}$ , dont l'intensité est inversement proportionnelle à l'augmentation de la température, associées respectivement aux modes  $\tau\text{NO}_2$  et  $\beta(\text{C-NO}_2)$ . Ceci implique que le phénomène morphisme de l'échantillon est irréversible et il n'y a pas de transition de la phase II vers la Phase I.

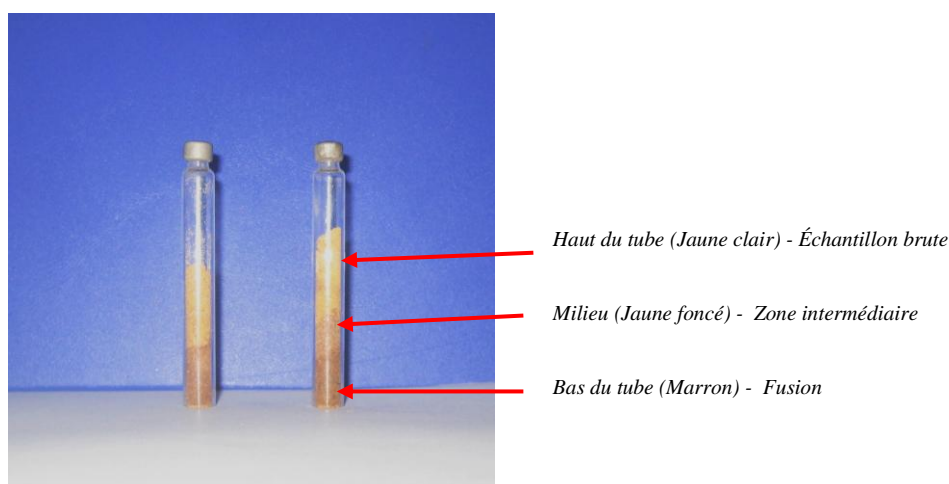


*Figure V.2 : Spectres Raman aux basses fréquences enregistrés à différentes températures lors du refroidissement*

Sur la figure V.2, on constate que la structure cristalline, à travers le nombre des raies, se conserve lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante 305 K (30°C) avec les mêmes positions des raies. Mais les spectres Raman gagnent en intensité; en effet, l'augmentation de cette grandeur est remarquée. Par exemple, la large bande centrée aux alentours de 40  $\text{cm}^{-1}$  gagne en asymétrie, ce qui laisse croire à un faible changement de l'arrangement structural vers une configuration plus ordonnée avec l'abaissement de la température sans pour autant affecter la structure initiale (phase II).

### V.3. Étude aux basses fréquences de l'évolution des spectres Raman en fonction du temps

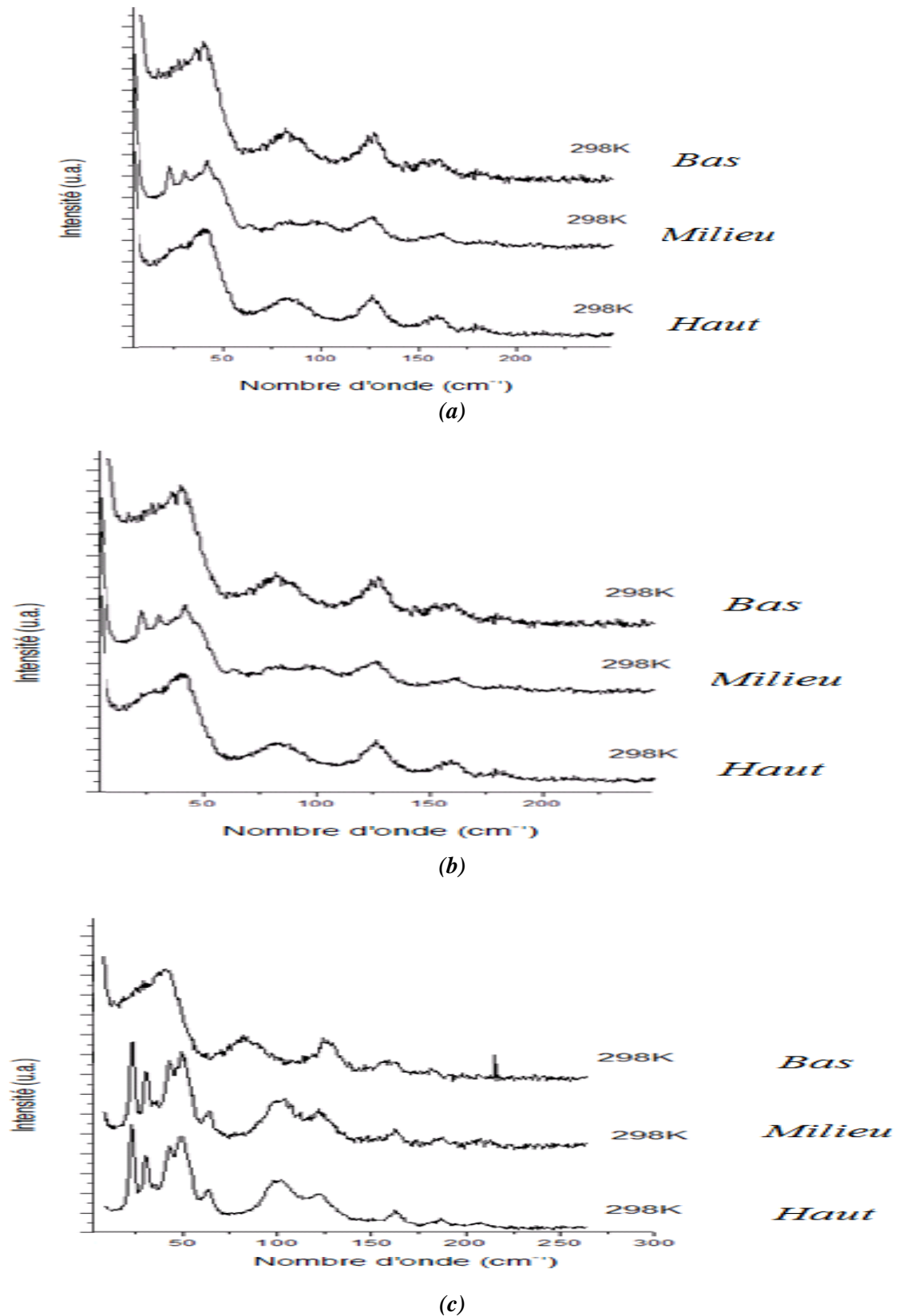
Sur la figure V.3, sont présentées les différentes zones d'échantillons formées après traitement thermique de l'extrémité du tube. D'une façon générale, les spectres enregistrés pour différentes températures, montrent que la structure est conservée lorsqu'on maintient la température à l'ambiante pendant un temps allant jusqu'à 24 heures (Figure V.4. (a) et (b)). Par contre, un changement de structure a lieu quand l'échantillon est maintenu dans le tube scellé pendant une durée de 48 heures (Figure V.4 (c)). La large bande tend à disparaître et des pics fins et relativement intenses ainsi que des bandes de faible intensité commencent à apparaître au-delà de  $150\text{ cm}^{-1}$ ; il est visible que le spectre comporte maintenant des raies de mêmes allures et d'égales intensités que les spectres de l'échantillon du départ (Figure V.4(a)).



**Figure V.3 :** Zones formées après traitement du tube scellé, contenant le PicPy  
(Chauffé à son extrémité jusqu'à fusion)

La figure V.4, montre une ressemblance des spectres, avec des différences aux basses fréquences aux températures 293K et 333K ; les spectres sont légèrement décalés vers la raie excitatrice quand on est dans cet intervalle de température. Cependant, on a noté une petite différence aux très basses énergies qui peut témoigner d'une phase II, différente de la phase I.





**Figure V.4 :** Comparaison, à l'ambiante, des spectres Raman relatifs aux différentes Régions du tube scellé, observé en fonction du temps :  
 (a) après 30 min, (b) après 24 heures et (c) après 48heures.

Ceci laisse croire que la phase II a deux natures en fonction des conditions opératoires. Pour voir si les deux phases ne sont pas les mêmes, nous avons porté jusqu'à fusion (440K) l'échantillon brut. Nous avons, ensuite, refroidi progressivement jusqu'à l'ambiante pour réchauffer une deuxième fois la phase II (obtenue après refroidissement du liquide) jusqu'à fusion. Si son point de fusion est autre que 440K, il ne s'agira donc pas de la même phase II ; s'il est très différent, la phase II n'est donc pas la même.

Rappelons que le point de fusion de la phase II est à 439K (chauffage très long).

La conclusion qu'on peut tirer de cette étude est étroitement liée aux deux traitements différents qu'on a fait subir à l'échantillon et qui sont les suivants :

- ✓ Recuit progressif à différentes températures allant jusqu'à la fusion : dans ces conditions, la transition s'est montrée réversible.
- ✓ Recuit progressif à différentes températures jusqu'à fusion totale de l'échantillon. Nous avons mesuré les spectres Raman en refroidissant à différentes températures ; les spectres se sont montrés identiques, même à l'ambiante.
- ✓ Le recuit jusqu'à la température de fusion serait-il le responsable sur l'irréversibilité de la transition phase I → phase II. La chose la plus probable, concernant la réversibilité ou l'irréversibilité de cette transition, est que le traitement thermique qu'a subi l'échantillon est pour quelque chose. Les spectres Raman complets des deux formes cristallographiques (Figure V.1) permettent une distinction entre les deux formes cristallographiques.

Outre le décalage vers les plus hautes énergies des modes vibrationnels, ce qui se traduit par des liaisons chimiques rendues plus fortes suite au traitement thermique, la forme des bandes est affectée par la température.

Les modes vibrationnels à basse énergie (vers  $200\text{ cm}^{-1}$ ) semblent être les plus touchés et montrent un relief plus complexe avec l'augmentation de la température. L'observation de certaines bandes indique qu'il y a eu des changements dans la symétrie de la molécule.

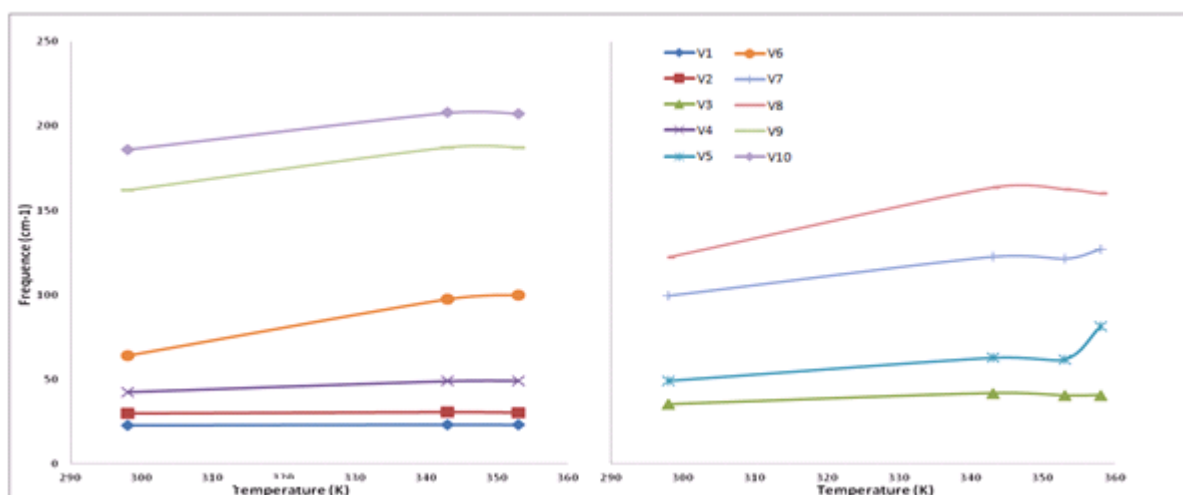
#### V.4. Evolution, aux basses fréquences, de l'intensité, de la position et de la largeur à mi-hauteur des bandes Raman.

Les spectres Raman nous donnent une série de bandes qu'il faut analyser de façon à en extraire le maximum de renseignements possibles: fréquence (positions), intensité et éventuellement largeur à mi-hauteur des raies. Dans cette dernière partie, nous abordons l'étude des différentes raies spectrales en fonction de la température. La figure V.5(a) illustre l'évolution des fréquences des raies des spectres Raman. On constate que les modes de  $V_1$  à  $V_4$  présentent une évolution presque linéaire, donc la fréquence est moins sensible à l'effet de la température. D'autre part, les modes de fréquences plus élevées présentent une légère croissance avec une anomalie (flexion) aux alentours de 345 K. Par exemple, la bande notée  $V_6$  passe d'environ  $64 \text{ cm}^{-1}$  à 289 K à  $100 \text{ cm}^{-1}$  à 353K; la fréquence subit ensuite un brusque changement à 353 K. Comme le changement de pente des courbes indique une transition structurale, le décalage témoigne de perturbations susceptibles de provoquer des changements structuraux (modification des modes de vibration).

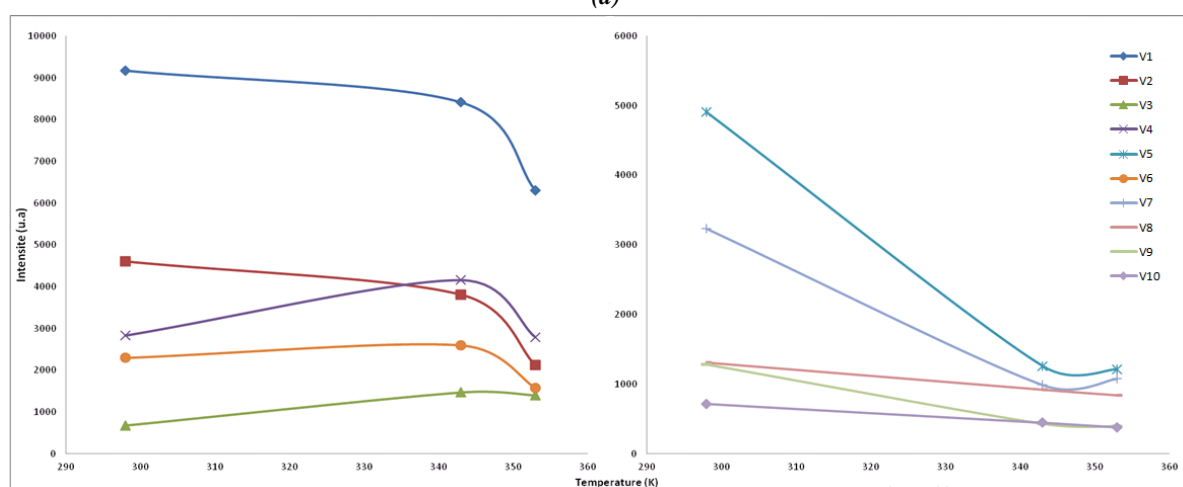
Une analyse précise de la variation de ces paramètres, pour l'ensemble des modes basse fréquence en fonction de la température, est difficile à réaliser. En effet, les modes sont mal définis, peu intenses et se recouvrent. Seuls les modes dont la variation de la fréquence et de l'intensité permettent une analyse correcte ont été étudiés.

Une courbure négative correspond à un déplacement vers les plus basses fréquences de la bande Raman alors qu'une courbure positive a comme conséquence un déplacement vers les plus hautes fréquences. La majorité des modes subissent un déplacement vers les plus hautes énergies (pente positive) lors de l'augmentation de la température, indiquant que certaines liaisons sont plus fortes à haute température. La linéarité des modes des plus basses fréquences  $V_1$  à  $V_4$  indique qu'aucune modification n'affecte ces modes lors de la variation de la température.

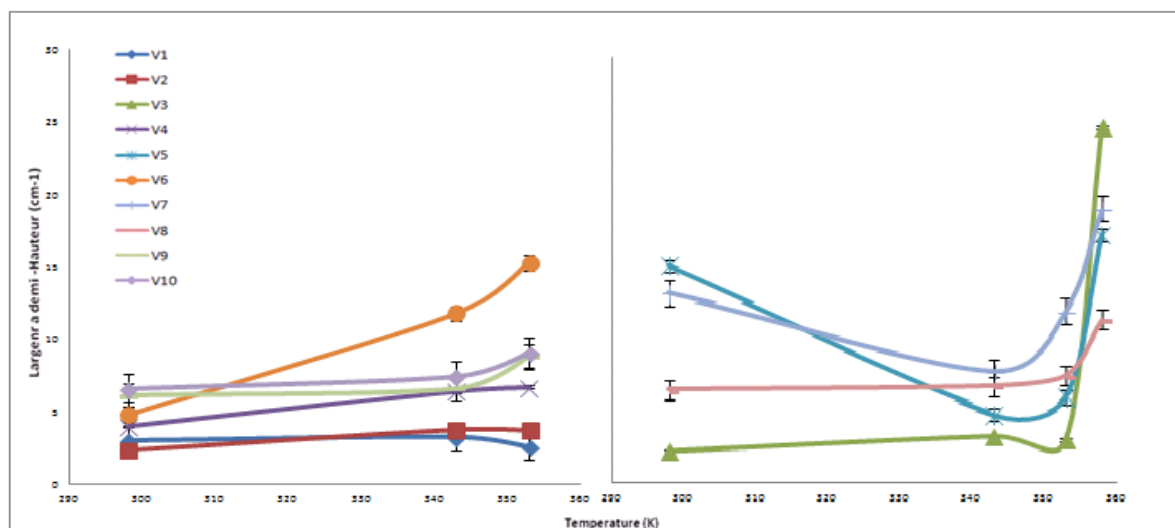
Deux comportements distincts ressortent donc de cette courbe, l'un dans la phase basse température, l'autre dans la phase haute température avec une variation de pente correspondant aux transitions dans la zone de température attendue.



(a)



(b)



(c)

**Figure V.5 :** Variation en fonction de la température :  
 (a) des fréquences, (b) des intensités et (c) des largeurs à mi-hauteur,  
 des modes Raman les plus intenses ( $< 250 \text{ cm}^{-1}$ ).

Par ailleurs, l'intensité de ses raies est inversement proportionnelle à la température, mais avec un grand écart entre les pentes; les modes  $V_5$  et  $V_7$  montrent une grande diminution de leurs fréquences entre 300 K et 340 K; cette diminution devient relativement moins accentuée dans les modes de  $V_1$  à  $V_4$ , quand la température est au-dessus de 340 K, les autres modes diminuent presque linéairement avec un changement de pente à proximité de la même température. Il est clair à partir de la figure V.5. (b) que l'intensité des spectres dépend fortement de la Symétrie moléculaire.

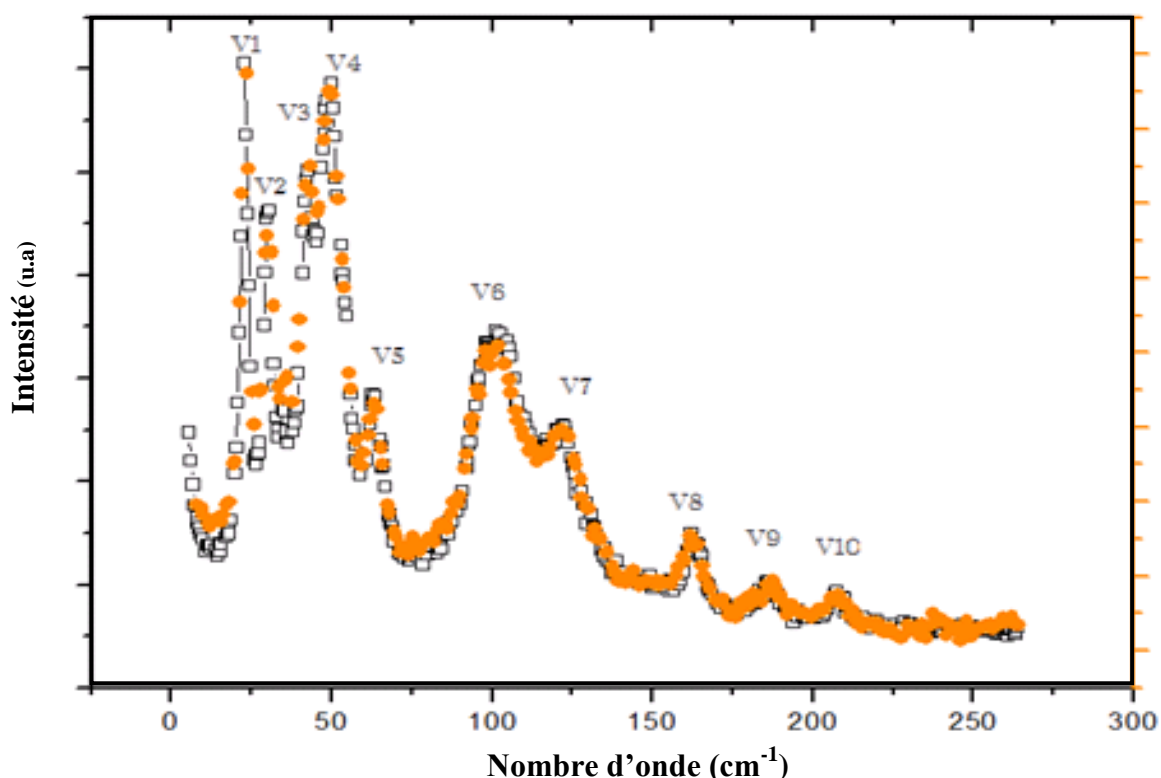
Enfin, la figure V.5. (c) illustre le profil du comportement de la largeur à mi-hauteur des pics, en fonction de la température. En effet, la largeur est à peine modifiée et varie peu en valeur absolue ( $5\text{cm}^{-1}$ ) pour les modes  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_4$ , contrairement aux modes  $V_3$ ,  $V_5$  et  $V_6$  où la largeur à mi-hauteur présente un élargissement rapide avec l'augmentation de la température et au voisinage de 350K, un point de flexion est observé avec une augmentation largement plus rapide. Dans tous les cas, on constate un glissement des fréquences et un élargissement du massif avec l'augmentation de la température. Ces paramètres fournissent des informations importantes et sont particulièrement sensibles aux arrangements et à la nature des liaisons. Les anomalies de variation, affectant la largeur à mi-hauteur du mode  $V_5$  ainsi que la variation de sa fréquence, sont le signe de l'existence d'une transition de phase à une température voisine à 345 K.

Nous avons pu observer qu'il existe une similitude dans l'évolution des paramètres spectraux de ces modes traités. Leur comportement en fonction de la température met en évidence et d'une façon incontestable la présence d'une anomalie au voisinage de la température critique dite de transition (138 K), par des variations rapides d'intensité, de fréquence et de largeur à mi-hauteur dans la zone de changement de phase. L'analyse de la variation de ces paramètres a permis de tirer des informations très importantes, responsables sur cette transition.

## Discussion

On constate que la température entraîne une baisse significative de l'intensité, accompagné d'un déplacement vers les grands nombres d'onde associés aux modes de déformations, conséquence de la diminution de la rigidité de la molécule. Afin de savoir si la transition de la phase II vers la phase I est possible dans nos conditions d'analyse, nous avons analysé les spectres Raman de la figure V.6. En effet, les spectres mettent en évidence le phénomène de réversibilité de la transition c'est-à-dire, on est en présence d'un rétablissement de la structure de la phase I. En effet, les deux spectres du même échantillon, brut maintenu 30 min à

l'ambiante et l'autre maintenu 48 heures dans la cellule à l'ambiante après avoir subi un traitement à 433K (170°C), sont identiques et concordent parfaitement en position et en intensité. Les bandes subissent un léger déplacement vers les plus hautes énergies (pente positive) lors de l'élévation de la température jusqu'à 350 K, température à partir de laquelle les fréquences de ces modes sont sensiblement influencés, sauf les modes  $V_1$  à  $V_4$  qui ne semblent pas avoir subi de déplacement. Le mode  $V_8$  (165  $\text{cm}^{-1}$ ) subit une diminution plus forte que celle des modes  $V_9$  et  $V_{10}$  dont les fréquences diminuent en moyenne de 4  $\text{cm}^{-1}$ , indiquant des liaisons plus faibles pour la phase II.



**Figure V.6:** Spectres Raman d'un échantillon

- a) brute (sans traitement)
- b) maintenu à l'ambiante pendant 48 heures, après un traitement à 344K

Donc, le suivi de ces bandes en fonction de la température, permet de déceler les subtils changements structuraux se produisant lors de la transition de phase et sa réversibilité.

La structure des massifs dépend fortement des différents facteurs influençant la dispersion des modes et leurs types de symétrie et par conséquent de la configuration de la molécule. En

effet, la structure initialement triclinique (phase II) devient monoclinique, ce changement de structure se manifeste dans les spectres Raman par la réapparition de deux pics distincts à  $673\text{ cm}^{-1}$  et à  $706\text{ cm}^{-1}$ . Cette modification pourrait être due à l'augmentation de symétrie, qui passe du groupe  $P_{-1}$  au groupe  $C_{2h}$ . Cette modification pourrait être expliquée par une réversibilité de la transition de phase observée au début. Ces résultats confirment que la phase I n'est pas l'unique forme stable à l'état solide de ce composé, ceci nous indique que dans ces conditions, la « réversibilité », apparemment incompréhensible entre les deux formes, est liée aux conditions de traitement. La transition structurale a lieu suite à de légères distorsions du réseau cristallin, qui peuvent provenir de petits déplacements atomiques ou moléculaires à l'intérieur de la maille.

### Références bibliographique

1. I.Murray, I.A.Cowe., *Making Light Work: Advance in Near Infrared Spectroscopy*, VCH, Weinheim, 1992.
2. J. M. Hollas, *Spectroscopie*, 2e édition Maison d'édition : Dunod, Paris (2003), pages : 28-29 (traduit de l'anglais par D. Simon)
3. R.A. Nyquist, C.L. Putzing, M.A. Leugers, *The Handbook of Infrared and Raman Spectra Inorganic Compounds and Organic Salts*, (1997) vol. 2, Academic Press, San Diego.
4. D. Clark; *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Wiley & Sons, Chichester (2001).
5. Schrader B., "FT Raman Spectroscopy" In *Handbook of Vibrational Spectroscopy* Wiley, (2002)
6. D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, , *The Hand book of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*, Academic Press (1991)
7. Lewis, Hgm Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy*, CRC Press, New York (2001).
8. Bernhard Schrader, *Infrared & Raman Spectroscopy*, VCH publishers, Inc., New York, (1995).
9. Ganter Gauglitz, Tuan Vo-Dinh; *Handbook of spectroscopy*. (2008) vol. A 100-110.
10. Parker S.F., Williams K.P.J., Hendra P.J., Turner A.J. "Fourier-transform Raman spectroscopy using a bench-top FT-IT spectrometer" *Applied Spectroscopy*, 42, (1988), 796-800

## *VI. Conclusion Générale*

Dans l'industrie pharmaceutique, l'action du principe actif ne se réduit pas à sa seule formule chimique. Pour être efficace, il doit aussi être proposé sous la bonne forme cristalline.

Dans la présente étude, des monocristaux du picrate de pyridine ont été élaborés avec succès à partir de la pyridine et de l'acide picrique en utilisant le procédé de croissance en solution. Le *PicPy* est un solide qui peut se présenter sous deux formes cristallines différentes. Ce phénomène, appelé polymorphisme cristallin, est ainsi capable d'affecter de façon significative la qualité, l'efficacité et la sécurité des médicaments. La maîtrise du phénomène de cristallisation constitue un enjeu majeur pour l'industrie, car il faut distinguer chez un produit actif, ses structures cristallines. Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude spectroscopique du picrate de pyridine et à la maîtrise de son procédé d'élaboration. Les spectroscopies vibrationnelles IR et Raman ont donné des informations sur la relation entre le réseau cristallin (la symétrie) et les différents modes de vibrations des liaisons de la molécule (modes interne et externe).

Dans une première étape, nous avons donné un rappel sur la spectroscopie vibrationnelle et sur ses domaines d'applications; ensuite, nous avons présenté de manière succincte et non exhaustive les fondements des spectroscopies IR et Raman.

Après la maîtrise du protocole de synthèse, l'étude par DSC a mis en évidence son intérêt, à savoir la détermination des zones de températures présentant des anomalies thermiques ; en effet, les résultats de DSC ont montré des anomalies entre 358K et 383K.

Les diffractogrammes DRX ont été utilisés pour confirmer que *PicPy* possède un polymorphisme dans sa forme solide entre les deux températures suscitées. L'utilisation de la DSC et de la DRX était indispensable avant la caractérisation du matériau par spectroscopies IR et Raman.

D'après les spectres IR, obtenus pour différentes températures, on confirme les résultats de la DSC et de la DRX qui mettent en évidence l'existence d'un profond changement dans la molécule sous l'effet de la température.

Dans un premier temps et bien que les différences entre les deux phases sont assez remarquables, la spectroscopie IR s'est avérée relativement peu concluante de ces changements et a montré qu'il n'y a aucune modification significative de la molécule tel que l'abaissement de symétrie, synonyme de changement de phase. En effet, la diminution de l'intensité de la majorité des bandes a été un net témoin dynamique interne de la molécule. Les premiers spectres IR, peu encourageants, semblaient présenter la phase II comme stable et



n'évoluant pas dans le temps et rien ne laissait prévoir des signes de réversibilité de cette phase. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la spectroscopie Raman pour mieux élucider la transition de phase et pour mieux la contrôler.

L'étude des changements observés sur les bandes Raman, en fonction de la température et du temps, nous a permis de montrer, en particulier, que les modes de réseaux (modes externes) sont plus sensibles que les modes internes relatifs aux vibrations moléculaires, en particulier les vibrations hors du plan moléculaire qui indiquent la présence d'un couplage entre eux rendant le problème d'attribution et de suivi de ces modes assez délicat. Par ailleurs, il a été constaté que certaines raies Raman ont été déplacées de  $25 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à leurs positions dans les composés traités à des températures inférieures à 353 K. Les spectres aux basses fréquences, enregistrés pour la première fois, ont permis ainsi une détermination précise des fréquences de la plupart de leurs modes de vibrations actifs en Raman.

En dessous de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , la plupart des bandes observées sont dues à des mouvements faisant participer plusieurs groupements atomiques (déformation et torsion). On peut citer les vibrations internes  $\nu_{\text{asNO}_2}$ ,  $\nu_{\text{sNO}_2}$ , et  $\nu_{\text{phen C-O}}$ .

Au-dessous de  $300 \text{ cm}^{-1}$ , on relève les fréquences variant en fonction de la température et que nous les attribuons aux mouvements de déformation de la molécule (cation-anion).

Les spectres IR et Raman des cristaux qui ont subi un rapide refroidissement sont en équilibre et restent inchangés. Toutefois, après un temps de refroidissement plus long, la relaxation se fait progressivement au-delà de 48 heures et on est en présence d'une réversibilité; en effet, les spectres de mieux en mieux résolues font apparaître des raies de mêmes intensités et situées aux mêmes positions, observées dans la phase I; donc, on a une potentialité de la restauration des mêmes configurations des niveaux de vibration interne et externe. Nous rappelons que nous avons travaillé dans les mêmes conditions que les autres auteurs pour le cas de l'infrarouge (tube non scellé); nous sommes arrivés aux mêmes résultats qu'eux concernant l'irréversibilité de la transition de phase.

L'originalité de ce travail réside dans le fait d'avoir réussi, pour la première fois, à mettre en évidence l'effet de la température sur les éventuels changements structuraux dans le *PicPy*, conduisant à une probable transition de phase et sa réversibilité. Nous préconisons un temps de repos ou de relaxation supérieur à 48 heures comme cycle de régénération. Dans cette thèse, notre objectif était de confirmer la formation d'une nouvelle phase avec la température. En effet, nous avons mis en évidence l'existence de cette phase ainsi que sa réversibilité.

A l'issue de ce travail, il nous semble que de nombreux aspects ont été explorés et des préconisations ont été formulées quant aux conditions d'application de cette substance dans l'industrie pharmaceutique. Pour compléter l'étude faite sur le *PicPy*, il serait intéressant de faire de la modélisation afin de conforter les données expérimentales. En particulier, l'évolution inattendue des spectres Raman pour des fréquences très faibles est une ouverture pour une meilleure compréhension des mécanismes de cette transition de phase, en vue d'optimiser l'exploitation de ce produit.

**Annexe 1 :****Vocabulaire nécessaire a la compréhension (GLOSSAIRE):**

Mot	Signification générale
Absorption	Processus par lequel l'intensité d'un rayonnement décroît quand il traverse un milieu matériel auquel il transfère tout ou une partie de son énergie.
Contrainte	Force exercée sur une structure, en permanence ou de manière transitoire. S'exprime par unité de surface.
Diffusion	Phénomène se produisant lorsque des ondes rencontrent un obstacle ou un milieu différent, et qui se traduit par des déviations dans leur propagation, par exemple la modification du trajet d'une onde lumineuse lors du passage d'un milieu à un autre d'opacité différente.
Diffusion (ou interaction) élastique	Interaction entre particules qui se traduit par le transfert de l'impulsion d'une particule à une autre sans en changer la nature (l'équivalent classique est le choc de deux boules de billard). La particule incidente rebondit sur la particule-cible avec une énergie cinétique inférieure à son énergie initiale. Le transfert d'impulsion appliqué à la cible fait reculer celle-ci. Si son énergie de recul est suffisante, la particule-cible ainsi émise peut être détectée (on parle, par exemple, d'électron de recul lorsque la diffusion a lieu sur une cible d'électrons). Dans le cas de la diffusion d'ondes électromagnétiques, la diffusion est dite élastique lorsque le photon diffusé a la même fréquence que le photon incident (ex : diffusion Rayleigh).
Diffusion (ou interaction) inélastique	Interaction entre particules dans laquelle l'énergie cédée à la cible par la particule incidente change la nature de la cible. Dans le cas d'un noyau cible, ce changement de nature se traduit par le passage dans un état excité du noyau, par l'éjection d'un ou plusieurs de ses constituants, voire par fragmentation. Dans le cas de la diffusion d'ondes électromagnétiques, la diffusion est dite inélastique lorsque le photon diffusé voit sa fréquence
Exothermique	Qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur.
Endothermique	Qui s'accompagne d'une absorption de chaleur.
Fluorescence	Réémission, en général très rapide, d'un photon d'énergie inférieure par atome ou une molécule (un fluorophore) ayant absorbé un photon d'énergie donnée.
Rayonnement infrarouge (IR)	Partie du spectre électromagnétique couvrant les rayonnements dont les longueurs d'onde sont comprises entre 760-780 nm. Les physiciens subdivisent les infrarouges en IR proches (760 nm - 4 m), IR moyens (4 - 14 m), IR lointains (14 m - 100 m) et IR sub-millimétriques (100 m - 1 mm).
Rayonnement ultraviolet (UV)	Partie du spectre électromagnétique couvrant les rayonnements dont les longueurs d'onde, de 400 à 10 nm, se situent entre celles du rayonnement visible et celles du rayonnement X. Les ultraviolets sont divisés en UV proches (400 - 250 nm), UV lointains (250 - 180 nm), UV dit « du vide » (180 - 100 nm) et UV extrêmement (100 - 10 nm). Une grande partie du rayonnement UV est absorbée par l'atmosphère terrestre.

Rayonnement visible	Partie du spectre électromagnétique visible par l'œil humain, en l'occurrence les rayonnements dont les longueurs d'onde sont comprises entre 380 - 400 nanomètres (violet) et 760 - 780 nm (rouge), bordée d'une part par l'ultraviolet et d'autre part par l'infrarouge.
Rayonnement électromagnétique	Rayonnement qui se propage dans le vide à la vitesse de la lumière sous forme de champs électrique et magnétique oscillants et qui transporte de l'énergie (photons).
Spectromètre	Dispositif qui enregistre les spectres électromagnétiques élément par élément à
Spectroscopie	Etude des corps à partir des rayonnements qu'ils émettent ou des transformations que leur font subir d'autres corps placés sur leur trajet.
Transformée de Fourier	Résultat d'une opération mathématique complexe qui consiste à « peser » le poids relatif de chaque fréquence dans un signal temporel afin d'en donner une représentation spectrale.
La forme cristalline d'un principe actif peut jouer sur l'efficacité du médicament	De nombreuses substances organiques ou minérales ont la capacité d'exister sous différentes formes cristallines, tout en conservant la même structure chimique. C'est le polymorphisme. En pharmacie où la majorité des médicaments est administrée sous forme solide, loin d'être anodine la forme cristalline d'un principe actif peut jouer sur la stabilité, la vitesse de dissolution, la biodisponibilité... Donc sur l'efficacité du médicament. Car les polymorphes d'une même molécule peuvent avoir des propriétés physicochimiques différentes (température de fusion, énergie interne, solubilités, densités). Il existe aussi de grandes différences de stabilité entre les polymorphes. Conséquence : en cas d'apport énergétique ou de changements d'environnement au niveau de la production, du stockage ou de l'utilisation, il se produit parfois des changements de forme polymorphe. En outre, le polymorphisme peut aussi influencer sur l'habitus, c'est-à-dire la forme macroscopique du cristal. Même s'il n'y a pas de corrélation directe entre les deux" <i>Il y a quelques années un grand groupe pharmaceutique international a été victime du polymorphisme de son principe actif et a dû suspendre la commercialisation de son médicament inhibiteur de la protéase du VIH</i> ", (Fabienne La coulonche, directeur général de la société montpelliéraine CaLytherM).

## Annexe 2 :

**FDS Acide picrique**

L'acide picrique (Solution de Bouin) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, CAS [88-89-1] est l'un des produits les plus dangereux retrouvé dans un laboratoire. C'est un solide cristallin jaune et inodore classé parmi les solides inflammables (UN 1344, classe 4.1) lorsqu'il est hydraté à plus de 30% d'eau et classé dans la catégorie A des solides explosifs (UN 0154, classe 1.1D) lorsqu'il contient moins de 30% d'eau.

-----  
 1. Propriétés physiques et chimiques  
 -----

Forme: solide  
 Couleur: jaune  
 Odeur: inodore  
 pH non disponible  
 Point de fusion 122.5 °C  
 Point d'ébullition > 300 °C explosion  
 Température d'inflammation 300 °C  
 Point d'éclair 150 °C  
 Limites d'explosivité inférieure non disponible supérieure non disponible  
 Densité de vapeur relative non disponible  
 Densité ( 20 °C) 1.8 g/cm 3  
 Solubilité dans eau ( 20 °C) peu soluble  
 Décomposition thermique > 300 °C décomposition explosive  
 Log P(o/w) 2.03  
 Durée de combustion 1200 kg/min



GHS06



GHS02

-----  
 2. Composition/informations sur les composants  
 -----

Synonymes trinitro-2,4,6-phénol  
 Composants dangereux: Nom selon les directives CEE: Acide picrique  
 Symboles de danger: E T Phrases R: 2-4-23/24/25  
 Index CE: 609-009-00-X Risque d'explosion par choc, friction, e feu ou d'autres sources d'ignition. Forme des composés métalliques explosifs très sensibles. Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.  
 CAS-No.: 88-89-1 Teneur: >= 50 %



-----  
 3. Identification des dangers  
 -----

Risque d'explosion par choc, friction, e feu ou d'autres sources d'ignition. Forme des composés métalliques explosifs très sensibles. Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.



-----  
 4. Premiers secours  
 -----

En cas d'inhalation : faire respirer de l'air frais. Le cas échéant, pratiquer la respiration artificielle.

En cas de contact avec la peau: laver abondamment à l'eau. Tamponner au polyéthylène glycol 400. Enlever immédiatement les vêtements souillés.

En cas de contact avec les yeux : rincer abondamment à l'eau, en maintenant les paupières écartées.

En cas d'ingestion: Boire beaucoup d'eau. Ou mieux encore, une solution physiologique de chlorure de sodium. Provoquer le vomissement. Consulter immédiatement un médecin.

Laxatif : huile de paraffine (3 ml/kg). Sodium sulfate (1 cuillère à soupe/1/4 l d'eau). Charbon actif  
 Pas de lait. Pas d'huile de ricin. Pas d'alcool.



-----  
5. Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle  
-----

Mesures de précaution des personnes : Suivre la stabilisation. Eviter le contact avec la substance.  
Procédure de nettoyage / absorption : Maintenir humide. Récupérer avec précaution. Acheminer vers l'élimination. Nettoyer les résidus à l'eau.

Mesures de protection de l'environnement : Ne pas rejeter à l'égout.

-----  
6. Contrôle de l'exposition/protection individuelle  
-----

(Danger de résorption par la peau)

Equipements de protection individuelle: Protection respiratoire: nécessaire en cas de formation de poussières.

Protection des yeux: nécessaire Protection des mains: nécessaire Choisir les moyens de protection individuelle en raison de la concentration et de la quantité des substances dangereuses et du lieu de travail.

S'informer auprès du fournisseur sur la résistance chimique des moyens de protection.

Autres équipement de protection: Vêtements de protection appropriés.

Mesures d'hygiène: Enlever tout vêtement souillé et le faire tremper dans l'eau. Protection préventive de la peau. Se laver les mains et le visage après le travail. Ne pas manger et ne pas boire sur le lieu de travail.

-----  
7. Stabilité et réactivité  
-----

Conditions à éviter

Chauffage (décomposition en explosant).

Matières à éviter hydroxydes alcalins, métaux alcalins, métaux, sel de métaux, fluor.

Produits de décomposition dangereux carbone monoxyde, gaz nitreux.

Stabilisants eau.

Autres données : sensible à la chaleur; sensible aux chocs; matériaux non appropriés : métaux; explosif à l'état sec; stabilisée;

-----  
8. Informations toxicologiques  
-----

Toxicité aigue DL 50 (oral(e), rat): 200 mg/kg (anhydre)

Autres informations toxicologiques

En cas d'inhalation: irritant.

En cas de contact avec la peau: irritant. Danger de résorption cutanée..

En cas de contact avec les yeux: irritant.

En cas d'ingestion en grande quantité: crampes d'estomac et vomissement.

Manipuler ce produit avec les précautions d'usage pour un produit chimique.

# Pyridine

## 1. Propriétés physiques et chimiques

- Nom du produit: pyridine
- Code du produit: A4786
- No CAS: 110-86-1
- Numéro CE: 203-809-9
- Numéro index: 613-002-00-7
- Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées  
Pas d'autres informations importantes disponibles.
- Emploi de la substance / de la préparation Chemical for synthesis
- Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité
- Producteur/fournisseur

## 2. Composition/informations sur les composants

Formule moléculaire C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N

Masse molaire 79,1 g/mol

pH 8,5 (eau: 16 g/l, 20 °C)

Point de fusion/point de congélation -41,6 °C à 1.013 hPa

Point initial d'ébullition et intervalle d'ébullition 115,2 °C à 1.013 hPa

Point d'éclair 20 °C à 1.013 hPa (vase clos)

Taux d'évaporation il n'existe pas de données disponibles Inflammabilité (solide, gaz) non pertinent (fluide)

Limites d'explosivité

- limite inférieure d'explosivité (LIE) 1,7 % vol (56 g/m<sup>3</sup>)
- limite supérieure d'explosivité (LSE) 12,4 % vol (350 g/m<sup>3</sup>)

Limites d'explosivité des nuages de poussière non pertinent

Pression de vapeur 20 hPa à 20 °C 95 hPa à 50 °C

Densité 0,9819 g/cm<sup>3</sup> à 20 °C

Densité de vapeur 2,73 air = 1

Solubilité dans l'eau 1.000 g/l à 20 °C



## 3. Identification des dangers

Liquide et vapeurs très inflammables.

Nocif en cas d'ingestion, de contact cutané ou d'inhalation.

Provoque une irritation cutanée.

Provoque une sévère irritation des yeux.

Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues. Ne pas fumer.

Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.

## 4. Premiers secours

Transporter le blessé à l'air frais, hors de la zone de danger. Le garder au calme, limiter la déperdition de chaleur. Demander une assistance médicale.

Après contact avec la peau : Enlever les vêtements contaminés. Laver soigneusement la peau ou les muqueuses à l'eau courante. Si possible, utiliser du savon.

Après contact avec les yeux : Rincer avec de l'eau courante, un flacon lave-oeil ou une douchette en maintenant bien écartées les paupières de l'oeil affecté tout en protégeant l'oeil non atteint.

Après inhalation : Après l'inhalation de brouillards ou de vapeurs, faire respirer de l'air frais ; libérer les voies respiratoires.

Après ingestion : Après une ingestion, faire immédiatement boire beaucoup d'eau.

-----  
5. Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle  
-----

Ne pas respirer les vapeurs. Le personnel doit être initié périodiquement aux dangers et mesures de protection .

Précautions pour la protection de l'environnement : pas nécessaire

Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage : Immédiatement absorber le liquide écoulé avec un agglomérant universel. Recueillir les petites quantités, les diluer dans de l'eau et les jeter à l'égout.

-----  
6. Contrôle de l'exposition/protection individuelle  
-----

Prévoir une bonne ventilation et aération du local, un sol résistant aux produits chimiques avec écoulement intégré et possibilité de lavage. Veiller à une propreté impeccable des lieux de travail.

Protection respiratoire : Seulement en cas de remarques additionnelles dans le mode d'emploi.

Protection des mains : Oui, des gants selon EN 374 (temps >30 min), en PVC (par exemple de Ansell ou de KCL). Tous gants en latex ou en nitrile résistants aux produits chimiques (avec code EN 374-3 classe 1) peuvent être utilisés temporairement.

Protection des yeux : Oui, des lunettes de sécurité à la norme EN 166 avec écrans latéraux intégrés ou la protection enveloppante.

Protection de la peau : Pas nécessaire.

Mesures de protection et d'hygiène : Il est interdit de manger, boire, fumer, priser et stocker des aliments dans le local de travail. Passer préventivement de la crème sur les mains. Éviter tout contact avec la peau, les yeux et les vêtements. Enlever les vêtements souillés, les rincer immédiatement à l'eau claire et les faire tremper dans l'eau. Se laver méticuleusement les mains avec de l'eau et du savon en fin de repas et avant les repas ; ensuite appliquer une crème protectrice.

-----  
7. Informations toxicologiques  
-----

Toxicité aiguë : Le produit ne présente pas de danger de toxicité aiguë d'après les informations connues ou fournies.

Toxicité aiguë inconnue 0% du mélange sont constitués de composants de toxicité inconnue.

Les valeurs suivantes sont calculées d'après le chapitre 3.1 du SGH

ETAmél (voie orale) 500.00 mg/kg

ETAmél (voie cutanée) 1,100.00 mg/kg

ETAmél (inhalation-poussières/brouillard) 1.50 mg/l.  
-----

**Référence:**

[http://www.stanford.edu/dept/EHS/prod/researchlab/lab/safety\\_sheets/08-069.pdf](http://www.stanford.edu/dept/EHS/prod/researchlab/lab/safety_sheets/08-069.pdf)

[http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no\\_produit=12765&nom=Acide+picrique](http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=12765&nom=Acide+picrique)

<http://www.infodyne.fr>

[http://training.itcilo.it/actrav\\_cdrom2/fr/osh/ic/nfrn0316.html](http://training.itcilo.it/actrav_cdrom2/fr/osh/ic/nfrn0316.html)

<http://www.cdc.gov/Niosh/ipcsnfrn/nfrn0316.html>

<http://www.inrs.fr/>

[http://www.stanford.edu/dept/EHS/prod/researchlab/lab/safety\\_sheets/08-069.pdf](http://www.stanford.edu/dept/EHS/prod/researchlab/lab/safety_sheets/08-069.pdf)

[http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no\\_produit=12765&nom=Acide+picrique](http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=12765&nom=Acide+picrique)

[www.scbt.com](http://www.scbt.com)



## Annexe 3 :

This CIF contains the data in a paper accepted for publication in Acta Crystallographica Section B. Notes for Authors for Acta Crystallographica Section B, and has been peer reviewed under the auspices of the IUCr Commission on Journals.

Full details of the Crystallographic Information File format are given in the paper "The Crystallographic Information File (CIF): a New Standard Archive File for Crystallography" by S. R. Hall, F. H. Allen and I. D. Brown [Acta Cryst. (1991), A47, 655-685].

The current version of the core CIF dictionary is obtainable from  
[ftp://ftp.iucr.org/pub/cif\\_core.dic](ftp://ftp.iucr.org/pub/cif_core.dic).

Software is freely available for graphical display of the structure(s) in this CIF. For information consult the CIF software page <http://www.iucr.org/resources/cif/software>.

This file may be used for bona fide research purposes within the scientific community so long as proper attribution is given to the journal article from which it was obtained.

## data\_text

audit\_creation\_method 'IUCr checking CIFGEN version 1.4'

journal\_date\_recd\_electronic 1993-07-19

journal\_date\_accepted 1993-08-11

journal\_name\_full 'Acta Crystallographica, Section B'

journal\_year 1994

journal\_volume 50

journal\_issue 2

journal\_page\_first 191

journal\_page\_last 200

journal\_paper\_category FA

journal\_coeditor\_code MU0308

publ\_author\_name

'Botoshansky, M.'

'Herbstein, F.H.'

'Kapon, M.'

##### mu0308-1### mu0308-2#####

data\_mu0308a chemical\_formula\_moiety  
 chemical\_formula\_sum 'C11 H8 N4 O7'  
 chemical\_formula\_weight 308.22  
 symmetry\_cell\_setting monoclinic  
 symmetry\_space\_group\_name\_H-M  
 symmetry\_space\_group\_name\_Hall 'P 1 21/c 1'-P 2ybc'

cell\_length\_a 12.122(2)  
 cell\_length\_b 3.7830(10)  
 cell\_length\_c 26.621(3)  
 cell\_angle\_alpha 90  
 cell\_angle\_beta 92.56(5)  
 cell\_angle\_gamma 90  
 cell\_volume 1219.6  
 cell\_formula\_units\_Z 4  
 exptl\_crystal\_density\_diffn 1.67  
 exptl\_crystal\_density\_meas 1.62  
 exptl\_crystal\_F\_000 632  
 exptl\_absorpt\_coefficient\_mu 0.095  
 diffn\_radiation\_type Mo  
 diffn\_radiation\_wavelength 0.71069

data\_mu0308b chemical\_formula\_moiety  
 chemical\_formula\_sum 'C11 H8 N4 O7'  
 chemical\_formula\_weight 308.22  
 symmetry\_cell\_setting triclinic  
 symmetry\_space\_group\_name\_H-M 'P -1'  
 symmetry\_space\_group\_name\_Hall '-P 1'

cell\_length\_a 10.156(2)  
 cell\_length\_b 8.984(2)  
 cell\_length\_c 7.2300(10)  
 cell\_angle\_alpha 86.38(5)  
 cell\_angle\_beta 80.10(5)  
 cell\_angle\_gamma 89.97(5)  
 cell\_volume 648.6  
 cell\_formula\_units\_Z 2  
 exptl\_crystal\_density\_diffn 1.58  
 exptl\_crystal\_density\_meas 1.60  
 exptl\_crystal\_F\_000 316  
 exptl\_absorpt\_coefficient\_mu 0.090  
 diffn\_radiation\_type Mo  
 diffn\_radiation\_wavelength 0.71069

loop_atom_site_label_atom_site_fract_x_atom_site_fract_y _atom_site_fract_z_atom_site_U_iso_or_equiv	loop_atom_site_label_atom_site_fract_x_atom_site_fra_y _atom_site_fract_z_atom_site_U_iso_or_equiv
<p>C(1) 0.2809(2) 0.7464(6) 0.12580(10) 0.0336(5)  C(2) 0.1734(2) 0.6094(7) 0.13700(10) 0.0313(5)  C(3) 0.1371(2) 0.5659(7) 0.18500(10) 0.0326(5)  C(4) 0.2054(2) 0.6624(6) 0.22550(10) 0.0324(5)  C(5) 0.3108(2) 0.7924(6) 0.21900(10) 0.0333(5)  C(6) 0.3460(2) 0.8315(6) 0.17120(10) 0.0321(5)  N(1) 0.0964(2) 0.5098(6) 0.09630(10) 0.0389(5)  O(1) 0.1078(2) 0.6272(6) 0.05380(10) 0.0633(6)  O(2) 0.0210(2) 0.30934(6) 0.10570(10) 0.0601(5)  N(2) 0.1664(2) 0.6297(6) 0.27590(10) 0.0405(5)  O(3) 0.0818(2) 0.4635(6) 0.28230(10) 0.0602(6)  O(4) 0.2206(2) 0.7700(7) 0.31020(10) 0.0648(6)  N(3) 0.4584(2) 0.9637(6) 0.16650(10) 0.0404(5)  O(5) 0.5289(2) 0.8686(7) 0.19810(10) 0.0644(6)  O(6) 0.4770(2) 10.1646(6) 0.13190(10) 0.0574(5)  O(7) 0.3168(2) 0.7754(6) 0.08280(10) 0.0496(5)  H(1) 0.074(3) 0.476(8) 0.1895(10) 0.048(8)  H(2) 0.355(2) 0.856(7) 0.2471(9) 0.038(7)  N(P) 0.2572(2) 10.0528(6) -0.00490(10) 0.0382(5)  C(1P) 0.3589(2) 10.1747(7) -0.01020(10) 0.0415(6)  C(2P) 0.3884(2) 10.3082(8) -0.05530(10) 0.0452(6)  C(3P) 0.3098(2) 10.3148(8) -0.09500(10) 0.0467(6)  C(4P) 0.2059(2) 10.1942(8) -0.08790(10) 0.0457(7)  C(5P) 0.1799(2) 10.0588(7) -0.04180(10) 0.0421(6)  H(1P) 0.407(2) 10.147(8) 0.0192(10) 0.051(8)  H(2P) 0.461(3) 10.384(9) -0.0611(12) 0.063(9)  H(3P) 0.332(3) 10.422(9) -0.1278(12) 0.067(9)  H(4P) 0.149(2) 10.185(8) -0.1136(10) 0.048(8)  H(5P) 0.109(3) 0.960(9) -0.0340(11) 0.055(8)  H(NP) 0.242(3) 0.974(9) 0.0226(12) 0.063(10)</p>	<p>C(1) 00.5048(5) -0.0457(5) 0.2512(7) 0.0425(13)  C(2) 00.3850(4) 0.0426(5) 0.2951(7) 0.0414(2)  C(3) 0.2695(5) -0.0080(5) 0.4076(7) 0.0410(12)  C(4) 0.2633(4) -0.1518(5) 0.4868(7) 0.0395(11)  C(5) 0.3704(5) -0.2474(5) 0.4516(7) 0.0427(13)  C(6) 0.4851(4) -0.1954(5) 0.3396(7) 0.0411(13)  N(1) 0.3817(5) 0.1936(5) 0.2086(7) 0.0631(14)  O(1) 0.4830(4) 0.2598(4) 0.1437(6) 0.0714(13)  O(2) 0.2723(5) 0.2451(5) 0.1989(9) 0.137(2)  N(2) 0.1411(4) -0.2040(5) 0.6073(6) 0.0508(11)  O(3) 0.0507(4) -0.1153(5) 0.6493(6) 0.0701(11)  O(4) 0.1328(4) -0.3358(4) 0.6629(6) 0.0714(12)  N(3) 0.5957(5) -0.3009(5) 0.3084(7) 0.0596(14)  O(5) 0.5686(4) -0.4291(4) 0.2840(7) 0.0866(15)  O(6) 0.7054(4) -0.2603(5) 0.3111(10) 0.132(3)  O(7) 0.6105(3) -0.0038(4) 0.1479(5) 0.0555(10)  H(1) 0.195(5) 0.050(5) 0.444(6) 0.048(14)  H(2) 0.367(4) -0.342(5) 0.504(6) 0.045(14)  N(P) 0.7584(4) 0.2261(5) -0.0241(6) 0.0476(11)  C(1P) 0.8662(5) 0.1418(6) -0.0764(8) 0.0498(14)  C(2P) 0.9816(5) 0.2056(6) -0.1704(9) 0.0560(16)  C(3P) 0.9850(5) 0.3572(6) -0.2140(9) 0.0573(16)  C(4P) 0.8737(6) 0.4406(6) -0.1608(9) 0.0622(18)  C(5P) 0.7592(5) 0.3734(6) -0.0649(9) 0.0566(15)  H(1P) 0.858(4) 0.036(5) -0.035(6) 0.050(14)  H(2P) 10.062(6) 0.145(7) -0.205(9) 0.11(2)  H(3P) 10.071(5) 0.404(5) -0.288(7) 0.065(16)  H(4P) 0.877(5) 0.543(6) -0.181(7) 0.069(17)  H(5P) 0.677(5) 0.426(5) -0.019(7) 0.066(16)  H(NP) 0.681(5) 0.170(6) 0.029(8) 0.072(17)</p>
geom_bond_distance	eom_bond_distance
<p>C(1P) C(2P) 1.364(4)  C(2P) C(3P) 1.392(4)  C(3P) C(4P) 1.365(4)  C(4P) C(5P) 1.375(4)  C(5P) N(P) 1.330(3)  C(1P) N(P) 1.332(3)  C(1P) H(1P) 0.97(3)  C(2P) H(2P) 0.98(3)  C(3P) H(3P) 1.02(3)  C(4P) H(4P) 0.92(3)  C(5P) H(5P) 0.97(3)  N(P) H(NP) 0.84(3)  C(1) C(2) 1.447(3)  C(2) C(3) 1.379(3)  C(3) C(4) 1.379(3)  C(4) C(5) 1.388(3)  C(5) C(6) 1.368(3)  C(6) C(1) 1.451(3)  C(2) N(1) 1.450(3)  C(4) N(2) 1.448(3)</p>	<p>C(1P) C(2P) 1.356(7)  C(2P) C(3P) 1.373(7)  C(3P) C(4P) 1.369(7)  C(4P) C(5P) 1.368(7)  C(5P) N(P) 1.336(6)  C(1P) N(P) 1.338(6)  C(1P) H(1P) 0.97(5)  C(2P) H(2P) 0.98(6)  C(3P) H(3P) 1.01(5)  C(4P) H(4P) 0.92(5)  C(5P) H(5P) 0.97(5)  N(P) H(NP) 0.92(5)  C(1) C(2) 1.450(6)  C(2) C(3) 1.367(6)  C(3) C(4) 1.376(6)  C(4) C(5) 1.382(6)  C(5) C(6) 1.364(6)  C(6) C(1) 1.449(6)  C(2) N(1) 1.459(5)  C(4) N(2) 1.449(5)</p>

<p>C(6) N(3) 1.462(3)            C(1) O(7) 1.248(3)            N(1) O(1) 1.228(3)            N(1) O(2) 1.224(3)            N(2) O(3) 1.223(3)            N(2) O(4) 1.224(3)            N(3) O(5) 1.227(3)            N(3) O(6) 1.223(4)            C(3) H(1) 0.85(3)            C(5) H(2) 0.94(3)            O(1) H(NP) 2.27(3)            O(7) H(NP) 1.93(3)</p> <p>geom_angle</p> <p>C(2) C(1) C(6) 111.8(2)            C(1) C(2) C(3) 124.1(2)            C(2) C(3) C(4) 119.2(2)            C(3) C(4) C(5) 121.3(2)            C(4) C(5) C(6) 118.9(2)            C(5) C(6) C(1) 124.7(2)            C(6) C(1) O(7) 123.0(2)            C(2) C(1) O(7) 125.1(2)            C(1) C(2) N(1) 119.7(2)            C(3) C(2) N(1) 116.2(2)            C(3) C(4) N(2) 119.5(2)            C(5) C(4) N(2) 119.2(2)            C(1) C(6) N(3) 118.6(2)            C(5) C(6) N(3) 116.7(2)            O(1) N(1) O(2) 121.9(2)            O(3) N(2) O(4) 123.2(2)            O(5) N(3) O(6) 123.5(2)            N(P) C(1P) C(2P) 120.2(2)            C(1P) C(2P) C(3P) 118.7(2)            C(2P) C(3P) C(4P) 119.4(2)            C(3P) C(4P) C(5P) 120.0(2)            C(4P) C(5P) N(P) 119.0(2)            C(5P) N(P) C(1P) 122.7(2)</p>	<p>C(6) N(3) 1.456(6)            C(1) O(7) 1.241(5)            N(1) O(1) 1.195(5)            N(1) O(2) 1.212(6)            N(2) O(3) 1.225(5)            N(2) O(4) 1.223(5)            N(3) O(5) 1.215(5)            N(3) O(6) 1.192(6)            C(3) H(1) 0.92(4)            C(5) H(2) 0.91(4)            O(1) H(NP) 2.21(5)            O(7) H(NP) 1.86(4)</p> <p>geom_angle</p> <p>C(2) C(1) C(6) 111.0(4)            C(1) C(2) C(3) 124.4(4)            C(2) C(3) C(4) 119.3(4)            C(3) C(4) C(5) 121.3(4)            C(4) C(5) C(6) 118.7(4)            C(5) C(6) C(1) 125.1(4)            C(6) C(1) O(7) 122.9(4)            C(2) C(1) O(7) 126.0(4)            C(1) C(2) N(1) 119.3(4)            C(3) C(2) N(1) 116.2(4)            C(3) C(4) N(2) 119.0(4)            C(5) C(4) N(2) 119.7(4)            C(1) C(6) N(3) 118.6(4)            C(5) C(6) N(3) 116.3(4)            O(1) N(1) O(2) 122.1(4)            O(3) N(2) O(4) 122.8(4)            O(5) N(3) O(6) 123.0(4)            N(P) C(1P) C(2P) 120.5(5)            C(1P) C(2P) C(3P) 118.6(5)            C(2P) C(3P) C(4P) 120.2(5)            C(3P) C(4P) C(5P) 119.6(5)            C(4P) C(5P) N(P) 119.0(5)            C(5P) N(P) C(1P) 122.1(4)</p>
---	---