HAL
open science

Etude des interactions halogène...X (X = halogène ou base de Lewis) à partir des mesures diffraction des rayons-X à haute résolution

Thaï Thanh Thu Bui

▶ **To cite this version:**

Thaï Thanh Thu Bui. Etude des interactions halogène...X (X = halogène ou base de Lewis) à partir des mesures diffraction des rayons-X à haute résolution. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2010. Français. NNT : 2010NAN10005 . tel-01748297

HAL Id: tel-01748297

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748297

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale EMMA.
Département de Formation Doctorale STMP.

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy

En Sciences des Matériaux

Par

Thai Thanh Thu BUI

TITRE

Etude des interactions halogène···X (X = halogène ou base de Lewis) à partir de mesures de diffraction des rayons-X à haute résolution

Soutenue publiquement le 11 mars 2010

Membres du Jury :

Rapporteurs :

Pr. J. M. GILLET	Professeur, SPMS « UMR CNRS 8580 », Ecole Centrale Paris
Dr. M. FOURMIGUE	Directeur de Recherche CNRS, MaCSE « UMR CNRS 6226 », Université Rennes I

Examinateurs :

Pr. P. BECKER	Professeur, SPMS « UMR CNRS 8580 », Ecole Centrale Paris
Pr. N. E. GHERMANI	Professeur, Laboratoire de physique pharmaceutique « UMR CNRS 8612 », Université Paris XI
Pr. C. LECOMTE	Professeur, CRM^2 « UMR CNRS 7063 », UHP Nancy I
Pr. E. ESPINOSA	Professeur, CRM^2 « UMR CNRS 7063 », UHP Nancy I (Directeur de thèse)
Dr. S. DAHAOUI	Maître de conférences, CRM^2 « UMR CNRS 7063 », UHP Nancy I (Directeur de thèse)

Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations UMR CNRS 7036

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur le professeur Claude Lecomte, directeur du Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM²) pour m'avoir accueillie dans son équipe, pour la chance qu'il m'a donnée d'acquérir une formation de chercheur dans de bonnes conditions et aussi pour sa gentillesse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Enrique Espinosa, professeur à l'Université Nancy 1 et Monsieur Slimane Dahaoui, Maître de Conférences à l'Université Nancy 1 qui ont dirigé cette thèse. Tout au long de ce travail de recherche, ils m'ont apporté une compréhension plus approfondie des divers aspects du sujet, au travers de nos discussions. Je n'oublie pas leurs conseils, leur soutien, leur disponibilité, leur patience ainsi que leur sympathie.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à Monsieur Jean-Michel Gillet, Professeur à l'Ecole Centrale Paris et Monsieur Marc Fourmigué, Directeur de Recherche à l'Université Rennes 1 pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

Je remercie vivement Monsieur Pierre Becker, Professeur à l'Ecole Centrale Paris et Monsieur Nour Eddine Ghermani, Professeur à l'Université Paris XI qui m'ont fait l'honneur de participer au Jury de cette thèse.

Ma gratitude s'adresse aussi à Alexandre Bouché, Emmanuel Wenger, Abdelatif Doudouh, Fabien Pascale, Bruno Rock pour leur assistance technique. J'exprime toute ma reconnaissance à Anne Clausse, Valérie Richalet pour leur aide, sympathie et leur disponibilité.

Je souhaite remercier Pilar Garcia et El-Eulmi Bendeif pour les nombreuses discussions scientifiques, pour leur gentillesse et leur encouragement.

Je voudrais remercier Christian Jesch, Benoît Guillot et Mohamed Souhassou pour les nombreuses discussions et pour leur aide à l'utilisation de Mopro et Newprop.

Je remercie également tous les membres du laboratoire pour l'atmosphère agréable et pour les nombreuses discussions scientifiques. Je n'oublie pas tous les doctorants pour toutes les heures passées ensemble.

Un grand merci à tous mes amis à Nancy pour leur aide et leurs encouragements pour les moments difficiles.

Enfin, je dédie très sincèrement ce manuscrit de thèse à mon mari, mes parents et mes deux sœurs qui m'ont toujours soutenue tout au long de mes études. Leur amour, leur encouragement ont toujours été sans faille.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : Etat de l'art

La liaison halogène

I. Introduction 4

II. Identification des interactions impliquant des atomes halogènes : premières observations 4

III. Caractéristiques de la liaison halogène 7

IV. Les rayons de Van der Waals des halogènes 10

V. Types d'interactions halogène et leurs caractéristiques 13

V.1. Interaction C-H···Hal 13

V.2. Interaction C-Hal··π 14

V.3. Interaction Hal···Hal 16

V.4. Interaction Hal···B (B = base de Lewis) 23

II.4.1. Interaction Hal ··· X (X = N, O, S) 23

II.4.2. Interaction Hal···Hal^{anion} 27

VI. Etudes de densité électronique expérimentale et théorique sur l'interaction halogène 32

Références Bibliographiques **34**

CHAPITRE 2 : Méthodologie suivie pour la caractérisation de la liaison halogène

Introduction **38**

I. Mesures de diffraction de rayonnement X 38

II. Modélisation de la densité électronique 38

II.1. Modèle d'atomes indépendants (IAM) 39

II.2. Modèle Kappa de la densité électronique 40

II.3. Modèle multipolaire de la densité électronique 41

III. Analyse du modèle de densité électronique 42

III.1. Les facteurs d'accord 43

III.2. Densité électronique résiduelle 43

III.3. Densité électronique de déformation expérimentale 45

III.4. Densité électronique de déformation statique 45
III.5. Analyse d'agitation thermique 46
IV. Caractérisation topologique de la densité électronique 47
IV.1. Définition des grandeurs fondamentales 47
IV.2. Bassins atomiques et propriétés atomiques et moléculaires 49
IV.3. Les chemins de liaison 50
IV.4. Caractérisation des interactions interatomiques 50
V. Caractérisation du potentiel électrostatique et du champ électrostatique 55
Références Bibliographiques 57

CHAPITRE 3 : HEXACHLOROBENZENE - C_6Cl_6
I. Structure cristalline 59
I.1. Cristallogenèse 59
I.2. Enregistrement des données de diffraction aux rayons X 60
I.3. Détermination de la structure cristalline 60
I.4. Description de la structure cristalline 62
I.5. Analyse de l'agitation thermique 66
II. Modélisation de la densité électronique 67
II.1. Modèle d'atomes sphériques et indépendants (modèle IAM) 67
II.2. Affinement multipolaire 68
II.3. Qualité de l'affinement multipolaire 70
II.4. Description de la densité électronique de déformation statique 72
II.5. Charges nettes obtenues à partir du modèle kappa et du modèle multipolaire 73
II.6. Analyse topologique de la densité électronique 74
II.6.1. Charges et volumes atomiques 74
II.6.2. Caractérisation des liaisons covalentes 75
II.6.3. Caractérisation des interactions intermoléculaires 77
II.7. Analyse du potentiel électrostatique 82
III. Conclusion 85
Références bibliographiques 87

CHAPITRE 4 : TETRACHLORODINITROBENZENE - $C_6Cl_4N_20_4$

I. Structure cristalline 88

I.1. Cristallogenèse 88

I.2. Enregistrement des données de diffraction aux rayons X 88

I.3. Détermination de la structure cristalline 89

I.4. Description de la structure cristalline 91

I.5. Analyse de l'agitation thermique 95

II. Modélisation de la densité électronique **96**

II.1. Modèle d'atomes sphériques et indépendants (modèle IAM) 96

II.2. Affinement multipolaire 97

II.3. Qualité de l'affinement multipolaire 99

II.4. Description de la densité électronique de déformation statique 100

II.5. Charges nettes obtenues à partir du modèle kappa et du modèle multipolaire 102

II.6. Analyse topologique de la densité électronique 103

II.6.1. Charges et volumes atomiques 103

II.6.2.Caractérisation des liaisons covalentes 105

II.6.3. Caractérisation des interactions intermoléculaires 107

II.7. Analyse du potentiel électrostatique 110

III. Conclusion 114

Références bibliographiques 115

CHAPITRE 5 : DICHLOROBIPHENYLE - $C_{12}H_8Cl_2$

I. Structure cristalline **117**

I.1. Cristallogenèse 117

I.2. Enregistrement des données de diffraction aux rayons X 118

I.3. Détermination de la structure cristalline 118

I.4. Description de la structure cristalline 120

II. Modélisation de la densité électronique **124**

II.1. Modèle d'atomes sphériques et indépendants (IAM) 124

II.2. Affinement multipolaire 126

II.3. Description de la densité électronique de déformation statique 129

II.4. Charges nettes obtenues à partir du modèle kappa et du 131

modèle multipolaire
II.5. Analyse topologique de la densité électronique 135
II.5.1. Charges et volumes atomiques 135
II.5.2. Caractérisation des liaisons covalentes 139
II.5.3. Caractérisation des interactions intermoléculaires 143
II.6. Analyse du potentiel électrostatique 147
III. Conclusion 149
Références bibliographiques 150

CHAPITRE 6 : TRIPHENYLECHLOROMETHANE – $C_{19}H_{15}Cl$
I. Structure cristalline **152**
I.1. Cristallogenèse 152
I.2. Enregistrement des données de diffraction aux rayons X 153
I.3. Détermination de la structure cristalline 153
I.4. Description de la structure cristalline 155
II. Modélisation de la densité électronique **160**
II.1. Modèle d'atomes sphériques et indépendants (modèle IAM) 160
II.2. Affinement multipolaire 163
II.3. Description de la densité électronique de déformation statique 170
II.4. Charges nettes obtenues du modèle kappa et du modèle multipolaire 173
II.5. Analyse topologique de la densité électronique 174
II.5.1. Charges et volumes atomiques 174
II.5.2. Caractérisation des liaisons covalentes 177
II.5.3. Polarisation de la distribution électronique dans les liaisons C_{sp3} – Cl et C_{sp2} – Cl 184
II.5.4. Caractérisation des interactions intermoléculaires 188
II.6. Analyse du potentiel électrostatique 192
III. Conclusion **193**
Références bibliographiques **195**

CHAPITRE 7 : DISCUSSION GENERALE SUR LA LIAISON HALOGENE

I. Les rayons de Van der Waals anisotropes de l'atome de chlore 196

I.1. Estimation des rayons de Van der Waals anisotropes sur l'enveloppe moléculaire 197

I.2. Estimation topologique des rayons de Van der Waals anisotropes 199

II. Interaction halogène⋯halogène (Cl⋯Cl) 201

II.1. Interaction de type II – attractive 201

II.2. Interaction de type I – répulsive 204

II.3. Force électrostatique des interactions Cl⋯Cl 214

III. Interactions halogène⋯base de Lewis (Cl⋯O) 217

IV. Interactions halogène⋯hydrogène (Cl⋯H) 221

V. Interactions halogène⋯C_π (Cl⋯C_π) 228

VI. Etude des propriétés topologiques de la densité électronique aux points critiques 232

VI.1. Dépendances entre les propriétés topologiques et la distance de l'interaction 232

VI.2. Dépendances entre les propriétés topologiques et les propriétés énergétiques aux points critiques de liaison 235

VII. Etude des propriétés énergétiques normalisées des interactions halogènes **239**

VII.1. La pénétration des couches électroniques et H/ρ 239

VII.2. Les indicateurs H/ρ et |V|/G 242

VIII. Conclusion **243**

Références bibliographiques 245

CONCLUSION GENERALE 247

PERSPECTIVES 252

ANNEXES

Annexe 1 : Résultats complémentaires de l'étude de la densité électronique du composé Hexachlorobenzène à 100K 254

Annexe 2 : Résultats complémentaires de l'étude de la densité électronique du composé Tétrachlorodinitrobenzène à 100K 256
Annexe 3 : Résultats complémentaires de l'étude de la densité électronique du composé Dichlorobiphényle à 100K 258
Annexe 4 : Résultats complémentaires de l'étude de la densité électronique du composé Triphénylechlorométhane à 100K 264
Annexe 5 : Densité de déformation statique des atomes de chlore des quatre composés étudiés 276
Annexe 6 : Publication réalisée dans le cadre de cette thèse 278

INTRODUCTION GENERALE

La liaison halogène est une interaction noncovalente qui est formée entre un atome halogène et un accepteur ou un donneur d'électrons. Parmi les différents types d'interactions intermoléculaires, la liaison halogène est l'une des plus directionnelles qui existent. Elle est aussi efficace que la liaison hydrogène pour guider l'assemblage moléculaire, ce qui est mis à profit dans les domaines de l'ingénierie cristalline et de la chimie supramoléculaire, car l'orientation des molécules à l'état solide peut se prédire raisonnablement. Ainsi, par exemple, la liaison halogène est utilisée dans le développement de nouveaux conducteurs moléculaires. En effet, l'oxydation de tétrathiafulvalènes halogénés dans l'état radical (cation) active l'atome halogène, induisant des liaisons halogène avec des contre-ions possédant un caractère de base de Lewis (Cl^-, Br^-, I^-, $Ag(CN)_2^-$, …). Cette réaction a permis de concevoir de nouveaux matériaux basés sur les arrangements moléculaires exclusivement gouvernés par ces types d'interactions. Dans un autre domaine, la nature particulière de la liaison halogène peut également servir pour l'élaboration de cristaux liquides en utilisant des complexes du type B···XY, où B est une base de Lewis (comme l'alkoxystilbazole) et XY est une molécule homo- ou hétéro-halogène (comme l'iodopentafluorobenzène).

La liaison halogène est typiquement observée dans des systèmes C−Hal···X, où l'atome d'halogène (Hal) qui est lié à un atome de carbone interagit avec un autre halogène (X = Hal) ou avec une base de Lewis (X = base de Lewis). L'origine de cette interaction a été associée à l'anisotropie de la distribution électronique autour du noyau de l'halogène. Cet effet, appelé « *polar flattening* », induit un rayon atomique effectif plus petit le long de l'axe de la liaison C−Hal que dans le plan perpendiculaire à cette direction. Comme il sera montré tout au long de ce travail, la distribution électronique si particulière de l'atome d'halogène conduit à des régions électrophiles (δ^+) selon la direction C−Hal et nucléophiles (δ^-) dans le plan perpendiculaire à cette direction, ce qui gouverne son interaction anisotrope avec l'environnement. La force de la liaison halogène augmente avec la taille de l'atome halogène et avec sa polarisabilité, et diminue avec son électronégativité (F < Cl < Br < I). Ces caractéristiques électroniques vont ainsi influencer la dimension des régions δ^+ et δ^-. En particulier, la région δ^+ devient de plus en plus importante selon la série Cl < Br < I. Les études théoriques qui ont été réalisées sur les halogènes ont montré une région δ^+ extrêmement réduite (voir absente) sur l'atome de fluor selon la direction C–F. Ce phénomène

peut expliquer pourquoi l'interaction halogène impliquant l'atome de fluor est beaucoup moins observée expérimentalement qu'avec les autres halogènes.

Bien que la liaison halogène soit connue depuis le 19ème siècle et qu'elle ait été étudiée depuis plusieurs décennies, les recherches réalisées à ce jour n'ont pas encore permis d'acquérir une compréhension approfondie de l'interaction. L'objectif principal de cette thèse est donc de mieux comprendre ces interactions. Le travail de thèse est consacré à l'étude de la densité électronique et du potentiel électrostatique des composés halogénés par diffraction X haute résolution, et s'inscrit dans un projet portant sur le même sujet et soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Pour étudier la liaison halogène, nous avons choisi quatre composés chlorés : l'hexachlorobenzène C_6Cl_6, le tétrachlorodinitrobenzène $C_6Cl_4N_2O_4$, le dichlorobiphényle $C_{10}H_8Cl_2$ et le triphénylechlorométhane $C_{19}H_{15}Cl$. Deux raisons principales expliquent pourquoi nous avons sélectionné ces molécules : (i) la caractérisation expérimentale de la liaison halogène est plus facilement mise en œuvre avec des halogènes de petite taille, ce qui permet de dégager plus aisément leur comportement dans l'interaction, et (ii) les structures cristallines des quatre composés présentent une bonne variété de liaisons halogène, à savoir des interactions Hal···Hal (Cl···Cl), des interactions Hal···B (Cl···O), ainsi que des interactions avec des atomes d'hydrogène (Cl···H) et des interactions avec des électrons π (Cl··π).

Cette thèse comporte trois volets :

1) Dans le premier volet (Chapitres 1 et 2), une première partie sera consacrée à la présentation de la liaison halogène telle qu'elle a été caractérisée à l'issue des études physico-chimiques réalisées jusqu'à présent. L'origine et la nature de ce contact seront discutées dans cette partie, ainsi que la conception des différents types d'interactions selon le type d'atomes impliqués et selon la géométrie d'interaction. Une deuxième partie sera dédiée à la méthodologie utilisée dans cette thèse, où seront cités des rappels sur la caractérisation de la densité électronique et son analyse, ainsi que l'utilisation que nous allons faire des grandeurs topologiques et énergétiques dérivées pour la détermination et l'évaluation des intensités d'interaction des liaisons halogène.

2) Le deuxième volet comporte les Chapitres 3, 4, 5 et 6. Ces chapitres seront consacrés à l'analyse de chacun des quatre composés. Les données issues de l'expérience de diffraction des rayons X sur monocristal à haute résolution et à basse température sont utilisées pour résoudre et déterminer la structure cristalline de chaque composé. Une fois le modèle d'atomes indépendants construit, l'analyse structurale de chaque composé est réalisée pour

déterminer les interactions mises en jeu afin de caractériser leur géométrie. Ce modèle structural sera utilisé comme point de départ pour réaliser l'affinement du modèle multipolaire de la densité électronique (modèle de Hansen-Coppens, logiciel MoPro). Une fois la densité électronique cristalline modélisée, elle sera analysée à partir de sa caractérisation topologique et utilisée pour le calcul analytique du potentiel électrostatique à partir du modèle multipolaire, qui est décrit dans les logiciels ELECTROS et VMoPro. Les cartes de densité électronique, de sa topologie et du potentiel électrostatique, ainsi que les valeurs topologiques et énergétiques de la distribution électronique, nous permettront de caractériser les interactions halogènes mises en jeu.

3) La dernière partie comporte le Chapitre 7 et les conclusions. Dans le Chapitre 7 nous proposerons une nouvelle méthode expérimentale qui permettra de déterminer les rayons de Van der Waals anisotropes des atomes halogènes à partir de l'analyse topologique de la densité électronique. En particulier, une application sur l'atome de chlore sera présentée. Ce chapitre sera dédié également à la discussion générale sur l'ensemble des liaisons halogènes observées dans les composés étudiés. Ici, nous réaliserons la discussion sur les caractéristiques propres aux quatre types d'interactions (Cl···Cl, Cl···O, Cl···H et Cl··)πLes interactions de même type seront analysées à partir des propriétés de la densité électronique, de sa topologie et des propriétés énergétiques dérivées, dans le but de les comparer et de les classer. Dans cette partie, nous étudierons aussi les dépendances entre les propriétés topologiques de la densité électronique et la distance intermoléculaire de l'interaction, ainsi que les dépendances entre les propriétés topologiques et les propriétés énergétiques, pour les quatre types d'interactions. Une comparaison avec les grandeurs topologiques et énergétiques issues des interactions H··π et π··π, également caractérisées dans ce travail, sera réalisée afin d'apporter des informations complémentaires permettant de montrer l'intensité de la liaison halogène par rapport aux autres interactions.

Enfin, ce manuscrit se terminera par une conclusion générale et par les perspectives envisagées suite au travail réalisé.

CHAPITRE 1

ETAT DE L’ART : LIAISON HALOGENE

Introduction : La liaison halogène

I. Introduction

L'étude des interactions non covalentes, dont les liaisons halogène, a été abordée depuis longtemps car la connaissance approfondie de ces interactions est d'une importance cruciale pour la compréhension de l'empilement moléculaire et de la cristallisation des matériaux moléculaires, compréhension fondamentale pour la maîtrise d'éventuelles applications. Dans ce chapitre nous allons citer quelques travaux réalisés dans la littérature sur la liaison halogène. La définition et le classement des types d'interaction halogène seront aussi rappelés.

En dernière partie de ce chapitre sera exposée l'étude bibliographique sur la densité électronique des liaisons halogène. La méthode topologique de la densité électronique est une méthode très puissante et efficace pour étudier non seulement les liaisons dans la molécule, mais aussi les interactions intermoléculaires faibles comme les liaisons halogène et hydrogène.

II. Identification des interactions impliquant des atomes halogènes : premières observations

Depuis le 19ème siècle, il a été observé que les dihalogènes Hal_2 (Hal = Cl, Br, I) peuvent former des complexes avec des bases de Lewis comme l'ammoniac ou le méthylamine [1,2]. Ces complexes se forment suite à un transfert de charge intermoléculaire, ce qui génère une paire « donneur-accepteur ». Le premier complexe de ce type, impliquant un atome halogène et un donneur d'électrons, date de 1863 avec les travaux de Guthrie sur le NH_3I_2 (iodure de iodammonium) [3], où il décrit la formation du complexe de $H_3N\cdots I_2$. Par la suite, les structures cristallines de Br_2 et de Cl_2 ont été étudiées par B. Vonneguten en 1936 [4] et par R.L. Collin en 1952 [5]. Les deux composés sont iso-structuraux (groupe d'espace C*cma*). Les distances d'interaction intermoléculaire entre les atomes qui se situent dans le même plan sont Br···Br = 3,3 - 3,7 Å et Cl···Cl = 3,3 Å, et celles entre deux plans proches sont Br···Br ≈ 4 Å et Cl···Cl ≈ 3,7 Å. Dix ans après, Kyoko Yamasaki [6] proposa une interaction quadrupôle···quadrupôle pour expliquer l'interaction Cl···Cl dans la structure cristalline de Cl_2, mais la description du potentiel d'interaction déduit à partir de ce modèle n'apporta pas un résultat convaincant pour expliquer la structure cristalline de ce composé. Dans la même année 1962, Hassel [7] étudia la structure moléculaire du complexe formé entre le dihalogène

Br_2 et le donneur 1,4-dioxane à partir de la diffraction des rayons-X. Dans ce complexe, le contact Br···O se produit (i) avec une distance (2,71 Å) qui est beaucoup plus courte que la somme des rayons de Van der Waals (3,35 Å) et (ii) dans une géométrie très linéaire, impliquant un phénomène de transfert de charge entre l'atome donneur (O) et l'atome accepteur (Br). Dans la littérature, les complexes qui se sont formés à partir de l'interaction halogène···oxygène présentent une distance Hal···O beaucoup plus courte que la somme de leurs rayons de Van der Waals, l'intensité de l'interaction étant classée selon la taille et donc selon le nombre d'électrons de l'halogène (Cl < Br < I). Mulliken [8] et Flurry [9,10] ont développé un formalisme théorique pour décrire les interactions intermoléculaires dans ces complexes. En 1968, Bent [11] a montré que ces complexes peuvent être formés non seulement par les homodihalogènes (Hal_2) ($Hal_1 \cdots Hal_1$) et les hetérodihalogènes ($Hal_1 \cdots Hal_2$), mais aussi à partir de composés organiques halogénés où l'on trouve le motif C-Hal···O (**tableau 1**).

Tableau 1. Quelques complexes du type donneur-accepteur formés à partir de l'interaction halogène X⋯Hal (X = base de Lewis) avec leurs distances d'interactions intermoléculaires (⋯) et intramoléculaires (—) en Å.

Donneur	Accepteur	Interaction
1,4-Dioxane	Chlore	2,67 2,02 O⋯⋯⋯⋯Cl ———Cl
1,4-Dioxane	Oxalyl Chloride	3,18 O⋯⋯⋯⋯Cl ———C
1,4-Dioxane	Bromine	2,71 2,31 O⋯⋯⋯⋯Br ———Br
Acétone	Bromine	2,82 2,28 O⋯⋯⋯⋯Br ———Br
Méthanol	Bromine	2,78 2,29 O⋯⋯⋯⋯Br ———C
Cyclohexane-1,4-dione	Diiodoacetylène	2,93 1,98 O⋯⋯⋯⋯ I ———C
1,4-Dioxane	Diiodoacetylène	2,65 O⋯⋯⋯⋯ I ———C
Acétonitrile	Bromine	2,82 2,28 N⋯⋯⋯⋯Br ———Br
Hexametylenetramine	Bromine	2.26 2.4 N⋯⋯⋯⋯Br ———Br
Pyrazine	Tetrabromoetylène	3.02 1.88 N⋯⋯⋯⋯Br ———C
Trimethylamine	Iodine	2,27 2,83 N⋯⋯⋯⋯I ———I
4-Picoline	Iodine	2,31 2,83 N⋯⋯⋯⋯I ———I
Trimethylamine	Iodine monochloride	2,30 2,52 N⋯⋯⋯⋯I ———Cl
Pyridine	Iodine monochloride	2,26 2,51 N⋯⋯⋯⋯I ———Cl
Quinoline	Iodoforme	3,05 N⋯⋯⋯⋯I ———C
1,4-Dithiane	Iodine	2,87 2,79 S⋯⋯⋯⋯I ———I
1,4-Dithiane	Diiodacetylene	3,27 S⋯⋯⋯⋯I ———I
1,4-Dithiane	Idoform	3,32 2,10 S⋯⋯⋯⋯I ———I

En 1976, Dumas [12] a constaté l'existence d'interactions faibles entre des solvants tétrahalogénés MX_4 (M = C, Si ; X = Cl, Br) et des solutés organiques polaires (oxydes, pyridine, benzène, triméthyle-1,3,5 benzène). Dans ses travaux, il avait déjà indiqué le rôle des atomes d'halogène vis-à-vis de la formation de ces interactions, en étroite analogie avec les interactions du type liaison hydrogène. En particulier, il avait signalé un transfert de

charge partiel dans l'interaction C – Hal ⋯ Base de Lewis. Il avait classé la force de cette interaction en fonction du numéro atomique de l'halogène (Br > Cl), celle-ci étant d'autant plus élevée que l'halogène était lui-même lié à un atome central plus électronégatif (C > Si) : CCl_4 < CBr_4, $SiCl_4$ < CCl_4, $SiCl_4$ < $SiBr_4$. Après quelques années, en 1978, le terme « *halogen bond* » fut introduit par Dumas [13] pour nommer ces interactions. Plus tard, les propriétés géométriques de complexes formés à partir de dihalogènes avec des bases de Lewis dans la phase gazeuse furent établies par Legon [14].

En 2004, Nguyen et col. [15] ont été les premiers à exploiter les liaisons halogène très courtes et très directionnelles (N⋯I, d = 2,811(4)Å, angle de contact de 168,4(1)°) pour l'élaboration de cristaux liquides en utilisant comme précurseurs de départ l'alkoxystilbazole et l'iodopentafluorobenzène. Dans la structure du complexe d'inhibiteur de l'aldose réductase, un médicament utilisé dans certaines complications du diabète, Ho et Col. [16] ont trouvé que l'interaction halogène courte C – Br⋯O (d=2,973(4) Å) contribue à l'augmentation du potentiel de cet inhibiteur. Très récemment, en 2008, Pigge et col. [17] ont utilisé les liaisons halogène pour construire des structures poreuses. Cette architecture est due aux interactions entre des amines, des hétérocycles azotés ou des groupements carbonyle et des molécules organiques halogénées.

III. Caractéristiques de la liaison halogène

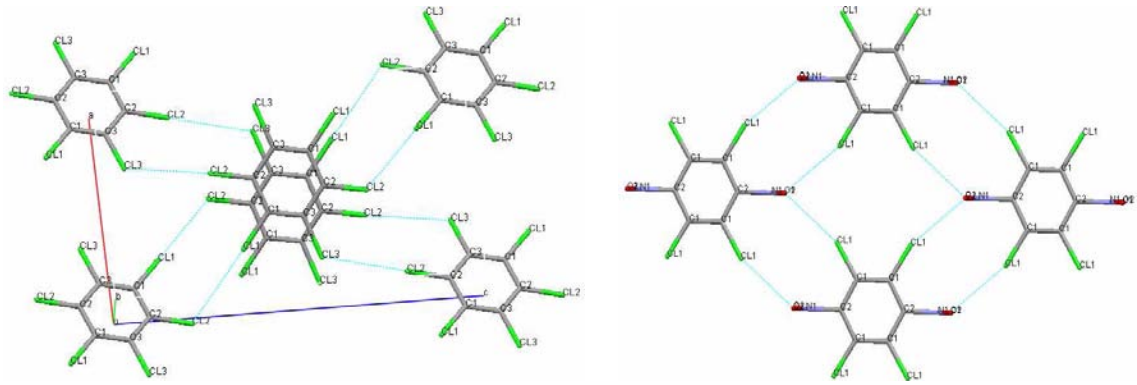
Parmi les interactions intermoléculaires non-covalentes, celles qui ont lieu suivant des directions préférentielles présentent un intérêt fondamental dans le domaine de l'ingénierie cristalline, puisqu'elles conduisent à un agencement moléculaire particulier bien défini et permettent d'établir la relation entre les motifs moléculaires et la structure supramoléculaire cristalline. Les interactions directionnelles les plus étudiées sont d'une part la liaison hydrogène (LH), qui peut être d'intensité moyenne à forte [18,19,20,21,22,23] ou faible [22,23,24,25,26], et d'autre part l'interaction halogène (LHal) [27,28,29,30,31] qui est d'intensité faible à forte. Les caractéristiques des interactions du type LH ont été largement étudiées et sont connues depuis longtemps. L'interaction halogène quant à elle, n'a pas été étudiée dans la même mesure et son utilisation dans les domaines de l'ingénierie cristalline et de la chimie supramoléculaire ne date que de quelques décennies.

L'interaction halogène est une interaction noncovalente qui est très analogue à la liaison hydrogène. Dans cette dernière, l'atome hydrogène est partagé entre un atome accepteur (A) et un atome ou groupe moléculaire donneur (D), A et D étant typiquement électronégatifs. Dans l'interaction halogène, l'atome halogène Hal (Hal = Cl, Br, I) est aussi partagé entre

deux atomes électronégatifs (A et D). Ces deux types d'interaction peuvent se décrire sous la forme suivante [35] :

LH : D – H ··· A LHal : D – Hal ··· A

Le terme « interaction halogène » est en général utilisé pour appeler les contacts intermoléculaires entre un atome halogène et un atome X, qui peut être un autre atome halogène ou bien une base de Lewis (typiquement un atome électronégatif possédant une paire d'électrons disponible ou un anion). L'interaction halogène (voir **figure 1**) se caractérise par : (i) une distance Hal···X plus courte que la somme des rayons de Van der Waals ($d_{Hal...X} < r_W^{Hal} + r_W^{X}$), (ii) une linéarité très remarquable pour les interactions C−Hal···X (X = base de Lewis), et (iii) une force d'interaction qui augmente selon la série des halogènes Cl < Br < I.



a b

Figure 1. Interactions (a) Cl···Cl et (b) Cl···O dans les structures cristallines des composés Hexachlorobenzène et Tétrachlorodinitrobenzène.

Les interactions noncovalentes entre les atomes halogènes présentent une distance qui peut être inférieure ou relativement proche de la somme de leurs rayons de Van der Waals. L'origine de ces interactions a été associée à la distribution anisotrope de la densité électronique autour de leurs noyaux [32,33]. Pour les décrire, un modèle électrostatique a été proposé sur la base de deux hypothèses: (1) la présence d'une région de densité électronique localement diluée (δ^+) devant l'atome halogène (sauf pour le fluor) et (2) la présence d'une distribution anisotrope de la charge électronique autour du noyau de l'halogène (schéma 1) [34].

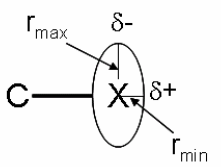


Schéma 1. Distribution anisotrope de la densité électronique autour de l'atome halogène, aussi appelé « *polar flattening effect* ».

L'existence et le caractère électrophile plus ou moins prononcé de la partie δ^+ dépendent de l'électronégativité de l'atome halogène, de la cohésion moléculaire et du degré d'hybridation *sp* (**schéma 2**) de l'électron *s* non partagé de l'halogène [35]. En calculant le potentiel électrostatique des composés CF_3Hal (Hal = F, Cl, Br, I), Politzer et col. [36] ont montré que l'atome halogène Hal dans CF_3Hal possède une hybridation *sp* plus significative pour Hal = F que pour Hal = Cl, Br ou I. Ce phénomène, qui s'additionne à la très haute électronégativité de F, provoque un afflux de charge électronique qui va neutraliser la zone δ^+ sur cet atome et qui, par conséquent, va avoir tendance à éviter la création de liaisons halogène dû à la diminution significative de la zone électrophile. Malgré cet effet, l'atome de fluor peut aussi intervenir dans les liaisons halogène. En effet, ceci a été mis en évidence dans les études réalisées par l'équipe de Guru Row [37,38] sur les contacts F···H, F···F et F·π. En particulier, ils ont montré la présence d'un contact F···F dans la structure cristalline de l'halopéridol qui présente une distance (2,82 Å) inférieure à la somme des rayons de Van der Waals ($r_W^F + r_W^F = 3{,}0$ Å) et qui semble indiquer l'existence de l'interaction Hal···Hal. De plus, dans l'étude de la distribution électronique cristalline du 4-styryl-7-fluorocoumarin, l'analyse topologique de la densité électronique réalisée par le même groupe a montré la présence d'un point critique de liaison (voir la section Méthodologie) entre deux atomes de fluor (F···F, 2,75 Å). Malgré la faible disposition que l'atome de fluor a pour réaliser des liaisons halogène, ces résultats montrent que sa capacité à les former n'est pas nulle et qu'elle doit être considérée [35, 39].

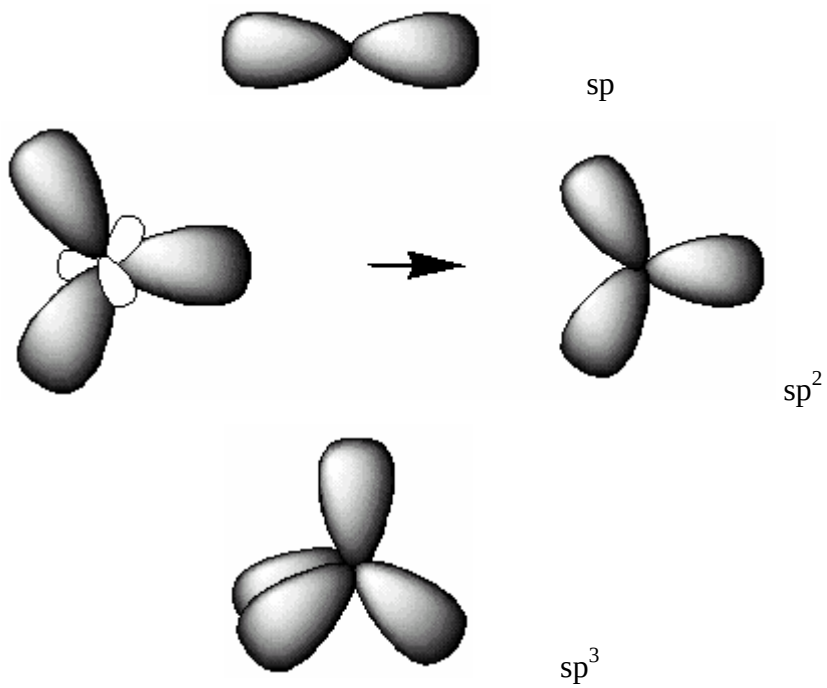


Schéma 2. Géométrie d'orbitales avec hybridation *sp*, sp^2 et sp^3.

IV. Les rayons de Van der Waals des halogènes

Quand deux atomes, molécules, ou agrégats X et Y s'approchent l'un de l'autre, la distance d'équilibre entre eux est le résultat d'un bilan entre des forces attractives et répulsives. Ce processus peut être décrit à partir du potentiel empirique dit de Lennard-Jones,

$$U(r) = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{6} \right]$$

où r est la distance qui sépare les entités chimiques. Le terme ε_0 est dit paramètre d'énergie de Lennard-Jones. Il est constant pour un type d'entités donné et décrit la profondeur du puits d'énergie à son minimum, qui est placé à r_0 (position d'équilibre). Pour les distances r où le potentiel est négatif, le système est lié. Depuis les longues distances d'interaction, le potentiel décroît jusqu'au minimum, ce qui est principalement dû aux attractions induites par l'interaction de type Van der Waals (interaction dipôle-dipôle induit) entre les entités chimiques, puis il augmente rapidement et devient positif à cause de la répulsion entre les cortèges électroniques. Ainsi, l'attraction à longue distance présente une dépendance en r^{-6} et la répulsion à courte distance est décrite par une dépendance en r^{-12} [40]. Cette description a été utilisée pour déterminer les rayons de Van der Waals individuels r_w^X et r_w^Y, qui vérifient l'équation $r_0 = r_w^X + r_w^Y$ (voir **Figure 2**).

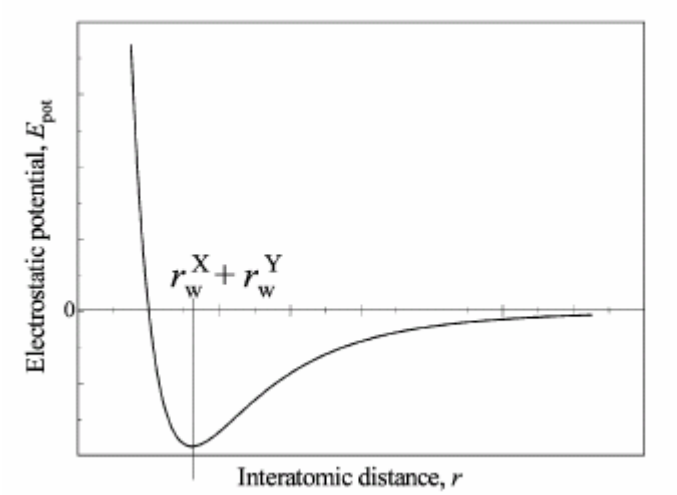


Figure 2. La courbe de potentiel d'interaction de Lennard-Jones décrit le bilan entre les forces attractives et répulsives des agrégats atomiques ou moléculaires.

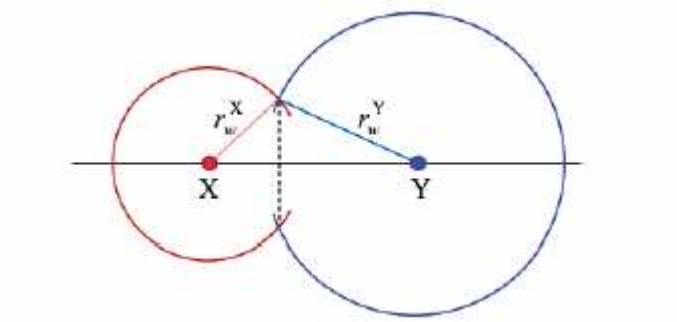


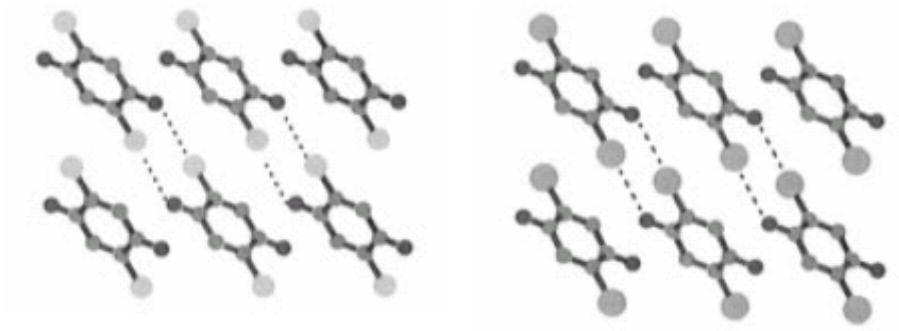
Figure 3. Interaction X···Y, où les atomes X et Y sont plus proches que la somme de leurs rayons de Van der Waals (r_w^X et r_w^Y).

En 1964, Bondi a développé une procédure [41] qui permet de déterminer les rayons de Van der Waals des atomes (r_w) à partir des données cristallographiques, et qui se base sur l'hypothèse que la valeur atomique r_w est constante et transférable à tout agrégat à qui appartient l'atome. Les valeurs r_w obtenues par Bondi (**Tableau2**) ont été utilisées par la suite pour indiquer l'existence ou non des liaisons hydrogène. En effet, étant donné que la liaison hydrogène est thermodynamiquement plus énergétique que l'interaction de Van der Waals, la distance d'interaction entre les atomes H et X dans la liaison hydrogène H···X doit être plus courte que la somme de leurs rayons de Van der Waals (**Figure 3**). De façon analogue, l'existence de la liaison halogène Hal···X (X = Hal, base de Lewis) peut se justifier structurellement à partir des données géométriques, tout en vérifiant que la distance interatomique est plus courte que la somme des rayons de Van der Waals.

Tableau 2. Quelques rayons de Van der Waals donnés par Bondi [41]

Atome X	Agrégat	r_w^X(Å)	Atome X	Agrégat	r_w^X(Å)
F	C-F	1,50	S	C-S-C	1,83
Cl	C-Cl	1,76	N	NH_3	1,55
Br	C-Br	1,85	N	C=N-C	1,55
I	C-I	1,96	N	C≡N	1,60
H	C-H	1,20	P	P_4 ou PH_3	1,80
O	C-O-C	1,52	C	C_{aliph}	1,70
O	C=O	1,50	C	C_{arom}	1,77

Les liaisons halogène présentent un large domaine d'énergies d'interaction qui peuvent varier entre 5-180 kJ/mol, depuis les plus faibles C-Hal···Hal-C (interaction Hal···Hal type I) jusqu'aux plus fortes $I^-\cdots I_2$ (anion I_3^-). La force de l'interaction dépend du type et de la distance d'interaction Hal···A. En particulier, l'intensité de cette force augmente avec la densité électronique de l'atome accepteur A. C'est pourquoi l'interaction entre un atome halogène et un anion A^- est plus forte que celle entre le même halogène et l'atome neutre A. En revanche, la force de l'interaction diminue avec la densité électronique sur l'atome halogène, raison pour laquelle, la tendance à former une interaction forte diminue d'un groupe à un autre selon la série C(sp)-Hal > C(sp^2)-Hal > C(sp^3)-Hal [42]. En utilisant la théorie des perturbations, des calculs d'énergie d'interaction C-Cl···Cl-C et C-Cl···O [43,44] (**figure 4**) ont mis en évidence que l'atome halogène lié à un atome de carbone C-Hal présente une distribution anisotrope de charge (telle que indiquée sur le schéma 1) et qu'il y a deux géométries préférentielles pour l'interaction Cl···Cl (type I et type II, voir section V.3) et une seule pour le cas Cl···O (voir section V.4.1).



a *b*

Figure 4. Interactions Cl…O et Br…O dans les structures cristallines de (a) 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone et (b) 2,5-dibromo-1,4- benzoquinone.

V. Types d'interactions halogène et leurs caractéristiques

On peut distinguer quatre types différents d'interactions impliquant un atome d'halogène :

V.1. Interaction C-H···Hal

L'interaction C-H···Hal est observée lorsque l'halogène agit comme accepteur de l'atome d'hydrogène. Même si l'existence de l'interaction C-H···Cl a été évoquée par le passé [45], ce sont les travaux de Gibb et col. [46] qui ont apporté des preuves sur sa présence dans les systèmes cristallins. En effet, leur étude a montré que la liaison hydrogène C-H···Hal joue un rôle important dans l'agrégation moléculaire cristalline. La formation du système C-H···Hal est plus favorable lorsque l'accepteur de la liaison hydrogène est un halogénure plutôt qu'un atome halogène neutre. L'une des principales interactions constatées dans les composés cristallins contenant du fluor est C-H···F (**Figure 5**). Dans cette interaction, F agit comme un accepteur de protons, ce qui lui a permis d'être utilisé pour l'ingénierie cristalline [37,38,47,48].

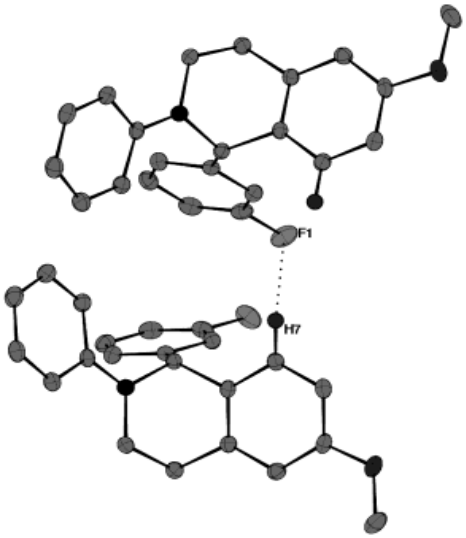


Figure 5. Interaction F···H dans la structure cristalline de m-Fluor-6-methoxy-1,2-diphenyl- 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline

V.2. Interaction C-Hal··π

La nature de cette interaction dépend d'une part de l'atome halogène et d'autre part des substituants (donneurs ou accepteurs d'électrons) sur le cycle aromatique. L'existence de cette interaction a été signalée pour la première fois par Dastidar et col. [49] en analysant la structure cristalline du composé Zinc-tetra(4-bromophenyl)porphyrins, où ils ont caractérisé l'interaction C-Br··π.

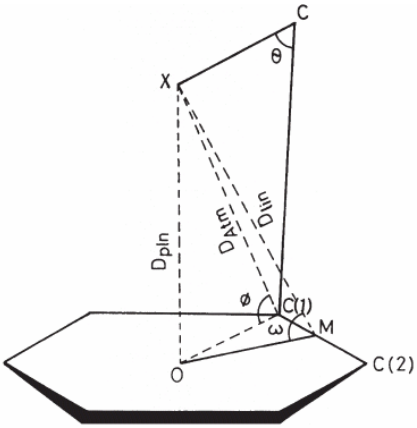


Figure 6 : Paramètres géométriques caractérisant l'interaction Hal··π. O : centroïde du cycle benzénique, M : centroïde de la liaison C(1)-C(2)

L'interaction C-Hal··π est caractérisée par une distance intermoléculaire entre l'halogène et le carbone sp^2 du système aromatique plus courte que la somme de leurs rayons de Van der Waals [50] de façon analogue à ce que l'on observe avec l'interaction C-H··π. Dans ce dernier contact, l'interaction contrôle la conformation et le mode d'assemblage entre les

molécules organiques en transférant des charges du système π à l'orbitale anti-liante de la liaison C-H. Guru Row et col. ont effectué une étude approfondie sur les géométries intra- et intermoléculaires de l'interaction C-Hal··π dans les bases de données « Cambridge Crystallographic Structural Database » [2] et « Protein Data Bank » [51].

Tableau 3. Distances maximales pour les interactions Hal···π[2]

Interaction	d_{max}(Å)
C-F··π	3,33
C-Cl···π	3,62
C-Br··π	3,73
C-I··π	3,86

Ces études [2] ont montré que l'interaction C-Hal··π est très directionnelle, surtout pour Hal = F (20 < θ < 55°, voir **Figure 6**). La plupart des interactions intermoléculaires observées indiquent que les distances entre l'atome halogène et un atome C_{sp^2} du cycle benzénique (**Figure 7**) se situent autour de d_{max} (**Tableau 3**). Les histogrammes de distances intramoléculaires C-Hal··π sont assez similaires pour Hal = Cl, Br, I, mais très différents pour Hal = F (**Figures 8 et 9**).

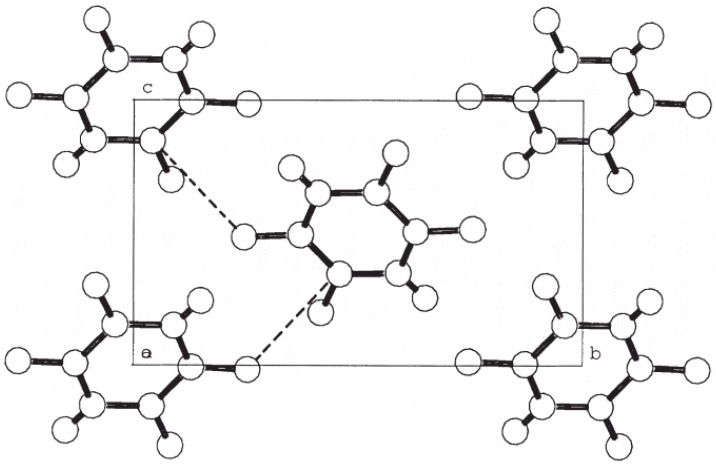
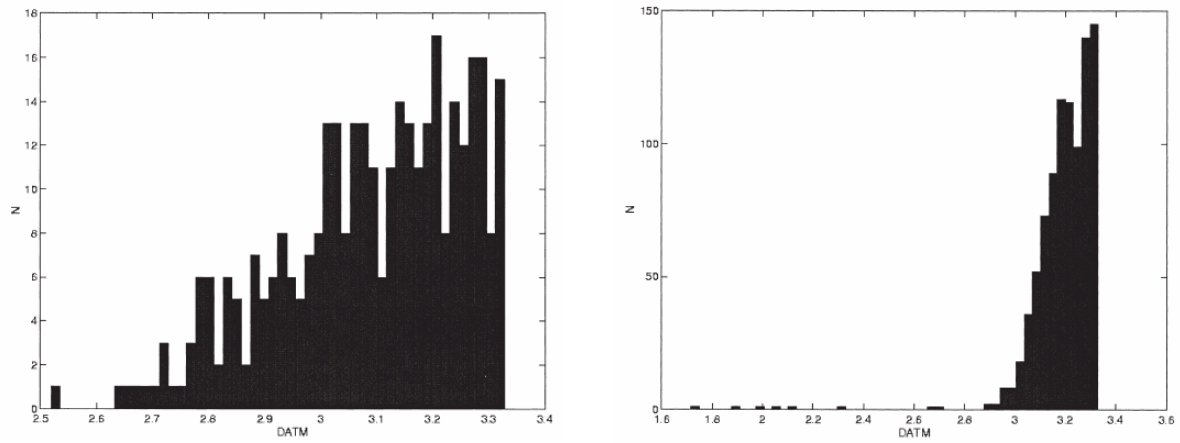
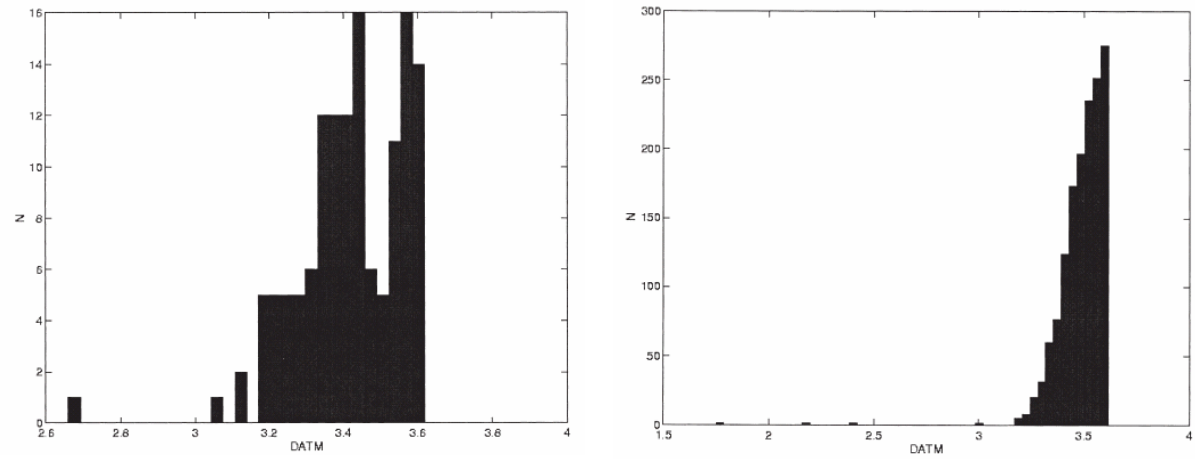


Figure 7. Interaction (C-)F··π (F···C_{sp^2}) dans la structure cristalline du composé 1,2,4,5-Tétrafluorobenzène (CSD Refcode : FACJAU).



(a) (b)

Figure 8. Histogramme de distances (C-)F⋯π : (a) intramoléculaires et (b) intermoléculaires.



(a) (b)

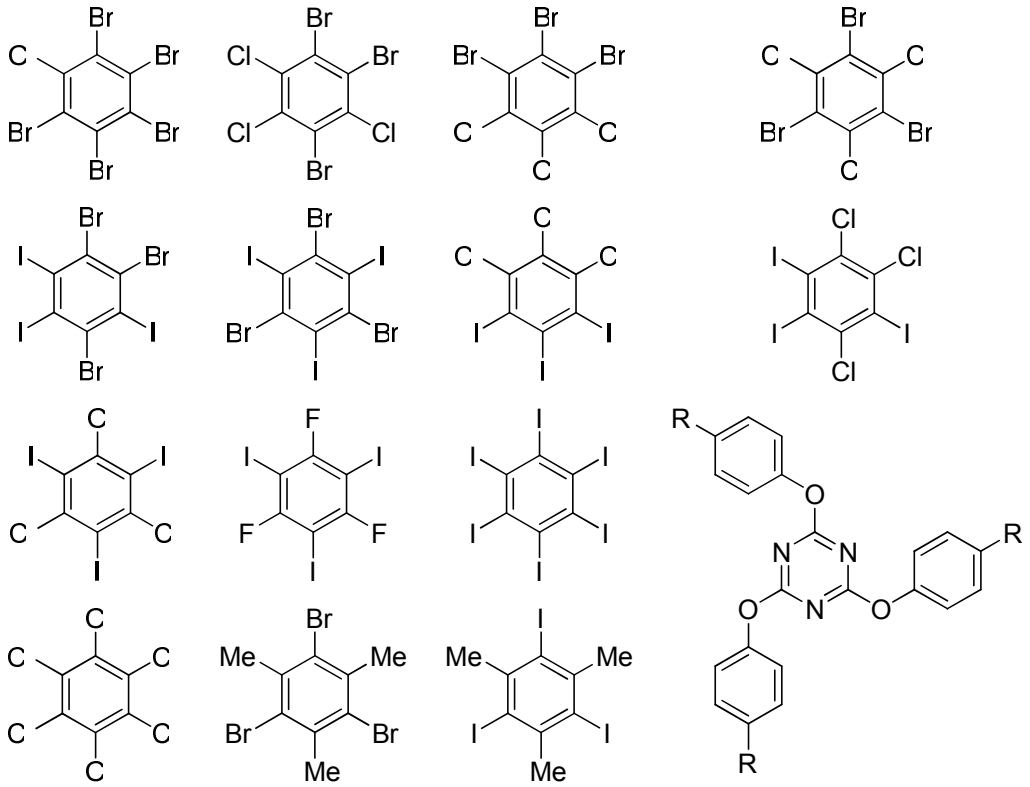
Figure 9. Histogramme de distances (C-)Cl⋯π : (a) intramoléculaires et (b) intermoléculaires.

V.3. Interaction Hal⋯Hal

Les premières études qui ont été réalisées sur les interactions Hal…Hal concernent les structures cristallines de dihalogènes Cl_2, Br_2 et I_2 [27,6,52,53,54]. Pour expliquer l'interaction Cl⋯Cl dans la structure cristalline de Cl_2, Yamasaki [6] avait proposé en 1962 un premier modèle qui était basé sur l'interaction quadrupôle⋯quadrupôle. Par la suite, le caractère attractif/répulsif de l'interaction fut largement débattu par Williams [27] et Nyburg [52], se basant respectivement soit sur l'augmentation de l'attraction entre les atomes soit sur la diminution de la répulsion entre eux dans des directions bien identifiées.

Les études qui ont été réalisées sur les contacts Hal···Hal dans des composés organiques [34] montrent que ces interactions sont contrôlées par des phénomènes électrostatiques. Ces interactions dépendent de trois facteurs : (i) le type d'atome halogène, (ii) l'hybridation de l'atome de carbone auquel l'halogène est lié, (iii) la nature de l'atome qui est lié au carbone. L'intensité de l'interaction diminue selon la taille de l'halogène I···I > Br···Br > Cl···Cl, et selon l'hybridation de l'atome de carbone $sp^2 > sp > sp^3$.

La **figure 10** montre quelques molécules organiques halogénés qui ont été étudiées dans le cadre des interactions Hal…Hal.



R = Cl, Br, Me (Méthyl)

Figure 10. Quelques molécules organiques halogénées qui ont été étudiées dans le cadre des interactions Hal…Hal [55, 56].

En utilisant des analyses statiques sur des hydrocarbures halogénés, Desiraju et col. [39] ont constaté que la force d'interaction entre les atomes halogènes est attractive. Plus tard, Awardi a justifié que les caractéristiques de ce type d'interaction dépendent de l'hybridation de l'atome de carbone [34]. En particulier, il a signalé que :

(i) L'angle maximum de l'interaction dépend de l'hybridation Csp^3-X···X- Csp^3 > Csp^2-X···X- Csp^2 > C_{arom}-X···X-C_{arom}, mais aussi du type d'atome halogène. L'angle maximum de l'interaction C_{arom}-X···X-C_{arom} est d'environ 140-150°, tandis que ceux qui correspondent aux interactions Csp^3-X···X-Csp^3 et Csp^2-X···X-Csp^2 sont d'approximativement 150-160°.

(ii) La force de l'interaction augmente avec l'extension et la valeur du potentiel électrostatique positif dans la direction C-Hal, et du potentiel électrostatique négatif dans la direction perpendiculaire à C-Hal. (**Figure 11**)

(iii) Pour les interactions Hal···Hal qui impliquent les liaisons Csp^3-Cl, Csp^2-Cl, C_{arom}-Cl, la distance du contact est inférieure à la somme de rayons de Van der Waals de respectivement 0,08, 0,18 et 0,03 Å.

(iv) La présence d'un atome (X) plus électronégatif à l'intérieur du groupement organique va renforcer l'interaction Hal···Hal.

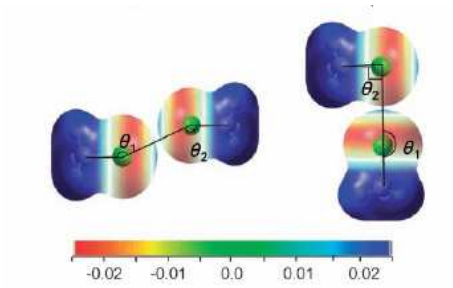


Figure 11. Géométries des interactions Cl···Cl du type-I (gauche) et du type-II (droite) du composé CH_3–Cl. La couleur indique les valeurs du potentiel électrostatique calculé.

Par ailleurs, des calculs quantiques sur les dimères de fluorohalométhane (**Tableau 4**) [34] ont montré que la substitution des atomes de fluor dans les molécules CH_3Cl et CH_3Br augmente (i) l'énergie de l'interaction Hal···Hal, (ii) la déformation de la distribution électronique, et (iii) la magnitude du potentiel électrostatique positif dans la direction C – Cl. De plus, la valeur et la dimension de cette région de potentiel positif augmentent avec la taille de l'atome d'halogène, ce qui induit des interactions plus fortes avec les halogènes lourds.

Tableau 4. Energie calculée, angle et distance dans le dimère de fluorhalométhane.

Composé	Energie (kJ/mol)	Angle (°)	Distance (Å)
CH_3Cl	-1,027	156	3,71
FCH_2Cl	-2,163	152	3,67
F_2CHCl	-2,271	149	3,69
F_3CCl	-2,334	143	3,71
CH_3Br	-2,484	153	3,83
FCH_2Br	-3,130	150	3,86
F_2CHBr	-3,088	146	3,89
F_3CBr	-3,095	141	3,91

La géométrie de l'interaction Hal···Hal

L'interaction qui s'établit entre des atomes d'halogène qui appartiennent à des composés organiques se caractérise par les angles θ_1 et θ_2 formés au sein du groupement C–Hal$_1$···Hal$_2$–C (θ_1 = C–Hal$_1$···Hal$_2$ et θ_2 = C–Hal$_2$···Hal$_1$). Sur la base de ces paramètres on distingue deux types (**schéma 3**).

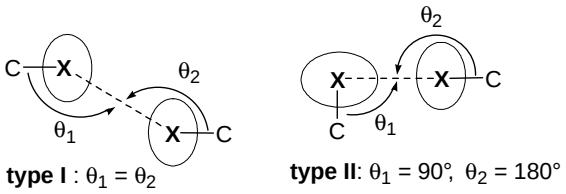


Schéma 3 : Interactions Hal…Hal du type I et du type II selon la conformation structurale du groupement C-Hal$_1$…Hal$_2$-C.

Dans le premier cas (type I), les deux liaisons carbone – halogène forment un arrangement presque colinéaire (θ_1 et θ_2 ≈ 160±10°). L'interaction type I ou type « *Head-on* » représente un « *close packing* » de l'atome X dans le modèle géométrique (**schéma 3**) car les atomes d'halogène sont très proches. Dans le deuxième cas (type II), l'un de deux angles vaut ≈ 170 ± 10° et l'autre ≈ 90 ± 10°. L'interaction de type II ou type « *Side-on* » s'établit sur la base de la polarisation des atomes X ($X^{\delta+}\cdots X^{\delta-}$) et représente un modèle chimique avec un halogène polarisé positif dans la région polaire et négatif dans la région équatoriale. L'interaction halogène du type II appartient à une plus large catégorie d'interactions $X^{\delta+}\cdots Y^{\delta-}$. La nature des interactions du type I et du type II entre halogènes est expliquée soit par la diminution de la force répulsive entre eux (grâce à un empilement compact d'atomes non-sphériques), soit par l'augmentation de la force d'attraction [39]. La force du contact Hal···Hal dépend de

l'électronégativité (qui augmente de I à F) et de la polarisabilité (qui augmente de F à I) des atomes halogènes. Parmi les halogènes, l'iode peut former l'interaction halogène plus aisément que les autres, grâce à sa haute polarisabilité et sa plus basse électronégativité. Les contacts entre I et Cl (ou Br) peuvent donc être représentés comme $I^{\delta+}\cdots Cl^{\delta-}$ (ou $I^{\delta+}\cdots Br^{\delta-}$). Ils sont des contacts de type II. En revanche, l'atome de fluor, avec sa haute électronégativité et sa basse polarisabilité, forme plus difficilement des contacts $C–Hal_1\cdots Hal_2–C$ que les autres halogènes.

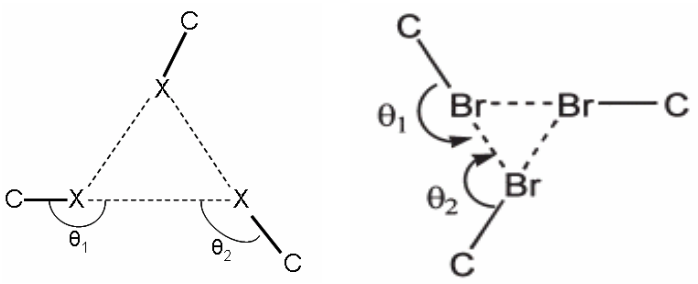
En raison de la distribution électronique anisotrope autour de l'atome halogène, chaque atome d'halogène peut être caractérisé par deux rayons de Van der Waals différents : un rayon plus court (r_{min}), qui est placé selon la direction de la liaison C–Hal, et un rayon plus long (r_{max}) qui est perpendiculaire à cette liaison. La distance Hal···Hal dépend ainsi beaucoup de la géométrie de l'interaction C–Hal···Hal'–C. Par exemple, pour l'interaction du type I, la distance Hal···Hal' est proche de la somme r_{max}(Hal) + r_{max}(Hal'), tandis que pour le type II la distance est proche de la somme r_{min}(Hal) + r_{max}(Hal'). M. Fourmigué a caractérisé les distances attendues pour différentes interactions du type I et du type II entre halogènes [57] (**Tableau 5**).

Tableau 5. Distances Hal···X (X = Hal, base de Lewis) dans des géométries du type I et du type II à partir des rayons de Van der Waals anisotropes [33].

Atome	r_{max} (Å) [33]	r_{min} (Å) [33]	Interaction	D_{anis} type-I (Å) [57]	D_{anis} type-II (Å) [57]
Cl	1,78	1,58	C-Cl···Cl	3,56	3,36
Br	1,84	1,54	C-Br···Br	3,68	3,38
I	2,13	1,76	C-I···I	4,26	3,89
			C-I···Cl	3,91	3,54
			C-I···Br	3,97	3,60
			C-Br···I	3,97	3,67
N	1,60	1,60	C-Cl···N		3,18
			C-Br···N		3,14
			C-I···N		3,36
O	1,54	1,54	C-I···O	3,67	3,30
S	2,03	1,60	C-I···S	4,16	3,79

Interaction du type Synthon

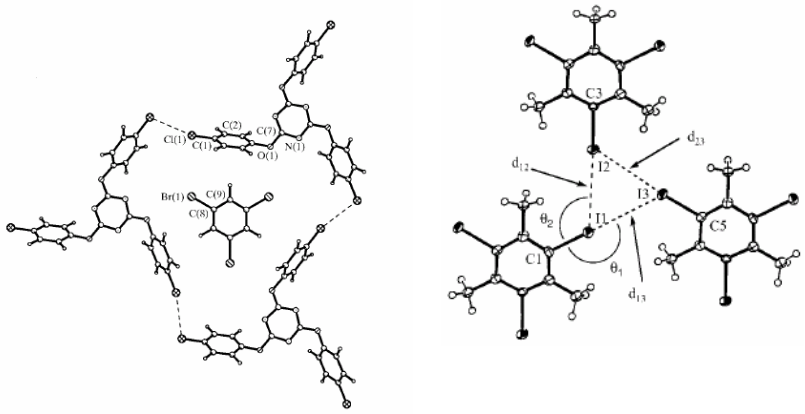
Il existe des arrangements moléculaires à plusieurs centres halogénés qui possèdent des géométries d'interaction favorables à la stabilisation coopérative du motif moléculaire. Le terme « *synthon* » a été introduit par Corey en 1967 pour nommer ce type de motif dans l'article « *General methods for the construction of complexes molecules* » [58]. Les arrangements moléculaires construits à partir de synthons forment ainsi des supramolécules. Le synthon, qui est formé par des atomes halogènes, est un cycle dont chaque atome est à la fois un donneur et un accepteur (**Figure 12**).



a b

Figure 12. Synthons X_3 et Br_3 dans les composés (a) Hexaiodobenzène [59] et (b) Deutero-bromoform [Code CSD : BROFRM03].

La géométrie de l'interaction Hal⋯Hal dans le synthon est semblable à celle observée dans le type II ($\theta_1 \approx 170\pm10$, $\theta_2 \approx 90\pm10$), étant du type attractif. Quelques types de synthons qui ont été déjà étudiés sont présentés dans les **figures 13, 14 et 15** [56, 60, 61, 62]:



a b

Figure 13. Synthon X_3 dans les structures cristallines du (a) tribromobenzene et 2,4,6-tris-(4-Chlorophenoxy)-1,3,5-triazine [56] et (b) triiodomesitylene [60]

Dans la structure cristalline du tribromobenzène et 2,4,6-tri-(4-Chlorophenoxy)-1,3,5-triazine [56], la distance Hal···Hal observée dans le synthon trigonal Cl_3 (Cl···Cl = 3,44 Å) est plus courte que la somme des rayons de Van der Waals (3,5 Å), et les angles caractéristiques θ_1 et θ_2 sont proches de ceux associés au type II (164,9(1)° et 104,9(1)°).

Par ailleurs, dans les structures cristallines de l'acide chloranilique avec 2,2'-bipyrimidine et de l'acide bromanilique avec 2,2'-bipyrimidine, les interactions Cl···Cl et Br···Br se forment à l'intérieur des synthons Cl_3 et Br_4. [61] (**Schéma 4**).

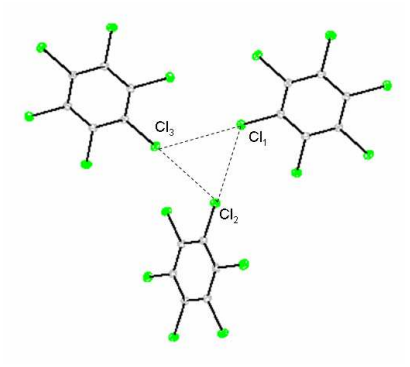


Figure 14. Synthon Cl_3 dans la structure cristalline de la molécule Hexachlorobenzène.

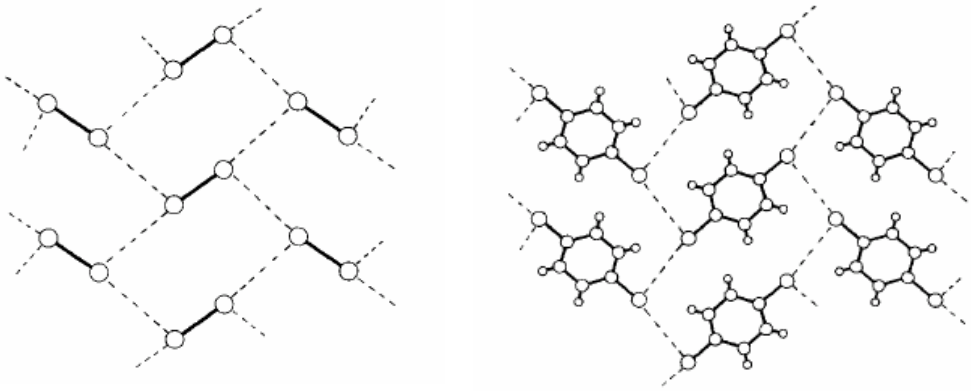
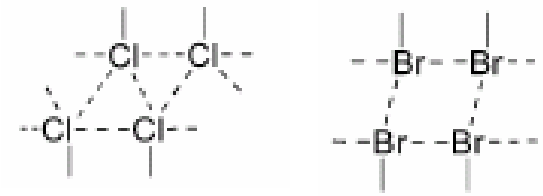


Figure 15. Interaction Cl···Cl dans la structure cristalline du 1,4-dichlorobenzène [58].



a b

Schéma 4. Synthons du type Cl_3 et Br_4 dans les structures cristallines du complexe de 2,2'-bipyrimidine avec (a) l'acide chloranilique et (b) l'acide bromanilique.

V.4. Interaction Hal⋯B (B = base de Lewis)

V.4.1. Interaction Hal ⋯ X (X = N, O, S)

Les interactions intermoléculaires entre un atome d'halogène et un atome électronégatif, telle que N, O ou S, sont en général plus fortes et plus linéaires que dans le cas Hal⋯Hal. Les atomes qui jouent le rôle de base de Lewis peuvent ainsi réaliser des interactions avec les atomes halogènes (Hal = Cl, Br ou I, mais pas avec F) selon la direction de la liaison C–Hal, la distance d'interaction étant beaucoup plus courte que la somme de leurs rayons de Van der Waals. L'angle associé aux interactions Hal ⋯ X est en général proche de 180° [63,64,65,66]. Lorsque ces atomes électronégatifs possèdent une hybridation différente, des calculs quantiques réalisés sur la base de la théorie des perturbations ont montré que la nature attractive de l'interaction Hal⋯B est principalement due à l'effet électrostatique, bien que les effets de polarisation, de transfert de charge et de la distribution de la densité électronique jouent aussi un rôle important [66,67]. Le caractère très directionnel de l'interaction est expliqué par la distribution électronique anisotrope autour du noyau de l'halogène, provoquant une contraction de la paroi électronique (répulsive) selon la direction C–Hal et une augmentation de l'attraction électrostatique de l'atome qui joue le rôle de base de Lewis [36, 44]. Ces contacts se forment ainsi à partir des interactions assez fortes (par rapport la liaison halogène) qui se présentent sous forme électrostatique de type $\delta^{+}\cdots\delta$, comme les interactions PhBr⋯OCH_2, PhBr⋯OH_2 et PhBr⋯NH_3 [68] qui présentent des angles de contact (C–Br⋯Base de lewis) variant de 169,8° à 179,7° et des énergies de -2,98 à -1,97 kJ/mol. Par ailleurs, les calculs en orbitales moléculaires ont permis d'interpréter la direction de l'interaction en termes de transfert de charge entre HOMO qui est située sur l'atome électronégatif et la LUMO qui est placée sur l'atome halogène. Parmi les halogènes, la tendance à former une interaction Hal⋯B courte est liée au degré de polarisabilité de Hal (I > Br > Cl) et à la nature électrostatique de l'interaction, qui augmente avec l'électronégativité de l'atome qui joue le rôle de base de Lewis B (S < N < O). L'état d'hybridation de l'atome B influence également l'interaction halogène. Un atome B en état d'hybridation *sp* ou sp^2 peut attirer des électrons par résonance, ce qui va favoriser l'effet électrostatique de l'interaction. De plus, à l'état d'hybridation sp^3, l'effet stérique diminue la possibilité d'approcher l'atome d'halogène à courte distance.

La géométrie de l'interaction Hal···B (base de Lewis)

L'interaction halogène se forme préférentiellement selon la direction de la paire d'électrons libres de B. Carole et col. [69] ont étudié 219 contacts entre les molécules halogénées Cl_2, Br_2, I_2, IBr et ICl et des atomes B = O, S, Se, N, P ou As, à partir de données structurales extraites de la base de données « *Cambridge Crystallographic Structural Database* ». Les paramètres géométriques caractérisant ces interactions sont définis sur la **Figure 16**.

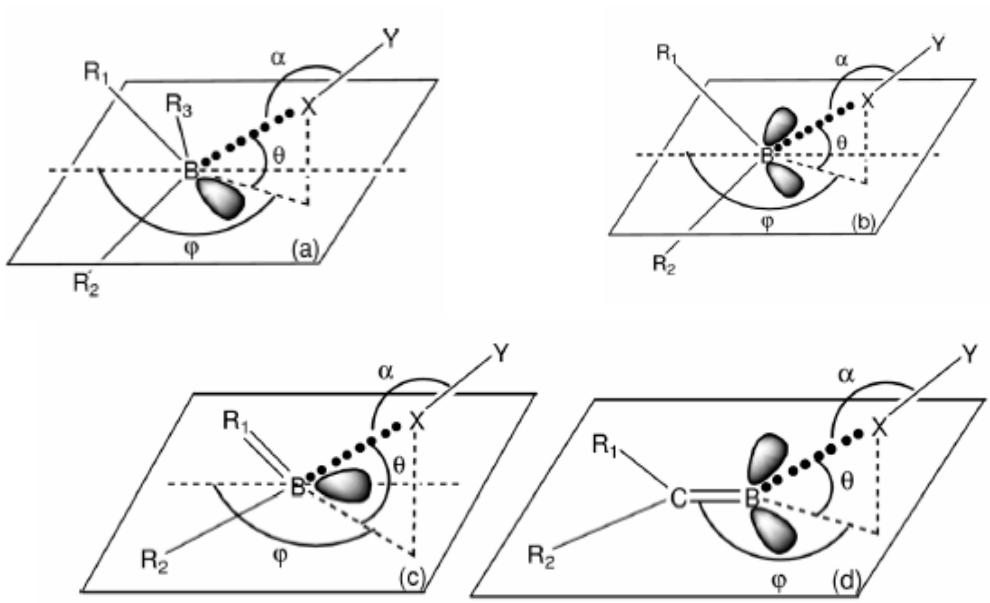


Figure 16. Définition des paramètres associés à l'angle de contact, (a) atomes d'hybridation sp^3 du groupe 15 (N, P, As), (b) atomes d'hybridation sp^3 du groupe 16 (O, S, Se), (c) atomes d'hybridation sp^2 (N), (d) atomes d'hybridation sp^2 (O, S, Se). Le plan est défini par R_1BR_2 pour (a), (b) et (c), ou par $R_1R_2C{=}B$ pour (d), α est l'angle d'interaction Y-X···B,θ est l'angle entre la direction B···X et sa projection sur le plan, et φ est l'angle entre la direction bissectrice de R_1BR_2 (pour les cas a, b, c), ou la direction C=B (pour d), et la projection de B···X sur le plan. La paire libre d'électrons de l'atome B est sur le plan dans les quatre cas.

A l'issue de cette étude, ces auteurs ont montré que l'angle d'interaction (Y-X···B)se situe autour de 176,1°. En particulier, des données expérimentales montrent que $|\theta| \approx 0°$, $|\varphi| \approx 125{,}5°$ pour les cas (a) et (b), $|\varphi| \approx 180°$ pour le cas (c), et $|\varphi| \approx 120°$ pour le cas (d). La valeur de $|\theta|$ pour 152 interactions est en moyenne 3,9°, ce qui indique que l'interaction B···X se place préférentiellement sur le plan de la paire libre. Dans presque la totalité des cas, les contacts sont quasi linéaires, seulement cinq complexes ayant un angle $\alpha < 170°$. Ils

correspondent aux complexes formés entre le dihalogène I_2 dans les molécules de Bis(2,4,6-triisopropylephényle) disélénium (KIGKEL), de cyclodextrin (CDEXTI10) et dans trois « thioether crown » (PELXUZ), (RUKKAJ), (RUQPIC) [69].

A l'état solide, l'interaction Hal···B est plus linéaire que la liaison hydrogèneH···B. En effet, cette caractéristique est clairement affichée sur le **Tableau 6** qui montre la comparaison de la linéarité entre les interactions halogène I–I···B et hydrogène O–H···B (B : base de Lewis).

Tableau 6. Comparaison géométrique entre la liaison halogène I-I···B et la liaison hydrogène O-H···B. α est l'angle d'interaction X–Y···B (Y = H, Hal) pour des liaisons hydrogène et des liaisons halogène impliquant le même type de base, et n est le nombre de composés étudiés.

Base	Liaison hydrogène			Liaison halogène [69]		Δα
	n	α	Réf	n	α	
Oxygène sp^2, sp^3	> 500	165	70	3	175,2	10,2
Sulfure -S-	31	137	71	63	174,8	37,8
Sulfure C=S	119	157	72	31	176,6	19,6
Sélénium C=Se	17	153	73	11	176,0	23
Sélénium P=Se	4	158	73	8	175,1	17,1
Nitrogène sp^3	437	164	69	6	175,4	11,4
Nitrogène sp^2	304	163	74	24	177,1	14,1
Phosphore sp^3	1	151	73	4	175,8	24,8

Les synthons du type Hal···B

Ces interactions sont moins discutées dans la littérature que celles appelées Hal_3 ou Hal_4. Toutefois, quelques unes faisant intervenir Hal =Br et B = N, ou O(H) ont été identifiées, comme par exemple le cas du synthon à géometrie tétraédrique avec des interactions Br···N dans le complexe formé de CBr_4 et du hexaméthylènetétramine (**Figure 17**).

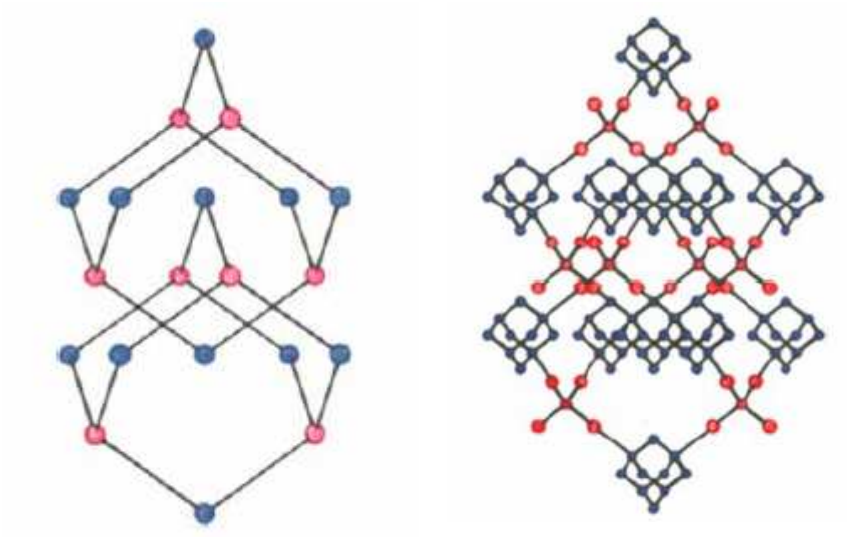
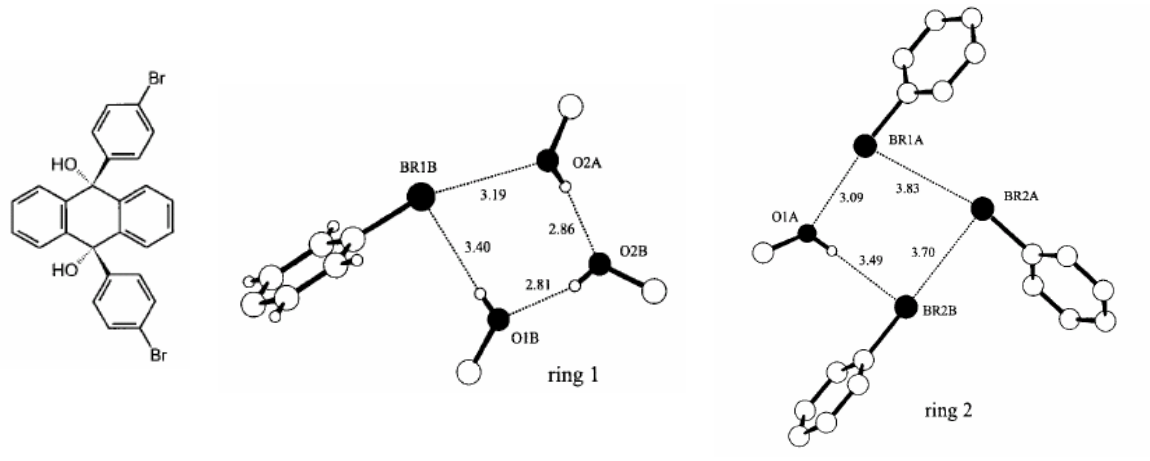


Figure 17. Synthon impliquant l'interaction Br···N observé dans la structure cristalline du complexe de CBr_4 (rouge) et Hexaméthylènetétramine (bleu)[58] : (gauche) Représentation simplifiée, (droite) Représentation détaillée.

Les interactions Br···N, ainsi que d'autres interactions similaires Hal···B, sont du type polarisation-induite. Bien que ce type d'interaction soit connu depuis longtemps [11], il n'a été utilisé dans l'ingénierie cristalline que depuis la dernière décennie [75].

D'autres synthons impliquant l'atome Br ont été observés dans la structure cristalline du composé cis-9,10-bis(4-bromophenyle)-9,10-dihydroxy-9,10-dihydroanthracene [76] (**Figure 18**).



a b c

Figure 18. (a) Schéma de la molécule cis-9,10-bis(4-bromophenyle)-9,10-dihydroxy-9,10-dihydroanthracene ($C_{26}H_{18}O_2Br_2$), (b) synthon à 4 centres (*ring* 1) formé par 3 groupements hydroxyle et un atome de brome et (c) synthon formé par trois atomes de brome et un groupement hydroxyle (*ring* 2), observés à l'état cristallin. Les distances des interactions intermoléculaires (Å) sont indiquées sur la figure [76].

V.4.2. Interaction Hal···Hal^{anion} [77]

L'entité chimique qui joue le rôle de base de Lewis dans l'interaction Hal···B peut être un atome électronégatif ou un halogénure. Dans ce dernier cas se forme le contact Hal···Hal^{anion}. Pour ce type d'interaction, les composés les plus étudiés sont les sels formés par un cation radicalaire TTF-halogéné (radical cation) et un anion halogénure. Les études réalisées avec les contacts du type C–Hal$_1$ ···Hal$_2^-$ montrent qu'ils sont directionnels et qu'ils possèdent une distance d'interaction plus courte que celle de l'interaction Hal$_1$···Hal$_2$ de type II. Par exemple, la distance d'interaction C–I···Cl$^-$ dans le complexe $(DIET)_2Cl(H_2O)_2$ (3,131(1) Å) [78] est beaucoup plus courte que celle de I···Cl (3,54 Å) de type II [57] (DIET = 2-(4,5-diiodo-[1, 3]dithiol-2-ylidene)-5,6-dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine est un dérivé du diiodotetrathiafulvalene) (**Tableau 7**).

Tableau 7. Distances d'interaction $Hal_1 \cdots Hal_2^{anion}$ observées dans les structures cristallines de différents complexes [78,79]. X = Cl^- ou Br^-. D_{anis} correspond à la distance de type II $Hal_1 \cdots Hal_2$ obtenue à partir de l'addition des rayons de Van der Waals.
(IEDT = 2-(4-iodo-[1, 3]dithiol-2-ylidene)-5,6-dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine
DIET = 2-(4,5-diiodo-[1, 3]dithiol-2-ylidene)-5,6-dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dithiine .
DIEDO = (2-(4,5-diiodo-[1,3]dithiol-2ylidene)-5,6-dihydro-[1,3]dithiolo[4,5-b][1,4]dioxinen).

	C-I···Cl	C-I···Br
	D_{anis}=3,54 Å	D_{anis}=3,60 Å
$(IEDT)_2X$		3,213
$(DIET)_2X.(H_2O)_2$	3,313(1)	3,211(2)
$(DIETSe)_2X.CH_2Cl_2$	3,074(5)	3,136(1)
$(DIEDO)_2X$	3,252(2)	3,3569(9)
	3,213(2)	3,362(1)
	3,521(2)	3,5872(8)
	3,113(2)	3,2720(8)
$(DIEDO\text{-}STF)_2X$	3,316(11)	3,382(12)
	3,235(8)	3,372(9)
	3,603(10)	3,611(11)
	3,213(12)	3,268(14)

En fonction du type d'accepteur Hal^{anion}, on peut classer les interactions $Hal \cdots Hal^{anion}$ en trois catégories:

a. Anion halogénure

Quelques complexes appartenant à cette famille se forment à partir des dérivés ortho-diiodo tétrathiafulvalène, tétraselenafulvalène et dithiadiselenafulvalène et des centres anioniques tels que Cl^- ou Br^-. Ainsi, le complexe $(EDT\text{-}TTF\text{-}I)_2X.(H_2O)_2$ [78] est formé par deux molécules EDT-TTF, un centre halogénure (Br^- ou Cl^-) et une molécule d'eau. L'angle de contact de (C–)I $\cdots Br^- \cdots$ I(–C) est de 85,35° (**Figure 19**), résultat analogue à celui trouvé avec l'ion Cl^- où l'angle est de 86,08° (EDT-TTF : Ethylendithio-tétrathiafulvalene).

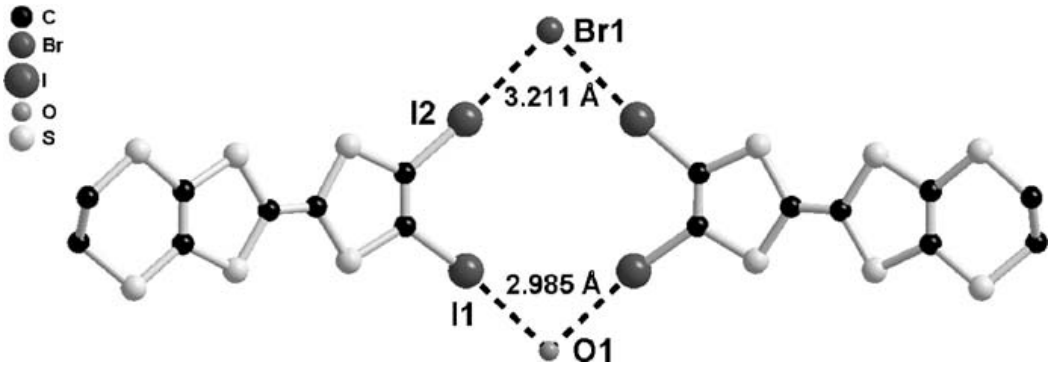


Figure 19. Interaction Hal···Hal^{anion} dans la structure moléculaire du (EDT-TTF-I_2)$_2$Br.(H_2O)$_2$

Les mêmes interactions intermoléculaires sont également observées dans les complexes formés à partir de deux (ou quatre) molécules EDO-TTF-I_2 et un centre halogénure (Bromure ou Chlorure) [78] (EDO-TTF : Ethylènedioxo-tétrathiafulvalene) (**Figure 20**).

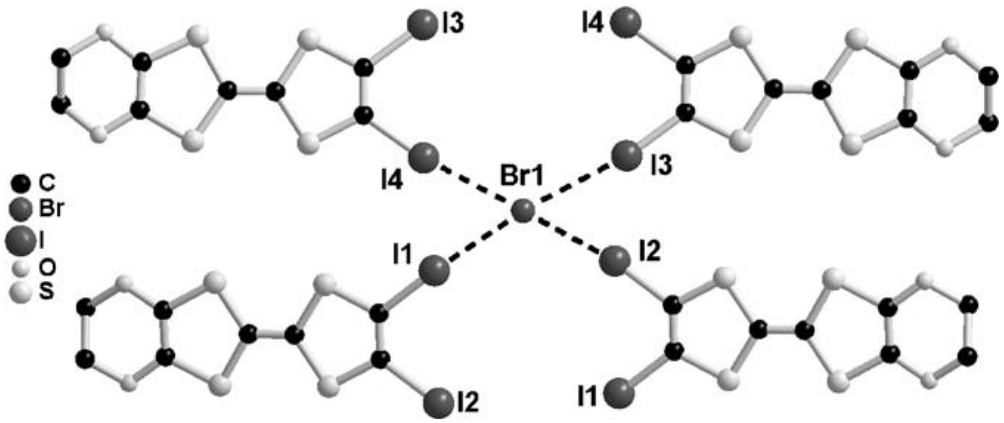


Figure 20. Interactions I···Br$^-$ dans le complexe (EDO-TTF-I_2)$_2$Br.

Dans tous les cas analysés [78], la distance I···Br$^-$(ou Cl$^-$) est significativement plus courte que I···Br (ou Cl) de type II, indiquant une augmentation de l'intensité de l'interaction Hal_1···Hal_2^{anion} par rapport à l'interaction Hal_1···Hal_2 (**Tableau 7**).

b. Anion polyhalogénure

Ici, l'interaction halogène est établie entre un atome halogène et un anion polyhalogénure, tel que, par exemple, I_3^- ou IBr_2^-. Des interactions de ce type ont été observées dans les agencements cristallins obtenus par l'électrocristallisation de EDT-TTF-Br_2 [80], EDT-TTF-I_2

[80], BTM-TTF-Br_2 [81], EDO-TTF-I_2 [82], ou diméthyle-TTF-Br_2 [83] avec un centre anionique polyhalogénure. A titre d'exemple, la **Figure 21** montre les interactions I···$I_{polyhalogénure}$ et I···I observées dans la structure cristalline du complexe $(EDT\text{-}TTF\text{-}I_2)_2^+.(I_3)^-$ (rapport donneur : anion est 2 : 1).

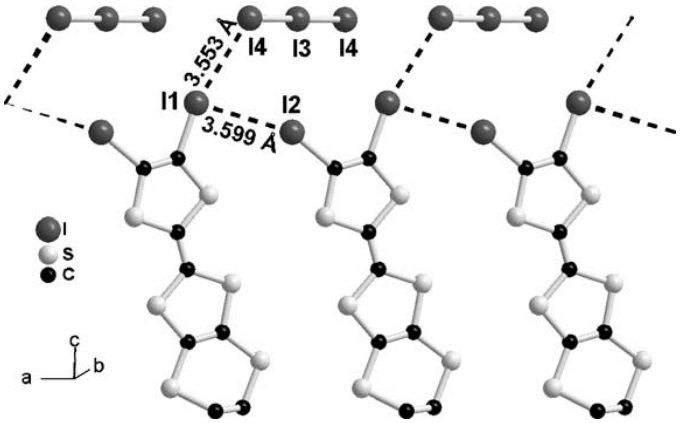


Figure 21. Interactions I···$I_{polyhalogénure}$ et I···I dans la structure cristalline du complexe $(EDT\text{-}TTF\text{-}I_2)_2^+.(I_3)^-$.

Les distances Hal···$HaI_{polyhalogénure}$ sont toujours plus courtes que les distances Hal···Hal (D_{anis}) de type II (**Tableau 8**), mais plus longues que celles des Hal···$HaI_{halogénure}$, ce qui donne le classement Hal···$HaI_{halogénure}$ > Hal···$HaI_{polyhalogénure}$ > Hal···Hal en fonction de l'intensité de l'interaction. L'affaiblissement de l'interaction Hal···$HaI_{polyhalogénure}$, lorsqu'elle est comparée à l'interaction Hal···$HaI_{halogénure}$, peut être expliquée comme une conséquence de la délocalisation de la charge électronique sur plusieurs atomes dans le premier cas.

Tableau 8. Distances d'interaction Hal···$HaI_{polyhalogénure}$ (observées dans les structures cristallines de différents complexes) et Hal···Hal (calculées à partir des rayons de Van der Waals anisotropes : D_{anis}).

Complexe	Interaction	Hal···Hal	Hal···$HaI_{polyhalogénure}$
$(BTM\text{-}TTF\text{-}Br_2)_2(I_3)$	C–Br···$I_{polyhalogénure}$	3,67	3,635(1)
$(EDT\text{-}TTF\text{-}Br_2)_2(I_3)$	C–Br···$I_{polyhalogénure}$	3,67	3,51 (5)
$(EDO\text{-}TTF\text{-}I_2)(I_3)$	C–I···$I_{polyhalogénure}$	3,89	3,40(2)
			3,399(8)
$(EDT\text{-}TTF\text{-}I_2)_2(I_3)$	C–I···$I_{polyhalogénure}$	3,89	3,55(5)

c. Anion halométallique

L'interaction Hal···Hal̄$_{halométallique}$ a été observée dans des complexes formés entre molécules TTF-halogénées et anions halométalliques. Enoki et col. ont synthétisé des complexes possédant une association d'interactions impliquant des liaisons halogène et des liaisons de type *π-d* (sels $(EDO\text{-}TTF\text{-}Br_2)_2(FeBr_4)$ [84], $(EDT\text{-}TTF\text{-}Br_2)_2^+$ avec $FeBr_4^-$ paramagnétique et avec $GaBr_4^-$ diamagnétique [85]). Dans tous ces complexes la distance d'interaction $Br_{donneur}$···B$\bar{r}_{halométallique}$ est comprise entre 3,65 et 3,88 Å, ce qui correspond à une distance d'interaction (de type I) faible Hal···Hal. Dans les cas des complexes formés entre la molécule $EDT\text{-}TTF\text{-}I_2$ et les anions PbI_3^- (chaine monodimensionnelle) et $(Pb_{5/6}\square_{1/6}I_2)_3^-$ (chaine bidimensionnelle), la distance (C–)I···$I_{halométallique}$ la plus courte se trouve avec l'anion PbI_3^-. Cet effet peut être lié à la charge nette portée par l'atome d'Iode halométallique, qui est de -0,33 *e* pour la chaine linéaire et de -0,17 *e* pour la chaine bidimensionnelle $(Pb_{5/6}\square_{1/6}I_2)_3^-$. Les deux distances I···$I_{halométallique}$ présentes dans le dernier complexe sont de 3,81 et 4,09 Å [86] (**Figure 22**). Pour l'autre complexe halométallique, qui est également étudié dans le même travail $((EDT\text{-}TTF\text{-}I_2)^{\cdot+}[(Pb_{2/3+x}\text{-}Ag_{1/3-2x}\square_xI_2)^{1/3-}]_3$, avec x = 0,05), les distances I···$I_{halométallique}$ sont de 3,72 et 4,14 Å.

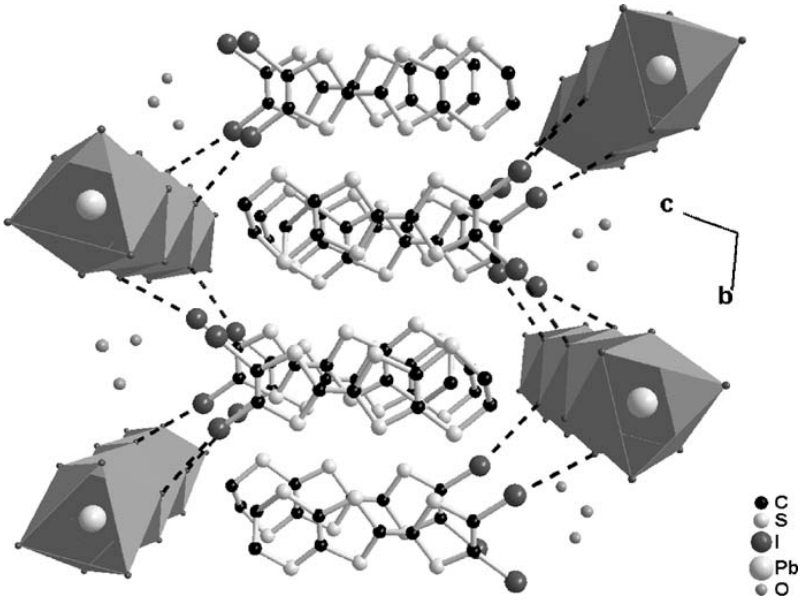


Figure 22. Interactions (C–)I···$I_{halométallique}$ dans la structure cristalline du complexe $(EDT\text{-}TTF\text{-}I_2)_2(PbI_3)$, avec la chaine anionique $(PbI_3)_\infty^-$.

A cause de la délocalisation de la charge électronique sur plusieurs atomes halogènes, la liaison halogène impliquant un anion halométallique Hal···Hal̄$_{halométallique}$ est moins forte que

celle avec un anion halogénure simple Hal···Hal̓$_{halogénure}$, mais analogue à celle qui est observée dans la famille Hal···Hal̓$_{polyhalogénure}$.

VI. Etudes de densité électronique expérimentale et théorique sur l'interaction halogène

L'analyse de la distribution électronique permet de réaliser une étude approfondie des liaisons chimiques et des interactions non-covalentes, comme les liaisons halogène, à partir des propriétés topologiques et énergétiques de la distribution de charge. L'analyse topologique de la densité électronique (déterminée expérimentalement par diffraction des rayons X ou théoriquement à partir du calcul de la fonction d'onde du système) se base sur la théorie «Atoms in Molecules : A Quantum Theory» qui a été développée par Richard Bader et col. [87] (une description plus détaillée de cette analyse, et des propriétés topologiques et énergétiques dérivées, est exposée dans le chapitre suivant).

Pour mieux comprendre la nature, la force et les propriétés de la liaison halogène, plusieurs études topologiques ont été réalisées en utilisant les distributions électroniques théoriques et expérimentales. Ainsi, en étudiant la structure cristalline de Cl_2 à partir de calculs de la fonction d'onde, Tsirelson et Bader [88] ont caractérisé de façon très détaillée les interactions intermoléculaires Cl···Cl. Dans ce travail, l'établissement de ces interactions a été mis en évidence par l'existence de points critiques d'interaction et par les propriétés topologiques de la densité électronique (notamment sur la couche de valence des atomes de chlore). Cette étude a permis de comprendre l'arrangement structural des molécules et la nature des interactions réalisées à partir des régions électrophiles et nucléophiles générées autour des noyaux des atomes d'halogène. D'autres études théoriques ont également caractérisé la densité électronique pour analyser les propriétés topologiques des liaisons halogène [89,90,91,92,93]. Alkorta et col. [89], sur une série de complexes à transfert de charge de dihalogènes (F_2, Cl_2, Br_2, FBr, FCl, et ClBr) avec des groupements donneurs (FH, OH_2, NH_3, CO, NCH, et C_2H_2), ont montré une corrélation entre les paramètres géométriques des interactions et les paramètres topologiques de la densité électronique. Cette corrélation est analogue à celle observée pour les liaisons hydrogène. Cette tendance, vérifiée pour l'ensemble des halogènes, présente malgré tout des spécificités dépendant des charges, volumes et énergies rencontrés en fonction de la nature de l'halogène. Les travaux théoriques de Wang et col. [90] ont montré qu'il existe une variation linéaire entre la polarisation des liaisons C-Cl, C-Br, Si-Cl et N-Cl avec les distances de ces liaisons. D'autres travaux, ceux de

Lu et col.[91], ont mis en évidence une relation linéaire entre les valeurs de la densité électronique au point critique d'interaction et l'énergie de la liaison halogène, indiquant que la densité au point critique peut être considérée comme un bon paramètre pour décrire l'intensité des interactions halogène. La relation entre la densité de charge et l'énergie d'interaction a été également utilisée dans le travail de Duarte et col. [92], où ils ont montré que la force des interactions π··· halogène/hydrogène dans les complexes benzène···DY (D = H, F, CN, Y = H, Cl, F) augmente selon la série F··π < Cl···π< H···π A cause de la difficulté expérimentale que présentent les atomes d'halogène Cl, et surtout Br et I (ils possèdent un coefficient d'absorption important vis-à-vis du rayonnement X), les études expérimentales de densité électronique n'ont pas été très nombreuses [94,95,96]. En 2004, Bianchi et col. [96] ont présenté une étude assez complète sur la densité électronique expérimentale des interactions halogène (I···O, H···F, F···F) à partir du complexe formé entre les molécules 4,4'-dipyridyl-N,N'-dioxide et 1,4-diiodotetrafluorobenzène. Le caractère de ces interactions a été analysé sur la base des paramètres topologiques, et l'intégration de la charge électronique dans les bassins atomiques a montré la nature électrostatique de l'interaction I···O. La magnitude des propriétés topologiques de cette interaction, dont notamment la densité électronique et son laplacien au point critique d'interaction, indique qu'elle est d'intensité comparable aux liaisons hydrogène O-H···O de force moyenne (4-15 kcal/mol).

Le parallèle entre les liaisons halogène et les liaisons hydrogène a été évoqué très souvent du fait, d'une part du caractère directionnel observé pour ces deux types d'interactions, et d'autre part de leurs énergies qui sont très similaires dans le domaine qui s'établit entre les interactions faibles (voire très faibles) et moyennes (< 15 kcal/mol). Ainsi, tout au long de ce travail, nous allons réaliser des comparaisons entre les résultats que nous avons obtenus pour les différentes interactions halogène et ceux issus des études réalisées sur les liaisons hydrogène. Les différentes études, que l'on peut trouver dans la littérature concernant l'analyse de la distribution électronique dans des régions où se produisent les liaisons hydrogène (études qui sont beaucoup plus nombreuses que celles sur les liaisons halogène), seront exploitées pour mieux comprendre les interactions halogène que nous avons étudiées dans ce travail. En particulier, cette démarche sera réalisée en s'appuyant sur les principaux paramètres topologiques et énergétiques de la distribution électronique qui vont être définis de façon détaillée dans le chapitre 2.

Références bibliographiques

[1] I. Remsen, J. F. Norris, J. Am. Chem. J., 1896, 18, 90-96

[2] M. D. Prasanna, T. N. Guru Row. Crystal Enginnering 2000, 3, 135-154

[3] F. Guthrie, J. Chem. Soc., 1863, 16, 239-244

[4] B. Vonnegut, B. E. Warren, J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 2459-2461

[5] Robert L.Collin, Acta Cryst., 1952, 5, 431-432

[6] Kyoko Yamasaki, J. Phys. Soc. Jan. 1962, 17(8), 1262-1267

[7] O. Hassel, CHR. Rømming, Quart. Rev. Chem.Soc., 1962, 16, 1-18

[8] R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc, 1952, 74, 811- 824

[9] R. L. Flurry, J. Phys. Chem., 1965, 69(6), 1927-1933

[10] R. L. Flurry, J. Phys. Chem., 1969, 73(7), 211-217

[11] H. A. Bent, Chem. Rev. 1968, 68, 587-648

[12] J. M. Dumas, Bulletin de la Société Chimique de France, 1976,

[13] J. M. Dumas, H. Peurichard, M. Gomel, J. Chem.Research (S), 1978, 54-55 (S :Synopses)

[14] A. C. Legon, Angew. Chem., 1999, 38, 2686-2714

[15] H. L. Nguyen, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, A. C. Legon, D. W. Bruce, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 16-17

[16] E. I. Ho , Struc, Func., and Bioinformatics, 2004, 55, 792-804

[17] F. C. Pigge, V. R. Vangala, P. P. Kapadia, D. C. Swenson, N. P. Rath, Chem.Comm., 2008, 4726-4728

[18] C. B. Aakeröy, N. C. Schultheiss, A. Rajbanshi, J. Desper, C. Moore, Crys. Grow & Design, 2009, 9(1), 432-441

[19] F.H.Allen, W.D.S. Motherwell, P.R.Raithby, G.P.Shields, R. Taylor, New J. Chem., 1999, 25-34

[20] S. Scheins, B. Dittrich, M. Messerschmidt, C. Paulmann, P. Luger, Acta Cryst.,2004, B60, 184-190

[21] C. C. Wilson, Acta Cryst., 2001, B57, 435-439

[22] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, J. Chem. Phys., 2002, 117(12), 5529-5542

[23] E. Espinosa, C. Lecomte, E. Mollins, Chem. Phys. Lett., 1999, 745-748

[24] E. M. D. Keegstra, V. V. D. Mieden, J.W. Zwikker, L.W. Jenneskens, A. Schouten, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, Chem. Mater, 1996, 8, 1092-1105

[25] M. Harigai, M. Kataoka, Y. Imamoto, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 10646-10647

[26] G. R. Desiraju, Acc. Chem. Res, 1996, 29, 441- 449

[27] Donald E. Williams, Leh-Yeh Hsu, Acta Cryst., 1985, A41, 296-301

[28] L. Brammer, E. A. Bruton, P. Sherwood, Cryst. Grow. & Design, 2001, 1(4), 277-290

[29] N. K. Karan, E. Arunan, J. Mol. Struc., 2004, 688, 203-205

[30] P. Garcia, Thèse de Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2007

[31] P. Garcia, S. Dahaoui, C. Katan, M. Souhassou, C. Lecomte, Faraday Disscu., 2007, 135, 217-235

[32] S. C. Nyburg, Acta Cryst., 1979, A35, 641-645

[33] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, Acta Cryst., 1985, B41, 274-279

[34] F. F. Awwadi, R. D. Willet, K. A. Peterson, B. Twamley, Chem. Eur. J., 2006, 8952-8960

[35] P. Polizer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma, J. S. Murray, J. Mol. Model. 2007, 13, 305-311

[36] T. Clack, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, J. Mol. Model., 2007, 13, 291-296

[37] M. D. Prasanna, T. N. Guru Row, J. Mol. Struc., 2001, 562, 55-61

[38] A. R. Choudhury, U. K. Urs, T.N. Guru Row, K. Nagarajan, J. Mol. Struc., 2002, 605, 71-77

[39] G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 8725-

[40] J-A. Van den Berg, K. R. Seddon, Cryst. Growth & Design, 2003, 3(5), 643-661

[41] A. Bondi, J. phys. Chem., 1964, 68(3), 441-451

[42] P. Metrangolo, G. Resnati, T. Pilati, R. Liantonio, F. Meyer, J. Polym. Sci. Part A :Polym.chem. 2007, 45, 1-15

[43] S. L. Price, A. J. Stone, R. S. Rowland, A. E. Thornley, J. Am. Chem. Soc. 116, 4910-4918

[44] J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, J. Am. Chem. Soc., 1996 118, 3108-3116

[45] C. B. Aakeröy; T. A. Evans, K. R. Seddon, I. Palinko, New J. Chem., 1999, 145-152

[46] C. L. D. Gibb, E. D. Stevens, B. C. Gibb, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 5849-5850

[47] A. R. Choudhury, T. N. Guru Row, Cryst. Grow & Design., 2004, 4(1), 47-52

[48] A. R. Choudhury, K. Nagarajan, T. N. Guru Row, Cryst. Eng., 2004, 6, 43-55

[49] P. Dastidar, H. Krupitsky, Z. Stein, I. Goldberg, J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1996, 24, 241-262

[50] R. G. Gonnade, M. S. Shashidhar, M. M. Bhadbhade, J. Indian Institute of Science, 2007, 87(2),147-165

[51] I. Saragi, T. N. Guru Row, Cryst. Eng., 2003,6, 69-77

[52] S. C. Nyburg, W. Wong-Ng, Inorg.Chem., 1979, 18(10), 2790-2791

[53] L. Y. Hsu, D. E. Williams, Inorg. Chem.,1979,18(1),79-82

[54] D. E. Williams, D. Gao, Inorg. Chem., 1997, 36, 782-788

[55] C. M. Reddy, M. T. Kirchner, R. C. Gundakaram, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, Chem. Eur. J., 2006, 12, 2222-2234

[56] C. K. Broder, J. A. K. Howard, D. A. Keen, C. C. Wilson, F. H. Allen, R. K. R. Jetti, A. Nangia, G. R. Desiraju, Acta Cryst. (2000). B56, 56, 1080-1084

[57] M. Fourmigué, P. Batail, Chem. Rev., 2004, 104, 5379-5418

[58] G. R. Desiraju, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2311-2327

[59] S. Ghosh, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, Acta Cryst., 2007, E63, o910-o911

[60] E. Bosch, C. L. Barnes, Crystal Growth & Design. 2, (2002), 299-302

[61] M. B. Zaman, K. A. Udachin, J. A. Ripmeester, Crystal Growth & Design. 4, (2004), 585-589

[62] R. K. R. Jetti, F. Xue, T. C. W. Mak, A. Nangia, Cryst. Eng. (1999), 2, 215-224

[63] P. Metrangolo, G. Resnati, T. Pilati, Structure bonding, 2008, 126, 105-136

[64] N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 4308-4314

[65] T. Imakubo, T. Maruyama, H. Sawa, K. Kobayashi, Chem. Commun., 1998, 2021-2022

[66] J. W. Zou, Y. J. Jiang, M. Guo, G. X. Hu, B. Zhang, H. C. Liu, Q. S. Yu, Chem. Eur. J., 2005, 11, 740-751

[67] R. D. Bailley , Cryst. Engi, 2000, 3, 155-171

[68] Y. X. Lu, J. W. Zou, Y. H. Wang, Y. J. Jiang, Q. S. Yu, J. Phys. Chem., 2007, A, 111, 10781-10788

[69] C. Ouvrard, J. Y. Le Questel, M. Berthelot, C. Laurence, Acta. Cryst., 2003, B59, 512-526

[70] J. P. M. Lommerse, S. L. Price, R. Taylor, J. Comput. Chem., 1997, 18(6), 757-774

[71] F. H. Allen, C. M. Bird, R. S. Rowland, P. R. Raithby, Acta Cryst., 1997, B53, 696-701

[72] F. H. Allen, C. M. Bird, R. S. Rowland, P. R. Raithby, Acta Cryst., 1997, B53, 680-695

[73] G. R. Desiraju, T. Steiner, The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology, 1999, Oxford University Press Inc., New York, page 202-246

[74] A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, O. Mo, M. Yanez, J. Elguero, Acta Cryst., 1992, B42, 700-713

[75] K. Xu, M. H. Douglas, A. P. Jr. Robert, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116(1), 105-110

[76] T. H. Brehmer, E. Weber, F. H. Cano, J. Phys. Org. Chem.2000:13,63-74

[77] M. Fourmigué, Struc. Bond, 2008, 126, 181-207

[78] T. Imakubo, T. Shirahata, K. Hervé, L. Ouahab, J. Mater. Chem., 2006, 16, 162-173

[79] T. Imakubo, H. Sawa, R. Kato, Synth. Metal, 1995, 73, 117-122

[80] B. Domercq, T. Devic, M. Fourmigué, P. A. Senzier, E. Canadell, J. Mater. Chem., 2001, 11, 1570-1575

[81] M. Iyoda, Y. Kuwatani, K. Hara, E. Ogura, H. Suzuki, H. Ito, T. Mori, Chem. Lett., 1997, 599-560

[82] Y. Kuwatani, E. Ongura, H. Nishikawa, I. Ikemoto, M. Iyoda, Chem. Lett., 1997, 817-818

[83] A. S. Batsanov, M. R. Bryce, A. Chesney, J. A. K. Howard, D. E. John, A. J. Moore, C. L. Wood, H. Gerhtenman, J. Y. Becker, V. Y. Khodorkovsky, A. Ellern, J. Bernstein, I. F. Perepichka, V. Rotello, M. Gray, A. O. Cuello, J. Mater. Chem., 2001, 11, 2181-2191

[84] A. Miyazaki, K. Enomoto, K. Okabe, H. Yamazaki, J. Nishijo, T. Enoki, E. Ogura, K. Ugawa, Y. Kuwatani, M. Iyoda, J. Solid State Chem., 2002, 168, 547-562

[85] J. Nishijo, A. Miyazaki, T. Enoki, Inorg. Chem., 2005, 44, 2493-2506

[86] T. Devic, M. Evain, Y. Moelo, E. Canadel, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, P. Batail, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 3295-3301

[87] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules – a Quantum Theory, Oxford Univ.Press, 1990

[88] V. G. Tsirelson, P. F. Zou, T. H. Tang, R. F. W. Bader, Acta Cryst., 1995, A51, 143-153

[89] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, J. Phys. Chem. A, 1998, 102,9278-9285

[90] W. Wang, N. B. Wong, W. Zheng, A. Tian, J. Phys. Chem. A, 2004, 108, 1799-1805

[91] Y. X. Lu, J. W. Zou, Y. H. Wang, Q. S. Yu, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 2006, 776, 83-87

[92] D. J. R. Duarte, M. M. D. L. Vallejos, N. M. Peruchena, J. Mol. Model, 2010, 000, 000-000

[93] N. J. M. Amezaga, S.C.Pamies, N.M.Peruchena, G.L.Sosa, J. Phys. Chem.A,2010, 114, 552-562

[94] R.Wang, C. W. Lehmann, U. Englert, Acta Cryst., 2009, B65, 600-611

[95] A. Forni, J. Phys. Chem., A, 2009, 113, 3403-3412

[96] R. Bianchi, A. Forni, T. Pilati, Acta Cryst., 2004, B60, 559-568

CHAPITRE 2

METHODOLOGIE SUIVIE POUR LA CARACTERISATION DE LA LIAISON HALOGENE

Introduction

Nous présenterons dans ce chapitre les méthodes utilisées pour l'étude de la densité électronique ainsi que l'analyse topologique de la densité de charge. Les propriétés physiques dérivées de la densité électronique seront établies pour caractériser les interactions intermoléculaires dans les composés à base d'atomes d'halogènes.

I. Mesures de diffraction de rayonnement X

Les mesures de diffraction des rayons X haute résolution ont été réalisées au laboratoire à l'aide de deux diffractomètres à quatre cercles: Kappa-CCD (Bruker-Nonius) et Oxford-Diffraction-Xcalibur2, utilisant la radiation monochromatique K_α du molybdène (λ=0,71073 Å) obtenue à partir d'une tension de 50 kV et d'une intensité de 35 mA. Les deux diffractomètres sont équipés d'un dispositif cryogénique à jet d'azote gazeux, qui nous a permis de réaliser les expériences à basse température (T = 100K pour tous nos composés). Les images de diffraction collectées ont été intégrées (logiciel DENZO [1] ou CrysAlis [2], selon le diffractomètre utilisé) et les intensités ont été corrigées du phénomène d'absorption à partir de l'indexation des faces du cristal utilisé (programme ABSORB [3]). A l'issue de ce traitement des données, les réflexions ont été moyennées (programme SORTAV [4]) pour obtenir les réflexions uniques qui ont été utilisées pour déterminer le modèle d'atomes indépendants et résoudre la structure cristalline, puis pour construire le modèle de densité électronique tel qu'il est décrit dans la section ci-dessous.

II. Modélisation de la densité électronique

Les valeurs obtenues lors d'une mesure de diffraction des rayons X sont les intensités des réflexions de Bragg ($I(\vec{H})$). Après correction des phénomènes d'absorption, de Lorentz et de polarisation du faisceau, les intensités mesurées permettent d'obtenir les modules des facteurs de structure $\left|F(\vec{H})\right|$ ($I \propto F^2$) qui sont utilisés pour la détermination structurale, puis pour le paramétrage de la distribution électronique des atomes. La densité électronique totale est obtenue par sommation de Fourier des facteurs de structure $F(\vec{H})$ sur toutes les réflexions collectées ($\vec{H}$ *associé à un plan*(hkl)) :

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

Comme les mesures expérimentales ne donnent pas accès aux phases des facteurs de structure $\varphi_{\vec{H}}$, celles-ci doivent être déterminées indirectement à partir de la construction du modèle structural et de la distribution électronique de chaque atome *j*, ce qui, dans l'espace réciproque, va se traduire par l'expression,

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

où la sommation se réalise sur tous les atomes de la maille (N_{AT}) situés aux positions $\vec{r}_j$. $f_j^{AT}(\vec{H})$ est le facteur de diffusion atomique et le terme $T_j(\vec{H})$ est le facteur d'agitation thermique atomique.

La détermination structurale se réalise en deux phases, une première qui correspond à la solution approximative de la structure cristalline (nous avons utilisé les méthodes directes à l'aide du programme SIR [5]), et une deuxième qui correspond à l'affinement de la structure. Cette deuxième phase s'effectue par la méthode des moindres carrés, en minimisant par itérations successives la fonction :

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

où le coefficient w_H représente un facteur de pondération, K étant le facteur d'échelle. En ce qui concerne les affinements de la densité électronique qui vont suivre, le facteur de pondération vaut $1/\sigma^2(F_{obs})$. Dans la procédure d'affinement, le rôle de ce paramètre est de donner un poids similaire aux réflexions faibles et aux réflexions fortes.

II.1. Modèle d'atomes indépendants (IAM)

Dans ce modèle, les atomes sont supposés être indépendants les uns par rapport aux autres (ils n'interagissent pas entre eux), et donc leurs distributions électroniques correspondent à des atomes isolés, neutres et situés dans le vide. La distribution de la densité électronique de chaque atome est par conséquent non-déformée et présente une symétrie sphérique centrée sur le noyau. La pro-molécule correspond à la superposition des atomes indépendants dont leurs distributions électroniques, à symétrie sphérique, sont centrées sur leurs noyaux. La densité

électronique $\rho^{pro}(\vec{r})$ est donc déterminée par la somme de la densité des atomes indépendants constituant la molécule :

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

chaque atome contribuant par l'addition de deux termes,

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

où $\rho_j^{coeur}(\vec{r})$ et $\rho_j^{val}(\vec{r})$ sont respectivement les densités des électrons de cœur et de valence (cette dernière normalisée à un électron), et N_j^{val} est le nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome *j*.

Ce modèle, qui est très largement utilisé pour la résolution de structures cristallines, ne tient pas compte de la déformation de la densité électronique due aux interactions intra- et intermoléculaires ni aux paires libres d'électrons. Cependant, il est habituellement utilisé comme référence dans la variable $\Delta\rho = \rho_{cristalline} - \rho_{promolécule}$ pour mettre en évidence la déformation des nuages électroniques de valence due aux interactions.

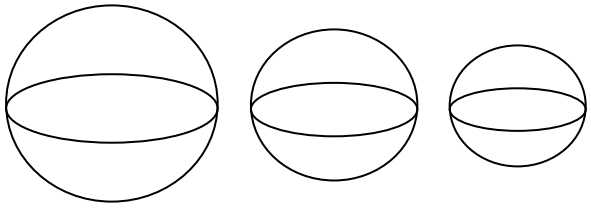
II.2. Modèle Kappa de la densité électronique

Dans le formalisme Kappa proposé par Coppens & Becker [6], la densité électronique de chaque atome est toujours considérée à symétrie sphérique. De forme similaire au modèle IAM, l'occupation électronique du cœur et le nombre d'électrons des couches remplies sont constants dans le modèle Kappa, mais à la différence du modèle IAM, ici, l'occupation électronique de la couche de valence peut varier. En effet, la différence d'électronégativité entre atomes liés dans une molécule entraîne d'éventuels transferts de charge électronique entre les couches de valence, ce qui peut être décrit par le modèle :

$$\rho_{Kap}(\vec{r}) = \rho_{coeur}(r) + \rho'_{val}(r) = \rho_{coeur}(r) + P_{val}\kappa^3\rho_{val}(\kappa, r)$$

où, P_{val} est la population atomique de la couche de valence, et $\rho_{val}(\vec{r})$ est la densité électronique de valence non perturbée et normée à un électron. Le terme κ^3 est nécessaire pour la normalisation. L'introduction du paramètre κ (qui a donné son nom au modèle) permet de rendre compte de la contraction ou de la dilatation de la couche des électrons de valence. Si κ est supérieur à 1, la densité électronique perturbée de valence à la distance r sera

celle d'un atome libre à la distance κr > r, et par conséquent elle apparaîtra plus contractée. A l'opposé, si κ est inférieur à 1, la densité électronique perturbée de valence correspond à la densité d'un atome libre en position κr < r, il en résulte alors une dilatation (**Schéma 1**). En général, les atomes électropositifs présenteront une couche électronique de valence plutôt contractée. En revanche, les atomes électronégatifs comme l'oxygène ou le chlore auront tendance à se dilater.



κ <1 κ = 1 κ >1

Schéma 1. Dilation et contraction de la densité électronique en fonction de la valeur du paramètre κ.

Ce modèle nous permet de déterminer la charge nette q_{net} de l'atome à partir des populations électroniques de valence de l'atome isolé N_{val} et de l'atome perturbé P_{val} ,

$$q_{net} = N_{val} - P_{val}$$

Etant donné que ce modèle tient compte des transferts de charges entre les atomes, il est donc particulièrement adapté aux composés à caractère ionique.

II.3. Modèle multipolaire de la densité électronique

Bien que le formalisme kappa puisse décrire la densité électronique des couches de valence en tenant compte du transfert de charge entre les atomes, améliorant ainsi considérablement le modèle IAM, il ne permet pas de décrire la déformation de la distribution électronique due aux interactions interatomiques au sein du cristal. Le modèle multipolaire a été créé pour étudier et analyser ces interactions. Parmi les modèles qui ont été proposés en se basant sur l'expansion multipolaire de la densité électronique centrée sur chaque noyau atomique [7], le modèle de Hansen&Coppens [8] est celui qui est le plus utilisé. Il décrit la densité électronique de chaque atome en trois termes,

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

Les deux premiers termes correspondent aux densités électroniques sphériques, de cœur et valence, telles qu'elles sont décrites dans le formalisme kappa. La différence avec ce dernier correspond au troisième terme de l'équation ci-dessus, qui décrit **une déformation non – sphérique de la densité de valence**. La description de ce modèle implique la définition dans un système à coordonnées polaires, r, θ et φ, dans un repère cartésien d'axes, défini localement pour chaque atome. La partie radiale est décrite par le coefficient d'expansion/compression κ', et des fonctions de type Slater, de la forme suivante :

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

où n_l et ξ_l sont des termes qui permettent le contrôle de la forme de la fonction $R_l(\kappa' r)$. La partie angulaire de l'équation ci-dessus, est décrite par des fonctions harmoniques sphériques réelles $y_{lm\pm}$, centrées sur l'atome considéré et exprimées en cordonnées polaires (θ et φ) comme :

$$y_{lm+} = N_{lm\pm} P_{lm\pm}(\cos\theta)\cos(m\varphi)$$
$$y_{lm-} = N_{lm\pm} P_{lm\pm}(\cos\theta)\sin(m\varphi)$$

Les polynôme de Legendre, $P_l^m(\cos\theta)$, sont normalisés avec le facteur $N_{lm\pm}$, de manière à vérifier :

$$\int_{\Omega} \left| y_{lm\pm} \right| d\Omega = 2 - \delta_{ol}$$

où Ω est l'angle solide et δ est la fonction delta de Kronecker

III Analyse du modèle de densité électronique

Dans le processus lié à la modélisation de la densité électronique, plusieurs grandeurs et cartes sont calculées et représentées pour caractériser le modèle obtenu. Ils permettent de l'analyser en détail et sont d'excellents outils de validité du modèle.

III.1. Les facteurs d'accord

Dans la détermination des différents paramètres du modèle multipolaire, l'affinement tend à réduire significativement l'écart entre les facteurs de structure observés et calculés. Parmi les grandeurs statistiques qui informent sur l'état de l'affinement, ce sont les facteurs d'accord le plus fréquemment utilisés. En général, plus faibles sont les valeurs de ces facteurs, meilleur est l'accord entre le modèle et les mesures expérimentales. Les facteurs d'accord qui sont calculés par le programme Mopro [9] ont pour expression :

$$R = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| \frac{1}{K} . \left| F_{obs}(\vec{H}) \right| - \left| F_{cal}(\vec{H}) \right| \right|}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{K} \left| F_{obs}(\vec{H}) \right|}$$

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

Un autre facteur statistique qui est utilisé dans la modélisation de la densité électronique est celui appelé le *Goodness of Fit* (G.o.F) :

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

où N_{obs} et N_{var} représentent, respectivement, le nombre de données et de variables. Les lois statistiques indiquent qu'un affinement qui a été réalisé avec une bonne pondération devrait aboutir à une valeur finale G.o.F qui tend vers 1. Le schéma de pondération utilisé lors de l'affinement peut influencer le modèle affiné.

III.2. Densité électronique résiduelle

Au-delà des facteurs d'accord statistiques, le calcul de la densité électronique résiduelle, et sa représentation graphique dans différents plans de la maille cristalline, permet surtout de caractériser la qualité de la convergence de l'affinement du modèle de densité électronique.

Elle est calculée à partir de la série de Fourier différences entre les facteurs de structure mesurés et ceux obtenus à partir du modèle. Suivant le modèle utilisé (sphérique ou multipolaire), il existe deux types cartes résiduelles :

$$\Delta\rho_{res}^{sph}(\vec{r}) = V^{-1}\sum_{\vec{H}}[K^{-1}F_{obs}(\vec{H}) - F_{sph}(\vec{H})]e^{i\varphi_{sph}}.e^{-2\pi i\vec{H}\vec{r}}$$

$$\Delta\rho_{res}^{mul}(\vec{r}) = V^{-1}\sum_{\vec{H}}[K^{-1}F_{obs}(\vec{H}) - F_{mul}(\vec{H})]e^{i\varphi_{mul}}.e^{-2\pi i\vec{H}\vec{r}}$$

où F_{obs} , F_{sph} et F_{mul} sont respectivement les modules des facteurs de structure observés, ceux calculés à partir du modèle sphérique et ceux calculés à partir du modèle multipolaire. *K* est le facteur d'échelle, V est le volume de la maille cristalline, et φ_{sph} et φ_{mul} sont les phases associées aux facteurs de structure obtenues à partir du modèle sphérique et du modèle multipolaire.

Ces cartes de densité résiduelle nous permettent de mettre en évidence les résidus de densité électronique qui n'ont pas été pris en compte par le modèle. Il faut rappeler que la phase φ du modèle multipolaire est mieux estimée que celle du modèle sphérique [[10]].

La carte $\Delta\rho_{res}^{sph}$ présente la déformation de la distribution électronique due aux interactions intra- et intermoléculaires qui n'a pas été décrite par le modèle. Après affinement multipolaire, ces résidus devraient être pris en compte par le modèle et la densité résiduelle $\Delta\rho_{res}^{mul}$ devrait présenter uniquement des petites valeurs positives et négatives sans signification physique et uniformément distribuées dans la maille (correspondant au bruit de fond). La densité électronique résiduelle distribuée en moyenne dans la maille peut se quantifier en fonction de la variance σ^2 [[11,12,13]]. Cette variance est calculée à partir des expressions :

$$\left\langle \sigma_{ext}^2 \right\rangle^{1/2} = \frac{1}{V_{maille}}\left[\sum_{\vec{H}}\left(\frac{1}{K}\left|F_{obs}(\vec{H})\right| - \left|F_{cal}(\vec{H})\right|\right)^2\right]^{1/2}$$

$$\left\langle \sigma_{\text{int}}^2 \right\rangle^{1/2} = \frac{1}{V_{maille}}\left[\sum_{\vec{H}}\sigma^2\left(\frac{1}{K}F_{obs}(\vec{H})\right)\right]^{1/2}$$

III.3. Densité électronique de déformation expérimentale

La densité électronique de déformation expérimentale correspond à la synthèse de Fourier entre les modules des facteurs de structure mesurés associés aux phases obtenues à partir du modèle multipolaire et les facteurs de structure calculés (modules et phases) à partir du modèle sphérique :

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

La carte de déformation expérimentale est généralement calculée sur l'ensemble des données jusqu'à la limite de la résolution ~ 0,9 $Å^{-1}$ pour représenter seulement la contribution des couches de valence de la distribution électronique de déformation.

III.4. Densité électronique de déformation statique

La densité électronique de déformation statique représente la différence entre la densité électronique totale décrite par le modèle multipolaire et celle définie par le modèle d'atomes neutres et sphériques (modèle IAM) :

$$\Delta\rho_{stat}(r) = \sum_{i=1}^{N_{at}}\Delta\rho_i(r)$$

$$\Delta\rho_i(r) = \kappa^3 P_{val}\rho_{val}(\kappa r) - N_{val}\rho_{val}(r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}}\kappa'^3 R_{nl}(\kappa' r)\sum_{m=-1}^{+l}P_{lm}Y_l^m(\theta,\varphi)$$

où N_{at} représente le nombre d'atomes de la maille cristalline que l'on veut représenter. $\Delta\rho_{\text{stat}}$ est une représentation directe du modèle de densité électronique obtenu et qui a été déconvoluée de l'agitation thermique. Il faut signaler que cette représentation ne nous informe ni sur les caractéristiques du bruit de fond, ni sur les résidus apparents dans la maille qui restent toujours associés aux facteurs de structure mesurés.

III.5. Analyse d'agitation thermique

L'analyse de l'agitation thermique nous permet d'estimer le mouvement des atomes dans un cristal autour de leurs positions d'équilibre. Cette analyse nous permet aussi de suivre, lors de l'affinement, la déconvolution entre les paramètres de la distribution de la densité électronique et les paramètres d'agitation thermique.

Test de la liaison rigide

Ce test est une analyse de la rigidité de la liaison. Il permet de s'assurer de la réalité physique des paramètres d'agitation thermique affinés, et de montrer la validité de leur déconvolution de ceux du modèle multipolaire, en analysant la vibration de chaque paire d'atomes qui sont liés (A—B) au sein des molécules. La liaison covalente (A—B) est considérée rigide si les deux atomes A et B ont des amplitudes moyennes de vibration égales le long de la direction de la liaison, c'est-à-dire :

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

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

La valeur de $\Delta Z_{A,B}$ permet d'identifier les différents groupes rigides d'une molécule. Hirshfeld [14] a suggéré que pour les atomes lourds au-delà de l'atome de carbone, la valeur $\Delta Z_{A,B}$ doit être inférieure à 10^{-3} Å^2. Si cette valeur est observée pour l'ensemble des liaisons de la molécule, nous pouvons admettre que la déconvolution entre la distribution de la densité électronique et les facteurs d'agitation thermique est excellente. Le test de la liaison rigide nous permettra de juger de la qualité de l'affinement.

Analyse TLS

L'analyse TLS consiste à considérer que la molécule est une unité rigide. La vibration des atomes est décrite par trois tenseurs : la translation T, la libration L, la corrélation entre la translation et la libration S (dans le cas non centrosymétrique). Ils sont obtenus par affinement par moindres carrés à partir des tenseurs d'agitations thermiques obtenus à l'issue de l'affinement multipolaire, à l'aide du programme THMA11 [15,16,17].

$$U = \begin{pmatrix} T & S \\ S^{*T} & L \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad T = \langle \vec{u}.\vec{u}^T \rangle,\ L = \langle \lambda.\lambda^T \rangle,\ S = \langle \vec{u}.\lambda^T \rangle$$

où U est le tenseur d'agitation thermique, et $\vec{u}$ et λ sont des déplacements translatoires et angulaires du groupe rigide par rapport à sa position d'équilibre.

Les calculs peuvent être réalisés dans deux systèmes d'axe orthogonaux : un système cartésien $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ associé aux axes cristallographiques ($(\vec{x} // \vec{a}, \vec{y} // (\vec{a} \times \vec{c}^*), \vec{z} // \vec{c}^*)$, ou le système d'inertie de la molécule $(\vec{I}_1, \vec{I}_2, \vec{I}_3)$.

Le facteur d'accord (R_w) de cet affinement et l'écart type (r.m.s) sont calculés à partir des expressions suivantes :

$$r.m.s. = \sqrt{\frac{(wt(U^{ij}_{obs} - U^{ij}_{cal}))^2}{\sum (wt)^2}} \qquad R_w = \sqrt{\frac{wt\left|U^{ij}_{obs} - U^{ij}_{cal}\right|^2}{\sum wt(U^{ij}_{obs})^2}} \qquad wt = 1/\sigma(U^{ij}_{obs})^2$$

IV. Caractérisation topologique de la densité électronique

IV.1. Définition des grandeurs fondamentales

Si la représentation de la densité électronique permet de juger la qualité des données et du modèle obtenu à partir des données de diffraction des rayons X à haute résolution, l'étude topologique de ce modèle permet d'analyser les interactions intra et interatomiques dans le cristal. Ces analyses se basent sur la théorie des atomes dans les molécules « AIM : *Atoms in Molecules* » développée par Richard Bader [[18]]. L'analyse topologique d'une fonction scalaire, comme la densité électronique, se base sur le calcul de ses dérivées successives. Dans l'espace réel, les points $\vec{r}$ qui vérifient,

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \vec{e}_i = 0$$

sont appelés points critiques (PCs). Sur chaque point de l'espace, et en particulier sur les points critiques, les dérivées secondes de la distribution électronique $\rho(\vec{r})$ permettent de

définir ses courbures selon trois directions principales. Pour les analyser, il faut calculer la matrice Hessienne de $\rho(\vec{r})$:

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

et la diagonaliser, ce qui permet de déterminer les valeurs propres λ_i (i =1, 2, 3) ou courbures de la distribution selon les trois directions ou axes principaux, qui correspondent aux trois vecteurs propres $\vec{u}_i$ (i=1, 2, 3). La trace de la matrice Hessienne, i.e. la somme des éléments diagonaux, est invariante par rotation du système de coordonnées et définit le Laplacien de la distribution électronique $\nabla^2\rho$:

$$\sum_{i=1}^{3} \lambda_i = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i^2} = \nabla^2 \rho(\vec{r})$$

Les valeurs propres $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ caractérisent la densité électronique aux points critiques par le couple de valeurs (ω, σ), où ω est le rang de la matrice Hessienne (nombre de valeurs propres non nulles) et σ est la signature (somme algébrique des signes des valeurs propres). Pour les structures moléculaires stables, tous les points critiques sont de rang 3. Dans ce cas, on trouve quatre types différents selon les valeurs de σ :

a) Points critiques (3, -3) : les trois courbures sont négatives, indiquant un maximum local de la densité électronique. Ces points critiques se placent sur les positions des noyaux atomiques, qui se comportent comme des attracteurs de densité électronique à 3D (toutes les trajectoires des lignes de gradient de la densité électronique d'un atome finissent sur le PC (3,-3)).

b) Points critiques (3,+3) : les trois courbures sont positives, indiquant un minimum local de la densité électronique. Ces points critiques se placent à l'intérieur de cages formées par la fermeture d'une succession de chemins de liaison (voir ci-dessous) à 3D. La densité électronique est minimale dans les trois directions principales parce que toutes les trajectoires des lignes de gradient de $\rho(\vec{r})$ autour de ce type de points partent de leurs positions.

c) Points critiques (3,-1) : Deux courbures sont négatives et une courbure positive ($\lambda_1 < \lambda_2 < 0 < \lambda_3$). Ils représentent des points du type selle et ils se placent à l'intersection entre les

chemins de liaison entre les atomes et leurs surfaces interatomiques. L'analyse de $\rho(\vec{r})$ sur ces points permet de caractériser les interactions interatomiques.

d) Points critiques (3,+1) : Une courbure est négative et deux courbures sont positives ($\lambda_1<0<\lambda_2<\lambda_3$). Ces points critiques se placent à l'intérieur des anneaux formés par la fermeture d'une succession de chemins de liaison (voir ci-dessous) à 2D. La densité électronique est minimale dans le plan défini par deux des axes principaux, qui correspondent aux deux courbures positives, et maximale selon la troisième direction principale.

Pour la distribution électronique, le nombre de points critiques qui sont présents dans un cristal doit vérifier la relation de Poincaré-Hopf :

$$n(3,-3) - n(3,-1) + n(3,+1) - n(3,+3) = 1$$

IV.2. Bassins atomiques et propriétés atomiques et moléculaires

Le champ de vecteurs gradient de la densité électronique $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ est représenté par un ensemble de trajectoires appelées chemins ou lignes de gradient qui représentent les directions tout au long desquelles la variation de $\rho(\vec{r})$ est la plus importante [[19]]. Chaque trajectoire commence et termine en un point où le vecteur $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ s'annule, c'est-à-dire en un point critique. Les points critiques du type (3, -3) se situent sur les positions nucléaires. Ils se comportent comme des attracteurs de $\rho(\vec{r})$ à 3D et sont les points de l'arrivée tridimensionnelle d'un ensemble de trajectoires $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$. Cet ensemble est délimité par une surface *S* qui n'est pas traversée par les lignes de gradient ; mais qui est une surface de flux nul de densité électronique qui est définie par l'ensemble de points $\vec{r}$ vérifiant l'équation:

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r})\cdot\vec{n}(\vec{r}) = 0,\ \forall\,\vec{r} \in S,$$

où $\vec{n}(\vec{r})$ est le vecteur unité normal à *S* au point $\vec{r}$. Le volume enfermé par la surface *S*, qui contient le noyau et l'ensemble des trajectoires finissant sur lui, est appelé bassin atomique **Ω**. Le champ des vecteurs $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ permet ainsi de mettre en évidence les éléments constituants de la structure moléculaire que sont les bassins atomiques.

Selon la théorie de Bader (*Atoms in Molecules : A Quantum Theory*), les propriétés moléculaires sont définies à partir de l'addition des contributions des bassins atomiques, qui

sont juxtaposés, disjoints et séparés par les surfaces interatomiques de flux nul de $\rho(\vec{r})$. Par intégration à l'intérieur des bassins, nous pouvons calculer les propriétés atomiques, telles que la charge nette, le volume, les moments multipolaires ou l'énergie. Ainsi, par exemple, le nombre total d'électrons d'un atome s'obtient par intégration de la densité électronique dans le volume atomique Ω :

$$\int_{\Omega_{atomique}} \rho(\vec{r}) d\Omega$$

IV.3. Les chemins de liaison

Le chemin de liaison entre deux atomes est défini par la trajectoire qui relie leurs noyaux et sur laquelle la distribution électronique est maximale par rapport à n'importe quelle autre trajectoire les reliant. La direction de chaque chemin de liaison est signalée par les deux lignes du gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ qui commencent sur le point critique (3,-1) placé sur la surface *S* qui les sépare et se terminent respectivement sur la position de chacun des noyaux (attracteurs à 3D de $\rho(\vec{r})$). Quand le chemin de liaison ne coïncide pas avec la direction internucléaire (situation observée dans des interactions interatomiques tendues), le point critique (3,-1) ne se situera pas dans la direction internucléaire.

IV.4. Caractérisation des interactions interatomiques

L'analyse topologique de la densité électronique au point critique type (3,-1) permet de caractériser l'interaction interatomique à partir des différentes propriétés topologiques (ρ, λ_i (i = 1, 2, 3), $\nabla^2\rho$) et énergétiques (les densités d'énergie cinétique G, potentielle V et totale H = G + V) de la distribution électronique.

En ce qui concerne les propriétés topologiques, tandis que ρ représente une mesure de la quantité de charge électronique partagée entre les deux atomes en interaction, les courbures λi reflètent le degré de tension qui apparaît sur la distribution électronique tout au long des trois directions principales. Etant donné que le point critique (3, -1) se caractérise par une topologie du type selle avec deux courbures négatives (λ_1, λ_2) et une courbure positive (λ_3), et que, par conséquent, la distribution électronique au point critique est un minimum local dans la direction de la liaison et un maximum local dans le plan de deux autres courbures, leurs magnitudes renseignent sur le degré de concentration (λ_1, λ_2) et de dilution (λ_3) local de $\rho(\vec{r})$ dans les directions respectives. La somme algébrique des trois courbures principales

déterminera la valeur et le signe du Laplacien, qui indiquera la contribution dominante (concentration *vs*. dilution) au PC. La nature de l'interaction (à « *couches partagées* » ou à « *couches fermées* ») est associée au signe du Laplacien de la densité électronique au point critique ($\nabla^2\rho < 0$ ou $\nabla^2\rho > 0$, respectivement). En effet, si la charge électronique est partagée entre les deux atomes, la valeur du Laplacien est négative et importante sur le point critique (3, -1). Ceci exprime une concentration de charge électronique dans la région internucléaire qui se reflète par la dominance des contractions de la densité électronique vers le PC depuis les directions perpendiculaires à la direction d'interaction, pour regrouper la charge électronique. Notons également que la densité électronique au PC dans ce cas présente une valeur importante. Pour ce type d'interaction, les courbures négatives sont dominantes et le rapport $|\lambda_1|/\lambda_3$ est donc supérieur à 1. En outre, les interactions à couches fermées [18,20] se caractérisent par une valeur positive du Laplacien et une densité électronique très faible au point critique, qui expriment une dilution locale de la charge électronique au point critique. Ici, le rapport $|\lambda_1|/\lambda_3$ est inférieur à 1. On trouve ces caractéristiques dans les interactions dites ioniques, de liaison hydrogène et de liaison halogène.

A partir d'une fonctionnelle en ρ, $\nabla\rho$ et $\nabla^2\rho$, et pour les interactions dites à couches fermées, Abramov a proposé une estimation de la densité d'énergie cinétique des électrons G(**r**) (à ~ 4% près de la valeur Hartree-Fock) sur des points qui se placent entre 0,5 et 2,1 Å de distance des noyaux [21]. Sur le point critique d'interaction, la contribution de $\nabla\rho$ à la fonctionnelle s'annule et G s'écrit (en unités atomiques):

$$G(r_{PC}) = \frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}\rho^{5/3}(r_{PC}) + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(r_{PC})$$

Cette expression donne accès à la caractérisation expérimentale des propriétés énergétiques de la densité électronique, en particulier sur les points critiques des interactions hydrogène et halogène. En effet, grâce à l'expression de Abramov et au théorème local du Viriel [18] on peut calculer la densité d'énergie potentielle des électrons (en unités atomiques) :

$$\mathrm{V}(\mathrm{r_{PC}}) = (1/4)\nabla^2\rho(\mathrm{r_{PC}}) - 2\mathrm{G}(\mathrm{r_{PC}})$$

et la densité d'énergie totale $H(r_{PC}) = G(r_{PC}) + V(r_{PC})$. Cette procédure fut utilisée pour la première fois dans une étude sur les liaisons hydrogène H···O [22, 23, 24] et sa fiabilité a été montrée ensuite sur des complexes formés à partir des interactions H···F [25].

L'indicateur $|V_{PC}|/G_{PC}$ [26]

Le rapport $|V_{PC}|/G_{PC}$ permet de caractériser la compétition qui existe au sein du système entre sa capacité à regrouper des électrons (V) et sa capacité à les diluer grâce à la mobilité électronique (G). Si le rapport $|V_{PC}|/G_{PC}$ est supérieur à 1, on dit que l'interaction s'établit avec un excès de concentration de charge électronique, et le contraire si la valeur est inférieure à 1. Dans le premier cas la densité d'énergie totale $H_{PC} = V_{PC} + G_{PC}$ est négative, et dans le second elle est positive. En fonction des valeurs de cet indicateur nous pouvons classifier les interactions en trois types : $|V_{PC}|/G_{PC} < 1$ (interactions dites à pures couches fermées), $1 < |V_{PC}|/G_{PC} < 2$ (interactions dites à couches fermées mais avec un certain degré de partage électronique) et $2 < |V_{PC}|/G_{PC}$ (interactions dites à couches partagées). Les interactions intermoléculaires appartiennent aux deux premiers types et les covalentes au troisième. En général, la valeur de $|V_{PC}|/G_{PC}$ diminue en fonction de la distance de l'interaction (**Figure 1**).

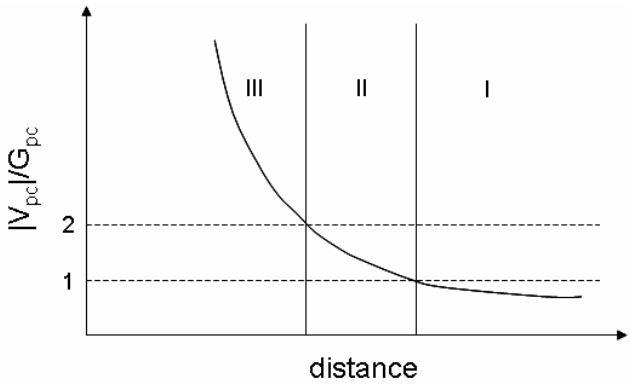


Figure 1. Dépendance du rapport $|V_{PC}|/G_{PC}$ en fonction de la distance d'interaction. La région I correspond aux interactions du type « pures » couches fermées, la région III correspond aux interactions du type couches partagées (liaison covalente) et la région II correspond à la zone de transition entre ces deux types d'interactions.

Le degré d'interaction (BD)

Le degré d'interaction (ou *Bond Degree*) est défini par l'expression,

$$BD = H_{PC}/\rho_{PC}$$

Elle exprime l'énergie totale par électron au point critique. Prenant appui sur le fait que $H_{PC} > 0$ indique un excès d'énergie cinétique électronique, et que $H_{PC} < 0$ indique un excès d'énergie potentielle, BD est appelé *Covalence Degree* (CD) pour $H_{PC} < 0$, et *Softness Degree* (SD) pour $H_{PC} > 0$. Ainsi, si H_{PC} est négative, CD augmente en valeur absolue avec la force de la liaison. Ce cas correspond aux interactions covalentes ou à celles pour lesquelles existe un certain degré de covalence. Si H_{PC} est positive, SD est utilisé comme un indicateur de la faiblesse de l'interaction. Ici, l'interaction s'affaiblit d'avantage avec l'augmentation de SD. Ce cas correspond typiquement aux interactions non covalentes.

Interactions nucléophile- électrophile

Les interactions nucléophile-électrophile sont associées aux interactions entre régions atomiques de concentration et de dilution locale de la charge de valence [[18]]. Alors que la topologie de la distribution électronique nous indique les éléments de la structure moléculaire, elle ne nous suggère rien sur ces régions. En revanche, la topologie du Laplacien $\nabla^2\rho(\vec{r})$ peut nous renseigner sur la position et la dimension de ce type de régions grâce à la description du modèle de couches électroniques qu'il permet de réaliser. Par exemple, pour l'atome de Krypton (Z = 36), qui présente une configuration électronique: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$, on peut observer dans chacune des quatre couches (n = 1, 2, 3, 4 ou K, L, M, N) deux zones: une première de concentration électronique ($\nabla^2\rho < 0$) et une deuxième de dilution ($\nabla^2\rho > 0$) (**Figure 2**).

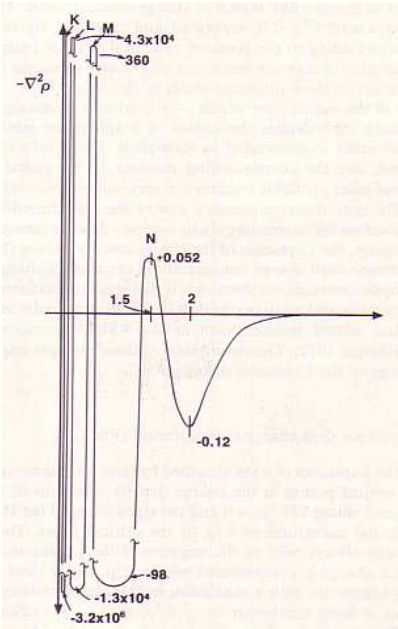


Figure 2. Représentation de la fonction $-\nabla^2\rho(r)$ pour l'atome de Krypton [18]. Chaque couche électronique est représentée par une zone positive et une zone négative, la première étant toujours plus proche du noyau.

Pour un atome libre et dans le vide, la distribution électronique de sa couche la plus externe (couche de valence) est sphérique. Sur sa surface, ρ est uniforme et concentrée de façon maximale. Lorsque l'atome se combine avec d'autres pour former des entités moléculaires, cette concentration de charge de la couche de valence se déforme, créant ainsi des pics et des creux (modèle *VSCC* ou *Valence Shell Charge Concentration*) [18]. Le modèle *VSCC* indique que la topologie de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ représente la base physique du modèle *VSEPR* (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) [18], qui prédit les géométries moléculaires des couches électroniques fermées d'un atome central contenant entre deux et sept paires d'électrons dans sa couche de valence et qui est le prolongement direct du modèle de Lewis. Toutes les propriétés prédites par le modèle *VSEPR* peuvent se décrire à partir des maxima de concentration de charge de la couche de valence de l'atome central. Ainsi, le nombre, l'emplacement et la taille des paires d'électrons localisées du modèle de Lewis sont déterminés par les maxima de $-\nabla^2\rho(\vec{r})$. Le modèle de Lewis décrit les réactions acido-basique comme des réactions électrophile-nucléophile. Comme il a été indiqué, ces réactions correspondent à des interactions entre régions atomiques de dilution et de concentration locales de densité

électronique (CD ou *Charge Depletion*, et CC ou *Charge Concentration*). Dans la topologie de $-\nabla^2\rho(\vec{r})$, elles se traduisent par des minima et des maxima sur la surface VSCC (*i.e.*, par des points critiques du type (3,+1) et (3,-3)). Ainsi, une interaction électrophile-nucléophile se caractérise par l'existence d'un chemin de liaison (ou *bond path*), et de son point critique de liaison associé, entre des régions CD et CC.

V. Caractérisation du potentiel électrostatique et du champ électrostatique

Le potentiel électrostatique est défini à partir de la distribution de charge totale par l'expression,

$$V(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \qquad (*)$$

Le potentiel électrostatique $V(\vec{r})$ est une propriété qui permet de décrire les interactions intermoléculaires à longue portée. Grâce à la force électrostatique $\vec{F}(\vec{r})$ engendrée sur les lignes de champ, établies comme conséquence de $V(\vec{r})$ ($\vec{E}(\vec{r}) = -\nabla V(\vec{r})$), les molécules vont s'approcher et interagir entre elles selon certaines directions préférentielles. Les régions électrophiles (régions de potentiel électrostatique positif) et nucléophiles (régions de potentiel électrostatique négatif) gèrent cette communication intermoléculaire et sont à l'origine des réactions chimiques.

A partir de la distribution de la densité électronique expérimentale, on peut déterminer le potentiel électrostatique d'un atome, d'une molécule ou d'un groupement moléculaire dans le cristal. Ce calcul donne des informations sur les sites acides (ou nucléophiles) et basiques (ou électrophiles) qui se présentent respectivement sous forme de minima locaux négatifs et de régions positives de $V(\vec{r})$ dans les extrémités moléculaires. L'emplacement de ces sites, ainsi qu'en général de toutes les régions électrostatiques au sein des molécules, peuvent être étudiés à l'aide de l'analyse des lignes de champ $\vec{E}(\vec{r})$. En particulier, l'analyse de la forme et de l'extension des bassins électrostatiques, issus de la partition moléculaire qui se produit à partir de l'établissement des surfaces de flux nul de potentiel (analyse topologique de la fonction scalaire V(**r**)), sera réalisée tout au long de ce travail comme une caractérisation électrostatique supplémentaire.

Le potentiel électrostatique peut-être calculé directement à partir de la densité électronique du modèle Hansen-Coppens obtenue expérimentalement [27, 28]. En effet, dans cette

procédure, le potentiel total se calcule comme l'addition des contributions atomiques, où chacune est décrite à partir d'une décomposition en trois contributions [29, 30],

$$V_{at}(r) = V_{coeur}(r) + V_{val}(r) + \Delta V(r)$$

où $V_{coeur}(r)$, $V_{val}(r)$, et $\Delta V(r)$ sont respectivement les potentiels des électrons du cœur avec la contribution du noyau, des électrons de valence avec symétrie sphérique et des électrons de valence avec une distribution non-sphérique. Ils sont décrits par les expressions :

$$V_{coeur}(r) = \frac{Z}{|r-R|} - \int_0^\infty \frac{\rho_{coeur}(r')}{|r-R-r'|} d^3r'$$

$$V_{val}(r) = -\int_0^\infty \frac{P_{val}\kappa'^3 \rho_{val}(\kappa' r')}{|r-R-r'|} d^3r'$$

$$\Delta V(r) = -4\pi . \sum_{lm} \frac{\kappa' P_{lm}}{2l+1} . \left[\frac{1}{\kappa'^{(l+1)} |r-R|^{l+1}} . \int_0^{\kappa'|r-R|} t^{l+2} R_l(t) dt + \kappa'^l |r-R|^l . \int_{\kappa'|r-R|}^\infty \frac{R_l(t)}{t^{l-1}} dt \right] d_{lm}(\Omega)$$

où Z est la charge du noyau, $\rho_{cœur}$ et ρ_{val} sont les densités électroniques du cœur et de la valence, R est la position du noyau et r' est la position de l'élément de volume relativement à R. La **Figure 3** montre la définition des différents vecteurs dans les expressions précédentes. Pour une description plus approfondie des trois termes voir la référence [27].

Dans cette thèse, les cartes du potentiel électrostatique ont été calculées à l'aide du logiciel VMopro [9], qui utilise le programme Electros [31].

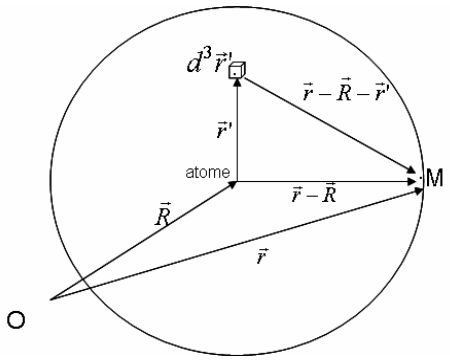


Figure 3. Définition des vecteurs utilisés dans le calcul du potentiel électrostatique

Références bibliographiques

[1] Z. Otwinowski, W. Minor, DENZO-SMN, in Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A, Vol. 276 (Eds: C. W. Carter Jr, R. M. Sweet), New York: Academic Press, 1997, pp 307-326

[2] CrysAlis, Oxford Diffraction Polar Sp., CCD data Redution GUI, version 1, 117, 27p5 beta

[3] G. T. DeTitta, J. Appl. Crystallogr. 1985, 18, 75–79

[4] R. H. Blessing, Crystallogr. Rev. 1987, 1, 3-58

[5] M. C. Burla, M.Carmalli, G. Cascarano, C. Giaccovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Vittorbo, SIR 90. J. Appl. Cryst., 22, 389-393

[6] P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Steven, P. J. Becker, Y. W. Yang, Acta Cryst. 1979, A35, 63-72

[7] R. F. Stewart, J. Chem. Phys., 1973, 58 (4), 1668-1676

[8] Niels K. Hansen & Philip Coppens, Acta Cryst. 1978, A35, 909-912

[9] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte, C. Jelsch, J. Appl. Cryst., 2001, 34, 214-223

[10] M. Souhassou, C. Lecomte, R. H. Blessing, A. Aubry, M. M. Rohmer, R. Weist, M. Benard, M. Marraud, Acta Cryst., 1991, B47, 253-266

[11] D. W. J. Cruickshank, Acta Cryst., 1949, 2, 65-82

[12] P. Coppens, W. C. Hamilton, Acta Cryst., 1968, B24, 925-929

[13] B. Rees, Acta Cryst., 1976, A32, 483-488

[14] F. L. Hirschfeld, Acta Cryst., 1976, A32, 239-244

[15] V. Shomakher, K. N. Trueblood, Acta Cryst., 1968, B24, 63

[16] V. Shomakher, K. N. Trueblood, Acta Cryst., 1998, B54, 507

[17] K. N. Trueblood, 1990, THMA11, University of California, Los Angeles, USA

[18] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules – a Quantum Theory, Oxford Univ.Press, 1990

[19] G. R. Runtz, R. F.W. Bader, R. R. Messer, Can. J. Chem.1977, 55, 3040

[20] R. W. F. Bader, H. Essén, J. chem. Phys.,1984, 80, 5, 1943-1960

[21] Yu. A. Abramov, Acta Crystallogr.,1997, A 53, 264- ???

[22] E. Espinosa, C. Lecomte, E. Molins, Chem. Phys. Lett., 1999, 745-748

[23] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, Chem. Phys. Lett., 1998, 285, 170-173

[24] E. Espinosa, E. Molins, J. Chem. Phys., 2000, 113(14), 5686-5694

[25] E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, E. Molins, Chem. Phys. Lett., 2001, 336, 457-461

[26] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, J. Chem. Phys., 2002, 117(12), 5529-5542

[27] N. E. Ghermani, N. Bouhmaida, C. Lecomte, Acta Cryst., 1993, A49, 781-789

[28] N. Bouhmaida, N. E. Ghermani, C. Lecomte, A. Thalal, Acta Cryst., 1997, A53, 556-563

[29] N. Ghermani, C. Lecomte, N. Bouhmaida, Z. Naturforsch, 1993, 48a, 91-98

[30] R. F. Stewart, God. Jugosl. cent. fristalogr., 1982, 17, 1-24

[31] N. E. Ghermani, N. Bouhmaida, C. Lecomte, 1992, ELECTROS: Computeur Programs to Calculate Electrostatic Properties from High Resolution X-ray Diffraction.

CHAPITRE 3

HEXACHLOROBENZENE

C_6Cl_6

I. Structure cristalline

La molécule d'hexachlorobenzène est obtenue après substitution des six atomes d'hydrogène par des atomes de chlore dans un cycle benzénique. A l'état cristallin, comme nous allons le montrer dans cette étude, la cohésion moléculaire est assurée principalement par des interactions π…π et halogène⋯halogène. L'objectif principal de ce travail est de caractériser ces interactions.

Les cristaux d'hexachlorobenzène se présentent sous la forme de prismes transparents. La structure tridimensionnelle du composé a été déterminée approximativement par analyse aux rayons X en 1958 par Tulinsky [1] et en 1961 par Strel'tsova [2]. Ces études ont été réalisées par projection de la densité électronique sur le plan (x0z). Ils ont en déduit que le groupe d'espace est $P2_1/c$, et que la molécule C_6Cl_6 est planaire avec une symétrie hexagonale 6/mmm. Ces auteurs ont en tiré pour conséquence que la distance de liaison C – C est de 1,40 ± 0,02 Å, et celle de la liaison C – Cl est de 1,71 ± 0,02 Å.

En 1974, la structure cristalline de C_6Cl_6 a été affinée par G.M.Brown [3] utilisant la méthode des moindres carrés. Un modèle de liaisons rigides a été proposé en introduisant la translation et la libration de la molécule dans l'affinement structurale. Dans cette étude, la déviation maximale de six atomes de carbone par rapport à leur plan moyen a été évaluée à 0,0008 Å et la déviation de six atomes de chlore par rapport au même plan variait entre 0,014 et 0,020 Å. La libration du cycle benzénique par rapport au plan moyen des atomes de carbone était assez importante, ce qui se traduisait par des ellipsoïdes d'agitation thermique irrégulières pour les atomes de carbone. Cet auteur avait également constaté la présence d' interactions intermoléculaires courtes selon la direction de l'axe cristallographique $\vec{b}$ (perpendiculaire au plan moyen de la molécule), et des distances C⋯C de 3,56 Å, C⋯Cl de 3,59 Å et Cl⋯Cl de 3,52 Å.

I.1. Cristallogenèse

Après purification par sublimation de la poudre C_6Cl_6 (Lancaster), deux méthodes de cristallisation ont été testées pour l'obtention des échantillons : l'une en solution dans l'acétonitrile et l'autre par sublimation. Les cristaux obtenus par sublimation dans une ampoule scellée, à une température de 50°C, se sont avérés de meilleure qualité et ont été utilisés pour cette étude.

I.2. Enregistrement des données de diffraction aux rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Enraf-Nonius Kappa-CCD avec la longueur d'onde Mo Kα (λ=0,7107 Å) et une distance cristal-détecteur de 40mm. Le cristal a été refroidi jusqu'à 100K sous flux d'azote avec un système Cryostream de Oxford Cryosystem. Afin d'assurer une bonne complétude des données de diffraction, le balayage sur les pics de Bragg a été effectué par rotation de 1° de l'angle ω avec 8 valeurs différentes de l'angle φ (0°, 45°, 90°, 135°, 180°, 225°, 270°, 315°). Plusieurs positions en 2θ (20, 45 et 60°) du détecteur ont été choisies avec un temps d'exposition bien adapté à la résolution pour éviter que certaines régions de la sphère d'Ewald restent inaccessibles. Le contrôle des intensités diffractées a été réalisé par comparaison des réflexions multiples obtenues à partir des premières images (100 images) de diffraction et qui ont été répétées plusieurs fois durant la collection des données. L'intégration des images de diffraction a été faite avec le programme HKL2000 [4]. Un ensemble de 90758 réflexions a été mesuré jusqu'à la limite $(\sin \theta/\lambda)_{max}$ = 1,2 $Å^{-1}$. Après correction d'absorption [5], les réflexions mesurées plusieurs fois ont été moyennées avec le programme SORTAV [6]. Une fois ce traitement réalisé, 5846 réflexions uniques ont été alors retenues avec un facteur d'accord R_{int}= 0,041 (**Tableau 1**).

I.3. Détermination de la structure cristalline

La structure cristalline C_6Cl_6 a été résolue par méthodes directes dans le groupe d'espace $P2_1/n$ du système monoclinique. Les positions et les paramètres d'agitation thermique anisotropes de tous les atomes ont été initialement affinés par la méthode des moindres carrés sur F^2 à l'aide du programme SHELX97 [7,8]. Les positions et facteurs d'agitation thermique ainsi obtenus ont été considérés comme paramètres initiaux pour la modélisation de la densité électronique (programme Mopro [9]), puis affinés en plus des paramètres multipolaires.

Tableau 1. Données cristallographiques, conditions de mesures et paramètres d'affinement de la structure de l'hexachlorobenzène

Données du cristal	Hexachlorobenzène
Formule chimique	C_6Cl_6
Masse molaire (g/mol)	284,78
Diffractomètre	Enraf-Nonius Kappa-CCD
Radiation/ Longueur d'onde (Å)	M_o K_α / 0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2_1/n
Paramètres de maille (Å,°)	a = 7,9724(1)
	b = 3,7626(2) β = 92,456(1)
	c = 14,6851(2)
Volume (Å^3)	440,10(3)
Z	2
μ(mm^{-1})	1,90
Dimension (mm^3)	0,1×0,1×0,1
2θ max (^{o})	116,47
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	1,2
Indices de Miller	$-18 \leq h \leq 18$
	$-8 \leq k \leq 8$
	$-34 \leq l \leq 34$
Réflexions mesurées	90758
Complétude en $(\sin\theta/\lambda)_{max}$	99,6%
Correction d'absorption	analytique à partir de l'indexation des faces
T_{min}/ T_{max}	0,830/0,862
Réflexions uniques	5846
R(int)	0,0435
Affinement (moindres carrés)	F^2
Réflexions (I>2 σ(I))/ restreintes/ paramètres	4111/0/55
Facteur d'accord (Shelx)	R_1(F) = 0,0362
Facteur d'accord (I>2σ(I)) (Shelx)	R_1(F) = 0,0217
	wR_2(F²) = 0,0566
G.O.F (Shelx)	0,647
Facteurs d'accord	R(F) = 0,010
après affinement multipolaire (Mopro)	wR(F) = 0,013
G.O.F (Mopro)	0,94

$$R_1 = \frac{\sum\left[|F_0| - |F_c|\right]}{\sum|F_0|}\ ,\ wR2 = \left[\frac{\sum w.(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum (w.F_0^2)^2}\right]^{1/2}\ ,\ GoF = \left[\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{N - N_{par}}\right]^{1/2}$$

I.4. Description de la structure cristalline

A 100K, l'hexachlorobenzène cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$ (paramètres de maille : a = 7,9724 (1) Å, b = 3,7626 (2) Å, c = 14,6851 (2) Å, β = 92,456(1)°, V = 440,1 (1) $Å^3$) avec deux molécules par maille (**Figure 1**). L'unité asymétrique est formée par la moitié de la molécule, l'autre moitié étant générée par le centre d'inversion situé au milieu du cycle benzénique (**Figure 2**). Dans le cristal, les molécules s'empilent suivant l'axe cristallographique $\vec{b}$. Le long de cette direction, les molécules interagissent principalement entre elles par des interactions π··π.

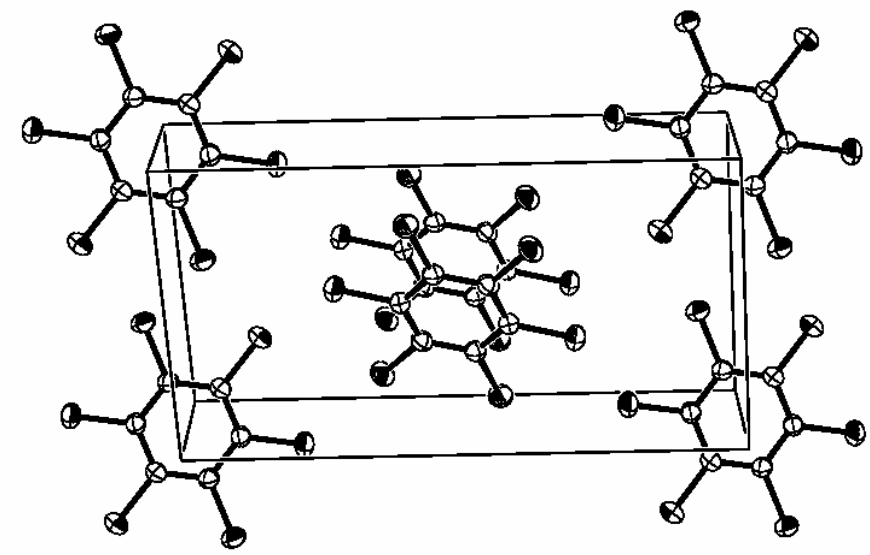


Figure 1. Vue Ortep de la maille de C_6Cl_6 à 100K

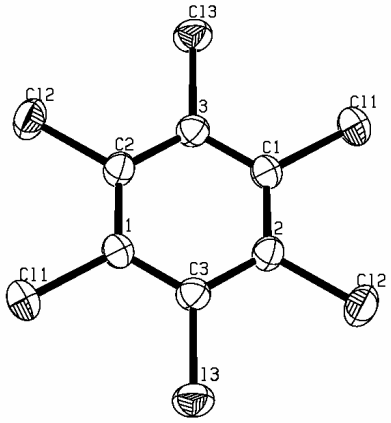


Figure 2. Vue Ortep de la molécule C_6Cl_6

Les distances de liaison sont répertoriées dans le **Tableau 2**. Les liaisons $C_{aromatique}$ – $C_{aromatique}$ (C_{ar} – C_{ar}) sont similaires (autour de 1,40Å) et la distance moyenne des liaisons C – Cl est de 1,713Å. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Strel'tsova [2].

Tableau 2. Longueurs des liaisons intramoléculaires.

Liaison	Distance (Å)
C_1 – Cl_1	1,7150(6)
C_2 – Cl_2	1,7118(5)
C_3 – Cl_3	1,7136(5)
C_1 – C_2	1,4015(8)
C_2 – C_3	1,4026(8)
C_3 – C_1	1,4003(8)

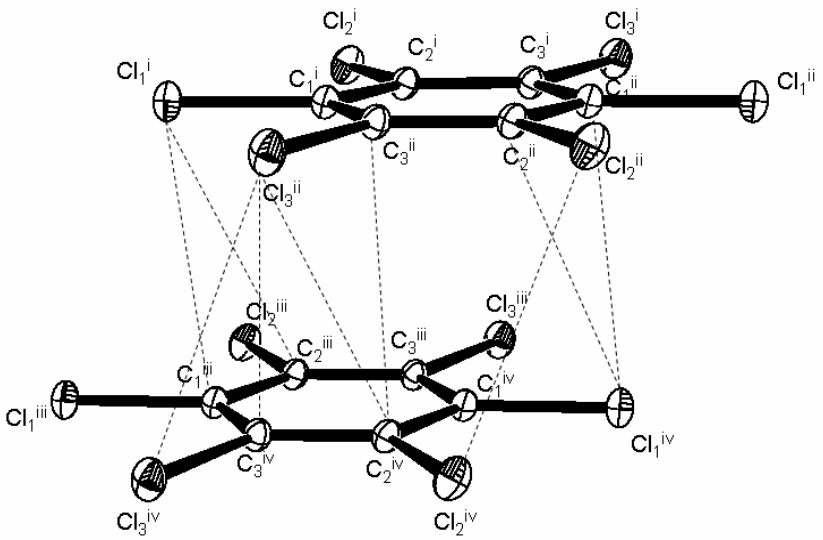
La molécule de C_6Cl_6 n'est pas tout à fait plane, puisque les atomes de chlore sont légèrement en dehors du plan moyen de la molécule. Ce plan est décrit par l'équation :

$$2{,}8967(3)\ x + 3{,}4383(1)\ y + 2{,}2551(7)\ z - 1{,}7192(1) = 0$$

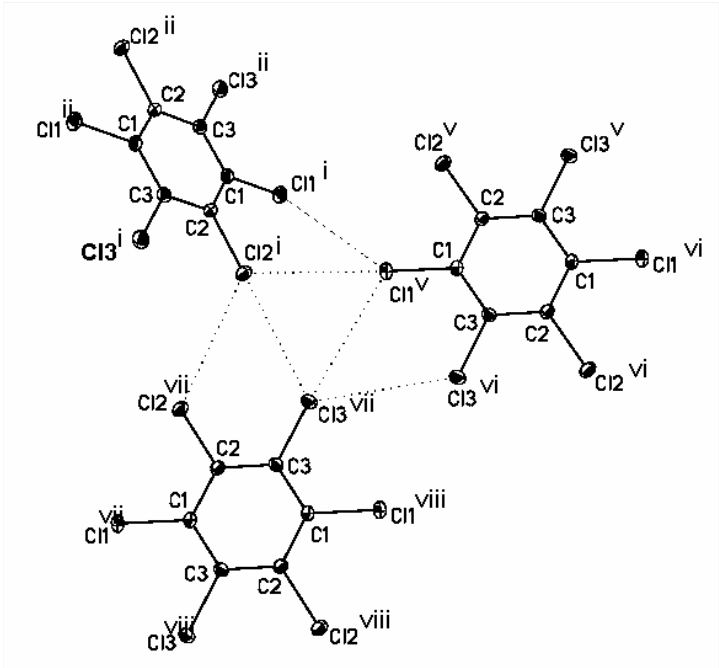
Les écarts des atomes à ce plan sont donnés dans le **tableau 3**.

Tableau 3. Distance de tous les atomes au plan moyen de la molécule

Atome	Distance (Å)
Cl_1	0,0229(2)
Cl_2	-0,0253(2)
Cl_3	-0,0229(2)
C_1	0,0033(5)
C_2	0,0020(5)
C_3	-0,0033(5)



a



b

Figure 3. Interactions intermoléculaires dans la structure cristalline du C_6Cl_6 : (a) entre molécules selon la direction d'empilement $\vec{b}$, et (b) Cl···Cl entre colonnes de molécules empilées (Symétries : i) x, y, z ; ii) -x, 1-y, -z ; iii) x, -1+ y, z ; iv) -x, -y, -z ; v) ½-x, ½+y, ½-z ; vi) ½+x, 3/2-y, ½+z ; vii) -½-x, -½+y, ½-z ; viii) -½+x, ½-y, ½+z)

Dans le cristal, les molécules de C_6Cl_6 s'empilent suivant l'axe $\vec{b}$. Dans cette direction les molécules sont très proches (b = 3,7626(2) Å), ce qui induit des interactions de type $C_{ar}\cdots C_{ar}$, $C_{ar}\cdots Cl$ et Cl···Cl entre molécules. Dans la **Figure 3a**, les distances Cl…Cl sont de 3,756(1)Å et celles de $Cl_1\cdots C_1$ (sp²) sont de 3,508(1) Å. Cette dernière distance est plus courte que la somme des rayons de Van der Waals des atomes de Cl et de C(sp²) ($r_{vdw}(Cl) + r_{vdw}(C_{sp2})$ =

3,53 Å [10]). Les interactions π assurent la solidité des colonnes de molécules au sein de l'édifice cristallin en renforçant le contact entre molécules suivant l'axe $\vec{b}$.

Dans les directions perpendiculaires à $\vec{b}$, la cohésion cristalline est assurée par les atomes de chlore. Les deux types d'interactions halogène (type I et type II) sont présents. Trois interactions de type II ont été identifiées entre les atomes $Cl_i \cdots Cl_j$ (i, j =1, 2, 3), avec des distances plus courtes que la somme des rayons de Van der Waals (3,52 Å) sauf pour l'interaction $Cl_3^{vii} \cdots Cl_1^{v}$ (d = 3,6538 Å). Ces trois interactions forment un synthon [**figure** 3b], qui favorise certainement la stabilité de la structure. Trois interactions halogène de type I $Cl_j \cdots Cl_j$ (j = 2, 3) sont également présentes autour du synthon. Toutes ces interactions Cl···Cl assurent la stabilité de l'édifice cristallin, permettant de renforcer les colonnes de molécules empilées selon $\vec{b}$.

Tableau 4. Géométries des interactions intermoléculaires

	Distance (Å)	θ_1(°)	θ_2(°)
$Cl_1^{v} \cdots Cl_2^{i}$	3,4344(1)	175,03(2)	116,77(2)
$Cl_2^{i} \cdots Cl_3^{vii}$	3,4618(1)	174,75(2)	124,22(2)
$Cl_3^{vii} \cdots Cl_1^{v}$	3,6542(2)	171,19(2)	123,21(2)
$Cl_1^{i} \cdots Cl_1^{v}$	3,8134(2)	131,72(2)	107,41(2)
$Cl_2^{i} \cdots Cl_2^{vii}$	3,6129(2)	126,35(2)	119,35(2)
$Cl_3^{vi} \cdots Cl_3^{vii}$	3,6236(2)	124,57(2)	124,57(2)
$Cl_2^{i} \cdots Cl_2^{iii}$	3,7560(0)	95,66(2)	84,34(2)
$Cl_3^{i} \cdots Cl_3^{iii}$	3,7560(0)	71,99(2)	108,01(2)
$C_1^{ii} \cdots Cl_1^{iv}$	3,5005(5)		
$C_2^{ii} \cdots Cl_1^{iv}$	3,6669(4)		
$C_3^{iv} \cdots Cl_3^{ii}$	3,6134(5)		
$C_2^{iv} \cdots C_3^{ii}$	3,4680(6)		

(codes de symetrie : identiques à ceux de la Figure 3)

I.5. Analyse de l'agitation thermique

Une analyse TLS a été réalisée à l'aide du programme THMA11 [11,12,13]. Les tenseurs de translation T et de libration L ont été affinés dans un système d'inertie de la molécule $(\vec{I}_1, \vec{I}_2, \vec{I}_3)$ (voir **figure** 4).

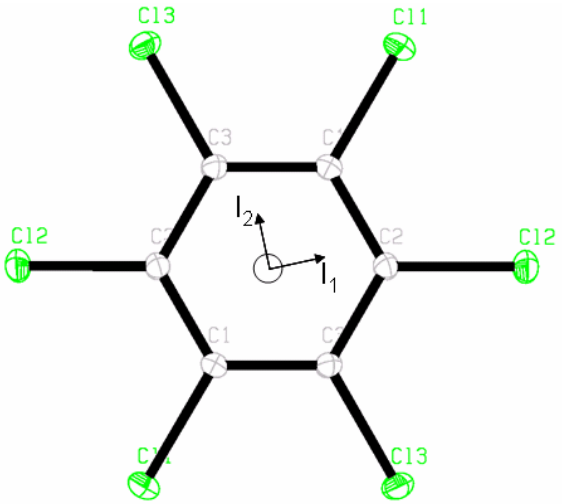


Figure 4. Orientation des axes d'inertie (I3 perpendiculaire au plan de la molécule) pour C_6Cl_6

Le tenseur S est nul, parce que la molécule est centrosymétrique. Les résultats de l'affinement des deux tenseurs T (Å^2) et L(°^{2}) sont :

$$T(\times 10^{-4}) = \begin{pmatrix} 95(3) & -3(0) & -5(1) \\ 0 & 97(1) & 7(1) \\ 0 & 0 & 112(1) \end{pmatrix} \qquad L = \begin{pmatrix} 2{,}8(1) & 0{,}5(0) & 0{,}9(0) \\ 0 & 3{,}5(1) & 0{,}5(0) \\ 0 & 0 & 2{,}5(1) \end{pmatrix}$$

Les éléments diagonaux du tenseur de translation indiquent un mouvement de translation quasiment isotrope, avec un déplacement moyen de 101 x 10^{-4} Å^2.

La libration est elle aussi isotrope avec une valeur moyenne de 2,9 (°^{2}). Ces amplitudes de mouvement faibles reflètent une structure stable avec des interactions intermoléculaires fortes. L'affinement de paramètres a été réalisé avec un très bon facteur d'accord (Rw = 0,009) et un faible écart type (r.m.s.(ΔU) = 0,0001).

II. Modélisation de la densité électronique

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

Le modèle d'atomes indépendants (*Independant Atom Model*, « IAM ») est celui qui est utilisé pour l'affinement conventionnel des structures cristallines. Il est basé sur l'hypothèse que la densité électronique est la superposition des densités électroniques des atomes supposés libres et indépendants et, par conséquent, sphériques (modèle de la promolécule). Partant de la structure de base après affinement SHELX [8], les paramètres de position et d'agitation thermique sont alors affinés avec le programme Mopro [9].

La densité électronique résiduelle à la fin du modèle IAM est montrée sur la **figure** 5. Cette carte est calculée à partir de la somme des Fourier différences entre la densité totale et la densité de la promolécule, dans la gamme de résolution 0-0,9Å^{-1} et avec le critère $I \geq 3\sigma(I)$. Elle représente la densité électronique non prise en compte par le modèle IAM. Dans le plan du cycle benzénique, elle montre bien la densité électronique de déformation sur les liaisons covalentes et autour des atomes de chlore. La concentration de la densité électronique sur les liaisons à caractère simple/double $C_{aromatique} - C_{aromatique}$ (0,65 e/Å^3) est plus importante que celle sur les liaisons C – Cl (0,2 e/Å^3).

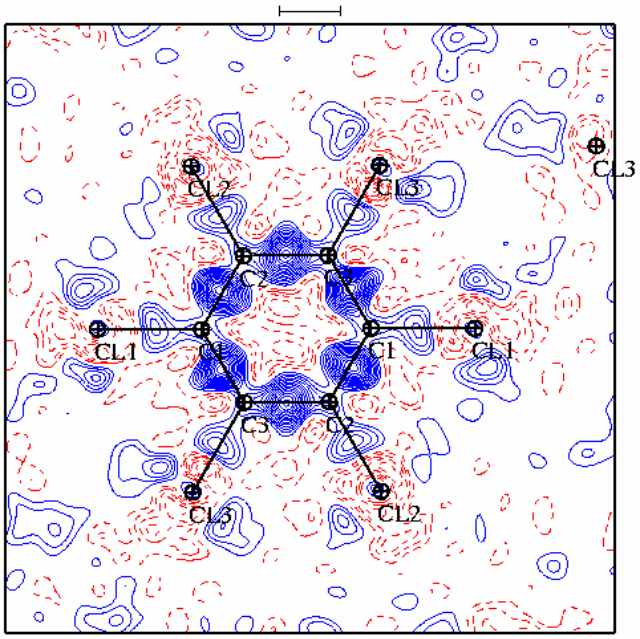


Figure 5. Densité électronique résiduelle à l'issue du modèle IAM dans le plan benzénique de la molécule C_6Cl_6. Contours à 0,05 e/Å^3 : les contours en trait continu (bleu) et en pointillés (rouge) représentent respectivement les valeurs positives et négatives. Résolution et critère utilisés : $0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0{,}9$ Å^{-1}, $I \geq 3\sigma(I)$.

Une accumulation de densité électronique est observée autour des atomes de chlore. Sur ces atomes, la déformation de la densité est positive dans le plan perpendiculaire à la liaison C – Cl, et négative le long de la liaison C – Cl. Cette déformation est concentrée de manière plus ou moins uniforme autour de ces atomes en forme de tore de rayon environ 1 Å. La densité résiduelle observée sur toutes les liaisons de la molécule indique le caractère covalent de celles-ci. Il est à signaler que le bruit de fond sur cette carte est très faible, indiquant la bonne qualité des données expérimentales.

II.2. Affinement multipolaire

La densité de déformation non prise en compte par le modèle d'atomes sphériques nécessite un modèle plus performant : le modèle multipolaire. Cet affinement de la densité électronique a été effectué avec le modèle multipolaire de Hansen & Coppens [14] codé dans le programme Mopro. La densité électronique de chaque atome est exprimée en coordonnées polaires, dans un repère cartésien, défini localement pour chaque atome. Le choix des axes locaux est dicté par la symétrie cristallographique ou par une symétrie approchée du site concerné, et suit généralement l'environnement chimique. Les repères locaux utilisés pour cette étude sont présentés sur la **figure** 6.

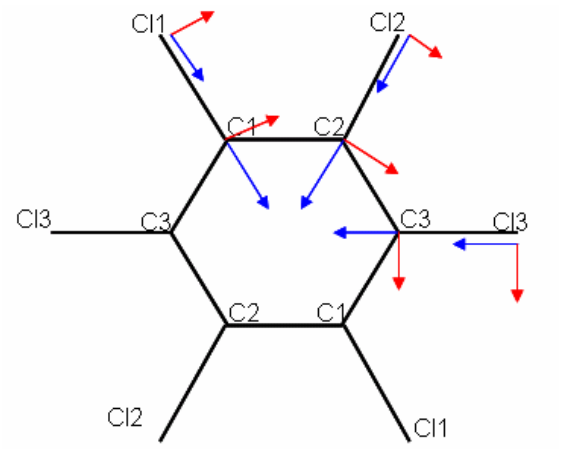


Figure 6. Repères atomiques locaux. Les directions des axes X et Y sont symbolisées respectivement par des flèches bleues et rouges. L'axe Z est orthogonal à ces axes.

Les atomes de carbone ont été modélisés en affinant des multipôles jusqu'à l'ordre 3, Pour les atomes de chlore, les multipôles ont été affinés jusqu'à l'ordre 4 (monopôle, dipôle,

quadrupôle, octupôle, et hexadécapôle) pour décrire plus précisément sa distribution électronique.

Les paramètres ξ et n_l utilisés dans les fonctions radiales ont été choisis à partir des résultats des études de la densité électronique menées au sein du laboratoire [15,16] (**Tableau 5)**.

Tableau 5. Paramètres ξ et n_l utilisés pour les fonctions radiales des atomes C et Cl.

Atome	ξ (bohr^{-1})	n_l (l=1)	n_l(l=2)	n_l(l=3)	n_l(l=4)
C	3,0	2	2	3	
Cl	4,4	4	4	6	8

L'affinement des paramètres (P_v, P_{lm}, κ, κ') a été effectué cycliquement jusqu'à la convergence totale. Celle-ci est atteinte lorsque les variations des paramètres ne sont plus statistiquement significatives. Au cours de cet affinement seule la contrainte d'électroneutralité, sur l'ensemble de la maille, était appliquée.

La stratégie d'affinement utilisée se divise en plusieurs étapes successives (la définition des paramètres Pv, Plm, κ et κ' est présentée dans la partie II.2 et II.3 du chapitre 2):

i. Facteur d'échelle (SCA) et κ
ii. SCA, P_v
iii. SCA, κ, P_v
iv. SCA et P_{lm}
v. SCA, κ, P_v, P_{lm}
vi. SCA, positions et facteurs d'agitation thermique
vii. SCA, positions et facteurs d'agitation thermique, κ, P_v, P_{lm}
viii. SCA, κ'
ix. SCA, positions et facteurs d'agitation thermique, κ, P_v, P_{lm}

Les deux dernières étapes ont été répétées jusqu'à la convergence totale des paramètres. La densité électronique a été modélisée en affinant 190 paramètres et en utilisant 5846 réflexions uniques ($I > 3\sigma(I)$, $\sin\theta/\lambda \leq 1{,}0$ Å^{-1}).

II.3. Qualité de l'affinement multipolaire

Comme nous l'avons indiqué dans la partie III.5 du chapitre 2, le test de la liaison rigide de Hirshfeld [17] permet de juger la qualité de la déconvolution entre notre modèle de densité électronique et les facteurs d'agitation thermique.

Les amplitudes moyennes du déplacement des atomes et les valeurs $\Delta Z_{A,B}$ pour les liaisons covalentes sont consignées dans le **tableau 6**.

Tableau 6. Amplitudes moyennes de déplacement des atomes (Z^2_i) et différence entre les projections de ces amplitudes sur les liaisons covalentes ($\Delta Z_{i,j}$) du C_6Cl_6.

Atome A	Atome B	Z^2_A (Å²)	Z^2_B (Å²)	$\Delta Z_{A,B}$ (Å²)
C1	Cl1	0,0092	0,0089	0,0003(2)
C1	C2	0,0108	0,0110	-0,0002(3)
C2	Cl2	0,0094	0,0093	0,0001(2)
C2	C3	0,0104	0,0104	0,0000(3)
C3	Cl3	0,0097	0,0095	0,0002(2)

Tous les valeurs $\Delta Z_{A,B}$ sont inférieures à 10^{-3} Å^2. Ces résultats indiquent une bonne déconvolution entre la distribution de la densité électronique et les facteurs d'agitation thermique.

La carte de la densité électronique résiduelle du modèle multipolaire (**figure** 7) est calculée en fin d'affinement sur l'ensemble des données dans la gamme de résolution 0 - 0,9 Å^{-1}. Elle permet de juger la qualité de l'affinement multipolaire, qui comporte des faibles valeurs statistiques pour les facteurs d'accord : R(F) = 0,0103 et R_w(F) = 0,0126.

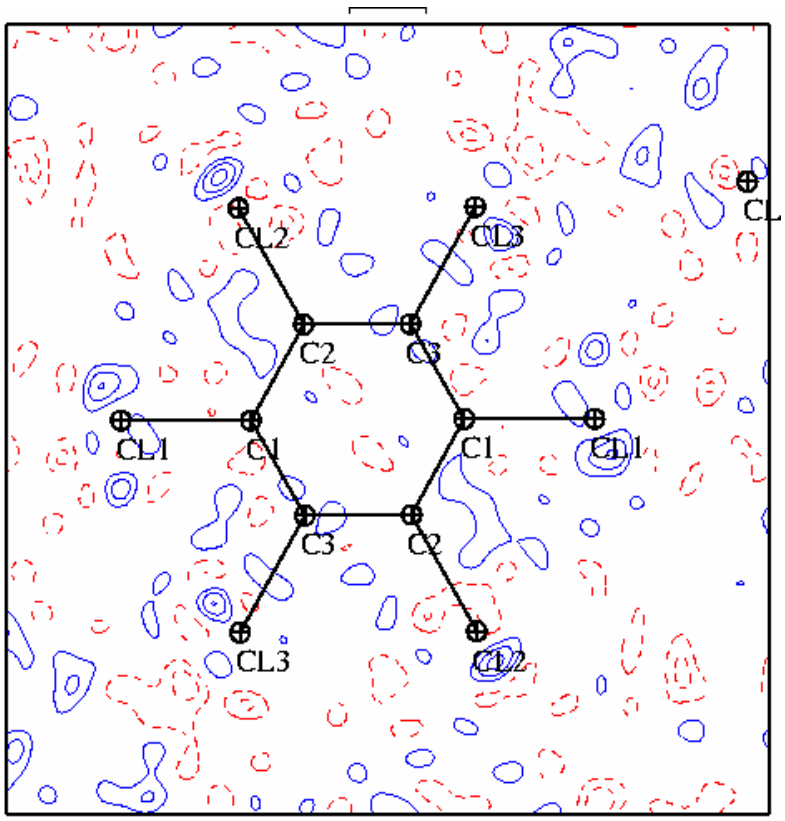


Figure 7. Densité électronique résiduelle ($0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0{,}9$ Å $^{-1}$) dans le plan du cycle benzénique à l'issue de l'affinement du modèle multipolaire. Contours à 0,05 e.Å^{-3} (positif : bleu, négatif : rouge).

Tous les pics résiduels observés sur la carte de la **Figure 7** sont faibles, sauf quelques résidus de deux ou trois contours autour des atomes de chlore. La densité de déformation sur les liaisons covalentes a été bien prise en compte avec le modèle multipolaire. Les résidus qui sont proches des atomes de chlore sont probablement dus au modèle utilisé pour la fonction radiale de ce type d'atome et/ou à un petit effet du phénomène d'absorption. Le reste des pics de densité résiduelle est faible et aléatoirement réparti sur la carte.

Pour vérifier l'influence de la fonction radiale du chlore sur le modèle, nous avons réalisé des affinements avec différents paramètres ξ et n_l. Les résultats ont montré que la fonction radiale utilisée dans le modèle qui a servi pour générer la **Figure 7** était le meilleur choix pour le composé hexachlorobenzène. En utilisant ce modèle, l'erreur moyenne dans la maille est de 0,05 e/Å^{-3} pour les deux estimations σ_{ext} et σ_{int} définies dans la partie III.2 du chapitre 2.

Le résultat de l'affinement multipolaire montre qu'il y a des multipôles dont les valeurs ne sont pas significatives. Nous avons effectué un autre affinement avec un autre modèle multipolaire en fixant à zéro tous les multipôles dont les valeurs sont inférieures à leur écart-type. Ce modèle présente seulement quatre multipôles non-nuls (harmoniques sphériques y_{20},

y_{22+}, y_{31+}, y_{33+}). Ce modèle semble remplir les critères de convergences, par conséquent il peut être utilisé comme modèle de la densité électronique de l'hexachlorobenzène. Les résultats de ce modèle ont été publiés récemment.[18].

II.4. Description de la densité électronique de déformation statique

La **figure 8** montre la densité électronique de déformation statique de l'hexachlorobenzène dans le plan du cycle benzénique. On observe que la densité électronique de la molécule est concentrée sur les liaisons covalentes et autour des atomes de chlore, comme il était attendu.

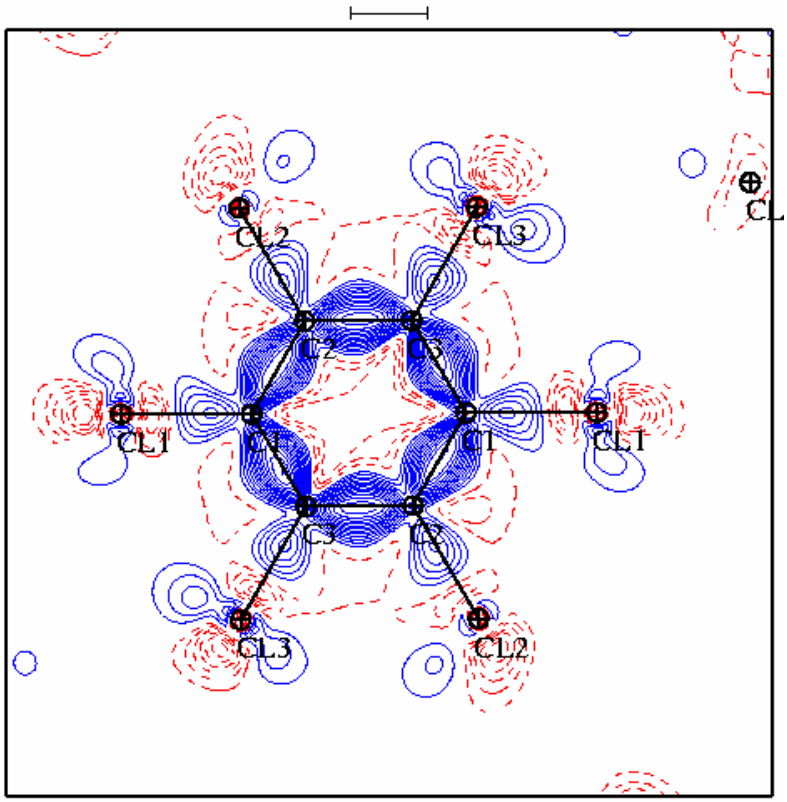


Figure 8. Densité électronique de déformation statique dans le plan benzénique.
Contours à 0,05 e/Å^3 (positif : bleu, négatif : rouge).

La déformation de la densité électronique sur les liaisons $C_{sp^2} – C_{sp^2}$ est plus importante que celle sur les liaisons C – Cl. Pour les liaisons $C_{sp^2} – C_{sp^2}$, les maxima de déformation sont centrés sur les liaisons, avec des valeurs de 0,60 à 0,65 eÅ^{-3}. Pour les liaisons C – Cl, les maxima sont d'environ 0,25 e.Å^{-3}. Autour des atomes Cl, la déformation positive est localisée dans le plan perpendiculaire à la liaison C – Cl et d'une valeur qui varie entre 0,05 et 0,15 e.Å^{-3}. Les déformations négatives sont placées de part et d'autre du noyau de Cl selon la direction de la liaison C – Cl. La densité électronique de déformation autour des noyaux de

chlore peut être alors décrite sous forme de tore, ce qui semble être une caractéristique des atomes d'halogène.

II.5. Charges nettes obtenues à partir du modèle kappa et du modèle multipolaire

Le modèle Kappa est obtenu par l'affinement des paramètres κ, puis Pv jusqu'à la convergence, après avoir remis tous les paramètres multipolaires à zéro, les valeurs de κ et de κ' à 1, et les Pv à des valeurs d'atomes neutres. La charge atomique a été calculée par la différence entre le numéro atomique et la population d'électrons de valence : $q = N - P_v$. La charge de chaque atome de l'unité asymétrique est indiquée dans le **tableau 7**.

Tableau 7. Charges nettes et valeurs des populations d'électrons de valence.

Atome	Modèle Kappa			Modèle multipolaire		
	κ	P_v	q_i (e)	κ	P_v	q_i (e)
C_1	1,040(7)	3,98(5)	+0,02	1,003(6)	3,95(7)	+0,05
C_2	1,031(6)	4,14(5)	-0,14	1,000(6)	4,03(7)	-0,03
C_3	1,027(6)	4,00(5)	0,00	0,992(6)	4,05(7)	-0,05
Cl_1	0,992(3)	6,96(4)	+0,04	0,987(3)	7,00(3)	0,00
Cl_2	0,987(3)	6,94(4)	+0,06	0,989(3)	6,97(3)	+0,03
Cl_3	0,991(4)	6,98(4)	+0,02	0,986(3)	7,00(3)	0,00
totale			0,00			0,00

Avec les deux modèles (multipolaire et kappa), les charges nettes des atomes de chlore ne sont pas significatives (de -0,003 à 0,061 e). Pour le modèle Kappa, tous les atomes Cl et deux atomes C sont chargés positivement, seul C_2 avec -0,141 (e) est chargé négativement. Les charges portées par les atomes de chlore sont différentes d'un modèle à l'autre. Avec le modèle Kappa, les Cl sont chargés positivement alors qu'avec le modèle multipolaire la charge des atomes Cl est nulle. Ce dernier résultat est intéressant puisqu'il est en accord avec d'autres études réalisées au laboratoire sur d'autres composés (chloranile, TTF-CA). Une charge nulle pour les atomes de chlore nous indique une contribution importante de la déformation de la densité électronique au niveau des interactions intermoléculaires impliquant des atomes d'halogène.

II.6. Analyse topologique de la densité électronique

II.6.1. Charges et volumes atomiques

Nous avons réalisé l'analyse topologique de la densité électronique à l'aide du programme NEWPROP [19]. Les charges et les volumes atomiques ainsi calculés sont répertoriés dans le **tableau 8**. Le gradient de la densité électronique (**figure 9**) nous indique les bassins atomiques dans la molécule C_6Cl_6.

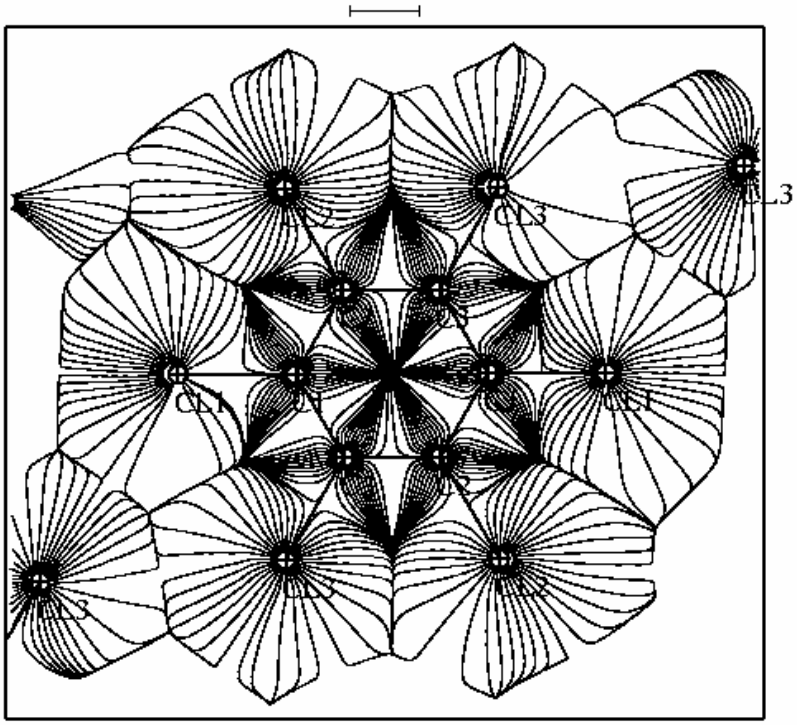


Figure 9. Gradient de la densité électronique $\vec{\nabla}\rho$ sur le plan du cycle benzénique du C_6Cl_6.

Dans la **Figure 9**, on observe clairement la position des surfaces de flux nul de densité électronique et, sur elles, la position des points critiques des liaisons C_{sp^2} - C_{sp^2} et C-Cl, et des interactions intermoléculaires $Cl_3 \cdots Cl_1$ et $Cl_3 \cdots Cl_3$ (les autres points critiques d'interaction ne sont pas sur le plan présenté).

Tableau 8. Volumes topologiques et charges atomiques intégrées du C_6Cl_6.

Atome	V(Å^3)	N_{total}(e)	q_{net}(e)
C1	8,87	5,90	0,10
C2	9,02	5,99	0,01
C3	9,11	5,99	0,01
Cl1	27,68	17,05	-0,05
Cl2	27,20	17,01	-0,01
Cl3	27,22	17,06	-0,06
Molécule	218,20		0,00

Les volumes atomiques des atomes de carbone sont similaires entre eux et de l'ordre de 9 Å^3, et ceux des atomes de chlore sont de l'ordre de 27,4 Å^3. Ces résultats sont très proches de ceux obtenues par P. Garcia [16] pour la molécule de chloranile, où le volume de l'atome de C lié à Cl était de 10 Å^3 et celui de l'atome de Cl était de 29 Å^3. Il est intéressant de remarquer le bon accord entre la somme des volumes atomiques constituant deux molécules de C_6Cl_6 (436,4 Å^3) et le volume de la maille dans le cristal (436,5 Å^3), ce qui indique une erreur globale d'uniquement 0,02 % sur les volumes topologiques.

Par ailleurs, les charges des atomes ne sont pas importantes. La charge la plus positive est portée par l'atome de carbone C1 (+0,104 e) et la charge la plus négative est portée par l'atome de chlore Cl3 (-0,063 e). Tous les atomes Cl portent une charge négative et les atomes C sont chargés positivement. L'addition des charges implique une charge totale nette presque nulle pour la molécule (0,004 e). Ce résultat indique une excellente qualité d'intégration.

II.6.2. Caractérisation des liaisons covalentes

La **figure 10** montre le Laplacien de la densité électronique dans le plan de la molécule de C_6Cl_6. Cette figure révèle la forme anisotrope de la concentration de charge autour des atomes de chlore. En accord avec la densité de déformation statique, le Laplacien autour de l'atome de chlore indique une concentration de charge plus élevée perpendiculairement à la liaison C–Cl que selon cette direction.

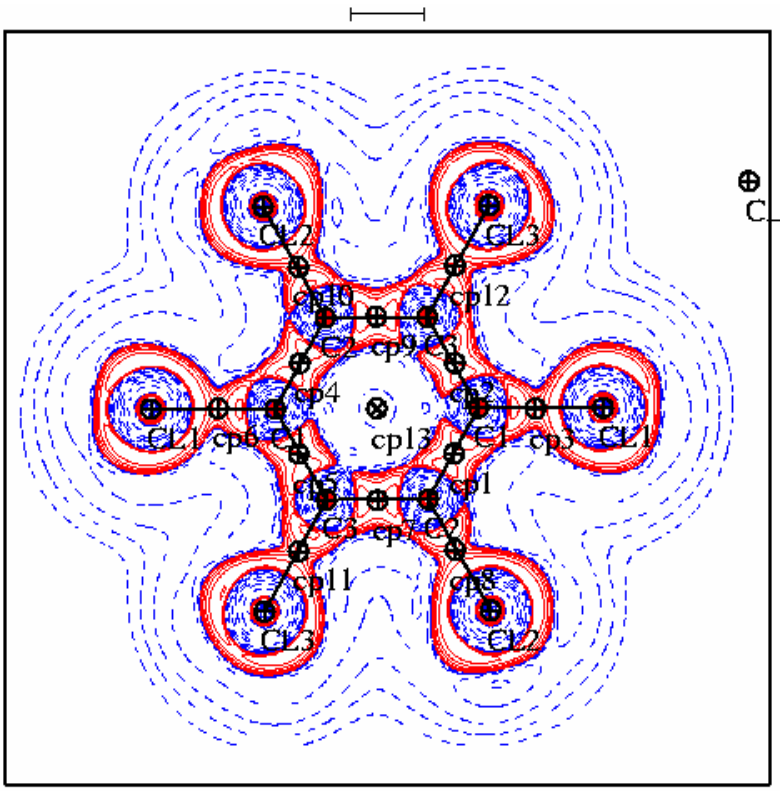


Figure 10. Laplacien de la densité électronique dans C_6Cl_6 dans le plan du cycle benzénique. Contours logarithmiques (positif : bleu, négatif : rouge).

L'étude de la topologie de la densité électronique sur les points critiques (3, -1) permet une analyse précise de toutes les interactions, et en particulier des liaisons chimiques. Les valeurs des grandeurs topologiques sur ces points critiques, ainsi que sur le point critique de type anneau (3,+1), sont répertoriées dans le **tableau 9**. Sur tous les points critiques (3, -1) des liaisons covalentes, la valeur du Laplacien est négative. Ceci indique une concentration locale de la densité électronique mettant en évidence une interaction à « *couches partagées* » qui est caractérisée par une mise en commun d'électrons appartenant aux deux atomes en interaction. Cet effet se reflète sur les valeurs de la densité électronique qui sont par conséquent assez importantes. Les trois liaisons C – Cl présentent une densité électronique de 1,4 $eÅ^{-3}$ et un Laplacien de ≈ -4 $e/Å^5$. Ces résultats sont équivalents à ceux trouvés pour le même type de liaisons covalentes dans d'autres composés [16], avec des valeurs de λ_3 importantes et avec un rapport $|\lambda_1/\lambda_3|$ inférieur à l'unité ($|\lambda_1/\lambda_3|$ = 0,70), ce qui indique une polarisation significative dans la liaison covalente. Les points critiques de toutes les liaisons C_{sp^2} – C_{sp^2} du cycle benzénique sont caractérisés par des valeurs de ρ (2,1 $eÅ^{-3}$) et de $\nabla^2\rho$ (-18 $eÅ^{-5}$) plus élevées que pour les liaisons C – Cl. Dans les liaisons C_{sp^2} – C_{sp^2} les rapports $|\lambda_1/\lambda_3|$ sont toujours supérieurs à l'unité (1,50). Ces résultats sont en accord avec les études théoriques de liaisons

covalentes réalisées par Bader [20]. Le caractère π des liaisons $C_{sp^2} – C_{sp^2}$ est caractérisé par la valeur relativement grande de l'ellipticité (ε = 0,22). Les liaisons C – Cl présentent une faible ellipticité (ε = 0,01 à 0,13) et leurs caractéristiques topologiques sont en bon accord avec les résultats de composés contenant ce type de liaisons [21,22,23]. Par ailleurs, un point critique du type anneau (3, +1) se trouve au centre du cycle benzénique. Les valeurs topologiques des courbures (deux positives et une négative) indiquent une dilution locale de charge dans le plan du cycle et une concentration locale selon la direction perpendiculaire. La valeur positive du Laplacien (addition des trois courbures) indique la dilution globale de charge électronique dans cette région, comme le montre la faible valeur de la densité électronique sur ce point.

Tableau 9. Valeurs caractéristiques des grandeurs topologiques aux points critiques (3,-1) (liaisons chimiques) et (3,+1) (centre du cycle) dans la **figure 10**.

	d_{At1-pc} (Å)	d_{pc-At2} (Å)	ρ (e.Å^{-3})	$\nabla^2\rho$ (e.Å^{-5})	λ_1 (e.Å^{-5})	λ_2 (e.Å^{-5})	λ_3 (e.Å^{-5})	$\lvert\lambda_1/\lambda_3\rvert$	ε
centre	1,3968	1,3968	0,1408	3,24	–0,17	1,50	1,91	0,09	0,21
$C_1 – C_2$	0,6988	0,6984	2,0856	-17,50	-16,21	-12,52	11,22	1,45	0,23
$C_2 – C_3$	0,6970	0,7009	2,1108	-18,26	-16,30	-12,85	10,90	1,50	0,22
$C_1 – C_3$	0,6784	0,7194	2,1038	-18,66	-16,54	-12,96	10,85	1,52	0,22
$C_1 – Cl_1$	0,7836	0,9255	1,4190	-3,74	-7,65	-7,54	11,45	0,67	0,01
$C_2 – Cl_2$	0,7686	0,9394	1,4498	-4,19	-8,49	-7,37	11,67	0,73	0,13
$C_3 – Cl_3$	0,7850	0,9230	1,4313	-4,27	-8,10	-7,30	11,13	0,73	0,10

II.6.3. Caractérisation des interactions intermoléculaires

Comme nous l'avons indiqué dans la partie I.4, la cohésion cristalline est assurée par l'ensemble des interactions π et halogène à l'intérieur de chaque colonne de molécules empilées, et des interactions halogène entre colonnes de molécules. Les **figures 11** et **12** représentent le Laplacien et la position des points critiques d'interaction à l'intérieur et à l'extérieur des colonnes de molécules empilées. Les propriétés topologiques sur les points critiques d'interactions intermoléculaires sont répertoriées dans **le tableau 10**.

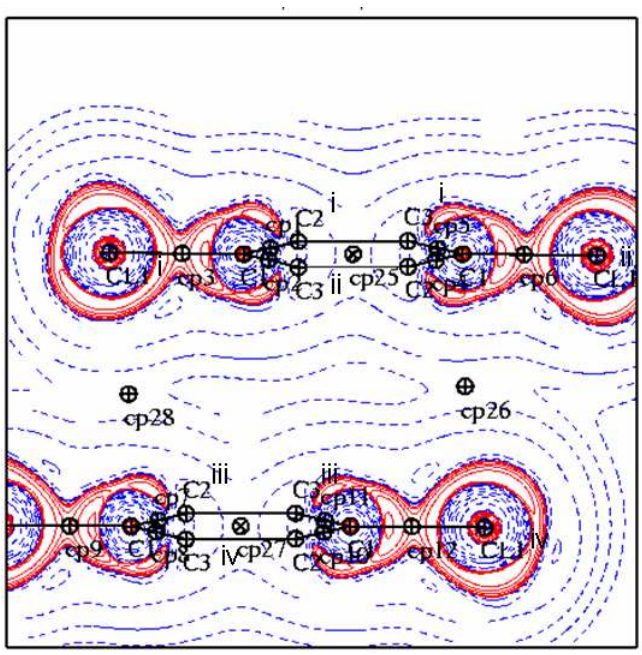


Figure 11. Laplacien de la densité électronique et points critiques d'interaction dans le plan perpendiculaire au cycle benzénique qui passe par les atomes C_1^{i}, C_1^{ii}, C_1^{iii} et C_1^{iv} (Symétries : i) x, y, z ; ii) -x, 1-y, -z ; iii) x,-1+y, z ; iv) -x, -y, -z). Contours par pas logarithmique.

Les points critiques (3, -1) des interactions entre deux molécules de la même colonne (**Figure 11**) se trouvent dans un plan qui est parallèle aux deux molécules. En ces points, les valeurs de la densité électronique, du Laplacien et les énergies, montrent que les interactions π ($C_2^{iv}\cdots C_3^{iii}$, C_1^{ii}-$C_2^{ii}\cdots Cl_1^{iv}$) sont plus fortes que les interactions Cl⋯Cl (entre deux molécules de la même colonne). Parmi ces contacts, c'est celui entre l'atome Cl_1^{iv} et les électrons π de la liaison C_1^{ii}=C_2^{ii} qui possède les valeurs topologiques les plus importantes (ρ = 0,043 e/Å^3, $\nabla^2\rho$ = 0,47 e/Å^5), comme l'indique les valeurs énergétiques |V|/G = 0,74 et H/ρ = 419 kJ.mol^{-1}.e^{-1}. Bien que les valeurs topologiques soient un peu moins élevées pour l'interaction $C_2^{iv}\cdots C_3^{iii}$ (ρ = 0,039 e/Å^3, $\nabla^2\rho$ = 0,42 e/Å^5), les valeurs énergétiques (|V|/G = 0,74 et H/ρ = 405 kJ.mol^{-1}.e^{-1}) semblent indiquer que la force de cette interaction π⋯π est un peu plus importante que la π⋯Cl vue précédemment. En effet, étant donné que la distribution des électrons de valence est différente pour C et Cl, ces atomes ne contribuent pas avec la même quantité de charge sur le point critique d'interaction, et pour pouvoir comparer l'intensité des interactions π⋯π et π⋯Cl il faut normaliser toutes les propriétés énergétiques à la quantité ρ observée (|V/ρ|/(G/ρ) = |V|/G et H/ρ). Même si le rapport |V|/G est tout à fait comparable entre les deux interactions, la valeur H/ρ est un peu inférieure pour l'interaction π⋯π,

indiquant une intensité un peu plus forte que pour π···Cl. Quant aux interactions $Cl_j^{i}\cdots Cl_j^{iii}$ et $Cl_j^{ii}\cdots Cl_j^{iv}$ (j = 2, 3), elles présentent la même distance, mais leurs valeurs topologiques et énergétiques sont sensiblement différentes : ρ = 0,032 et 0,037 e/Å^3, $\nabla^2\rho$ = 0,38 et 0,41 e/Å^5, |V/G| = 0,69 et 0,72 et H/ρ = 512 et 445 kJ.mol^{-1}.e^{-1}. A partir des valeurs énergétiques ici caractérisées, l'intensité des interactions à l'intérieur de chaque colonne de molécules varie selon la série Cl···Cl <π···Cl <π··π.

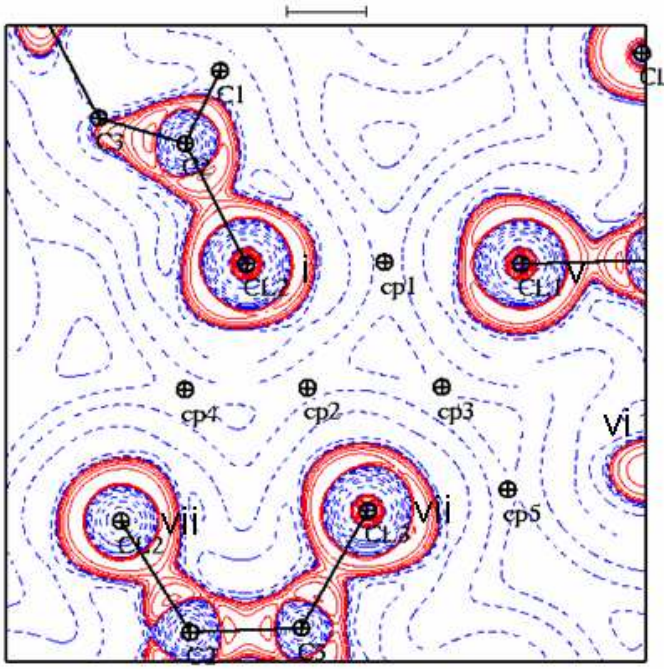


Figure 12. Laplacien de la densité électronique dans le plan du synthon.
Contours logarithmiques (positif : bleu, négatif : rouge) (Symétrie : i) x, y, z ; v) ½-x, ½+y, ½-z ; vi) ½+x, 3/2-y, ½+z ; vii) -½-x, -½+y, ½-z)

La **figure 12** représente les interactions halogène···halogène dans le système $Cl_1^{v}\cdots Cl_2^{i}\cdots Cl_3^{vii}\cdots Cl_1^{v}$, nommé synthon Cl_3. Cinq points critiques (3, -1) dans le plan du synthon, et un point critique associé à l'interaction $Cl_1\cdots Cl_1$ en dehors de ce plan, ont été déterminés à partir de l'analyse topologique. Ils se trouvent dans des régions intermoléculaires où la densité électronique est localement diluée. La distribution électronique sur tous ces points est caractérisée par des faibles valeurs positives de Laplacien et des faibles valeurs de la densité électronique (**Tableau 10**). La caractérisation topologique indique que ces contacts correspondent à des interactions dites à « *couches fermées* », où la contribution électrostatique devient significative, comme dans le cas des interactions ioniques, des interactions de Van der Waals ou encore des interactions de liaisons hydrogène.

Tableau 10. Caractéristiques topologiques aux points critiques des contacts intermoléculaires Cl⋯Cl, C⋯Cl et C⋯C. Unités : d(Å), ρ (e/Å^3), $\nabla^2\rho$ (e/Å^5), V et G (kJ/mol/a_o^3), $|V|/G$ (sans unité) et H/ρ (kJ.mol^{-1}.e^{-1}). (N : nombre de contacts qui sont générés par symétrie pour la même molécule), (Symétries : i) x, y, z ; ii) -x, 1-y, -z ; iii) x, -1+y, z ; iv) -x, -y, -z ; v) ½-x, ½+y, ½-z ; vi) ½+x, 3/2-y, ½+z ; vii) -½-x, -½+y, ½-z), (*) : les interactions inter-colonne, (**) : les interactions intra-colonne.

Interaction	d	ρ	$\nabla^2\rho$	λ1	λ2	λ3	$\left\lvert\frac{\lambda_1}{\lambda_3}\right\rvert$	G	V	|V/G|	H/ρ	N
$Cl_1^{v}\cdots Cl_2^{i}$ (*)	3,4344(1)	0,047	0,61	-0,09	-0,06	0,77	0,12	13,06	-9,41	0,72	523	4
$Cl_2^{i}\cdots Cl_3^{vii}$ (*)	3,4618(1)	0,058	0,59	-0,16	-0,14	0,89	0,18	13,50	-10,80	0,80	315	4
$Cl_3^{vii}\cdots Cl_1^{v}$ (*)	3,6542(2)	0,040	0,43	-0,09	-0,09	0,61	0,15	9,19	-6,79	0,74	405	4
$Cl_1^{i}\cdots Cl_1^{v}$ (*)	3,8134(2)	0,031	0,37	-0,07	-0,06	0,50	0,14	7,66	-5,29	0,69	508	4
$Cl_2^{i}\cdots Cl_2^{vii}$ (*)	3,6129(2)	0,041	0,51	-0,11	-0,06	0,68	0,16	10,70	-7,63	0,71	507	4
$Cl_3^{vi}\cdots Cl_3^{vii}$ (*)	3,6236(2)	0,035	0,49	-0,06	-0,05	0,61	0,10	10,14	-6,86	0,68	625	2
$Cl_2^{i}\cdots Cl_2^{iii}$ (**)	3,7560(1)	0,032	0,38	-0,07	-0,05	0,50	0,29	7,85	-5,43	0,69	512	4
$Cl_3^{i}\cdots Cl_3^{iii}$ (**)	3,7560(1)	0,037	0,41	-0,07	-0,03	0,51	0,56	8,64	-6,21	0,72	445	4
$C_1^{ii}\cdots Cl_1^{iv}$ (**)	3,5005(5)	0,043	0,47	-0,06	-0,05	0,58	0,17	10,20	-7,55	0,74	419	4
$C_2^{ii}\cdots Cl_1^{iv}$ (**)	3,6669(4)	0,043	0,47	-0,06	-0,05	0,58	0,17	10,20	-7,55	0,74	419	4
$C_2^{iv}\cdots C_3^{ii}$ (**)	3,4680(6)	0,039	0,42	-0,05	-0,02	0,49	0,58	9,01	-6,64	0,74	405	4

Les valeurs des rapports énergétiques $|V|/G$ et H/ρ, correspondant aux trois interactions Cl···Cl du synthon, indiquent qu'ils sont d'intensité supérieure ($Cl_2^{i}\cdots Cl_3^{vii}$), égale ($Cl_3^{vii}\cdots Cl_1^{v}$) et inférieure ($Cl_1^{v}\cdots Cl_2^{i}$) aux interactions π··π et π···Cl observées au sein de la même colonne de molécules empilées suivant l'axe $\vec{b}$. Une estimation de l'énergie de cohésion peut être calculée à partir de l'expression $E_{cohésion} = \Sigma\ De = -½\ \Sigma V$, où $De = -½\ V$ représente l'énergie de dissociation d'une interaction à couches fermées en fonction de la densité d'énergie potentielle au point critique, qui fut déduite pour les interactions de liaison hydrogène [24], la sommation s'effectuant sur toutes les interactions impliquées. Prenant en compte les interactions données dans le **Tableau 10** et le nombre d'interactions qui sont générées par symétrie pour une même molécule, les énergies de cohésion intra- et inter-colonne sont estimées à 66,8 et 86,7 kJ/mol.

En général, bien que les valeurs du Laplacien et de ρ augmentent avec la diminution de la distance de l'interaction, l'augmentation de $|V|/G$ et la diminution de H/ρ ne semblent pas suivre forcement le même type de corrélation.

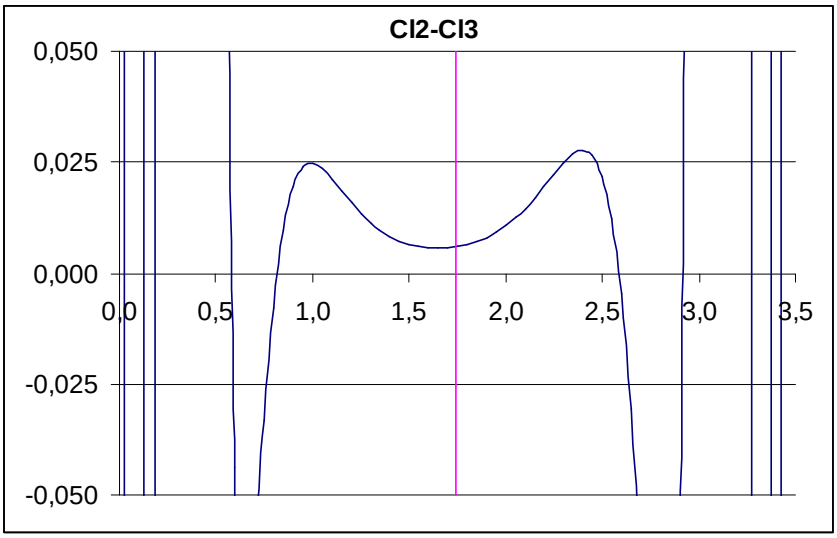
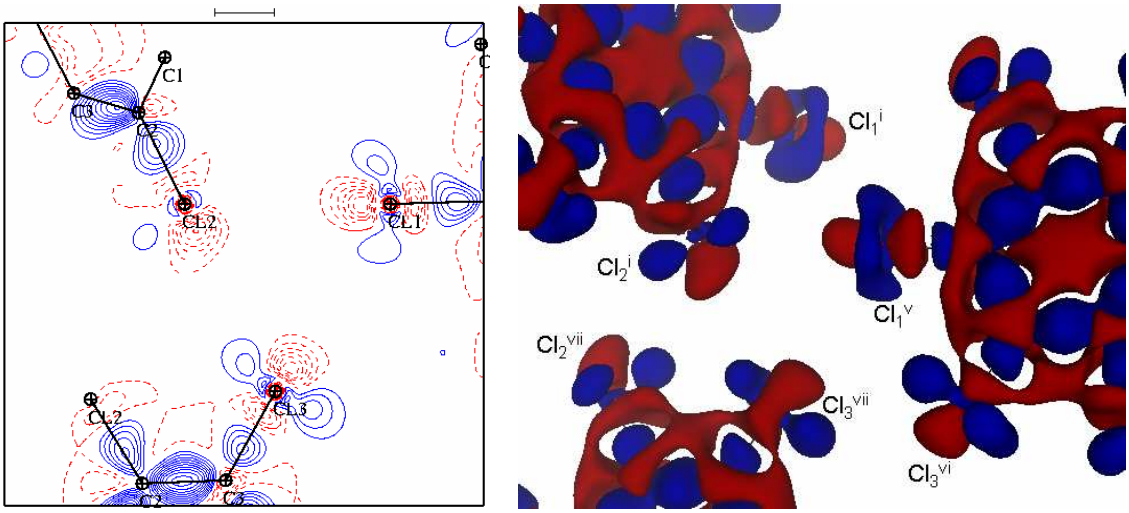


Figure 13. Laplacien de la densité électronique sur le chemin de la liaison $Cl_2^{i}\cdots Cl_3^{vii}$. La position du point critique est marquée par un trait vertical rose.

Sur le chemin d'interaction entre chaque paire d'atomes de chlore du synthon, on observe que la région de la couche électronique de valence *VSCC* ($\nabla^2\rho < 0$), qui est la plus large pour l'atome Cl_3, se situe en face de la partie la plus étroite de la couche *VSCC* ($\nabla^2\rho < 0$) de l'atome Cl_2 (**figures 12** et **13**). Par exemple, pour l'interaction $Cl_2\cdots Cl_3$, le Laplacien dans la région *VSCC* de l'atome Cl_2 est moins négatif et de plus faible extension que le Laplacien

dans la région *VSCC* de l'atome Cl_3. La topologie de $-\nabla^2\rho$ montre que ces régions sont associées, respectivement pour Cl_2 et Cl_3, à un maximum et à un point selle de cette fonction, et qu'elles correspondent à des régions de concentration et de dilution de charge de la couche électronique *VSCC* qui jouent le rôle de sites électrophiles et nucléophiles de l'entité chimique considérée (voir chapitre 2, section **IV.4**).

La constatation faite sur la topologie du Laplacien est en accord avec ce que l'on observe sur la densité électronique de déformation (**figure 14**). En effet, sur les chemins d'interaction, les densités de déformation positives sont orientées vers les densités de déformation négatives, ce qui nous indique une interaction électrostatique $\delta^- \cdots \delta^+$ entre chaque paire d'atomes halogène au sein du synthon. Ici, ces déformations sont encore localisées à ~1 Å des noyaux de Cl et sont associées, comme dans le cas précédent, aux régions atomiques de ces atomes.

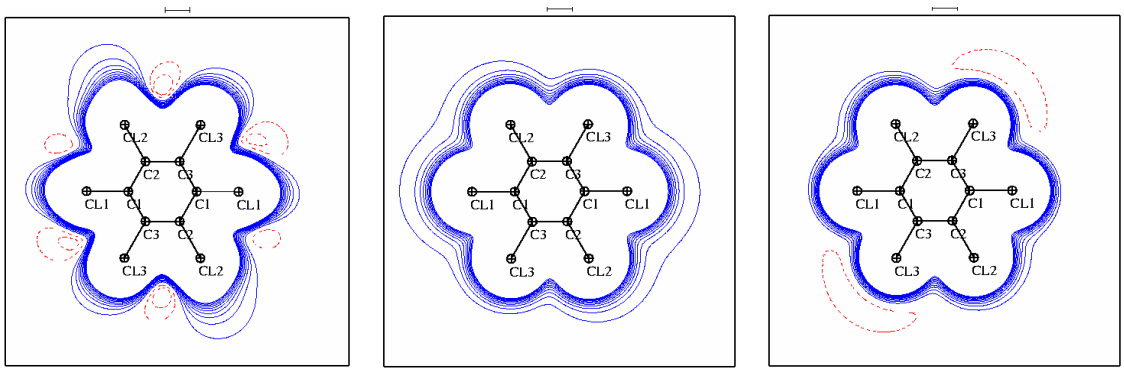


a b

Figure 14. Densité électronique de déformation statique au sein du synthon dans le plan des trois atomes de chlore : (a) carte 2D, contours par pas de 0,05 e/Å^3 (positif : continu bleu, négatif : pointillé rouge) et (b) carte 3D, avec l'iso-surface de 0,05 e/Å^3 (positif : bleu, négatif : rouge).

II.7. Analyse du potentiel électrostatique

Dans cette partie, nous présentons le potentiel électrostatique de la molécule d'hexachlorobenzène. Le calcul du potentiel a été effectué à l'aide du programme VMoPro [25] en utilisant les paramètres obtenus à la fin de l'affinement multipolaire (**figure 15a**).



a b c

Figure 15. Représentation du potentiel électrostatique sur la molécule C_6Cl_6 pseudo-isolée à partir de : (a) affinement multipolaire ; (b) affinement Kappa (c) analyse topologique de la densité. Contours ±0,005 e.Å^{-1} (positif bleu, négatif rouge).

Le choix des niveaux de contours si peu standard (0,005 e.Å^{-1}) nous permet d'observer la position des minima de potentiel, qui sont extrêmement faibles autour des atomes de Cl dans le modèle multipolaire (0,005-0,01 e.Å^{-1} autour de Cl_1 et de Cl_2, et 0,01 e.Å^{-1} autour de Cl_3). Les valeurs de ces minima sont une conséquence directe de la charge portée par les atomes de chlore, qui est elle-même très faible.

A titre de comparaison, nous avons calculé le potentiel électrostatique créé par la molécule isolée à partir des résultats de l'affinement Kappa et de l'analyse topologique de la densité électronique. Nous constatons que la forme du potentiel observée n'est pas semblable à celle obtenue en utilisant les paramètres multipolaires comme l'indique la **figure 15b** et la **figure 15c**. En effet, la molécule baigne dans un potentiel électropositif. Cette différence provient de la différence de valeurs des charges portées par les atomes et principalement celles des atomes de chlore. A noter que dans le cas du modèle multipolaire, les charges des atomes de Cl sont très faibles. Ce sont les paramètres de la densité anisotropes (P_{lm}) qui révèlent les zones électrophiles et nucléophiles autours des atomes de Cl.

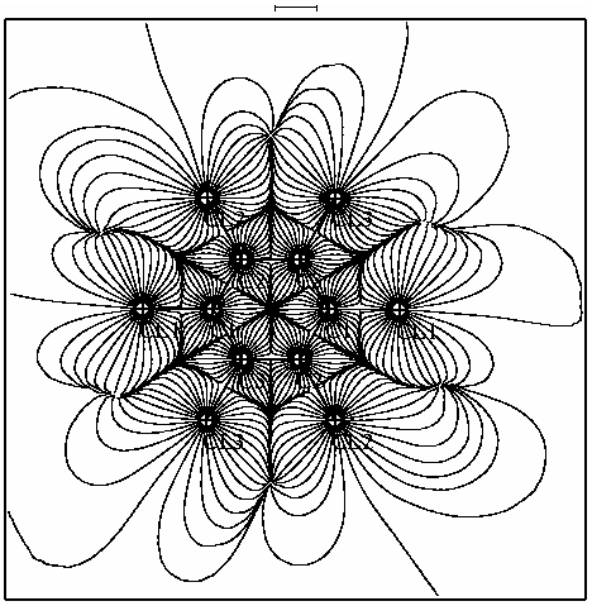


Figure 16. Gradient du potentiel électrostatique de la molécule C_6Cl_6 pseudo-isolée du modèle multipolaire.

La représentation du gradient du potentiel électrostatique dans le plan de la molécule C_6Cl_6 **(figure 16)** nous montre la position des sites nucléophiles (régions du potentiel électrostatique négatives où arrivent les lignes de champ) et des points électrophiles (noyau des atomes d'où partent les lignes de champ) de la molécule. Ainsi, les lignes de gradient du potentiel commencent aux noyaux des atomes les plus externes de la molécule (atomes de chlore) et finissent sur les points nucléophiles, qui sont localisés entre ces mêmes atomes. Sur la surface de flux nul du potentiel électrostatique des atomes de chlore, on trouve les points critiques de type selle du potentiel dans la prolongation de la liaison C-Cl. Ces points critiques correspondent aux régions δ^+ de ces atomes et ils sont associés à leurs sites électrophiles effectifs, puisque les noyaux (vrais sites électrophiles) ne peuvent pas être atteints dans une réaction électrophile-nucléophile.

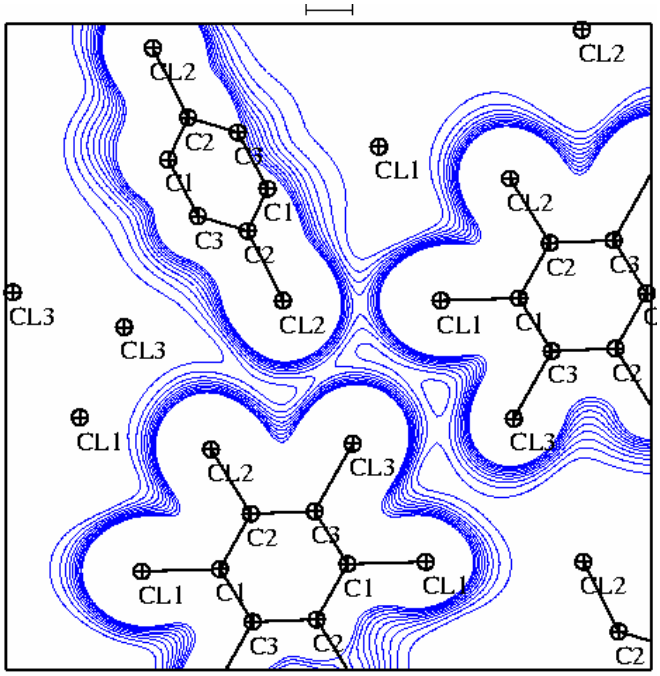


Figure 17. Potentiel électrostatique de trois molécules pseudo-isolées dans le plan du synthon. Contours à 0,02 e.Å^{-1} (positif : bleu, négatif : rouge).

Le calcul du potentiel électrostatique avec les trois molécules C_6Cl_6 pseudo-isolées qui forment le système synthon, montre une topologie du type selle dans la direction de chaque interaction Cl···Cl de ce système (voir la**figure 17**). L'interaction électrostatique entre chaque paire d'atomes de chlore est ainsi mise en évidence par cette topologie. Les valeurs de potentiel sur les points selle sont de faible magnitude et caractéristiques de liaisons intermoléculaires faibles, en accord avec les paramètres topologiques de la densité électronique déjà mentionnés.

III. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude détaillée de la structure et de la densité électronique cristalline du composé hexachlorobenzène à partir des données de diffraction de rayon X à haute résolution (jusqu'à 1,0 Å^{-1}) et basse température (100K). Une analyse d'agitation thermique a été également réalisée pour caractériser le mouvement moléculaire.

Plusieurs interactions intermoléculaires (interactions π et halogène) ont été observées. Elles ont été analysées, puis caractérisées par des études topologiques de la densité électronique à partir du modèle multipolaire. Dans cette étude, nous avons indiqué la présence d'un synthon Cl_3, qui est formé par trois interactions halogène $Cl_i \cdots Cl_j$ (i, j = 1, 2, 3) de type II et qui est entouré par trois interactions halogène $Cl_i \cdots Cl_i$ (i = 1, 2, 3) de type I. D'autres

interactions halogène de type I $Cl_j \cdots Cl_j$ (j = 2, 3) existent à l'intérieur de chaque colonne de molécules empilées.

Les propriétés énergétiques au point critique d'interaction, normalisées à la valeur de la densité électronique sur le même point, ont permis de comparer l'intensité des interactions impliquant des atomes différents. En particulier, nous avons constaté que les interactions halogène de type II peuvent être du même ordre, voire plus intenses, que les interactions $\pi \cdots \pi$ ou $\pi \cdots Cl$, et qu'elles sont toujours plus intenses que celles de type I.

Le potentiel électrostatique et sa topologie ont été calculés à partir des paramètres obtenus en fin d'affinement multipolaire. L'analyse de ces grandeurs physiques nous a montré les zones d'interactions autour des atomes de chlore en accord avec la forme anisotrope (tore) de la densité de déformation autour de ces atomes. Les zones électrophile/nucléophile sont ainsi clairement identifiées.

Références bibliographiques

[1] A. Tulinsky, J. G. White, Acta Cryst., 1958, 11, 7, 7-14

[2] N. Strel'tsova, Y. T. Struchkov, Zhurnal Strukturnoi Khimii,1961, 2(3), 312-326

[3] G. M. Brown, O. A. W. Strydom, Acta Cryst., 1974, B30, 801-804

[4] Z. Otwinowski, W. Minor, DENZO-SMN, in Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A, Vol. 276 (Eds: C. W. Carter Jr, R. M. Sweet), New York: Academic Press, 1997, pp 307-326

[5] G. T. DeTitta, J. Appl. Crystallogr. 1985, 18, 75–79

[6] R. H. Blessing, Crystallogr. Rev. 1987, 1, 3-58

[7] G. M. Sheldrick (1990). SHELXS, Acta Cryst., A46, 467-473

[8] G. M. Sheldrick, SHELX97, programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). University of Göttingen, Germany 1997

[9] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte & C.Jelsch, 2001, J.appl.Cryst.34, 214- 223

[10] A. Bondi, J. phys. Chem., 1964, 68(3), 441-451

[11] V. Shomakher, K. N. Trueblood, Acta Cryst., B24, 63

[12] V. Shomakher, K. N. Trueblood, Acta Cryst., B54, 507

[13] K. N. Trueblood, 1990, THMA11, University of California, Los Angeles, USA

[14] N. K. Hansen, P. Coppens, 1978, Acta Cryst., A34, 909

[15] E. E. Bendeif , Thèse de doctorat à l'Université Nancy 1 (2006)

[16] P. Garcia, Thèse de doctorat à l'Université Nancy I (2007)

[17] F. L. Hirschfeld, Acta Cryst., 1976, A32, 239-244

[18] T. T. T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Désiraju, E. Espinosa, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48 (21), 3838-3841

[19] M. Souhassou & R. H. Blessing, J. Appl. Cryst., 1999,32, 210-

[20] R. F. W. Bader, Chem. Rev., 1991, 91, 893-928

[21] P. Garcia, S. Dahaoui, C. Katan, M. Souhassou, C. Lecomte, Faraday Discuss., 2007, 135, 217-235

[22] D. E. Hibbs, J. Overgaard, J. A. Platts, M. P. Waller, M. B. Hursthouse, J. Phys. Chem., 2004, B108(11), 3663-3672

[23] J. Oddershede, S. Larsen, J. Phys. Chem., 2004, A108(6), 1057-1063

[24] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, Chem. Phys. Lett., 1998, 285, 170-173

[25] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte & C. Lecomte, J. Appl. Cryst., 2004, 38, 38-54

CHAPITRE 4

TETRACHLORODINITROBENZENE

$C_6Cl_4N_2O_4$

I. Structure cristalline

La structure cristalline du composé Tétrachlorodinitrobenzène ($C_6Cl_4N_2O_4$) a été déterminée pour la première fois par T. L. Khotsyanova en 1968 [1] dans le système monoclinique (groupe d'espace C2/m, paramètres de maille : a = 9,96(4) Å, b = 9,29(4) Å, c = 5,73(2) Å, β = 92,10°). En 1987, Silvia Wigand et col. [2] ont décrit la structure cristalline de façon plus précise dans le même système cristallin et avec le même groupe d'espace (paramètres de maille : a = 9,904(2) Å, b = 9,234(2) Å, c = 5,735(2) Å, β = 92,712(5)°). Ces auteurs ont montré que les groupes nitro dans les produits de substitution du benzène étaient inclinés par rapport au plan du cycle benzénique en raison de l'effet stérique entre atomes (ou groupes d'atomes) voisins substitués. Ces auteurs ont signalé également que l'électronégativité du groupement nitro influence la distribution de charge dans la molécule. A température ambiante, ils ont observé des interactions intermoléculaires de deux types: halogène⋯base de Lewis (Cl⋯O) et halogène⋯halogène (Cl⋯Cl), avec des distances d(Cl⋯O) = 3,169 Å et d(Cl⋯Cl) = 3,776Å. Aucune transition de phase n'a été signalée pour cette structure cristalline.

Les interactions halogène observées, les particularités d'électronégativité du groupement nitro et son influence sur la distribution électronique moléculaire sont à l'origine du choix de ce composé pour l'étude de densité électronique.

I.1. Cristallogenèse

La cristallisation du composé tétrachlorodinitrobenzène a été réalisée à partir de la méthode de sublimation. La poudre de $C_6Cl_4N_2O_4$ a été placée dans une ampoule scellée sous vide et portée à 42°C pendant trois semaines. La cristallisation a donné des spécimens prismatiques et transparents.

I.2. Enregistrement des données de diffraction aux rayons X

L'expérience de diffraction des rayons X a été réalisée à T = 100K sur un diffractomètre à quatre cercles Enraf-Nonius KappaCCD. Les intensités diffractées ont été enregistrées jusqu'à la résolution de 1,14 $Å^{-1}$. Les images ont été intégrées à l'aide du programme DENZO [3]. La correction d'absorption a été effectuée à partir d'une méthode analytique basée sur l'indexation de faces du cristal (programme ABSORB [4]). Les réflexions multiples ont été moyennées avec le programme SORTAV [5].

I.3. Détermination de la structure cristalline

La structure a été résolue à partir des méthodes directes (programme SIR92) [6], puis affinée par moindres carrés en F^2 (programme SHELX) [7,8] utilisant le modèle d'atomes sphériques et indépendants. Le **tableau 1** regroupe les conditions expérimentales et les paramètres structuraux et d'affinement de la structure cristalline du tétrachlorodinitrobenzène.

Tableau 1. Données cristallographiques de $C_6Cl_4N_2O_4$

Données du cristal	**tétrachlorodinitrobenzène**
Formule chimique	$C_6Cl_4N_2O_4$
Masse molaire (g/mol)	305,88
Diffractomètre	Enraf-Nonius KappaCCD
Radiation/ Longueur d'onde (Å)	M_o K_α / 0,71073
T (K)	100 (2)
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/m
Paramètres de maille (Å,°)	a = 9,6270(5)
	b = 9,2510(6)
	c = 5,6780(4)
	β = 92,020(4)
Volume (Å^3)	505,3 (2)
Z	2
μ (mm^{-1})	1,17
Dimension (mm)	0,06 × 0,06 × 0,12
2θ max (^{o})	107,92
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	1,14
Indices de Miller	$-21 \leq h \leq 21$
	$-21 \leq k \leq 21$
	$-12 \leq l \leq 12$
Réflexions mesurées	61806
Complétude en $(\sin\theta/\lambda)_{max}$	98,9%
Correction d'absorption	analytique à partir de l'indexation des faces
T_{min}/ T_{max}	0,89/0,94
Réflexions uniques	3041
R_{int}	0,0425
Affinement (moindre carrés)	F^2
Réflexions (I>2 σ(I)) / restreintes/ paramètres	1909 / 0/43
Facteur d'accord (Shelx)	$R_1(F)$ = 0,0429
Facteur d'accord (I>2σ(I)) (Shelx)	$R_1(F)$ = 0,0232
	$wR_2(F^2)$ = 0,0625
G.o.F (Shelx)	0,665
Facteur d'accord (Mopro)	R(F) = 0,012
	Rw(F) = 0,014
G.o.F (Mopro)	0,94

I.4. Description de la structure cristalline

Ce composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace C2/m) avec deux molécules par maille. L'unité asymétrique est formée par un quart de la molécule, le reste de la molécule étant générée par deux éléments de symétrie (un miroir *m* qui est perpendiculaire au cycle benzénique et qui contient les deux groupements nitro et les deux atomes de carbone C_2^a, C_2^c, et un axe *2* qui est perpendiculaire au miroir *m*, passant par le centre de la molécule). La **figure 1** montre une vue ORTEP de la molécule $C_6Cl_4N_2O_4$ après affinement de la structure cristalline.

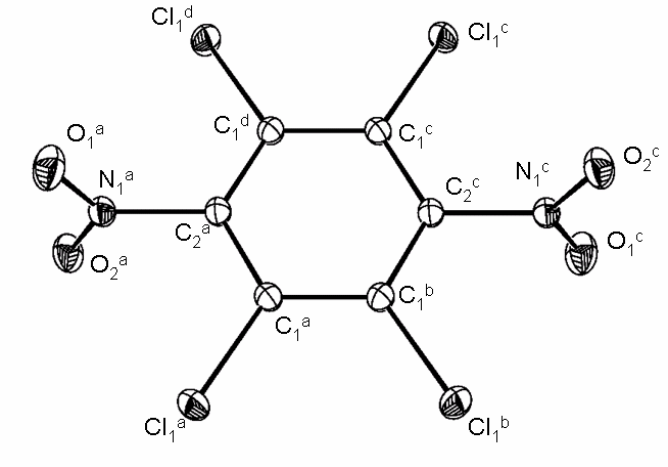


Figure 1. Vue ORTEP de la molécule $C_6Cl_4N_2O_4$ (Symétrie : a) x, y, z ; b) 1-x, y, 2-z ; c) 1-x, 1-y, 2-z ; d) x, 1-y, z)

Les deux atomes d'oxygène du groupement nitro ne sont pas équivalents, comme il a été observé dans d'autres composés [2,9], les deux distances de liaison N – O étant $d(N_1\text{-}O_1)$ = 1,2153(12) Å, et $d(N_1\text{-}O_2)$ = 1,2211(12) Å. Le **tableau 2** montre les distances de liaison au sein de la molécule en fin d'affinement multipolaire.

Tableau 2. Longueurs des liaisons du $C_6Cl_4N_2O_4$

Liaison	Distance (Å)
$C_1 – Cl_1$	1,7072(4)
$C_2 – N_1$	1,4766(8)
$N_1 – O_1$	1,2153(12)
$N_1 – O_2$	1,2211(12)
$C_1 – C_2$	1,3919(5)
$C_1 – C_1$	1,4002(8)

Les quatre atomes de chlore sont légèrement en-dehors du plan moyen du cycle benzénique (tous à 0,046 Å, deux en-dessous et deux au-dessus). Les deux groupements chimiques nitro (NO_2) sont perpendiculaires au cycle benzénique et ils se placent en position spéciale sur le miroir *m*. Il a été signalé que la valeur de l'angle entre le groupement nitro et le cycle benzénique dépend des atomes et des groupements moléculaires autour de NO_2, l'effet stérique étant à l'origine de ce phénomène. Par exemple, dans la molécule 1,3-dichloro-2,4,6-trinitrobenzène [10] (**figure 2**), les groupements NO_2, qui sont proches de l'atome hydrogène, sont déviés d'un angle de 37° par rapport au cycle benzénique, tandis que l'autre groupement NO_2 qui se place entre deux atomes de chlore se trouve dévié de 75°.

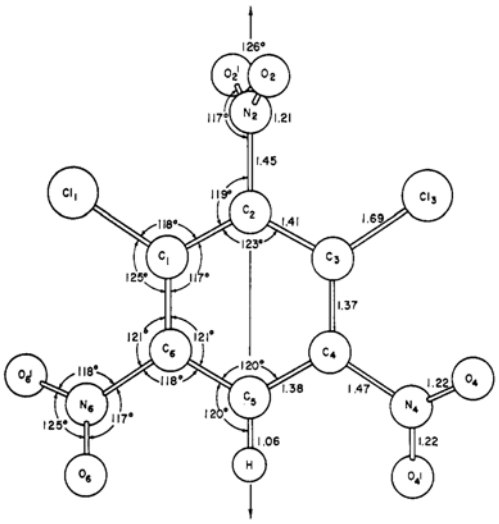


Figure 2. la molécule 1,3-Dichloro-2,4,6-trinitrobenzène [10]

Une vue de la maille cristalline est représentée sur la **figure 3**. La cohésion de la maille cristalline est assurée par trois types d'interactions intermoléculaires, à savoir π···O,

halogène···base de Lewis et halogène···halogène. L'interaction π···O correspond à celle entre les électrons π du cycle benzénique et l'atome O_2. Cet atome d'oxygène est proche du cycle et forme une liaison intermoléculaire avec l'atome de carbone $C2^{ii}$ le plus proche ($O2^{i}$… $C2^{ii}$ = 3,0684(13) Å). Cette distance d'interaction est plus courte que la somme des rayons de Van der Waals (r_w^{O}+ $r_w^{C(ar)}$ = 3,27Å [11]). Cette interaction π···O s'établit entre les cycles benzéniques et les groupements NO_2 qui leur sont perpendiculaires (**figure 4**).

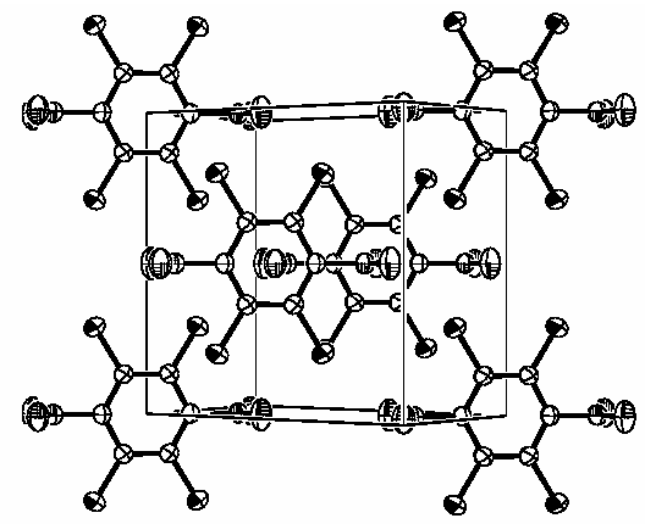


Figure 3. Vue ORTEP de la maille de $C_6Cl_4N_2O_4$

Des interactions halogène···base de Lewis (Cl···O) ont lieu dans la structure cristalline. L'interaction Cl···O la plus courte s'établit entre les atomes Cl_1 et O_2 (**figure 5**). Ces atomes se trouvent à une distance de 3,0774(7) Å (la distance et les angles de contact sont donnés dans le **tableau 3**). Elle est significativement plus courte que la somme des rayons de Van der Waals (r_w^{O} + r_w^{Cl} = 3,3 Å). Cette distance est comparable à celle observée pour l'interaction C–Cl···O=C dans la structure du phosgène-$COCl_2$ par Leser et col.[12], avec Cl···O de 3,12 Å et les angles de contact θ_1 = 162° (pour C–Cl···O) et θ_2 = 134° (pour Cl···O=C).

Tableau 3. Distances (Å) et angles de contact (°) des liaisons halogène dans la structure cristalline du tétrachlorodinitrobenzène (Codes de symétrie : i) x, y, z, ; iv) ½-x, -½+y, 1-z ; v) x, -y, z ; vi) ½-x, -½+y, 2-z ; vii) 1-x, y, 2-z ; viii) ½-x, ½-y, 2-z)

Interaction	d	θ_1	θ_2
$Cl_1^{i}\cdots O_2^{iv}$	3,0774(7)	158,07(3)	99,90(5)
$Cl_1^{vii}\cdots O_1^{vi}$	3,4186(8)	105,72(2)	145,03(5)
$Cl_1^{i}\cdots O_1^{vi}$	3,5496(9)	113,16(6)	101,83(2)
$Cl_1^{i}\cdots Cl_1^{v}$	3,8898(2)	148,51(2)	148,51(2)
$Cl_1^{i}\cdots Cl_1^{viii}$	3,6442(3)	79,91(2)	79,91(2)

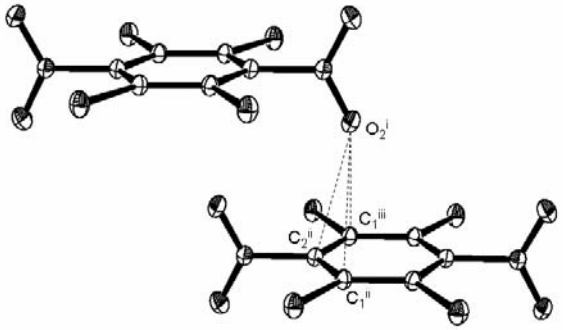


Figure 4. Interactions intermoléculaires $O_2^{i}\cdots C_2^{ii}$ et $O_2^{i}\cdots C_1^{ii}$ (π)
(Codes de symétries: i) x, y, z ; ii) 1-x, y, 1-z ; iii) 1-x, 1-y, 1-z)

L'ensemble des contacts $Cl_1^{i}\cdots O_2^{iv}$ et $Cl_1^{i}\cdots Cl_1^{v}$ forment un réseau de cycles d'interactions comme le montre la **figure 5**, leurs plans moyens étant coplanaires aux cycles benzéniques.

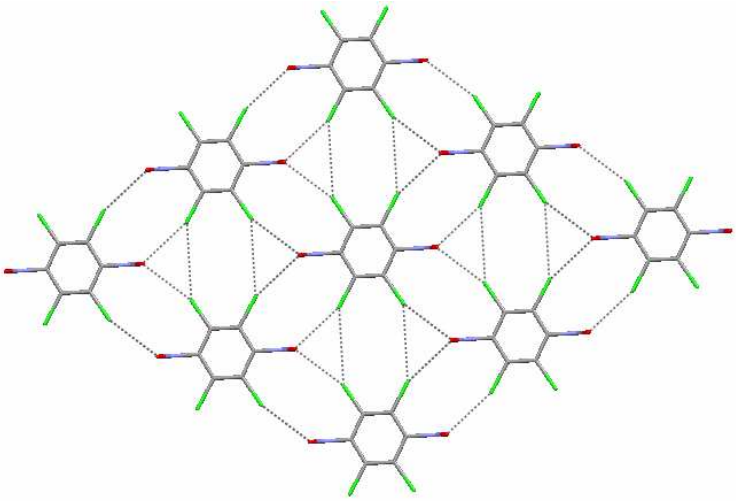
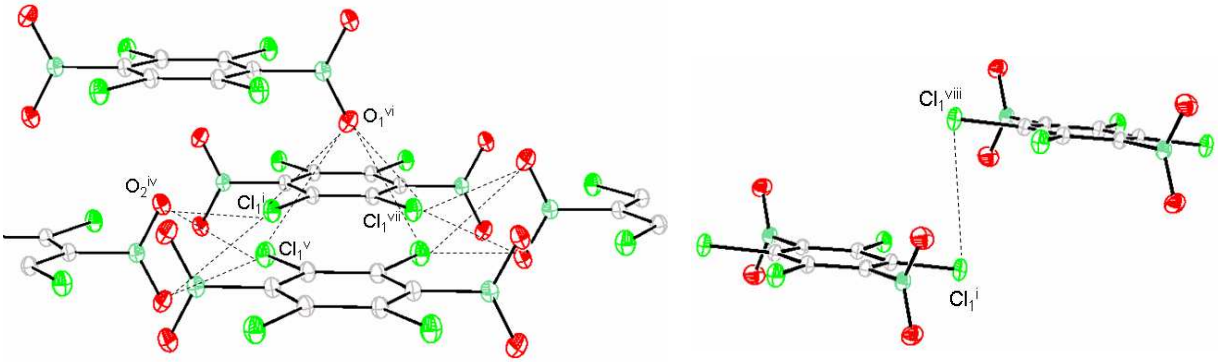


Figure 5. Vue des interactions de $Cl_1^{i}\cdots O_2^{iv}$ et $Cl_1^{i}\cdots Cl_1^{v}$ dans la maille de $C_6Cl_4N_2O_4$

Les deux autres interactions Cl···O présentes dans cette structure cristalline s'établissent entre l'atome O_1 et deux atomes Cl_1 ($Cl_1^a \cdots O_1^c \cdots Cl_1^b$) (**figure 6**). Elles se caractérisent par des distances d'interactions $Cl_1 \cdots O_1$ (3,4186(9) et 3,5496(10) Å) qui sont significativement supérieures à celle de l'interaction $Cl_1 \cdots O_2$ (3,0774(12) Å).



a b

Figure 6. Vue des interactions (a) $Cl_1^i \cdots O_1^{vi}$, $Cl_1^{vii} \cdots O_1^{vi}$, $Cl_1^i \cdots O_2^{iv}$ et (b) $Cl_1^i \cdots Cl_1^{viii}$ (entre deux molécules parallèles de couches différentes) dans la structure cristalline de $C_6Cl_4N_2O_4$. (Codes de symétrie : i) x, y, z, ; iv) ½-x, -½+y, 1-z ; v) x, -y, z ; vi) ½-x, -½+y, 2-z ; vii) 1-x, y, 2-z ; viii) ½-x, ½-y, 2-z)

I.5. Analyse de l'agitation thermique

Les tenseurs d'agitation thermique de la molécule $C_6Cl_4N_2O_4$ ont été calculés à l'aide du programme THMA11 [13] dans le système inertiel (**Figure 7**). La convergence du modèle après affinement donne un facteur d'accord de Rw = 0,096 (pour tous les éléments U_{ij}) et Rw = 0,042 (seulement pour les éléments diagonaux U_{ii}).

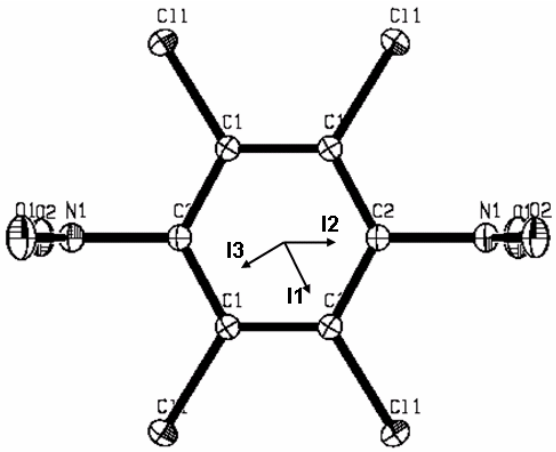


Figure 7. Orientation des trois axes d'inertie de la molécule $C_6Cl_4N_2O_4$ (les axes ne sont pas dans le plan du cycle benzénique).

Le tenseur S est nul puisque la molécule est centrosymétrique. Le résultat de l'analyse TLS donne les valeurs des composantes matricielles des tenseurs de translation (T) et de libration (L) suivantes :

$$T\times10^4(\text{Å}^2) = \begin{pmatrix} 119(16) & -1(3) & -11(4) \\ 0 & 109(18) & 1(5) \\ 0 & 0 & 132(8) \end{pmatrix} ; L(°^2) = \begin{pmatrix} 0,4(9) & 0,1(1) & 1,9(2) \\ 0 & 3,1(8) & 0,1(3) \\ 0 & 0 & 4,6(9) \end{pmatrix}$$

L'analyse a été réalisée en considérant le groupe nitro comme un groupe rigide. Le résultat montre que la translation est quasiment isotrope selon les trois directions principales du système inertiel, avec un déplacement moyen $\langle T_{ii} \rangle$ = 120(15) (Å^2). En revanche, la libration est anisotrope. Les valeurs de libration les plus importantes sont L22 (3,1(8)°^{2}) et L33 (4,6(9)°^{2}). Les directions associées aux composantes L22 et L33 (L2 et L3) sont très proches des directions du système inertiel I2 et I1, selon lesquelles on n'observe pas d'interactions intermoléculaires. Dans la direction de la composante L11 (L1) qui est proche de I3, la libration est très faible parce qu'ici les atomes Cl_1 et O_2 réalisent des interactions intermoléculaires $Cl_1\cdots O_2$ et $Cl_1\cdots Cl_1$ (entre deux molécules parallèles de couches différentes, **Figure 6**).

II. Modélisation de la densité électronique

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

Les coordonnées et les paramètres d'agitation thermique des atomes ont été affinés à l'aide du programme Mopro [[14]]. A l'issue de ce modèle, la densité électronique résiduelle (qui montre la différence entre la densité totale et la densité du modèle d'atomes sphériques) est présentée dans la **Figure 8**.

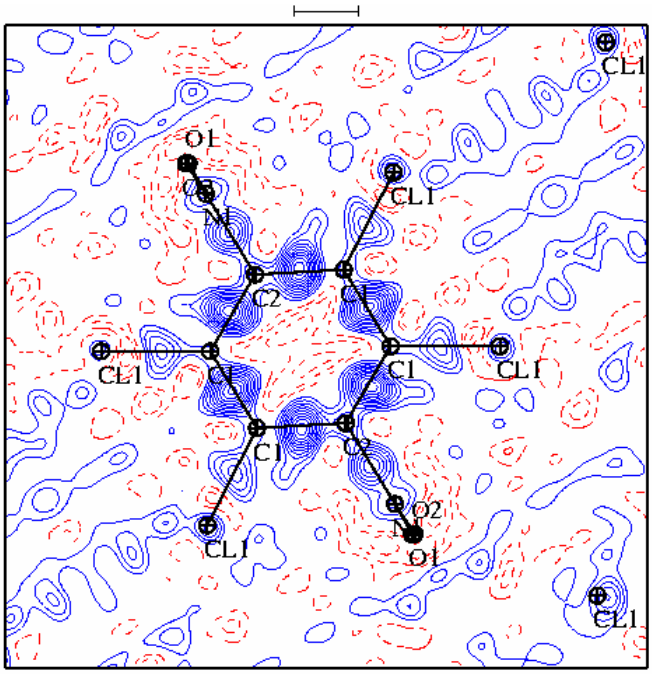


Figure 8. Densité résiduelle à l'issue du modèle IAM dans le plan du cycle benzénique. Contours à 0,05 e.Å^{-3} (positif : bleu, négatif : rouge). $0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0{,}9$ Å^{-1} (les atomes de chlore sont légèrement en-dehors du plan présenté).

Sur cette figure on observe la densité résiduelle non prise en compte par le modèle. Cette densité est associée aux interactions interatomiques, ainsi qu'au bruit associé à la mesure expérimentale. L'accumulation de charge sur les liaisons π des liaisons C_{ar} – C_{ar} est plus importante que sur les liaisons C_{ar} – Cl et C_{ar} – N. Les pics de déformation sur les liaisons C_{ar} – C_{ar}, C_{ar} – N et C_{ar} – Cl sont de 0,5 e.Å^{-3}, 0,35 e.Å^{-3} et 0,15 e.Å^{-3}, respectivement.

II.2. Affinement multipolaire

Le modèle multipolaire a été utilisé pour modéliser avec précision la distribution électronique de la molécule. Les repères locaux atomiques choisis sont indiqués sur la figure suivante :

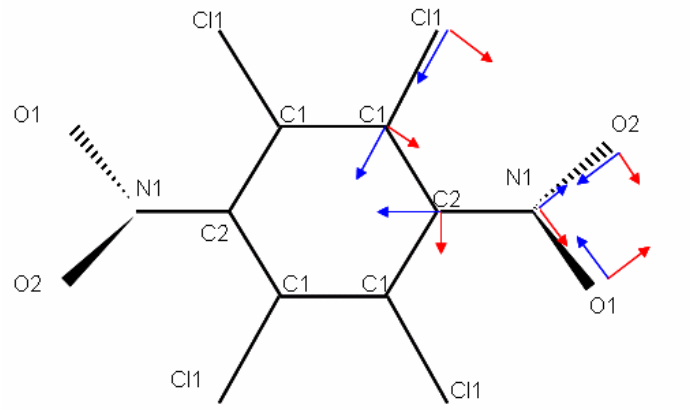


Figure 9. Repères locaux atomiques. Les directions des axes X et Y sont symbolisées respectivement par des flèches bleues et rouges. Les axes Z sont perpendiculaires aux plans formés par X et Y.

Dans le modèle multipolaire, les atomes de chlore et de carbone ont été affinés avec les mêmes fonctions radiales déjà utilisées pour l'affinement multipolaire de la molécule d'hexachlorobenzène (n_l = 4, 4, 6, 8 ; α = 4,4 (bohr $^{-1}$) pour Cl, et n_l = 2, 2, 3 ; α = 3,0 (bohr $^{-1}$) pour C). Les atomes d'azote et d'oxygène ont été paramétrés jusqu'aux octupôles avec des valeurs (n_l = 2, 2, 3 ; α = 4,5 bohr $^{-1}$) pour l'oxygène, et (n_l = 2, 2, 3 ; α = 3,8 bohr $^{-1}$) pour l'azote.

En raison de la forte corrélation et de la difficulté rencontrée lors de l'affinement de la population de valence Pv et du paramètre associé κ des atomes d'oxygène, nous avons procédé à un affinement cyclique de Pv et de κ jusqu'à la convergence totale du modèle. La stratégie d'affinement est la suivante :

i. Facteur d'échelle (SCA) et Plm
ii. SCA, κ, Plm
iii. SCA, positions et facteurs d'agitation thermique
iv. SCA, positions et facteurs d'agitation thermique, κ, Plm
v. SCA, Pv
vi. SCA, positions et facteurs d'agitation thermique, κ, Plm
vii. SCA, Plm, Pv
viii. SCA, κ'
ix. SCA, positions et facteurs d'agitation thermique, κ, Plm

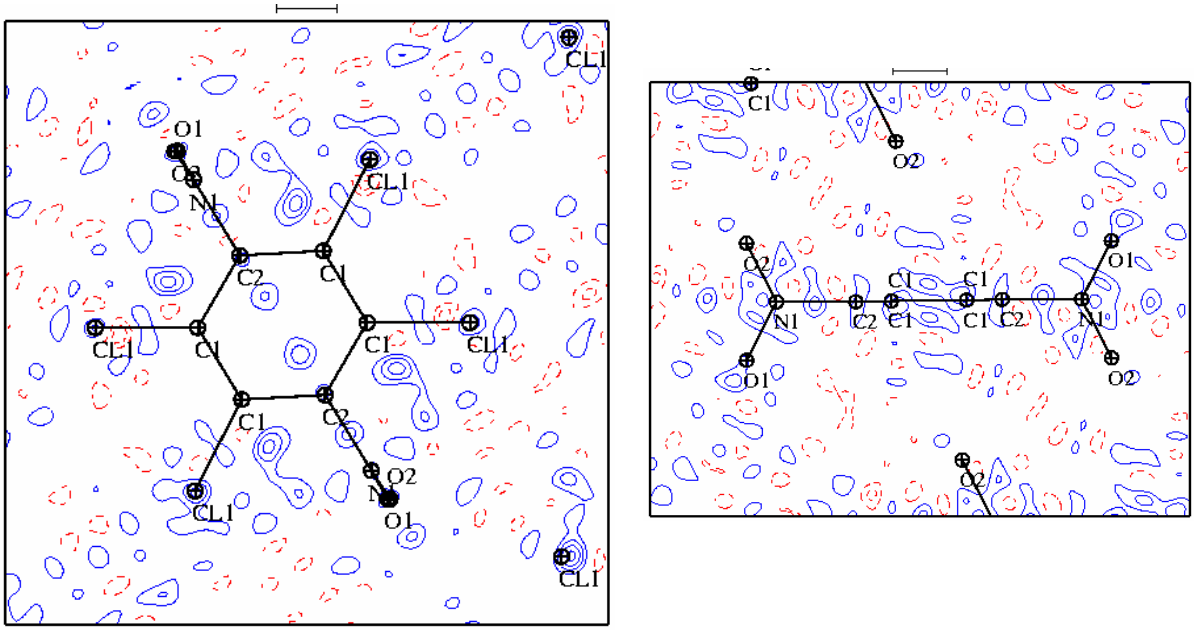
II.3. Qualité de l'affinement multipolaire

A la fin de l'affinement multipolaire, nous avons effectué le test de la liaison rigide (*Rigid Bond Test*) [15] sur toutes les liaisons covalentes. Le résultat de ce test est très satisfaisant (**Tableau 4**) et montre de très faibles différences de vibrations thermiques ($|\Delta Z| < 10^{-3}$ Å^2) le long de toutes les liaisons (sauf pour $C_2 - N_1$ qui est un peu plus élevée), indiquant que l'agitation thermique a été bien déconvoluée de la densité électronique. Le test de la liaison rigide confirme la qualité de l'affinement multipolaire.

Tableau 4. Valeurs du test de la liaison rigide

Atome A	Atome B	Z^2_A (Å²)	Z^2_B (Å²)	ΔZ_{AB}(Å²)
Cl1	C1	0,0111	0,0114	-0,0003(2)
N1	O1	0,0172	0,0163	0,0008(5)
N1	O2	0,0158	0,0159	-0,0001(5)
N1	C2	0,0120	0,0109	0,0011(4)
C1	C2	0,0124	0,0121	0,0002(3)

L'affinement multipolaire a été réalisé en utilisant 172 paramètres et 3041 réflexions jusqu'à la résolution ≤ 1,14 Å^{-1} (Nobs = 1657, I > 3σ(I)). En fin d'affinement, les facteurs d'accord sont faibles (R(F) = 0,012, R_w(F) = 0,014), indiquant la bonne convergence du modèle.



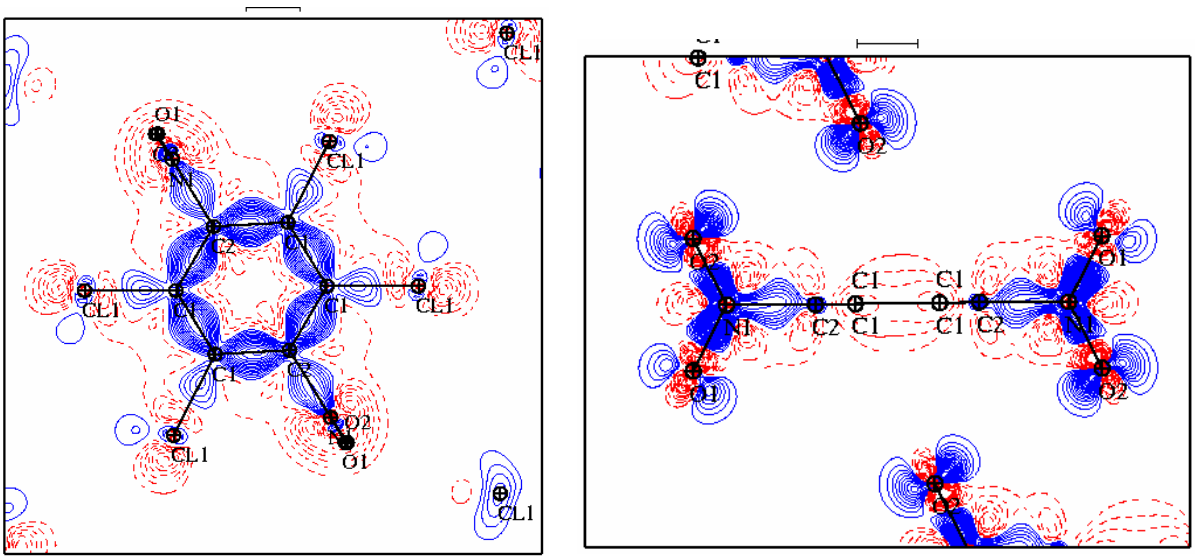
a b

Figure 10. Densité électronique résiduelle à l'issue de l'affinement du modèle multipolaire dans le plan (a) du cycle benzénique et (b) des groupements NO_2. Contours à 0,05 e.Å^{-3} (positif : bleu, négatif : rouge). $0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0{,}9$ Å^{-1}

Tous les pics de déformation de densité électronique sur les liaisons covalentes et autour des atomes d'halogène ont été pris en compte par le modèle multipolaire (**Figure 10)**. Des petites inconsistances apparaissent malgré tout autour des atomes de Cl (résidus 0,05 – 0,10 e.Å^{-3}) qui peuvent provenir d'un faible phénomène d'absorption ou du manque d'une complète modélisation pour ce type d'atome.

II.4. Description de la densité électronique de déformation statique

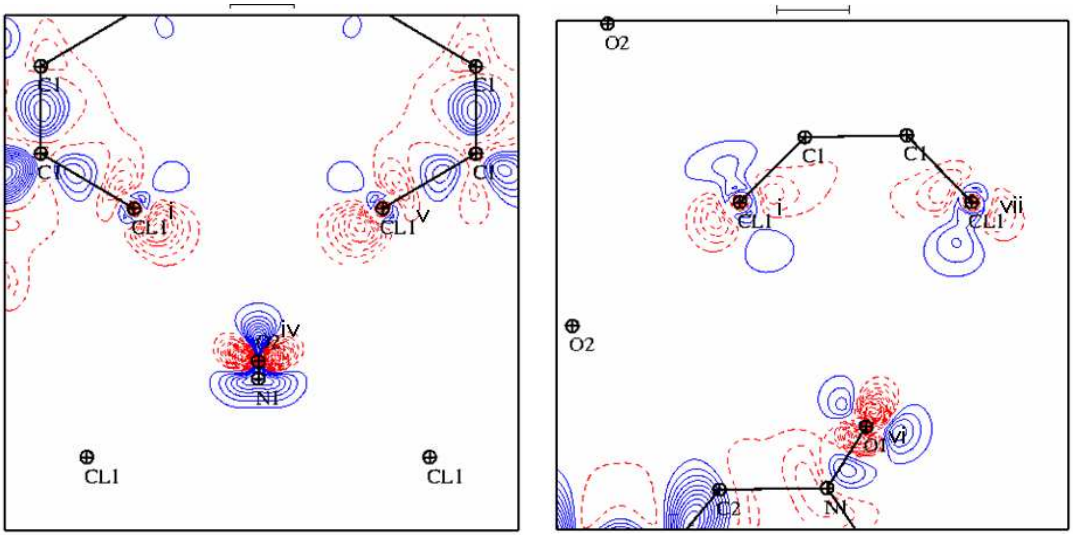
La déformation de la densité électronique statique du tétrachlorodinitrobenzène est montrée sur la **Figure 11**, où nous pouvons observer l'accumulation $\Delta\rho$ sur toutes les liaisons covalentes. Alors que la densité de déformation est relativement élevée sur les liaisons C_{ar} – N (0,50 e/Å^3) et C_{ar} – C_{ar} (~ 0,60 e/Å^3), ce qui montre bien le caractère mixte simple-double de ce type de liaisons, elle est significativement moins importante pour les liaisons C_{ar} – Cl (0,20 e/Å^3). La déformation $\Delta\rho$ associée aux atomes de chlore est similaire à celle observée dans le cas de C_6Cl_6.



a b

Figure 11. Densité électronique de déformation statique dans le plan (a) du cycle benzénique et (b) des groupements NO_2. Contours à 0,05 e.Å^{-3} (positif : bleu, négatif : rouge).

La forme de la distribution Δρ du groupement NO_2 dans le plan de ces trois atomes (**Figure 11b**) est similaire à celles obtenues à partir de données expérimentales et de données théoriques par d'autres groupes de recherche [16,17]. En effet, les maxima de Δρ, qui sont attribués à la présence des deux paires d'électrons libres de l'atome d'oxygène, sont observés de part et d'autre d'une région de dilution locale de charge δ^+ qui se situe dans la direction de la liaison N – O et derrière le noyau de l'oxygène, et ce de façon qualitativement analogue à ce que l'on observe pour l'atome de chlore lorsqu'il est impliqué dans la liaison C – Cl. Dans les régions de liaisons N – O, le pic de déformation est plus proche de l'atome N et il est suivi d'une région de dilution de charge proche de l'atome O, ce qui indique la polarité de la liaison, de la même façon que pour C – Cl. Cette distribution Δρ présente également de fortes similitudes avec la déformation de la densité électronique qui a été décrite pour les groupements nitrate dans le composé $Cu_2(OH)_3NO_3$ [18] et nitroxide dans le composé « nitronyl nitroxide biradical » [19].



a b

Figure 12. Densité électronique de déformation statique dans le plan des interactions (a) $Cl_1^{i}\cdots O_2^{iv}\cdots Cl_1^{v}$ et (b) $Cl_1^{i}\cdots O_1^{vi}\cdots Cl_1^{vii}$ (Symétries : i) x, y, z ; iv) ½-x, -½+y, 1-z ; vi) ½-x, -½+y, 2-z ; vii) 1-x, y, 2-z). Contours à 0,05 e.Å^{-3} (positif : bleu, négatif : rouge).

Sur la **Figure 12a**, la déformation de la densité électronique indique que la région δ^- de l'atome d'oxygène s'oriente vers la région δ^+ de chaque atome de chlore, et les régions δ^+ des deux atomes de chlore se placent en face l'une de l'autre le long de l'interaction $Cl_1^{i}\cdots Cl_1^{v}$. Dans la **Figure 12b**, les deux interactions $Cl_1\cdots O_1$ sont tout à fait différentes de ce qu'il est généralement observé pour une interaction entre un halogène et un atome caractérisé comme une base de Lewis ($Hal^{\delta+}\cdots^{\delta-}B$). En effet, alors que l'une de ces deux interactions met en jeu les régions δ^- des deux atomes, l'autre s'établit entre la région δ^+ de l'atome d'oxygène et la région δ^- de l'atome de chlore, indiquant l'échange de la position relative de ce type de régions par rapport à ce qui est observé dans une interaction typique halogène⋯base de Lewis.

II.5. Charges nettes obtenues à partir du modèle kappa et du modèle multipolaire

Les charges nettes des atomes ont été calculées pour les deux modèles que nous avons utilisés, le modèle multipolaire et le modèle kappa (**Tableau 5**). Pour les deux modèles, la charge de l'atome de chlore est négative et faible (Cl_1 = -0,095 e, -0,123 e), de la même façon que pour les deux atomes d'oxygène (O_1 = -0,012 e, -0,079 e, et O_2 = -0,057 e, -0,097 e). Pour tous les atomes, le modèle kappa donne systématiquement des charges plus importantes que le modèle multipolaire. Lorsqu'on compare les deux oxygènes, la charge nette de l'atome O_2 est plus négative que celle de l'atome O_1, ce qui semble indiquer une interaction électrostatique $Cl_1\cdots O_2$ plus importante que pour $Cl_1\cdots O_1$ (d ($Cl_1\cdots O_2$) < d($Cl_1\cdots O_1$)).

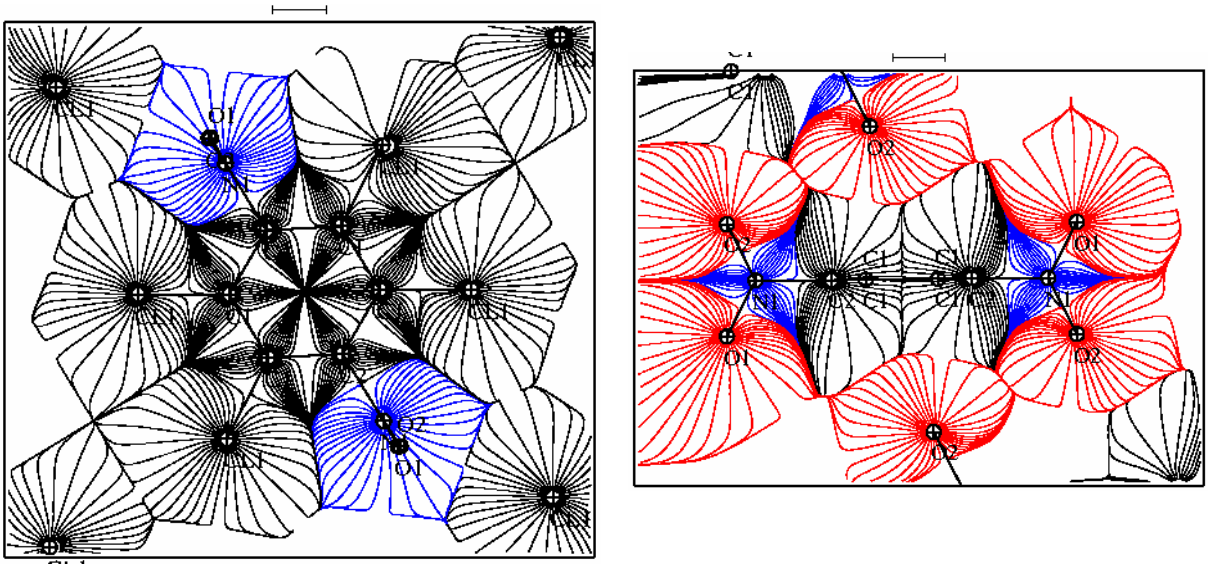
Tableau 5. Charge nette (q), population d'électrons de valence (P_v) et paramètre κ de la fonction radiale pour les modèles multipolaire et Kappa du composé $C_6Cl_4N_2O_4$.

Atome	Modèle multipolaire			Modèle Kappa		
	κ	P_v	q_i (e)	κ	P_v	q_i (e)
C_1	1,000(3)	3,96(2)	+0,04	1,051(5)	3,91(4)	+0,09
C_2	0,989(3)	4,19(4)	-0,19	1,008(8)	4,21(7)	-0,21
Cl_1	0,989(3)	7,10(2)	-0,10	0,987(3)	7,12(3)	-0,12
N_1	1,046(3)	4,63(2)	+0,37	1,049(6)	4,55(5)	+0,45
O_1	0,973(2)	6,01(2)	-0,01	0,975(4)	6,08(4)	-0,08
O_2	0,975(3)	6,06(2)	-0,06	0,972(4)	6,10(4)	-0,10
Total (molécule)			0,00			0,00

II.6. Analyse topologique de la densité électronique

II.6.1. Charges et volumes atomiques

L'analyse du champ de vecteurs ∇ρ permet de déterminer les surfaces à flux nul de la densité électronique et, par conséquent, les bassins atomiques qu'elles délimitent.



a b

Figure 13. Gradient de la densité électronique du composé $C_6Cl_4N_2O_4$ dans le plan (a) du cycle benzénique et (b) du groupement NO_2.

Sur la **Figure 13**, les bassins des atomes de carbone et de chlore sont représentés en couleur noire, les bassins des azotes en bleu, et ceux des oxygènes en rouge. La distribution des lignes de gradient autour des surfaces interatomiques de flux nul de densité électronique permet d'identifier la position des points critiques des liaisons covalentes et des liaisons halogène $Cl_1 \cdots O_2$ (**Figure 13a**), ainsi que ceux correspondant aux interactions $C \cdots O_2$ (**Figure 13b**). Le **Tableau 6** montre les charges nettes et les volumes atomiques calculés à partir de la détermination des bassins atomiques [[20]].

Tableau 6. Charges nettes (e), nombre total d'électrons (e) et volumes atomiques (Å^3) obtenus par intégration dans les bassins atomiques de la densité électronique cristalline de $C_6Cl_4N_2O_4$

Atome	Volume	N_{total} e-	Charge nette
C_1	9,45	5,90	+0,10
C_2	9,16	5,96	+0,04
Cl_1	29,76	17,10	-0,10
N_1	7,17	6,70	+0,30
O_1	16,69	8,15	-0,15
O_2	15,21	8,20	-0,20
Total pour la molécule	253,32		0,01
Total pour la maille	506,64		0,02

La charge totale calculée à partir de la somme des charges sur l'ensemble des atomes de l'unité asymétrique n'est que de 0,02 e. De plus, la somme des volumes atomiques est quasiment égale au volume de la maille (506,64 Å^3/ 505,3 Å^3). Ceci correspond à une erreur de 0,3 % sur les volumes. Les volumes des atomes Cl (~ 30 Å^3), C (~ 9 Å^3) et O (~ 16Å^3) sont proches de ceux obtenus dans les structures cristallines de l'hexachlorobenzène et du chloranile [[21]].

De façon analogue à ce que nous avons observé avec les modèles multipolaire et kappa, les atomes Cl_1, O_1 et O_2 présentent tous des charges négatives, résultat qui était attendu pour ces atomes électronégatifs. La différence principale entre les modèles concerne la charge des atomes d'oxygène, pour qui l'intégration topologique donne des valeurs plus négatives que celles obtenues dans les deux modèles précédents.

II.6.2.Caractérisation des liaisons covalentes

Nous avons également déterminé les propriétés topologiques de l'ensemble des liaisons interatomiques de la molécule. Dans le **Tableau 7**, sont regroupées les caractéristiques topologiques des différents points critiques (PCs) de liaisons intramoléculaires (**figure 14)**. Nous remarquons que tous les points critiques (3, -1) présentent un Laplacien négatif et une densité électronique élevée, montrant ainsi le caractère purement covalent de toutes ces liaisons.

Tableau 7. Grandeurs topologiques aux points critiques (PCs) des liaisons covalentes du tétrachlorodinitrobenzène.

liaison	d_{At1-pc} (Å)	d_{pc-At2} (Å)	$\nabla^2\rho$ (e/Å^5)	ρ (e/Å^3)	λ_1 (e/Å^5)	λ_2 (e/Å^5)	λ_3 (e/Å^5)	ε
Cl_1–C_1	0,936	0,772	-3,50	1,408	-8,05	-6,96	11,50	0,14
N_1–O_1	0,610	0,605	-8,33	3,597	-36,35	-30,91	58,93	0,15
N_1– O_2	0,609	0,612	-7,72	3,353	-32,91	-28,55	53,74	0,13
C_1–C_1	0,700	0,700	-17,62	2,079	-16,06	-12,71	11,14	0,21
C_1–C_2	0,680	0,712	-19,49	2,139	-17,07	-12,80	10,38	0,25
N_1–C_2	0,813	0,663	-10,79	1,752	-13,19	-12,96	15,36	0,02

Aux PCs des liaisons N – O la densité est importante (ρ = 3,597 e/Å^3 pour N_1 – O_1 et 3,353 e/Å^3 pour N_1 – O_2) et le Laplacien est relativement faible (-8,33 e/Å^5 et de -7,72e/Å^5, respectivement). Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par Cole [22] pour le composé 3,5-dinitro-2-{[1-phenylethyl]amino}pyridine et par Bianchi & Gatti [23] pour le composé lithium bis(tetramethylammonium) hexanitrocobaltate(III). Les mêmes caractéristiques ont été également observées dans les composés β-5-nitro-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one [24] et 1,3,4-trinitro-7,8-diazapentalene [25]. Les deux liaisons sont caractérisées par une courbure λ_3 très importante, comme il a été montré dans les études expérimentales et théoriques de la liaison N–O dans les composés p-nitroaniline, p-amino-p'-nitrobiphényle [26] et $Li[N(CH_3)_4]_2[Co(NO_2)_6]$ [23]. Nos résultats sont également en accord avec les études réalisées sur des liaisons polaires par Gatti & Bianchi [27] et par Koritsanszky & Coppens [28]. Ces auteurs ont montré que, pour les liaisons covalentes polaires, la magnitude de la courbure λ_3 est toujours plus élevée que celles des deux autres courbures (λ_1 et λ_2) et que les points critiques sont plus proches des atomes les moins électronégatifs. Dans notre cas le point

critique est presque au centre des deux atomes de la liaison N – O. Ceci s'explique d'une part par le fait que la liaison N – O dans le groupement nitro est plus courte que celle des groupements nitrate et nitroxide, et d'autre part par le faible écart d'électronégativité entre N et O. Dans les liaisons C_1 – Cl_1 et N_1 – C_2, les PCs sont plus proches de l'atome C, qui est moins électronégatif que Cl et que N, comme il a été observé dans beaucoup de composés contenant ces types de liaisons [22,29,30].

Par ailleurs, un point critique de type anneau (3,+1) est localisé au centre du cycle benzénique. Sur ce point, les valeurs positives du Laplacien et de la densité électronique sont faibles ($\nabla^2\rho$ = 3,24 e.Å^{-5}, ρ = 0,098 e.Å^{-3}).

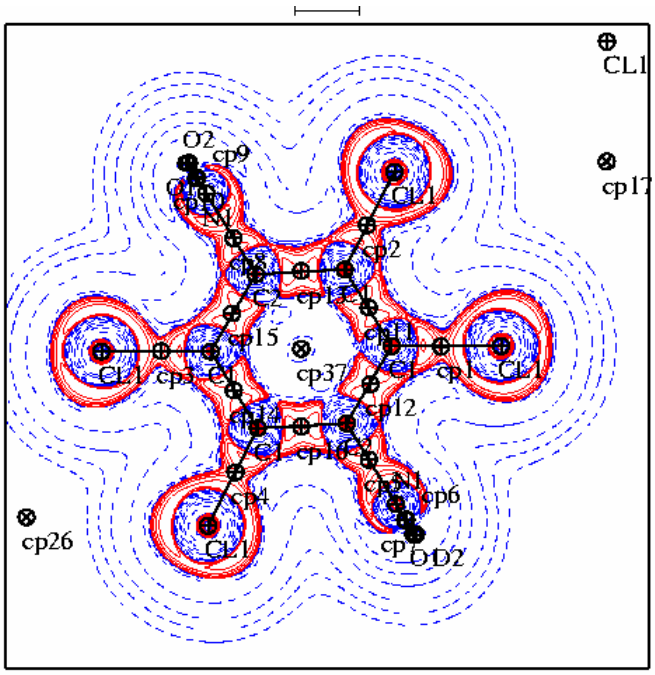


Figure 14. Carte du Laplacien $\nabla^2\rho$ dans le plan du cycle benzénique de $C_6Cl_4N_2O_4$. Les contours en trait continu et en pointillés représentent respectivement des valeurs négatives et positives. La variation des contours est logarithmique.

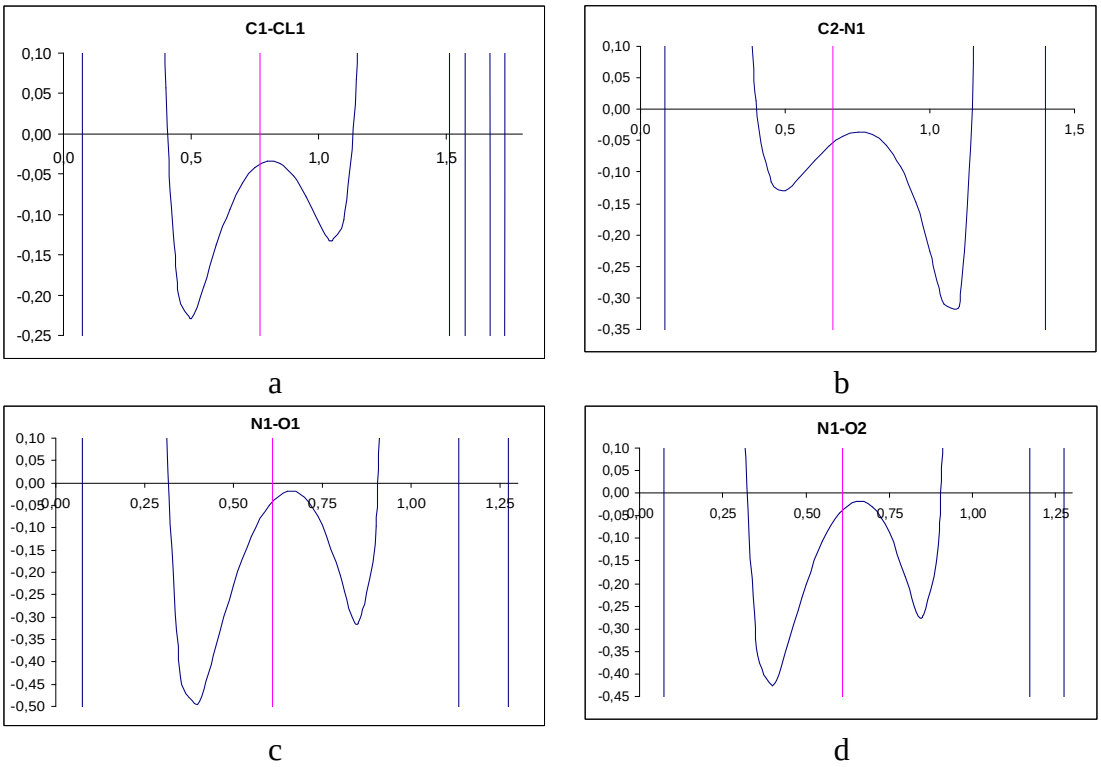


Figure 15. Laplacien selon le chemin de liaisons covalentes polaires : (a) $C_1 – Cl_1$, (b) $C_2 – N_1$, (c) $N_1 – O_1$ et (d) $N_1 – O_2$. La position du point critique, et donc de la surface interatomique, est marquée par un trait vertical.

En analysant le Laplacien suivant le chemin de liaisons polaires (**Figure 15**), on trouve que le minimum du Laplacien des atomes chargés positivement (C_1 dans la liaison $C_1 – Cl_1$, N_1 dans les liaisons $C_2 – N_1$, $N_1 – O_1$ et $N_1 – O_2$) est plus négatif que celui des atomes chargés négativement. Pour les liaisons mixtes simples/doubles C_1-C_2 et C_1-C_1, le PC est placé au centre de la liaison avec une densité électronique assez importante (ρ = 2,139 et 2,079 e/Å^3, respectivement). Pour ces liaisons, les valeurs du Laplacien sont très négatives ($\nabla^2\rho$ = -19,49 et -17,62 e/Å^5, respectivement) avec une ellipticité (ε = 0,21 et 0,25) qui est typique des liaisons à caractère π.

II.6.3. Caractérisation des interactions intermoléculaires

Les figures suivantes présentent le Laplacien de la densité électronique dans les plans des interactions intermoléculaires dans la structure cristalline du $C_6Cl_4N_2O_4$.

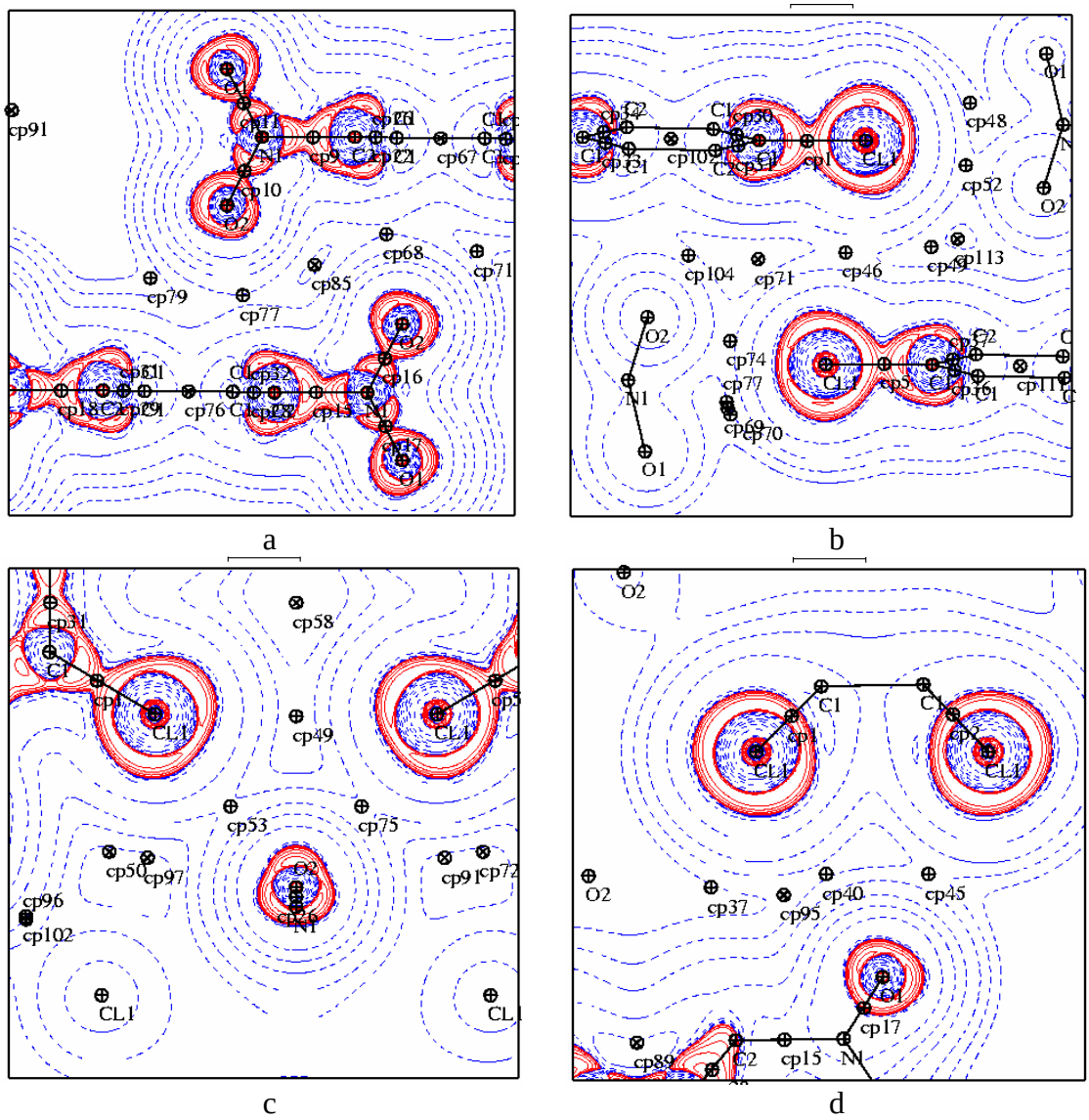


Figure 16. Carte du Laplacien $\nabla^2\rho$ sur les plans (a) $O_2^{i}\cdots C_2^{ii}$ (π), (b) $Cl_1^{i}\cdots Cl_1^{viii}$, (c) $Cl_1^{i}\cdots O_2^{iv}\cdots Cl_1^{v}$ et (d) $Cl_1^{i}\cdots O_1^{vi}\cdots Cl_1^{vii}$. (Contours : logarithmique, bleu : positif, rouge : négatif) (Codes de symétrie : i) x, y, z, ; ii) –x, y, 1-z ; iv) ½-x, -½+y, 1-z ; v) x, -y, z ; vi) ½-x, -½+y, 2-z ; vii) 1-x, y, 2-z ; viii) ½-x, ½-y, 2-z)**.**

Sur la **Figure 16** nous avons représenté les points critiques de liaison (3,-1). Pour les interactions intermoléculaires, les valeurs du Laplacien sont positives et les valeurs de la densité électronique faibles (**Tableau 8**). Ces valeurs sont caractéristiques des interactions dites à « *couches fermées* » et indiquent que sur ces régions la densité électronique est localement diluée. Puisque toutes les interactions intermoléculaires présentent des valeurs $|V|/G < 1$, la cohésion cristalline est assurée par des interactions dites à « *couches fermées pures* » [31].

Tableau 8. Caractéristiques topologiques et énergétiques sur les PCs des interactions intermoléculaires. Unités: d(Å),$\nabla^2\rho$ (e/Å^5), ρ (e/Å^3), $|V|/G$ (sans unité) et H/ρ (kJ.mol^{-1}.e^{-1}). (Symétries : i) x, y, z, ; ii) –x, y, 1-z ; iv) ½-x, -½+y, 1-z ; v) x, -y, z ; vi) ½-x, -½+y, 2-z ; vii) 1-x, y, 2-z ; viii) ½-x, ½-y, 2-z)

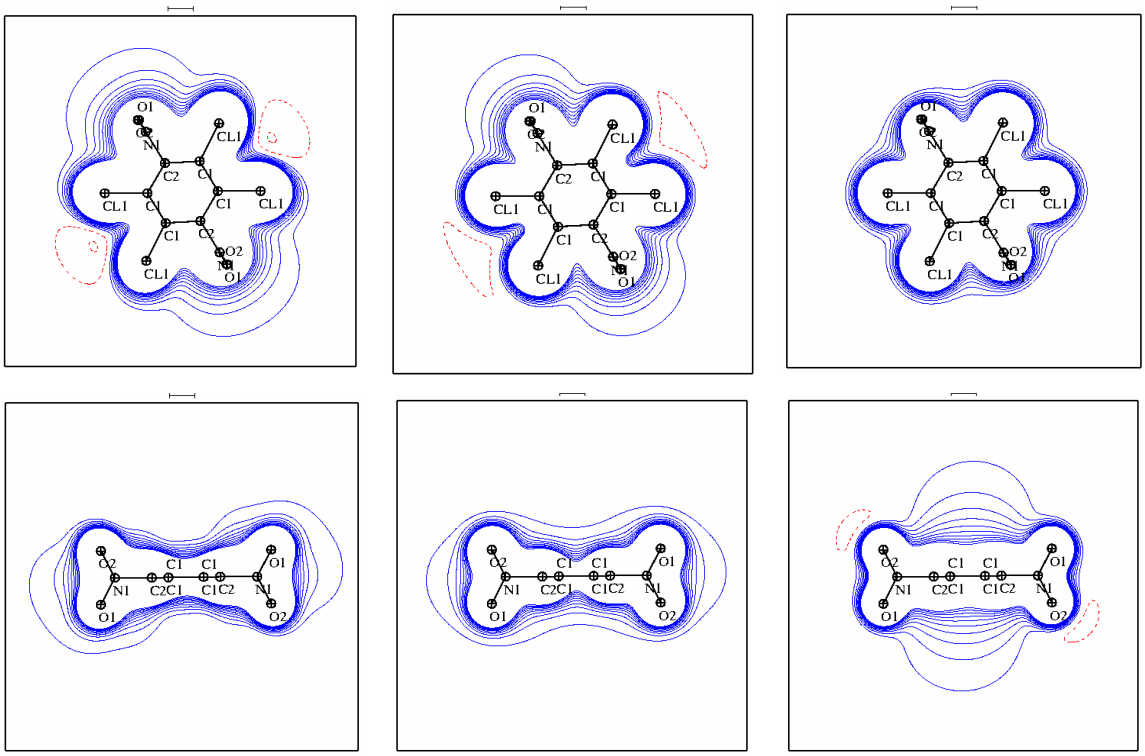
Interaction	d	ρ	$\nabla^2\rho$	G	V	$\|V\|/G$	H/ρ
$Cl_1^{i}\cdots O_2^{iv}$	3,0774(7)	0,063	0,85	18,51	-13,87	0,75	501
$O_2^{i}\cdots C_2(\pi)^{ii}$	3,0684(13)	0,059	0,78	17,01	-12,70	0,75	492
$Cl_1^{i}\cdots Cl_1^{viii}$	3,6442(3)	0,039	0,46	9,70	-6,96	0,72	473
$Cl_1^{vii}\cdots O_1^{vi}$	3,4186(8)	0,032	0,45	9,16	-6,06	0,66	665
$Cl_1^{i}\cdots O_1^{vi}$	3,5496(9)	0,026	0,37	7,40	-4,74	0,64	702
$Cl_1^{i}\cdots Cl_1^{v}$	3,8898(2)	0,023	0,27	5,46	-3,62	0,66	531

Lorsqu'on compare les interactions intermoléculaires qui sont présentées dans le **tableau 8**, la liaison halogène⋯base de Lewis $Cl_1^{i}\cdots O_2^{iv}$ et l'interaction π correspondant à $O_2^{i}\cdots C_2(\pi)^{ii}$ se démarquent par leurs valeurs élevées de la densité au point critique ($\rho(Cl_1^{i}\cdots O_2^{iv})$ = 0,063 e/Å^3 et $\rho(O_2^{i}\cdots C_2(\pi)^{ii})$ = 0,059 e/Å^3) ainsi que par leurs paramètres énergétiques $|V|/G$ (valeurs élevées) et H/ρ (valeurs faibles). Ce sont les interactions intermoléculaires les plus fortes dans ce composé. Cependant, pour mieux comparer les interactions entre atomes de différente nature, il est préférable de classer l'intensité de ces interactions en fonction des propriétés énergétiques normalisées à la densité électronique au point critique (voir chapitre II de méthodologie (section IV.4)). Ainsi, en tenant compte de ces valeurs ($|V|/\rho)/G/\rho$ = $|V|/G$ et H/ρ, l'interaction $Cl_1^{i}\cdots Cl_1^{viii}$ semble être aussi une interaction forte car du même ordre d'intensité que celles de $Cl_1^{i}\cdots O_2^{iv}$ et de $O_2^{i}\cdots C_2(\pi)^{ii}$.

Les trois autres interactions sont faibles comme l'indiquent les faibles valeurs de ρ (0,023 à 0,032 e/Å^3) et de $\nabla^2\rho$ (0,27 à 0,45 e/Å^3), ainsi que leurs valeurs énergétiques normalisées $|V|/G$ et H/ρ. L'interaction la plus faible est $Cl_1^{i}\cdots O_1^{vi}$. Elle s'établit entre deux régions de concentration de charge (CC ou δ^-) et elle présente des valeurs énergétiques normalisées au point critique les moins favorables ($|V|/G$ = 0,64 la plus faible, et H/ρ = 702 kJ.mol^{-1}.e^{-1} la plus élevée).

II.7 Analyse du potentiel électrostatique

L'intérêt de cette étude est de caractériser l'interaction électrostatique de la molécule avec son environnement. Le calcul du potentiel a été effectué pour la molécule pseudo-isolée avec les paramètres obtenus en fin d'affinement multipolaire, d'affinement Kappa, et avec les charges topologiques (**Figure 17**).



a b c

Figure 17. Représentation du potentiel électrostatique sur la molécule $C_6Cl_4N_2O_4$ pseudo-isolée à partir de : (a) affinement multipolaire ; (b) affinement Kappa et (c) charges topologiques de la densité. Contours ±0,02e.Å^{-1} (positif bleu, négatif rouge).

Les niveaux de contours avec lesquels nous avons représenté le potentiel électrostatique issu du modèle multipolaire (**Figure 17 a**) sont significativement plus faibles (pas de 0,02 eÅ^{-1}) que ceux utilisés typiquement dans la littérature (pas de 0,05 eÅ^{-1}). La raison de ce choix réside dans le fait que les minima de potentiel autour de la molécule sont extrêmement faibles. Les minima sont placés entre les atomes de chlore adjacents et présentent des valeurs de -0,04 eÅ^{-1}. Dans le plan du groupement NO_2 on rencontre un minimum du potentiel inférieur à 0,02 eÅ^{-1}. Ce minimum présente une valeur négative qui est extrêmement faible. Ce résultat est directement lié aux charges nettes faibles obtenues pour les atomes de chlore et d'oxygène avec le modèle multipolaire et avec le modèle Kappa.

La **figure 17 c** correspond au calcul du potentiel électrostatique de la molécule $C_6Cl_4N_2O_4$ avec les charges topologiques. Même si pour ce modèle les charges sont plus élevées que dans le modèle multipolaire et le modèle Kappa, la forme du potentiel électrostatique reste semblable à celle obtenue avec les deux premiers modèles. La molécule présente un potentiel positif assez étendu et les zones d'interaction proches de l'oxygène O2 sont à peine visibles. Le potentiel négatif autour des atomes d'oxygène est neutralisé par le potentiel positif du cycle benzénique qui, lui, est plus étendu dans l'espace.

Gradient du potentiel électrostatique

Sur la **Figure 18** nous observons des bassins électrostatiques fermés et d'autres ouverts. Dans les bassins électrostatiques fermés, les lignes de champ sont confinées à l'intérieur de la surface de flux nul et, puisque le flux total des lignes à travers cette surface est nul, le théorème de Gauss indique que la charge nette associée à ces régions de l'espace doit être nulle. Ce comportement est observé pour chaque atome qui est chargé négativement et placé à l'extérieur de la molécule, comme les atomes Cl_1 (**Figure 18a**) et O_2 (**Figure 18b**). En effet, pour chaque atome de ce type, il existe toujours une région de l'espace qui regroupe la charge électronique nécessaire pour compenser exactement la charge positive de son noyau, le reste de sa charge électronique étant à l'extérieur de la surface de flux nul de potentiel. En conséquence, la surface de flux nul de densité électronique est placée à l'extérieur de la surface de flux nul de potentiel pour ce type d'atome.

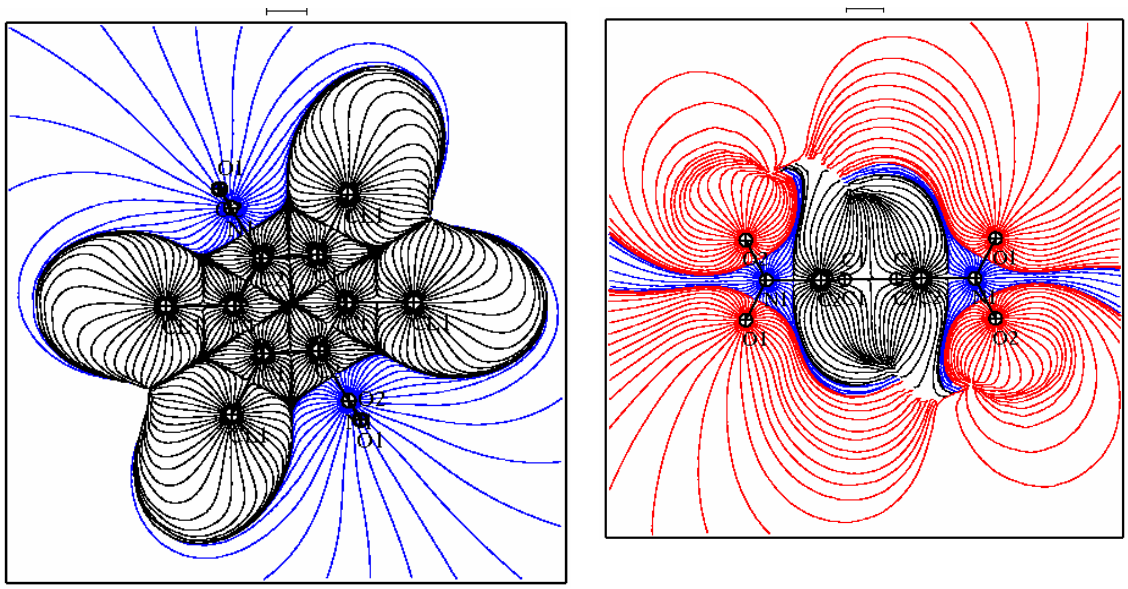
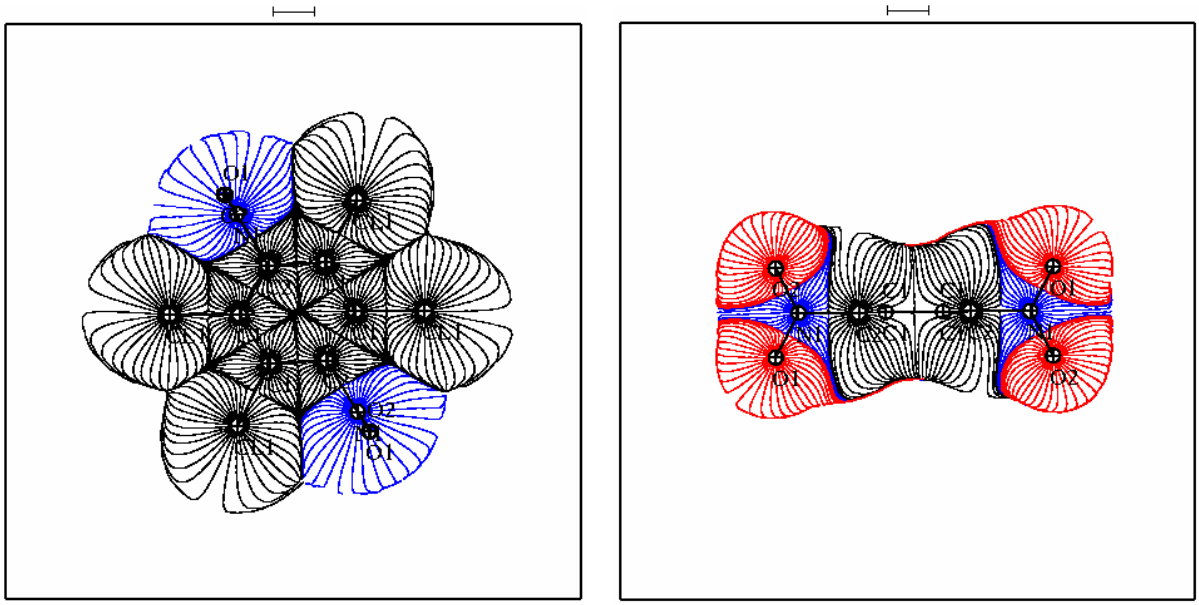


Figure 18. Gradient du potentiel électrostatique de la molécule pseudo-isolée calculé à partir du modèle multipolaire : (a) plan du cycle benzénique et (b) plan du groupement NO_2.

Les bassins ouverts correspondent aux régions de l'espace sous l'influence des noyaux N_1 et O_1. L'atome d'azote, qui est chargé positivement et placé vers l'extérieur de la molécule, va établir des interactions avec les sites nucléophiles de la molécule (entre les atomes de chlore et dans la région proche de l'atome O_2) à travers les lignes de champ qui se forment entre son noyau et ces sites. En ce qui concerne l'atome O_1, il présente un comportement électrostatique inattendu, avec un bassin électrostatique ouvert qui reste à expliquer (**Figure 18b**). En effet, les atomes d'oxygène, qui sont généralement chargés négativement, présentent des bassins électrostatiques fermés (comme O_2). La charge nette issue du modèle multipolaire pour O_1 est extrêmement faible ($q = N - Pv = -0{,}012\ e \approx 0\ e$). Du fait de la grande difficulté que nous avons eue pour déterminer les paramètres Pv des atomes d'oxygène, s'aventurer sur une explication du comportement électrostatique si particulier de cet atome nous semble actuellement hors de portée.

Sur les cartes de gradient du potentiel issu du modèle des charges topologiques (**Figure 19**), on observe des caractéristiques électrostatiques assez différentes des cartes précédentes issues du modèle multipolaire (**Figure 18**).



a b

Figure 19. Gradient du potentiel électrostatique de la molécule pseudo-isolée calculé à partir du modèle des charges topologiques : (a) plan du cycle benzénique et (b) plan des groupements NO_2

Dans la **Figure 19a**, sur les surfaces des atomes de chlore, nous observons des points nucléophiles qui se placent approximativement dans les plans perpendiculaires aux liaisons

C–Cl, de part et d'autre des noyaux Cl (confluence de lignes de gradient). Sur ces surfaces on trouve un point critique de type selle (point électrophile) qui se place selon la direction de la liaison C–Cl (il est indiqué par les lignes de gradient qui partent dans des directions opposées). Ce résultat, qui est en cohérence avec celui trouvé précédemment pour C_6Cl_6, semble indiquer que le modèle de densité électronique calculé à partir de charges topologiques est meilleur que le modèle multipolaire précédent, pour lequel les points selle n'apparaissent pas (**Figure 18a**).

En ce qui concerne les bassins associés aux atomes d'oxygène O_1 et O_2, des points nucléophiles se placent approximativement dans les plans perpendiculaires aux liaisons N–O de part et d'autre des noyaux O, de façon analogue à ce qui a été observé pour les atomes de chlore. Sur le bassin de l'atome O_1, et dans la direction de la liaison N–O, nous pouvons observer également un point critique de type selle (point électrophile). Ce résultat est nettement visible avec les charges topologiques. En effet, il est la signature électrostatique de l'interaction $O_1^{\delta+} \cdots Cl^{\delta-}$, interaction qui a été signalée comme très particulière et due à l'échange des régions nucléophiles et électrophiles dans l'interaction que l'on rencontre habituellement entre ces deux types d'atomes. Sur le bassin de l'atome O_2, ne réalisant pas ce type d'interaction, le point critique de type selle n'apparaît pas.

Le bassin électrostatique de l'atome d'azote est un peu plus grand que son bassin atomique, indiquant la charge positive de N. Malgré une charge nette $q_N > 0$, son bassin électrostatique est fermé dû au fait qu'il est à l'intérieur de la molécule complètement entouré par d'autres atomes, dont notamment les oxygènes O_1 et O_2 et l'atome de carbone C_2 (**Figure 13**). Dans le plan du cycle benzénique et sur le bassin électrostatique de N (**Figure 19a**), on observe deux points électrophiles et un point nucléophile qui sont tous partagés par les bassins électrostatiques des atomes d'oxygène, et qui font partie des interactions électrostatiques mises en jeu entre l'azote et les oxygènes au sein du groupement NO_2. De la même façon que dans la topologie de la densité électronique, l'apparition d'un point critique (3, -1) se produit toujours entre deux points (3, -3). Dans la topologie du potentiel électrostatique, l'apparition d'un point critique (3, +1) (maximum sur la surface, site électrophile) est associée à l'existence de deux points critiques (3,+3) (minima sur la surface, sites nucléophiles) qui se placent de part et d'autre du premier PC (3, +1). Ceci peut être observé sur la **Figure 19a**, où sur la surface de N qui est partagée par les deux atomes de chlore et les deux oxygènes (en dehors du plan), on observe trois sites nucléophiles (confluence de lignes de gradient) et deux sites électrophiles intercalés (départ de lignes dans des sens opposés).

III. Conclusion

Ce chapitre a permis de mieux comprendre la structure cristalline du tétrachlorodinitrobenzène, ainsi que les propriétés topologiques de sa densité électronique et de son potentiel électrostatique. Nous avons tout d'abord effectué une étude structurale pour caractériser l'empilement moléculaire dans la maille et les interactions intra- et inter-moléculaires qui ont lieu et qui assurent la cohésion cristalline. Une interaction π et cinq liaisons halogène (trois interactions Cl···O et deux interactions Cl···Cl de type I) ont été étudiées. Dans cette structure cristalline nous avons signalé trois interactions halogène···base de Lewis (Cl···O) de différente nature: (i) l'interaction la plus habituelle entre ces deux atomes qui implique la région nucléophile δ^- de l'atome d'oxygène et la région électrophile δ^+ de l'atome d'halogène, (ii) l'interaction qui s'établit entre régions nucléophiles δ^- des atomes de O et de Cl et (iii) l'interaction entre une région électrophile δ^+ de l'atome d'oxygène et une région nucléophile δ^- de l'atome de chlore.

Les propriétés topologiques de la densité électronique ont montré que l'interaction π $O_2^{i}\cdots C_2(\pi)^{ii}$, et les interactions $Cl_1^{i}\cdots O_2^{iv}$ et $Cl_1^{i}\cdots Cl_1^{viii}$ jouent le rôle le plus important pour la cohésion structurale, avec des valeurs énergétiques normalisées les caractérisant comme étant les interactions les plus intenses.

Dans ce chapitre, nous avons aussi analysé le potentiel électrostatique et sa topologie pour la molécule pseudo-isolée. Le potentiel calculé avec les charges obtenues par intégration sur les bassins atomiques nous a révélé: (i) l'existence et le positionnement des sites électrophiles et nucléophiles de la molécule, et (ii) la différenciation électrostatique des atomes d'oxygène, indiquant la région électrophile associée à O_1 qui est impliqué dans l'interaction $O_1^{\delta+}\cdots Cl^{\delta-}$.

Références bibliographiques

[1] T. L. Khotsyanova, S. I. Kuznetsov, T. A. Babushkina, J. Struct. Chem., 1968, 9(4), 623-624

[2] S. Wigand, L. Woltz, N. Weiden, A. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1987, 91, 1189-1194

[3] Z. Otwinowski, W. Minor, DENZO-SMN, in Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A, Vol. 276 (Eds: C. W. Carter Jr, R. M. Sweet), New York: Academic Press, 1997, pp 307-326

[4] G. T. DeTitta, J. Appl. Crystallogr. 1985, 18, 75–79

[5] R. H. Blessing, Crystallogr. Rev. 1987, 1, 3-58

[6] M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Viterbo, J. Appl. Cryst., 1989, 22, 389-393

[7] G. M. Sheldrick, SHELXS, Acta Cryst., 1990, A46, 467

[8] G. M. Sheldrick, SHELX97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). University of Göttingen, Germany (1997)

[9] Klaus Merz, Acta Cryst.,2003, C59, o65-o67

[10] J. R. Holden, C. Dickinson, J. Phys. Chem., 1967, 71(4), 1129-1131

[11] A. Bondi, J. phys. Chem., 1964, 68(3), 441-451

[12] J. Leser, D. Rabinovich, Acta Cryst., 1978, B34, 2250-2252

[13] K. N. Trueblood, 1990, THMA11, University of California, Los Angeles, USA

[14] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte & C. Jelsch, 2001, J.appl.Cryst.34, 214- 223

[15] F. L. Hirschfeld, Acta Cryst., 1976, A32, 239-244

[16] A. Volkov, P. Coppens, Acta Cryst. (2001) A57, 395-405

[17] M. Kubicki, T. Borowiak, G. Dutkiewicz, M. Souhassou, C. Jelsch, C. Lecomte, J. Phys. Chem., 2002, B106, 3706-3714

[18] S. Pillet, M. Souhassou, C. Lecomte, P. Rabu, M. Drillon, C. Massobrio, Phys. Rev. B, 2006, 73, 115116-115127

[19] R. Ziessel, C. Stroh, H. Heise, F. H. Kohler, P. Turek, N. Claiser, M. Souhassou, C. Lecomte, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 12604-12613

[20] M. Souhassou & R. H. Blessing, J. Appl. Cryst.,1999,32, 210-217

[21] P. Gracia, Thèse de doctorat, UHP, Nancy, 2007

[22] J. M. Cole, A. E. Goeta, J. A. K. Howard et G. J. Mclntyre, Acta Cryst. 2002, B58, 690-700

[23] R. Bianchi, C. Gatti, V. Adovasio, M. Nardelli, Acta Cryst., 1996, B52, 471-478

[24] E. A. Zhurova, A. A. Pinkerton, Acta Cryst., 2001, B57, 359-365

[25] Y. S. Chen, A. I. Stash, A. A. Pinkerton, Acta Cryst., 2007, B63, 309-318

[26] A. Volkov, Y. Abramov, P. Coppens, C. Gatti, Acta Cryst. 2000, A56, 332-339

[27] C. Gatti, R. Bianchi, R. Destro, F. Merati, J. Mol. Struc. (Theochem), 1992, 255, 409-433

[28] T. S. Koritsanszky, P. Coppens, Chem. Rev., 2001, 101, 1583-1627

[29] M. Spiniello, J. M. White, Acta Cryst., 2002, C58, o94-o96

[30] R. Guillot, N. Muzet, S. Dahaoui, C. Lecomte, C. Jelsch, Acta Cryst., 2001, B57, 567-578

[31] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, J. Chem. Phys., 2002, 117(12), 5529-5542

CHAPITRE 5

DICHLOROBIPHENYLE

$C_{12}H_8Cl_2$

I. Structure cristalline

La molécule de biphényle ($C_{12}H_{10}$) est souvent utilisée comme élément de base pour la création de nouvelles molécules en substituant un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des atomes halogène. Pour une même formule chimique, plusieurs structures polymorphes peuvent être obtenues. Le changement de conformation est dû principalement à la flexibilité de rotation des cycles phényle autour de la liaison centrale carbone-carbone. Cette rotation est caractérisée par un angle dièdre entre les deux cycles qui peut varier de 0° à 50° aussi bien dans la phase vapeur que dans la phase solide [1]. En 1977, Charbonneau et col.[2] ont montré que l'angle entre les deux cycles peut varier de manière importante en fonction de la température. La planéité des cycles phényles est également influencée par la nature et les positions des atomes substitués au sein de la molécule. En effet, la position des atomes de chlore substitués dans la molécule 4-chlorobiphényle influence l'angle dièdre entre les deux cycles [3]. Un autre exemple est donné à partir de la comparaison des structures moléculaires des composés 2,4'-dichlorobiphényle [4] et 4,4'-dichlorobiphényle [5], où il a été montré la diminution de l'angle dièdre qui passe respectivement de 49,7° à 42°. Dans la famille des 4,4'-dihalogènebiphényle, les structures cristallines de 4,4'-dichlorobiphényle et 4,4'-dibromobiphényle [6] sont isotypes (elles cristallisent dans le même système cristallin et avec le même groupe d'espace $P2_1/n$) et présentent respectivement un angle dièdre de 41° et 40°. Quant aux 4,4'-diiodobiphényle [7] et 4,4'-difluorobiphényle [8], ils cristallisent respectivement dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pccn) et dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/a$), avec des angles dièdres de 0°.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la structure et les propriétés de la densité électronique du composé dichlorobiphényle pour mieux comprendre les interactions halogène Cl···Cl et Cl···H présentes dans sa structure cristalline.

I.1. Cristallogenèse

Les monocristaux de dichlorobiphényle ($C_{12}H_8Cl_2$) ont été obtenus à partir d'une poudre (Lancaster) préalablement purifiée par sublimation. Les cristaux utilisés pour l'étude structurale ont été obtenus par méthode de sublimation dans une ampoule scellée, sous vide, et portée à une température de 65°C. Les monocristaux résultants sont prismatiques et transparents.

I.2. Enregistrement des données de diffraction aux rayons X

Les intensités des réflexions de Bragg à 100K ont été collectées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles de type Xcalibur-Saphire2 avec la radiation K_α du molybdène. Ce diffractomètre est équipé d'un dispositif cryogénique à jet d'azote gazeux de la compagnie Oxford Cryosystems. Le détecteur CCD a été placé à une distance de 40 mm du cristal. Chaque image de diffraction correspond à un pas d'oscillation de 1°, effectué par rotation de l'angle ω du goniomètre, avec différentes valeurs de l'angle φ. L'intégration des images de diffraction a été réalisée à l'aide du programme CrysAlis Red [9]. Un ensemble de 248560 réflexions a été mesuré jusqu'à la résolution de 1,16 $Å^{-1}$. Celles-ci ont été ensuite moyennées à l'aide du programme SORTAV [10], avec un facteur d'accord R_{int} = 0,043, pour donner 25636 réflexions uniques avec une complétude de 99,1% jusqu'au maximum de résolution. Le **tableau 1** résume l'ensemble des conditions expérimentales et d'affinement.

I.3. Détermination de la structure cristalline

La structure de $C_{12}H_8Cl_2$ a été résolue par méthodes directes dans le groupe d'espace $P2_1/n$ conformément aux règles d'extinction observées sur les intensités de diffraction. Les positions et les paramètres d'agitation thermique de tous les atomes ont été affinés par moindres carrés sur F^2 à l'aide du programme SHELX97 [11,12]. Les paramètres géométriques (distances et angles) qui suivent sont ceux obtenus en fin d'affinement multipolaire.

Tableau 1. Conditions de mesures et paramètres d'affinement structural du $C_{12}H_8Cl_2$

Données du cristal	**Dichlorobiphényle**
Formule chimique	$C_{12}H_8Cl_2$
Masse molaire (g/mol)	223,08
Diffractomètre	Xcalibur-Saphire2 Oxford Diffraction
Radiation/ Longueur d'onde (Å)	MoKα / 0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Paramètres de maille (Å,°)	a = 9,5098(1)
	b = 13,6896(1) β = 96,949(1)
	c = 15,4541(1)
Volume ($Å^3$)	1997,12 (2)
Z	8
μ (mm^{-1})	0,60
Dimension du cristal (mm^3)	0,20 x 0,16 x 0,16
$2\theta_{max}$ (^{o})	110,55
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ ($Å^{-1}$)	1,16
Indices de Miller	$-21 \leq h \leq 21$
	$-31 \leq k \leq 31$
	$-35 \leq l \leq 35$
Réflexions mesurées	248560
Complétude en $(\sin\theta/\lambda)_{max}$	99,1%
Correction d'absorption	analytique à partir de l'indexation des faces
T_{min}/ T_{max}	0,90/0,94
Réflexions uniques	25636
R(int)	0,043
Affinement (moindre carrés)	F^2
Réflexions (I>2 σ(I))/ restreintes/ paramètres	14912/0/317
Facteur d'accord (Shelx)	$R_1(F) = 0,110$
Facteur d'accord (I>2σ(I)) (Shelx)	$R_1(F) = 0,051$
	$wR_2(F^2) = 0,115$
G.o.F (Shelx)	1,008
Facteur d'accord (Mopro)	R(F) = 0,0236
	wR(F) = 0,0118
G.o.F (Mopro)	1,139

I.4. Description de la structure cristalline

A 100K, le dichlorobiphényle cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$. L'unité asymétrique est formée de deux molécules indépendantes. Tous les atomes sont en position générale. La maille cristalline, qui contient 8 molécules de $C_{12}H_8Cl_2$, est représentée sur la **figure 1**.

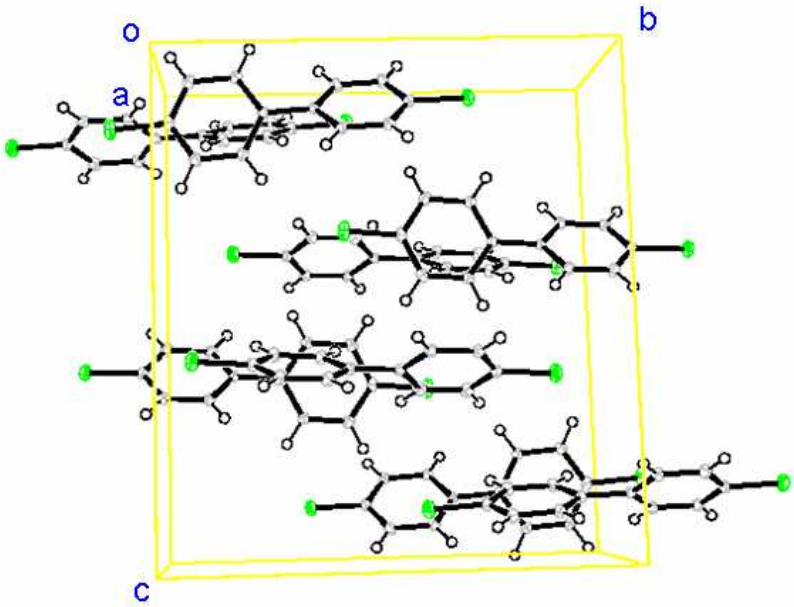


Figure 1. Maille cristalline du dichlorobiphényle.

Les deux molécules indépendantes de l'unité asymétrique sont représentées sur la **figure 2**. L'angle dièdre entre les deux cycles phényle de chaque molécule est de 42,9° et 38,8°.

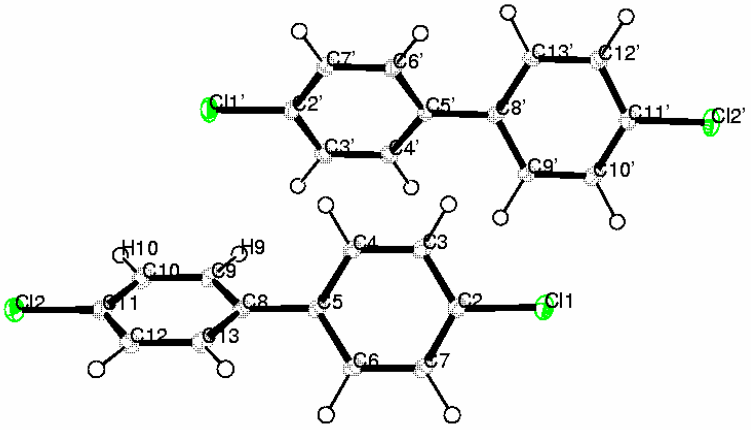


Figure 2. Unité asymétrique de la structure cristalline de $C_{12}H_8Cl_2$

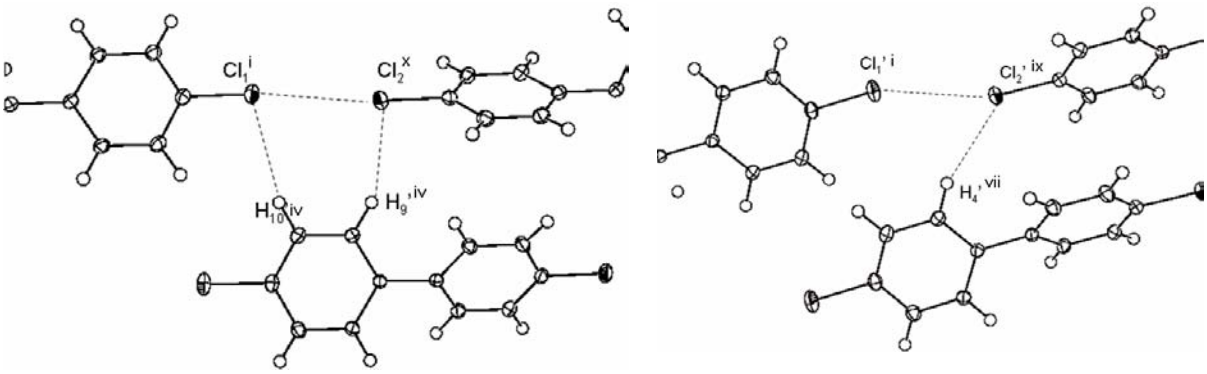
Les distances de liaison $C_{ar} – C_{ar}$ pour les cycles aromatiques sont de l'ordre de 1,40 Å, et les distances de liaison C – Cl de 1,74 Å. Ces distances sont typiques du groupement phényle,

et équivalentes à celles trouvées pour les deux structures déjà décrites C_6Cl_6 et $C_6Cl_4N_2O_4$. Les liaisons centrales $C_{sp^2} – C_{sp^2}$ qui relient les deux cycles ($C_5 – C_8$ et $C_5' – C_8'$) sont plus longues et équivalentes (1,4822(9) et 1,4826(9) Å, respectivement) que les liaisons $C_{ar} – C_{ar}$. Ces distances sont en accord avec les résultats obtenus par M. Bolte et col. [13] dans la structure 4,4'-dibromobiphényle. Les distances de liaisons C – H ont été fixées aux distances obtenues par diffraction de neutrons pour ce groupement (1,08 Å), ensuite relaxées en fin d'affinement multipolaire. D'autres études structurales sur des composés similaires contenant des halogènes présentent ces mêmes caractéristiques géométriques [3,5,14,15]. Les distances de toutes les liaisons covalentes sont regroupées dans le **tableau 2**.

Tableau 2. Distances des liaisons covalentes des deux molécules de l'unité asymétrique du dichlorobiphényle

Molécule1		Molécule 2	
Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)
$C_2–Cl_1$	1,7369(7)	$C'_2–Cl'_1$	1,7372(7)
$C_{11}–Cl_2$	1,7383(7)	$C'_{11}–Cl'_2$	1,7379(7)
$C_2–C_3$	1,3898(7)	$C'_2–C'_3$	1,3919(8)
$C_2–C_7$	1,3909(8)	$C'_2–C'_7$	1,3904(8)
$C_3–C_4$	1,3921(8)	$C'_3–C'_4$	1,3937(8)
$C_4–C_5$	1,3998(7)	$C'_4–C'_5$	1,4010(7)
$C_5–C_6$	1,3994(7)	$C'_5–C'_6$	1,3997(7)
$C_6–C_7$	1,3931(8)	$C'_6–C'_7$	1,3939(8)
$C_5–C_8$	1,4822(9)	$C'_5–C'_8$	1,4826(9)
$C_8–C_9$	1,3994(7)	$C'_8–C'_9$	1,3993(7)
$C_8–C_{13}$	1,4008(7)	$C'_8–C'_{13}$	1,4007(7)
$C_9–C_{10}$	1,3938(8)	$C'_9–C'_{10}$	1,3923(8)
$C_{10}–C_{11}$	1,3904(8)	$C'_{10}–C'_{11}$	1,3882(8)
$C_{11}–C_{12}$	1,3902(8)	$C'_{11}–C'_{12}$	1,3901(7)
$C_{12}–C_{13}$	1,3941(8)	$C'_{12}–C'_{13}$	1,3931(8)
$C_3–H_3$	1,083(3)	$C'_3–H'_3$	1,083(3)
$C_4–H_4$	1,082(3)	$C'_4–H'_4$	1,083(3)
$C_6–H_6$	1,082(3)	$C'_6–H'_6$	1,082(3)
$C_7–H_7$	1,083(3)	$C'_7–H'_7$	1,083(3)
$C_9–H_9$	1,082(3)	$C'_9–H'_9$	1,083(3)
$C_{10}–H_{10}$	1,082(3)	$C'_{10}–H'_{10}$	1,082(3)
$C_{12}–H_{12}$	1,083(3)	$C'_{12}–H'_{12}$	1,083(3)
$C_{13}–H_{13}$	1,083(3)	$C'_{13}–H'_{13}$	1,083(3)

La structure cristalline de dichlorobiphényle contient deux types d'interactions intermoléculaires, les interactions π ($C_{ar}\cdots C_{ar}$, et C_{ar}–H$\cdots C_{ar}$) et les liaisons halogène (Cl⋯Cl, et Cl⋯H).



a b

Figure 3. Liaisons halogène dans la structure cristalline du dichlorobiphényle. (Codes de symétrie : i) x, y, z ; iv) 1-x, 1-y, z ; vii) –x, 1-y, -z ; ix) x, -1+y, z ; x) x, 1+y, z

Les contacts $Cl_1^{i}\cdots Cl_2^{x}$ et $Cl_1'^{i}\cdots Cl_2'^{ix}$ présentent des distances (3,3202(2) et 3,3031(2) Å) qui sont beaucoup plus courtes que la somme des rayons de Van der Waals (3,5 Å). Pour ces deux contacts (**Figure 3**), les deux angles C – Cl⋯Cl de chaque interaction C – Cl⋯Cl – C sont de 160°, donc très linéaires (**tableau 3**) et peuvent être classés géométriquement comme de type I. Par ailleurs, les angles θ_1 (C – Cl⋯H) etθ_2 (C – H⋯Cl), qui varient sur les intervalles 77,7° < θ_1 < 125,6° et 116,5° < θ_2 < 161,9°, indiquent un positionnement favorable des atomes H et Cl pour créer une interaction $\delta^+\cdots\delta^-$ entre la région δ^+ de l'hydrogène et la région δ^- de l'atome de chlore, comme cela sera justifié par l'analyse de la densité électronique dans ce composé.

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) des interactions halogène dans la structure cristalline de dichlorobiphényle. (Codes de symétrie : i) x, y, z ; ii) -1+x, y, z ; iii) 1+x, -1+y, z ; iv) 1-x, 1-y, z ; v) ½-x, -½+y, ½-z ; vii) –x, 1-y, -z ; ix) x, -1+y, z ; x) x, 1+y, z)

Interaction	Distance	angle	
		θ_1	θ_2
$Cl_1'^{i}\cdots Cl_2'^{ix}$	3,3027(1)	158,53(2)	163,05(2)
$Cl_1^{i}\cdots Cl_2^{x}$	3,3201(1)	158,36(2)	160,15(2)
$Cl_1^{i}\cdots H_{10}'^{iv}$	2,763(3)	101,3(1)	161,9(2)
$Cl_2^{x}\cdots H_9'^{iv}$	2,839(4)	92,4(1)	142,1(3)
$Cl_2^{i}\cdots H_{12}'^{iii}$	3,087(4)	125,6(1)	137,1(2)
$Cl_1'^{i}\cdots H_9^{i}$	3,123(4)	77,7(1)	116,5(4)
$Cl_2'^{i}\cdots H_4'^{vii}$	2,890(4)	124,9(1)	129,2(3)
$Cl_2'^{i}\cdots H_7^{iv}$	3,048(4)	99,4(1)	134,1(3)
$Cl_2'^{i}\cdots C_9'^{vii}$	3,6523(3)		
$Cl_2^{i}\cdots C_6'^{v}$	3,6858(4)		
$Cl_1'^{i}\cdots C_{12}^{ii}$	3,7377(4)		
$Cl_1'^{i}\cdots C_{13}^{ii}$	3,7462(4)		

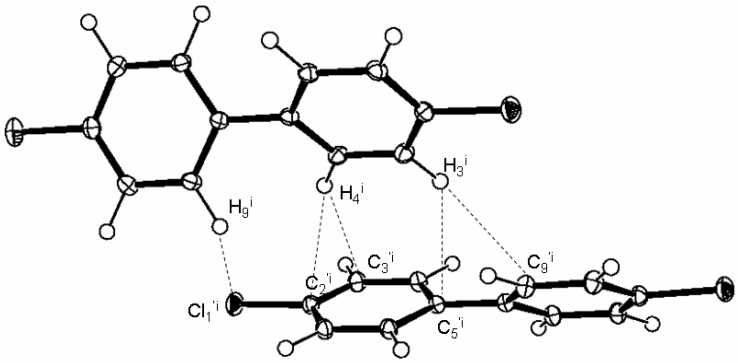


Figure 4. Interactions intermoléculaires dans l'unité asymétrique.

Les distances des interactions π entre les atomes C_{ar} et les atomes H ou C_{ar} présentent des valeurs qui sont proches de la somme des rayons de Van der Waals ($\sum(r_{vdw}(C_{ar}) + r_{vdw}(H))$ = 2,96 Å, $\sum(2r_{vdw}(C_{ar})$ = 3,52 Å) (Voir **tableau 4**). Les interactions dont les distances sont les plus courtes sont $H_7^{ii}\cdots C_{13}'^{i}$ (2,740(7) Å), $C_4^{i}\cdots H_{12}'^{v}$ (2,771(7) Å) et $C_5'^{i}\cdots H_3^{i}$ (2,777(5) Å). Tout en restant proches de la somme de rayons de Van der Waals, les interactions les plus longues sont $C_2^{i}\cdots H_{10}^{vi}$ (3,089(6) Å) et $C_9^{i}\cdots H_{13}'^{v}$ (3,086(5) Å).

Tableau 4. Interactions intermoléculaires C⋯H. Codes de Symétrie : i) x, y, z ; ii) -1+x, y, z ; v) ½-x, -½+y, ½-z ; vi) 1-x, -y, -z ; viii) 3/2-x, ½+y, ½-z

Interaction	d (Å)	Interaction	d (Å)	Interaction	d (Å)
$C_3^{'i}\cdots H_4^{i}$	2,962(6)	$C_{10}^{'v}\cdots H_7^{'i}$	3,006(6)	$C_7^{i}\cdots H_{10}^{vi}$	2,851(6)
$C_2^{'i}\cdots H_4^{i}$	2,837(5)	$C_{11}^{'v}\cdots H_7^{'i}$	3,057(6)	$C_{11}^{i}\cdots H_4^{'vi}$	3,059(5)
$C_5^{'i}\cdots H_3^{i}$	2,777(5)	$C_9^{i}\cdots H_{13}^{'v}$	3,086(5)	$C_{12}^{i}\cdots H_4^{'vi}$	2,856(5)
$C_9^{'i}\cdots H_3^{i}$	2,786(7)	$C_{10}^{i}\cdots H_{13}^{'v}$	2,929(5)	$C_{13}^{i}\cdots H_3^{'vi}$	2,888(5)
$C_4^{'i}\cdots H_6^{ii}$	3,011(5)	$C_5^{i}\cdots H_9^{vi}$	3,080(6)	$C_{13}^{'i}\cdots H_7^{ii}$	2,740(7)
$C_4^{i}\cdots H_{12}^{'v}$	2,771(7)	$C_9^{i}\cdots C_9^{vi}$	3,5492(9)	$C_8^{'i}\cdots H_7^{'ii}$	2,917(5)
$C_8^{i}\cdots H_{12}^{'v}$	2,891(6)	$C_2^{i}\cdots H_{10}^{vi}$	3,089(6)	$C_2^{i}\cdots H_{12}^{viii}$	2,947(5)
$C_{10}^{i}\cdots H_6^{'v}$	2,799(6)	$C_6^{i}\cdots H_{10}^{vi}$	3,067(7)	$C_3^{i}\cdots H_{12}^{viii}$	2,859(7)

II. Modélisation de la densité électronique

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

Le modèle « IAM » a été obtenu en affinant les paramètres atomiques de position xyz et d'agitation thermique (Uij pour les atomes non-hydrogène et Uiso pour les hydrogènes), tout d'abord avec le programme SHELX puis à l'aide du programme Mopro [16]. A l'issue de cet affinement, nous avons calculé les cartes de densité électronique résiduelle (**Figure 5**). Comme attendu, les pics de la densité électronique de déformation sur les liaisons $C_{ar} - C_{ar}$ sont centrés sur les liaisons chimiques et une accumulation de densité électronique est observée autour des atomes de chlore, dans le plan perpendiculaire à la direction de la liaison C-Cl. Pour ces atomes, la densité électronique de déformation est concentrée de manière uniforme autour de leurs noyaux sous forme de tore de rayon 1 Å.

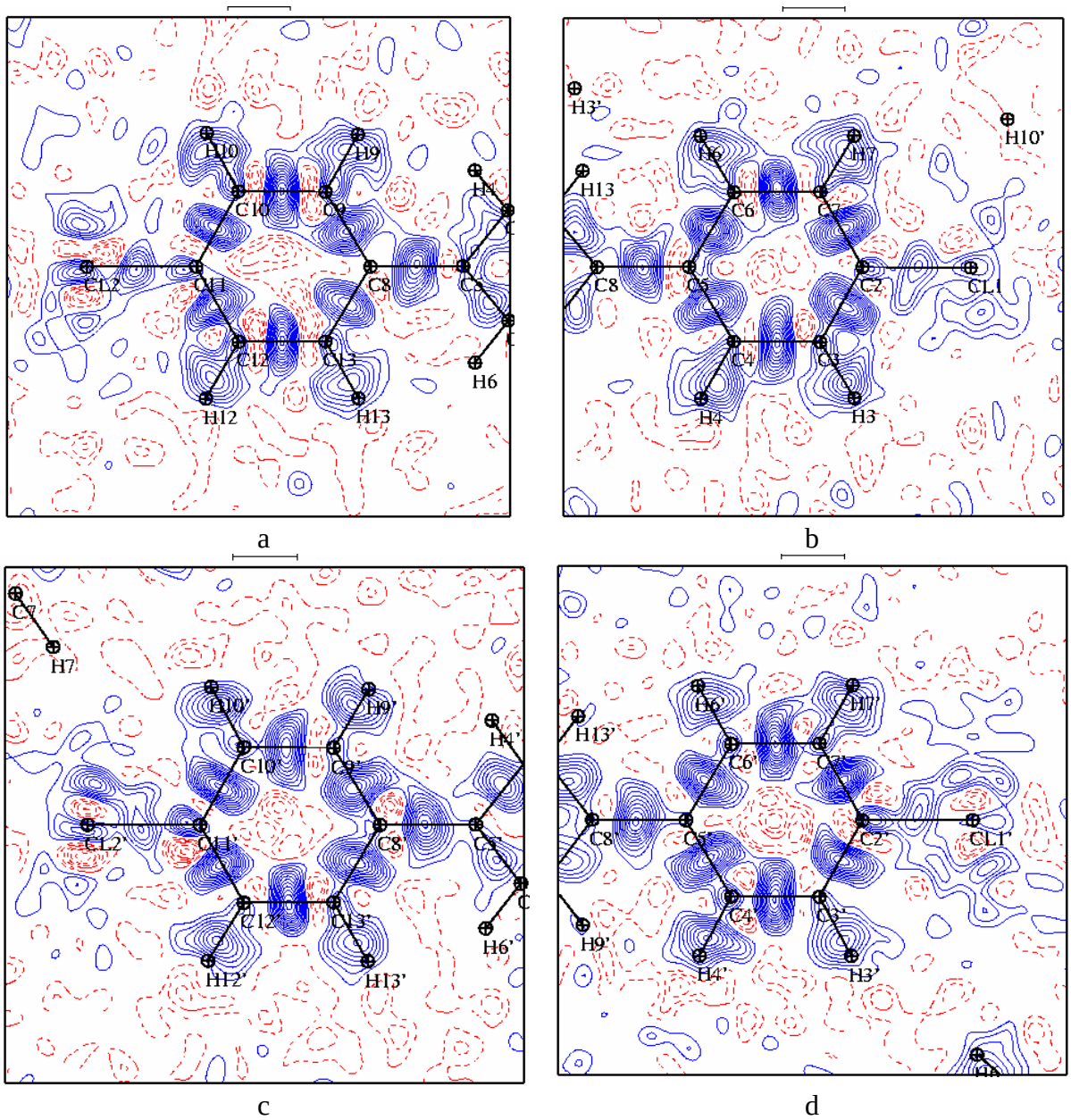


Figure 5. Densité résiduelle à l'issue du modèle IAM dans les plans benzéniques. $0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0{,}9$ Å $^{-1}$. Contours de 0,05 eÅ^{-3} (positif : bleu, négatif : rouge).

La densité de déformation associée aux liaisons C – H est décalée vers les atomes d'hydrogène, en accord avec le caractère polaire de cette liaison. Ce résultat est très similaire à celui rencontré dans le composé tétrathiafulvalène (TTF) [17]. La densité électronique de déformation observée sur les deux molécules indique le caractère covalent de toutes les liaisons intramoléculaires. Enfin, il faut signaler que le bruit de fond sur ces cartes résiduelles est très faible indiquant la bonne qualité des données expérimentales.

II.2. Affinement multipolaire

Le modèle multipolaire de Hansen-Coppens [18] a été utilisé pour l'affinement de la densité électronique de $C_{12}H_8Cl_2$. Les paramètres ξ et n_l des fonctions radiales des atomes C et Cl sont les mêmes que ceux utilisés pour les molécules étudiées dans les chapitres précédents. En ce qui concerne les atomes d'hydrogène, un seul dipôle a été affiné (l = 1), avec ξ de 2,26 bohr^{-1} pour sa fonction radiale.

Le choix des repères locaux pour chaque atome de la molécule de dichlorobiphényle est donné sur la **Figure 6**.

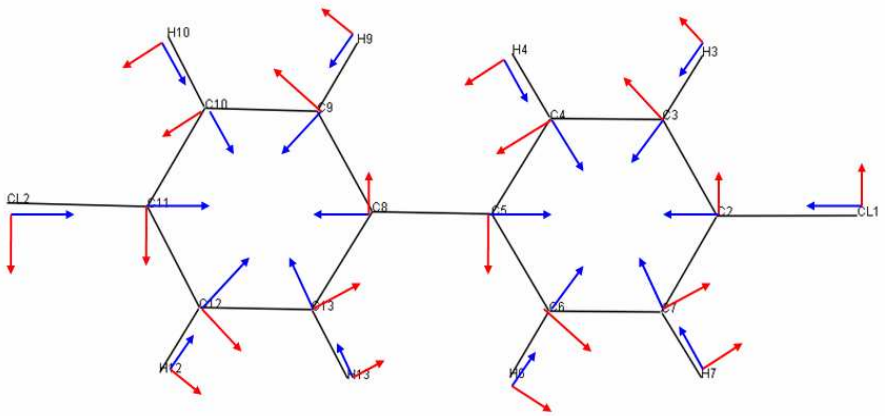


Figure 6. Définition de repères locaux pour la molécule de dichlorobiphényle.

Pour l'affinement multipolaire de ce composé, nous avons utilisé la même stratégie d'affinement que celle adoptée pour C_6Cl_6. Le modèle multipolaire a été affiné en appliquant la contrainte de symétrie de deux miroirs *m* (l'un dans le plan du cycle benzénique et l'autre perpendiculaire à celui-ci) pour tous les atomes de carbone (sauf pour les carbones liés aux atomes de chlore). Comme point de départ, la distance C – H a été fixée à la distance moyenne (1,08 Å) observée par diffraction des neutrons donnée par Allen et col. [19,20], puis relaxée en fin d'affinement. Les facteurs d'accord en fin d'affinement et après convergence sont : R(F) = 0,0236, wR(F) = 0,0118 et G.o.F = 1,139.

A l'issue de cet affinement, l'analyse des liaisons rigides indique que toutes les valeurs de ΔZ_{AB} (*i.e.*, la différence entre les projections des amplitudes moyennes de vibration de deux atomes sur la direction de leur liaison) sont inférieures à 10^{-3}Å² (**Tableau 5**). Ce résultat montre la bonne déconvolution entre les paramètres d'agitation thermique et ceux définissant la densité électronique.

Tableau 5. Analyse des liaisons rigides des deux molécules de l'unité asymétrique de dichlorobiphényle.

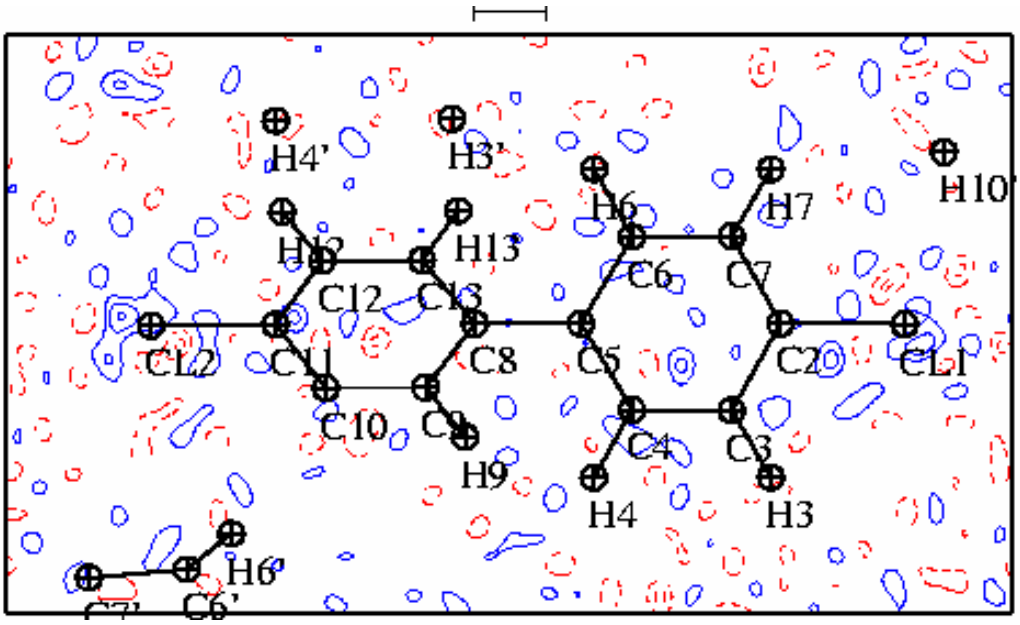
Molécule M1

Atome A	Atome B	Z_A^2 (Å²)	Z_B^2 (Å²)	ΔZ_{AB} (Å²)
Cl1	C2	0,0139	0,0142	-0,0003(2)
Cl2	C11	0,0140	0,0143	-0,0003(2)
C2	C3	0,0130	0,0130	-0,0001(3)
C2	C7	0,0165	0,0167	-0,0002(3)
C3	C4	0,0156	0,0152	0,0004(2)
C4	C5	0,0138	0,0138	0,0001(3)
C5	C6	0,0107	0,0108	-0,0001(3)
C5	C8	0,0140	0,0141	-0,0001(2)
C6	C7	0,0158	0,0159	-0,0001(2)
C8	C9	0,0119	0,0122	-0,0003(3)
C8	C13	0,0134	0,0134	0,0000(3)
C9	C10	0,0155	0,0160	-0,0005(2)
C10	C11	0,0198	0,0198	-0,0000(3)
C11	C12	0,0194	0,0190	0,0003(3)
C12	C13	0,0166	0,0165	0,0001(2)

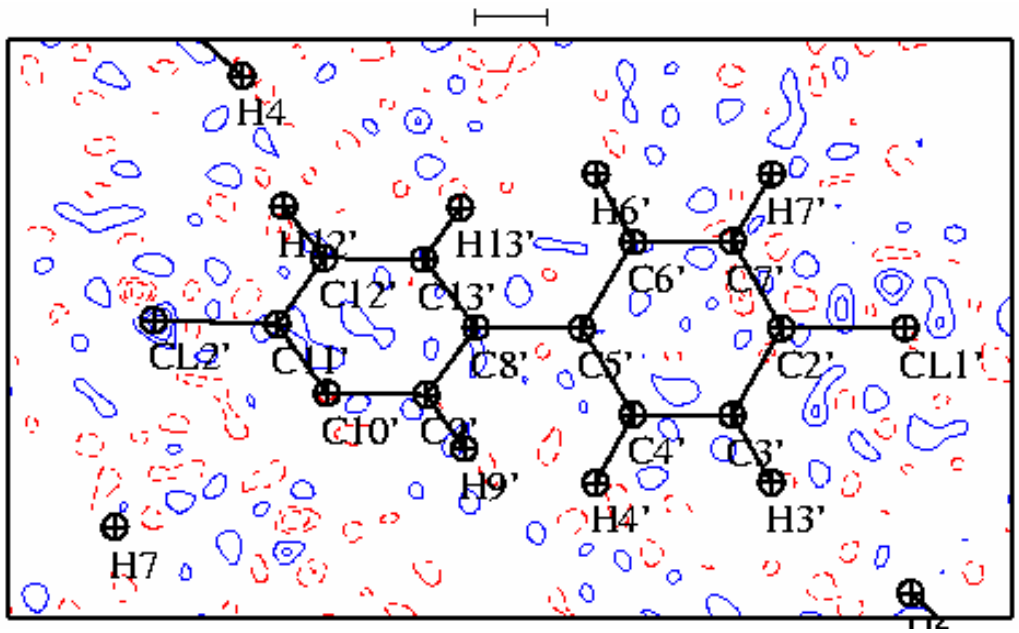
Molécule M2

Atome A	Atome B	Z_A^2 (Å²)	Z_B^2 (Å²)	ΔZ_{AB} (Å²)
Cl1'	C2'	0,0120	0,0120	0,0000(2)
Cl2'	C11'	0,0118	0,0121	-0,0003(2)
C2'	C7'	0,0181	0,0177	0,0004(3)
C2'	C3'	0,0195	0,0193	0,0002(3)
C3'	C4'	0,0146	0,0143	0,0003(2)
C4'	C5'	0,0116	0,0112	0,0003(3)
C5'	C6'	0,0117	0,0124	-0,0007(3)
C5'	C8'	0,0122	0,0123	-0,0001(2)
C6'	C7'	0,0136	0,0139	-0,0003(2)
C8'	C9'	0,0113	0,0114	-0,0001(3)
C8'	C13'	0,0117	0,0120	-0,0002(3)
C9'	C10'	0,0142	0,0144	-0,0003(2)
C10'	C11'	0,0181	0,0184	-0,0004(3)
C11'	C12'	0,0169	0,0167	0,0002(3)
C12'	C13'	0,0135	0,0136	-0,0002(2)

La qualité de l'affinement multipolaire est également validée en inspectant les cartes de densité électronique résiduelle. A titre d'exemple, la **figure** 7**,** montre les faibles résidus répartis au voisinage des deux molécules. Le bruit de fond est très faible, mais quelques résidus légèrement plus élevés sont observés au voisinage des atomes de chlore. L'écart-type moyen estimé sur toute la maille est de 0,05 eÅ^{-3}.



a



b

Figure 7. Carte de la densité électronique résiduelle après affinement du modèle multipolaire : (a) molécule 1 (dans le plan du cycle $C_2C_3C_4C_5C_6C_7$) et (b) molécule 2 (dans le plan du cycle $C_2'C_3'C_4'C_5'C_6'C_7'$). Contours de 0,05 e/Å^3 (positif : bleu, négatif : rouge), $0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0{,}9$ Å^{-1}.

II.3. Description de la densité électronique de déformation statique

La déformation de la densité électronique statique est représentée sur les cartes de la **figure 8**. Ces cartes présentent les mêmes caractéristiques qualitatives que celles observées à partir de la densité électronique résiduelle à l'issue de l'affinement du modèle IAM (**figure 5**). Ainsi, nous observons une accumulation Δρ sur toutes les liaisons chimiques. Quantitativement, les maxima de déformation sur les liaisons C_{ar}–C_{ar} de chaque cycle sont de 0,65 e.Å^{-3}. La densité de déformation la plus faible (0,55 e.Å^{-3}) est celle correspondant aux liaisons centrales (C_5–C_8 et C_5'–C_8') qui relient les cycles phényles. La même tendance est également observée pour d'autres composés contenant la même liaison [21]. Les liaisons C – Cl présentent une concentration moins importante, le pic de déformation étant entre 0,15 et 0,20 eÅ^{-3}. Autour des noyaux des atomes de chlore, et dans le plan perpendiculaire à la liaison C – Cl, la densité de déformation Δρ est en forme de tore. Les mêmes caractéristiques de la densité de déformation ont été trouvées dans les deux composés étudiés précédemment, l'hexachlorobenzène et le tétrachlorodinitrobenzène. Les liaisons C – H présentent une densité de déformation qui indique la polarisation électronique vers l'atome d'hydrogène. Pour ces liaisons, les valeurs les plus élevées de la densité de déformation sont de 0,70(5) eÅ^{-3}, proches de celles observées dans d'autres études [22,23,24].

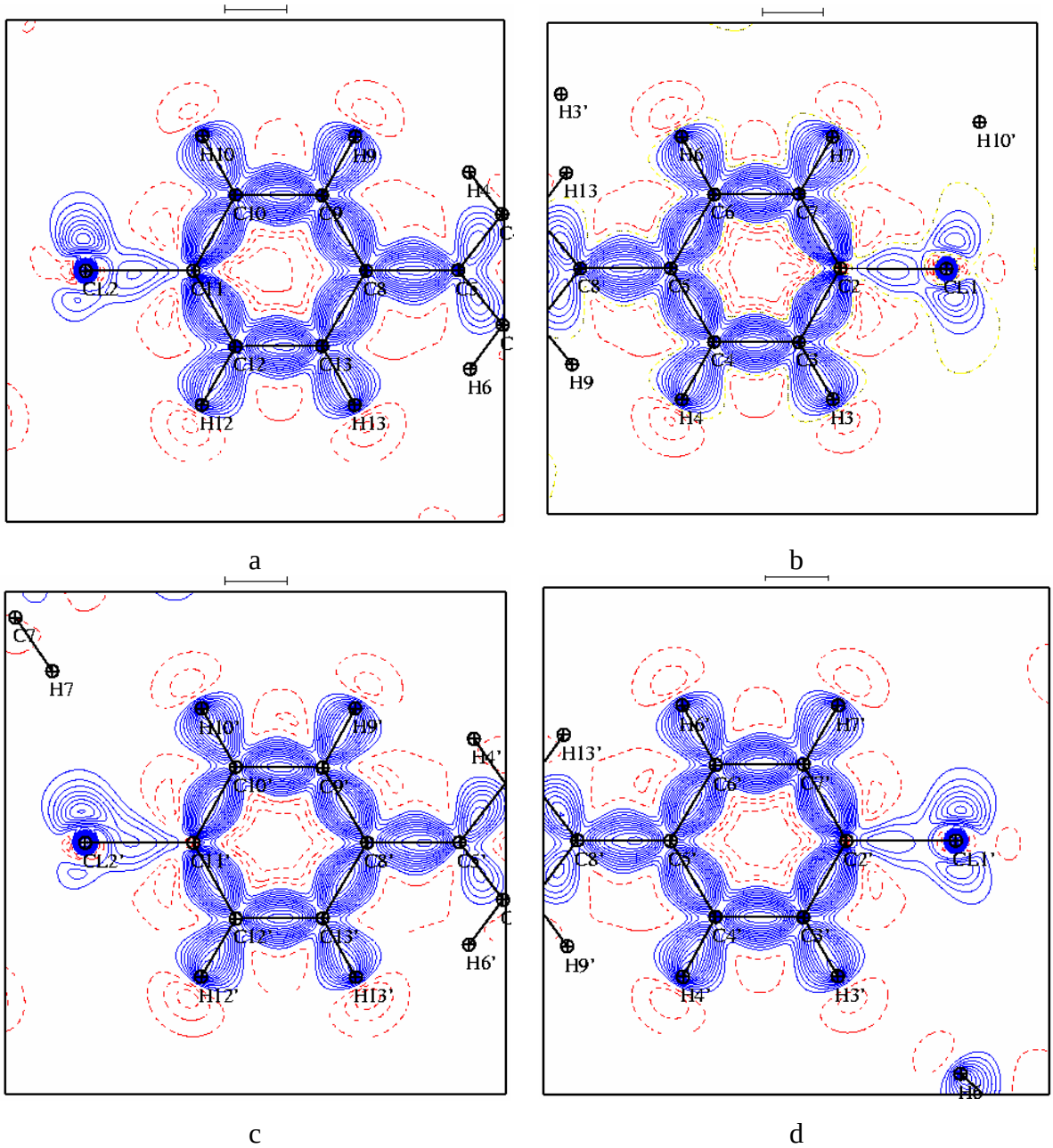


Figure 8. Densité électronique de déformation statique dans le plan de chaque cycle benzénique (a et b) de la molécule 1, et (c et d) de la molécule 2. Contours de 0,05 eÅ^{-3} (positif : bleu, négatif : rouge).

La **figure 9** montre l'interaction entre les atomes de chlore et les atomes d'hydrogène. Dans les **figures 9a-e**, la densité de déformation correspondant aux hydrogènes est polarisée (δ^+) derrière leur noyaux et est bien orientée vers la région de déformation positive (δ^-) du chlore. En revanche, dans la **figure 9f** (interaction $Cl_1^i \cdots H_9'^i$), la région δ^+ est plus orientée vers le cycle benzénique que vers l'atome de chlore. En ce qui concerne les interactions

Cl···Cl (**figures 9a-c**), les densités de déformation négatives des deux atomes se font face l'une à l'autre, ce qui semble indiquer une interaction du type $\delta^+ \cdot\cdot \delta^+$.

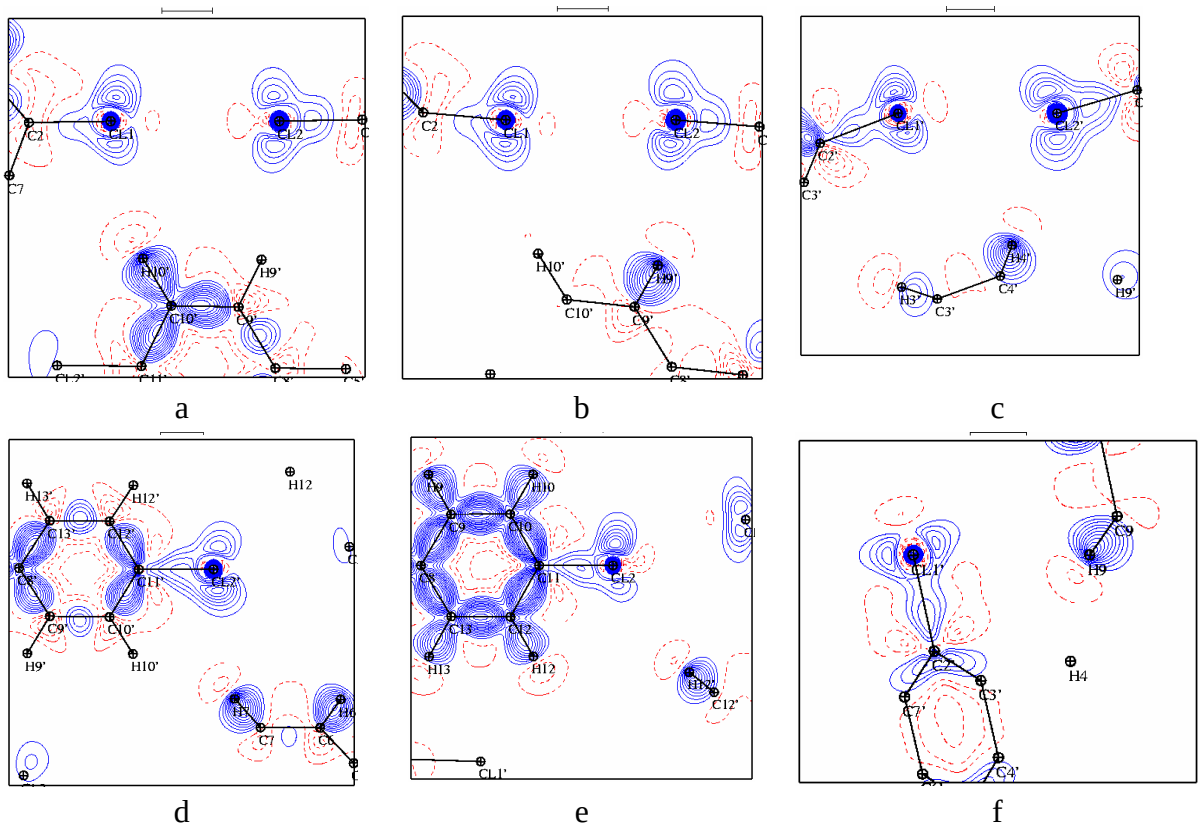


Figure 9. Densité électronique de déformation statique dans les plans de l'interaction : a) $Cl_2^{x}\cdots Cl_1^{i}\cdots H_{10}'^{iv}$, b) $Cl_1^{i}\cdots Cl_2^{x}\cdots H_9'^{iv}$, c) $Cl_1'^{i}\cdots Cl_2'^{ix}\cdots H_4'^{vii}$, d) $Cl_2'^{i}\cdots H_7^{iv}$, e) $Cl_2^{i}\cdots H_{12}'^{iii}$ et f) $Cl_1'^{i}\cdots H_9^{i}$. Contours à 0,05 e.Å^{-3} (positif : bleu, négatif : rouge). (Codes de symétrie : i) x, y, z ; iii) 1+x, -1+y, z ; iv) 1-x, 1-y, z ; vii) –x, 1-y, -z ; ix) x, -1+y, z ; x) x, 1+y, z)

II.4. Charges nettes obtenue à partir du modèle kappa et du modèle multipolaire

Les charges nettes de tous les atomes ont été calculées à partir du modèle Kappa et à partir du modèle multipolaire (sans contraintes). Nous avons par ailleurs testé un nouveau modèle dans lequel nous avons contraint les deux molécules de l'unité asymétrique à être identiques. Ce modèle s'avère suffisant pour décrire la densité électronique de ce composé, c'est pourquoi nous l'exposons ici. En fin d'affinement, les facteurs d'accord obtenus sont identiques à ceux obtenus avec le modèle multipolaire non contraint (R(F) = 0,024 et R_w(F) = 0,012), et les cartes résiduelles sont similaires à celles présentées ci-dessus. Ces résultats sont répertoriés dans le **tableau 6**.

La charge totale portée par l'unité asymétrique est nulle pour tous les modèles. Ceci est une conséquence de la contrainte d'électroneutralité appliquée par défaut lors des affinements.

Comme attendu, pour les trois modèles, les atomes de chlore portent les charges négatives les plus importantes, alors que les atomes d'hydrogène portent les charges positives les plus élevées. Pour les atomes de carbone, les signes des charges sont presque tous identiques, avec des charges souvent faibles.

Tableau 6. Valeurs des paramètres κ et Pv, et des charges nettes q ($q = N_e - Pv$), obtenues à partir des modèles Kappa et multipolaire.

Molécule 1	**Modèle Kappa**			**Modèle Multipolaire (sans contrainte)**			**Modèle Multipolaire (avec contrainte)**		
atome	κ	P_v	q (e)	κ	P_v	q (e)	κ	P_v	q (e)
Cl1	1,025(2)	7,437(38)	-0,437	1,018(2)	7,211(32)	-0,211	1,020(2)	7,218(22)	-0,218
Cl2	1,023(2)	7,282(40)	-0,282	1,011(2)	7,401(30)	-0,401	1,021(2)	7,115(19)	-0,115
C2	1,088(3)	3,786(28)	+0,214	1,019(2)	3,807(28)	+0,193	1,012(2)	3,978(25)	+0,022
C3	1,042(1)	4,041(21)	-0,041	1,004(1)	4,087(23)	-0,087	1,004(1)	4,089(17)	-0,089
C4	1,042(1)	3,965(23)	+0,035	1,003(1)	4,033(23)	-0,033	1,004(1)	4,068(16)	-0,068
C5	1,070(3)	4,078(27)	-0,078	1,006(2)	3,933(27)	+0,067	1,002(2)	4,028(22)	-0,028
C6	1,042(1)	4,102(24)	-0,102	1,003(1)	3,995(22)	+0,005	1,004(1)	4,066(16)	-0,066
C7	1,042(1)	4,153(21)	-0,153	1,003(1)	4,054(23)	-0,054	1,004(1)	4,118(17)	-0,118
C8	1,070(3)	4,059(25)	-0,059	1,006(2)	4,004(26)	-0,004	1,002(2)	4,031(21)	-0,031
C9	1,042(1)	4,154(22)	-0,154	1,003(1)	4,143(23)	-0,143	1,004(1)	4,043(18)	-0,043
C10	1,042(1)	4,179(23)	-0,179	1,003(1)	4,126(23)	-0,126	1,004(1)	4,013(17)	-0,013
C11	1,088(3)	3,801(27)	+0,199	1,019(2)	3,874(30)	+0,126	1,012(2)	3,909(26)	+0,091
C12	1,042(1)	4,019(24)	-0,019	1,003(1)	4,132(23)	-0,132	1,004(1)	4,090(16)	-0,090
C13	1,042(1)	4,145(22)	-0,145	1,003(1)	4,119(23)	-0,119	1,004(1)	4,095(17)	-0,095
H3	1,171(9)	0,829(17)	+0,171	1,113(7)	0,864(17)	+0,136	1,112(7)	0,921(15)	+0,079
H4	1,171(9)	0,857(17)	+0,143	1,113(7)	0,899(17)	+0,101	1,112(7)	0,895(15)	+0,105
H6	1,171(9)	0,847(18)	+0,153	1,113(7)	0,856(17)	+0,144	1,112(7)	0,879(15)	+0,121
H7	1,171(9)	0,878(17)	+0,122	1,113(7)	0,912(18)	+0,088	1,112(7)	0,919(15)	+0,081
H9	1,171(9)	0,790(17)	+0,210	1,113(7)	0,895(18)	+0,105	1,112(7)	0,880(15)	+0,120
H10	1,171(9)	0,814(17)	+0,186	1,113(7)	0,871(17)	+0,129	1,112(7)	0,888(14)	+0,112
H12	1,171(9)	0,856(17)	+0,144	1,113(7)	0,834(17)	+0,166	1,112(7)	0,865(15)	+0,135
H13	1,171(9)	0,810(16)	+0,190	1,113(7)	0,846(17)	+0,154	1,112(7)	0,891(15)	+0,109
M1			+0,118			+0,104			-4.10^{-5}

Molécule 2	**Modèle Kappa**			**Modèle Multipolaire (sans contrainte)**			**Modèle Multipolaire (avec contrainte)**		
atome	κ	P_v	q (e)	κ	P_v	q (e)	κ	P_v	q (e)
Cl1’	1,028(2)	7,205(36)	-0,205	1,018(2)	7,137(30)	-0,137	1,020(2)	7,218(22)	-0,218
Cl2’	1,028(3)	7,174(38)	-0,174	1,011(2)	7,649(32)	-0,649	1,021(2)	7,115(19)	-0,115
C2’	1,088(3)	3,764(26)	+0,246	1,019(2)	3,847(28)	+0,153	1,012(2)	3,978(25)	+0,022
C3’	1,042(1)	4,244(21)	-0,244	1,004(1)	4,060(25)	-0,060	1,004(1)	4,089(17)	-0,089
C4’	1,042(1)	4,127(23)	-0,127	1,003(1)	4,094(23)	-0,094	1,004(1)	4,068(16)	-0,068
C5’	1,070(3)	3,933(26)	+0,067	1,006(2)	4,019(30)	-0,019	1,002(2)	4,028(22)	-0,028
C6’	1,042(1)	4,022(22)	-0,022	1,003(1)	4,060(23)	-0,060	1,004(1)	4,066(16)	-0,066
C7’	1,042(1)	4,138(21)	-0,138	1,003(1)	4,116(24)	-0,116	1,004(1)	4,118(17)	-0,118
C8’	1,070(3)	4,096(29)	-0,096	1,006(2)	3,953(25)	+0,047	1,002(2)	4,031(21)	-0,031
C9’	1,042(1)	4,176(22)	-0,176	1,003(1)	4,048(24)	-0,048	1,004(1)	4,043(18)	-0,043
C10’	1,042(1)	4,001(23)	-0,001	1,003(1)	4,023(24)	-0,023	1,004(1)	4,013(17)	-0,013
C11’	1,088(3)	3,672(26)	+0,328	1,019(2)	3,794(30)	+0,206	1,012(2)	3,909(26)	+0,091
C12’	1,042(1)	4,258(21)	-0,258	1,003(1)	4,027(23)	-0,027	1,004(1)	4,090(16)	-0,090
C13’	1,042(1)	4,105(21)	-0,105	1,003(1)	4,064(23)	-0,064	1,004(1)	4,095(17)	-0,095
H3’	1,171(9)	0,860(17)	+0,140	1,113(7)	0,920(18)	+0,080	1,112(7)	0,921(15)	+0,079
H4’	1,171(9)	0,870(17)	+0,130	1,113(7)	0,933(19)	+0,067	1,112(7)	0,895(15)	+0,105
H6’	1,171(9)	0,958(18)	+0,042	1,113(7)	0,884(18)	+0,116	1,112(7)	0,879(15)	+0,121
H7’	1,171(9)	0,907(18)	+0,093	1,113(7)	0,890(18)	+0,110	1,112(7)	0,919(15)	+0,081
H9’	1,171(9)	0,900(18)	+0,100	1,113(7)	0,907(18)	+0,093	1,112(7)	0,880(15)	+0,120
H10’	1,171(9)	0,930(17)	+0,070	1,113(7)	0,912(18)	+0,088	1,112(7)	0,888(14)	+0,112
H12’	1,171(9)	0,899(17)	+0,101	1,113(7)	0,876(18)	+0,124	1,112(7)	0,865(15)	+0,135
H13’	1,171(9)	0,885(17)	+0,115	1,113(7)	0,891(17)	+0,109	1,112(7)	0,891(15)	+0,109
M2			-0,114			-0,104			-4.10^{-5}
Total			**+0,004**			**0**			-8.10^{-5}

II.5. Analyse topologique de la densité électronique

II.5.1. Charges et volumes atomiques

La **figure 10** montre les bassins atomiques qui ont été calculés pour les deux molécules de l'unité asymétrique de dichlorobiphényle. L'intégration des charges et des volumes atomiques (**tableau 7**) a été réalisée à l'aide du programme Newprop [25].

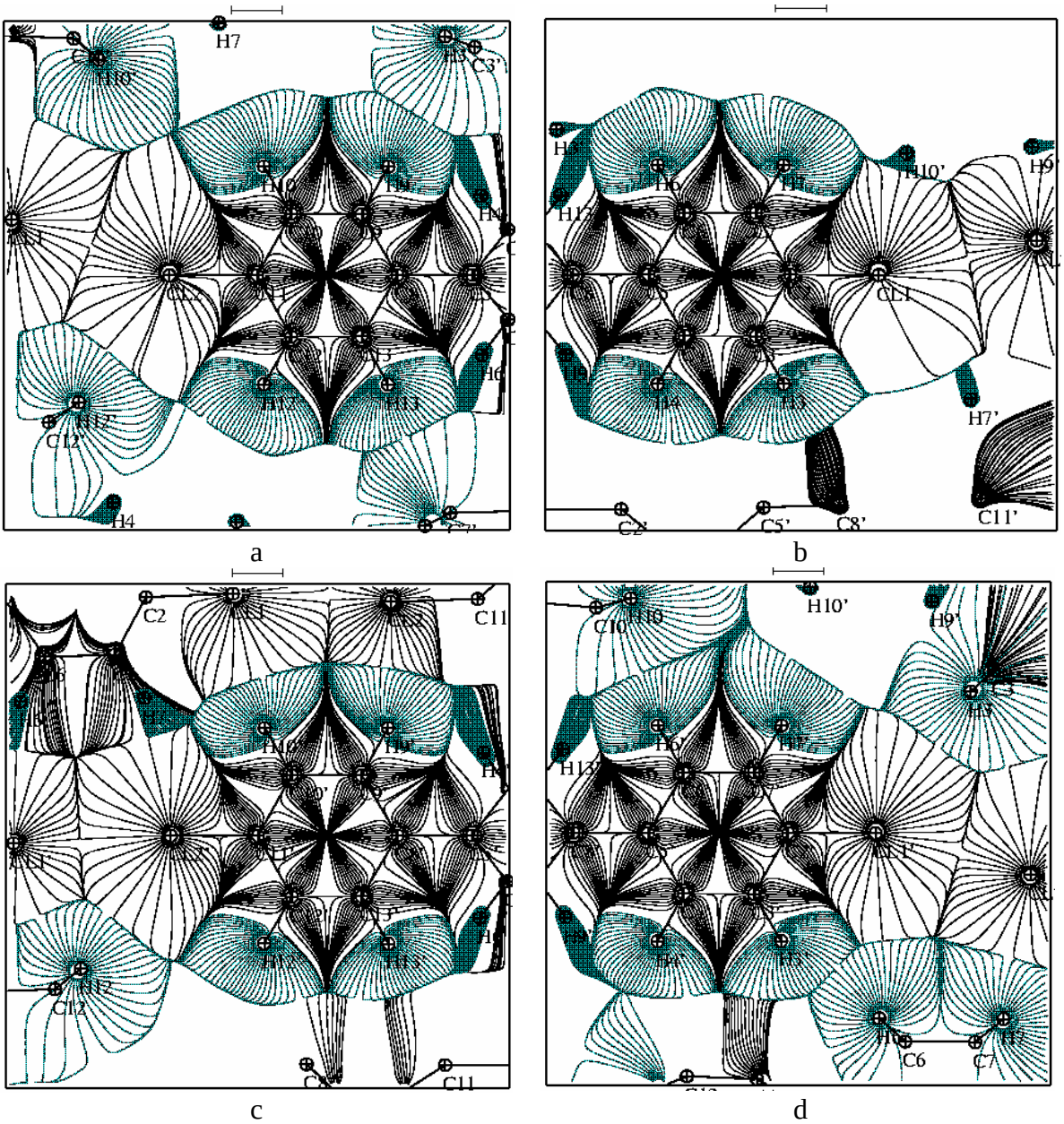


Figure 10. Gradient de la densité électronique dans le plan de chaque cycle benzénique (a et b) de la molécule 1, et (c et d) de la molécule 2.

Il est intéressant de remarquer l'accord raisonnable entre la somme des volumes des atomes qui constituent la maille (1990,53 $Å^3$) et le volume de la maille du cristal (1997,12(2) $Å^3$). Ces valeurs nous indiquent une erreur globale très faible de 0,3 % sur le calcul des volumes topologiques. Par ailleurs, nous observons que les atomes de chlore présentent des volumes similaires de 32,5 $Å^3$.

Les volumes et les charges atomiques intégrés sont en accord avec ceux obtenus pour les composés C_6Cl_6, $C_6Cl_4N_2O_4$, et pour la molécule de Chloranile [17]. De façon similaire à ce que nous avions observé avec les charges nettes calculées à l'issue des modèles multipolaire et kappa, ici tous les atomes de chlore portent une charge négative (-0,243 et -0,444 e pour Cl1 et Cl2 de la première molécule, et -0,188 et -0,696 e pour Cl1' et Cl2' pour la seconde molécule de l'unité asymétrique) et les atomes d'hydrogène une charge positive moyenne de +0,80 e. Il faut remarquer que les atomes de carbone liés aux atomes de chlore sont chargés positivement, alors que ceux liés aux hydrogènes sont chargés négativement, en cohérence avec l'électronégativité de ces atomes (Cl > C > H).

Tableau 7. Volumes et charges atomiques obtenus par intégration dans les bassins topologiques de la densité électronique (modèle multipolaire sans et avec contrainte).

Molécule 1

Modèle sans contrainte				Modèle avec contrainte			
Atome	Volume (Å^3)	Ntotal (e)	q (e)	Atome	Volume (Å^3)	Ntotal (e)	q (e)
Cl1	32,558	17,243	-0,243	Cl1	31,951	17,272	-0,272
Cl2	33,181	17,444	-0,444	Cl2	32,037	17,172	-0,172
C2	9,840	5,827	0,173	C2	10,069	6,003	-0,003
C3	12,301	6,118	-0,118	C3	11,747	6,046	-0,046
C4	11,975	6,082	-0,082	C4	11,449	6,047	-0,047
C5	9,662	5,942	0,058	C5	9,831	6,055	-0,055
C6	12,354	6,036	-0,036	C6	11,753	6,042	-0,042
C7	12,349	6,097	-0,097	C7	11,815	6,092	-0,092
C8	9,583	6,012	-0,012	C8	9,691	6,053	-0,053
C9	11,660	6,217	-0,217	C9	11,058	6,032	-0,032
C10	11,901	6,168	-0,168	C10	11,270	5,975	0,025
C11	10,518	5,886	0,114	C11	10,605	5,946	0,054
C12	12,010	6,203	-0,203	C12	11,281	6,079	-0,079
C13	12,022	6,183	-0,183	C13	11,266	6,083	-0,083
H3	6,053	0,801	0,199	H3	6,948	0,921	0,079
H4	5,791	0,842	0,158	H4	6,356	0,898	0,102
H6	6,125	0,793	0,207	H6	6,745	0,877	0,123
H7	5,873	0,851	0,149	H7	6,530	0,914	0,086
H9	5,737	0,824	0,176	H9	6,378	0,873	0,127
H10	6,923	0,803	0,197	H10	7,885	0,884	0,116
H12	5,593	0,744	0,256	H12	6,553	0,847	0,153
H13	5,792	0,770	0,230	H13	6,642	0,884	0,116

Molécule 2

Modèle sans contrainte				Modèle avec contrainte			
Atome	Volume (Å^3)	Ntotal (e)	q (e)	Atome	Volume (Å^3)	Ntotal (e)	q (e)
Cl1'	32,202	17,188	-0,188	Cl1'	31,833	17,276	-0,276
Cl2'	32,712	17,696	-0,696	Cl2'	31,061	17,174	-0,174
C2'	9,547	5,837	0,163	C2'	9,763	6,002	-0,002
C3'	11,900	6,086	-0,086	C3'	11,412	6,047	-0,047
C4'	11,954	6,158	-0,158	C4'	11,414	6,046	-0,046
C5'	9,361	6,032	-0,032	C5'	9,430	6,053	-0,053
C6'	11,833	6,083	-0,083	C6'	11,485	6,041	-0,041
C7'	12,123	6,176	-0,176	C7'	11,438	6,092	-0,092
C8'	9,791	5,950	0,050	C8'	9,935	6,049	-0,049
C9'	11,513	6,090	-0,090	C9'	11,089	6,024	-0,024
C10'	12,027	6,056	-0,056	C10'	11,479	5,970	0,030
C11'	9,303	5,788	0,212	C11'	9,784	5,930	0,070
C12'	12,154	6,068	-0,068	C12'	11,928	6,075	-0,075
C13'	11,876	6,136	-0,136	C13'	11,317	6,080	-0,080
H3'	6,532	0,858	0,142	H3'	7,064	0,921	0,079
H4'	5,712	0,871	0,129	H4'	6,381	0,896	0,104
H6'	6,373	0,838	0,162	H6'	6,718	0,874	0,126
H7'	6,623	0,812	0,188	H7'	7,742	0,911	0,089
H9'	5,860	0,851	0,149	H9'	6,271	0,872	0,128
H10'	7,210	0,855	0,145	H10'	7,723	0,882	0,118
H12'	5,741	0,815	0,185	H12'	6,292	0,848	0,152
H13'	5,483	0,821	0,179	H13'	6,205	0,887	0,113
Total pour 2 molécules			0,048				0,054

Les deux modèles multipolaires présentés ci-dessus nous ont montré que la charge intégrée à l'intérieur de chaque bassin atomique de chlore présente quelques différences significatives. En effet, même si les volumes des atomes de Cl sont identiques, les charges portées par les quatre atomes de l'unité asymétrique semblent être différentes. Cette différence provient certainement de l'environnement proche des atomes et de leurs

implications dans les interactions intermoléculaires. Le modèle avec contraintes a tendance à uniformiser les charges des atomes de Cl ce qui a pour conséquence un équilibrage des charges des autres atomes de C et H, afin de respecter la contrainte d'électroneutralité de la maille.

II.5.2. Caractérisation des liaisons covalentes

Le Laplacien de ρ et les points critiques de liaison (3, -1) dans les régions intramoléculaires des deux molécules de l'unité asymétrique sont représentés sur la **figure 11**. De façon similaire à ce que nous avons observé pour les composés hexachlorobenzène et tétrachlorodinitrobenzène, la distribution du Laplacien autour des atomes de chlore est anisotrope, indiquant des régions de concentration (CC) et de dilution (CD) de charge dans leurs couches électroniques *VSCC*. Les propriétés topologiques des points critiques des liaisons covalentes sont regroupées dans le **tableau 8**.

Tous les points critiques de liaison, de type (3, -1), indiquent une concentration locale de la densité électronique avec des valeurs négatives du Laplacien et une valeur importante de la densité électronique. La densité électronique est plus concentrée sur les liaisons $C_{ar} – C_{ar}$ appartenant à chaque cycle benzénique comme l'indiquent leurs paramètres topologiques ($< \rho > = 2,1$ e.Å^{-3}, $< \nabla^2\rho > = -19,0$ eÅ^{-5}, et $< |\lambda_1/\lambda_3| > = 1,5$). Les liaisons centrales $C_{ar} – C_{ar}$ ($C_5 – C_8$ et $C_5' – C_8'$) sont de plus faible intensité puisque leurs paramètres moyens sont moins élevés ($< \rho > = 1,8$ e.Å^{-3} , $< \nabla^2\rho > = -13,0$ eÅ^{-5}, et $< |\lambda_1/\lambda_3| > =1,1$). Ces valeurs sont proches des résultats obtenus par Bianchi pour le même type de liaison [26]. De plus, le caractère π des liaisons $C_{ar} – C_{ar}$ intra-cycle est plus prononcé comme le montre les valeurs importantes d'ellipticité ($< \varepsilon > 0,18$) par comparaison à celles des liaisons inter-cycles ($< \varepsilon > = 0,10$). Ces résultats sont comparables à ceux d'Oddershede sur la molécule de Naphtalène [27]. Sur les points critiques des liaisons C – H, la densité électronique est de l'ordre de 1,7 e/Å^3, avec des valeurs $\nabla^2\rho \sim -17$ e/Å^5 en accord avec la banque de données des paramètres multipolaires de composés organiques répertoriée au sein du laboratoire.

Les liaisons les plus polaires dans la molécule sont les liaisons C – Cl. Les points critiques associés à ces liaisons sont plus proches des atomes de carbone. La densité électronique aux points critiques est en moyenne de 1,3 eÅ^{-3}, avec un Laplacien très faible (-2,8 eÅ^{-5}) qui est caractéristique des liaisons polaires. Ces liaisons sont également identifiées par des valeurs λ_3 significativement supérieures à λ_1 et à λ_2, et par des rapports $|\lambda_1/\lambda_3|$ inférieurs à 1 ($0,6 < |\lambda_1/\lambda_3|$

< 0,7). Des résultats similaires ont été observés dans les composés Chloranile [17], hexachlorobenzène et tétrachlorodinitrobenzène.

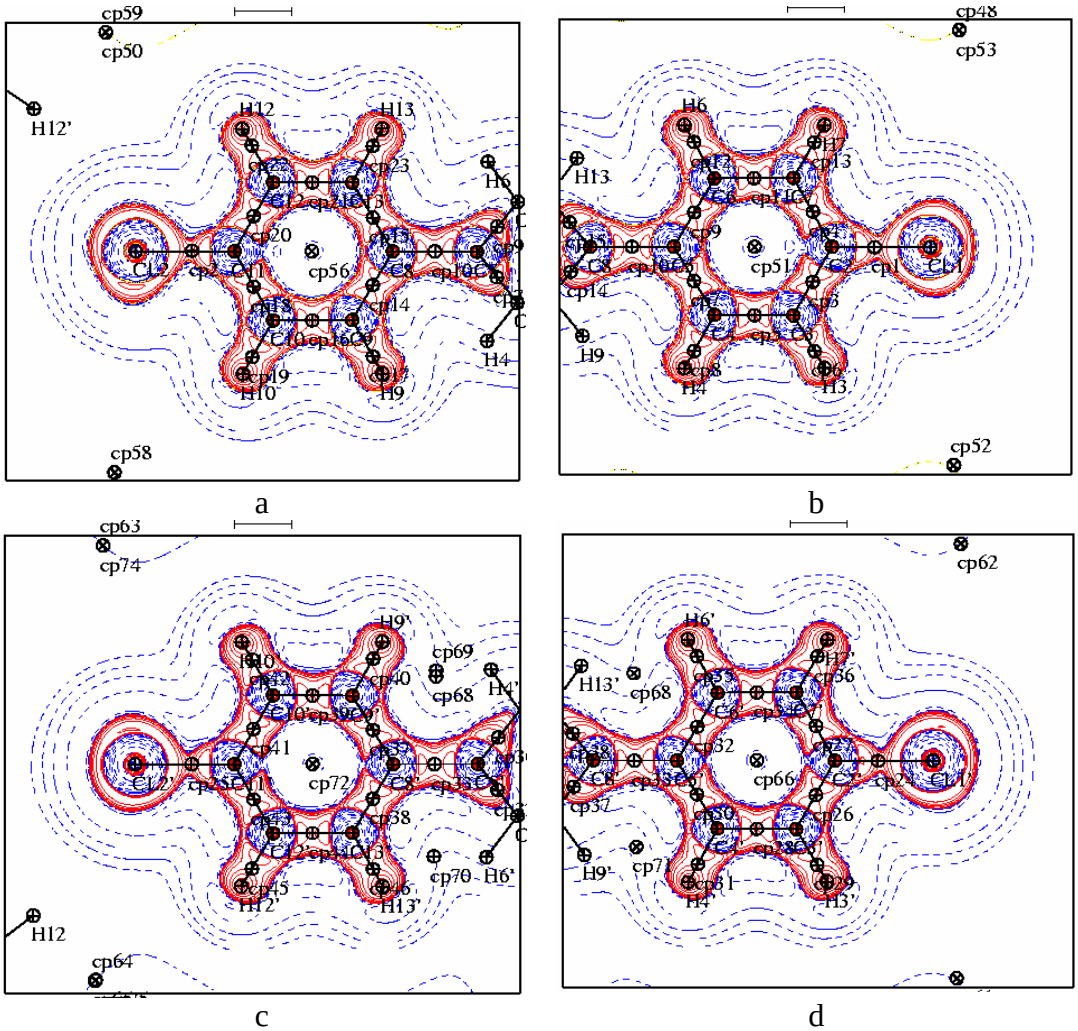


Figure 11. Laplacien de la densité électronique dans le plan de chaque cycle (a et b) de la molécule 1, et (c et d) de la molécule 2. Contours logarithmiques (positif : bleu, négatif : rouge). Les positions des points critiques (3, -1), (3, +1) et (3, -3) sont signalées par le symbole ⊕.

Tableau 8. Grandeurs topologiques aux points critiques des liaisons intramoléculaires pour les deux molécules de l'unité asymétrique de dichlorobiphényle.

Molécule 1

Liaison covalente	d_{At1-pc} (Å)	d_{pc-At2} (Å)	$\nabla^2\rho$ (e/Å^5)	ρ (e/Å^3)	λ_1 (e/Å^5)	λ_2 (e/Å^5)	λ_3 (e/Å^5)	ε	$\lvert\lambda_1/\lambda_3\rvert$
Cl_1–C_2	0,9824	0,7546	-3,37	1,32	-8,11	-7,03	11,76	0,13	0,69
Cl_2–C_{11}	0,9886	0,7498	-2,74	1,34	-8,08	-7,01	12,35	0,13	0,65
C_2–C_3	0,7007	0,6893	-19,53	2,17	-17,21	-13,63	11,31	0,21	1,52
C_2–C_7	0,7036	0,6874	-18,97	2,15	-16,83	-13,51	11,37	0,20	1,48
C_3–C_4	0,6998	0,6923	-19,72	2,16	-16,78	-13,69	10,74	0,18	1,56
C_4–C_5	0,7056	0,6982	-18,42	2,08	-16,03	-13,30	10,91	0,17	1,47
C_5–C_6	0,6977	0,7017	-18,66	2,08	-16,21	-13,21	10,75	0,18	1,51
C_6–C_7	0,6919	0,7012	-19,39	2,13	-16,57	-13,47	10,66	0,19	1,55
C_5–C_8	0,7420	0,7403	-13,10	1,84	-13,25	-11,89	12,04	0,10	1,10
C_8–C_9	0,6858	0,7135	-18,55	2,14	-16,27	-13,53	11,24	0,17	1,45
C_8–C_{13}	0,6928	0,7080	-18,00	2,11	-16,03	-13,20	11,23	0,17	1,43
C_9–C_{10}	0,7068	0,6870	-19,44	2,18	-16,65	-13,87	11,08	0,17	1,50
C_{10}–C_{11}	0,6903	0,7002	-18,51	2,14	-16,59	-13,41	11,49	0,19	1,44
C_{11}–C_{12}	0,6979	0,6924	-18,49	2,15	-16,55	-13,50	11,57	0,18	1,43
C_{12}–C_{13}	0,6958	0,6983	-18,94	2,16	-16,40	-13,66	11,12	0,17	1,47
C_3–H_3	0,7411	0,3417	-17,91	1,76	-17,17	-16,04	15,30	0,06	1,12
C_4–H_4	0,7326	0,3498	-16,89	1,76	-16,74	-15,66	15,51	0,06	1,08
C_6–H_6	0,7439	0,3386	-17,61	1,75	-17,07	-15,93	15,39	0,06	1,11
C_7–H_7	0,7263	0,3565	-17,73	1,79	-16,96	-15,95	15,18	0,06	1,12
C_9–H_9	0,7312	0,3513	-17,71	1,78	-17,09	-15,91	15,28	0,07	1,12
C_{10}–H_{10}	0,7424	0,3400	-16,94	1,74	-16,75	-15,95	15,75	0,05	1,06
C_{12}–H_{12}	0,7466	0,3360	-17,77	1,74	-16,86	-16,14	15,23	0,04	1,11
C_{13}–H_{13}	0,7453	0,3376	-17,60	1,74	-16,95	-15,96	15,32	0,06	1,11

Molécule 2

Liaison	d_{At1-pc} (Å)	d_{pc-At2} (Å)	$\nabla^2\rho$ (e/Å^5)	ρ (e/Å^3)	λ_1 (e/Å^5)	λ_2 (e/Å^5)	λ_3 (e/Å^5)	ε	$\lvert\lambda_1/\lambda_3\rvert$
Cl_1'–C_2'	0,9674	0,7698	-2,93	1,33	-7,89	-7,38	12,34	0,06	0,64
Cl_2'–C_{11}'	0,9880	0,7501	-2,72	1,36	-8,07	-7,23	12,58	0,10	0,64
C_2'–C_3'	0,7075	0,6845	-19,27	2,17	-16,81	-13,92	11,46	0,17	1,47
C_2'–C_7'	0,7004	0,9601	-19,66	2,20	-17,12	-14,11	11,58	0,17	1,48
C_3'–C_4'	0,6906	0,7031	-19,17	2,17	-16,41	-13,83	11,06	0,16	1,48
C_4'–C_5'	0,7072	0,6938	-18,51	2,13	-16,24	-13,56	11,29	0,16	1,44
C_5'–C_6'	0,6982	0,7015	-18,44	2,12	-16,17	-13,46	11,18	0,17	1,45
C_6'–C_7'	0,6914	0,7025	-19,27	2,17	-16,52	-13,83	11,09	0,16	1,49
C_5'–C_8'	0,7515	0,7312	-12,86	1,82	-13,09	-11,70	11,93	0,11	1,10
C_8'–C_9'	0,6955	0,7037	-18,67	2,11	-16,24	-13,44	11,01	0,17	1,48
C_8'–C_{13}'	0,6947	0,7060	-18,39	2,11	-16,14	-13,36	11,11	0,17	1,45
C_9'–C_{10}'	0,6963	0,6959	-19,79	2,16	-16,72	-13,83	10,77	0,17	1,55
C_{10}'–C_{11}'	0,6948	0,6934	-19,18	2,14	-16,80	-13,55	11,17	0,19	1,50
C_{11}'–C_{12}'	0,6956	0,6945	-18,63	2,12	-16,60	-13,27	11,25	0,20	1,48
C_{12}'–C_{13}'	0,6935	0,6995	-19,13	2,15	-16,50	-13,53	10,90	0,18	1,51
C_3'–H_3'	0,7277	0,3551	-17,27	1,79	-16,78	-15,99	15,49	0,05	1,08
C_4'–H_4'	0,7196	0,3633	-17,92	1,81	-16,98	-16,00	15,06	0,06	1,13
C_6'–H_6'	0,7432	0,3393	-17,13	1,75	-16,94	-16,17	15,99	0,05	1,06
C_7'–H_7'	0,7284	0,3544	-17,55	1,77	-16,65	-15,90	15,00	0,05	1,11
C_9'–H_9'	0,7374	0,3455	-17,94	1,80	-17,37	-16,41	15,85	0,06	1,10
C_{10}'–H_{10}'	0,7224	0,3600	-17,44	1,77	-16,72	-15,64	14,93	0,06	1,12
C_{12}'–H_{12}'	0,7319	0,3505	-18,36	1,77	-16,97	-16,22	14,83	0,04	1,14
C_{13}'–H_{13}'	0,7278	0,3553	-17,70	1,77	-16,87	-15,77	14,93	0,07	1,13

II.5.3. Caractérisation des interactions intermoléculaires

Les interactions Cl···Cl dans ce composé sont de type I (**Figure 12**) et possèdent des distances très courtes (3,30 et 3,32 Å). Aux points critiques d'interaction, elles présentent des valeurs de ρ et de $\nabla^2\rho$ (voir **tableau 9**) plus importantes que celles observées pour les interactions Cl···Cl déjà caractérisées dans les composés C_6Cl_6 et $C_6Cl_4N_2O_4$. Ces interactions C-Cl···Cl-C, entre molécules suivant l'axe cristallographique $\vec{b}$, sont linéaires puisque les angles θ_1 et θ_2 avoisinent 180°. Pour une interaction linéaire, nous avons tendance à prédire des distances Cl···Cl longues. Or ici la distance de l'interaction (Cl···Cl) est courte et par conséquent les valeurs de ρ et de $\nabla^2\rho$ au point critique (3,-1) augmentent. Ce phénomène, peu courant, provient de l'anisotropie de la densité électronique des atomes de chlore. Pour les six interactions Cl···H, nous remarquons le comportement un peu particulier de l'interaction Cl_1^{i} $\cdots H_{10}^{'iv}$. En effet, malgré le fait que cette interaction présente la distance la plus courte parmi les six interactions Cl···H, la valeur deρ au point critique reste la plus petite. La diminution de la densité électronique et l'augmentation de la valeur λ_3 au point critique (lorsque λ_1 et λ_2 restent faibles pour cette distance) par rapport aux autres contacts Cl···H indique une augmentation de la polarisation associée à cette interaction. Cet accroissement de la polarisation, qui modifie le comportement des propriétés topologiques en fonction de la distance, est attendu pour une interaction faible à couches fermées. Il a bien sûr des conséquences sur les propriétés énergétiques associées à l'interaction $Cl_1^{i}\cdots H_{10}^{'iv}$ et conduit donc à la diminution significative du rapport |V|/G et à une augmentation très importante du rapport H/ρ. La géométrie très linéaire de ce contact (θ_2(C-Cl···H) = 162°) permet de très bien orienter la partie négative de la densité déformation de l'atome H'_{10} (δ^+) vers la densité de déformation positive de l'atome Cl_1 (δ^-), ce qui pourrait être lié à l'augmentation de la polarisation de la densité de cette interaction.

Un deuxième contact Cl···H qui mérite d'être signalé est celui qui se produit dans l'unité asymétrique ($Cl_1'^{i}\cdots H_9^{i}$). En effet, malgré le fait qu'il présente la distance la plus longue parmi les six contacts Cl ···H, les valeurs topologiques de ρet de $\nabla^2\rho$ au point critique sont de même ordre de grandeur que celles observées pour d'autres contacts courts, comme $Cl_2'^{i}\cdots H_7^{iv}$ et $Cl_2^{i}\cdots H_{12}^{'iii}$ (voir **tableau 9**). Ces valeurs semblent indiquer une interaction plus intense pour le premier contact que pour les deux derniers, comme le montre les valeurs énergétiques correspondant à ces trois interactions (|V/G| et H/ρ).

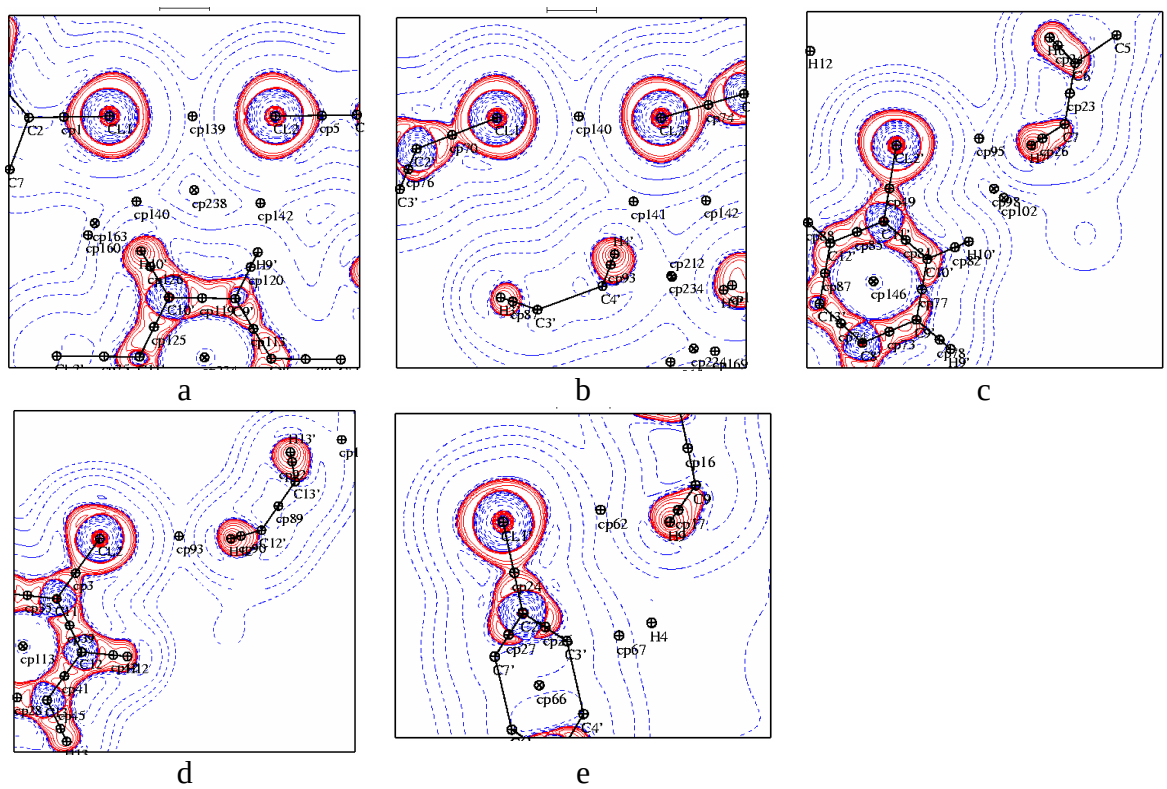


Figure 12: Laplacien $\nabla^2\rho$ dans les plans des interactions halogène. Contours logarithmiques (positif : bleu, négatif : rouge). Les positions des points critiques (3,-1), (3,+1) et (3,-3) sont signalées par le symbole ⊕.

Les interactions intermoléculaires impliquant des atomes C_{ar} sont caractérisées par des valeurs topologiques $0{,}029 < \rho < 0{,}052$ e/Å^3 et $0{,}34 < \nabla^2\rho < 0{,}59$ e/Å^5. Parmi ces interactions, le contact le plus fort est $H_7^{ii}\cdots C_{13}^{'i}$. En effet, la distribution électronique au point critique se caractérise par les valeurs les plus importantes de la densité et du Laplacien, ainsi que par des valeurs énergétiques moins favorables |V/G| de 0,76 et H/ρ de 404 kJ.mol^{-1}.e^{-1}. En revanche, le contact le plus long $C_4^{'i}\cdots H_6^{ii}$ (3,011(5) Å) se caractérise par des paramètres topologiques qui sont les moins importants et des valeurs énergétiques indiquant la faiblesse de cette interaction (|V/G| = 0,68 et H/ρ = 544 kJ.mol^{-1}.e^{-1}). Les valeurs énergétiques indiquent que c'est l'interaction $H_6^{'v}\cdots C_{10}^{i}$ (|V/G| = 0,65 et H/ρ = 714 kJ.mol^{-1}.e^{-1}) qui est la plus faible.

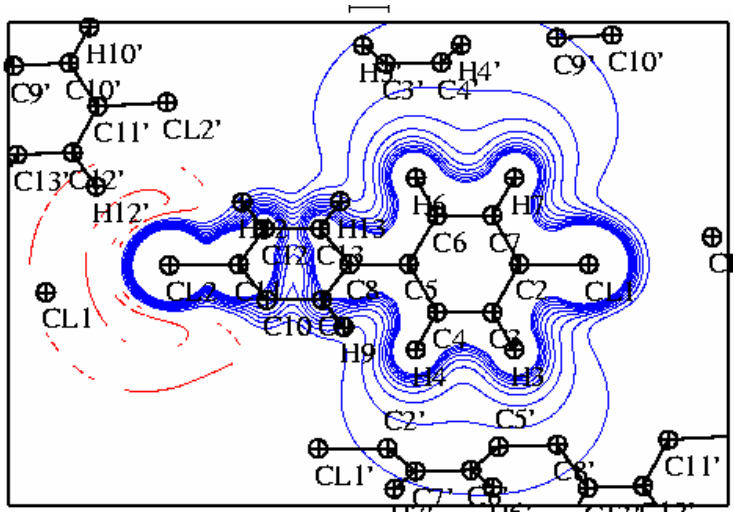
Tableau 9. Propriétés topologiques et énergétiques aux points critiques des interactions intermoléculaires. (Codes de symétrie : i) x, y, z ; ii) -1+x, y, z ; iii) 1+x, -1+y, z ; iv) 1-x, 1-y, z ; v) ½-x, -½+y, ½-z ; vi) 1-x, -y, -z ; vii) –x, 1-y, -z ; viii) 3/2-x, ½+y, ½-z ; ix) x, -1+y, z ; x) x, 1+y, z)

Interaction	d (Å)	ρ e/Å^3	$\nabla^2\rho$ e/Å^5	λ1 e/Å^5	λ2 e/Å^5	λ3 e/Å^5	$\left\|\frac{\lambda_1}{\lambda_3}\right\|$	G kJ.mol^{-1}.a$_o^{-3}$	V kJ.mol^{-1}.a$_o^{-3}$	|V/G|	H/ρ kJ.mol^{-1}.e^{-1}
$Cl_1'^{i}\cdots Cl_2'^{ix}$	3,3027(2)	0,07	0,71	-0,19	-0,17	1,07	0,18	16,57	-13,91	0,84	256
$Cl_1^{i}\cdots Cl_2^{x}$	3,3201(2)	0,07	0,69	-0,17	-0,15	1,02	0,17	15,87	-13,01	0,82	292
$Cl_1^{i}\cdots H_{10}'^{iv}$	2,763(6)	0,03	0,68	-0,11	-0,08	0,87	0,13	13,47	-8,41	0,63	1004
$Cl_2^{x}\cdots H_9'^{iv}$	2,839(5)	0,04	0,60	-0,13	-0,12	0,84	0,16	12,42	-8,60	0,69	609
$Cl_2'^{i}\cdots H_4'^{vii}$	2,890(7)	0,04	0,58	-0,13	-0,11	0,82	0,16	12,26	-8,64	0,70	565
$Cl_2'^{i}\cdots H_7^{iv}$	3,048(6)	0,03	0,40	-0,09	-0,08	0,57	0,16	8,20	-5,39	0,66	652
$Cl_2^{i}\cdots H_{12}'^{iii}$	3,087(7)	0,03	0,35	-0,07	-0,06	0,48	0,15	7,02	-4,51	0,64	677
$Cl_1'^{i}\cdots H_9^{i}$	3,123(5)	0,03	0,38	-0,08	-0,08	0,54	0,15	7,95	-5,52	0,69	506
$Cl_2'^{i}\cdots C_9'^{vii}$	3,6523(5)	0,03	0,34	-0,04	-0,03	0,42	0,10	7,16	-4,93	0,69	505
$Cl_1'^{i}\cdots C_{12}^{ii}$	3,7377(4)	0,03	0,38	-0,07	-0,06	0,52	0,13	7,95	-5,42	0,68	549
$Cl_1'^{i}\cdots C_{13}^{ii}$	3,7462(4)	0,03	0,38	-0,07	-0,04	0,49	0,14	7,87	-5,37	0,68	541
$Cl_2^{i}\cdots C_6'^{v}$	3,6858(4)	0,03	0,4	-0,07	-0,05	0,52	0,13	8,35	-5,83	0,70	503
$C_3'^{i}$-$C_2'^{i}\cdots H_4^{i}$	2,837(5)	0,04	0,44	-0,08	-0,04	0,55	0,15	9,25	-6,45	0,70	531
$C_5'^{i}\cdots H_3^{i}$	2,777(5)	0,04	0,49	-0,07	-0,06	0,62	0,11	10,27	-7,27	0,71	513
$C_9'^{i}\cdots H_3^{i}$	2,786(7)	0,05	0,56	-0,13	-0,12	0,81	0,16	12,20	-9,01	0,74	453
$C_5'^{i}$-$C_4'^{i}\cdots H_6^{ii}$	3,011(5)	0,03	0,35	-0,05	-0,02	0,41	0,12	7,13	-4,82	0,68	544

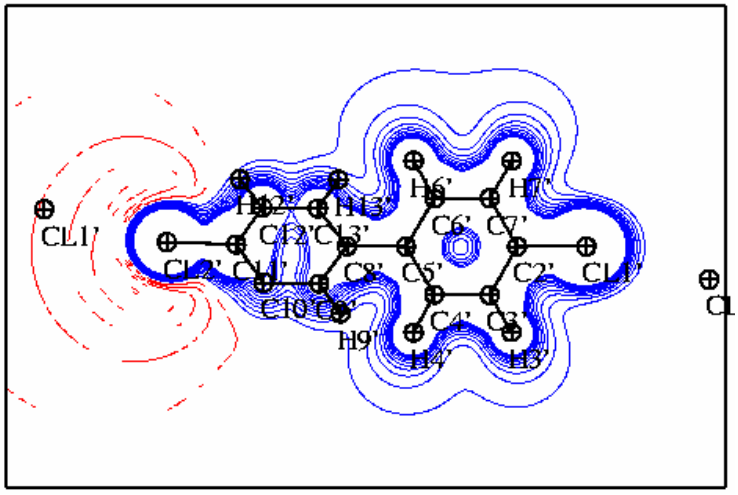
$C_4^{i}\cdots H_{12}^{'v}$	2,771(7)	0,05	0,59	-0,14	-0,13	0,86	0,16	12,93	-9,78	0,76	415
$C_8^{i}\cdots H_{12}^{'v}$	2,891(6)	0,03	0,43	-0,07	-0,03	0,53	0,13	8,89	-6,14	0,69	543
$H_6^{'v}\cdots C_{10}^{i}$	2,799(6)	0,03	0,47	-0,06	-0,02	0,56	0,11	9,57	-6,25	0,65	714
$C_{11}^{'v}$ -$C_{10}^{'v}\cdots H_7^{'i}$	3,006(6)	0,03	0,36	-0,06	-0,04	0,47	0,13	7,54	-5,19	0,69	514
C_9^{i} -$C_{10}^{i}\cdots H_{13}^{'v}$	2,929(5)	0,03	0,42	-0,07	-0,03	0,52	0,13	8,82	-6,10	0,69	534
$C_5^{i}\cdots H_9^{vi}$	3,080(6)	0,03	0,39	-0,06	-0,03	0,47	0,13	8,13	-5,75	0,71	468
$C_9^{i}\cdots C_9^{vi}$	3,5492(9)	0,04	0,42	-0,08	-0,03	0,53	0,15	8,87	-6,38	0,72	452
$(C_6^{i}$ -C_2^{i} -$C_7^{i})\cdots H_{10}^{vi}$	2,851(6)	0,04	0,45	-0,08	-0,03	0,57	0,14	9,43	-6,60	0,70	522
C_{11}^{i} -$C_{12}^{i}\cdots H_4^{'vi}$	2,856(5)	0,03	0,4	-0,08	-0,04	0,52	0,15	8,15	-5,41	0,66	623
$C_{13}^{i}\cdots H_3^{'vi}$	2,888(5)	0,03	0,38	-0,07	-0,04	0,49	0,14	7,74	-5,13	0,66	613
$H_7^{ii}\cdots C_{13}^{'i}$	2,740(7)	0,05	0,59	-0,14	-0,11	0,84	0,17	12,93	-9,84	0,76	404
$C_8^{'i}\cdots H_7^{'ii}$	2,917(5)	0,03	0,36	-0,06	-0,01	0,43	0,14	7,42	-5,04	0,68	544
C_2^{i} -$C_3^{i}\cdots H_{12}^{viii}$	2,859(7)	0,04	0,45	-0,09	-0,06	0,59	0,15	9,44	-6,70	0,71	490

II.6. Analyse du potentiel électrostatique

Le potentiel électrostatique calculé pour chaque molécule de l'unité asymétrique, en fin d'affinement multipolaire, est représenté sur la **figure 13**. Les quatre minima de potentiel sont proches des quatre atomes de chlore. Pour Cl_2 et Cl_2' les minima sont beaucoup plus négatifs, et donc plus visibles avec les niveaux de contours choisis sur les cartes (**Figure 13**), que pour Cl_1 et Cl_1'. Aux alentours des molécules, les régions les plus positives et étendues sont proches des atomes d'hydrogène.



a



b

Figure 13. Potentiel électrostatique calculé à partir du modèle multipolaire correspondant à chacune des deux molécules de l'unité asymétrique pseudo-isolées. Contours de 0,05 eÅ^{-1} (positif : bleu, négatif : rouge).

La représentation du gradient du potentiel électrostatique (**figure 14**) nous permet de localiser avec plus de précision les minima du potentiel électrostatique, qui correspondent aux sites nucléophiles de la molécule. A partir de la disposition des lignes de gradient, les points nucléophiles se trouvent sur les bassins électrostatiques des atomes de chlore. Ceux-ci sont fermés, en accord avec la charge négative de ces atomes. Les bassins électrostatiques des atomes Cl_2 et Cl_2' sont plus contractés que ceux des atomes Cl_1, Cl_1', ce qui est en rapport direct avec des charges nettes plus négatives pour Cl_2 et Cl_2'. Par ailleurs, les bassins électrostatiques des atomes d'hydrogène sont tous ouverts, en cohérence avec la charge positive portée par ces atomes. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour les autres composés étudiés dans les chapitres précédents.

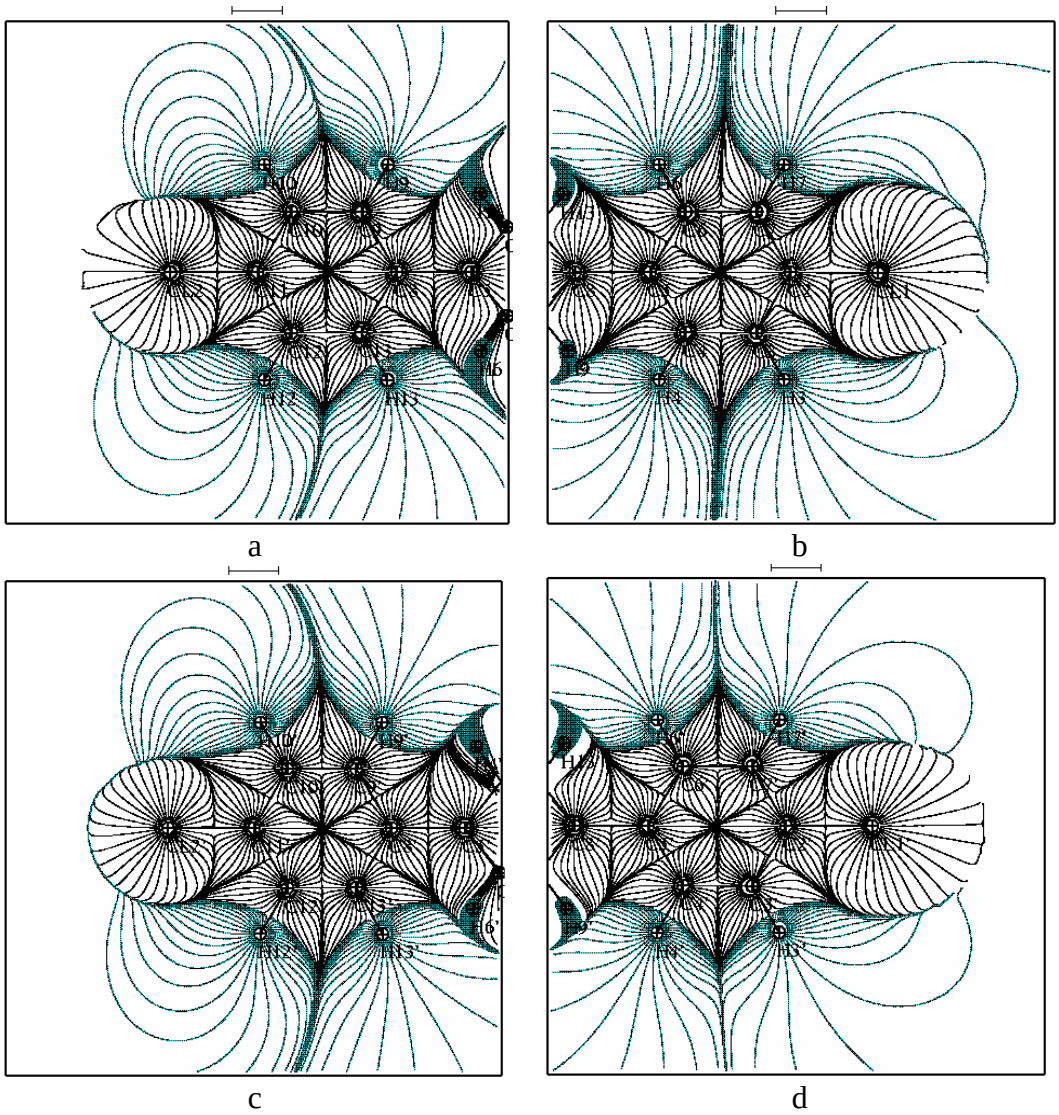


Figure 14. Gradient du potentiel électrostatique calculé dans le plan de chaque cycle (a et b) de la molécule 1, et (c et d) de la molécule 2 pseudo-isolée.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la structure cristalline du dichlorobiphényle, qui cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) avec 2 molécules par unité asymétrique.

A partir du modèle multipolaire, les calculs topologiques et les analyses réalisées ont mis en évidence l'existence des interactions intermoléculaires. Ces interactions impliquent principalement des atomes halogène (Cl···Cl et Cl···H) et des électrons π (C_{ar}···H, C_{ar}···C_{ar} et C_{ar}···Cl), elles assurent ainsi la cohésion de l'édifice cristallin. Les deux interactions Cl···Cl de type I sont très linéaires et beaucoup plus courtes (3,3027(2) et 3,3201(2) Å) que celles observées dans les structures de C_6Cl_6 et $C_6Cl_4(NO)_2$. Il faut souligner, que pour ces interactions, les valeurs de la densité et du Laplacien sont beaucoup plus élevées que celles observées dans les deux composés précédents. En ce qui concerne les interactions Cl···H, nous avons remarqué que le contact Cl_1^{i}···$H_{10}^{'iv}$ présente la particularité d'être une interaction qui possède des caractéristiques topologiques et énergétiques typiques des interactions polarisées, ce qui la distingue des autres interactions Cl···H observées pour ce composé.

La charge négative des atomes de chlore a été encore corroborée par les analyses du potentiel électrostatique et du gradient du potentiel électrostatique.

Références bibliographiques

[1] A. Hargreaves, S. H. Rizvi, Acta Cryst., 1962, 15, 365-373

[2] G. P. Charbonneau, Y. Delugeard, Acta Cryst., 1977, B33, 1586-1588

[3] G. Luthe, D. C. Swenson, L. W. Robertson, Acta Cryst., 2007, B63, 319-327

[4] V. D. Sluis, G. W. H. Moes, H. Behm, C. Smykalla, P. T. Beurskens, A. T. H. Lenstra, Acta Cryst., 1990, C46, 2169-2171

[5] C. P. Brock, M. S. Kuo, H. A. Levy, Acta Cryst., 1978, B34, 981-985

[6] P. Kronebusch, W. B. Gleason, D. Britton, Cryst. Struct. Comm., 1976, 5, 839-842

[7] D. Britton, Acta Cryst., 2005, E61, o187-o188

[8] M. H. Lemée, L. Toupet, Y. Délugeard, J. C. Messager, H. Cailleau, Acta Cryst., 1987, B43, 466-470

[9] CrysAlis, Oxford Diffraction Polar Sp., CCD data Redution GUI, version 1,117,27p5

[10] R.H.Blessing, Crystallogr.Rev., 1987, 1, 3 -58(nouvelle version 2008)

[11] G. M. Sheldrick (1990). SHELXS, Acta Cryst., A46, 467-473

[12] G. M. Sheldrick, SHELX97, programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). University of Göttingen, Germany 1997

[13] A. K. Mohamed, N. Auner, M. Bolte, Acta Cryst., 2003, E59, o476-o477

[14] J. Trotter, Acta Cryst., 1961, 14, 1135-1140

[15] S. A. Chawdhury, A. Hargreaves, S. H. Rizvi, Acta Cryst., 1968, B24, 1633-1638

[16] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte & C. Jelsch, 2001, J. Appl. Cryst.34, 214- 223

[17] P. Gracia, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 2007

[18] N. K. Hasen, P. Coppens, 1978, Acta Cryst., A34, 909

[19] F. H. Allen, Acta Cryst., 1986, B42, 515-522

[20] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1987, 12, S1-S19

[21] M. Souhassou, C. Lecomte, R. H. Blessing, A. Aubry, M. M. Rohmer, R. Weist, M. Bénard, M. Marraud, Acta Cryst., 1991, B47, 253-266

[22] B. Guillot, N. Muzet, E. Artacho, C. Lecomte, C. Jelsch, J. Phys. Chem., 2003, B107(34), 9109-9121

[23] K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, D. G. Golovanov, S. Y. Ketkov, M. Y. Antipin, J. Phys. Chem., 2006, A110(10), 6545-6551

[24] N. Bouhmaida, F. Bonhomme, B. Guillot, C. Jelsch, N. E. Ghermani, Acta Cryst., 2009, B65, 363-374

[25] M. Souhassou & R. H. Blessing, J. Appl. Cryst.,1999,32, 210-217

[26] R. Bianchi, A. Forni, T. Pilati, Acta Cryst., 2004, B60, 559-568

[27] J. Oddershede, S. Larsen, J. Phys. Chem., 2004, A108, 6, 1057-1063

CHAPITRE 6

TRIPHENYLECHLOROMETHANE

$C_{19}H_{15}Cl$

I. Structure cristalline

Le triphénylechlorométhane est connu pour présenter plusieurs structures cristallines selon ses différents polymorphes. Sa structure hexagonale a été déterminée pour la première fois par Wang et Lu en 1944 (paramètres de maille : a = 13,97 ± 0,02 Å, c = 13,17 ± 0,02 Å) [1].

Deux autres structures cristallines de triphénylechlorométhane ont été déterminées lorsque les cristaux ont été obtenus par recristallisation à partir des différentes solutions. En effet, Dunand et col. [2] ont montré que la structure trigonale de triphénylechlorométhane (forme α : groupe d'espace P-3, a = 13,998 Å, c = 13,202 Å, V = 2240 Å^3, Z = 6) pouvait être obtenue à partir d'une solution pure de benzène ou de « *petroleum spirit* », tandis que la structure triclinique (forme β : groupe d'espace P -1, a = 14,175(3) Å, b = 21,346(18) Å, c = 13,079(2) Å, α = 99,96(1), β = 92,71(2), γ = 106,14(2), V = 3725,1 Å^3, Z = 10) pouvait être obtenue à partir d'une solution mixte de *petroleum spirit* / benzène (rapport volumique 0,7/0,3). En 1982, Dunand [3] a présenté une étude plus détaillée sur la structure P-3 de $C_{19}H_{15}Cl$, où il a indiqué l'existence d'une interaction intermoléculaire Cl···Cl linéaire et courte, en forme « tête-à-tête », avec une distance d'interaction de 3,210 Å.

La différence avec les trois composés présentés dans les chapitres précédents, où les atomes de chlore sont liés aux atomes de carbone aromatiques (C_{ar}), est que dans ce composé l'atome de chlore est lié à un atome de carbone C_{sp3}. Cette différence peut-elle conduire à une modification de la distribution de charge de l'atome Cl par rapport à ce que nous avons observé dans les trois composés précédents ? Nous allons essayer de répondre à cette question dans la section II.6.3.

La structure, les interactions et les propriétés de la densité électronique de ce composé sont présentées dans les sections suivantes.

I.1. Cristallogenèse

Comme pour les composés précédents, ici la poudre de triphénylechlorométhane a été purifiée par sublimation. Suite à ce processus, elle a été mise dans un tube sous vide et portée à 94°C pendant un mois. Après sublimation, la cristallisation a donné des spécimens prismatiques et transparents.

I.2. Enregistrement des données de diffraction aux rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal ont été effectuées sur un diffractomètre à quatre cercles SuperNova d'Oxford-Diffraction, équipé d'une micro-source. Les données ont été enregistrées à basse température (T = 100K). L'intégration des images de diffraction a été réalisée à l'aide du programme CrysAlis Red [4]. 364825 réflexions ont été mesurées jusqu'à la résolution de 1,01 $Å^{-1}$. Après correction des intensités du phénomène d'absorption à l'aide du programme ABSORB [5] et après avoir moyenné les réflexions équivalentes avec le programme SORTAV [6], 35944 réflexions uniques ont été retenues (complétude 97,9% et facteur d'accord R_{int} = 0,05) **(Tableau 1)**.

I.3. Détermination de la structure cristalline

La résolution de la structure du triphénylechlorométhane (système triclinique, groupe d'espace *P*-1) a été réalisée à l'aide du programme SIR 92 [7], et les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique ont été affinés avec le programme SHELX [8,9] (**Tableau 1**).

Tableau 1. Données cristallographiques, conditions de mesures et facteurs statistiques de l'affinement de la structure du triphénylechlorométhane.

Données du cristal	**Triphénylechlorométhane**	
Formule chimique	$C_{19}H_{15}Cl$	
Masse molaire (g/mol)	278,76	
Diffractomètre	SuperNova Oxford-Diffraction	
Radiation/ Longueur d'onde (Å)	M_o K_α / 0,71073	
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	P-1	
Paramètres de maille (Å, °)	a = 12,9263(2) b = 13,4685(2) c = 13,9396(3)	α = 117,229(2) β = 93,300(1) γ = 91,847(1)
Volume (Å^3)	2149,65	
Z	6	
μ (mm^{-1})	0,25	
Dimension (mm)	0,18 x 0,18 x 0,24	
2θ max (^{o}) $(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	91,36 1,01	
Indices de Miller	$-25 \leq h \leq 25$ $-27 \leq k \leq 24$ $-27 \leq l \leq 27$	
Réflexions mesurées	364825	
Complétude en $(\sin\theta/\lambda)_{max}$	97,9%	
Correction d'absorption	Analytique à partir de l'indexation des faces	
T_{min}/ T_{max}	0,944/0,967	
Réflexions uniques	35944	
R(int)	0,05	
Affinement (moindre carrés)	F^2	
Réflexions (I>2 σ(I))/ restreintes/ paramètres	23028/0/721	
Facteur d'accord (Shelx)	$R_1(F)$ = 0,075	
Facteur d'accord (I>2σ(I)) (Shelx)	$R_1(F)$ = 0,042 wR_2 (F^2) = 0,13	
G.o.F (Shelx)	1,22	
Facteur d'accord (Mopro)	$R_1(F)$ = 0,021 R_w (F) = 0,015	
G.o.F (Mopro)	1,24	

I.4. Description de la structure cristalline

Le triphénylechlorométhane cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace *P*-1) avec 6 molécules par maille (**Figure 1**). A T = 100K, les paramètres de maille (a = 12,9263(2) Å, b = 13,4685(2) Å, c = 13,9396(3) Å, α = 117,229(2)°, β = 93,300 (1)°, γ = 91,847(1)°) sont proches de ceux trouvés par Dunand [2] pour la structure cristalline déterminée dans le système trigonal, également avec Z = 6.

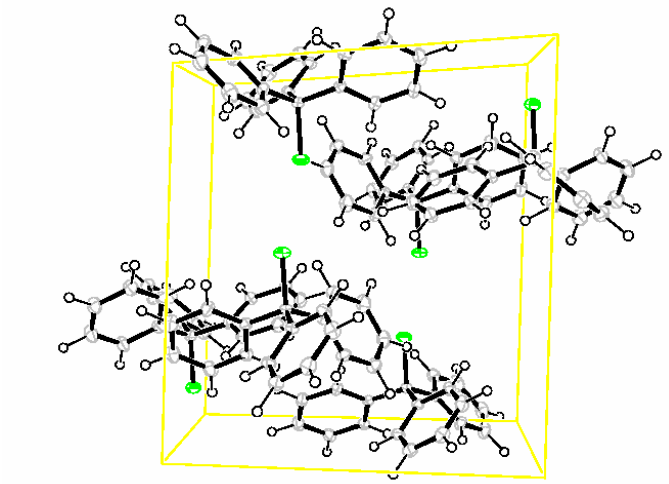


Figure 1. Vue ORTEP de la maille cristalline du triphénylechlorométhane.

L'unité asymétrique est formée par 3 molécules de triphénylechlorométhane (**Figure 2**) et tous les atomes sont sur des positions générales.

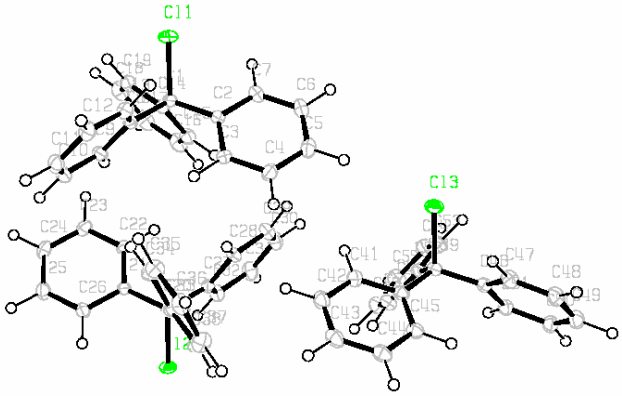


Figure 2. Vue ORTEP de trois molécules appartenant à l'unité asymétrique.

Pour chaque molécule, la valeur moyenne des angles φ (Cl-C_{sp3}-C_{ar}) est de 107°, et celle des angles ω (C_{ar}-C_{sp3}-C_{ar}) est de 112° (voir **figure 3** et **tableau 2**). Ces angles montrent que les trois molécules sont très semblables.

Tableau 2. Angles (°) intramoléculaires impliquant les groupements phényles

Molécule 1		Molécule 2		Molécule 3	
Angle	°	Angle	°	Angle	°
(Cl_1-C_1-C_2)	106,09(2)	(Cl_2-C_{20}-C_{21})	106,61(2)	(Cl_3-C_{39}-C_{40})	105,37(2)
(Cl_1-C_1-C_8)	106,40(2)	(Cl_2-C_{20}-C_{27})	107,03(2)	(Cl_3-C_{39}-C_{46})	106,03(3)
(Cl_1-C_1-C_{14})	106,81(2)	(Cl_2-C_{20}-C_{33})	108,17(2)	(Cl_3-C_{39}-C_{52})	106,68(3)
(C_2-C_1-C_8)	112,50(2)	(C_{21}-C_{20}-C_{27})	111,86(3)	(C_{40}-C_{39}-C_{46})	112,92(4)
(C_2-C_1-C_{14})	112,71(4)	(C_{21}-C_{20}-C_{33})	111,05(2)	(C_{40}-C_{39}-C_{52})	112,96(4)
(C_8-C_1-C_{14})	111,78(3)	(C_{27}-C_{20}-C_{33})	111,82(3)	(C_{46}-C_{39}-C_{52})	112,19(4)

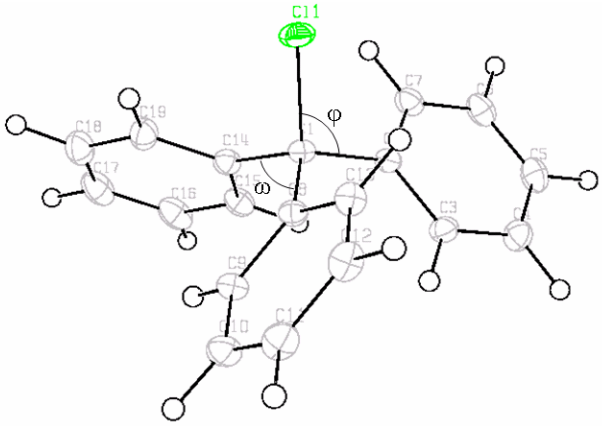


Figure 3. Vue ORTEP d'une molécule du triphénylechlorométhane portant la définition des angles φ et ω.

Les liaisons covalentes

Les valeurs indiquées dans le **tableau 3** montrent que les liaisons C_{sp2} – C_{sp2} et C_{sp2} – H présentent des distances très similaires à celles trouvées pour les trois composés précédents (< C_{ar} – C_{ar}) > = 1,3937 Å et < C_{ar}– H > = 1,083 Å). Les distances moyennes des liaisons C_{sp3} – Cl, et C_{sp3} –C_{sp2} sont respectivement de 1,8501 Å et 1,5258 Å. Elles sont tout à fait comparables à celles qui ont été déterminées par diffraction des rayons X et des neutrons par Allen et col. [10] (1,849 Å pour la liaison C_{sp3} – Cl et 1,527 Å pour C_{sp3} – C_{sp2}).

Tableau 3. Distances des liaisons covalentes dans les trois molécules de triphénylechlorométhane appartenant à l'unité asymétrique. En « **gras** » sont indiquées les liaisons $C_{sp2} – C_{sp3}$.

Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)
$C_1–Cl_1$	1,8475(3)	$C_{20}–Cl_2$	1,8349(3)	$C_{39}–Cl_3$	1,8679(3)
$C_1–C_2$	**1,5237(5)**	**$C_{20}–C_{21}$**	**1,5266(5)**	**$C_{39}–C_{40}$**	**1,5284(5)**
$C_2–C_3$	1,3947(4)	$C_{21}–C_{22}$	1,3939(4)	$C_{40}–C_{41}$	1,4020(5)
$C_3–C_4$	1,3968(4)	$C_{22}–C_{23}$	1,3962(4)	$C_{41}–C_{42}$	1,3885(5)
$C_4–C_5$	1,3887(5)	$C_{23}–C_{24}$	1,3879(5)	$C_{42}–C_{43}$	1,3965(5)
$C_5–C_6$	1,3940(5)	$C_{24}–C_{25}$	1,3948(5)	$C_{43}–C_{44}$	1,3855(5)
$C_6–C_7$	1,3882(5)	$C_{25}–C_{26}$	1,3896(4)	$C_{44}–C_{45}$	1,3984(4)
$C_7–C_2$	1,3993(4)	$C_{26}–C_{21}$	1,4004(4)	$C_{45}–C_{40}$	1,3931(5)
$C_1–C_8$	**1,5241(5)**	**$C_{20}–C_{27}$**	**1,5276(5)**	**$C_{39}–C_{46}$**	**1,5252(5)**
$C_8–C_9$	1,3937(4)	$C_{27}–C_{28}$	1,3945(4)	$C_{46}–C_{47}$	1,4029(4)
$C_9–C_{10}$	1,3982(4)	$C_{28}–C_{29}$	1,3970(4)	$C_{47}–C_{48}$	1,3890(5)
$C_{10}–C_{11}$	1,3888(5)	$C_{29}–C_{30}$	1,3881(5)	$C_{48}–C_{49}$	1,3972(5)
$C_{11}–C_{12}$	1,3934(5)	$C_{30}–C_{31}$	1,3914(5)	$C_{49}–C_{50}$	1,3864(5)
$C_{12}–C_{13}$	1,3867(4)	$C_{31}–C_{32}$	1,3909(4)	$C_{50}–C_{51}$	1,3980(5)
$C_{13}–C_8$	1,4001(4)	$C_{32}–C_{27}$	1,3986(4)	$C_{51}–C_{46}$	1,3924(4)
$C_1–C_{14}$	**1,5252(5)**	**$C_{20}–C_{33}$**	**1,5276(5)**	**$C_{39}–C_{52}$**	**1,5239(5)**
$C_{14}–C_{15}$	1,3920(4)	$C_{33}–C_{34}$	1,3972(4)	$C_{52}–C_{53}$	1,4006(4)
$C_{15}–C_{16}$	1,3981(5)	$C_{34}–C_{35}$	1,396(4)	$C_{53}–C_{54}$	1,3903(5)
$C_{16}–C_{17}$	1,3876(6)	$C_{35}–C_{36}$	1,3894(5)	$C_{54}–C_{55}$	1,3937(5)
$C_{17}–C_{18}$	1,3930(6)	$C_{36}–C_{37}$	1,3916(5)	$C_{55}–C_{56}$	1,3861(5)
$C_{18}–C_{19}$	1,3881(5)	$C_{37}–C_{38}$	1,3922(5)	$C_{56}–C_{57}$	1,3984(5)
$C_{19}–C_{14}$	1,4008(5)	$C_{38}–C_{33}$	1,3945(4)	$C_{57}–C_{52}$	1,3942(4)
$C_3–H_3$	1,081(2)	$C_{22}–H_{22}$	1,082(2)	$C_{41}–H_{41}$	1,082(2)
$C_4–H_4$	1,083(2)	$C_{23}–H_{23}$	1,084(2)	$C_{42}–H_{42}$	1,083(2)
$C_5–H_5$	1,083(2)	$C_{24}–H_{24}$	1,083(2)	$C_{43}–H_{43}$	1,082(2)
$C_6–H_6$	1,082(2)	$C_{25}–H_{25}$	1,085(2)	$C_{44}–H_{44}$	1,084(2)
$C_7–H_7$	1,082(2)	$C_{26}–H_{26}$	1,084(2)	$C_{45}–H_{45}$	1,084(2)
$C_9–H_9$	1,081(2)	$C_{28}–H_{28}$	1,081(2)	$C_{47}–H_{47}$	1,082(2)
$C_{10}–H_{10}$	1,081(2)	$C_{29}–H_{29}$	1,083(2)	$C_{48}–H_{48}$	1,083(2)
$C_{11}–H_{11}$	1,082(2)	$C_{30}–H_{30}$	1,083(2)	$C_{49}–H_{49}$	1,084(2)
$C_{12}–H_{12}$	1,084(2)	$C_{31}–H_{31}$	1,083(2)	$C_{50}–H_{50}$	1,084(2)
$C_{13}–H_{13}$	1,083(2)	$C_{32}–H_{32}$	1,082(2)	$C_{51}–H_{51}$	1,081(2)
$C_{15}–H_{15}$	1,082(2)	$C_{34}–H_{34}$	1,081(2)	$C_{53}–H_{53}$	1,082(2)
$C_{16}–H_{16}$	1,084(2)	$C_{35}–H_{35}$	1,083(2)	$C_{54}–H_{54}$	1,083(2)
$C_{17}–H_{17}$	1,084(2)	$C_{36}–H_{36}$	1,082(2)	$C_{55}–H_{55}$	1,083(2)
$C_{18}–H_{18}$	1,085(2)	$C_{37}–H_{37}$	1,083(2)	$C_{56}–H_{56}$	1,081(2)
$C_{19}–H_{19}$	1,084(2)	$C_{38}–H_{38}$	1,082(2)	$C_{57}–H_{57}$	1,079(2)

Les interactions intermoléculaires

De façon similaire à ce qui a été observé par Dunand [3] avec la détermination de la structure cristalline du triphénylechlorométhane dans le système trigonal (groupe d'espace *P*-3), nous avons observé également deux interactions halogène···halogène très linéaires, dont une très courte de 0,3 Å inférieure à la somme des rayons de Van der Waals.

La cohésion de la structure cristalline est assurée par les interactions intermoléculaires H···C_{sp^2}(π), Cl···Cl (Hal···Hal de type I), Cl···H, H···H, C_{ar}···C_{ar} et C_{ar}···H (**Figure 4, tableau 4 et tableau 5**).

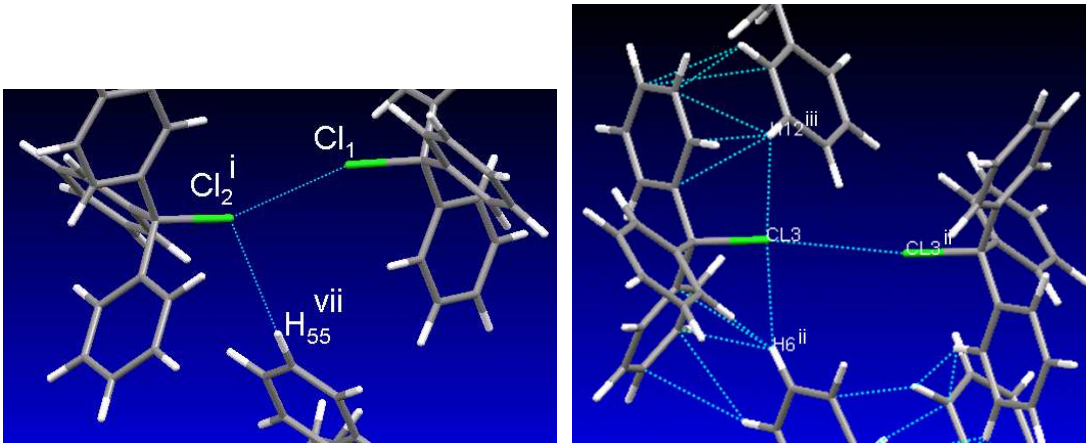


Figure 4. Interactions intermoléculaires dans la structure cristalline du triphénylechlorométhane

Tableau 4. Distances et angles des liaisons halogènes dans la structure cristalline (Codes de symétrie : i) 1+x, y, z ; ii) 2-x, -y, 1-z ; iii) 2-x, 1-y, 1-z ; vii) 2-x, -y, -z

Interaction	Distance (Å)	Angle (°)	
		θ_1	θ_2
Cl_1···Cl_2^{i}	3,2139(1)	156,92(1)	154,61(1)
Cl_3···Cl_3^{ii}	3,5475(2)	167,19(2)	167,19(2)
Cl_3···H_{12}^{iii}	3,030(3)	93,9(1)	140,4(3)
Cl_3···H_6^{ii}	3,067(4)	92,3(1)	143,0(3)
Cl_2^{i}···H_{55}^{vii}	3,104(4)	110,3(1)	136,8(3)

La géométrie des deux interactions Cl···Cl est similaire à celle nommée Hal···Hal type I « head-on ». En effet, les angles de contact θ_1 et θ_2 sont proches de 180°. L'interaction Cl_1···Cl_2^{i} possède une distance très courte (3,2139(1) Å) puisque la somme des rayons de Van der Waals des atomes de Cl est de 3,52 Å. L'autre interaction Hal···Hal dans cette structure (Cl_3···Cl_3^{ii}) présente une distance qui est un peu plus longue (3,5475(2) Å). En plus de ces

deux interactions Cl···Cl, trois interactions intermoléculaires Hal···H sont également présentes, leurs distances étant comprises entre 3,030 - 3,104 Å et leurs angles de contact étant en moyenne θ_1 = 100° et θ_2 = 150°. Dans la structure cristalline, d'autres interactions intermoléculaires présentent également une distance qui est plus courte que la somme des rayons de Van der Waals. Elles concernent des interactions hydrogène H···H, celles entre des atomes de carbone aromatiques (Car···Car) et des interactions Car···H.

Tableau 5. Distances des interactions intermoléculaires qui sont plus courtes que la somme des rayons de Van der Waals (r_C = 1,77 Å, r_{Cl} = 1,76 Å, r_H = 1,2 Å. Codes de symétrie: ii) 2-x, -y, 1-z ; iii) 2-x, 1-y, 1-z ; iv) 1-x, 1-y, -z ; v) 1-x, -y, -z ; vi) 2-x, 1-y,-z ; vii) 2-x, -y, -z ; viii) x, y, 1+z ; ix) 1-x, -y, 1-z

Interaction	**d (Å)**	Interaction	**d (Å)**
$C_{29}\cdots H_{15}$	2,789(3)	$C_{53}^{vii}\cdots H_{18}$	2,843(3)
$C_{29}\cdots H_{41}$	2,862(4)	$C_{54}^{vii}\cdots H_{18}$	2,744(4)
$C_{9}\cdots H_{34}$	2,824(3)	$H_{25}^{iv}\cdots H_{55}^{v}$	2,362(6)
$C_{10}\cdots H_{34}$	2,850(4)	$C_{47}\cdots H_{6}^{ii}$	2,637(3)
$C_{8}\cdots H_{24}^{vi}$	2,796(3)	$C_{6}\cdots H_{17}^{vii}$	2,726(4)
$C_{12}\cdots H_{24}^{vi}$	2,809(4)	$C_{6}\cdots H_{36}^{iii}$	2,787(4)
$C_{13}\cdots H_{24}^{vi}$	2,600(3)	$C_{7}\cdots H_{36}^{iii}$	2,759(3)
$C_{18}\cdots H_{11}^{vi}$	2,777(4)	$C_{5}\cdots H_{35}^{iii}$	2,900(4)
$C_{42}^{iii}\cdots H_{13}$	2,891(4)	$C_{56}\cdots H_{45}^{ix}$	2,813(3)
$C_{43}^{iii}\cdots H_{13}$	2,854(4)	$C_{57}\cdots H_{45}^{ix}$	2,893(4)
$H_{12}\cdots H_{5}^{iii}$	2,262(6)	$H_{49}\cdots H_{31}^{viii}$	2,237(6)
$C_{41}^{iii}\cdots H_{12}$	2,644(3)	$C_{44}^{ix}\cdots H_{51}$	2,733(4)
$C_{18}\cdots H_{30}^{vii}$	2,558(3)	$C_{45}^{ix}\cdots H_{51}$	2,877(4)
$C_{19}\cdots H_{30}^{vii}$	2,732(3)	$C_{50}\cdots H_{57}^{ix}$	2,746(3)

Le **tableau 5** présente les contacts intermoléculaires courts (hors liaisons halogène) dans la structure cristalline de $C_{19}H_{15}Cl$. Parmi eux, il y en a plusieurs qui sont significativement plus courts que la somme des rayons de Van der Waals, comme $C_{18}\cdots H_{30}^{vii}$ et $C_{41}^{iii}\cdots H_{12}$ (d = 2,558(3) Å et 2,644(3) Å, $r_C + r_H$ = 2,97 Å), ou $H_{12}\cdots H_{5}^{vi}$ (d = 2,262(6) Å, $r_H + r_H$ = 2,4 Å). Par ailleurs, à l'intérieur de l'unité asymétrique, les distances associées aux interactions intermoléculaires sont légèrement inférieures à la somme des rayons de Van der Waals. La

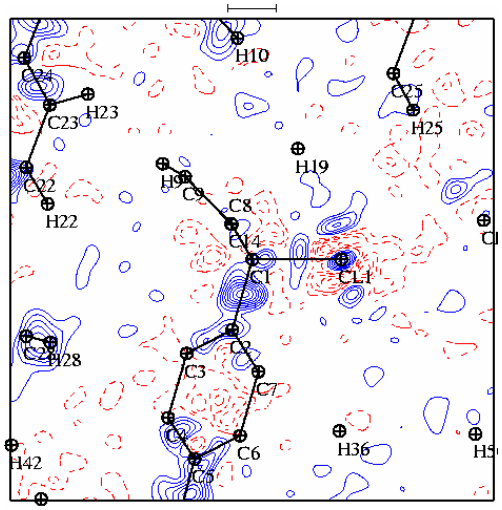
concertation entre ces interactions intermoléculaires est appelée l'effet « phenyl embrace » [11,12].

II. Modélisation de la densité électronique

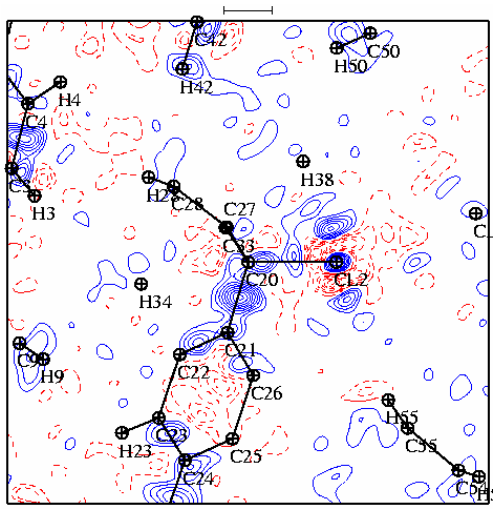
II.1. Modèle d'atomes sphériques et indépendants (modèle IAM)

Avant de réaliser l'affinement multipolaire de la densité électronique cristalline du triphénylechlorométhane, le modèle sphérique IAM a été déterminé à l'aide du programme Mopro [13]. A l'issue de ce modèle, la **figure 5** montre les cartes résiduelles de la densité électronique calculée sur plusieurs plans moléculaires.

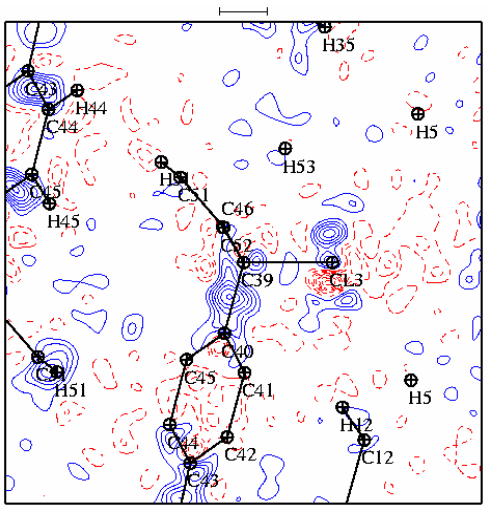
Sur ces cartes on observe une densité résiduelle positive sur les liaisons covalentes et autour des atomes de chlore. La concentration de densité électronique la plus importante se trouve sur les liaisons aromatiques C_{sp^2} – C_{sp^2}. Pour les liaisons simples C_{sp2} – C_{sp3}, la densité résiduelle présente également des valeurs importantes. Une distribution alternée de densité résiduelle positive et négative est observée pour les liaisons C – H. Les liaisons C_{sp3} – Cl possèdent la densité résiduelle la moins importante dans la région intramoléculaire, avec un pic faible centré au milieu de la liaison et deux régions de déficience électronique. Cette densité négative est disposée de part et d'autre du noyau de l'atome de chlore selon la direction de la liaison. Ainsi, les atomes de chlore présentent toujours les mêmes types de résidus autour de leurs positions, comme dans le cas des autres composés étudiés dans ce travail. Enfin, uniquement quelques résidus attribués au bruit fond et répartis de façon homogène en dehors des liaisons chimiques restent dans les cartes indiquant ainsi la bonne qualité des données expérimentales.


H10
C24
C23
H23
C25
H25
H19
C22
H22
H9
C9
C8
C14
C1
CL1
C28
H28
C2
C3
C7
C4
C6
C5
H36
H42

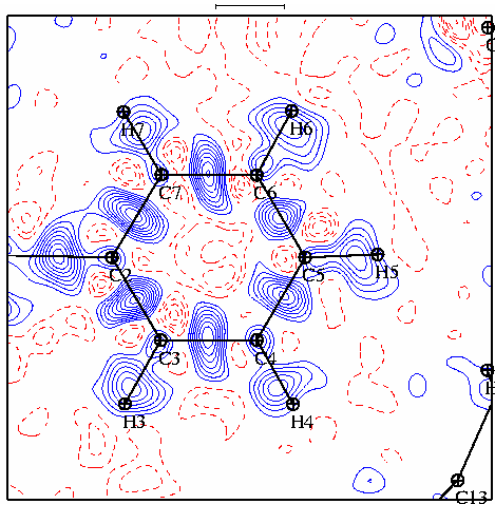
a


C42
H42
H50
C50
H4
C4
H38
H3
H2
C28
C27
C33
C20
CL2
H34
C21
C9
H9
C22
C26
H55
C55
H23
C23
C25
C24

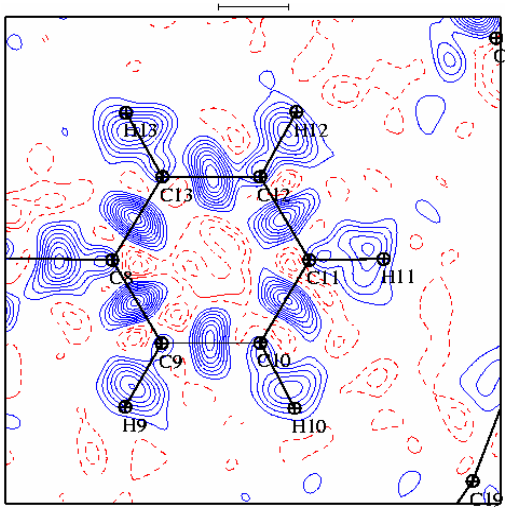
b


H35
C43
H44
C44
H5
H53
C45
H45
C51
C46
C52
C39
CL3
C40
C45
C41
H51
H5
H12
C44
C42
C12
C43

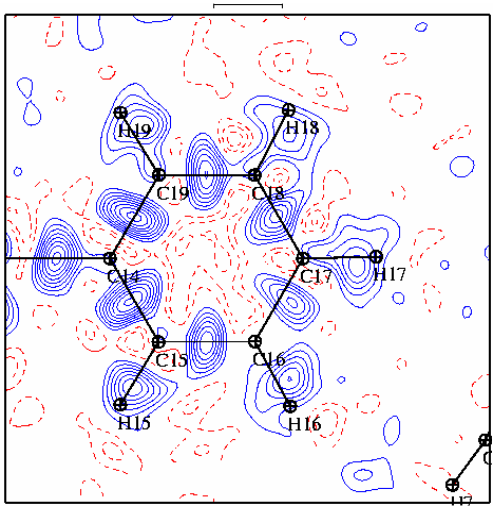
c


H7
H6
C7
C6
C2
C5
H5
C3
C4
H3
H4
C13

d


H13
H12
C13
C12
C8
C11
H11
C9
C10
H9
H10
C19

e


H19
H18
C19
C18
C14
C17
H17
C15
C16
H15
H16

f

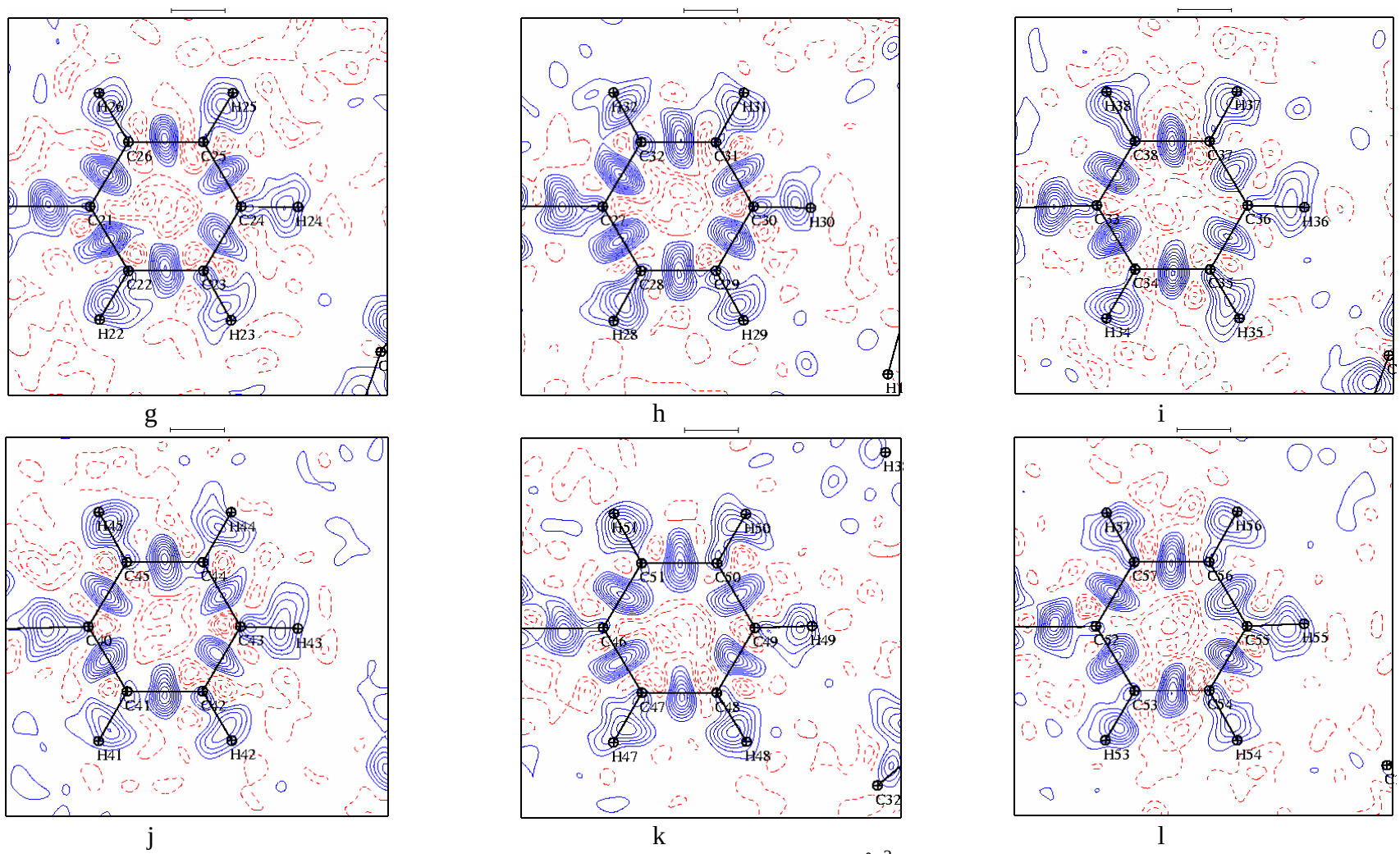


Figure 5. Densité électronique résiduelle à l'issue du modèle IAM. Contours de 0,05 eÅ^{-3} (positif : bleu, négatif : rouge). Cartes calculées avec les réflexions $0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0{,}9$ Å^{-1}

II.2. Affinement multipolaire

Dans l'étape suivante, l'affinement du modèle multipolaire de Hansen et Coppens [14] a été réalisé à l'aide du programme Mopro. Les valeurs caractéristiques de la fonction radiale (ξ et n_l) des atomes de chlore, de carbone et d'hydrogène sont les mêmes que celles utilisées dans l'étude du dichlorobiphényle. Les repères locaux des atomes de la molécule 1 (M1) de l'unité asymétrique sont définis dans la **figure 6**. La définition des repères locaux est la même pour les deux autres molécules de l'unité asymétrique.

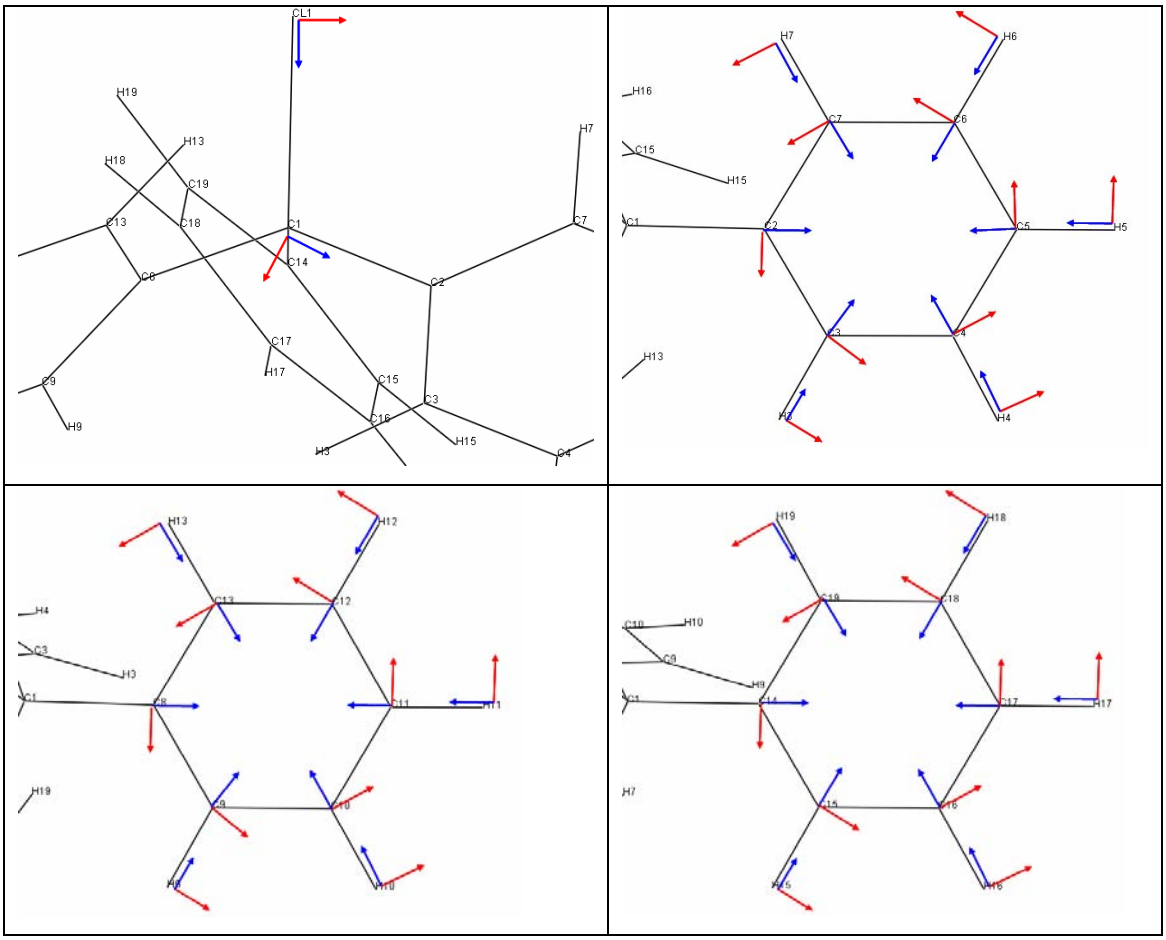


Figure 6. Définition des repères locaux atomiques pour la molécule 1 de l'unité asymétrique (bleue : axe X, rouge : axe Y ; l'axe Z est orthogonale aux axes X et Y).

Qualité de l'affinement multipolaire

Une analyse des liaisons rigides a été réalisée pour vérifier la déconvolution entre les paramètres d'agitation thermique et ceux de la densité électronique (**Tableau 6**).

Tableau 6. Amplitudes moyennes de déplacement des atomes (Z^2_i) et différence entre les projections de ces amplitudes sur les liaisons covalentes ($\Delta Z_{i,j}$) du triphénylechlorométhane.

Molécule 1

Atome 1	Atome 2	Z^2_{At1}	Z^2_{At2}	$\Delta Z_{A,B}$
CL1	C1	0,0127	0,0133	-0,0006(1)
C1	C2	0,0187	0,0180	0,0007(3)
C1	C8	0,0169	0,0170	-0,0001(3)
C1	C14	0,0181	0,0181	-0,0000(3)
C2	C3	0,0173	0,0175	-0,0002(3)
C2	C7	0,0159	0,0164	-0,0005(3)
C3	C4	0,0185	0,0189	-0,0003(3)
C4	C5	0,0274	0,0276	-0,0002(3)
C5	C6	0,0341	0,0337	0,0005(3)
C6	C7	0,0242	0,0237	0,0004(3)
C8	C9	0,0172	0,0175	-0,0003(3)
C8	C13	0,0170	0,0171	-0,0001(3)
C9	C10	0,0180	0,0186	-0,0006(3)
C10	C11	0,0283	0,0280	0,0003(4)
C11	C12	0,0310	0,0314	-0,0005(4)
C12	C13	0,0212	0,0208	0,0004(2)
C14	C15	0,0194	0,0196	-0,0001(3)
C14	C19	0,0207	0,0210	-0,0004(3)
C15	C16	0,0202	0,0212	-0,0009(3)
C16	C17	0,0432	0,0435	-0,0003(4)
C17	C18	0,0436	0,0432	0,0005(4)
C18	C19	0,0229	0,0224	0,0005(3)

Molécule 2

Atome 1	Atome 2	Z^2_{At1}	Z^2_{At2}	$\Delta Z_{A,B}$
CL2	C20	0,0126	0,0124	0,0002(1)
C20	C21	0,0160	0,0155	0,0005(3)
C20	C27	0,0178	0,0177	0,0002(3)
C20	C33	0,0177	0,0174	0,0003(3)
C21	C22	0,0151	0,0154	-0,0003(3)
C21	C26	0,0168	0,0170	-0,0003(3)
C22	C23	0,0173	0,0175	-0,0003(3)
C23	C24	0,0282	0,0286	-0,0004(3)
C24	C25	0,0276	0,0276	-0,0001(3)
C25	C26	0,0189	0,0185	0,0005(3)
C27	C28	0,0156	0,0159	-0,0003(3)
C27	C32	0,0168	0,0172	-0,0004(3)
C28	C29	0,0181	0,0187	-0,0006(3)
C29	C30	0,0275	0,0276	-0,0002(4)
C30	C31	0,0301	0,0295	0,0006(4)
C31	C32	0,0225	0,0221	0,0004(3)
C33	C38	0,0152	0,0157	-0,0005(3)
C33	C34	0,0174	0,0176	-0,0002(2)
C34	C35	0,0179	0,0178	0,0000(3)
C35	C36	0,0291	0,0297	-0,0006(3)
C36	C37	0,0345	0,0345	0,0000(3)
C37	C38	0,0216	0,0213	0,0003(3)

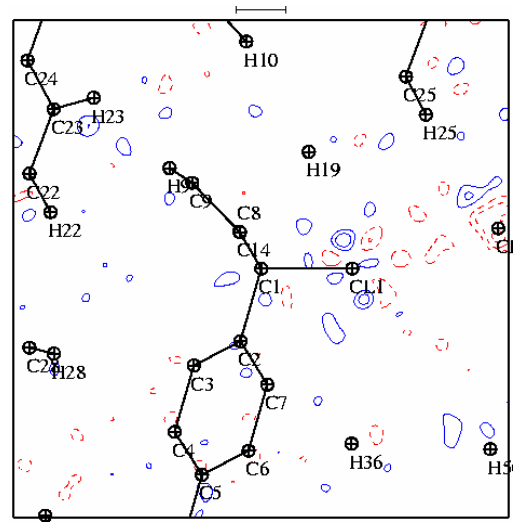
Molécule 3	Atome 1	Atome 2	Z^2_{At1}	Z^2_{At2}	$\Delta Z_{A,B}$
	CL3	C39	0,0158	0,0159	-0,0001(1)
	C39	C52	0,0201	0,0194	0,0007(3)
	C39	C46	0,0218	0,0212	0,0006(3)
	C39	C40	0,0177	0,0174	0,0003(3)
	C40	C45	0,0215	0,0218	-0,0003(3)
	C40	C41	0,0217	0,0217	-0,0000(3)
	C41	C42	0,0216	0,0224	-0,0008(3)
	C42	C43	0,0362	0,0367	-0,0005(4)
	C43	C44	0,0338	0,0336	0,0002(4)
	C44	C45	0,0194	0,0189	0,0005(3)
	C46	C51	0,0187	0,0192	-0,0005(2)
	C46	C47	0,0169	0,0173	-0,0005(2)
	C47	C48	0,0274	0,0278	-0,0003(3)
	C48	C49	0,0322	0,0319	0,0003(3)
	C49	C50	0,0240	0,0243	-0,0003(3)
	C50	C51	0,0216	0,0217	-0,0001(3)
	C52	C57	0,0186	0,0190	-0,0004(3)
	C52	C53	0,0172	0,0175	-0,0003(2)
	C53	C54	0,0231	0,0238	-0,0007(3)
	C54	C55	0,0305	0,0306	-0,0001(4)
	C55	C56	0,0266	0,0266	0,0001(3)
	C56	C57	0,0205	0,0205	0,0001(3)

La différence entre les amplitudes moyennes de vibration des atomes liés C – C et C – Cl est inférieure à 10^{-3}Å² pour toutes ces liaisons, ce qui indique une excellente déconvolution entre l'agitation thermique et la densité électronique.

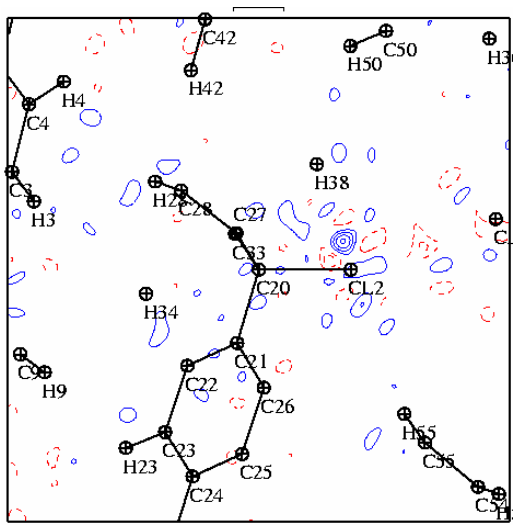
Afin de réduire le nombre de paramètres affinés, une contrainte de symétrie (deux miroirs perpendiculaires aux axes Y et Z) a été appliquée pour les atomes de carbone du cycle benzénique (sont affinés les multipôles P_{11+}, P_{20}, P_{22+}, P_{31+}, P_{33+}). Pour les hydrogènes, nous avons appliqué la contrainte de distance C – H = 1,083 ± 0,002 Å [10,15]. Etant donné le nombre très important d'atomes appartenant à l'unité asymétrique (elle contient trois molécules), nous avons appliqué une contrainte multipolaire supplémentaire en imposant l'équivalence de tous les atomes de même type dans une molécule, ce qui nous permet de diminuer les paramètres multipolaires à affiner. Les atomes concernés sont: (i) les carbones aromatiques C_{ar} qui sont liés aux carbones C_{sp3}, (ii) les autres carbones C_{ar} et (iii) les hydrogènes. Après affinement multipolaire, les facteurs d'accord présentent de faibles valeurs : R(F) = 0,021 et Rw(F) = 0,014, avec Nobs = 19721 et $I/\sigma(I) \geq 3$, ce qui montre une bonne convergence statistique pour l'affinement.

A l'issue du modèle multipolaire, les cartes de densité électronique résiduelle (**Figure 7**) présentent de très faibles résidus, en particulier dans les plans des cycles benzéniques. Quelques résidus non négligeables restent autour des atomes de chlore.

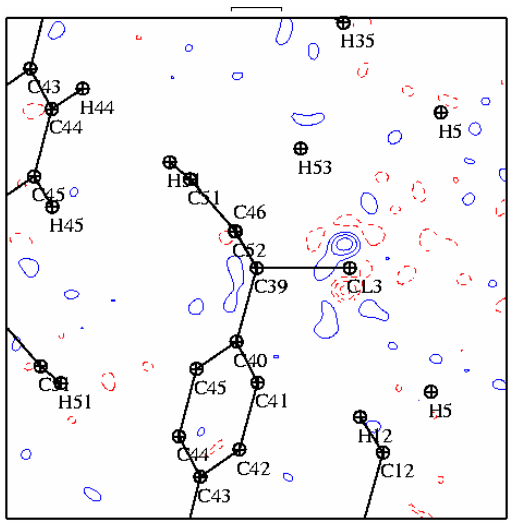
En analysant la densité électronique résiduelle du modèle IAM affiné à haute résolution, d'une part avec des données entre 0,8 - 1,1 $Å^{-1}$, et d'autre part avec des données entre 0,9 - 1,1 $Å^{-1}$, nous avons constaté que les résidus observés sur la **figure 7** autour des atomes de chlore proviennent des réflexions qui se placent dans la tranche 0,8 – 0,9 $Å^{-1}$. En effet, alors que les résidus sont nuls sur les cartes du modèle IAM obtenu entre 0,9 - 1,1 $Å^{-1}$ (**Figure 9**) (ce qui indique que l'agitation est bien décorrélée de la densité électronique), le modèle IAM obtenu entre 0,8 - 1,1$Å^{-1}$ (**Figure 8**) présente les mêmes résidus (et sur les mêmes positions) que ceux observés dans les cartes résiduelles du modèle multipolaire. Une analyse plus approfondie sur les faibles résidus, que nous avons observés de façon systématique autour des atomes de chlore dans les quatre composés étudiés, devrait pouvoir éclaircir ce point qui demeure important pour la modélisation précise de la distribution électronique autour des atomes d'halogène.


H10
C24
C25
C23
H23
H25
H19
C22
H22
C9
C8
C14
C1
CL1
C2
H28
C3
C7
C4
C6
H36
C5

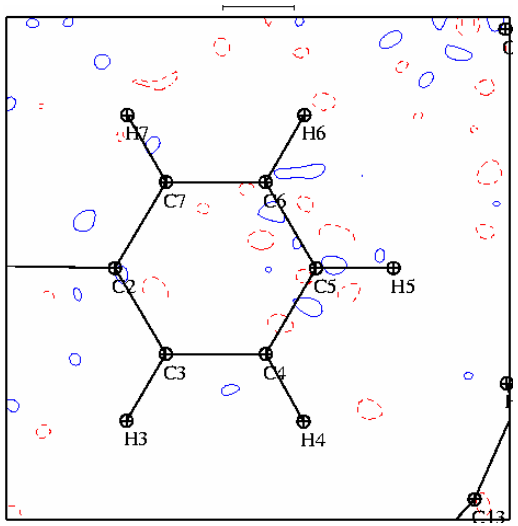
a


C42
C50
H50
H42
H4
C4
H38
H3
C27
C33
C20
CL2
H34
C21
C9
H9
C22
C26
C23
H23
C25
C24

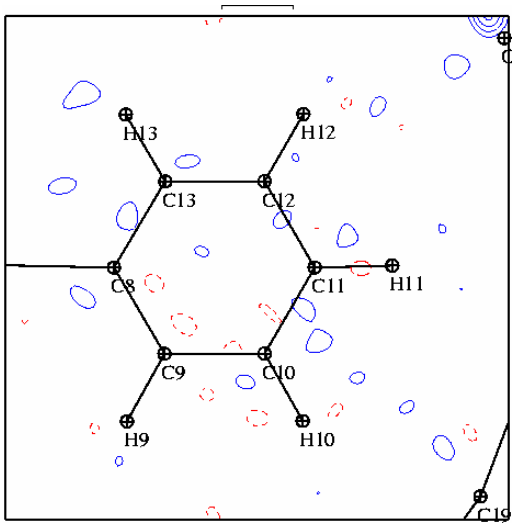
b


H35
C43
H44
C44
H5
H53
C45
H45
C51
C46
C52
C39
CL3
C40
H51
C45
C41
H5
H12
C44
C42
C12
C43

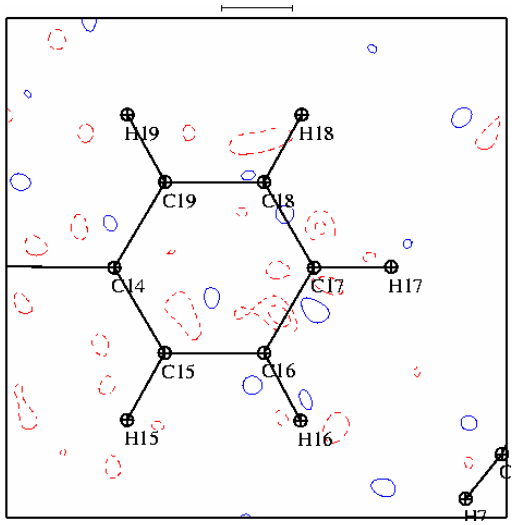
c


H7
H6
C7
C6
C2
C5
H5
C3
C4
H3
H4

d


H13
H12
C13
C12
C8
C11
H11
C9
C10
H9
H10

e


H19
H18
C19
C18
C14
C17
H17
C15
C16
H15
H16

f

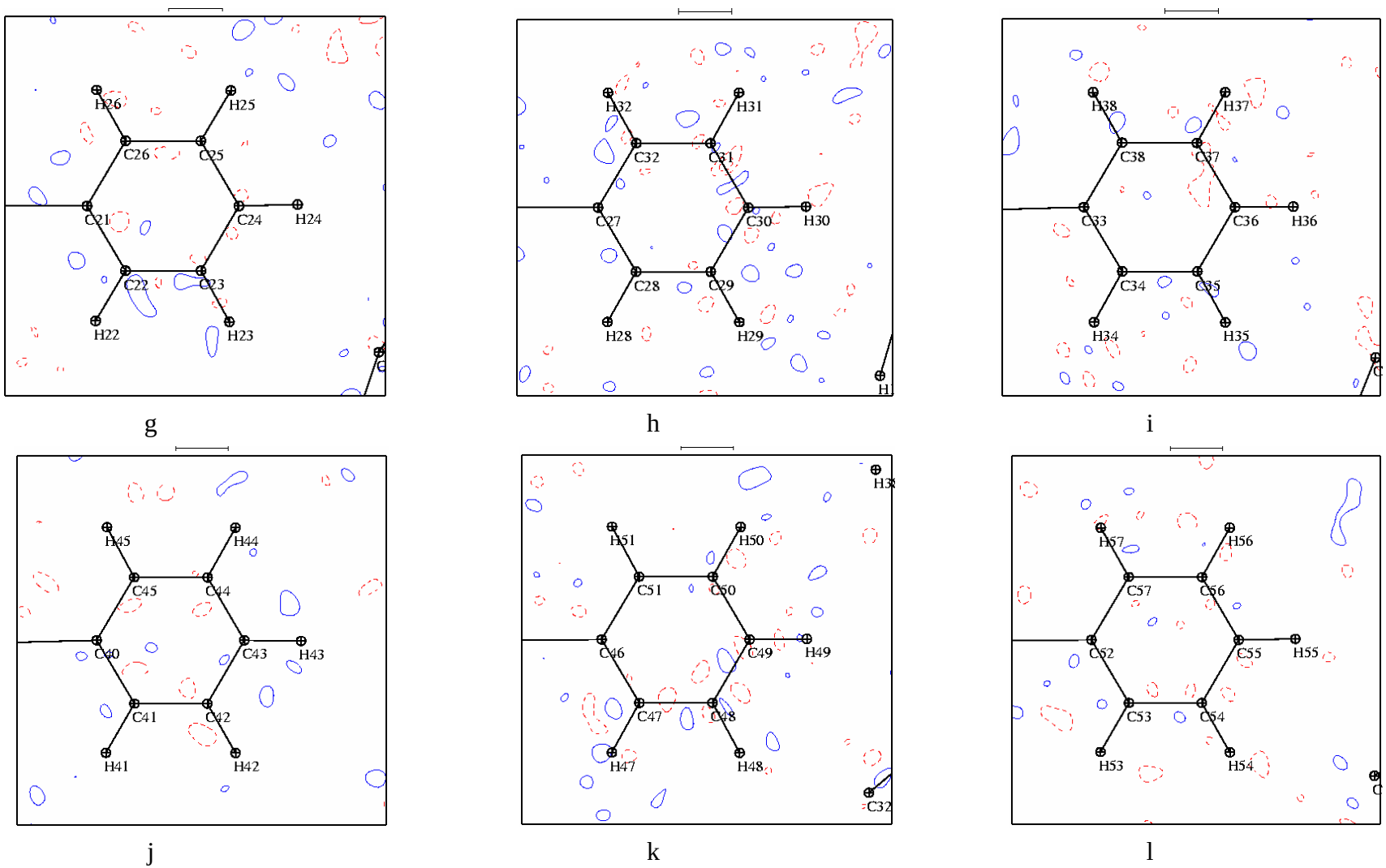
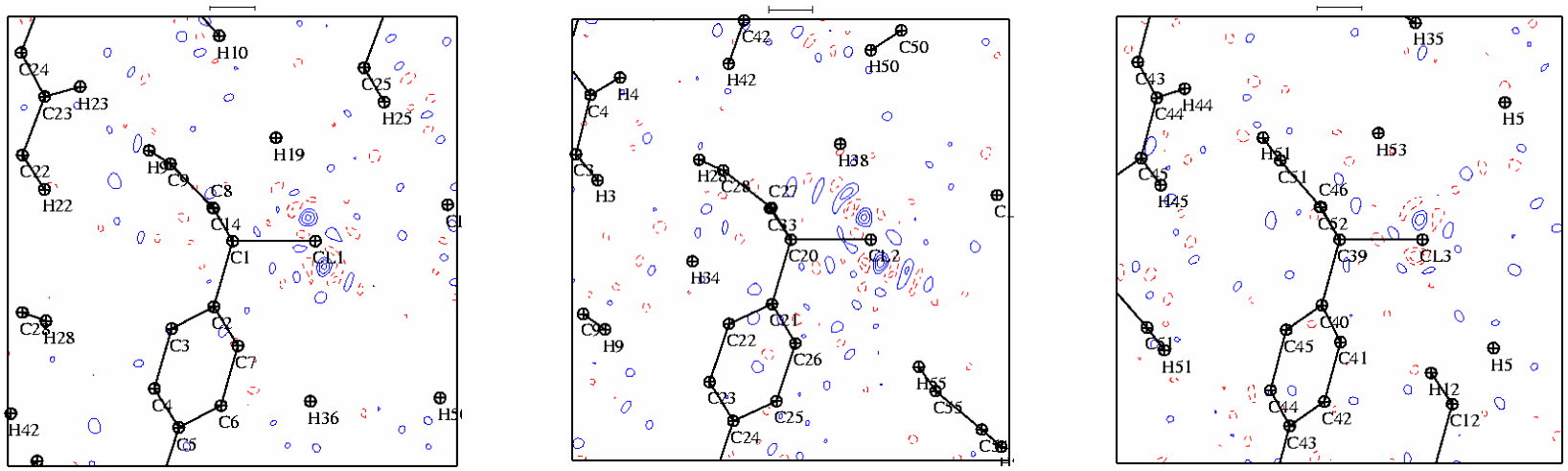
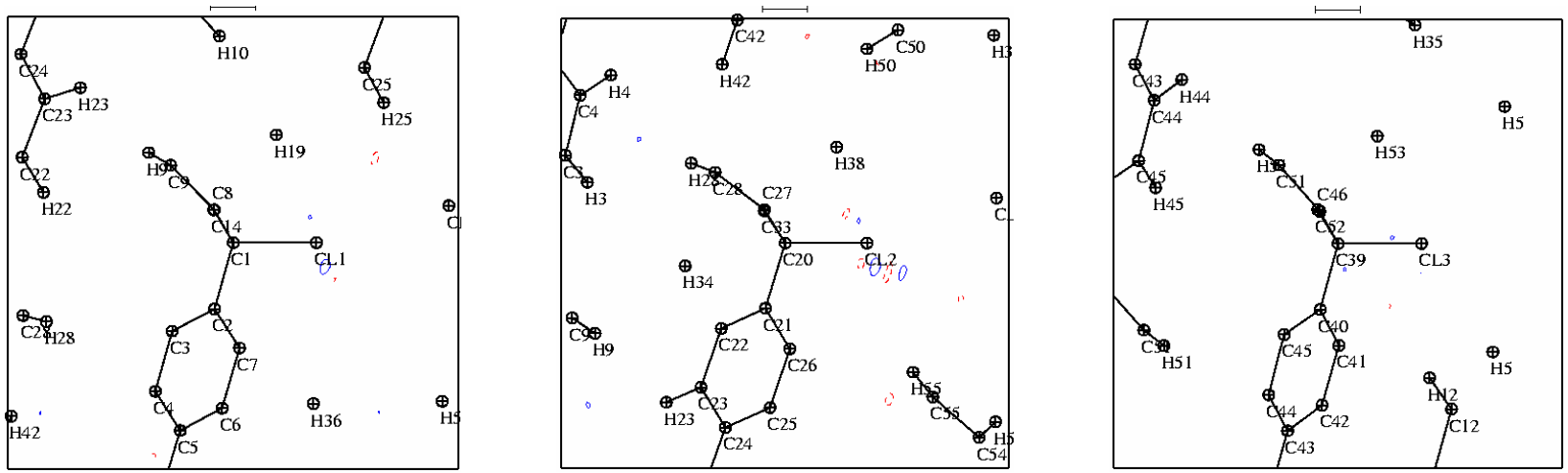


Figure 7. Densité électronique résiduelle à l'issue du modèle multipolaire. Contours par pas de 0,05eÅ^{-3} (positif : bleu, négatif : rouge). Cartes calculées avec les réflexions $0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0{,}9$ Å $^{-1}$.



a b c

Figure 8. Densité électronique résiduelle à l'issue du modèle IAM à haute résolution ($0,8 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 1,1 Å^{-1}$). Contours par pas de $0,05 eÅ^{-3}$



a b c

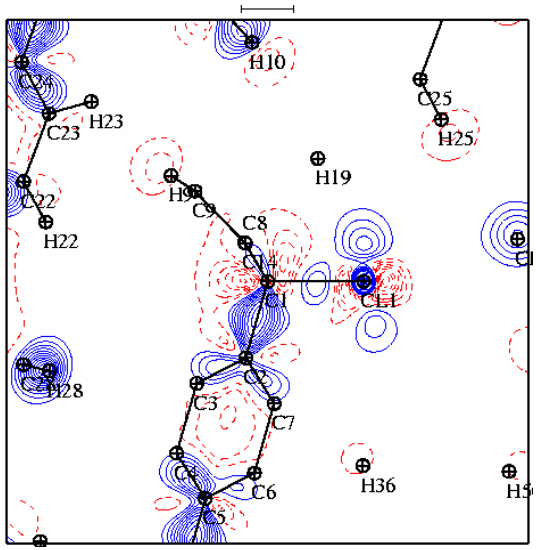
Figure 9. Densité électronique résiduelle à l'issue du modèle IAM à haute résolution ($0,9 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 1,1 Å^{-1}$). Contours par pas de $0,05 eÅ^{-3}$

II.3. Description de la densité électronique de déformation statique

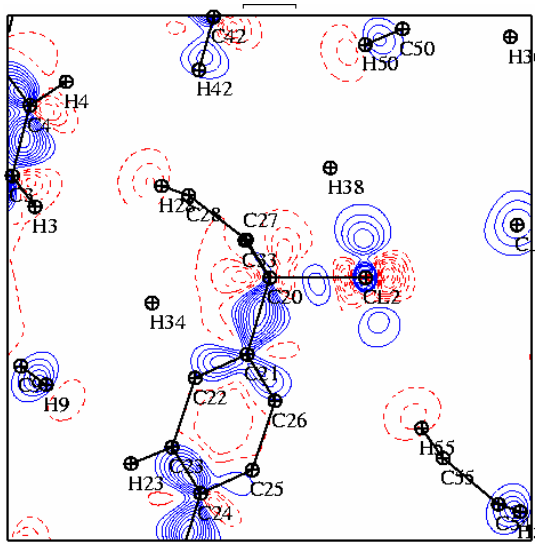
Les cartes de la **figure 10** nous montrent la densité électronique de déformation statique (calculée à partir du modèle multipolaire) dans les régions intra et intermoléculaires.

Les liaisons covalentes sont décrites par une concentration significative de densité électronique de déformation. Ainsi, la liaison C_{ar}=C_{ar} présente la concentration la plus importante (0,65 e/Å^3), tandis que sur la liaison simple C_{sp2} – C_{sp3} la densité de déformation vaut 0,55 e/Å^3. Le caractère polaire de la liaison C – H est bien identifié, avec une région positive suivie d'une autre négative de part et d'autre de l'atome d'hydrogène selon la direction de liaison. Ce caractère se distingue clairement sous la forme d'un dipôle atomique sur l'hydrogène, le lobe de déformation négatif étant placé derrière l'atome d'hydrogène et le lobe positif, assez important avec la contribution de l'atome de carbone, étant sur la liaison C – H, et ce de façon analogue à ce qui est observé dans le dichlorobiphényle.

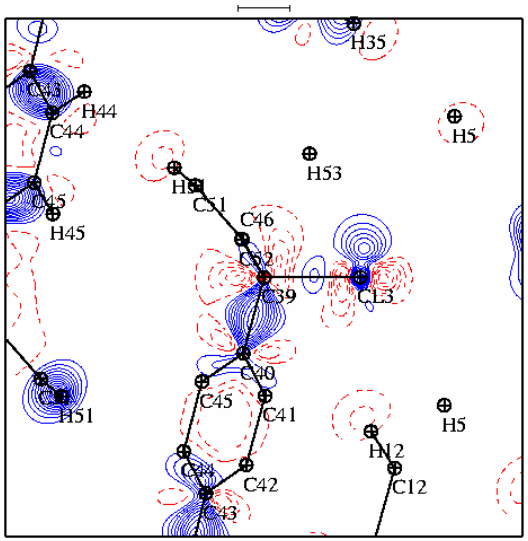
Le modèle anisotrope de la densité électronique des atomes de chlore est décrit dans ces cartes. On peut y voir une densité électronique de déformation concentrée dans le plan perpendiculaire à la liaison C – Cl et une déplétion de part et d'autre de l'atome de chlore selon la direction de la liaison C – Cl. Le maximum de déformation au milieu de la liaison est faible et d'une valeur de 0,1 - 0,15 e/Å^3. Alors que les positionnements des régions δ^+ et δ^- autour des noyaux des atomes de chlore obtenus pour ce composé sont en bon accord qualitatif avec les trois composés précédents, leur valeurs quantitatives (**Figure 10** et **annexe 5**) sont en général un peu plus prononcées que sur les autres composés (voir **Figures 8**, **11** et **8** des **chapitres 3**, **4** et **5**, et **annexe 5**), ceci provenant de la différence de polarisation que l'on observe entre les liaisons C_{sp3} – Cl et C_{sp2} – Cl (voir **section II.6.3**).


H10
C25
H25
C23
H23
H19
C22
H22
C9
C8
C1
CL1
C3
C7
C6
C5
H36

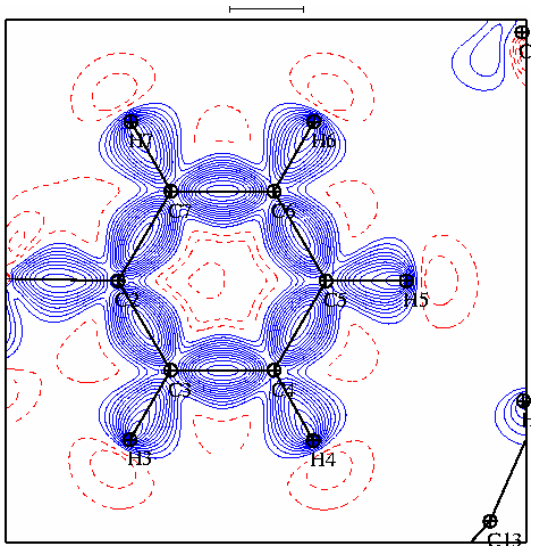
a


C42
H42
H50
C50
H4
H38
H3
C27
C20
CL2
H34
H9
C22
C26
H23
C25
C24

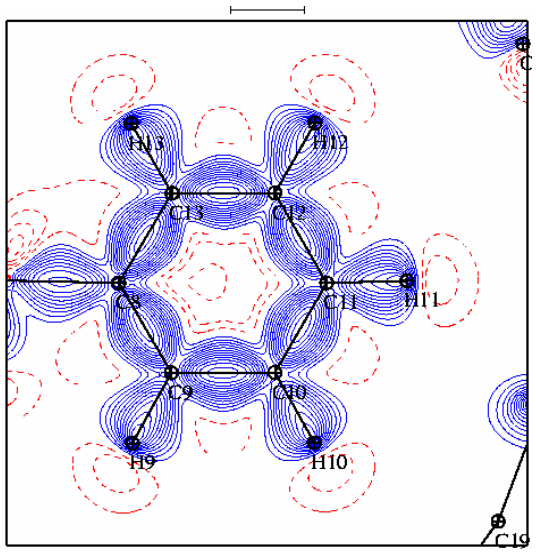
b


H35
H44
C44
H5
H53
H45
C46
C39
CL3
C40
C45
C41
H51
H5
H12
C42
C12
C43

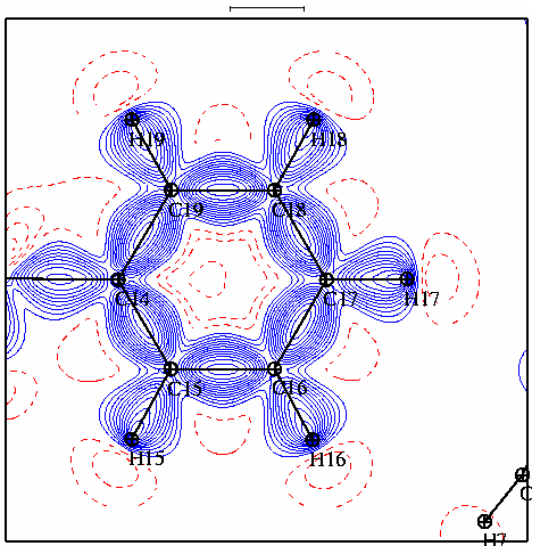
c


H7
H6
C7
C6
C2
C5
H5
C3
C4
H3
H4
C13

d


H13
H12
C13
C12
C8
C11
H11
C9
C10
H9
H10
C19

e


H19
H18
C19
C18
C14
C17
H17
C15
C16
H15
H16
H7

f

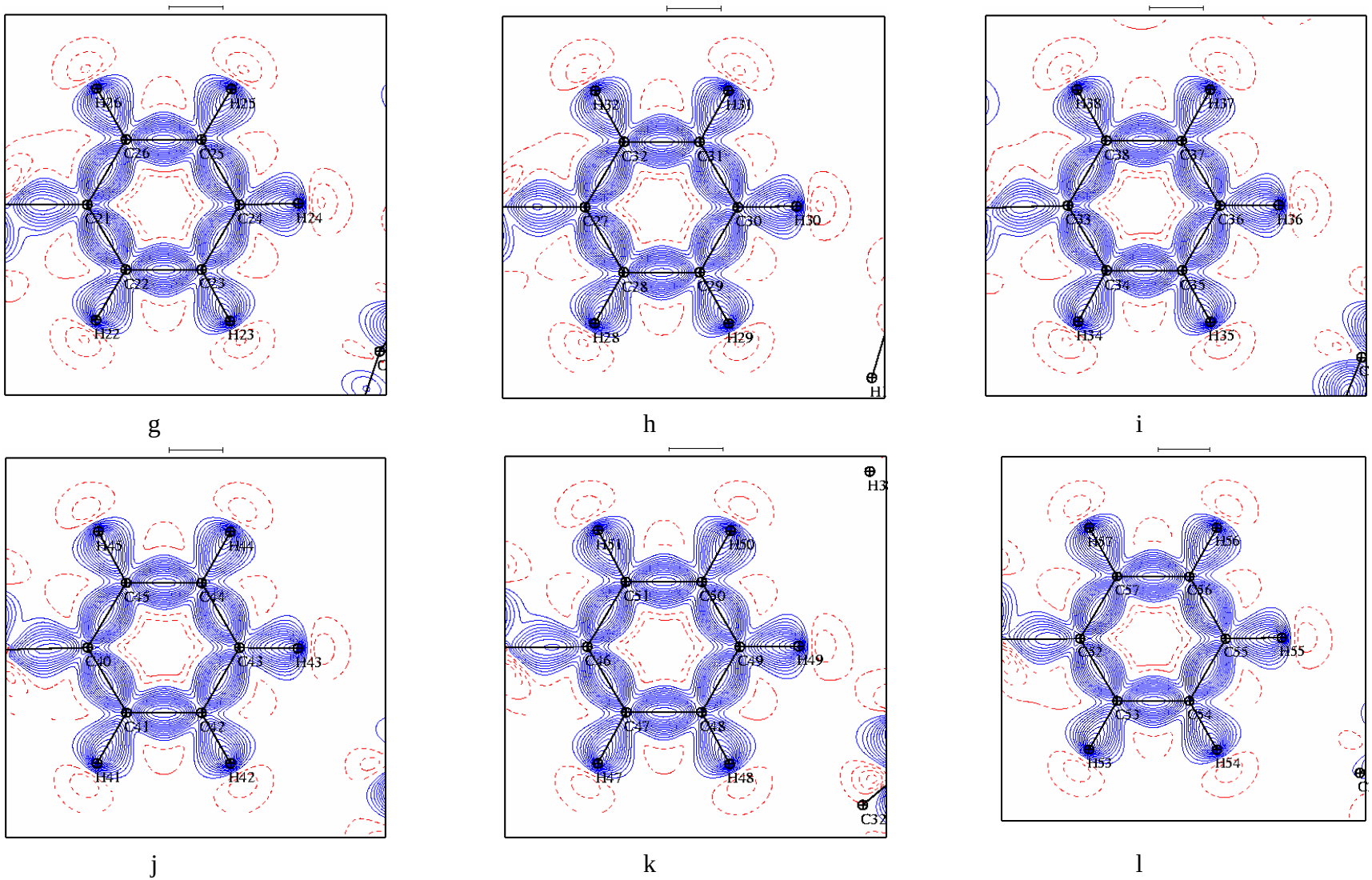


Figure 10. Densité électronique de déformation statique. Contour par pas de 0,05 e/Å^3.

II.4. Charges nettes obtenues à partir du modèle kappa et du modèle multipolaire

Le **tableau 7** présente les valeurs des paramètres kappa et Pv, ainsi que la charge nette des atomes, qui ont été calculées à partir des modèles kappa et multipolaire pour les trois molécules de l'unité asymétrique. Nous précisons que les contraintes appliquées au modèle multipolaire l'ont été également lors de l'affinement du modèle kappa.

Tableau 7. Charges nettes des atomes à partir des modèles kappa et multipolaire

atome	Modèle kappa			Modèle multipolaire		
	κ	P_v	q_i (e)	κ	P_v	q_i (e)
Cl1	**0,994(2)**	**7,21(3)**	**-0,21**	**0,980(2)**	**7,49(3)**	**-0,49**
C1	1,149(3)	3,49(2)	0,51	0,994(3)	3,96(3)	0,04
C2	1,080(2)	3,95(1)	0,05	1,004(2)	3,94(2)	0,06
C3	1,049(1)	4,13(1)	-0,13	1,000(1)	4,02(1)	-0,02
H3	1,157(5)	0,92(1)	0,08	0,977(2)	0,95(1)	0,05
Cl2	**1,025(2)**	**6,83(3)**	**0,17**	**0,977(2)**	**7,39(3)**	**-0,39**
C20	1,149(3)	3,56(2)	0,44	0,994(3)	4,02(3)	-0,02
C21	1,080(2)	3,99(1)	0,01	1,004(2)	3,98(2)	0,02
C22	1,049(1)	4,16(1)	-0,16	1,000(1)	4,00(1)	0,00
H22	1,157(5)	0,88(1)	0,12	0,977(2)	0,98(1)	0,02
Cl3	**1,028(2)**	**6,98(3)**	**0,02**	**0,989(2)**	**7,34(3)**	**-0,34**
C39	1,149(3)	3,45(2)	0,55	0,994(3)	3,93(3)	0,07
C40	1,080(2)	3,96(1)	0,04	1,004(2)	3,98(2)	0,02
C41	1,049(1)	4,10(1)	-0,10	1,000(1)	4,01(1)	-0,01
H41	1,157(5)	0,94(1)	0,06	0,977(2)	1,00(1)	0,00
Total trois molécules			0			0,001

La comparaison entre les deux modèles montre des différences très significatives, autant en ce qui concerne les valeurs de charges que les paramètres κ des atomes. Dans le modèle multipolaire, les atomes de chlore portent des charges négatives assez importantes (entre -0,34 et -0,49 e) et tous les autres atomes des charges presque nulles, avec des valeurs comprises entre -0,02 et 0,07 e (en particulier, la charge des atomes d'hydrogène varie entre 0 et 0,05 e, et les valeurs κ associées sont toutes inférieures à 1). En revanche, avec le modèle kappa, un seul atome de chlore porte une charge négative ($q(Cl_1)$ = -0,21 e), les deux autres portant des charges soit positive ($q(Cl_2)$ = 0,17 e), soit presque nulle ($q(Cl_3)$ = 0,02 e). Dans ce modèle, les charges positives les plus importantes sont portées par les atomes C_{sp3} (C_1, C_{20}, C_{39}) qui sont liés aux atomes de chlore (Cl_1, Cl_2 et Cl_3, respectivement). Tous les atomes d'hydrogène

sont chargés positivement (entre 0,06 et 0,12 e) et ils possèdent des valeurs κ de 1,16 très proches de celles obtenues par Bendeif pour les atomes d'hydrogène appartenant au cycle aromatique du composé m-CPAMP ($NH_3C_6H_4COOH^+.H_2PO_3^-$) [[16]]. Les charges portées par les atomes de chlore du modèle kappa semblent plus en accord avec les distances des interactions Cl···Cl que nous avons observées. En effet, d'une part les charges atomiques de Cl_1 et Cl_2 (qui sont de signe opposé) permet de comprendre le rapprochement si important que l'on observe pour ces atomes dans l'interaction $Cl_1 \cdots Cl_2^{i}$ (d = 3,2139(1) Å ; somme des rayons de Van der Waals $r_{Cl} + r_{Cl}$ = 3,52 Å), et d'autre part, la charge nette presque nulle portée par l'atome Cl_3 permet de comprendre le fait que la distance d'interaction $Cl_3 \cdots Cl_3^{ii}$ (d = 3,5475(2) Å) soit plus longue que la précédente et d'une valeur proche de l'addition des rayons de Van der Waals. Cependant, le fait de retrouver une interaction courte (voire très courte) entre deux entités chargées négativement est tout à fait envisageable. En effet, parmi les liaisons hydrogène les plus courtes, nous pouvons citer, par exemple, celle établie entre deux anions phosphate $H_2PO_4^- \cdots H_2PO_4^-$ qui présente une distance d'interaction ($d_{H \cdots O}$ = 1,505(3) Å à partir de données issues de la diffraction de neutrons)[[17]] qui est extrêmement faible étant donné le caractère anionique des deux entités en interactions. Par ailleurs, avec le modèle kappa, les charges nettes positives observées sur les groupements C_{sp3} – Cl ($q = q_{Csp3} + q_{Cl}$ = +0,30, +0,51 et +0,67 e pour les molécules 1, 2 et 3 respectivement) semblent en désaccord avec l'électronégativité supérieure de ces groupements par rapport au reste des atomes de la molécule. Cet effet n'est pas observé avec le modèle multipolaire ($q = q_{Csp3} + q_{Cl}$ = -0,45, -0,41 et -0,27 e pour les molécules 1, 2 et 3 respectivement) qui semble, de ce fait, meilleur que le modèle kappa.

II.5. Analyse topologique de la densité électronique

II.5.1. Charges et volumes atomiques

Les bassins atomiques de tous les atomes sont définis par les surfaces de flux nul de densité électronique obtenues à partir du gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ de la densité électronique totale. Les volumes et les charges nettes des atomes (**Tableau 8**) ont été calculés par intégration dans les bassins atomiques qui sont présentés dans la **figure 11** (et annexe 4) à l'aide du programme Newprop [[18]]. Les bassins atomiques sont dessinés en bleu pour les atomes d'hydrogène et en noir pour les atomes de carbone et de chlore.

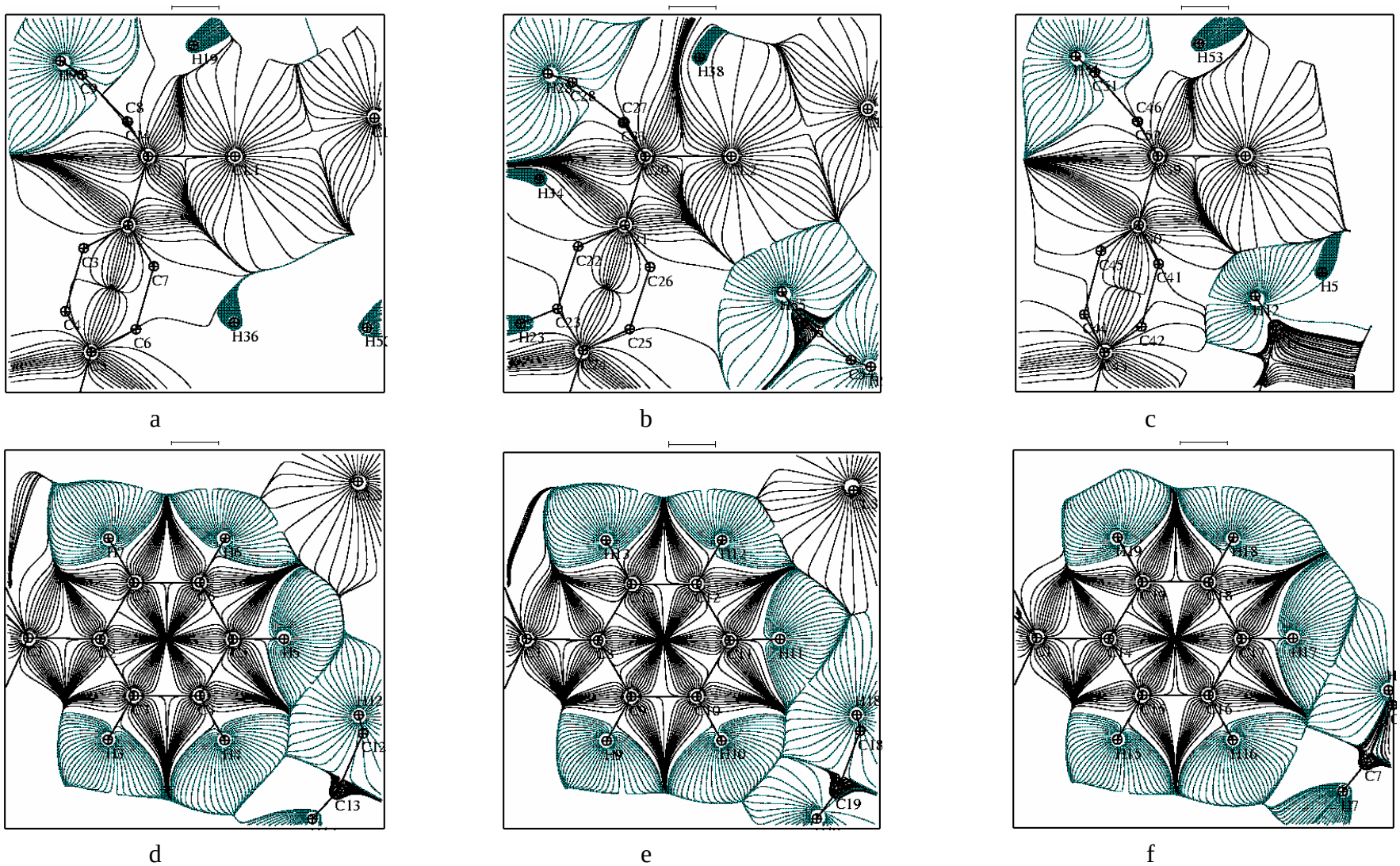


Figure 11. Gradient de la densité électronique du triphénylechlorométhane présenté dans les plans contenant les trois atomes de chlore (figures a, b, c) et les trois cycles benzéniques de la molécule 1 (figures d, e, f)

Tableau 8. Charges nettes et volumes atomiques intégrés dans les basins atomiques.

Molécule M1			Molécule M2			Molécule M3		
Atome	Volume (Å^3)	q_{net} (e)	Atome	Volume (Å^3)	q_{net} (e)	Atome	Volume (Å^3)	q_{net} (e)
CL1	32,94	-0,51	CL2	31,74	-0,40	CL3	33,94	-0,36
C1	6,89	0,11	C20	7,29	0,03	C39	6,82	0,16
C2	9,14	0,04	C21	9,39	0,00	C40	9,11	0,00
C3	12,30	-0,05	C22	11,89	-0,02	C41	10,94	-0,03
C4	12,49	-0,06	C23	12,46	-0,05	C42	12,38	-0,06
C5	12,95	-0,06	C24	13,13	-0,05	C43	12,32	-0,06
C6	12,31	-0,06	C25	13,41	-0,04	C44	12,35	-0,06
C7	11,24	-0,04	C26	11,52	-0,02	C45	11,84	-0,05
C8	8,80	0,04	C27	10,21	-0,06	C46	9,05	0,00
C9	11,90	-0,05	C28	12,70	-0,07	C47	10,74	-0,03
C10	12,57	-0,08	C29	13,28	-0,10	C48	12,38	-0,05
C11	12,76	-0,06	C30	14,81	-0,10	C49	13,75	-0,06
C12	12,17	-0,06	C31	14,57	-0,10	C50	12,85	-0,06
C13	10,81	-0,05	C32	12,35	-0,07	C51	12,05	-0,05
C14	9,53	0,01	C33	9,73	-0,01	C52	9,76	-0,03
C15	12,81	-0,10	C34	11,28	-0,02	C53	12,20	-0,06
C16	13,22	-0,11	C35	12,76	-0,05	C54	13,86	-0,09
C17	13,99	-0,12	C36	14,14	-0,05	C55	14,72	-0,11
C18	12,98	-0,11	C37	12,71	-0,05	C56	13,72	-0,10
C19	12,10	-0,09	C38	12,31	-0,02	C57	12,76	-0,08
H3	6,22	0,07	H22	6,62	0,01	H41	6,77	0,02
H4	7,26	0,08	H23	7,04	0,05	H42	7,24	0,02
H5	8,34	0,05	H24	6,38	0,04	H43	8,42	-0,01
H6	6,38	0,08	H25	8,43	0,03	H44	9,33	0,03
H7	6,61	0,08	H26	6,98	0,06	H45	6,27	0,01
H9	6,69	0,04	H28	6,20	0,02	H47	6,97	0,02
H10	7,23	0,08	H29	7,61	0,04	H48	7,77	-0,01
H11	7,90	0,08	H31	7,64	0,03	H49	8,56	0,03
H12	6,59	0,04	H30	8,06	0,01	H50	8,24	0,02
H13	6,45	0,08	H32	6,93	0,03	H51	6,78	-0,02
H15	6,54	0,05	H34	6,20	0,05	H53	7,69	0,00
H16	7,63	0,06	H35	7,08	0,05	H54	7,71	-0,01
H17	8,94	0,05	H36	8,09	0,01	H55	8,13	-0,01
H18	7,62	0,06	H37	7,59	0,06	H56	9,05	0,00
H19	7,42	0,06	H38	7,64	0,06	H57	6,90	-0,02
Charge totale pour les trois molécules (e)								-2,242
Volume total occupé par les atomes dans la maille (Å^3)								2211,418

Le résultat d'intégration des charges montre la même tendance pour les trois molécules. Les trois atomes de chlore présentent un volume de 32,9 ± 0,7 Å^3, ce qui est en accord avec les résultats des trois composés précédents. Ces atomes portent des charges négatives (entre -0,36 et -0,51 e). Pour les atomes de carbone, les volumes atomiques varient entre 6,9 et 14,7

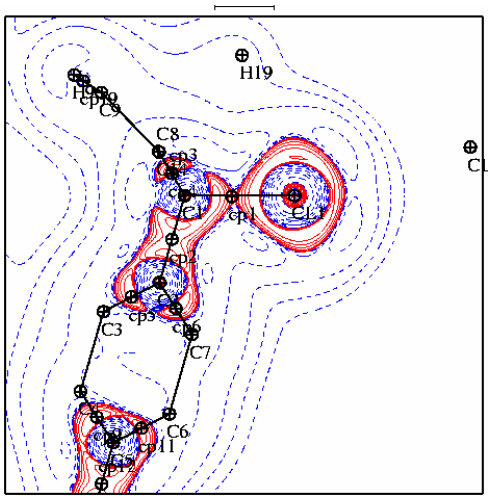
Å^3. Les volumes les plus petits correspondent aux atomes C_{sp3} (pour C1, C20, C39 : V = 6,9, 6,8 et 7,3 Å^3 respectivement), qui possèdent des charges nettes légèrement positives (respectivement 0,11, 0,03 et 0,16 e). Les charges nettes des groupements C_{sp3} – Cl ($q = q_{Csp3} + q_{Cl}$ = -0,40, -0,37 et -0,20 e pour les molécules 1, 2 et 3 respectivement) sont comparables à celles obtenues avec les paramètres Pv du modèle multipolaire (-0,45, -0,41 et -0,27 e pour les molécules 1, 2 et 3 respectivement), ainsi que la distribution de charges partielles $C_{sp3}^{\delta+}$ – $Cl^{\delta-}$ qui n'est pas observée avec le modèle kappa.

Les atomes de carbone des cycles aromatiques qui sont liés aux atomes de carbone C_{sp3} occupent des volumes un peu plus grands que ces derniers (volumes entre 8,8 et 10,2 Å^3). En ce qui concerne les autres atomes C_{sp2}, qui sont liés aux atomes d'hydrogène, leurs volumes atomiques sont les plus importants (entre 10,7 et 14,0 Å^3), leurs charges étant légèrement négatives (entre -0,01 et -0,11 e). Les atomes d'hydrogène portent des charges nettes presque nulles.

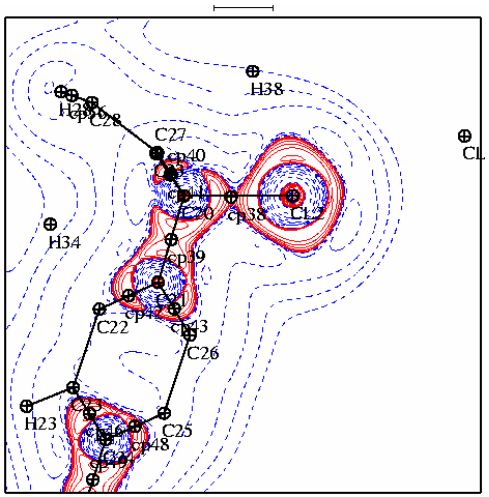
Le volume total calculé par addition des volumes atomiques dans la maille est de 2211,4 Å^3. Ce volume n'est pas très différent du volume expérimental obtenu à partir des paramètres de maille (2149,65 Å^3), la différence étant de 3%. La charge totale nette intégrée pour l'unité asymétrique est de -2,24 e, valeur assez importante, mais qui ramenée au nombre total d'électrons de l'unité asymétrique (438 e) est assez faible (0,5 %).

II.5.2. Caractérisation des liaisons covalentes

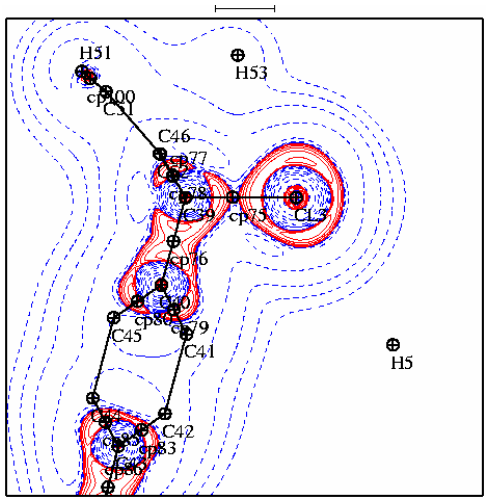
Cette partie concerne l'étude topologique de la densité électronique sur les points critiques de liaisons (positions et valeurs caractéristiques), ainsi que la description de son Laplacien. Sur les cartes du Laplacien (**Figure 12**), nous pouvons observer la forme anisotrope de cette fonction autour des noyaux de chlore (**Figures 12 a, b et c**).


H19
C8
C1
C3
C7
C6
cp11

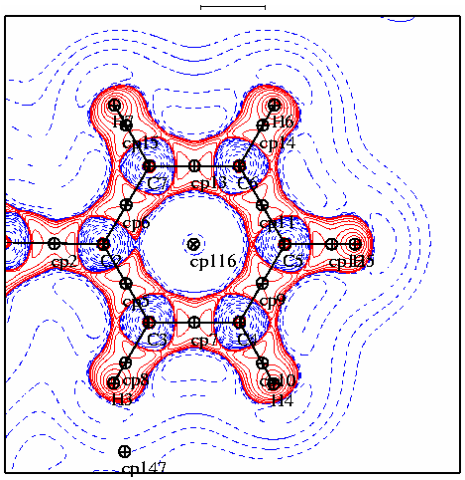
a


H38
C27
cp40
H34
C22
C26
H23
C25
cp48

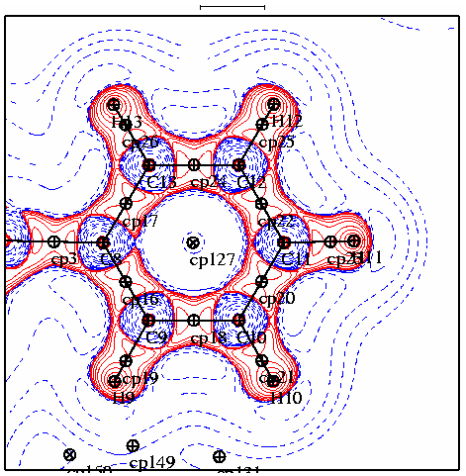
b


H51
H53
C46
C45
C41
H5
C42

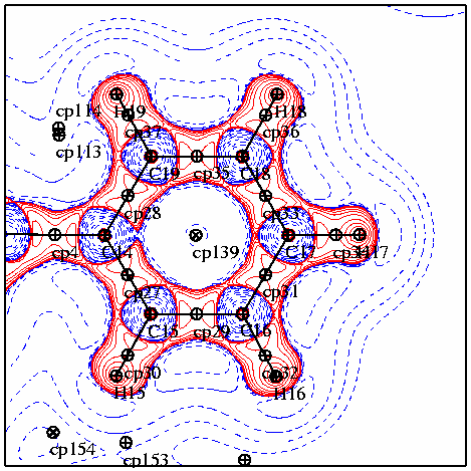
c


cp116
cp147

d


cp127
cp149

e


cp113
cp139
cp154
cp153

f

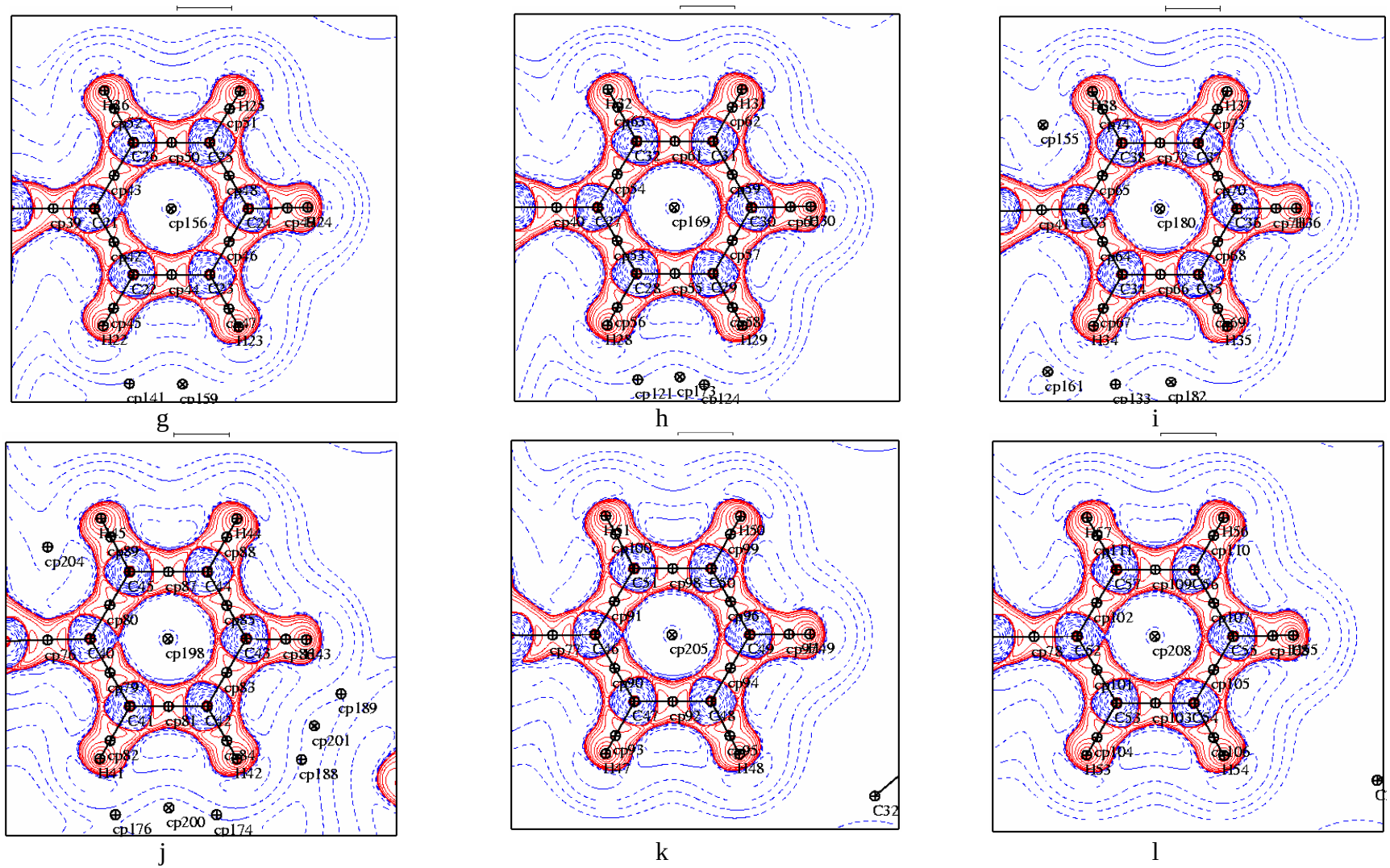


Figure 12. Laplacien de la densité électronique calculé pour les trois molécules de l'unité asymétrique du triphénylechlorométhane. Les figures sur chacune des trois colonnes (gauche, centre et droite) correspondent respectivement aux molécules 1, 2 et 3 de l'unité asymétrique. Contours logarithmique (positif : bleu, négatif : rouge).

Les valeurs topologiques de la distribution électronique sur les points critiques des liaisons intramoléculaires (montrés sur la **figure 12**) sont détaillées dans les **tableaux 9** et **10**.

Tableau 9. Propriétés topologiques aux points critiques (PCs) du type anneau (3,+1) associés aux cycles benzéniques.

PCs	d_{At1-pc} (Å)	d_{pc-At2} (Å)	ρ (e/Å^3)	$\nabla^2\rho$ (e/Å^5)	λ_1 (e/Å^5)	λ_2 (e/Å^5)	λ_3 (e/Å^5)	ε
cp116 (figure 12d)	1,3953	1,3943	0,16	3,59	-0,30	1,86	2,02	0,08
cp127 (figure 12e)	1,3938	1,3943	0,16	3,59	-0,30	1,87	2,02	0,08
cp139 (figure 12f)	1,3941	1,3941	0,16	3,60	-0,30	1,87	2,02	0,08
cp156 (figure 12g)	1,3976	1,3935	0,16	3,60	-0,32	1,89	2,03	0,07
cp169 (figure 12h)	1,4000	1,3921	0,16	3,61	-0,32	1,89	2,04	0,07
cp180 (figure 12i)	1,3997	1,3939	0,16	3,62	-0,32	1,89	2,05	0,08
cp198 (figure 12j)	1,3963	1,3961	0,16	3,60	-0,33	1,88	2,05	0,08
cp205 (figure 12k)	1,3979	1,3957	0,16	3,59	-0,33	1,87	2,05	0,09
cp208 (figure 12l)	1,3967	1,3954	0,16	3,60	-0,33	1,88	2,05	0,08

De façon analogue à ce qui a été observé dans les trois composés précédents, les points critiques de type (3,+1) sont caractérisés par des faibles valeurs de la densité électronique (0,16 e/Å^3 sur tous les points critiques), de Laplacien $\nabla^2\rho$ (entre 3,59 et 3,62 e/Å^5), ainsi que par de faibles valeurs d'ellipticité ε (entre 0,07 et 0,09).

Tous les points critiques des liaisons covalentes appartenant aux trois molécules de l'unité asymétrique du triphénylechlorométhane apparaissent dans des régions du Laplacien négatives, ce qui reflète la concentration locale de la densité électronique pour ce type d'interaction.

Tableau 10a. Propriétés topologiques aux points critiques des liaisons covalentes dans la molécule 1

Liaison covalente	$d_{At1 - pc}$ (Å)	$d_{pc – At2}$ (Å)	ρ (e/Å3)	$\nabla^2\rho$ (e/Å5)	λ_1 (e/Å5)	λ_2 (e/Å5)	λ_3 (e/Å5)	ε	$\lvert\lambda_1/\lambda_3\rvert$
Cl1– C1	1,0567	0,7912	1,07	-0,70	-5,42	-5,14	9,86	0,05	0,55
C1– C2	0,7668	0,7569	1,67	-10,69	-11,33	-10,68	11,32	0,06	1,00
C1– C8	0,7643	0,7600	1,66	-10,61	-11,28	-10,59	11,25	0,06	1,00
C1– C14	0,7668	0,7584	1,66	-10,56	-11,30	-10,24	11,30	0,07	1,00
C2---C3	0,6993	0,6953	2,12	-18,50	-16,15	-13,25	10,89	0,18	1,48
C2---C7	0,7016	0,6977	2,10	-18,15	-16,01	-13,13	11,00	0,18	1,46
C3---C4	0,6981	0,6988	2,11	-18,22	-15,83	-13,21	10,82	0,17	1,46
C4---C5	0,6942	0,6945	2,14	-18,83	-16,06	-13,41	10,65	0,17	1,51
C5---C6	0,6971	0,6970	2,12	-18,42	-15,91	-13,28	10,77	0,17	1,48
C6---C7	0,6944	0,6938	2,14	-18,88	-16,09	-13,42	10,63	0,17	1,51
C8---C9	0,6989	0,6949	2,12	-18,58	-16,18	-13,27	10,87	0,18	1,49
C8---C13	0,7020	0,6981	2,10	-18,08	-15,99	-13,11	11,01	0,18	1,45
C9---C10	0,6989	0,6993	2,11	-18,12	-15,79	-13,18	10,85	0,17	1,46
C10---C11	0,6943	0,6945	2,14	-18,83	-16,07	-13,41	10,65	0,17	1,51
C11---C12	0,6968	0,6966	2,12	-18,46	-15,92	-13,30	10,76	0,17	1,48
C12---C13	0,6937	0,6930	2,14	-18,99	-16,13	-13,46	10,60	0,17	1,52
C14---C15	0,6981	0,6940	2,12	-18,71	-16,23	-13,32	10,84	0,18	1,50
C14---C19	0,7024	0,6984	2,10	-18,04	-15,97	-13,09	11,02	0,18	1,45
C15---C16	0,6988	0,6994	2,11	-18,12	-15,79	-13,18	10,85	0,17	1,46
C16---C17	0,6936	0,6940	2,14	-18,92	-16,10	-13,44	10,62	0,17	1,52
C17---C18	0,6966	0,6963	2,12	-18,50	-15,94	-13,31	10,75	0,17	1,48
C18---C19	0,6944	0,6937	2,14	-18,88	-16,08	-13,43	10,63	0,17	1,51
C3–H3	0,7208	0,3604	1,77	-17,50	-16,35	-15,58	14,44	0,05	1,13
C4–H4	0,7221	0,3608	1,77	-17,38	-16,28	-15,55	14,45	0,05	1,13
C5–H5	0,7220	0,3609	1,76	-17,38	-16,30	-15,52	14,44	0,05	1,13
C6–H6	0,7213	0,3603	1,77	-17,48	-16,36	-15,57	14,45	0,05	1,13
C7–H7	0,7251	0,3606	1,77	-17,44	-16,30	-15,58	14,44	0,04	1,13
C9–H9	0,7207	0,3604	1,77	-17,50	-16,32	-15,61	14,44	0,04	1,13
C10–H10	0,7207	0,3600	1,77	-17,53	-16,05	-15,93	14,45	0,01	1,11
C11–H11	0,7212	0,3604	1,77	-17,47	-16,33	-15,59	14,45	0,05	1,13
C12–H12	0,7228	0,3612	1,76	-17,29	-16,23	-15,51	14,45	0,04	1,12
C13–H13	0,7221	0,3610	1,76	-17,36	-15,95	-15,85	14,44	0,01	1,10
C15–H15	0,7210	0,3605	1,77	-17,47	-16,34	-15,57	14,44	0,05	1,13
C16–H16	0,7225	0,3611	1,76	-17,30	-16,25	-15,50	14,45	0,05	1,12
C17–H17	0,7229	0,3614	1,76	-17,28	-16,26	-15,47	14,44	0,05	1,13
C18–H18	0,7232	0,3615	1,76	-17,24	-16,23	-15,46	14,45	0,05	1,12
C19–H19	0,7229	0,3615	1,76	-17,26	-16,23	-15,47	14,44	0,05	1,12

Tableau 10b. Propriétés topologiques aux points critiques des liaisons covalentes dans la molécule 2

Liaison covalente	d_{At1-pc} (Å)	d_{pc-At2} (Å)	ρ (e/Å^3)	$\nabla^2\rho$ (e/Å^5)	λ_1 (e/Å^5)	λ_2 (e/Å^5)	λ_3 (e/Å^5)	ε	$\lvert\lambda_1/\lambda_3\rvert$
Cl2–C20	1,0408	0,7948	1,09	-0,77	-5,46	-5,31	9,99	0,03	0,55
C20–C21	0,7711	0,7556	1,63	-9,59	-10,86	-10,06	11,33	0,07	0,96
C20–C27	0,7763	0,7514	1,64	-10,00	-11,12	-10,25	11,37	0,08	0,98
C20–C33	0,7710	0,7569	1,62	-9,60	-10,74	-10,16	11,30	0,06	0,95
C21---C22	0,7004	0,6935	2,12	-18,39	-16,10	-13,22	10,93	0,18	1,47
C21---C26	0,7037	0,6967	2,10	-17,90	-15,91	-13,06	11,07	0,18	1,44
C22---C23	0,6977	0,6985	2,11	-18,34	-15,89	-13,22	10,76	0,17	1,48
C23---C24	0,6938	0,6940	2,14	-18,97	-16,13	-13,43	10,59	0,17	1,52
C24---C25	0,6975	0,6972	2,12	-18,45	-15,92	-13,26	10,74	0,17	1,48
C25---C26	0,6951	0,6945	2,13	-18,85	-16,09	-13,38	10,62	0,17	1,52
C27---C28	0,7009	0,6936	2,12	-18,33	-16,08	-13,20	10,95	0,18	1,47
C27---C32	0,7029	0,6957	2,11	-18,02	-15,96	-13,10	11,04	0,18	1,45
C28---C29	0,6982	0,6988	2,11	-18,29	-15,87	-13,20	10,78	0,17	1,47
C29---C30	0,6939	0,6942	2,14	-18,95	-16,12	-13,42	10,60	0,17	1,52
C30---C31	0,6960	0,6954	2,13	-18,69	-16,02	-13,34	10,67	0,17	1,50
C31---C32	0,6958	0,6951	2,13	-18,74	-16,04	-13,35	10,65	0,17	1,51
C33---C34	0,7023	0,6949	2,11	-18,13	-15,99	-13,14	11,00	0,18	1,45
C33---C38	0,7007	0,6939	2,12	-18,34	-16,08	-13,20	10,95	0,18	1,47
C34---C35	0,6964	0,6972	2,12	-18,54	-15,96	-13,28	10,71	0,17	1,49
C35---C36	0,6945	0,6949	2,14	-18,85	-16,08	-13,39	10,63	0,17	1,51
C36---C37	0,6961	0,6955	2,13	-18,67	-16,01	-13,33	10,68	0,17	1,50
C37---C38	0,6963	0,6958	2,13	-18,65	-16,01	-13,32	10,68	0,17	1,50
C22–H22	0,7108	0,3710	1,79	-17,68	-16,34	-15,46	14,12	0,05	1,16
C23–H23	0,7124	0,3716	1,78	-17,54	-16,28	-15,40	14,14	0,05	1,15
C24–H24	0,7117	0,3712	1,78	-17,62	-16,32	-15,43	14,13	0,06	1,15
C25–H25	0,7130	0,3719	1,78	-17,49	-16,25	-15,37	14,13	0,06	1,15
C26–H26	0,7121	0,3716	1,78	-17,56	-16,27	-15,40	14,12	0,06	1,15
C28–H28	0,7103	0,3707	1,79	-17,74	-16,36	-15,50	14,12	0,05	1,16
C29–H29	0,7119	0,3713	1,78	-17,61	-16,10	-15,64	14,13	0,03	1,14
C30–H30	0,7115	0,3711	1,79	-17,65	-16,33	-15,45	14,13	0,05	1,16
C31–H31	0,7120	0,3713	1,78	-17,60	-16,30	-15,43	14,14	0,05	1,15
C32–H32	0,7109	0,3710	1,79	-17,66	-16,04	-15,75	14,12	0,02	1,14
C34–H34	0,7102	0,3705	1,79	-17,78	-16,39	-15,51	14,12	0,05	1,16
C35–H35	0,7118	0,3712	1,78	-17,62	-16,32	-15,43	14,14	0,05	1,15
C36–H36	0,7113	0,3711	1,79	-17,67	-16,35	-15,45	14,13	0,06	1,16
C37–H37	0,7120	0,3713	1,78	-17,58	-16,30	-15,42	14,14	0,05	1,15
C38–H38	0,7113	0,3712	1,79	-17,65	-16,33	-15,45	14,12	0,05	1,16

Tableau 10c. Propriétés topologiques aux points critiques des liaisons covalentes dans la molécule 3

Liaison covalente	d_{At1-pc} (Å)	d_{pc-At2} (Å)	ρ (e/Å^3)	$\nabla^2\rho$ (e/Å^5)	λ_1 (e/Å^5)	λ_2 (e/Å^5)	λ_3 (e/Å^5)	ε	$\lvert\lambda_1/\lambda_3\rvert$
Cl3–C39	1,0699	0,7991	1,00	-0,04	-5,00	-4,87	9,83	0,04	0,51
C39–C40	0,7608	0,7677	1,66	-10,25	-10,95	-10,69	11,48	0,02	0,95
C39–C46	0,7569	0,7684	1,65	-9,82	-10,88	-10,45	11,51	0,04	0,95
C39–C52	0,7492	0,7746	1,63	-9,80	-10,94	-10,14	11,28	0,07	0,97
C40=C41	0,7030	0,6991	2,09	-17,82	-15,82	-13,09	11,09	0,17	1,43
C40=C45	0,6985	0,6946	2,12	-18,52	-16,10	-13,32	10,90	0,17	1,48
C41=C42	0,6939	0,6946	2,14	-18,89	-16,05	-13,48	10,64	0,16	1,51
C42=C43	0,6981	0,6984	2,12	-18,27	-15,80	-13,29	10,83	0,16	1,46
C43=C44	0,6929	0,6926	2,15	-19,11	-16,13	-13,56	10,58	0,16	1,52
C44=C45	0,6995	0,6989	2,11	-18,14	-15,75	-13,24	10,85	0,16	1,45
C46=C47	0,7034	0,6995	2,09	-17,77	-15,80	-13,07	11,11	0,17	1,42
C46=C51	0,6981	0,6943	2,12	-18,56	-16,11	-13,33	10,89	0,17	1,48
C47=C48	0,6941	0,6949	2,14	-18,85	-16,02	-13,47	10,65	0,16	1,50
C48=C49	0,6984	0,6988	2,11	-18,22	-15,79	-13,27	10,84	0,16	1,46
C49=C50	0,6934	0,6930	2,15	-19,03	-16,10	-13,54	10,60	0,16	1,52
C50=C51	0,6992	0,6987	2,11	-18,17	-15,77	-13,25	10,85	0,16	1,45
C52=C53	0,7021	0,6984	2,10	-17,94	-15,87	-13,13	11,06	0,17	1,43
C52=C57	0,6990	0,6953	2,12	-18,42	-16,06	-13,29	10,93	0,17	1,47
C53=C54	0,6948	0,6955	2,13	-18,76	-15,99	-13,44	10,68	0,16	1,50
C54=C55	0,6967	0,6970	2,12	-18,48	-15,89	-13,36	10,77	0,16	1,48
C55=C56	0,6933	0,6928	2,15	-19,06	-16,11	-13,55	10,60	0,16	1,52
C56=C57	0,6996	0,6998	2,11	-18,14	-15,76	-13,24	10,86	0,16	1,45
C41–H41	0,7103	0,3717	1,79	-17,33	-16,29	-15,47	14,43	0,05	1,13
C42–H42	0,7110	0,3719	1,79	-17,27	-16,28	-15,43	14,44	0,05	1,13
C43–H43	0,7106	0,3718	1,79	-17,31	-16,30	-15,44	14,44	0,05	1,13
C44–H44	0,7119	0,3723	1,79	-17,17	-16,21	-15,40	14,44	0,05	1,12
C45–H45	0,7114	0,3725	1,79	-17,18	-16,22	-15,39	14,43	0,05	1,12
C47–H47	0,7101	0,3715	1,79	-17,35	-16,30	-15,48	14,43	0,05	1,13
C48–H48	0,7111	0,3719	1,79	-17,25	-16,27	-15,42	14,44	0,05	1,13
C49–H49	0,7115	0,3723	1,79	-17,21	-16,25	-15,40	14,44	0,05	1,13
C50–H50	0,7117	0,3722	1,79	-17,20	-16,23	-15,41	14,44	0,05	1,12
C51–H51	0,7095	0,3713	1,80	-17,40	-16,33	-15,50	14,43	0,05	1,13
C53–H53	0,7102	0,3717	1,79	-17,33	-16,18	-15,58	14,43	0,04	1,12
C54–H54	0,7113	0,3720	1,79	-17,24	-16,25	-15,43	14,44	0,05	1,13
C55–H55	0,7112	0,3721	1,79	-17,24	-16,26	-15,42	14,44	0,05	1,13
C56–H56	0,7101	0,3713	1,79	-17,37	-16,21	-15,60	14,44	0,04	1,12
C57–H57	0,7084	0,3707	1,80	-17,53	-16,39	-15,57	14,42	0,05	1,14

Dans ces tableaux on observe que la distribution électronique sur les points critiques des liaisons C_{ar}---C_{ar} présente une magnitude importante ($2{,}09 < \rho < 2{,}15$ e/Å^3) et des valeurs de Laplacien très négatives ($-19{,}11 < \nabla^2\rho < -17{,}77$ e/Å^5). Pour ces interactions, les valeurs $|\lambda_1/\lambda_3|$ sont supérieures à l'unité (entre 1,43 et 1,52), résultat qui est en accord avec ceux de Espinosa [19] et Garcia [20] obtenus sur les liaisons C---C dans les complexes BTDMTTF-TCNQ et TTF-CA. Les valeurs élevées d'ellipticité ε pour toutes les liaisons C_{ar} ---C_{ar} indiquent clairement le caractère π de leurs distributions électroniques. Ceci contraste avec ce que l'on observe pour les liaisons simples $C_{sp3} – C_{sp2}$, pour lesquelles la valeur de l'ellipticité est très faible et varie entre 0,02 et 0,08. Les valeurs de la densité électronique et du Laplacien aux points critiques des liaisons simples C_{sp3}–C_{sp2} varient respectivement entre 1,63 et 1,67 e/Å^3 et entre -9,59 et -10,69 e/Å^5. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par Cole et col. pour ce type de liaison dans l'étude de la molécule 3,5-dinitro-2-{[1-phenylethyle] amino}pyridine [21]. Sur les points critiques des liaisons C – H on observe des valeurs de densité électronique et de Laplacien assez importantes ($1{,}76 < \rho < 1{,}80$ e/Å^3; $-17{,}78 < \nabla^2\rho < -17{,}20$ e/Å^5). Pour ces liaisons, les valeurs d'ellipticité (0,05) reflètent le caractère σ de la liaison entre l'orbital hybride *sp*² de C et l'orbital *s* de H.

Quant aux liaisons C_{sp3} – Cl, elles se caractérisent par une concentration de charge beaucoup moins importante au point critique que sur les autres liaisons ($1{,}00 < \rho < 1{,}09$ e/Å^3) et des valeurs de Laplacien négatives mais très proches d'une valeur nulle ($-0{,}77 < \nabla^2\rho < -0{,}04$ e/Å^5), ceci étant dû au fait que λ_3 est équivalente à $|\lambda_1 + \lambda_2|$. Ce résultat se reflète sur la valeur $|\lambda_1/\lambda_3|$ qui avoisine 0,5, qui est l'indicateur d'une polarisation très significative selon la direction de la liaison chimique, comme il le sera expliqué dans la section suivante.

II.5.3. Polarisation de la distribution électronique dans les liaisons C_{sp3} – Cl et C_{sp2} – Cl

Dans le **tableau 11** nous avons rassemblé les propriétés topologiques des liaisons C_{sp2} – Cl, qui ont été caractérisées pour les trois composés précédents, avec celles des trois liaisons C_{sp3} – Cl caractérisées ici pour le triphénylechlorométhane. Les deux types de liaisons C_{sp3} – Cl et C_{sp2} – Cl présentent des valeurs $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$, ce qui est caractéristique d'un effet de polarisation. En effet, dans les liaisons chimiques, la covalence provoque une concentration locale de la distribution électronique très prononcée sur la liaison, qui se traduit par des valeurs $\nabla^2\rho$ très négatives sur la surface interatomique (voir, par exemple, les valeurs de $\nabla^2\rho$

correspondant aux liaisons C_{sp2} --- C_{sp2} et C_{sp2} – H du triphénylchlorométhane dans le **tableau 10**). Etant donné que la valeur de $\nabla^2\rho$ est par définition la somme des trois courbures principales ($\nabla^2\rho = \Sigma\lambda_i$, i = 1, 2, 3), lorsque $\nabla^2\rho$ est très négatif, λ_3 sera très inférieure à $|\lambda_1 + \lambda_2|$. La plupart des liaisons chimiques, pour lesquelles $\nabla^2\rho < 0$, présentent également $\lambda_3 < |\lambda_j|$ (j = 1 ou 2), en particulier lorsque le caractère covalent est important (voir, par exemple, **tableau 10**). Cependant, certains types de ces liaisons échappent à cette règle. Il s'agit de celles qui présentent une polarisation importante. L'analyse des courbures sur le point critique d'interaction permet une caractérisation de cette dernière propriété, puisqu'elles informent sur la tension provoquée sur la distribution électronique au niveau de la surface interatomique, comme par exemple celle due à la polarisation. Dans le chapitre de méthodologie nous avons indiqué que les courbures associées aux valeurs $\lambda_i < 0$ (i = 1, 2) reflètent l'accumulation de charge électronique provenant du plan perpendiculaire à la liaison, et que celle associée à $\lambda_3 > 0$ reflète sa dilution le long de la liaison. Ainsi, la polarisation de la distribution électronique selon la direction de la liaison covalente, qui induit une valeur importante pour λ_3 par rapport à λ_i (i = 1 ou 2), et qui résulte du compromis final entre ces tensions de caractère opposé, se traduit donc par un rapport $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$.

Nous pouvons constater que les valeurs $|\lambda_1/\lambda_3|$ correspondant aux liaisons C_{sp2} – Cl ($0,64 < |\lambda_1/\lambda_3| < 0,73$) sont supérieures à celles des liaisons C_{sp3} – Cl ($0,51 < |\lambda_1/\lambda_3| < 0,55$), indiquant une plus faible polarisation pour les premières. Bien que la distance des liaisons C_{sp2} – Cl (1,7072(4) < d < 1,7383(7) Å) soit plus courte que celle des liaisons C_{sp3} – Cl (1,8349(3) < d < 1,8679(3) Å) et que cet effet soit certainement la cause principale de valeurs topologiques supérieures pour les liaisons C_{sp2} – Cl ($1,32 < \rho < 1,45$ e/Å^3, $-4,27 < \nabla^2\rho < -2,72$ e/Å^5 et $0,64 < |\lambda_1/\lambda_3| < 0,73$), la correspondance entre la distance d'équilibre et le degré de polarisation est sans doute à la base de la relation intrinsèque entre ces deux concepts et les paramètres topologiques. C'est pour cette raison que la polarisation ne peut pas être caractérisée exclusivement par la valeur de λ_3, mais aussi par le rapport $|\lambda_1/\lambda_3|$. En effet, du fait que la polarisation augmente la distance d'équilibre entre les liaisons C_{sp2} – Cl et C_{sp3} – Cl, les valeurs de λ_3 pour ces dernières sont inférieures à celles de C_{sp2} – Cl.

Bien que pour les liaisons C_{sp2} – C_{sp3} le rapport $|\lambda_1/\lambda_3|$ est tout juste inférieur à 1, lorsque l'on compare leurs distances d'équilibre, leurs propriétés topologiques et leurs degrés de polarisation avec ceux des liaisons C_{sp2} --- C_{sp2} (voir **Tableau 10**), nous pouvons observer une très forte similitude avec ce qu'on nous avons signalé dans la comparaison entre les liaisons

C_{sp3} – Cl et C_{sp2} – Cl. Au même titre, si on regarde la caractérisation réalisée pour les liaisons C_{sp2} – Cl (**Tableau 10**), on constate qu'elles peuvent se classer en deux sous-groupes par rapport à leurs distances (~ 1,71 Å pour les liaisons observées dans le hexachlorobenzène et le tetrachlorodinitrobenzène, et ~ 1,73 -1,74 Å pour les liaisons observées dans le dichlorobiphényle), ce qui est en très bon accord avec leurs domaines de valeurs de ρ et $\nabla^2\rho$ (respectivement $1,41 < \rho < 1,45$ e/Å^3 et $-4,27 < \nabla^2\rho < -3,50$ e/Å^5, et $1,32 < \rho < 1,36$ e/Å^3 et $-3,37 < \nabla^2\rho < -2,72$ e/Å^5) et en bon accord général avec le degré de polarisation (respectivement $0,67 < |\lambda_1/\lambda_3| < 0,73$ et $0,64 < |\lambda_1/\lambda_3| < 0,69$). Tous ces résultats indiquent que, dans les liaisons covalentes, la distance internucléaire augmente avec le degré de polarisation associé à la distribution électronique de la liaison chimique, degré pouvant être modulé par la contribution du reste de la molécule. D'un point de vue quantitatif, le degré de polarisation augmente avec la diminution de la valeur $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$.

La polarisation plus prononcée que l'on observe sur les liaisons C_{sp3} – Cl comparativement aux liaisons C_{sp2} – Cl, se traduit par une augmentation du caractère électrophile des régions δ^+ (derrière le noyau du chlore, selon la direction de la liaison) et nucléophile des régions δ^- (de part et d'autre du noyau, dans le plan perpendiculaire à la liaison). Cet effet nous pouvons le remarquer sur les cartes de déformation de $\rho(\vec{r})$ (**figure 10 et annexe 5**), où les régions δ^+ (0,30 – 0,45 e/Å^3) et δ^- (-0,30 – (-0,45) e/Å^3) sont en général plus importantes que dans les cartes de densité des trois composés précédents (Hexachlorobenzène : δ^+ ~ 0,25 – 0,30 e/Å^3 et δ^- ~ -0,10 e/Å^3, Tetrachlorodinitrobenzène : δ^+ ~ 0,35 e/Å^3 et δ^- ~ -0,25 e/Å^3 , Dichlorobyphényle : δ^+ ~ 0,05 – 0,15 e/Å^3 et δ^- ~ -0,30 – -0,40 e/Å^3 , voir **Figures 8**, **11** et **8** des **chapitres 3, 4** et **5** et **annexe 5**). Sur les cartes de Laplacien (**Figure 12**) nous pouvons observer que les couches électroniques *VSCC* des atomes de chlore présentent une anisotropie plus importante que celle observée pour les atomes de chlore des autres composés (**Figures 10**, **14** et **11** des **chapitres 3, 4** et **5**), effet qui est également la signature des régions à plus haut caractère électrophile (CD) et nucléophile (CC).

Tableau 11. Propriétés topologiques aux points critiques des liaisons C_{sp2} – Cl et C_{sp3} – Cl des quatre composés étudiés dans ce travail. Les liaisons sont classifiées selon la distance d'interaction.

Liaison	**Composé**	**Distance** (Å)	$\mathbf{d_{At1-pc}}$ (Å)	$\mathbf{d_{pc-At2}}$ (Å)	ρ (e/Å^3)	$\nabla^2\rho$ (e/Å^5)	λ_1 (e/Å^5)	λ_2 (e/Å^5)	λ_3 (e/Å^5)	ε	$\lvert\lambda_1/\lambda_3\rvert$
C_1–Cl_1	TCDNB	1,7072(4)	0,7717	0,9356	1,41	-3,50	-8,05	-6,96	11,50	0,14	0.70
C_2–Cl_2	HEXA	1,7118(5)	0,7686	0,9394	1,45	-4,19	-8,49	-7,37	11,67	0,13	0,73
C_3–Cl_3	HEXA	1,7136(5)	0,7850	0,9230	1,43	-4,27	-8,10	-7,30	11,13	0,10	0,73
C_1–Cl_1	HEXA	1,7150(6)	0,7836	0,9255	1,42	-3,74	-7,65	-7,54	11,45	0,01	0,67
C_2–Cl_1	DCLBP	1,7369(7)	0,7546	0,9824	1,32	-3,37	-8,11	-7,03	11,76	0,13	0,69
C_2'–Cl_1'	DCLBP	1,7372(7)	0,7698	0,9674	1,34	-2,93	-7,89	-7,38	12,34	0,06	0,64
C_{11}'–Cl_2'	DCLBP	1,7379(7)	0,7501	0,9880	1,36	-2,72	-8,07	-7,23	12,58	0,10	0,64
C_{11}–Cl_2	DCLBP	1,7383(7)	0,7498	0,9886	1,34	-2,74	-8,08	-7,01	12,35	0,13	0,65
C_{20}–Cl_2	TPHCL	1,8349(3)	0,7948	1,0408	1,09	-0,77	-5,46	-5,31	9,99	0,03	0,55
C_1–Cl_1	TPHCL	1,8475(3)	0,7912	1,0567	1,07	-0,70	-5,42	-5,14	9,86	0,05	0,55
C_{39}–Cl_3	TPHCL	1,8679(3)	0,7991	1,0699	1,00	-0,04	-5,00	-4,87	9,83	0,04	0,51

II.5.4. Caractérisation des interactions intermoléculaires

La **figure 13** présente le Laplacien de la distribution électronique dans les régions intermoléculaires où se produisent les interactions halogène. Les propriétés topologiques associées aux points critiques de ces interactions sont répertoriées dans le **tableau 12**.

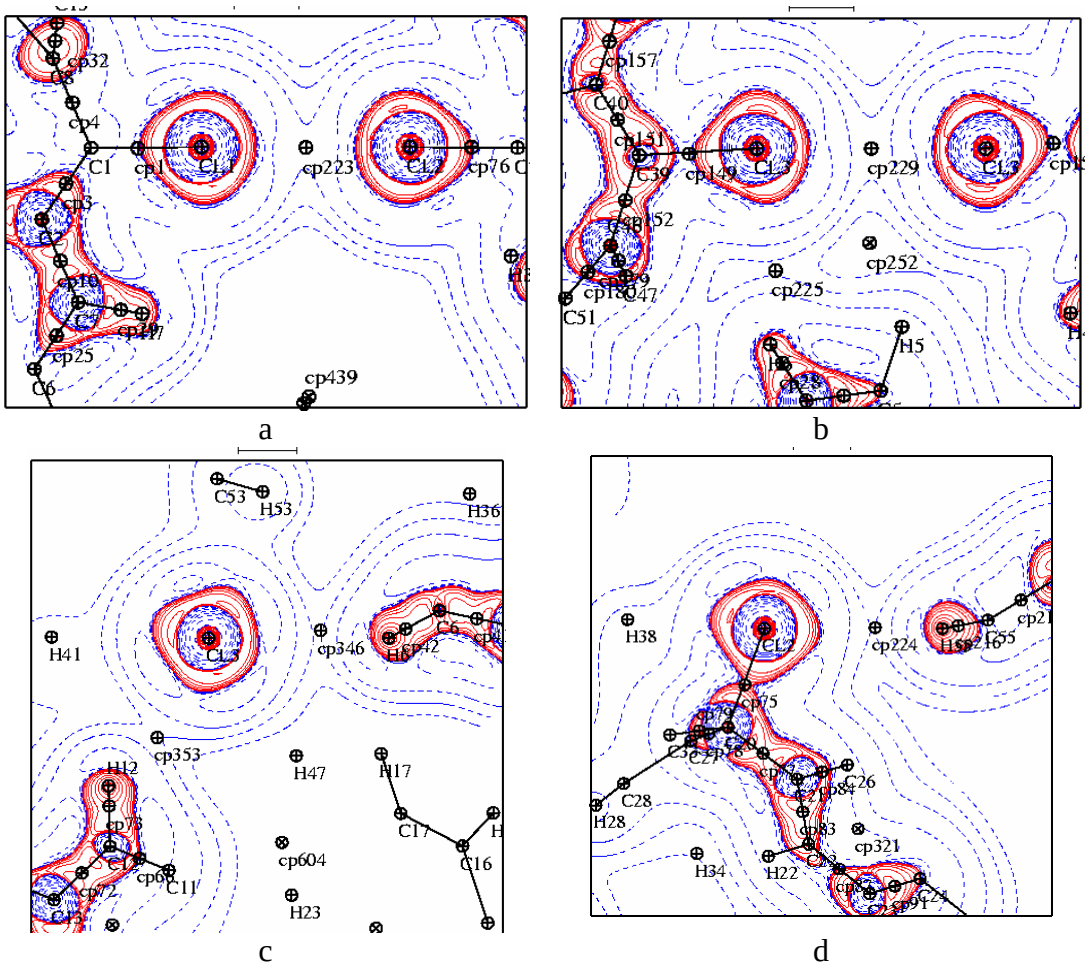


Figure 13. Laplacien de la densité électronique dans les plans où se produisent les interactions halogène. Contours par pas logarithmique (positif : bleu, négatif : rouge).

Tableau 12. Propriétés topologiques aux points critiques des interactions intermoléculaires de la structure cristalline de triphénylechlorométhane (Codes de symétrie : i) 1+x, y, z ; ii) 2-x, -y, 1-z ; iii) 2-x, 1-y, 1-z ; iv) 1-x, 1-y, -z ; v) 1-x, -y, -z ; vi) 2-x, 1-y,-z ; vii) 2-x, -y, -z ; viii) x, y, 1+z ; ix) 1-x, -y, 1-z)

Interaction	d (Å)	ρ (e/Å^3)	$\nabla^2\rho$ (e/Å^5)	λ1 (e/Å^5)	λ2 (e/Å^5)	λ3 (e/Å^5)	$\left\lvert\frac{\lambda_1}{\lambda_3}\right\rvert$	G (kJ.mol^{-1}.a$_o^{-3}$)	V (kJ.mol^{-1}.a$_o^{-3}$)	|V/G|	H/ρ (kJ.mol^{-1}.e^{-1})
$Cl_1\cdots Cl_2^{i}$	3,2139(1)	0,105	0,87	-0,33	-0,27	1,47	0,22	23,11	-23,57	0,98	34
$Cl_3\cdots Cl_3^{ii}$	3,5475(2)	0,049	0,51	-0,12	-0,12	0,75	0,16	11,24	-8,71	0,78	348
$Cl_3\cdots H_{12}^{iii}$	3,030(3)	0,030	0,42	-0,08	-0,07	0,57	0,14	8,54	-5,62	0,66	659
$Cl_3\cdots H_6^{ii}$	3,067(4)	0,026	0,38	-0,07	-0,06	0,50	0,14	7,64	-4,88	0,64	722
$Cl_2^{i}\cdots H_{55}^{vii}$	3,104(4)	0,029	0,40	-0,07	-0,09	0,56	0,16	8,05	-5,30	0,66	646
$C_{29}\cdots H_{15}$	2,789(3)	0,031	0,44	-0,08	-0,04	0,56	0,14	9,00	-5,90	0,66	687
$C_{29}\cdots H_{41}$	2,862(4)	0,037	0,50	-0,10	-0,09	0,69	0,15	10,34	-7,09	0,69	595
C_{10} - $C_9\cdots H_{34}$	2,824(3)	0,033	0,46	-0,09	-0,05	0,59	0,15	9,49	-6,35	0,67	614
$C_8\cdots H_{24}^{vi}$	2,796(3)	0,043	0,73	-0,10	-0,01	0,84	0,12	14,86	-9,93	0,67	768
C_{12} - $C_{13}\cdots H_{24}^{vi}$	2,600 (3)	0,044	0,69	-0,10	-0,03	0,82	0,12	14,16	-9,65	0,68	694
$C_{18}\cdots H_{11}^{vi}$	2,777(4)	0,052	0,63	-0,17	-0,13	0,93	0,18	13,63	-10,21	0,75	445
C_{42}^{iii} - $C_{43}^{iii}\cdots H_{13}$	2,854(4)	0,041	0,49	-0,11	-0,05	0,64	0,17	10,45	-7,55	0,72	472
$H_{12}\cdots H_5^{iii}$	2,262(6)	0,051	0,62	-0,17	-0,14	0,93	0,18	13,49	-10,03	0,74	457
C_{40}^{iii} - $C_{41}^{iii}\cdots H_{12}$	2,644(3)	0,045	0,60	-0,11	-0,06	0,77	0,14	13,57	-9,06	0,71	546
C_{19} - $C_{18}\cdots H_{30}^{vii}$	2,558(3)	0,050	0,72	-0,12	-0,09	0,93	0,13	15,25	-10,83	0,71	594
$C_{54}^{vii}\cdots H_{18}$	2,744(4)	0,036	0,51	-0,08	-0,06	0,65	0,12	10,48	-7,04	0,67	651

$H_{25}^{iv}\cdots H_{55}^{v}$	2,362(6)	0,033	0,45	-0,10	-0,08	0,62	0,16	9,16	-6,16	0,67	617
C_{46} -$C_{47}\cdots H_{6}^{ii}$	2,637(6)	0,044	0,60	-0,11	-0,06	0,77	0,14	12,64	-8,89	0,70	575
$C_{6}\cdots H_{17}^{vii}$	2,726(4)	0,045	0,62	-0,14	-0,11	0,87	0,16	13,09	-9,20	0,70	586
C_{6} - $C_{7}\cdots H_{36}^{iii}$	2,759(3)	0,037	0,52	-0,08	-0,05	0,66	0,12	10,80	-7,32	0,68	637
$C_{5}\cdots H_{35}^{iii}$	2,901(4)	0,030	0,38	-0,07	-0,04	0,49	0,14	7,78	-5,28	0,68	555
C_{57} - $C_{56}\cdots H_{45}^{ix}$	2,813(3)	0,037	0,48	-0,10	-0,04	0,62	0,16	9,93	-6,89	0,69	557
$H_{49}\cdots H_{31}^{viii}$	2,237(6)	0,040	0,53	-0,13	-0,12	0,77	0,17	10,99	-7,66	0,70	566
C_{45}^{ix} - $C_{44}^{ix}\cdots H_{51}$	2,733(4)	0,045	0,55	-0,12	-0,06	0,74	0,16	11,85	-8,61	0,73	485
$C_{50}\cdots H_{57}^{ix}$	2,746(3)	0,035	0,52	-0,09	-0,03	0,64	0,14	10,55	-7,04	0,67	678

Tous les points critiques des interactions intermoléculaires se trouvent dans des régions du Laplacien positives, ce qui induit une déplétion des charges et se traduit par des faibles valeurs de la densité électronique (**Tableau 12**). La valeur positive de $\nabla^2\rho$ est une conséquence des valeurs relatives des courbures ($\lambda_3 > |\lambda_1 + \lambda_2|$), indiquant que les interactions sont à couches fermées [22, 23]. Pour toutes les interactions de ce type, on observe également que le rapport $|\lambda_1/\lambda_3|$ est toujours inférieur à l'unité (cf **tableau 12**).

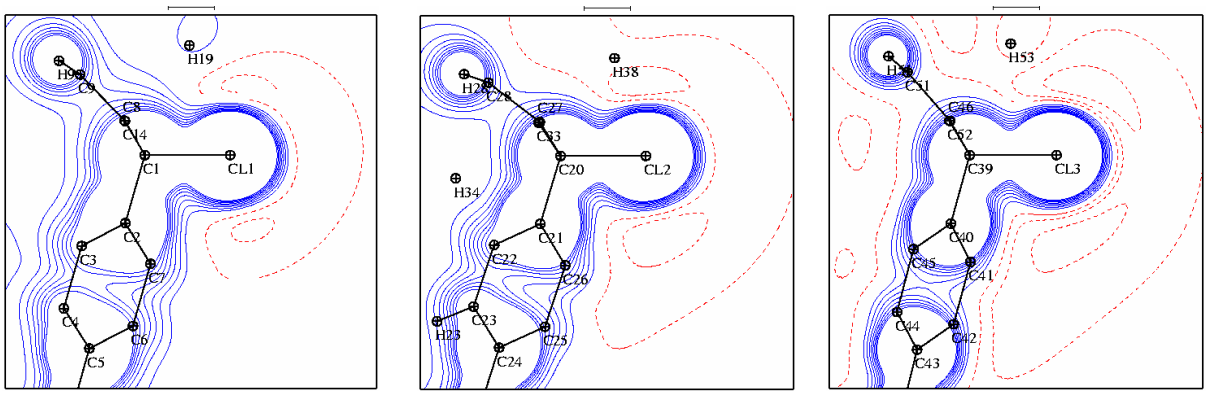
Les deux interactions Hal···Hal possèdent des valeurs topologiques et énergétiques assez différentes l'une de l'autre. Il faut signaler que l'interaction $Cl_1 \cdots Cl_2^i$ présente la distance la plus courte et les valeurs les plus importantes de la densité électronique (ρ = 0,11 e/Å^3) et du Laplacien ($\nabla^2\rho$ = 0,87 e/Å^5), parmi toutes les autres interactions Cl···Cl qui ont été caractérisées dans ce travail. Pour cette interaction, les rapports $|V/G| \approx 1$ et H/ρ = 34 kJ/mol/e (valeur très faible) indiquent qu'elle est très proche de pouvoir stabiliser le système par regroupement et concentration de charges (interaction à couches partagées) [24]. Par comparaison, le contact $Cl_3 \cdots Cl_3^{ii}$, dont la distance est de 3,5475 Å et les valeurs de densité et de Laplacien sont respectivement de 0,05 e/Å^3 et 0,51 e/Å^5, présente des valeurs $|V/G|$ = 0,78 et H/ρ = 348 kJ/mol/e d'une interaction purement à couches fermées.

Par ailleurs, toutes les distances associées aux interactions Hal···H sont du même ordre (d ≈ 3,1Å). Pour ces interactions, les valeurs de ρ (de l'ordre de 0,03 e/Å^3) et de $\nabla^2\rho$ (entre 0,38 et 0,42 e/Å^5) sont plus petites que celles observées pour les contacts Cl···Cl. Leurs valeurs énergétiques $0,64 < |V/G| < 0,78$ et $646 < H/\rho < 722$ kJ/mol/e indiquent qu'elles sont d'intensité plus faible que les interactions Cl···Cl.

Le grand ensemble des contacts $C_{sp^2} \cdots H$ et H···H joue un rôle important dans la cohésion du cristal. Ces interactions se caractérisent aux points critiques par des valeurs de densité électronique (de 0,03 à 0,05 e/Å^{-3}) et de Laplacien (de 0,38 à 0,73 e/Å^{-5}) qui sont plus faibles que celles des liaisons Cl···Cl, et du même ordre que celles des interactions Cl···H, dans ce composé. Ces valeurs sont aussi du même ordre que celles caractérisées pour les interactions Cl···Cl de type II du composé hexachlorobenzène et de type I « head-on » du composé dichlorobiphényle. Les valeurs $|V/G|$ trouvées pour les interactions $C_{sp^2} \cdots H$ et H···H (entre 0,66 et 0,75) sont également proches des valeurs caractérisées pour les interactions Cl···Cl de type II (entre 0,69 et 0,80).

II.6. Analyse du potentiel électrostatique

Le potentiel électrostatique qui a été calculé pour les molécules pseudo-isolées de l'unité asymétrique du triphénylechlorométhane est représenté sur des plans contenant les atomes de chlore dans la **figure 14.** Les cartes du potentiel sont calculées à partir des paramètres du modèle multipolaire, comme dans les cas des molécules des composés précédents.

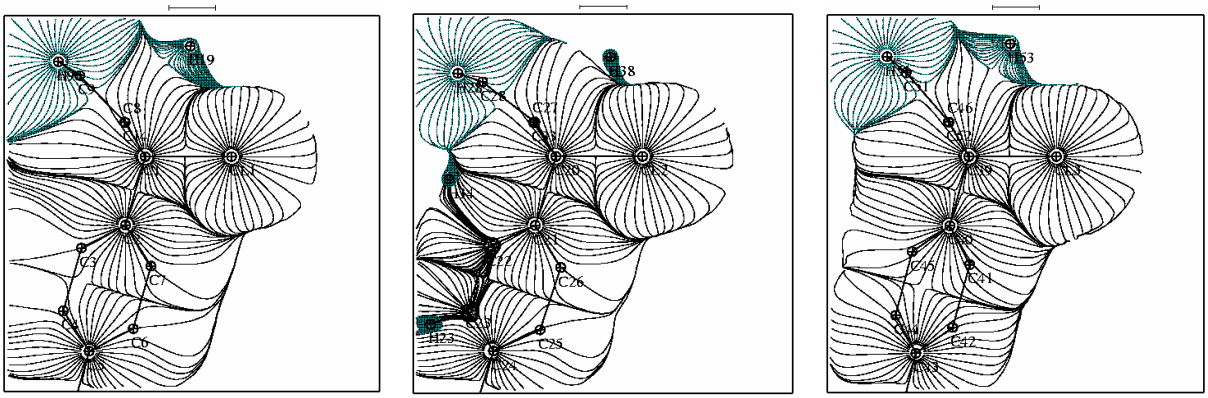


a b c

Figure 14. Potentiel électrostatique calculé à partir du modèle multipolaire pour chacune des molécules pseudo-isolées de l'unité asymétrique. Contours de 0,05 e/Å^{-1} (positif : bleu, négatif : rouge).

Pour les trois molécules de l'unité asymétrique le minimum de potentiel se situe autour de l'atome de chlore, légèrement en dehors du plan représenté (voir **annexe A4**). Les trois minima ont pour valeurs -0,15, -0,23 et -0,22 e/Å respectivement autour des atomes Cl_1, Cl_2 et Cl_3. Parmi les trois molécules, c'est M3 (**Figure 14c**) qui présente la région de potentiel négatif la plus large, et c'est la molécule M1 (**Figure 14a**) qui, en revanche, présente la zone la plus petite. Ce résultat correspond aux charges nettes (q) de chacune des molécules (q(M3) = -0,28 e, q(M2) = 0,06 e, q(M1) = 0,22 e) issues du modèle multipolaire. Pour les trois molécules, on constate que les puits du potentiel électrostatique se trouvent de part et d'autre des atomes de chlore (**Figures 14a**, **b** et **c**). Ces minima du potentiel peuvent être également observés sur les cartes du gradient du potentiel électrostatique (**figure 15**). Ils se placent sur la surface de flux nul des bassins électrostatiques des noyaux de chlore et nous informent sur les sites nucléophiles (terminaison des lignes du champ électrostatique) de la molécule. Ces résultats concordent avec les emplacements des régions δ^+ et δ^- observés sur les cartes de densité électronique de déformation statique. Les bassins électrostatiques des noyaux de

chlore sont fermés et plus petits que leurs bassins de densité électronique, indiquant la charge nette négative associée à ces atomes.



a b c

Figure 15. Gradient du potentiel électrostatique calculé pour les trois molécules de l'unité asymétrique. Les plans représentés sont les mêmes que sur la **figure 14**.

En ce qui concerne les cycles benzénique, les cartes du potentiel électrostatique représentées dans leurs plans moléculaires (**annexe A4**) montrent que tous les atomes d'hydrogène sont entourés par une région de potentiel positif. Ce résultat est en accord avec les valeurs des charges nettes des atomes d'hydrogène obtenues avec le modèle multipolaire. La forme ouverte des bassins électrostatiques associés aux noyaux H (**annexe A4**) est indicative de la charge positive portée par ces atomes.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la structure cristalline et la distribution électronique du triphénylechlorométhane à partir des données collectées à 100K et jusqu'à une résolution de 1,01 $Å^{-1}$. La cohésion cristalline est assurée par deux interactions Cl···Cl de type I très linéaires, cinq interactions Cl···H et un ensemble de contacts C_{ar}···H et H···H.

Les charges nettes et les volumes atomiques de tous les atomes ont été calculés à l'aide des paramètres multipolaires. Nous avons constaté que les charges des atomes de chlore dans ce composé sont plus négatives que celles caractérisées dans les trois composés précédents (Hexachlorobenzène , Tetrachlorodinitrobenzène et Dichlorobyphényle). En revanche, les volumes atomiques sont très comparables entre eux, effet qui est probablement dû à la compression importante que subissent les atomes de chlore dans des géométries d'interaction assez courtes.

Les propriétés topologiques aux points critiques des interactions intermoléculaires de cette structure cristalline ont été également étudiées. Les résultats obtenus montrent que parmi toutes les interactions caractérisées, l'interaction $Cl_1 \cdots Cl_2^i$ (la plus courte de toutes les interactions Cl···Cl étudiées dans ce travail) présente les valeurs topologiques les plus importantes. Bien que cette interaction présente une valeur $\nabla^2\rho > 0$, ses propriétés énergétiques au point critique indiquent qu'elle est très stable par regroupement et concentration électronique, à la différence d'une interaction à couches fermées classique qui se stabilise par regroupement et dilution locale électronique.

La valeur topologique $|\lambda_1/\lambda_3|$ sur les points critiques des liaisons intramoléculaires C_{sp3} – Cl et C_{sp2} – Cl a permis de mettre en évidence la polarisation qui existe sur la distribution électronique associée à ces deux types de liaisons. D'après les valeurs $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$, cette polarisation est plus importante pour les liaisons C_{sp3} – Cl que pour les liaisons C_{sp2} – Cl. Une conséquence directe de l'effet de la polarisation sur les interactions intermoléculaires est qu'elle intensifie le caractère électrophile et nucléophile de zones autour du noyau de l'atome d'halogène, tel qu'il est observé sur les régions δ^+ et δ^- de $\Delta\rho$, et CD et CC du Laplacien.

Le potentiel électrostatique et sa fonction gradient ont été calculés à partir du modèle multipolaire à l'aide du programme Vmopro (Electros). Ils ont permis de signaler les sites nucléophiles (minima de potentiel et terminaison de lignes de champ électrostatique) des trois molécules de l'unité asymétrique autour des noyaux des atomes de chlore, Ces sites correspondent aux positions où nous avons observé également les régions δ^- de la déformation électronique, et les régions CC de la couche électronique *VSCC*, de chaque atome de chlore.

Références bibliographiques

[1] S. N. Wang, C. S. Lu, J. Am. Chem. Soc., 1944, 66(7), 1113-1114

[2] R. Gerdil, A. Dunand, Acta Cryst., 1975, B31, 936-937

[3] A. Dunand, R. Gerdil, Acta Cryst., 1982, B38, 570-575

[4] CrysAlis, Oxford Diffraction Polar Sp., CCD data Redution GUI, version 1, 117, 27p5

[5] G. T. DeTitta, J. Appl. Crystallogr. 1985, 18, 75–79

[6] R. H. Blessing, Cristallogr. Rev., 1, 3, (New version 2008)

[7] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guaglirdi - SIR92, 1993, J. Appl. Cryst., 26, 343-350

[8] G. M. Sheldrick (1990). SHELXS, Acta Cryst., A46, 467-473

[9] G. M. Sheldrick, SHELX97, programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). University of Göttingen, Germany 1997

[10] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1987, 12, S1-S19

[11] I. Dance, M. Scudder, 1996, Chem. Eur. J., 2(5), 481-486

[12] I. Dance, M. Scudder, 1998, J.Chem. Soc., Dalton Trans., 1341-1350

[13] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte & C. Jelsch, 2001, J. Appl.Cryst. 34, 214-223

[14] N. K. Hansen, P. Coppens, 1978, Acta Cryst., A34, 909

[15] F. H. Allen, Acta Cryst., 1986, B42, 515-522

[16] E. E. Bendeif, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I, 2006

[17] I. Mata, E. Espinosa, E. Molins, S. Veintemillas, W. Maniukiewicz, C. Lecomte, A. Cousson, W. Paulus, Acta Cryst., Sect. A, 2006, 62, 365-378.

[18] M. Souhassou & R. H. Blessing, J. Appl. Cryst.,1999,32, 210-217

[19] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, Phys. Rev., 1997, B56, 1820 - 1833

[20] P. Garcia, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2007

[21] J. M. Cole, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, G. J. Mclntyre, Acta Cryst.(2002), B58, 690-700

[22] R. F. W. Bader, H. Essén, J. Chem. Phys., 1984, 80, 1943-1960

[23] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules – a Quantum Theory, Oxford Univ.Press, 1990

[24] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, J. Chem. Phys., 2002, 117, 5529-5542

CHAPITRE 7

DISCUSSION GENERALE SUR LA LIAISON HALOGENE

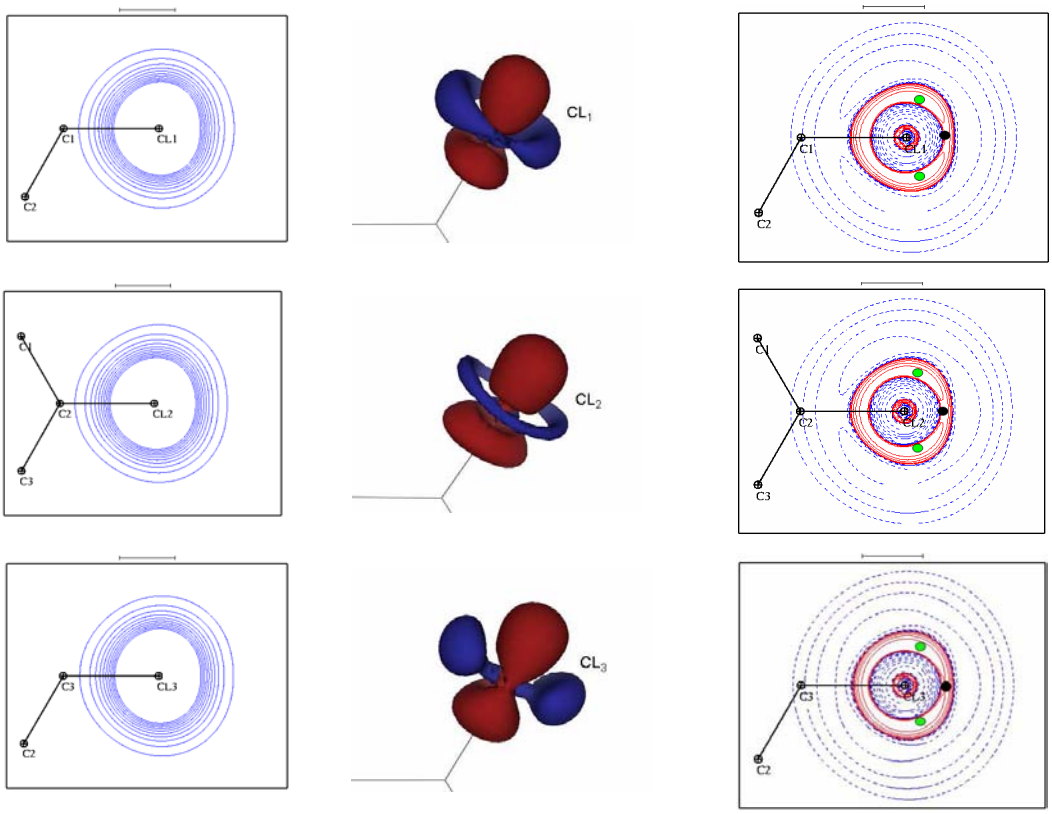
Pour les quatre composés que nous avons étudiés précédemment, nous avons caractérisé plusieurs types d'interactions impliquant l'atome halogène, à savoir : halogène···halogène (Cl···Cl), halogène···base de Lewis (Cl···O), halogène···hydrogène (Cl···H) et halogène··π (Cl···Cπ). Dans ce chapitre nous allons tout d'abord caractériser le rayon de Van der Waals de l'atome de chlore en utilisant deux méthodes qui vont nous permettre d'estimer son anisotropie de densité électronique à partir de nos résultats expérimentaux. Ensuite, nous analyserons les propriétés électroniques des quatre types d'interactions, en regroupant les caractéristiques topologiques trouvées pour les composés étudiés. Enfin, dans la dernière partie, nous présenterons la dépendance entre les propriétés topologiques et les propriétés énergétiques aux points critiques, ainsi que leur dépendance avec la distance d'interaction.

I. Les rayons de Van der Waals anisotropes de l'atome de chlore

Comme il a déjà été indiqué dans le Chapitre 1, Bondi [1] a été le premier à calculer les rayons de Van der Waals atomiques (r_w) à partir des données cristallographiques issues de la diffraction des rayons X. Cet auteur avait considéré que les atomes étaient sphériques. En analysant les structures moléculaires de Cl_2 et de CCl_4, Bondi a déterminé un rayon r_w = 1,75 Å pour l'atome de chlore. Plus tard, Nyburg [2] a proposé pour la première fois l'utilisation des rayons de Van der Waals anisotropes pour certains atomes, et en particulier pour les halogènes. A partir de données cristallographiques issues de la base de données CSD (*Cambridge Structural Database*), il a obtenu : r_{max}(Cl) = 1,78 Å (qui est proche de la valeur r_w de Bondi) et r_{min}(Cl) = 1,58 Å (qui est significativement plus faible).

Dans notre travail, l'anisotropie de la distribution électronique de l'atome de chlore a été clairement établie à partir de la description multipolaire de cet atome dans la structure cristalline de l'hexachlorobenzène. En effet, les cartes de $\rho(\vec{r})$ obtenues pour les trois atomes de chlore qui appartiennent à l'unité asymétrique du composé hexachlorobenzène (**Figure 1a**) confirment l'aplatissement polaire de la distribution électronique (« *polar flattening* ») autour de leurs noyaux. Cet effet se traduit par une déformation de la distribution électronique Δρ qui engendre des régions de déficience (δ^+, rouge) et d'excès (δ^-, bleu) électronique autour des noyaux de chlore (**Figure 1b**). Dans la distribution $-\nabla^2\rho$, le même effet s'exprime par des régions de dilution (région CD, topologie selle dans la couche *VSCC* de Cl, voir Chapitre 1) et de concentration (région CC, maxima de $-\nabla^2\rho$ dans la couche *VSCC* de Cl, voir Chapitre 1) de charge (**Figure 1c**). Les régions δ^+ ou CD, et δ^- ou CC, sont respectivement associées aux zones électrophiles et nucléophiles de l'atome de chlore et, comme il est montré dans les

sections II, III et IV de ce chapitre, elles sont à l'origine des interactions établies par cet atome avec son environnement.



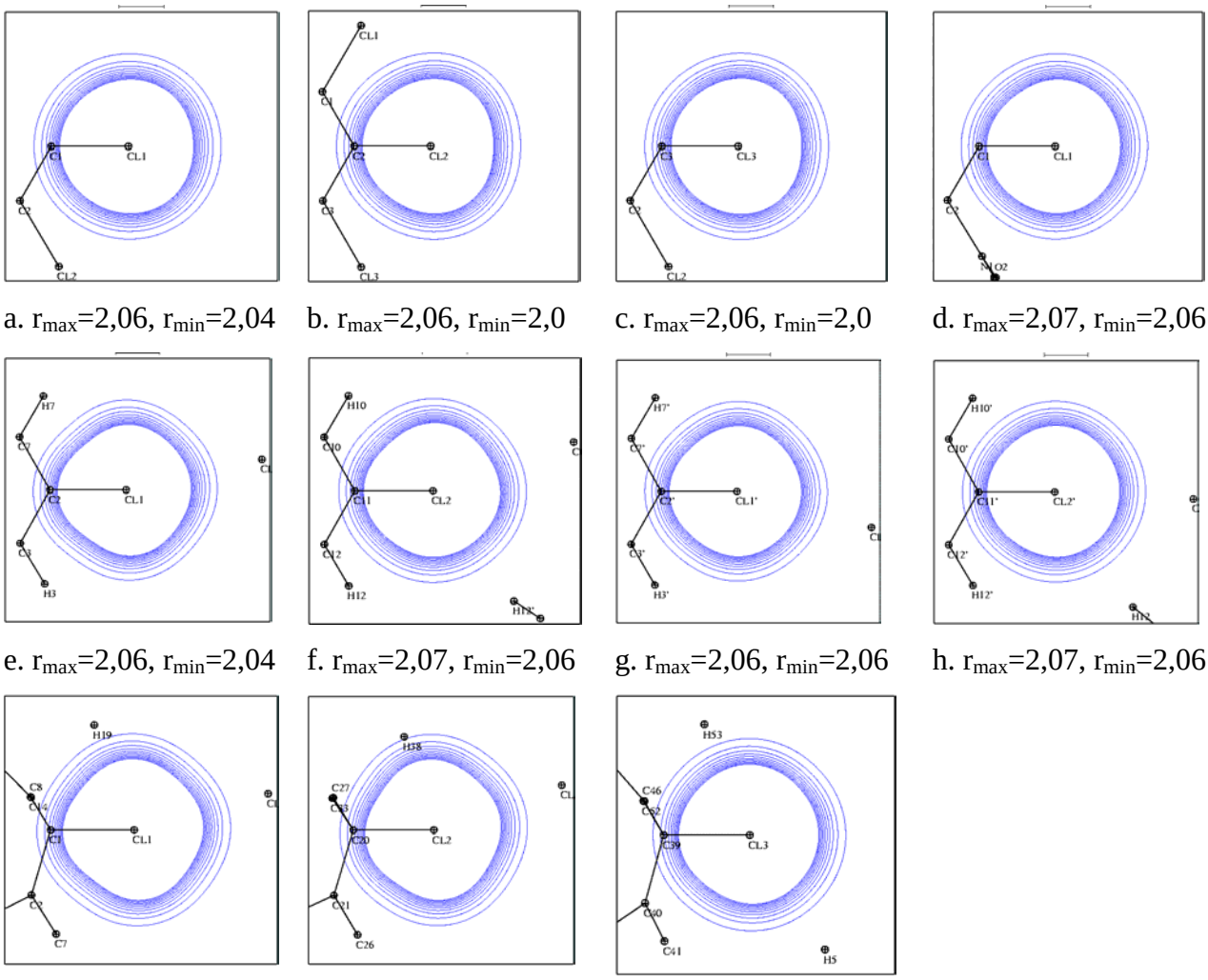
a b c

Figure 1: (a) $\rho(\vec{r})$ (contours par pas de 0,1 e.Å^{-3}), (b) $\Delta\rho(\vec{r})$ (isosurfaces ±0,05 e.Å^{-3} de densité électronique), et (c) $-\nabla^2\rho(\vec{r})$ (contours logarithmiques) pour les atomes de chlore du C_6Cl_6. Dans la figure *a*, les rayons r_{max} et r_{min} (en Å), et leur rapport r_{max}/r_{min} au premier contour (0,1 e Å^{-3}) sont respectivement: Cl1 (1,42, 1,36, 1,066), Cl2 (1,45, 1,32, 1,098), et Cl3 (1,43, 1,34, 1,067). Le modèle sphérique présente une valeur de r_{sph} = 1,42 Å au même contour. Dans la figure *b*, les iso-surfaces Δρ en bleu et en rouge indiquent respectivement un excès (δ^-) et une déficience (δ^+) d'électrons par rapport à un atome sphérique. Dans la figure *c*, les points noirs et verts sur chaque carte indiquent respectivement la position du point selle (3,+1) (région CD) et des deux maxima (3,-3) (régions CC) appartenant à la couche électronique VSCC.

I.1. Estimation des rayons de Van der Waals anisotropes sur l'enveloppe moléculaire

En chimie quantique, l'enveloppe moléculaire est typiquement définie par le contour de 0,001 e.a_o^{-3} (≈ 0,007 e.Å^{-3}). C'est à partir de cette surface de densité électronique autour du noyau que nous avons défini les rayons anisotropes de l'atome de chlore. Sur la **Figure 2** nous avons représenté les cartes de densité électronique totale de tous les atomes de chlore

appartenant aux quatre composés étudiés dans ce travail, ce qui nous a permis de calculer la dimension des rayons effectifs r_{max} et r_{min} entre le noyau et le contour d'isodensité à 0,007 e.Å^{-3} selon les deux directions perpendiculaires (r_{min} le long de la liaison C-Cl et r_{max} dans la direction perpendiculaire).



a. r_{max}=2,06, r_{min}=2,04 b. r_{max}=2,06, r_{min}=2,0 c. r_{max}=2,06, r_{min}=2,0 d. r_{max}=2,07, r_{min}=2,06

e. r_{max}=2,06, r_{min}=2,04 f. r_{max}=2,07, r_{min}=2,06 g. r_{max}=2,06, r_{min}=2,06 h. r_{max}=2,07, r_{min}=2,06

i. r_{max}=2,15, r_{min}=2,11 j. r_{max}=2,15, r_{min}=2,11 k. r_{max}=2,07, r_{min}=2,07

Figure 2. Densité électronique totale de chaque atome de chlore faisant partie des quatre composés étudiés et valeurs des rayons anisotropes (Å) au premier contour (0,007e.Å^{-3}).

Les valeurs des rayons de Van der Waals anisotropes calculées sur le contour 0,007 e/Å^3 (2,06 < r_{min} < 2,11 Å et 2,07 < r_{max} < 2,15 Å) sont très proches entre elles (rapport r_{max}/r_{min} ≈ 1) et sont significativement supérieures aux valeurs proposées par Nyburg, ce qui semble indiquer qu'elles sont surestimées tout en gardant une faible anisotropie.

Cette méthode ne montre pas de manière significative l'anisotropie des rayons de Van der Waals des atomes de chlore.

I.2. Estimation topologique des rayons de Van der Waals anisotropes

Dans cette partie nous proposons une méthode expérimentale pour déterminer les rayons de Van der Waals anisotropes des halogènes, avec une application sur l'atome de chlore.

D'après l'analyse topologique de la distribution électronique, toute interaction est identifiée par la présence d'un point critique (PC) de liaison. La distance du noyau au PC, qui est situé sur la surface interatomique, représente la dimension de l'enveloppe atomique selon la direction d'interaction. Etant donné que pour les interactions de Van der Waals le recouvrement entre les nuages électroniques des deux atomes doit être extrêmement faible, le rayon de Van der Waals expérimental d'un atome pourrait se déterminer à partir de la distance maximale noyau···PC pour l'ensemble des interactions qu'il réalise avec son environnement. Dans le cas des halogènes, et en particulier pour l'atome de chlore, le rayon maximal r_{max} se définit comme la distance maximale entre son noyau et les points critiques qui se trouvent selon la direction de concentration de charge CC ($d_{CC\cdots PC}$) dans les interactions Cl···X, et r_{min}, comme la distance maximale entre son noyau et les points critiques qui se trouvent selon la direction de dilution de charge CD ($d_{CD\cdots PC}$) pour les mêmes interactions (voir tableau 1).

Tableau 1. Interactions Cl⋯X (X = Cl, O, H) et valeurs des distances $d_{CC\cdots PC}$ et $d_{CD\cdots PC}$, (a) et (b) font référence respectivement aux points critiques cp45 et cp40 (voir **Figure 11b**).

Interaction	composé	Distance (Å)	Type	$d_{CC1\cdots PC}$ (Å)	$d_{CC2\cdots PC}$ (Å)	$d_{CD1\cdots PC}$ (Å)	$d_{CD2\cdots PC}$ (Å)
$Cl_2\cdots Cl_1$	HEXCL	3,4343(2)	CC⋯CD	1,7572		1,6773	
$Cl_1\cdots Cl_3$	HEXCL	3,6542(2)	CC⋯CD	1,8713		1,7840	
$Cl_3\cdots Cl_2$	HEXCL	3,4618(2)	CC⋯CD	1,7919		1,6714	
$Cl_1\cdots Cl_1$	HEXCL	3,8132(2)	CC⋯CC	1,9118	1,9016		
$Cl_2\cdots Cl_2$	HEXCL	3,6129(2)	CC⋯CC	1,7986	1,8144		
$Cl_3\cdots Cl_3$	HEXCL	3,6238(2)	CC⋯CC	1,8119	1,8119		
$Cl_2\cdots Cl_2$	HEXCL	3,7560(0)	CC⋯CC	1,8794	1,8783		
$Cl_3\cdots Cl_3$	HEXCL	3,7560(0)	CC⋯CC	1,9143	1,8587		
$Cl_1\cdots Cl_1$	TCDNT	3,8898(2)	CC⋯CC	1,9451	1,9451		
$Cl_1\cdots Cl_1$	TCDNT	3,6442(3)	CC⋯CC	1,8221	1,8221		
$Cl_1\cdots Cl_2$	DCLBP	3,3201(1)	CD⋯CD			1,6618	1,6583
$Cl_1'\cdots Cl_2'$	DCLBP	3,3027(1)	CD⋯CD			1,6461	1,6573
$Cl_1\cdots Cl_2$	TPHCL	3,2139(1)	CD⋯CD			1,6109	1,6031
$Cl_3\cdots Cl_3$	TPHCL	3,5475(2)	CD⋯CD			1,7738	1,7738
Max / Min Cl⋯Cl				1,9451		1,7840	
$Cl_1\cdots O_2$	TCDNB	3,0774(6)	CD⋯CC			1,6444	
$Cl_1\cdots O_1$(a)	TCDNB	3,4186(6)	CC⋯CD	1,8686			
$Cl_1\cdots O_1$(b)	TCDNB	3,5496(6)	CC⋯CC	1,9339			
$Cl_1\cdots H'_{10}$	DCLBP	2,763(3)	CC⋯H	1,7850			
$Cl_2\cdots H'_9$	DCLBP	2,839(4)	CC⋯H	1,7843			
$Cl_2'\cdots H_4'$	DCLBP	2,890(4)	CC⋯H	1,7856			
$Cl_2'\cdots H_7$	DCLBP	3,048(4)	CC⋯H	1,8885			
$Cl_2\cdots H_{12}'$	DCLBP	3,087(4)	CC⋯H	1,8914			
$Cl_1'\cdots H_9$	DCLBP	3,123(4)	CC⋯H	1,8587			
$Cl_3\cdots H_{12}$	TPHCL	3,030(3)	CC⋯H	1,9017			
$Cl_3\cdots H_6$	TPHCL	3,067(4)	CC⋯H	1,9198			
$Cl_2\cdots H_{55}$	TPHCL	3,104(4)	CC⋯H	1,9408			
Max / Min Cl⋯X (X = Cl, O, H)				1,9451		1,7840	

Le tableau ci-dessus montre que les rayons de Van der Waals anisotropes de l'atome de chlore sont estimés à r_{max} = 1,95 Å et r_{min} = 1,78 Å pour l'ensemble des interactions halogène

Cl···X (X = Cl, O, H) observées dans les quatre structures étudiées. Alors que ces valeurs sont plus faibles que celles calculées précédemment sur l'enveloppe moléculaire, elles sont nettement supérieures (de 0,2 Å) aux valeurs proposées par Nyburg [2] (r_{max} = 1,78 Å, r_{min} =1,58 Å). A la différence des valeurs obtenues sur l'enveloppe moléculaire, les rayons de Van der Waals déterminés à partir de l'analyse topologique présentent une anisotropie (r_{max}/r_{min} = 1,95/1,78 = 1,11) qui est tout à fait comparable à celle obtenue par Nyburg (r_{max}/r_{min} = 1,78/1,58 = 1,13). Ce résultat est physiquement significatif puisque la méthode utilisée dans notre modèle expérimental s'appuie sur les distances topologiques aux points critiques, définissant ainsi la dimension de l'enveloppe atomique selon la direction d'interaction.

II. Interaction halogène···halogène (Cl···Cl)

Deux types d'interactions Hal···Hal ont été identifiés géométriquement (type I répulsive, et type II attractive) à partir des angles de contact C-Hal···Hal-C. L'étude réalisée par Desiraju et col. [3], qui se base sur des données structurales issues de la base de données de la CSD, a indiqué que le contact de type II est prédominant dans le cas des composés iodés, et le type I est prédominant dans le cas de composés chlorés. Ainsi, parmi les structures cristallines que nous avons étudiées, nous avons observé des contacts de type I pour tous les quatre composés, et nous n'avons observé que trois contacts Cl···Cl de type II dans la structure cristalline de l'hexachlorobenzène.

II.1. Interaction de type II - attractive

Les angles de contact pour les trois interactions Cl···Cl de type II sont $\theta_1 \approx 120°$ et $\theta_2 \approx 170°$. Le système synthon X_3 (X = Cl) dans l'hexachlorobenzène (**Figure 3**) est également présent dans le composé hexaiodobenzène (X = I), puisque ces deux composés sont isostructuraux [4].

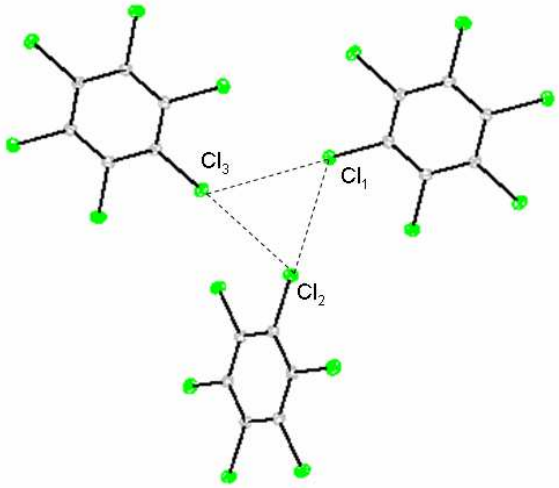
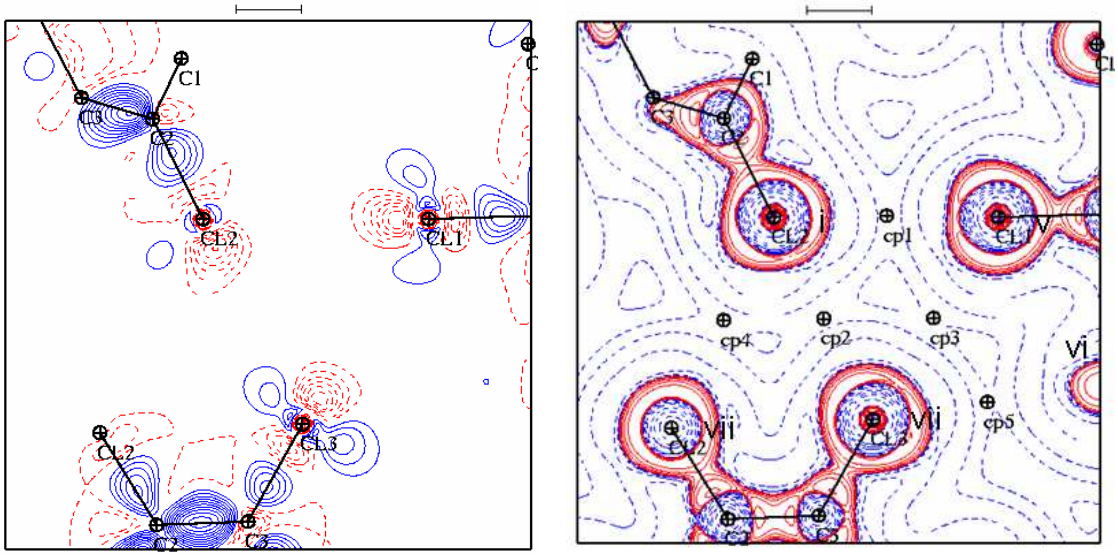


Figure 3. Synthon Cl_3 dans la structure cristalline de l'hexachlorobenzène.

Dans la structure cristalline de l'hexachlorobenzène, les distances Cl···Cl varient de 3,43 à 3,65 Å. Elles sont proches de la distance Cl···Cl de type II trouvée dans d'autres composés. Par exemple, dans la structure cristalline de $PtCl_2(4\text{-Clpy})_2$, le contact Cl···Cl se forme avec une distance de 3,51 Å et deux angles de contact de 111,6° et 157,4° [5]. Dans les structures cristallines de l'ortho- et du méta-dichlorobenzène, les interactions de type II se caractérisent par des distances de 3,57 Å et de 3,67 Å, alors que celles de type I sont plus courtes avec une distance de 3,43 Å [6]. Quelques interactions Cl···Cl de type II très courtes ont été observées dans les structures cristallines de Cl_2 [7] (3,29 Å) et de ClF [8] (3,07 Å), qui est à ce jour l'interaction Cl···Cl la plus courte qui ait jamais été observée.



a b

Figure 4. (a) Densité électronique de déformation statique Δρ et (b) Laplacien $\nabla^2\rho$ dans le plan du système synthon du composé hexachlorobenzène. Les contours des deux cartes sont définis comme dans les chapitres précédents.

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 2, l'analyse de la densité électronique confirme la présence des points critiques de liaison entre les atomes de chlore (**Figure 4b**). Les valeurs topologiques sur ces points se caractérisent par de faibles valeurs de la densité électronique et du Laplacien (ρ de 0,040 à 0,058 e/Å^3, et $\nabla^2\rho$ de 0,43 à 0,61 e/Å^5), ce qui indique le caractère faible de ces interactions. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs calculées par Tsirelson et Bader pour les interactions Cl···Cl de type II dans la structure cristalline de Cl_2 [9]. Dans une étude portant sur la nature de l'interaction Cl···Cl, Price et col.[10] ont constaté qu'il y avait une « force attractive de caractère particulier » dans ce type d'interactions. Dans le cas des interactions de type II, le caractère attractif de celles-ci peut être identifié facilement à partir des cartes de densité électronique de déformation, du Laplacien et du potentiel électrostatique. En effet, sur les premières on observe que la région positive δ^+ d'un atome de chlore et la région δ^- de l'autre se situent en face l'une de l'autre. Sur la carte du Laplacien, on observe les régions de concentration de charge (CC) en face des régions de déplétion de charge (CD), et vice versa. Enfin, une géométrie topologique de type selle est observée dans les régions intermoléculaires Cl···Cl sur la carte du potentiel électrostatique (**Figure 5a**), ce qui génère la formation d'une force électrostatique entre ces régions. Pour les trois interactions au sein du synthon, la valeur du rapport $|V_{PC}|/G_{PC}$ varie de 0,72 à 0,80, et la valeur de l'énergie totale par électron H/ρ varie entre 315 et 523 kJ.mol$^-$

$^{1}.e^{-1}$. Ces valeurs sont du même ordre que celles des interactions hydrogène faibles, comme par exemple l'interaction H···F (NCH···FB) qui, à une distance de 2,5 Å, présente ρ = 0,033 e/Å^3, $\nabla^2\rho$ = 0,50 e/Å^5, $|V_{PC}|/G_{PC}$ = 0,79 et H/ρ = 486 kJ/mol/e [11].

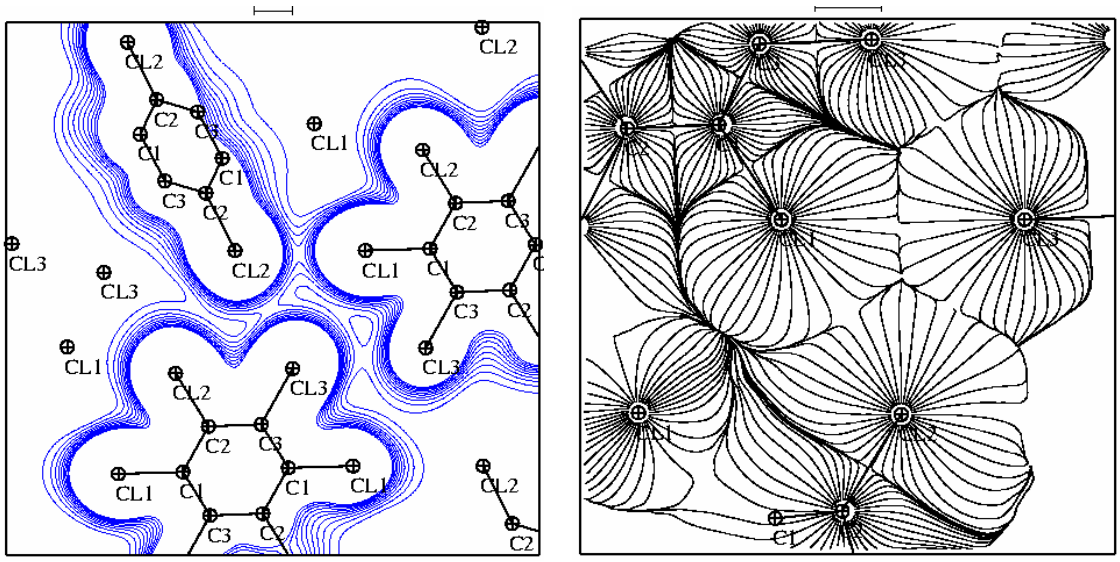


Figure 5. (a) Potentiel électrostatique (contours : 0,02 e/Å) et (b) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan du synthon Cl_3 du composé hexachlorobenzène.

Sur la carte de gradient du potentiel électrostatique **(Figure 5b)**, les points critiques (3,-1), où le vecteur gradient du potentiel électrostatique s'annule [12], sont apparus pour les trois interactions. Ainsi, les **Figures 5a** et **5b** indiquent l'existence d'une interaction électrostatique au sein de la liaison halogène qui est formellement analogue à celle des liaisons hydrogène [13].

II.2. Interaction de type I - répulsive

Alors que l'interaction Hal···Hal de type II est le résultat d'un effet de polarisation sur la distribution électronique de l'atome d'halogène, l'interaction de type I a été identifiée comme étant la conséquence de l'empilement cristallin. La distance des interactions Cl···Cl de type I varie de 3,2139(1) Å (très courte) à 3,8898(2) Å (très longue) pour les quatre composés étudiés. La dernière distance est significativement plus longue que la valeur maximale proposée par Csöregh et col. [14] pour les interactions Cl···Cl de type I (d≤ 3,49 Å). Plusieurs auteurs ont mentionné que l'interaction Cl···Cl de type I est très courte quand les deux liaisons covalentes C–Cl···Cl–C sont presque colinéaires avec la direction de l'interaction

intermoléculaire [15,16,17]. Si on considère les rayons de Van der Waals maximal et minimal de l'atome Cl déterminés par Nyburg [2], la distance la plus courte Cl···Cl qui pourrait être observée pour une interaction de Van der Waals serait d = 2 x r_{min} = 2 x (1,57) = 3,14 Å, lorsque $\theta_1 = \theta_2 = 180°$. Dans la structure cristalline du composé triphénylechlorométhane, où les angles de contact C–Cl···Cl–C sontθ_1 = 159,94(1)° et θ_2 = 154,61(1)°, nous avons identifié une distance Cl···Cl de 3,2139(1)Å, qui est très proche de celle donnée précédemment à partir du rayon r_{min} de Nyburg (d = 3,14 Å). A notre connaissance, elle est l'interaction de type I la plus courte décrite dans la littérature. Les distances et les angles de contact des huit interactions Cl···Cl de type I étudiées dans ce travail sont répertoriées dans le **Tableau 2** (TPHCL: Triphénylechlorométhane, DICBP: Dichlorobiphényle, HEXCL: Hexachlorobenzène, DNTCB: tétrachlorodinitrobenzène).

Tableau 2. Distances et angles des interactions Cl···Cl de type I ((*) : interaction inter-colonnes, (**) : interaction intra-colonne).

Interaction	Composé	Distance (Å)	θ_1 (°)	θ_2 (°)	code
$Cl_1 \cdots Cl_2$	TPHCL	3,2139(1)	156,92(1)	154,61(1)	a
$Cl_1' \cdots Cl_2'$	DICBP	3,3027(1)	158,53(2)	163,05(2)	b
$Cl_1 \cdots Cl_2$	DICBP	3,3201(1)	158,36(2)	160,15(2)	c
$Cl_3 \cdots Cl_3^i$	TPHCL	3,5475(2)	167,19(2)	167,19(2)	d
$Cl_2 \cdots Cl_2$ (*)	HEXCL	3,6129(2)	126,35(2)	119,35(2)	e
$Cl_3 \cdots Cl_3$ (*)	HEXCL	3,6236(4)	124,57(2)	124,57(2)	f
$Cl_1 \cdots Cl_1$ (**)	TCDNB	3,6442(3)	79,91(2)	79,91(2)	g
$Cl_2 \cdots Cl_2$ (**)	HEXCL	3,7560(1)	95,66(2)	84,34(2)	h
$Cl_3 \cdots Cl_3$ (**)	HEXCL	3,7560(1)	71,99(2)	108,01(2)	i
$Cl_1 \cdots Cl_1$ (*)	HEXCL	3,8134(2)	131,72(2)	107,04(2)	j
$Cl_1 \cdots Cl_1$(*)	TCDNB	3,8898(2)	148,51(2)	148,51(2)	k

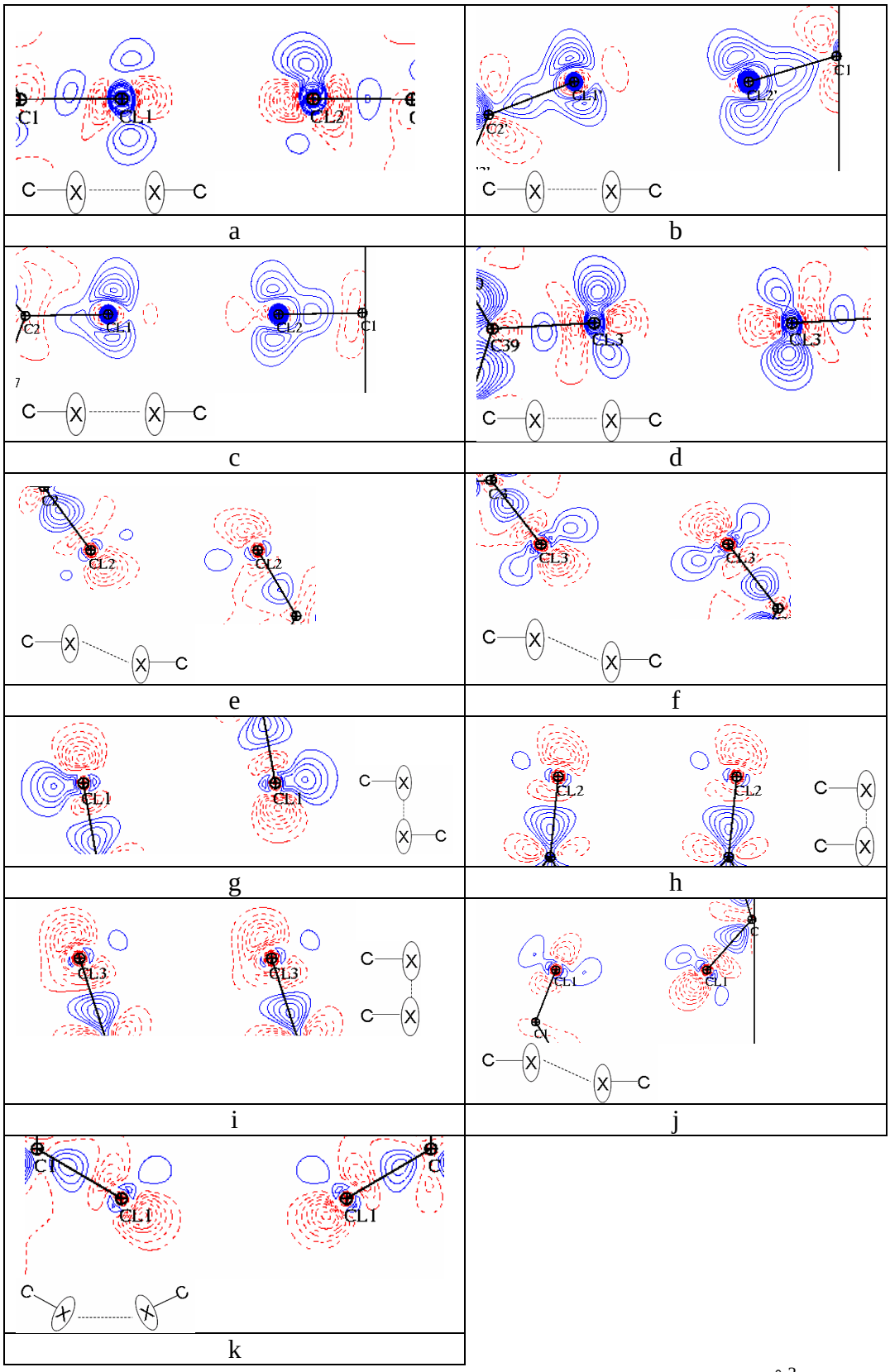


Figure 6. Densité électronique de déformation $\Delta\rho(\vec{r})$ (contours à 0,05 e/Å^3, positif: bleu, négatif: rouge) pour les onze interactions Cl···Cl de type I répertoriées dans le**tableau 2**.

Les interactions représentées sur la **figure 6**, *a*, *c* et *d* présentent une configuration tête-à-tête « head-on », où la région de déformation δ^+ de chaque chlore se positionne directement en face l'une de l'autre. Dans ces cas, les liaisons C – Cl sont presque linéaires. Pour l'interaction *b*, les liaisons C – Cl_1' et C – Cl_2' sont assez colinéaires, mais dans le plan représenté, la déformation δ^+ de l'atome Cl_1' est un peu inclinée et s'oriente vers la déformation δ^- de l'atome Cl_2'. La déformation δ^+, qui est très faible (0,05 e/$Å^3$), conduit à une distance d'interaction (d = 3,3027(1) Å), un peu plus courte que celle de la **figure 6 *c*** (d = 3,3201(1) Å) dans la même structure cristalline. Quant aux trois interactions de type I observées dans la structure cristalline de l'hexachlorobenzène autour du système synthon (**figures 6** *e*, *f* et *j*), elles présentent le même type de géométrie. La direction des deux liaisons C – Cl sont déviées l'une de l'autre et l'interaction halogène passe par deux zones de déformation δ^- des atomes Cl.

La distance d'interaction la plus longue de type I que nous avons étudiée (3,8898(2) Å) correspond au composé TCDNB (**Tableau 2**). Cette distance est significativement plus longue que celle observée dans la structure cristalline du composé 2-chloro-3-hydroxypyridine [[18]] (3,350 Å), où le contact Cl⋯Cl de type I présente le même type de géométrie (angles $\theta_1 = \theta_2 = 159°$). Dans le cas du TCDNB, la répulsion entre les deux atomes de chlore formant le contact, est établie par deux paires de zones (δ^-, δ^+) qui sont en face l'une de l'autre (**Figure 6***k*).

Pour les trois contacts qui sont établis le long de la direction d'empilement moléculaire (**Figures 6** *g*, *h*, *i*), les interactions se forment selon la direction perpendiculaire à la liaison C – Cl et, par conséquent, avec des angles de contact autour de 90° ($\theta_1 \approx \theta_2 \approx 90°$). Cependant, comme il est montré sur les **Figures 6** *e*, *f*, *j*, *k*, les régions de déformation δ^- des atomes Cl dans ces directions ne sont pas très prononcées.

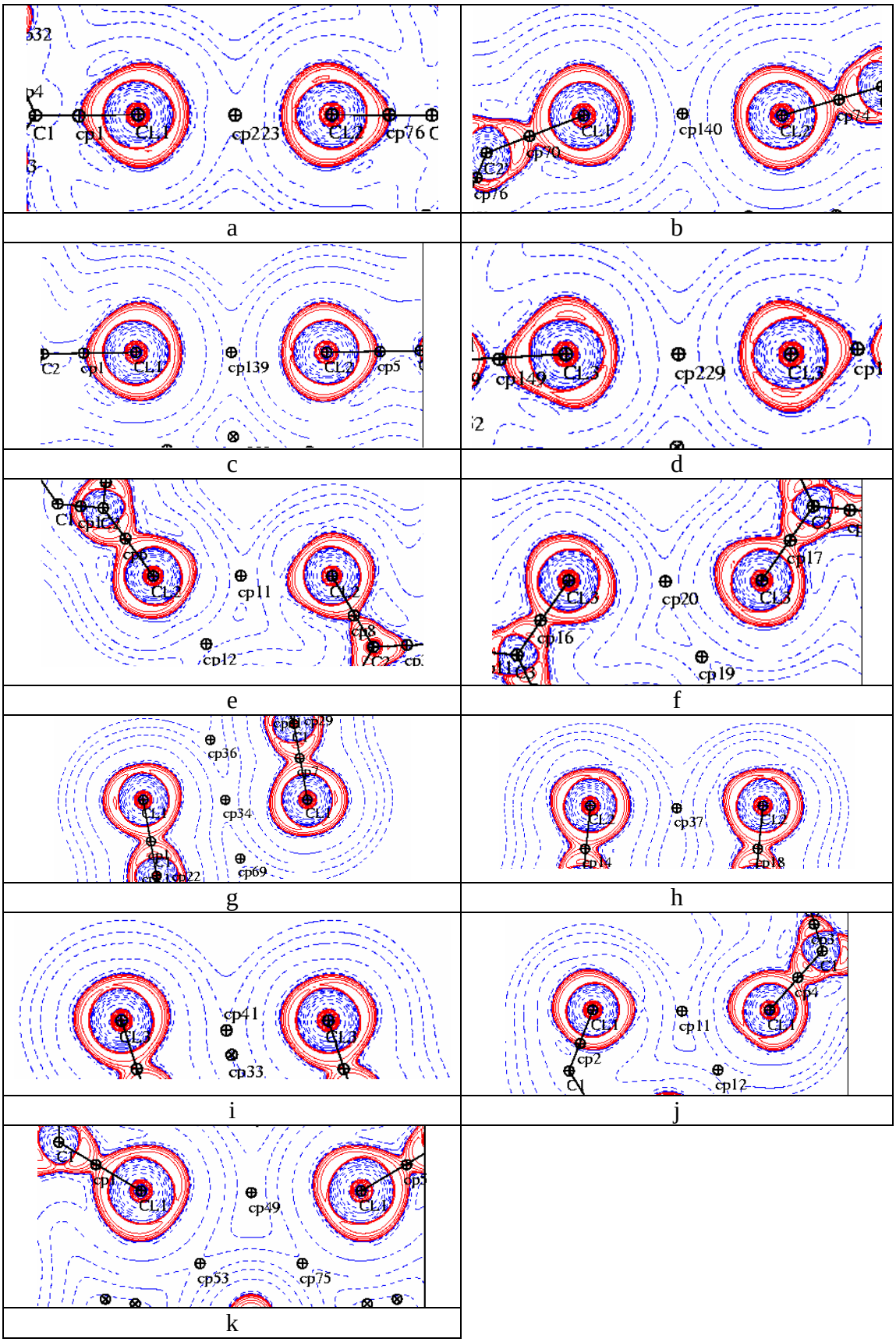


Figure 7. Laplacien de la densité électronique $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ et points critique de liaison (cp) pour les onze interactions Cl⋯Cl de type I répertoriées dans le**Tableau 2**.

Sur la **figure 7**, on observe que tous les points critiques de liaison (cp) des interactions Cl···Cl apparaissent dans les régions de $\nabla^2\rho$ positif, ce qui indique qu'elles sont des interactions à « couches fermées ». Les valeurs topologiques de la densité électronique et du Laplacien sur ces points critiques sont très faibles. Parmi les onze interactions, pour *a*, *b*, *c* et *d* la direction d'interaction relie deux zones de déplétion de charge (CD) qui correspondent aux régions δ^+ ou zones électrophiles, le cas *b* étant le seul pour qui la direction d'interaction ne passe pas exactement par le minimum de la région VSCC de chaque atome de chlore. Pour les autres cas *e, f, g, h, i, j* et *k,* la direction d'interaction passe par les zones de concentration de charge (CC) ou zones nucléophiles des deux atomes de chlore en interaction. Ainsi, à l'issue de ces résultats nous distinguons deux types d'interactions Cl···Cl de type I, à savoir :

a) CD···CD, ou « head-on », avec une distance courte (voire très courte) comme il a été observé pour les contacts *a*, *b*, *c* et *d*.

b) CC···CC, ou « side-side », avec une distance longue comme il a été observé pour les contacts *e*, *f*, *g* et *h*.

Tableau 3. Propriétés topologiques sur les points critiques des interactions halogène··· halogène de type I. Unités : d(Å), θ_i (i = 1, 2) (°),$\nabla^2\rho$ (e/Å^5), ρ (e/Å^3),V et G (kJ/mol/a_o^3), $|V|$/G (sans unité) et H/ρ (kJ/mol/e). (*) : Interaction inter-colonnes, (**) : Interaction intra-colonne.

Interaction	Code	d	ρ	$\nabla^2\rho$	V	G	|V|/G	H/ρ
$Cl_1\cdots Cl_2$	a	3,2139(1)	0,11	0,87	-23,57	23,11	0,98	34
$Cl_1'\cdots Cl_2'$	b	3,3027(1)	0,07	0,71	-13,91	16,58	0,84	256
$Cl_1\cdots Cl_2$	c	3,3201(1)	0,07	0,69	-13,01	15,87	0,82	290
$Cl_3\cdots Cl_3^i$	d	3,5475(2)	0,05	0,51	-8,71	11,24	0,78	348
$Cl_2\cdots Cl_2$(*)	e	3,6129(2)	0,04	0,51	-8,02	10,91	0,73	445
$Cl_3\cdots Cl_3$(*)	f	3,6238(2)	0,04	0,50	-8,03	10,94	0,73	445
$Cl_1\cdots Cl_1$(**)	g	3,6442(3)	0,04	0,46	-6,96	9,70	0,72	473
$Cl_2\cdots Cl_2$(**)	h	3,7560(1)	0,03	0,38	-5,43	7,85	0,69	512
$Cl_3\cdots Cl_3$(**)	i	3,7560(1)	0,04	0,41	-6,22	8,64	0,72	445
$Cl_1\cdots Cl_1$(*)	J	3,8132(2)	0,03	0,35	-4,87	7.18	0,68	499
$Cl_1\cdots Cl_1$(*)	k	3,8898(2)	0,02	0,27	-3,62	5,46	0,66	531

Les valeurs topologiques (densité électronique et Laplacien) et énergétiques (rapports |V|/G et H/ρ, qui indiquent respectivement le rapport des pressions pour la concentration (V) et la dilution (G) de charge, et l'énergie totale par électron), au point critique de liaison, sont en bon accord avec ce que l'on attendait compte-tenu des distances internucléaires observées pour ces interactions. Ainsi, par exemple, l'interaction la plus courte se caractérise par des valeurs de ρ, de $\nabla^2\rho$ et de |V|/G les plus importantes, et par une valeur positive H/ρ qui est la plus faible. En particulier, pour cette interaction, les rapports |V|/G ≈ 1 et H/ρ très faible indiquent que, parmi les interactions Cl···Cl, celle-ci est la seule qui présente un caractère partiel d'interaction à couches partagées. En effet, lorsque l'on compare toutes les interactions intermoléculaires de ce travail (interactions faibles), l'interaction la plus courte est la seule où les deux pressions se compensent |V| ≈ G (pour toutes les autres interactions |V| < G). De plus, le rapport H/ρ, qui indique l'affaiblissement de l'interaction pour des valeurs positives, est assez important pour toutes les interactions (de 256 à 531 kJ/mol/e) sauf pour la plus courte Cl···Cl (H/ρ = 34 kJ/mol/e). A titre de comparaison, les valeurs énergétiques de cette interaction (*a*) sont proches de celles d'une liaison hydrogène H···F avec une distance d'interaction d = 2,0 Å qui présente |V|/G = 0,97 et H/ρ = 30 kJ/mol/e (ρ = 0,189 e/Å^3 et $\nabla^2\rho$ = 1,07 e/Å^5) [[11]]. Les interactions du type tête-à-tête (*a*, *b*, *c*, *d*) présentent une accumulation de charge sur le point critique qui est plus importante que les autres (*e*, *f*, *g*, *h*), avec des valeurs énergétiques plus favorables (|V|/G ↑ et H/ρ ↓) pour renforcer l'interaction. Ceci est particulièrement évident pour les trois contacts *a*, *b* et *c*, dont les distances sont beaucoup plus courtes que la somme des rayons de Van der Waals (3,5 Å). Par ailleurs, l'interaction montrée sur la **Figure 7***k* est la plus faible. En effet, elle se caractérise par des valeurs très faibles de ρ, $\nabla^2\rho$ et de |V|/G et une valeur élevée de H/ρ.

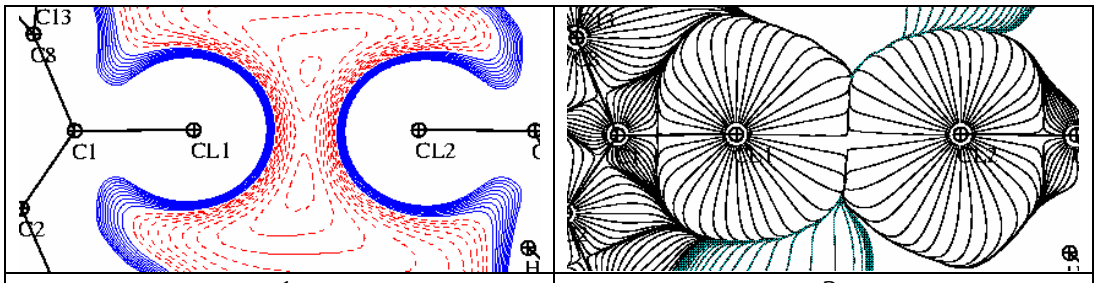
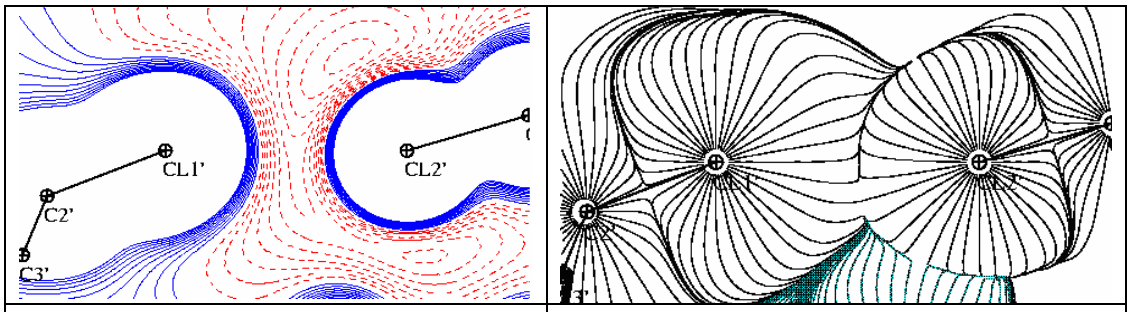
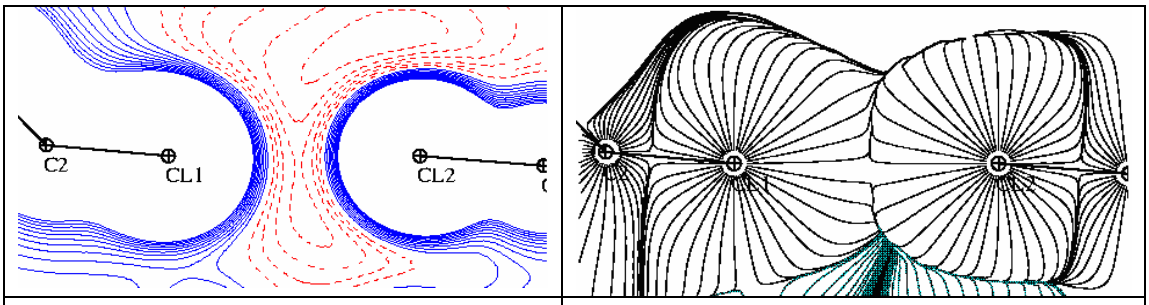


Figure 8-a. (a1) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å, positif : bleu, négatif : rouge) et (a2) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_1\cdots Cl_2$ (TPHCL).



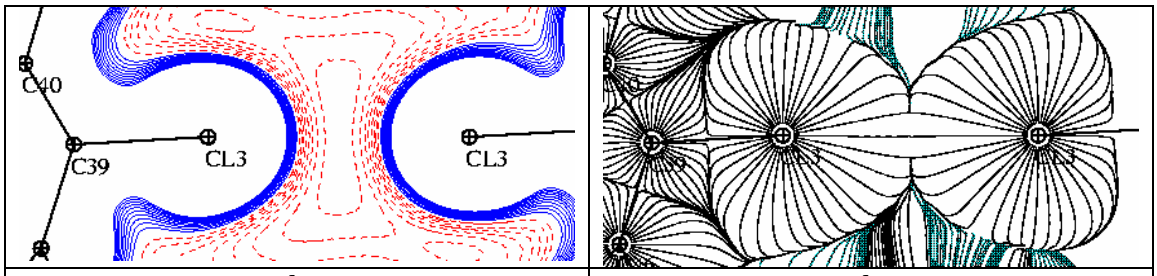
b1	b2

Figure 8-b. (b1) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (b2) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction Cl_1'⋯Cl_2' (DICLB).



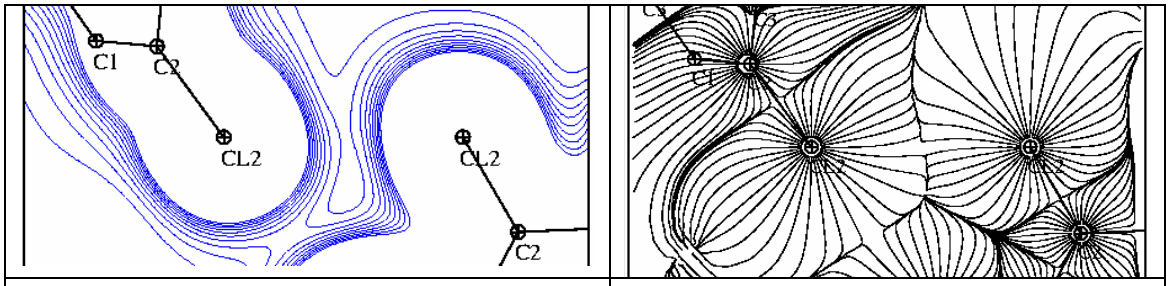
c1	c2

Figure 8-c. (c1) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (c2) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction Cl_1⋯Cl_2 (DCLBP).



d1	d2

Figure 8-d. (d1) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (d2) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction Cl_3⋯Cl_3 (TPHCL).



e1	e2

Figure 8-e. (e1) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (e2) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction Cl_2⋯Cl_2(*) (HEXCL).

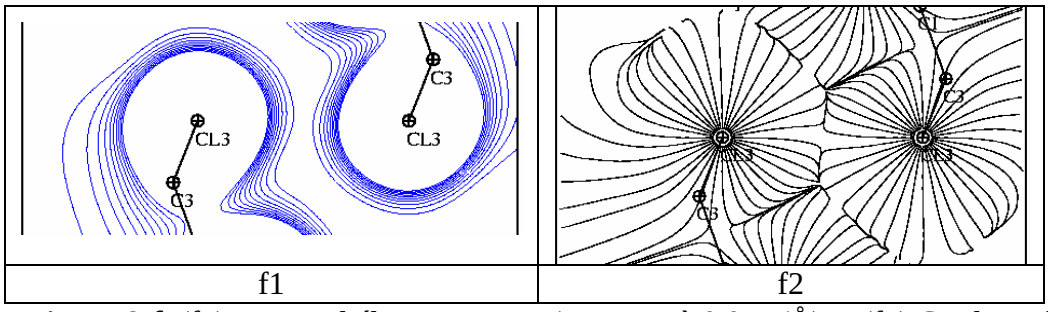


Figure 8-f. (f1) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (f2) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_3 \cdots Cl_3$(*) (HEXCL).

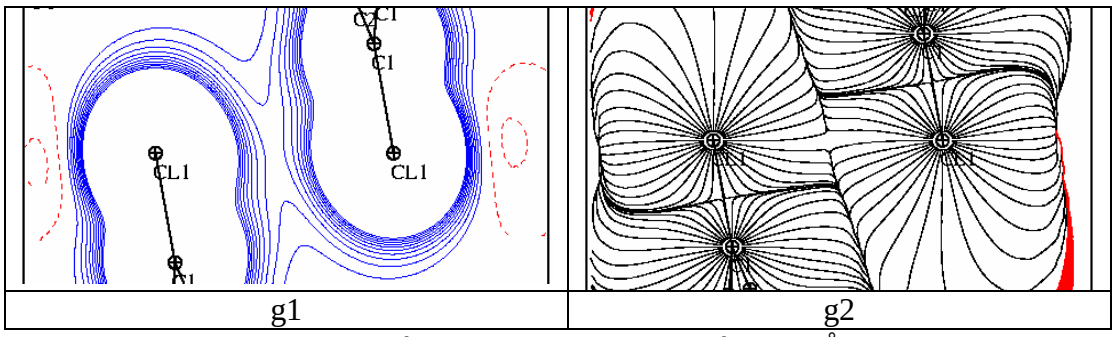


Figure 8-g. (g1) Potentiel électrostatique (contours à 0,02e/Å) et (g2) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_1 \cdots Cl_1$(**) (TCDNB).

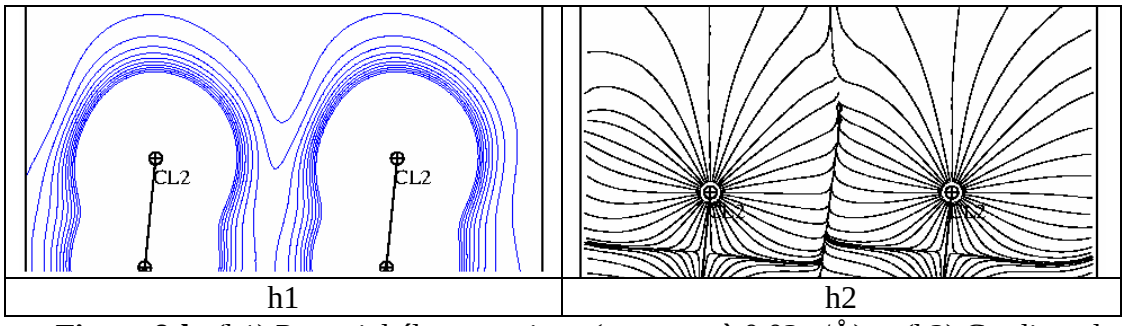


Figure 8-h. (h1) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (h2) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_2 \cdots Cl_2$(**) (HEXCL).

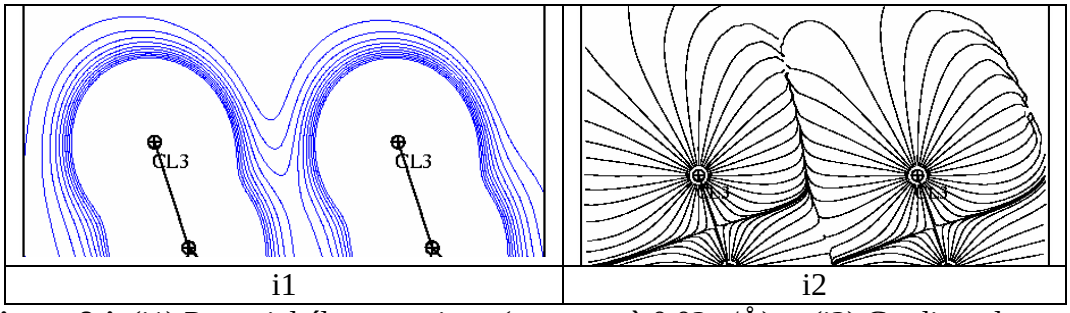


Figure 8-i. (i1) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (i2) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_3 \cdots Cl_3$(**) (HEXCL).

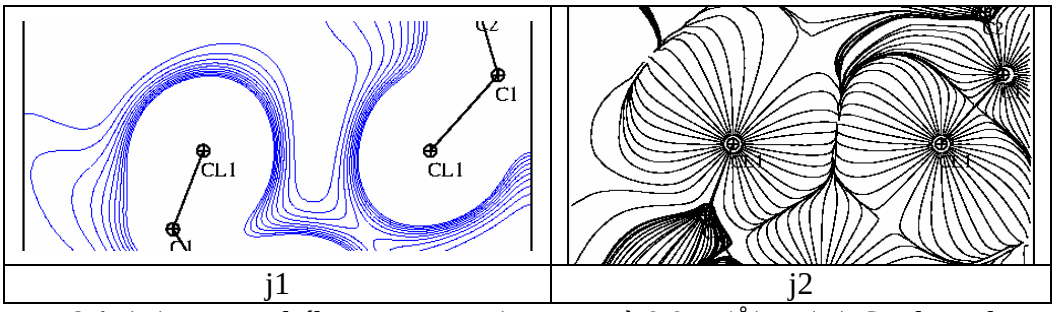


Figure 8-j. (j1) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (j2) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_1 \cdots Cl_1$(*) (HEXCL).

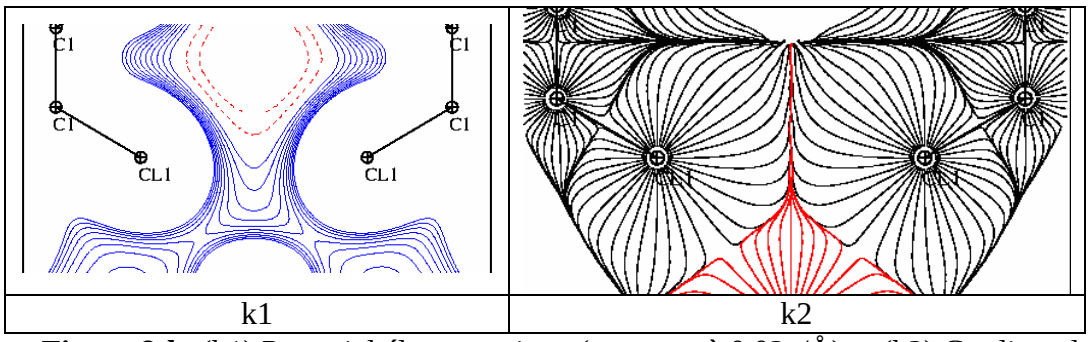


Figure 8-k. (k1) Potentiel électrostatique (contours à 0,02e/Å) et (k2) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_1 \cdots Cl_1$(*) (TCDNB).

Les **figures 8**-*a*, -*c*, -*d*, -*e*, -*f* et -*g* indiquent une topologie de type selle du potentiel électrostatique et une distribution de lignes du gradient du potentiel électrostatique qui sont associées aux points critiques (3,-1). En revanche, les interactions Cl···Cl dans le dichlorobiphényle (**figure 8**-*b*), dans C_6Cl_6 (**figures 8**-*h*, *i*, *j*) et dans $C_6Cl_4N_2O_4$ (**figure 8**-*k*) ne présentent ni une topologie selle du potentiel ni une distribution de lignes du gradient associées aux points critiques (3,-1). Pour les interactions où les atomes de chlore sont chargés plus négativement (composés DCLBP et TPHCL), la topologie du type selle est observée dans des régions de potentiel négatif. Inversement, pour les atomes Cl très faiblement chargés (par exemple, HEXCL), la topologie de type selle s'observe dans une zone de potentiel positif. L'existence ou non des points critiques (3,-1) est en général associée à la distance d'interaction. Ainsi, les deux interactions qui ne présentent pas une topologie de type selle (et par conséquent, pas de point critique (3,-1)) sont les plus longues (*h*, *i*, *j*, *k*). Alors que la situation d'une topologie du type selle dans une région de potentiel électrostatique négatif peut être associée à une interaction électrostatique répulsive, dans une région de potentiel positif elle peut être associée à une interaction électrostatique très faiblement répulsive, voire légèrement attractive, étant donné la charge très faible des atomes de chlore impliqués et que l'interaction électrostatique entre paires d'atomes se réalise entre tous les moments électriques

de leurs distributions électroniques. Cependant, il faut indiquer que l'interaction électrostatique n'est que l'une des composantes contribuant à la force totale de l'interaction, qui pour le type I semble être répulsive. Par ailleurs, les causes liées à la disparition de cette topologie dans certains cas ne sont pas encore bien déterminées, même si cette disparition pourrait correspondre à une absence d'interaction directe entre les basins électrostatiques des noyaux impliqués lors de la partition réalisée à partir des surfaces de flux nul de potentiel. A ce titre, il faut bien tenir compte du fait que les bassins électrostatiques sont différents des bassins atomiques et, par conséquent, que les interactions interatomiques ne peuvent pas être directement interprétées comme des interactions entre bassins électrostatiques.

II.3. Force électrostatique des interactions Cl⋯Cl

L'interaction électrostatique dans une liaison hydrogène a été caractérisée à partir de l'interaction qui s'établit entre la région issue de l'intersection entre les surfaces de flux nul de la densité électronique (ρ) et du potentiel électrostatique V (noté φ sur la figure ci-dessous), qui appartiennent à l'atome le plus électronégatif et à l'atome d'hydrogène (**Figure 9**) [[19]].

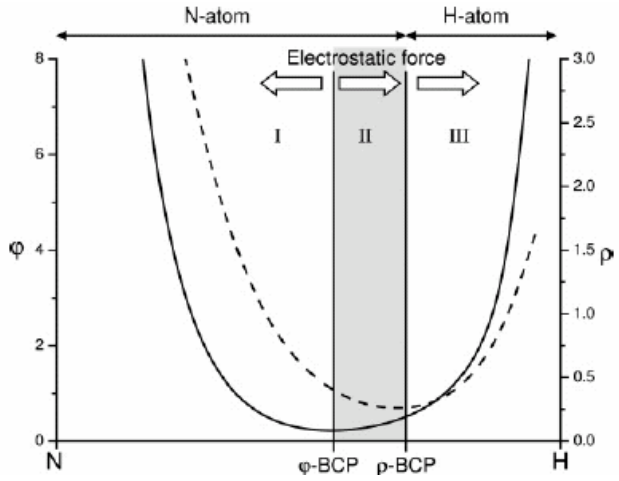


Figure 9. Profile de $\varphi(\vec{r})$ et de $\rho(\vec{r})$ selon le chemin d'interaction de la liaison hydrogène LiCN⋯HCN. La position des points critiques du potentielφ-BCP et de densité ρ-BCP marquent la position des surfaces de flux nul de $\varphi(\vec{r})$ et de $\rho(\vec{r})$. Cette figure est une reproduction de la Figure 3 de la référence **19**.

Dans ce travail, il a été montré que la surface de flux nul du potentiel $\varphi(\vec{r})$ est plus proche de l'atome d'azote que ne l'est la surface de flux nul de densité électronique $\rho(\vec{r})$. C'est la conséquence de la plus forte électronégativité de l'atome d'azote par rapport à celle

de l'atome d'hydrogène. L'espace internucléaire peut être ainsi divisé en trois régions. La région I est limitée par la surface de $\varphi(\vec{r})$. Cette région, qui correspond au bassin électrostatique du noyau N, détermine la distribution électronique qui compense exactement la charge positive de ce noyau (charge nette $q_I = 0$). Les régions II et III entourent le noyau H et forment son bassin électrostatique, ce qui implique que $q_{II} + q_{III} = 0$ ou encore que $q_{II} = -q_{III}$. Alors que la région II entre les surfaces de φ et de ρ correspond à la distribution $\rho(\vec{r})$ qui est associée à la paire d'électrons libres de N, la région III correspond au bassin de l'atome H. La région II est ainsi associée à l'interaction électrostatique que les électrons de l'atome électronégatif réalisent avec l'hydrogène.

De cette façon, il est possible d'envisager que la dimension de la région II puisse être associée qualitativement à l'intensité de l'interaction électrostatique. Pour les interactions Cl···Cl, la région II est beaucoup moins étendue que dans le cas des interactions N···H. En effet, le rapport entre la taille de la région II et la distance de l'interaction est toujours < 5% (**Tableau 4**), ce qui est nettement inférieur aux valeurs de 13 à 14 % observées pour les interactions N···H.

Tableau 4. Distance d'interaction d (Å), taille de la région II Δδ (Å) (distance entre les surfaces de ρ et de φ selon la direction internucléaire), taille relative de la région II à la distance internucléaire Δδ/d (%), valeur de la population électronique issue du modèle multipolaire Pv (e), et différence de charges nettes Δq (e) pour les interactions Cl···Cl. (*) : interaction inter-colonnes, (**) : interaction intra-colonne.

Interaction	composé	d	Type	Δδ	Δδ /d	Pv	Δq (e)
$Cl_2\cdots Cl_1$	HEXCL	3,4343	CC-CD	0,10	3,0	Cl_1: 7,019	0,073
$Cl_1\cdots Cl_3$	HEXCL	3,6542	CC-CD	0,15	4,1	Cl_2: 6,946	0,036
$Cl_3\cdots Cl_2$	HEXCL	3,4618	CC-CD	0,15	4,3	Cl_3: 6,983	0,037
$Cl_1\cdots Cl_1$(*)	HEXCL	3,8132	CC-CC	0	0		0
$Cl_2\cdots Cl_2$(*)	HEXCL	3,6129	CC-CC	0	0		0
$Cl_3\cdots Cl_3$(*)	HEXCL	3,6238	CC-CC	0	0		0
$Cl_2\cdots Cl_2$(**)	HEXCL	3,7560	CC-CC	0	0		0
$Cl_3\cdots Cl_3$(**)	HEXCL	3,7560	CC-CC	0	0		0
$Cl_1\cdots Cl_1$(*)	TCDNT	3,8898	CC-CC	0	0	Cl_1 :	0
$Cl_1\cdots Cl_1$(**)	TCDNT	3,6442	CC-CC	0	0		0
$Cl_3\cdots Cl_3$	TPHCL	3,5475	CD-CD	0	0	Cl_3: 7,336	0
$Cl_1\cdots Cl_2$	TPHCL	3,2139	CD-CD	0,05	1,6	Cl_1: 7,487 Cl_2: 7,391	0,096
$Cl_1\cdots Cl_2$	DCLBP	3,3201	CD-CD	-0,04	1,2	Cl_2: 7,401 Cl_1: 7,211	0,190
$Cl_1'\cdots Cl_2'$	DCLBP	3,3027	CD-CD	-0,13	3,9	Cl_2': 7,649 Cl_1': 7,137	0,502

Pour les interactions Cl···Cl les rapports Δδ /d les plus importants sont obtenus dans les cas des interactions de type II, qui sont assurés par une force électrostatique entre zones δ^- (CC) et δ^+ (CD) des deux atomes. Les interactions de type I, CC···CC ou CD···CD, qui impliquent un même atome (par exemple $Cl_1\cdots Cl_1$) présentent une valeur Δδ = 0. Lorsque ce type d'interaction s'effectue avec deux atomes différents, la différence de charge nette entre les deux atomes gouverne la taille de la région II. Par exemple, parmi toutes les interactions de type I, et en comparaison avec l'interaction $Cl_1\cdots Cl_2$ (DCLBP : Δδ = 0,04 Å, Δq = 0,2 e),

l'interaction $Cl_1'\cdots Cl_2'$ de DCLBP présente la différence de charge nette entre les deux atomes la plus importante (Δq = 0,5 e) et la taille de région II la plus large ($\Delta\delta$ = 0,13 Å).

III. Interactions halogène⋯base de Lewis (Cl⋯O)

Les liaisons halogène de type halogène⋯base de Lewis (Hal⋯B) qui ont été caractérisées dans ce manuscrit concernent trois contacts Cl⋯O. Ces interactions sont présentes dans la structure cristalline du composé tétrachlorodinitrobenzène.

Les interactions Hal⋯B sont typiquement très linéaires. Par exemple, l'interaction Br⋯N dans la structure cristalline du complexe formé entre les molécules 1,4-Dibromotetrafluorobenzène et (E)-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene présente un angle de contact (C-Br⋯N) de 179,2° [20].

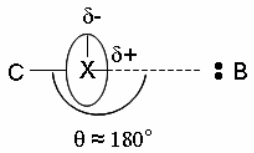
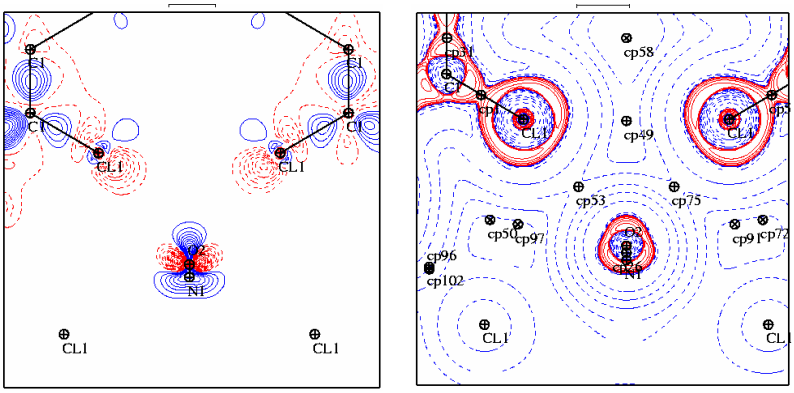


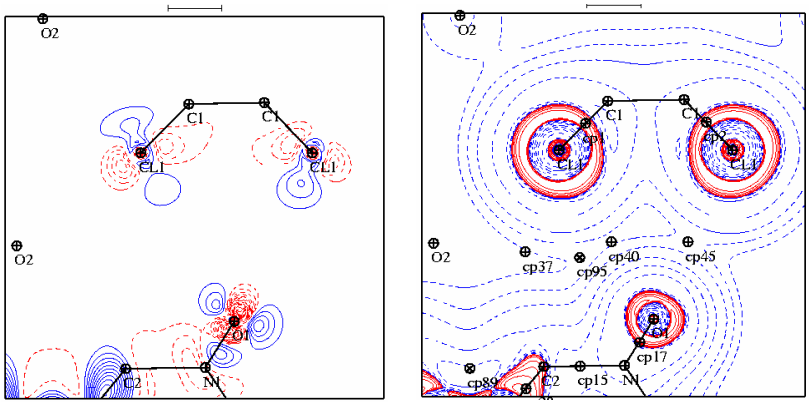
Schéma 1. Interaction X⋯Base de Lewis (X = Hal) typiquement linéaire.

Le caractère linéaire de ce type de liaison est dû à l'interaction entre la paire d'électrons libres de la base de Lewis et la région électrophile (δ^+) de l'atome d'halogène (X) qui est située selon la direction de la liaison C – X (**schéma 1**). Parmi les trois interactions Cl⋯O, l'interaction $Cl_1\cdots O_2$ (**Figure 10**) est celle qui s'approche le plus de la linéarité, avec un angle de contact θ_1 = 158,07(3)°. Sa distance d'interaction (d = 3,0774(7) Å) est plus courte que la somme des rayons de Van der Waals (3,26 Å). Cette interaction est caractérisée par des valeurs de densité électronique (0,063 e/Å^3) et du Laplacien (0,85 e/Å^5) comparables à celles des liaisons halogènes Hal⋯Hal assez fortes. Ces valeurs topologiques sont proches de celles trouvées par Wang et col. [21] pour l'interaction F_2N-Cl⋯OH_2 (ρ = 0,07 e/Å^3, $\nabla^2\rho$ = 1,09 e/Å^5) qui présente une distance d'interaction de 2,9355 Å, et inférieures à celles obtenues par Lu et col.[22] pour l'interaction CH_3-Cl⋯OH (ρ = 0,097 e/Å^3, $\nabla^2\rho$ = 1,58 e/Å^5) qui s'établit avec une distance plus courte (2,7 Å).



a b

Figure 10. (a) Densité électrostatique de déformation $\Delta\rho(\vec{r})$ (contours : 0,05 e/Å^3) et (b) Laplacien de la densité électronique (contours à échelle logarithmique) dans le plan de deux interactions $Cl_1\cdots O_2$ (TCDNB) équivalentes par symétrie (miroir perpendiculaire au plan représenté, passant par O_2).



a b

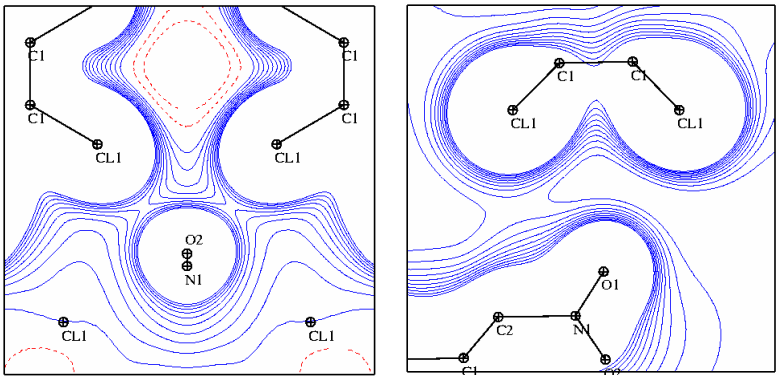
Figure 11. (a) Densité électrostatique de déformation $\Delta\rho(\vec{r})$ (contours à 0,05 e/Å^3) et (b) Laplacien de la densité électronique (contours à échelle logarithmique) dans le plan des deux interactions non-équivalentes $Cl_1\cdots O_1$ (TCDNB).

Tableau 5. Propriétés géométriques et propriétés topologiques et énergétiques sur les points critiques des interactions halogène⋯base de Lewis. Unités : d(Å), θ_i (i = 1, 2)(°), ρ(e/Å^3), $\nabla^2\rho$ (e/Å^5), λ_i (i = 1, 2, 3)(e/Å^5), V et G (kJ/mol/a_o^3), $|V|/G$ (pas d'unité) et H/ρ (kJ/mol/e).

Interaction	d	θ_1	θ_2	ρ	$\nabla^2\rho$	λ_1	λ_2	λ_3	V	G	$\|V\|/G$	H/ρ
$Cl_1 \cdots O_2$(cp75)	3,0774(7)	158,07(3)	99,90(5)	0,063	0,85	-0,16	-0,15	1,16	-13,87	18.51	0,75	499
$Cl_1 \cdots O_1$(cp45)	3,4186(8)	105,72(2)	145,03(5)	0,032	0,45	-0,08	-0,08	0,61	-6,06	9,17	0,66	668
$Cl_1 \cdots O_1$(cp40)	3,5496(9)	101,83(2)	113,16(6)	0,026	0,37	-0,06	-0,05	0,48	-4,74	7,40	0,64	702

(Les points critiques cp75, cp45 et cp40 sont représentés sur les figures 10b et 11b)

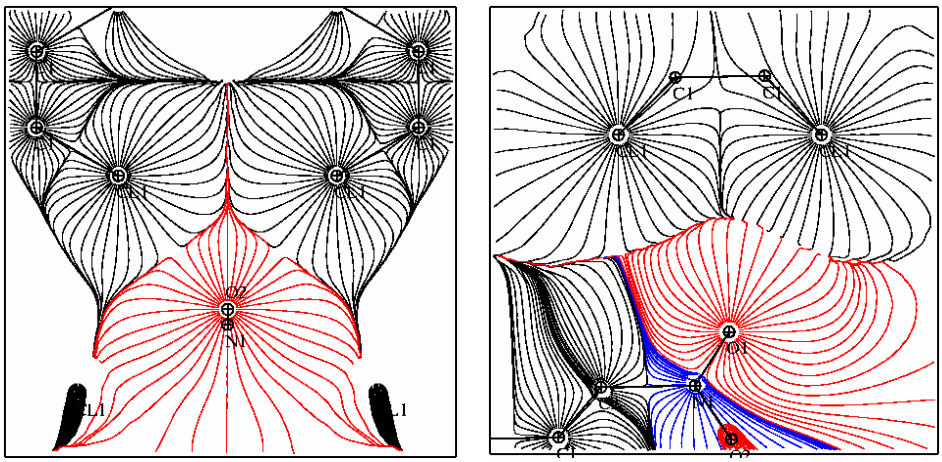
Les deux autres contacts Cl···O qui ont été observés dans la structure cristalline du TCDNB s'éloignent significativement d'une géométrie linéaire, l'angle de contact θ_1 étant de 105,72(2) et de 101,83(2)°. Ces interactions ont lieu entre l'atome O_1 et deux atomes Cl_1 (**Figure 11**). Le premier contact $Cl_1 \cdots O_1$ (cp40) est établi entre deux régions δ^- (interaction CC···CC) appartenant à Cl_1 et à O_1, de façon similaire aux contacts Hal···Hal de type I. Il présente la distance la plus longue parmi les trois interactions Cl···O (d = 3,5496(9) Å), avec des angles de contact θ_1 = 101,83(2)° et θ_2 = 113,16(6)°. La deuxième interaction $Cl_1 \cdots O_1$ (cp45) est très particulière. En effet, les cartes de la densité électronique de déformation et du Laplacien montrent une interaction entre une région électrophile (δ^+ ou CD) de l'oxygène et la région nucléophile (δ^- ou CC) du chlore. Ceci nous signale une inversion entre les sites électrophile/nucléophile qui rentrent typiquement en interaction dans les liaisons Hal···B, où la base de Lewis joue toujours le rôle du site nucléophile avec sa paire d'électrons libres, comme il a été observé dans l'interaction $Cl_1 \cdots O_2$. Bien que les trois interactions Cl···O que nous avons caractérisées pour ce composé s'identifient clairement comme étant de trois types différents, les valeurs topologiques et énergétiques de leurs distributions électroniques sur les points critiques de liaison dépendent de la distance d'interaction, de la même façon que pour n'importe quelle autre interaction à couches fermées. Ainsi, alors que le contact le plus court présente les valeurs de la densité électronique, du Laplacien et du rapport $|V|/G$ les plus importants, et le rapport H/ρ le plus faible, le contraire est observé pour le contact le plus long.



a b

Figure 12. Cartes du potentiel électrostatique calculé (a) avec 3 molécules et (b) avec 2 molécules pseudo-isolées dans les plans respectifs des interactions Cl···O. Contours à 0,02 e/Å, positif : bleu, négatif : rouge.

La distribution du potentiel électrostatique indique une topologie de type selle pour les deux interactions $Cl_1 \cdots O_2$ (type II, **Figure 12a**) ainsi que dans la région intermoléculaire où se trouvent les points critiques de l'interaction $Cl_1 \cdots O_1$ (type I, **Figure 12b**). Lorsque l'on observe les cartes de gradient du potentiel (**Figure 13**), les points critiques électrostatiques sont bien définis pour les quatre interactions Cl···O.



a b

Figure 13. Gradient du potentiel électrostatique calculé (a) avec 3 molécules et (b) avec 2 molécules pseudo-isolées dans les plans respectifs des interactions Cl···O

IV. Interactions halogène···hydrogène (Cl···H)

Les études réalisées dans ce mémoire montrent que les interactions C– H···Hal –C sont très directionnelles (voir angle θ_2 dans le **Tableau 6**) et similaires aux autres liaisons halogène. Les huit interactions analysées ont été caractérisées dans les structures cristallines des composés dichlorobiphényle (DCLBP) et triphénylechlorométhane (TPHCL). Les distances d'interaction Cl···H se situent entre 2,763(3) et 3,123(4) Å (somme des rayons de Van der Waals 2.95 Å). Ces valeurs sont en accord avec l'étude réalisée par Estop et col. [23] qui a montré des distances d'interaction allant de 2,6 à 4,0 Å dans des systèmes à trois centres Cl···H···Cl sachant que les distances les plus souvent observées se situent entre 3,15 et 3,25 Å (**Figure 14**).

Tableau 6. Distances d(Å) et angles θ_i (i = 1, 2) (°) des interactions halogène⋯hydrogène caractérisées dans ce travail.

Interaction	Composé	d	θ_1	θ_2
$Cl_1 \cdots H'_{10}$	DCLBP	2,763(3)	101,3(1)	161,9(2)
$Cl_2 \cdots H'_9$	DCLBP	2,839(4)	92,4(1)	142,1(3)
$Cl_2' \cdots H_4'$	DCLBP	2,890(4)	124,9(1)	129,2(3)
$Cl_3 \cdots H_{12}$	TPHCL	3,030(3)	93,9(1)	140,4(3)
$Cl_2' \cdots H_7$	DCLBP	3,048(4)	99,4(1)	134,1(3)
$Cl_3 \cdots H_6$	TPHCL	3,067(4)	92,3(1)	143,0(3)
$Cl_2 \cdots H_{12}'$	DCLBP	3,087(4)	125,6(1)	137,1(2)
$Cl_2 \cdots H_{55}$	TPHCL	3,104(4)	110,3(1)	136,8(3)
$Cl_1' \cdots H_9$	DCLBP	3,123(4)	77,7(1)	116,5(4)

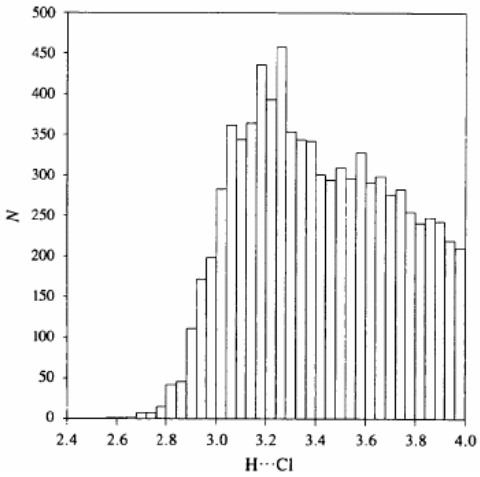


Figure 14. Distribution de distances H⋯Cl dans des systèmes à trois centres C–Cl⋯H⋯Cl–C [23].

A l'exception du contact le plus long $Cl_1' \cdots H_9$ (DCLBP), pour toutes les interactions Cl⋯H les régions δ^+ des atomes d'hydrogène s'orientent vers les régions δ^- des atomes de chlore. L'angle de contact θ_2 tel que 116,5(4)° < θ_2 < 161,9(2)° indique que la région électrophile de l'atome d'hydrogène (qui se situe selon la direction C–H, et derrière le noyau de H) est relativement bien dirigée vers la zone nucléophile de l'atome de chlore (voir **Figure 9** du **Chapitre 5**). De même, ces interactions présentent des caractéristiques électroniques similaires lorsque l'on observe les cartes du Laplacien de ρ. Les régions électrophiles représentées par un puits de $-\nabla^2\rho$ selon la direction C–H, derrière le noyau de H, sont

orientées en face des régions nucléophiles représentées par une concentration de charge (CC) de la couche VSCC des atomes de chlore (voir **Figure 12** du **Chapitre 5**).

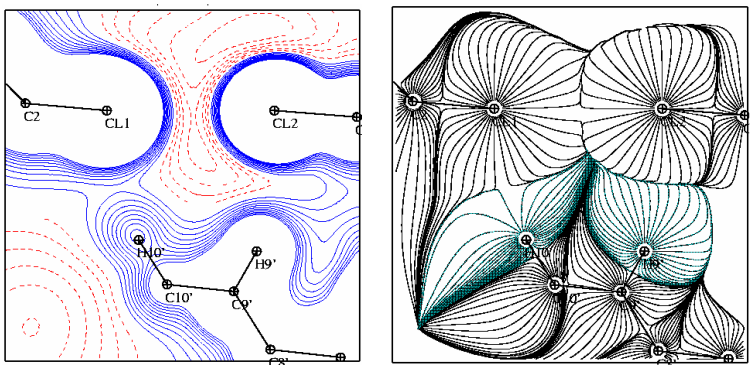
Tableau 7. Distances d'interaction et propriétés de ρ(r) sur les points critiques des interactions Cl⋯H : d(Å),ρ(e/Å^3), $\nabla^2\rho$ (e/Å^5), λ_i (i = 1, 2, 3) (e/Å^5), $(\lambda_1+\lambda_2)/\lambda_3$ (sans unité), V et G (kJ/mol/a_o^3), $|V|/G$ (sans unité) et H/ρ (kJ/mol/e).

Interaction	d	ρ	$\nabla^2\rho$	λ_1	λ_2	λ_3	$\lvert\lambda_1+\lambda_2\rvert/\lambda_3$	V	G	$\lvert V\rvert/G$	H/ρ
$Cl_1 \cdots H'_{10}$	2,763(3)	0,034	0,68	-0,11	-0,08	0,87	0,22	-8,42	13,48	0,63	1004
$Cl_2 \cdots H'_9$	2,839(4)	0,042	0,60	-0,13	-0,12	0,84	0,30	-8,60	12,42	0,69	609
$Cl_2' \cdots H_4'$	2,890(4)	0,043	0,58	-0,13	-0,11	0,82	0,29	-8,64	12,26	0,70	565
$Cl_3 \cdots H_{12}$	3,030(3)	0,030	0,42	-0,08	-0,07	0,57	0,26	-5,62	8,54	0,69	659
$Cl_2' \cdots H_7$	3,048(4)	0,029	0,40	-0,09	-0,08	0,57	0,30	-5,39	8,20	0,66	652
$Cl_3 \cdots H_6$	3,067(4)	0,026	0,38	-0,07	-0,06	0,50	0,26	-4,88	7,64	0,64	722
$Cl_2 \cdots H_{12}'$	3,087(4)	0,025	0,35	-0,07	-0,06	0,48	0,27	-4,51	7,02	0,64	677
$Cl_2 \cdots H_{15}$	3,104(4)	0,029	0,40	-0,07	-0,09	0,56	0,29	-5,30	8,05	0,66	646
$Cl_1' \cdots H_9$	3,123(4)	0,032	0,38	-0,08	-0,08	0,54	0,30	-5,52	7,95	0,69	506

Les propriétés topologiques et énergétiques sur les points critiques des interactions Cl···H sont répertoriées dans le **Tableau 7**. Pour toutes ces interactions, sauf pour la plus courte Cl_1 ···H'_{10}, les valeurs de ρ et de $\nabla^2\rho$ augmentent en général avec la diminution de la distance d'interaction. Cependant, pour les valeurs énergétiques, cette tendance n'est pas toujours vérifiée. En effet, les valeurs énergétiques de l'interaction la plus longue Cl_1'···H_9 ($|V|/G$ = 0,69 et H/ρ = 506 kJ/mol/e) semblent indiquer que cette interaction est la plus stable même si la distance d'interaction est longue (d = 3,123(4) Å).

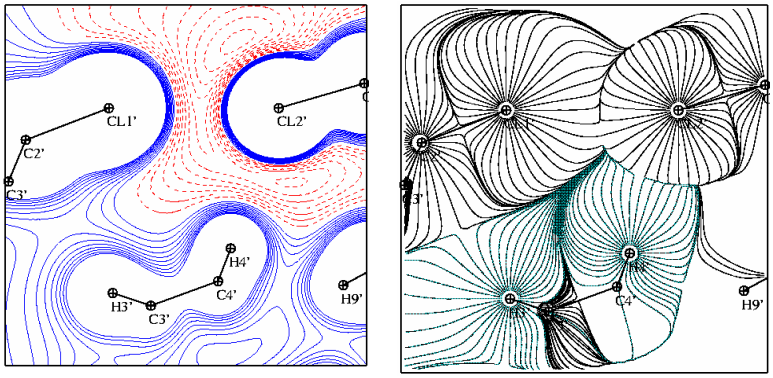
Par ailleurs, mis à part l'interaction la plus courte, les deux contacts qui présentent une distance inférieure à la somme des rayons de Van der Waals (d < 2,9 Å) se caractérisent par des valeurs moyennes <ρ> de 0,04 e/Å^3, <$\nabla^2\rho$> de 0,6 e/Å^5, <|V|/G> de 0,70 et <H/ρ> de 587 kJ/mol/e. Pour les six interactions les plus longues (d = 3,08 ± 0,03 Å), les valeurs moyennes de la densité électronique, du Laplacien et du rapport des densités d'énergie potentielle et cinétique (<ρ> = 0,03 e/Å^3, <$\nabla^2\rho$> = 0,39 e/Å^5, <|V/G|> = 0,66) sont plus faibles, et la valeur moyenne de l'énergie par électron (<H/ρ> = 612 kJ/mol/e) plus grande, que pour les contacts précédents. La comparaison entre ces paramètres et les valeurs issues des analyses topologiques sur les liaisons hydrogènes H···F [11] indique que les valeurs topologiques et énergétiques des huit interactions Cl···H (2,839(4) < d < 3,123(4) Å) sont comparables aux valeurs observées pour les liaisons hydrogène H···F faibles.

L'interaction Cl_1···H'_{10}, dont la distance est la plus courte parmi les huit interactions présentées, se caractérise par de faibles valeurs de ρ (0,034 e/Å^3) et du rapport |V|/G (0,63), et par une valeur H/ρ (1004 kJ/mol/e) significativement importante. Alors que ces valeurs pourraient être synonymes d'une interaction très faible, la valeur importante de son Laplacien indique une interaction à couches fermées plus forte que les autres contacts. Les caractéristiques topologiques et énergétiques au point critique sont en bon accord avec une forte polarisation de l'interaction, qui diminue ρ autour de la surface interatomique et qui augmente significativement G par rapport à V (ce qui diminue le rapport |V|/G et qui augmente la valeur positive de H/ρ). La polarisation de cette interaction est mise en évidence également à partir des valeurs des courbures de la distribution électronique selon la direction d'interaction (λ_3) et dans le plan perpendiculaire (λ_1 et λ_2), la première étant significativement plus importante que les deux autres. En effet, lorsque l'on compare le rapport $(\lambda_1+\lambda_2)/\lambda_3$ de cette interaction aux huit autres contacts, nous constatons la diminution de ce rapport, et ceci malgré le fait que la distance d'interaction soit la plus faible.



a b

Figure 15-a. (a) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å, positif : bleu, négatif : rouge) et (b) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan des interactions $Cl_1 \cdots H_{10}$' et $Cl_1 \cdots H_9$' (DCLBP).



a b

Figure 15-b. (a) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (b) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_2 \cdots H_4$' (DCLBP).

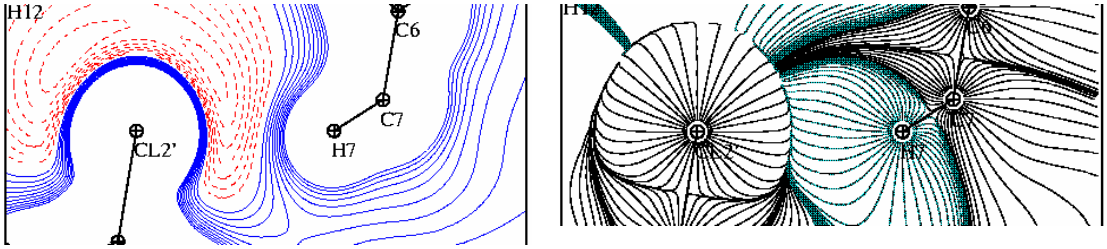


Figure 15-c. (a) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (b) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_2' \cdots H_7$ (DCLBP).

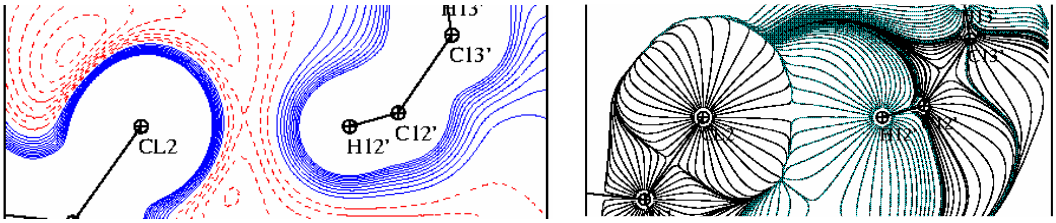


Figure 15-d. (a) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (b) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_2 \cdots H_{12}$' (DCLBP).

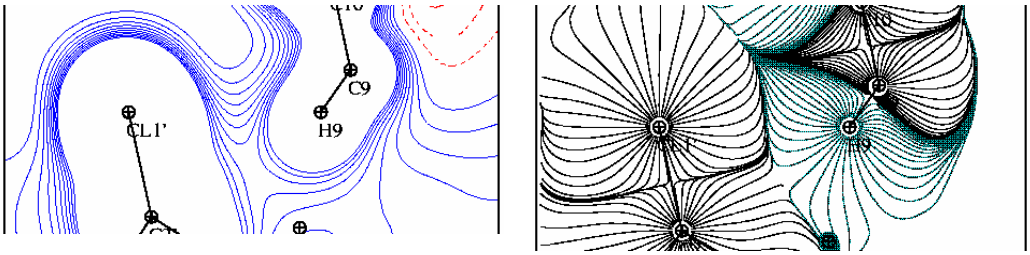
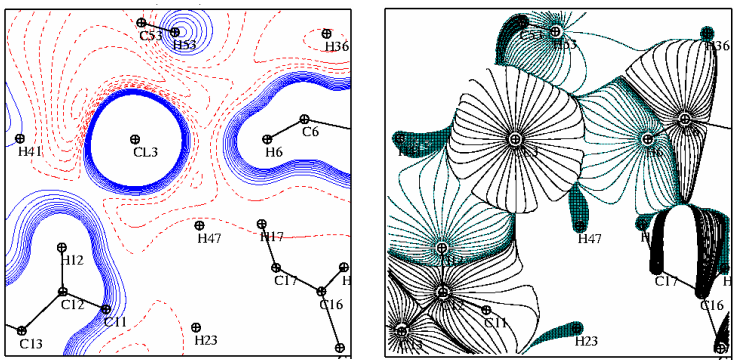
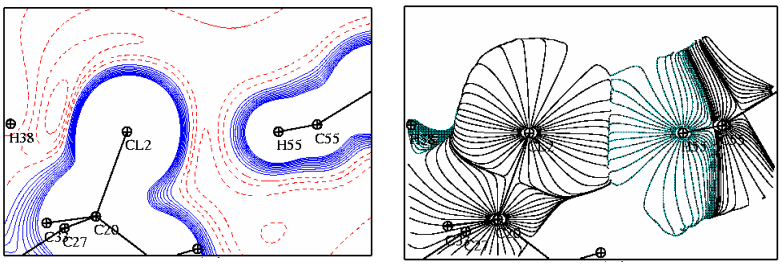


Figure 15-e. (a) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (b) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_1' \cdots H_9$ (DCLBP).



a b

Figure 15-f. (a) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (b) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan des interactions $Cl_3 \cdots H_6$ et $Cl_3 \cdots H_{12}$ (TPHCL).



a b

Figure 15-g. (a) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (b) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_2 \cdots H_{55}$ (TPHCL).

Le potentiel électrostatique indique une topologie du type selle dans les régions intermoléculaires de plusieurs interactions. Il faut signaler que le seul contact pour lequel cette topologie est présente dans une région de potentiel positif est l'interaction $Cl_1 \cdots H_{10}$' (**Figure 15**a), qui se caractérise par une polarisation importante et par la distance d'interaction la plus courte. Les cartes de gradient du potentiel indiquent que les points critiques du potentiel apparaissent pour toutes les interactions à l'exception de trois contacts $Cl_1 \cdots H_9$', $Cl_2' \cdots H_7$, et $Cl_1' \cdots H_9$ (DCLBP). En fait, dans les cartes de déformation statique (**Figure 9** du **chapitre 5**), nous trouvons que, dans le cas de $Cl_1' \cdots H_9$, la partie négative de déformation de l'atome H_9 ne s'oriente pas vers la partie de déformation positive de l'atome Cl_1' (l'angle de contact θ_2 est le plus petit). La cause de l'absence du point critique pour les deux autres interactions ($Cl_1 \cdots H_9$', $Cl_2' \cdots H_7$) n'est pas établie. De façon similaire à ce que nous avons montré dans la partie **II.2.** sur les interactions Cl···Cl de type I, la topologie de type selle est en général observée dans des régions intermoléculaires de potentiel négatif pour des interactions où la charge négative des atomes de chlore est plus importante (sauf pour l'interaction $Cl_1 \cdots H_{10}$', où la faible distance d'interaction permet au potentiel électrostatique positif issu de l'atome d'hydrogène de surcompenser la contribution négative de l'atome de chlore).

V. Interactions halogène··π (Cl···C_π)

Le dernier type d'interaction halogène que nous avons caractérisé dans ce travail concerne celui des atomes de chlore et des électrons π. Ces derniers se trouvent délocalisés sur les cycles aromatiques des molécules que constituent les structures cristallines de l'hexachlorobenzène et du dichlorobiphényle. Malgré le caractère délocalisé des électrons π, les chemins de liaisons joignent les atomes de chlore à des atomes de carbone bien identifiés sur ces cycles aromatiques. Ainsi, tous les contacts de type Cl··C_π ont été caractérisés par la présence des points critiques d'interaction. Parmi les cinq interactions Cl···C_π que nous avons répertoriées (**Tableau 8**), un seul contact ($C_1^{ii} \cdots Cl_1^{iv}$ dans C_6Cl_6, d = 3,5005(7) Å) est plus court que la distance maximale qui a été proposée par Guru Row et col. [24] avec une distance d'interaction d_{max} de 3,62 Å. La distance $C_1^{ii} \cdots Cl_1^{iv}$ est également plus courte que la somme des rayons de Van der Waals entre Cl et C_π (3,53 Å). Cette interaction présente les valeurs topologiques de ρ (0,043 e/Å^3) et $\nabla^2\rho$ (0,47 e/Å^5) les plus importantes parmi les cinq contacts répertoriés (**Tableau 8**). Les propriétés énergétiques indiquent qu'elle est la plus intense de cette famille d'interactions (le rapport |V|/G = 0,74 est le plus important et celui de H/ρ = 419

kJ/mol/e est le plus faible). Les quatre autres contacts présentent des distances de contact (3,6824 < d < 3,7462 Å), des propriétés topologiques (0,030 < ρ < 0,034 e/Å^3, 0,34 < $\nabla^2\rho$ < 0,40 e/Å^5) et des propriétés énergétiques (0,68 < |V|/G < 0,70, 503 < H/ρ < 549 kJ/mol/e) qui sont très similaires entre elles. Toutes les propriétés topologiques et énergétiques des interactions de type Cl···C$_\pi$ que nous avons identifiées sont du même ordre de grandeur que celles des interactions Cl···Cl de type I (contact CC···CC).

Les cartes de gradient et de déformation de la densité électronique (**Figures 16** et **17**) et du potentiel électrostatique et de son gradient (**Figures 18** et **19**) correspondent à deux comportements électrostatiques différents pour ce type d'interactions. Par exemple, alors que les points critiques d'interactions interatomiques existent pour les contacts $Cl_1^{iv}\cdots C_1^{ii}$ et $Cl_2^{'i}\cdots C_9^{'vii}$, le point critique d'interaction entre les bassins électrostatiques de leurs noyaux n'apparaît pas pour $Cl_2^{'i}\cdots C_9^{'vii}$.

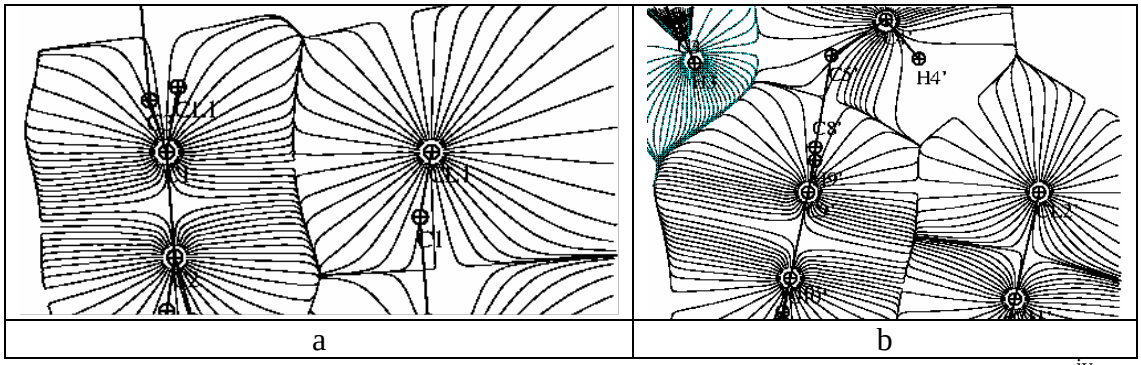


Figure 16. Gradient de la densité électronique dans les régions interatomiques (a) $Cl_1^{iv}\cdots C_1^{ii}$ et (b) $Cl_2^{'i}\cdots C_9^{'vii}$.

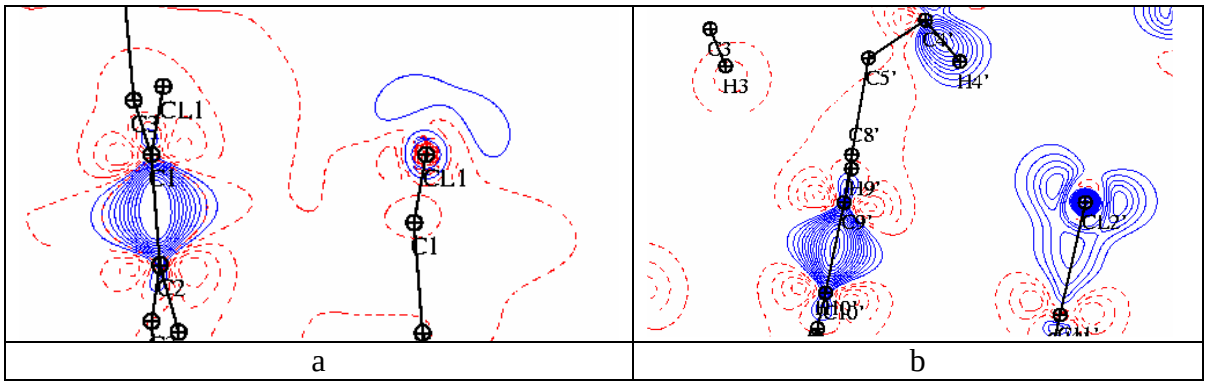


Figure 17. Densité électrostatique de déformation $\Delta\rho(\vec{r})$ dans les régions interatomiques (a) $Cl_1^{iv}\cdots C_1^{ii}$ et (b) $Cl_2^{'i}\cdots C_9^{'vii}$ (contours à 0,05 e/Å^3, positif : bleu, négatif : rouge)

Tableau 8. Propriétés topologiques sur les points critiques des interactions halogène⋯carbone (π). Unités : d(Å), ρ (e/Å^3), $\nabla^2\rho$ (e/Å^5), λ_i (i = 1, 2, 3) (e/Å^5), V et G (kJ/mol/a_o^3), $|V|$/G (sans unité) et H/ρ (kJ/mol/e).

Interaction	Composé	d	ρ	$\nabla^2\rho$	λ_1	λ_2	λ_3	ε	$\left\lvert\frac{\lambda_1}{\lambda_3}\right\rvert$	G	V	|V|/G	H/ρ
$Cl_1^{iv}\cdots C_1^{ii}$	HEXA	3,5005(7)	0,043	0,47	-0,06	-0,05	0,58	0,17	0,10	10,20	-7,55	0,74	419
$Cl_2^{'i}\cdots C_9^{'vii}$	DCLBP	3,6523(3)	0,030	0,34	-0,04	-0,03	0,42	0,32	0,10	7,16	-4,92	0,69	505
$Cl_2^{i}\cdots C_6^{'v}$	DCLBP	3,6858(4)	0,034	0,40	-0,07	-0,05	0,52	0,39	0,13	8,35	-5,83	0,70	503
$Cl_1^{'i}\cdots C_{12}^{ii}$	DCLBP	3,7377(4)	0,031	0,38	-0,07	-0,06	0,52	0,16	0,13	7,95	-5,42	0,68	549
$Cl_1^{'i}\cdots C_{13}^{ii}$	DCLBP	3,7462(4)	0,031	0,38	-0,07	-0,04	0,49	0,38	0,14	7,86	-5,37	0,68	541

Pour l'interaction $Cl_1^{iv}\cdots C_1^{ii}$ (**Figure 18a**), la topologie de type selle est observée dans une région de potentiel positif, ce qui est la conséquence d'une charge nette nulle pour l'atome Cl_1 (-0,001 e) et de l'absence de déformation de ρ selon la direction de l'interaction $Cl_1^{iv}\cdots C_1^{ii}$ (**Figure 17a**). En revanche, pour l'interaction $Cl_2^{'i}\cdots C_9^{'vii}$, la topologie de type selle du potentiel (**Figure 19b**) n'est pas visible dans la région intermoléculaire. Dans cette région, le potentiel est négatif dû à la charge nette négative de Cl_2' (q = -0,649 e). La disposition des lignes de gradient du potentiel sur la surface de flux zéro indique une interaction électrostatique directe entre les bassins électrostatiques associés aux noyaux de C_1 et de Cl_1 (**Figure 18b**), ce qui n'est pas observé sur la surface de flux nul de potentiel entre les noyaux $Cl_2^{'i}\cdots C_9^{'vii}$ (**Figure 19b**). Ainsi, l'absence de point critique de potentiel (3,-1) pour ce dernier contact indique l'absence d'une interaction directe entre les bassins électrostatiques des noyaux $Cl_2^{'i}$ et $C_9^{'vii}$. Par ailleurs, l'interaction entre les bassins électrostatiques de $Cl_2^{'i}$ et $H_4^{'vii}$ est associée à l'orientation de la déformation de la distribution électronique du premier atome vers le second (**Figure 17b**).

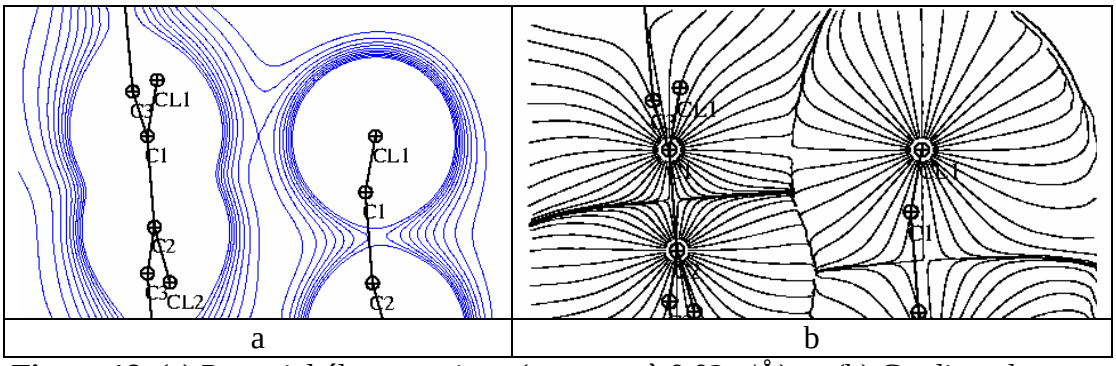


Figure 18. (a) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (b) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_1^{iv}\cdots C_1^{ii}$. Calculs réalisés sur les molécules pseudo-isolées avec le modèle multipolaire ajusté.

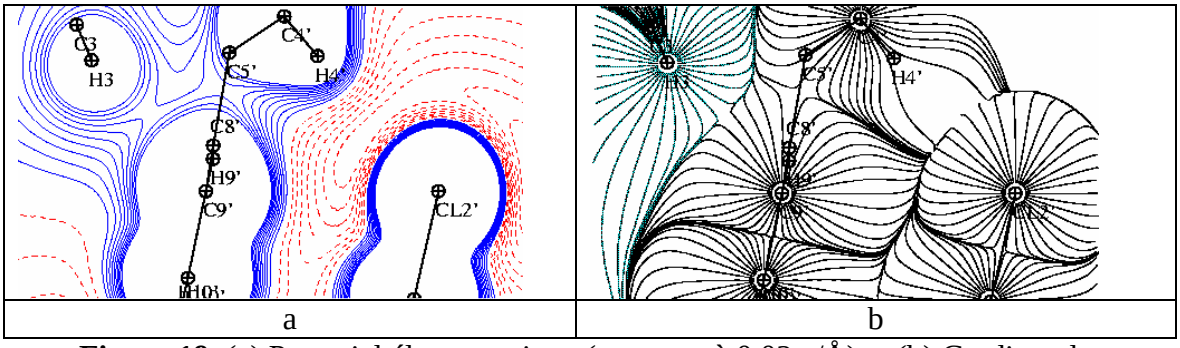
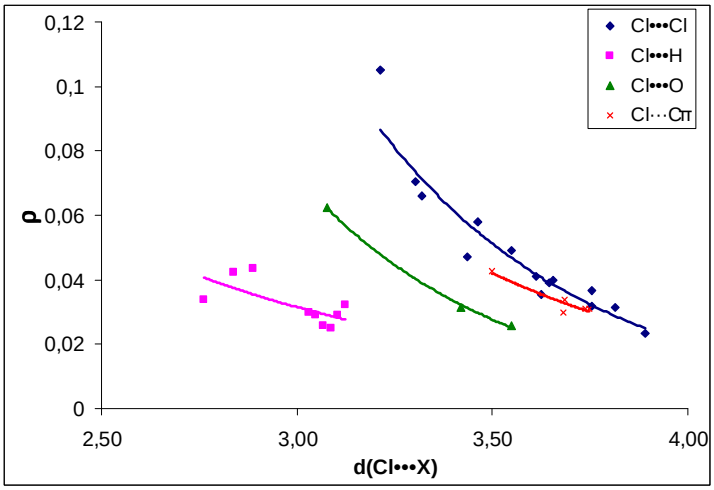


Figure 19. (a) Potentiel électrostatique (contours à 0,02 e/Å) et (b) Gradient du potentiel électrostatique dans le plan de l'interaction $Cl_2^{'i}\cdots C_9^{'vii}$. Calculs réalisés sur les molécules pseudo-isolées avec le modèle multipolaire ajusté.

VI. Etude des propriétés topologiques de la densité électronique aux points critiques

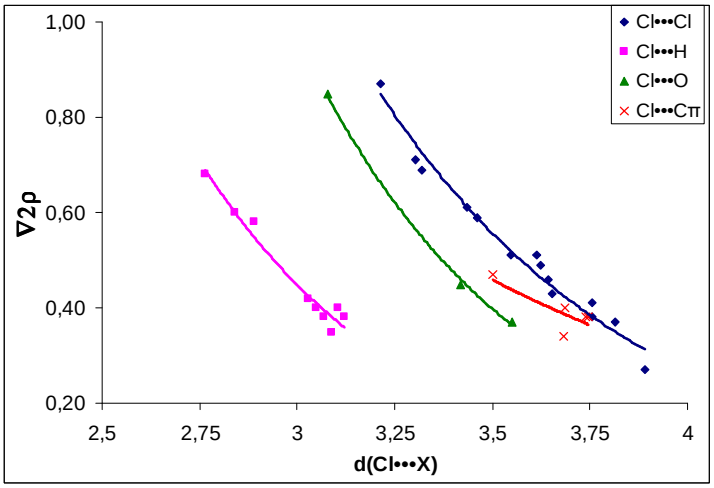
VI.1. Dépendances entre les propriétés topologiques et la distance de l'interaction

Sur la **Figure 20** nous avons représenté les dépendances de la densité électronique (ρ), du Laplacien $\nabla^2\rho$, des courbures λ_i (i = 1, 2, 3) et des densités d'énergie cinétique (G) et potentiel (V) avec la distance d'interaction des liaisons halogènes d(Cl···X) (X = Cl, O, H, Cπ).



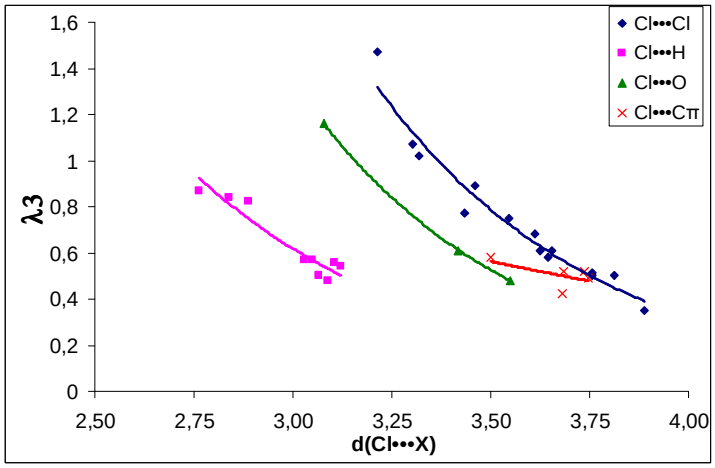
$y_{Cl\cdots H} = 0{,}78 * \exp(-1{,}07x)$
$R^2 = 0{,}51$
$y_{Cl\cdots O} = 22{,}43 * \exp(-1{,}91x)$
$R^2 = 1{,}00$
$y_{Cl\cdots Cl} = 31{,}70 * \exp(-1{,}84x)$
$R^2 = 0{,}93$
$y_{Cl\cdots C\pi} = 4{,}64 * \exp(-1{,}34x)$
$R^2 = 0{,}85$

a



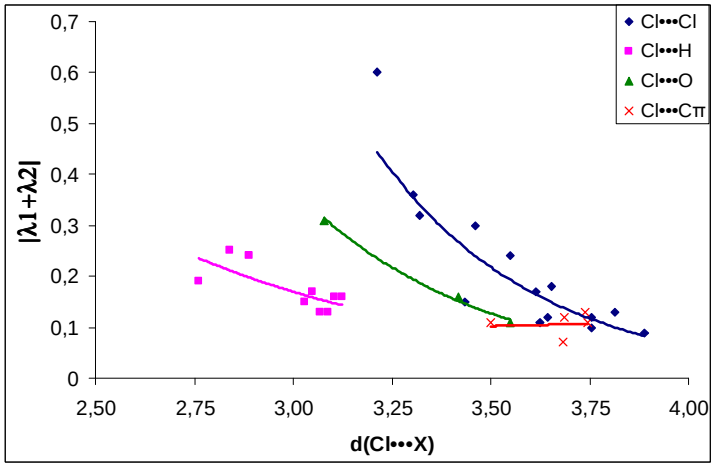
$y_{Cl\cdots H} = 104{,}4 * \exp(-1{,}82x)$
$R^2 = 0{,}95$
$y_{Cl\cdots O} = 203{,}4 * \exp(-1{,}78x)$
$R^2 = 1{,}00$
$y_{Cl\cdots Cl} = 96{,}6 * \exp(-1{,}47x)$
$R^2 = 0{,}96$
$y_{Cl\cdots C\pi} = 11{,}8 * \exp(-0{,}93x)$
$R^2 = 0{,}61$

b



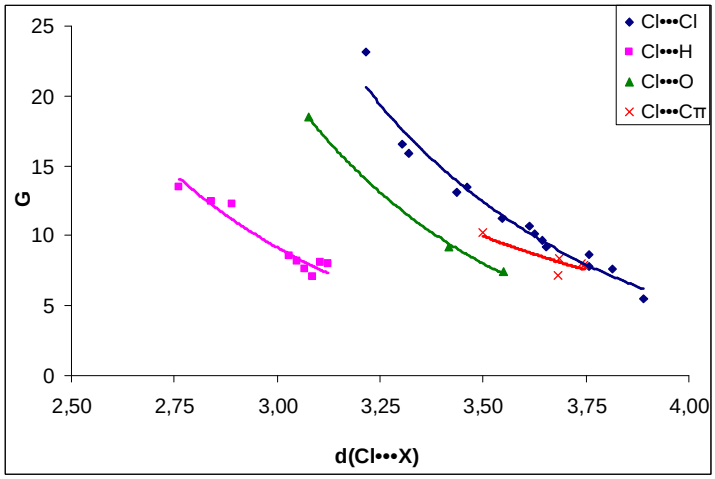
c

$y_{Cl\cdots H} = 102{,}7 * \exp(-1{,}71x)$
$R^2 = 0{,}89$
$y_{Cl\cdots O} = 367{,}7 * \exp(-1{,}87x)$
$R^2 = 1{,}00$
$y_{Cl\cdots Cl} = 428{,}6 * \exp(-1{,}80x)$
$R^2 = 0{,}96$
$y_{Cl\cdots C\pi} = 5{,}4 * \exp(-0{,}65x)$
$R^2 = 0{,}30$



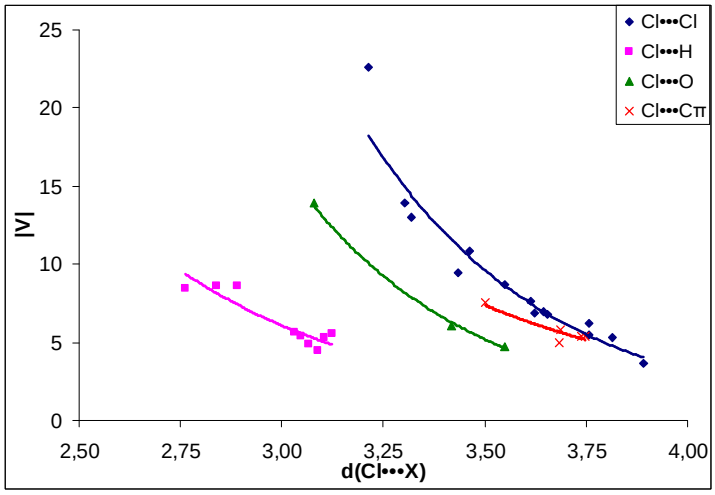
d

$y_{Cl\cdots H} = 10{,}3 * \exp(-1{,}37x)$
$R^2 = 0{,}57$
$y_{Cl\cdots O} = 230{,}0 * \exp(-2{,}14x)$
$R^2 = 0{,}99$
$y_{Cl\cdots Cl} = 1306{,}3 * \exp(-2{,}5x)$
$R^2 = 0{,}80$
$y_{Cl\cdots C\pi} = 0{,}1 * \exp(0{,}18x)$
$R^2 = 0{,}01$



e

$y_{Cl\cdots H} = 2126{,}6 * \exp(-1{,}82x)$
$R^2 = 0{,}92$
$y_{Cl\cdots O} = 7769{,}7 * \exp(-1{,}97x)$
$R^2 = 1{,}00$
$y_{Cl\cdots Cl} = 6355{,}8 * \exp(-1{,}78x)$
$R^2 = 0{,}97$
$y_{Cl\cdots C\pi} = 478{,}7 * \exp(-1{,}11x)$
$R^2 = 0{,}70$



$y_{Cl\cdots H} = 1433 * \exp(-1{,}82x)$
$R^2 = 0{,}84$
$y_{Cl\cdots O} = 16509 * \exp(-2{,}30x)$
$R^2 = 1{,}00$
$y_{Cl\cdots Cl} = 23750 * \exp(-2{,}23x)$
$R^2 = 0{,}95$
$y_{Cl\cdots C\pi} = 1154 * \exp(-1{,}44x)$
$R^2 = 0{,}77$

f

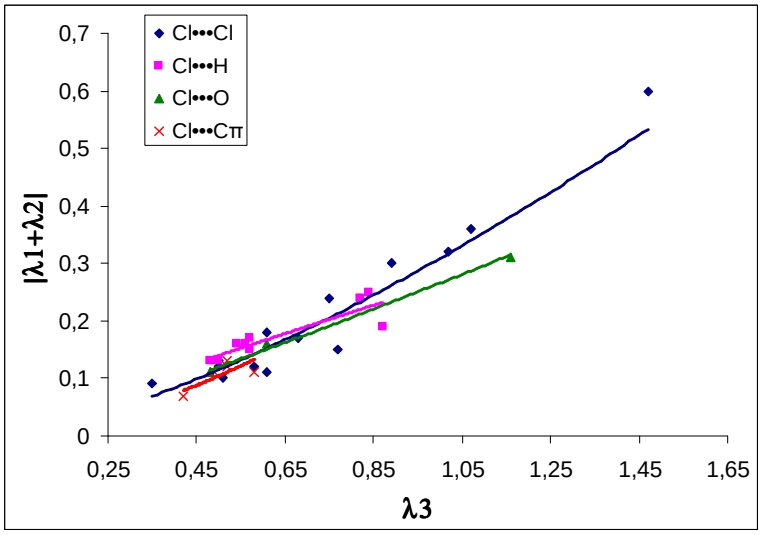
Figure 20. (a) ρ (e.Å^{-3}), (b) $\nabla^2\rho$ (e.Å^{-5}), (c) λ_3 (e.Å^{-5}), (d) $|\lambda_1+\lambda_2|$ (e.Å^{-5}), (e) G (kJ/mol/a_o^3), (f) |V| (kJ/mol/a_o^3) *vs*. d(Cl⋯X) (X = Cl, O, H, Cπ).

Les dépendances des propriétés topologiques et énergétiques avec la distance de l'interaction peuvent être représentées par l'ajustement d'une fonction exponentielle, comme cela a été étudié expérimentalement pour les liaisons hydrogènes H⋯O [25] et théoriquement à partir de fonctions d'onde pour les liaisons H⋯X (X = H, C, N, O, F, S, Cl,π) [26]. L'origine de cette dépendance exponentielle est liée à la façon avec laquelle la distribution électronique de chaque atome diminue avec la distance d'interaction. Cette distribution électronique peut être modélisée expérimentalement par des fonctions de type Slater où apparaissent des termes exponentiels. Par analogie avec les liaisons hydrogène, les liaisons halogène sont aussi des interactions à couches fermées. Ainsi, pour une même distance de liaison halogène, les valeurs topologiques (ρ et $\nabla^2\rho$) augmentent selon le rayon de Van der Waals de l'atome en interaction H < O < Cl. La même tendance a déjà été observée pour les liaisons hydrogène [26]. Les coefficients d'ajustement des courbes (R^2) correspondant aux interactions Cl⋯H sont toujours inférieurs à ceux relatifs aux interactions Cl⋯O et Cl⋯Cl. Ce résultat est dû à la taille du domaine des distances d'interactions utilisé pour ajuster la fonction exponentielle. Pour la famille d'interaction Cl⋯H, les coefficients R^2 les plus faibles correspondent aux ajustements de ρ et de $|\lambda_1+\lambda_2|$ (R^2 = 0,51 et 0,57, respectivement). Cet effet a été associé à l'influence de l'environnement atomique sur ces grandeurs en fonction de la distance d'interaction [19]. Par ailleurs, en comparaison avec les ajustements du même type menés dans une étude théorique qui a été réalisée sur des interactions Cl⋯H en phase gazeuse [26], ce sont les courbes ajustées pour ρ et $|\lambda_1+\lambda_2|$ en fonction de la distance d'interaction qui présentent également les dispersions les plus importantes.

Parmi les courbes présentées, ce sont celles associées aux interactions Cl···Cπ qui présentent des dépendances difficilement exploitables. En effet, ce problème est dû au fait que l'interaction s'établit avec des électrons délocalisés sur une orbitale π. Ainsi, la propriété structurale de distance géométrique au noyau de l'atome Cπ n'est peut être pas tout à fait comparable à celle des autres interactions de type atome···atome (Cl···X, X = Cl, O, H). Cette difficulté se traduit directement par les très mauvais coefficients de corrélation R^2 obtenus pour cette famille d'interactions (par exemple, 0,01 pour $|\lambda_1+\lambda_2|$ *vs*. d(Cl···X), et 0,30 pour λ_3 *vs*. d(Cl···X)). Enfin, le comportement des liaisons Cl··· Cπ associé aux interactions Cl···X (X = Cl , O, H), est comparable à celui des interactions H··π dans l'étude théorique des liaisons hydrogène H···X (X = H, C, N, O, F, S, Cl,π)[26].

VI.2. Dépendances entre les propriétés topologiques et les propriétés énergétiques aux points critiques de liaison

Sur la **Figure 21** nous avons représenté les dépendances entre les propriétés topologiques et énergétiques de la densité électronique aux points critiques de la liaison halogène.



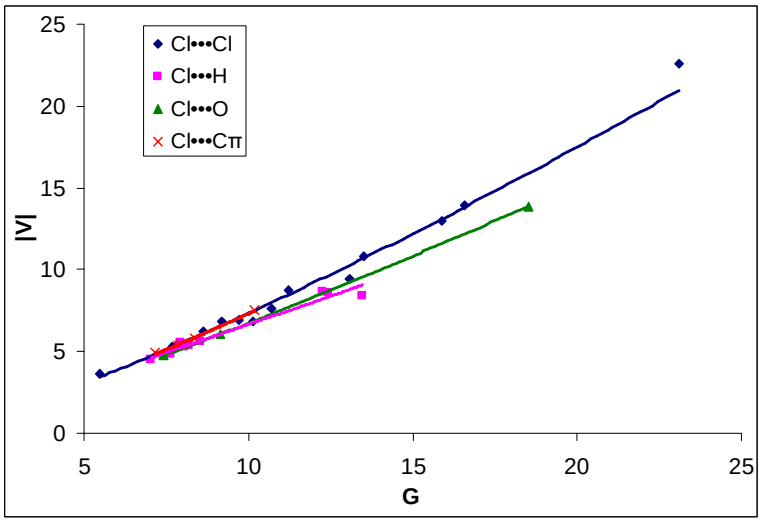
a

$$y_{Cl\cdots H} = 0{,}26x^{0{,}91}$$
$R^2 = 0{,}82$

$$y_{Cl\cdots O} = 0{,}27x^{1{,}14}$$
$R^2 = 0{,}99$

$$y_{Cl\cdots Cl} = 0{,}31x^{1{,}42}$$
$R^2 = 0{,}89$

$$y_{Cl\cdots C\pi} = 0{,}32x^{1{,}62}$$
$R^2 = 0{,}63$



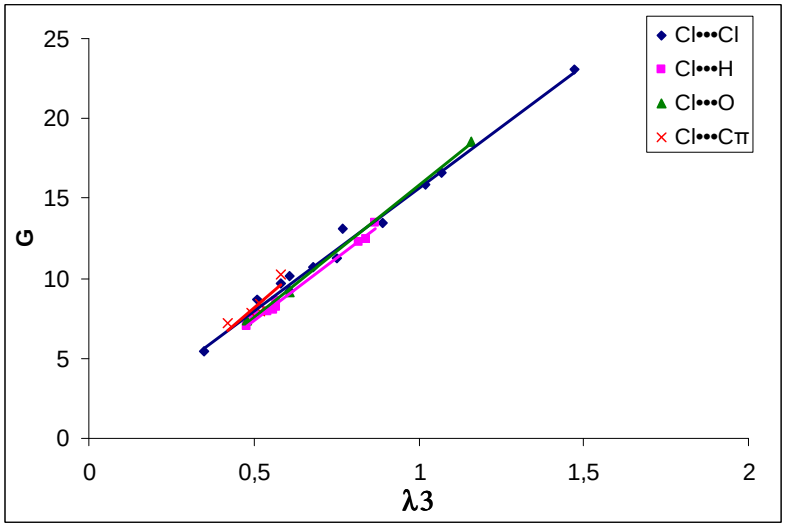
$y_{Cl\cdots H} = 0{,}61x^{1{,}04}$
$R^2 = 0{,}98$

$y_{Cl\cdots O} = 0{,}45x^{1{,}17}$
$R^2 = 1$

$y_{Cl\cdots Cl} = 0{,}41x^{1{,}26}$
$R^2 = 0{,}99$

$y_{Cl\cdots C\pi} = 0{,}42x^{1{,}24}$
$R^2 = 0{,}99$

b



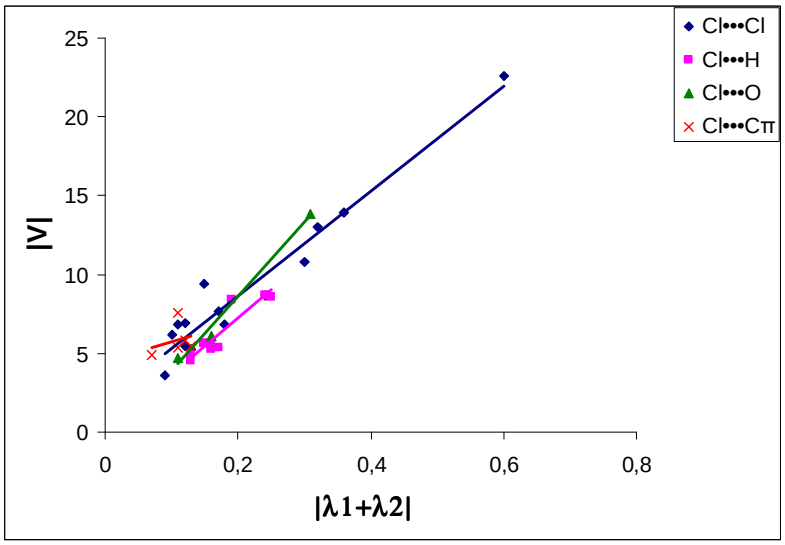
$y_{Cl\cdots H} = 15{,}66x - 0{,}50$
$R^2 = 0{,}99$

$y_{Cl\cdots O} = 16{,}53x - 0{,}71$
$R^2 = 1{,}00$

$y_{Cl\cdots Cl} = 15{,}40x + 0{,}28$
$R^2 = 0{,}99$

$y_{Cl\cdots C\pi} = 17{,}90x - 0{,}75$
$R^2 = 0{,}83$

c



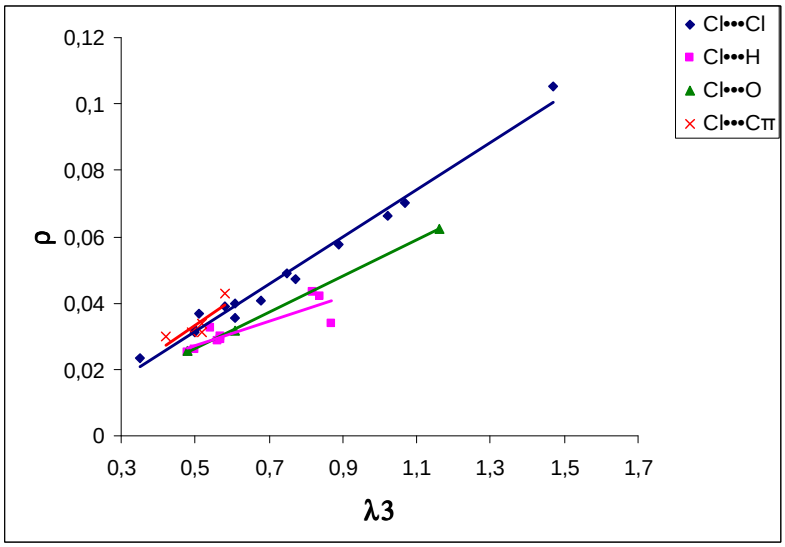
$y_{Cl\cdots H} = 36{,}08x + 0{,}02$
$R^2 = 0{,}85$

$y_{Cl\cdots O} = 47{,}14x + 0{,}89$
$R^2 = 0{,}99$

$y_{Cl\cdots Cl} = 33{,}30x + 1{,}98$
$R^2 = 0{,}94$

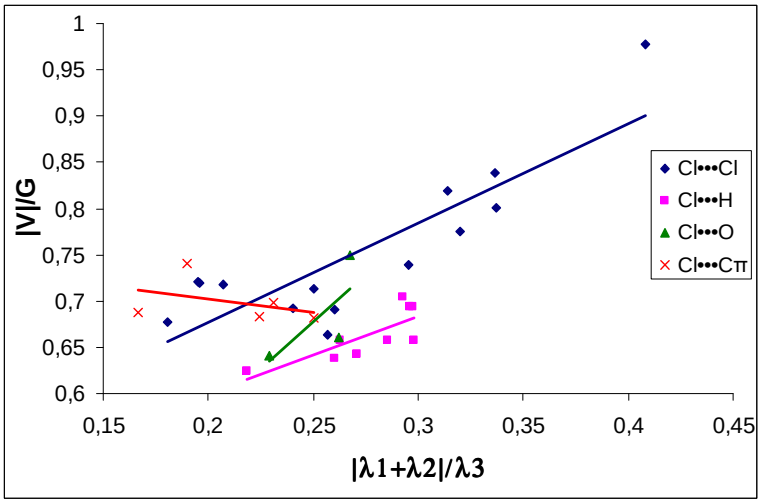
$y_{Cl\cdots C\pi} = 13{,}44x + 4{,}37$
$R^2 = 0{,}09$

d



$y_{Cl\cdots H} = 0{,}04x + 0{,}01$
$R^2 = 0{,}74$
$y_{Cl\cdots O} = 0{,}06x$
$R^2 = 1{,}00$
$y_{Cl\cdots Cl} = 0{,}07x$
$R^2 = 0{,}98$
$y_{Cl\cdots C\pi} = 0{,}08x$
$R^2 = 0{,}69$

e



$y_{Cl\cdots H} = 0{,}83x + 0{,}43$
$R^2 = 0{,}62$
$y_{Cl\cdots O} = 2{,}05x + 0{,}17$
$R^2 = 0{,}54$
$y_{Cl\cdots Cl} = 1{,}07x + 0{,}46$
$R^2 = 0{,}73$
$y_{Cl\cdots C\pi} = -0{,}29x + 0{,}76$
$R^2 = 0{,}16$

f

Figure 21. (a) $|\lambda_1+\lambda_2|$ *vs.* λ_3, (b) $|V|$ *vs.* G, (c) G *vs.* λ_3, (d) $|V|$ *vs.* $|\lambda_1+\lambda_2|$, (e) ρ *vs.* λ_3, (f) $|V|/G$ *vs.* $|\lambda_1+\lambda_2|/\lambda_3$. Les unités utilisées sont : ρ (eÅ^{-3}), $\nabla^2\rho$ (eÅ^{-5}), λ_3 (eÅ^{-5}), $|\lambda_1+\lambda_2|$ (eÅ^{-5}), G (kJ/mol/a_o^3) et $|V|$ (kJ/mol/a_o^3).

Les dépendances entre les contributions négatives et positives du Laplacien ($|\lambda_1+\lambda_2|$ en fonction de λ_3) et entre les contributions négatives et positives de la densité totale d'énergie ($|V|$ en fonction de G) présentent la même tendance (**Figures 21a** et **b**). Prenant appui sur des études théoriques qui ont été réalisées sur des liaisons hydrogène [[26]], les propriétés de la distribution électronique au point critique d'une interaction à couches fermées, comme celles qui sont étudiées dans ce mémoire (Cl⋯X, X = Cl, O, H, Cπ), sont le résultat du compromis entre la répulsion électronique qui s'établit entre les deux atomes en interaction et la stabilisation qui résulte du regroupement des charges entre leurs noyaux. Alors que cette répulsion se reflète sur les valeurs de λ_3 et G, la stabilisation est associée aux valeurs de

$|\lambda_1+\lambda_2|$ et $|V|$. Les résultats observés sur les **Figures 21a** et **b** sont en bon accord avec ceux des analyses sur les liaisons hydrogène H···X (X = H, C, N, O, F, S, Cl,π) [[26]], où il a été montré que la vitesse de croissance des fonctions ajustées augmente avec le rayon de Van der Waals (r_x) de l'atome accepteur X (ici on omet le cas des interactions avec les électrons π). Cet effet indique que les contributions négatives (qui sont associées à la stabilisation de l'interaction) deviennent plus importantes lorsque la valeur de r_x augmente ou, de façon similaire, lorsque l'électronégativité de l'atome accepteur augmente.

Sur les **Figures 21c**, **d**, **e** et **f**, nous avons représenté respectivement les dépendances linéaires de G en fonction de λ_3, $|V|$ en fonction de $|\lambda_1+\lambda_2|$, ρ en fonction de λ_3 et $|V|/G$ en fonction de $|\lambda_1+\lambda_2|/\lambda_3$. La fonction G suit une loi linéaire en fonction de λ_3, avec des coefficients de corrélation R^2 de 0.99 pour les quatre types d'interaction. L'évolution de G en fonction de λ_3 est indépendante du rayon de Van der Waals de l'atome qui interagit avec l'halogène (Hal···X, X = Cl, O, H, π), ainsi que de l'électronégativité de l'halogène. En revanche, la linéarité de $|V|$ en fonction de $|\lambda_1+\lambda_2|$ est moins prononcée que pour la fonction G. Cette évolution de $|V|$ est probablement due à l'influence de l'environnement atomique sur cette grandeur dans la région d'interaction.

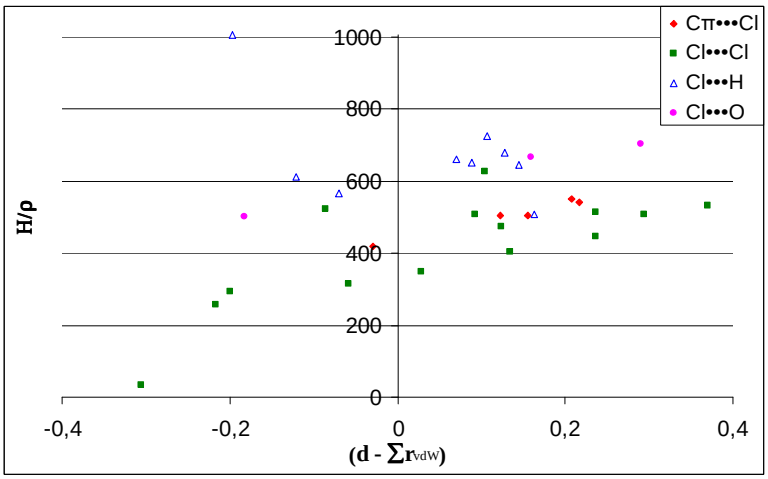
De la même façon que pour les autres propriétés topologiques, l'évolution de ρ en fonction de λ_3 et de $|V|/G$ en fonction de $|\lambda_1+\lambda_2|/\lambda_3$ est également similaire à celle observée pour les liaisons hydrogène, tout particulièrement en ce qui concerne l'interaction Cl···H pour laquelle les courbes expérimentales ajustées sont aussi en très bon accord avec les courbes issues de calculs théoriques ($|V|/G = 1{,}59(23)|\lambda_1+\lambda_2|/\lambda_3 + 0{,}173(82)$, et $\rho = 0{,}045\lambda_3 + 0{,}01$) [[26]].

En conclusion, pour toutes les liaisons halogène étudiées dans cette thèse, qui sont de type « couches fermées » ($|V|/G < 1$) [[11]], les dépendances entre les propriétés topologiques et énergétiques avec la distance d'interaction ou avec d'autres paramètres topologiques (λ_1, λ_2, λ_3), sont qualitativement similaires à celles observées à partir de l'étude théorique sur un large spectre de liaisons hydrogène à « couches fermées » H···X (X = H, C, N, O, F, S, Cl,π) [[26]]. En particulier, la comparaison directe entre les résultats expérimentaux et théoriques nous indique un très bon accord quantitatif pour les interactions Cl···H.

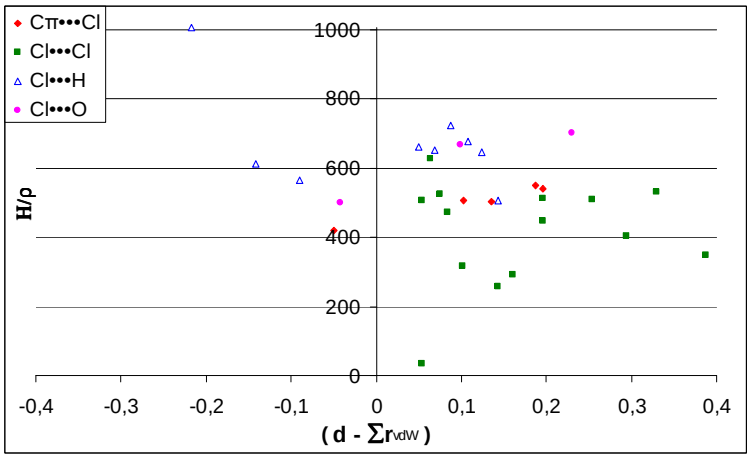
VII. Etude des propriétés énergétiques normalisées des interactions halogènes

VII.1. La pénétration de couches électroniques et H/ρ

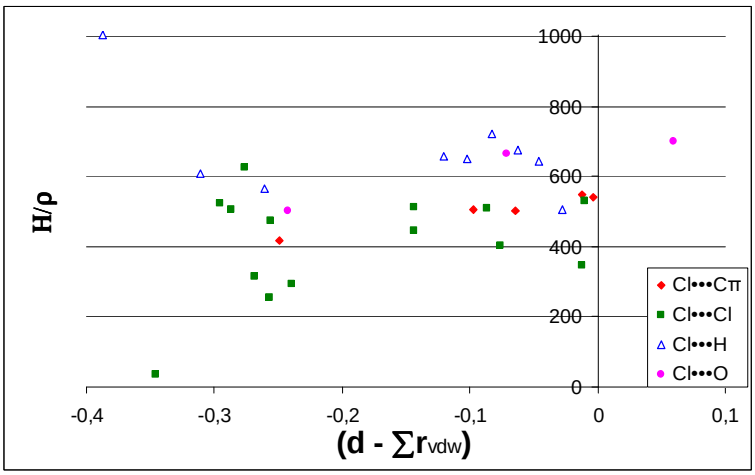
La **Figure 22**, montre l'énergie totale par électron sur le point critique, H/ρ, en fonction de la différence entre la distance d'interaction et la somme des rayons de Van der Waals ($\Delta = d - \sum r_{vdW}$). Cette représentation nous renseigne sur l'énergie d'interaction H/ρ et son rapport avec la pénétration des couches électroniques des atomes en interactions. Suivant la définition des rayons de Van der Waals, trois cas sont discutés : a) r_{vdW} sont pris isotropes pour tous les atomes (Bondi [1]), b) r_{vdW} sont pris isotropes pour tous les atomes (Bondi [1]) sauf pour les atomes de chlore qui sont anisotropes (Nyburg [2]), et c) r_{vdW} sont pris isotropes pour tous les atomes sauf pour les atomes de chlore qui sont anisotropes et déduits de notre étude topologique.



a



b



c

Figure 22. H/ρ *vs*. (d - $\sum r_{vdW}$) (d = distance d'interaction, $\sum r_{vdW}$ = somme des rayons de Van der Waals des deux atomes) : a) r_{vdW} isotropes pour tous les atomes, b) r_{vdW} anisotropes (Nyburg) pour Cl, et c) r_{vdW} anisotropes (topologie) pour Cl. Unités : H/ρ (kJ/mol/e), d - $\sum r_{vdW}$ (Å)

La **Figure 22a** montre que les valeurs les plus faibles de H/ρ (interactions les plus fortes) correspondent aux interactions avec le plus haut degré de pénétration des couches électroniques (à l'exception de certaines interactions Cl···H). Elles correspondent au groupe d'interactions Cl···Cl de type I (interaction CD···CD). Les interactions C_π···Cl, Cl···Cl (type II et type I (interaction CC···CC)) et Cl···O (interaction CD···CC) présentent des valeurs de H/ρ du même ordre de grandeur. Les interactions Cl···O de type CC···CC et CC··· CD (où les sites électrophile et nucléophile ont été échangés entre l'atome de chlore et l'atome d'oxygène) sont caractérisées par des rapports H/ρ assez importants, équivalents aux interactions Cl···H. Lorsque l'on considère les rayons de Van der Waals comme isotropes, le degré de pénétration diminue en général avec l'augmentation de la valeur H/ρ et ceci de façon similaire pour tous les types d'interactions.

Lorsque l'on considère les rayons de Van der Waals anisotropes de Nyburg [2] pour l'atome de chlore (**Figure 22b**), on observe qu'une grande majorité des interactions analysées ne présentent pas un recouvrement significatif entre les couches électroniques des atomes en interaction ($\Delta = d - \sum r_{vdW} > 0$). C'est le cas aussi pour les interactions Cl···Cl les plus intenses (plus faibles valeurs H/ρ). Quelques interactions pour lesquelles la valeur H/ρ est élevée sont les seules qui peuvent être associées à une certaine pénétration de couches électroniques. Elles correspondent aux interactions Cl···H (3 cas), Cl···O (type CD···CC, 1 cas) et C_π··Cl (1 cas). Il faut également remarquer que toutes les interactions de type Cl···Cl présentent une distance qui est toujours plus longue que la somme $\sum r_{vdW}$ ($\Delta > 0$) et que, parmi elles, celles qui présentent les valeurs $\Delta > 0$ les plus élevées sont associées aux interactions de type I (CC···CC).

En utilisant, pour les atomes de chlore, les rayons de Van der Waals anisotropes r_{max} et r_{min} que nous avons obtenus par calcul topologique, toutes les interactions présentent un $\Delta < 0$ (**Figure 22c**). Ce nouvel arrangement vient du fait que nos rayons calculés sont significativement supérieurs à ceux proposés par Nyburg de 0,2 Å. Malgré la dispersion observée sur cette figure, la diminution de H/ρ correspond qualitativement à une plus importante pénétration des couches électroniques. Quelques interactions (principalement dans la région $-0,3 < \Delta < -0,2$ Å) échappent à la règle. C'est le cas d'une interaction Cl···H qui présente une très forte pénétration et une valeur H/ρ très importante. Cependant, il faut souligner que seuls les rayons de Van der Waals des atomes de chlore ont été considérés comme anisotropes et que cette notion devrait être généralisée au reste des atomes pour extraire un résultat plus précis. Malgré ces limitations, il semble qu'à partir de la comparaison

entre les **Figures 22b** et **22c**, l'analyse topologique est le modèle le plus pertinent pour décrire les rayons de Van der Waals anisotropes des atomes d'halogène.

VII.2. Les indicateurs H/ρ et |V|/G

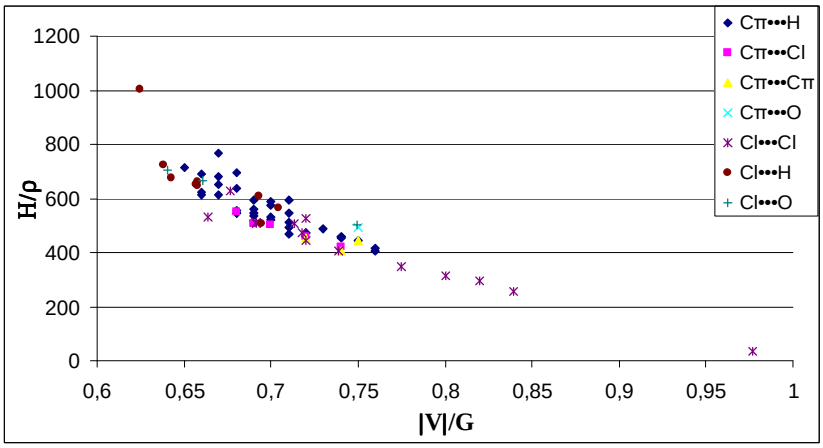


Figure 23. H/ρ en fonction de |V|/G. Unités: H/ρ (kJ/mol/e), |V|/G (sans unité).

Bien que les propriétés énergétiques H/ρ et $|V|/G$ soient différentes, les informations qu'elles fournissent sont similaires. En effet, étant donné que $(|V|/\rho)/(G/\rho) = |V|/G$ et que $(V/\rho) + (G/\rho) = H/\rho$, il est évident que l'augmentation de H/ρ doit correspondre à la diminution de $|V|/G$, et inversement. Ceci est clairement établi sur la **Figure 23**. Travailler avec ces propriétés énergétiques permet de comparer des interactions entre atomes de nature différentes. Ainsi, en analysant les valeurs de H/ρ (ou $|V|/G$) pour chaque type d'interaction à couches fermées étudié tout au long de ce travail de thèse, on peut conclure que les interactions les plus intenses (H/ρ < 400 kJ/mol/e, ou $|V|/G > 0,75$) sont les interactions Cl···Cl de type I (CD···CD). Les interactions d'intensité moyenne (400 < H/ρ < 600 kJ/mol/e, ou $0,68 < |V|/G < 0,75$) sont les interaction de type Cl···Cl type I (CC···CC), Cl···Cl type II, Cl···C_π, C_π···C_π, C_π···H, Cl··O de type II, et quelques interactions Cl···H. Les interactions faibles (H/ρ > 600 kJ/mol/e, ou $|V|/G < 0,68$) sont celles de type C_π···H, Cl···H et toutes les interactions Cl···O de type I et de type III.

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté une méthode expérimentale pour déterminer les rayons de Van der Waals anisotropes des atomes de chlore, à partir des résultats issus de l'analyse topologique de la densité électronique au point critique d'interaction. Les deux rayons de Van der Waals anisotropes proposés pour Cl sont r_{max} = 1,95 et r_{min} = 1,78 Å.

Nous avons analysé les quatre types d'interaction halogène Cl···X (X = Cl, O, H, Cπ) que nous avons rencontrés tout au long de ce travail de thèse. En tenant compte de la géométrie et de la topologie de la distribution électronique des interactions Cl···Cl, nous avons distingué trois types de contacts: type I (CD···CD) « head-on », type I (CC···CC) « side-side » et type II. Les interactions les plus courtes sont des interactions de type I (CD···CD). Ces interactions ont été identifiées par les valeurs les plus importantes de ρ, $\nabla^2\rho$, $|V|/G$ et par les valeurs les plus faibles de H/ρ. En revanche, les contacts les plus longs (qui présentent les valeurs les plus faibles de ρ, $\nabla^2\rho$, $|V|/G$ et les plus importantes valeurs de H/ρ) correspondent aux interactions de type I (CC···CC). Une approche qualitative de l'intensité de la force électrostatique des interactions Cl···Cl a été réalisée à partir de la dimension de la région qui se trouve entre les surfaces de flux nul de ρ et de V. Nous avons constaté que cette région est plus large pour les interactions de type II. Elle est associée à l'écart qui existe entre les charges nettes des deux atomes de chlore, ce qui laisse supposer que ces interactions sont gouvernées par une force électrostatique plus importante.

L'analyse du potentiel électrostatique et de sa topologie dans les régions d'interaction Cl···O observées dans le composé tétrachlorodinitrobenzène a montré que les points critiques du potentiel sont présents dans les trois types de contacts qui ont été identifiés. Ce résultat indique l'interaction entre les bassins électrostatiques des noyaux de Cl et O associés, malgré la nature différente des trois interactions Cl···O établies.

Quant aux interactions Cl···H, qui ont toutes été caractérisées dans ce travail (sauf la plus courte), elles présentent des distances internucléaires (de 2,839 à 3,123 Å) et des valeurs de densité électronique (de 0,025 à 0,043 e/Å^3) et du Laplacien (de 0,35 à 0,68 e/Å^5) au point critique, qui sont en bon accord avec les valeurs obtenues à partir des études théoriques. En ce qui concerne l'interaction la plus courte, $Cl_1\cdots H_{10}$' dans le dichlorobiphényle, elle possède une polarisation importante qui semble être à l'origine d'un comportement particulier et très différent de celui rencontré pour les autres interactions de la même famille. Par ailleurs, l'analyse topologique du potentiel électrostatique, réalisée pour les deux interactions $Cl_2\cdots H_9$'

et $Cl_2 \cdots H_7$' du composé dichlorobiphényle, montre l'absence d'une topologie de type selle et de son point critique concomitant, résultat qui reste sans explication. Une étude plus approfondie du potentiel et de sa topologie devrait certainement éclaircir ce point.

En ce qui concerne l'interaction halogène $Cl \cdots C_\pi$, les valeurs topologiques et énergétiques que nous avons caractérisées sont proches de celles des interactions Cl···Cl de type I (CC···CC).

L'étude réalisée sur les dépendances fonctionnelles entre les propriétés topologiques et énergétiques au point critique des liaisons halogène d'une part, et la distance d'interaction d'autre part, a montré un bon accord avec les études réalisées précédemment sur d'autres interactions à couches fermées telles que les liaisons hydrogène. Ainsi, pour la même distance internucléaire, la valeur des propriétés augmentent selon le rayon de Van der Waals des atomes en interaction avec l'atome Cl (H < O < Cl). Par ailleurs, nous avons également observé que les valeurs des densités d'énergie cinétique et potentielle au point critique sont respectivement proportionnelles à la courbure positive et aux courbures négatives de la densité électronique au même point.

L'étude réalisée sur la dépendance entre H/ρ et la pénétration de couches électroniques $\Delta = d - \sum r_{vdW}$, a mis en évidence que les rayons de Van der Waals anisotropes des atomes d'halogène, obtenus à l'issu de la caractérisation topologique, semblent plus cohérents avec les valeurs H/ρ que ceux proposés par Nyburg. Par ailleurs, l'analyse des valeurs des propriétés énergétiques normalisées H/ρ et $|V|/G$ sur chacune des familles d'interactions intermoléculaires étudiées dans ce travail a permis de les classer en trois groupes en fonction de leur intensité d'interaction : fortes (Cl···Cl de type I (CD···CD)), moyennes (Cl···Cl de type I (CC···CC), Cl···Cl de type II, $Cl \cdots C_\pi$, $C_\pi \cdots C_\pi$, $C_\pi \cdots H$, Cl··O de type II, et quelques cas Cl···H) et faibles (quelques cas $C_\pi \cdots H$, Cl···H, et Cl···O de types I et III).

Références bibliographiques

[1] A. Bondi, J. phys. Chem., 1964, 68(3), 441-451

[2] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, Acta Cryst., 1985, B41, 274-279

[3] V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1994, 11, 2353-2360

[4] S. Ghosh, C. M. Reddy, G. R. Desiraju, Acta Cryst., 2007, E63, o910-o911

[5] F. Zordan, L. Brammer, Crystal Growth & Design, 2006, 6(6), 1374-1379

[6] M. Bujak, K. Dziubek, A. Katrusiak, Acta Cryst., 2007, B63, 124-131

[7] R. Boese, M. T. Kirchner, J. D. Dunitz, G. Filippini, A. Gavezzotti, Helvetica Chimica Acta, 2001, 84, 1561-1577

[8] R. Boese, A. D. Boese, D. Bläser, M. Y. Antipin, A. Ellern, K. Seppelt, Angew. Chem. Ind. Ed. Engl., 1997, 36 (13/14), 1489-1492

[9] V. G. Tsirelson, P. F. Zou, T. H. Tang, R. F. W. Bader, Acta Cryst., 1995, A51, 143-153

[10] S. L. Price, A. J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A. E. Thornley, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 4910-4918

[11] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, J. Chem. Phys., 2002, 117 (12), 5529-5542

[12] V. G. Tsirelson, A. S. Avilov, G. G. Lepeshov, A. K. Kulygin, J. Stahn, U. Pietsch, J. C. H. Spense, J. Phys. Chem, 2001, B105, 5068-5074

[13] S. B. Novakovic, G. A. Bogdanovic, B. Fraisse, N. E. Ghermani, N. Bouhmaida, A. S. Brié, J. Phys. Chem., 2007, A111, 13492-13505

[14] I. Csöregh, T. Brehmer, P. Bombicz, E. Weber, Cryst. Eng., 2001, 4, 343-357

[15] T. Sakurai, M. Sundaralingam, G. A. Jeffrey, Acta Cryst., 1963, 16, 354-363

[16] R. S. Miller, I. C. Paul, D. Y. Curtin, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96(20), 6334-6339

[17] G. L. Wheeler, S. D. Colson, J. Chem. Phys., 1976, 65(4), 1227-1235

[18] B. K. Saha, A. Nangia, J. F. Nicoud, Cryst. Growth & Design, 2006, 6(6), 1278-1281

[19] I. Mata, E. Molins, I. Alkorta, E. Espinosa, J. Phys. Chem. 2007, A111, 6425-6433

[20] A. Forni, J. Phys. Chem., 2009, A113, 3403-3412

[21] W. Wang, N. B. Wong, W. Zheng, A. Tian, J. Phys. Chem., 2004, A108, 1799-1805

[22] Y. X. Lu, J. W. Zou, Y. H. Wang, Q. S. Yu, J. Mol. Struct. Theochem, 2006, 776, 83-87

[23] E. Estop, A. Alvarez-Larena, A. Belaaraj, X. Solans, M. Labrador, Acta Cryst., 1997, C53, 1932-1935

[24] M. D. Prasanna, T. N. Guru Row. Crystal Eng. 2000, 3, 135-154

[25] E. Espinosa, E. Mollins, C. Lecomte, Chem. Phys. Lett., 1998, 285, 170-173

[26] I. Mata, I. Alkorta, E. Molins, E. Espinosa, Chem. Euro. J., 2010, 16, 2442-2452.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM² - Institut Jean Barriol) de Nancy-Université. La thématique centrale de ces travaux a porté sur la compréhension des liaisons halogène dans des composés organiques halogénés. Les données obtenues à l'issue des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal à haute résolution et à basse température nous ont permis de modéliser la distribution électronique cristalline de quatre composés : l'hexachlorobenzène (HEXA), le tétrachlorodinitrobenzène (TCDNB), le dichlorobiphényle (DCLBP) et le triphénylechlorométhane (TPHCL). En particulier, les modèles multipolaires de la densité électronique obtenus ont été utilisés pour caractériser la distribution d'électrons dans les régions où ont lieu les interactions intermoléculaires de type liaison halogène.

A partir des analyses réalisées sur les quatre composés étudiés, nous avons caractérisé quatre types de liaisons halogène Hal···X (Hal = Cl) selon l'accepteur (X = Cl, O, H et C_π). Les interactions Cl···Cl dites attractives de type II ont été identifiées seulement dans la structure cristalline du HEXA, tandis que les interactions Cl···Cl dites répulsives de type I sont présentes dans tous les composés. Trois interactions Cl···O ont été identifiées et analysées dans la structure cristalline du TCDNB, neuf interactions Cl···H dans les structures cristallines des composés DCLBP et TPHCL, et cinq interactions Cl···Cπ dans les structures cristallines de HEXA et DCLBP. Prenant appui sur les modèles multipolaires ajustés, nous avons réalisé l'étude topologique de la densité électronique cristalline pour toutes ces interactions, ainsi que l'analyse du potentiel électrostatique et de sa fonction gradient pour des molécules pseudo-isolées.

Les résultats de ces études ont mis en évidence l'anisotropie de la distribution de la densité électronique des atomes de chlore, qui induit le développement d'une zone électrophile (δ^+) dans la direction de la liaison C – Cl et des zones nucléophiles (δ^-) dans le plan perpendiculaire à cette liaison. Les zones électrophiles et nucléophiles sont à l'origine de l'interaction de l'halogène avec l'environnement moléculaire. Elles ont été caractérisées comme des régions de dilution (CD) et de concentration (CC) locale de charge électronique appartenant à la couche *VSCC* (*Valence Shell Charge Concentration*) des atomes de chlore.

La modélisation de la distribution électronique anisotrope autour des noyaux des halogènes nous a permis de proposer une méthode expérimentale pour déterminer les rayons anisotropes de Van der Waals de ces atomes. Cette méthode, qui se base sur la position des

points critiques de liaison (3,-1) issus de l'analyse topologique de la densité électronique, nous a permis d'estimer les rayons r_{max} et r_{min} de l'atome de chlore aux valeurs 1.95 et 1.78 Å respectivement.

Tous les points critiques de type (3,-1) associés à chacune des liaisons covalentes ont été observés et caractérisés. Le rapport de courbures $|\lambda_1 / \lambda_3|$ sur les surfaces interatomiques des liaisons C_{sp2} – Cl et C_{sp3} – Cl a permis d'une part de caractériser la polarisation de la distribution électronique associée à ces liaisons, polarisation à l'origine de la formation des régions électrophiles et nucléophiles sur la couche externe des atomes de chlore. D'autre part, cette caractérisation topologique nous a permis d'observer que la polarisation augmente selon la série C_{sp2} – Cl < C_{sp3} – Cl. Une conséquence directe du degré de polarisation est le caractère plus au moins prononcé des régions électrophiles et nucléophiles, celles-ci augmentant leur caractère électrostatique avec la polarisation. Les distances de liaison C – Cl augmentent également avec le degré de polarisation. Lorsque l'on a comparé les valeurs topologiques $|\lambda_1 / \lambda_3|$ associées aux liaisons C_{sp2} – Cl, nous avons pu constater que le degré de polarisation est modulé par l'environnement. En particulier, le système moléculaire du composé DCLBP polarise plus la distribution électronique des liaisons C_{sp2} – Cl que l'environnement moléculaire dans les composés TCDNB et HEXA.

Les liaisons aromatiques C_{sp^2} --- C_{sp^2} ont été également analysées à partir des propriétés topologiques sur le point critique de liaison (3,-1). Elles se caractérisent par des valeurs de la densité et du Laplacien ($\rho \approx 2{,}1$ eÅ^{-3}, $\nabla^2\rho \approx -18$ eÅ^{-5}) plus importantes que pour les liaisons simples C – C ($\rho \approx 1{,}8$ eÅ^{-3} et $\nabla^2\rho \approx -13$ eÅ^{-5}), et leur caractère π a été confirmé par des valeurs importantes d'ellipticité ($\varepsilon \approx 0{,}2$). En ce qui concerne les liaisons C – H, la densité de déformation signale systématiquement une polarisation sur les atomes d'hydrogène qui génère un dipôle atomique.

Quatre types d'interactions halogène Hal···X (Hal = Cl, X = Cl, O, H et C_π) ont été observées dans les régions intermoléculaires des quatre composés étudiés. Elles ont été mises en évidence par la présence des points critiques de liaison de type (3,-1). La distribution électronique sur ces points se caractérise par de faibles (voire très faibles) valeurs de la densité électronique ($0{,}02 < \rho < 0{,}11$ e/Å^3) et de son Laplacien ($0{,}27 < \nabla^2\rho < 0{,}87$ e/Å^5). Les propriétés topologiques et électrostatiques associées à ces interactions ont été caractérisées et analysées selon le type d'atome accepteur. Ainsi, pour les interactions Cl···Cl, nous avons étudié les deux grandes familles (dites de type-I et de type-II), qui se distinguent par leur caractéristiques géométriques :

a) Les interactions de type II présentent des angles de contact ($\theta_1 \approx 121°$ et $\theta_2 \approx 174°$) qui indiquent une géométrie favorable vis-à-vis de l'interaction entre les régions électrophiles et nucléophiles des deux halogènes en interaction. Cette interaction est, par conséquent, de nature attractive. En effet, sur les cartes de densité de déformation nous avons observé clairement l'orientation des zones δ^+ (densité positive) vers les zones δ^- (densité négative) des atomes en interaction, et sur les cartes du Laplacien $-\nabla^2\rho$ le positionnement des zones de concentration de charge (CC) en face de zones de déplétion de charge (CD). Par ailleurs, le calcul du potentiel électrostatique des molécules en interaction a révélé des régions topologiques de type selle indiquant des interactions entre les bassins électrostatiques des noyaux des atomes d'halogène. Dans le composé HEXA, trois interactions forment un système triangulaire Cl_3 nommé synthon. Dans ce système, chaque atome de chlore agit à la fois comme un accepteur et comme un donneur grâce à la présence de régions électrophiles (δ^+ ou CD) et nucléophiles (δ^- ou CC) sur sa couche électronique externe.

b) Les interactions de type I présentent des angles de contact $\theta_1 \approx \theta_2$ et elles peuvent se classer en deux familles. En effet, à partir de l'analyse topologique de la distribution électronique nous avons distingué les interactions de type CC⋯CC et CD⋯CD. Leurs zones électrostatiques étant de même nature, elles semblent donc indiquer un caractère répulsif. Les interactions de type CC⋯CC ($\theta_1 \approx \theta_2 \approx 111°$) possèdent une distance beaucoup plus longue que celles de type CD⋯CD ($\theta_1 \approx \theta_2 \approx 160°$) qui est très linéaire. Ces caractéristiques géométriques sont en rapport avec le rayon anisotrope de Van der Waals de l'atome de chlore, qui est plus court suivant la région CD et plus long selon les régions CC. L'analyse topologique a montré la dépendance des propriétés topologiques au point critique de liaison Cl⋯Cl avec la distance d'interaction, en accord avec ce qu'il a déjà été observé dans d'autres études expérimentales et théoriques impliquant des interactions à couches fermées. Ainsi, parmi toutes les interactions Cl⋯Cl, la plus courte (TPHCL, $d_{Cl1\cdots Cl2}$ = 3,2139 (1) Å) possède les valeurs les plus importantes de la densité électronique et du Laplacien au point critique (ρ = 0,11 e/Å^3, $\nabla^2\rho$ = 0,87 e/Å^5). De plus, les valeurs énergétiques, $|V|/G \approx 1$ et H/ρ = 34 kJ/mol/e (très proche de zéro), indiquent que cette interaction intermoléculaire est proche de pouvoir se stabiliser par accumulation ($\rho \uparrow$) et concentration locale de charge ($\nabla^2\rho \downarrow$), malgré le fait qu'elle soit une interaction à couches fermées ($\nabla^2\rho > 0$). Les interactions à couches fermées pures stabilisent l'interaction par accumulation et dilution locale de la charge ($\rho \uparrow$ et $\nabla^2\rho\uparrow$). A l'autre extrémité du domaine d'interactions Cl⋯Cl étudié dans ce travail, la plus faible interaction présente la distance internucléaire la plus longue (contact $Cl_1\cdots Cl_1$ dans le

composé TCDNB, $d_{Cl1\cdots Cl1}$ = 3,8898(2) Å). Elle possède des valeurs topologiques (ρ = 0,02 e/Å^3, $\nabla^2\rho$ = 0,27 e/Å^5) et énergétiques ($|V|/G \approx 0,66$, H/ρ = 531 kJ/mol/e) qui la classent comme étant un contact extrêmement faible.

Pour les contacts Cl···Cl, nous avons également mis en évidence la relation entre l'interaction électrostatique et la taille de la région intermédiaire entre les surfaces de flux nul de la densité électronique et du potentiel électrostatique. Nous avons constaté que les régions les plus larges étaient associées aux interactions de type II, ainsi qu'à quelques interactions de type I. Pour ces dernières, nous avons mis en évidence le lien entre la taille de la région intermédiaire et la différence entre les charges nettes des deux atomes impliqués dans l'interaction.

En ce qui concerne les contacts Cl···O, trois typesd'interactions ont été décrits. Alors que les interactions de type I et de type II se distinguent structuralement par leur géométrie (analogue aux interactions Cl···Cl), celle de type III ne peut être distinguée que par ses caractéristiques électrostatiques. L'interaction de type II caractérisée dans ce travail correspond au cas typique C-Hal···B (B = base de Lewis), où l'atome B présente la paire libre d'électrons se situant en face de la région électrophile de l'atome d'halogène.Ainsi, cette interaction est très linéaire (angle de contact θ_1 =158°) et se forme entre la région de concentration électronique (CC) de l'atome O (associée à sa paire libre d'électrons) et la région de déplétion de charge (CD) de l'atome Cl, ce qui induit une interaction plus intense que celles de type I et de type III. L'interaction de type I s'opère entre les zones de concentration de charge des deux atomes O et Cl (interaction CC···CC, angles de contact$\theta_1 \approx$ 102°, $\theta_2 \approx$ 113°). Dans ce cas, les valeurs topologiques sont très faibles et la distance est beaucoup plus longue que celle de type II. L'interaction de type III est très atypique. Elle se caractérise par le fait que les zones électrophiles et nucléophiles des atomes Cl et O sont inversées, ce qui à notre connaissance n'a jamais été décrit dans la littérature. Ainsi, l'interaction a lieu entre la zone nucléophile (δ^-) de l'atome Cl et une zone électrophile (δ^+) de l'atome O. L'origine de cette inversion est certainement liée à la polarisation de la distribution électronique qui caractérise le groupement nitro selon la direction N–O, ce qui génère une petite région électrophile dans cette direction derrière l'atome d'oxygène. Le degré de polarisation des deux liaisons N–O est mis en évidence par la valeur $0,61 < |\lambda_1 / \lambda_3| < 0,63$, et est inférieur à celui des liaisons C_{sp2} – Cl dans le même composé ($|\lambda_1 / \lambda_3|$ = 0,70). Bien que l'interaction $Cl^{\delta-}\cdots^{\delta+}O$ soit très faible, la caractérisation d'une topologie de type selle pour le potentiel électrostatique, et la présence concomitante d'un point critique (3,-1) dans la région

Cl···O, indique que l'interaction électrostatique s'établit entre les bassins électrostatiques des deux noyaux.

Neuf interactions Cl···H ont été observées et caractérisées dans ce travail. Toutes les interactions se forment entre des régions nucléophiles (δ^-) des atomes de chlore et les régions électrophiles (δ^+) des atomes d'hydrogène. Dans le cas de l'interaction la plus longue (composé DCLBP), les atomes s'écartent significativement d'une géométrie linéaire (comme dans les cas des liaisons hydrogène faibles) et les régions δ^- et δ^+ ne se situent plus en face l'une de l'autre. Par ailleurs, il faut signaler que, parmi les neuf interactions analysées, celle qui présente la distance la plus courte (composé DCLBP) possède une polarisation très significative.

En ce qui concerne les interactions Cl···C_π, l'analyse des propriétés topologiques et énergétiques nous indique qu'elles présentent des valeurs proches de celles des interactions Cl···Cl de type I (CC···CC), classifiées comme étant des interactions d'intensité moyenne.

L'étude réalisée sur les dépendances entre les propriétés topologiques aux points critiques de liaison et la distance d'interaction, ainsi que sur les dépendances entre les propriétés topologiques et énergétiques, permet de distinguer clairement les trois types d'interaction Cl···Cl, Cl···O et Cl···H, qui se classent selon l'ordre des rayons de Van der Waals des atomes Cl, O et H. Les types de dépendances signalés dans la littérature pour les liaisons hydrogène ont été observés ici pour ces trois interactions. En particulier, les dépendances proportionnelles entre les courbures de la distribution électronique et les densités locales d'énergie sont clairement établies. Du fait du caractère délocalisé des électrons π, qui peuvent induire des interactions à trois centres, les dépendances entre les propriétés topologiques Cl···C_π et la distance d'interaction ne présentent pas les mêmes tendances que celles observées avec les autres types d'interactions.

Enfin, l'analyse des valeurs des propriétés énergétiques normalisées H/ρ et $|V|/G$, qui a été réalisée sur chacune des familles d'interactions intermoléculaires Cl···X (X = Cl, O, H, C_π) et sur les contacts C_π···C_π et C_π···H, a permis de les classer en trois groupes en fonction de leur intensité d'interaction : fortes (Cl···Cl de type I (CD···CD)), moyennes (Cl···Cl de type I (CC···CC), Cl···Cl de type II, Cl···C_π, C_π···C_π, C_π···H, Cl··O de type II, et peu de cas Cl···H) et faibles (peu de cas C_π···H , Cl···H, et Cl···O de type I et de type III).

PERSPECTIVES

Les perspectives de ce travail concernent plusieurs points. D'un point de vue fondamental, l'analyse réalisée sur les interactions Hal···Hal (Hal = Cl) doit s'élargir d'une part aux halogènes plus lourds (Hal = Br, I) et d'autre part aux interactions entre halogènes d'espèce différente $Hal_1 \cdots Hal_2$ ($Hal_1 \neq Hal_2$), ce qui permettra d'approfondir nos connaissances sur ce type d'interactions pour mieux les exploiter. Par ailleurs, bien qu'en principe les interactions Hal···B (B = base de Lewis) soient mieux appréhendées que celles entre halogènes $Hal_i \cdots Hal_i$ (i = 1 ou 2), la caractérisation de deux nouveaux types d'interactions Hal···B, et en particulier de celui où les sites électrophiles et nucléophiles de l'interaction sont échangés, indique que de nouvelles voies très intéressantes s'ouvrent et doivent être explorées. A ce titre, le développement de ce type de sites sur les atomes de chlore et d'oxygène dans les liaisons chimiques C – Cl et N_{nitro} – O, qui a été mis en évidence comme étant lié à la polarisation électronique inhérente à ces liaisons, ouvre des perspectives très intéressantes vis-à-vis du contrôle de la liaison halogène dans l'ingénierie moléculaire. En effet, la modulation du caractère électrostatique plus ou moins prononcé de sites électrophiles et nucléophiles par influence de l'environnement moléculaire (liaison chimique, hybridation, délocalisation électronique ou autres phénomènes de communication électronique) apparaît comme une prospective incontournable d'études à réaliser.

Par ailleurs, il serait prometteur d'élargir l'étude du potentiel électrostatique réalisée sur les molécules pseudo-isolées à l'étude du potentiel cristallin. Ceci permettra d'inclure les effets de l'environnement cristallin dans les régions intermoléculaires où se produisent les liaisons halogène et permettra certainement de compléter l'analyse électrostatique sur ce type d'interactions. A ce sujet, l'analyse topologique du potentiel électrostatique semble une méthode de choix pour mieux caractériser les interactions électrophile-nucléophile qui ont lieu lorsque les atomes d'halogène interagissent avec d'autres atomes d'halogène ou avec une base de Lewis. Ce type d'analyse, qui n'a été exploré que brièvement, devrait permettre de réaliser une caractérisation électrostatique poussée, avec l'étude plus approfondie de lignes de champ, de la détermination de la charge électronique entre les surfaces de flux nul de la densité électronique et du potentiel électrostatique, et du calcul de moments électriques à l'intérieur de bassins électrostatiques.

Un dernier développement méthodologique devrait porter sur la caractérisation de courbes de potentiel d'interaction et d'énergies de dissociation qui sont associés aux différentes liaisons halogène. La bonne compréhension de ces interactions passe, sans doute, par leur analyse énergétique.

Enfin, les travaux détaillés ici sur l'analyse et la compréhension de la liaison halogène d'un point de vue fondamental nous ouvrent de nouvelles perspectives dans certains domaines d'applications. Ces applications peuvent être très diverses, portant sur des thématiques liées à l'ingénierie cristalline ou à la chimie supramoléculaire, ainsi, par exemple, l'utilisation de la liaison halogène dans les interrupteurs moléculaires formés à base de complexes à transfert de charge de molécules halogénées, ou encore le développement de molécules à activité biologique.

ANNEXES

Annexe 1. Résultats complémentaires de l'étude de la densité électronique du composé Hexachlorobenzène à 100K

A1.1. - Positions et paramètres d'agitation thermique anisotrope de l'hexachlorobenzène à 100K

Tableau 1.1.1 : Coordonnées atomiques

ATOME	x	y	z
C1	0,12144(5)	0,35827(12)	0,061585(3)
C2	-0,03417(5)	0,46869(12)	0,09246(3)
C3	-0,15540(5)	0,61167(12)	0,03087(3)
Cl1	0,26983(1)	0,18906(3)	0,13770(1)
Cl2	-0,07788(1)	0,42384(3)	0,20497(1)
Cl3	-0,34481(1)	0,75227(3)	0,06848(1)

Tableau 1.1.2 : Les paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å²)

ATOME	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0,00986(12)	0,01300(14)	0,01037(13)	0,00046(11)	-0,00072(10)	0,00024(11)
C2	0,01047(12)	0,01388(14)	0,00926(12)	-0,00039(11)	0,00023(10)	0,00022(12)
C3	0,00940(12)	0,01357(14)	0,01050(12)	0,00030(11)	0,00030(10)	-0,00053(12)
Cl1	0,01324(4)	0,01790(4)	0,01335(4)	0,00259(3)	-0,00308(3)	0,00153(3)
Cl2	0,01520(4)	0,02304(5)	0,00962(3)	-0,00044(3)	0,00155(3)	0,00100(3)
Cl3	0,01028(3)	0,02066(4)	0,01490(4)	0,00217(3)	0,00130(3)	-0,00273(3)

A1.2. - Paramètres multipolaires des atomes dans le composé de C_6Cl_6

	C1	C2	C3	Cl1	Cl2	Cl3
κ	1,0031	1,0000	0,9921	0,9868	0,9890	0,9864
κ’	1,0128	1,0105	1,0106	1,0260	1,0011	1,0019
Pv	3,946	4,033	4,048	7,001	6,970	7,003
$D_{1,1+}$	0,025	0,081	0,049	-0,023	0,020	-0,002
$D_{1,1-}$	0,023	-0,006	0,002	0,018	0,001	-0,007
$D_{1,0}$	0,026	-0,005	-0,002	-0,010	0,007	-0,034
$Q_{2,0}$	-0,133	-0,135	-0,179	0,018	0,039	-0,001
$Q_{2,1+}$	0,007	-0,005	0,031	-0,014	-0,023	0,013
$Q_{2,1-}$	0,002	-0,016	-0,016	-0,007	-0,008	-0,007
$Q_{2,2+}$	-0,071	-0,035	-0,095	-0,127	-0,076	-0,144
$Q_{2,2-}$	0,002	-0,007	0,006	0,003	-0,021	0,024
$O_{3,0}$	0,006	-0,024	0,017	0,035	0,034	-0,026
$O_{3,1+}$	0,049	-0,005	0,051	-0,074	-0,059	-0,022
$O_{3,1-}$	-0,011	-0,030	-0,035	-0,006	-0,013	-0,027
$O_{3,2+}$	-0,006	0,024	0,017	-0,004	0,022	0,028
$O_{3,2-}$	-0,017	0,032	-0,017	0,004	0,025	-0,024
$O_{3,3+}$	-0,251	-0,243	-0,259	0,080	0,087	0,073
$O_{3,3-}$	0,006	0,007	0,010	-0,006	0,011	0,038
$H_{4,0}$				0,018	0,051	-0,027
$H_{4,1+}$				-0,009	-0,009	-0,015
$H_{4,1-}$				-0,018	0,001	0,021
$H_{4,2+}$				-0,029	-0,005	-0,021
$H_{4,2-}$				-0,024	-0,036	0,003
$H_{4,3+}$				0,028	0,005	0,031
$H_{4,3-}$				0,019	-0,057	0,002
$H_{4,4+}$				-0,028	0,048	0,067
$H_{4,4-}$				0,024	0,091	-0,011

Annexe 2. Résultats complémentaires de l'étude de la densité électronique du composé Tétrachlorodinitrobenzène à 100K

A2.1. - Positions et paramètres d'agitation thermique anisotrope du tétrachlorodinitrobenzène à 100K

Tableau 2.1.1 : Coordonnées atomiques

ATOME	x	y	z
Cl1	0,38474(1)	0,21024(1)	0,79204(2)
C1	0,44804(4)	0,36759(4)	0,91058(7)
N1	0,28943(7)	0,50000	0,63746(12)
C2	0,39834(6)	0,50000	0,82720(10)
O1	0,16928(10)	0,50000	0,69631(19)
O2	0,32841(11)	0,50000	0,43513(17)

Tableau 2.1.2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å²)

ATOME	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cl1	0,02245(5)	0,01303(4)	0,02025(4)	-0,00137(4)	-0,00535(3)	-0,00267(4)
C1	0,01499(14)	0,01203(12)	0,01330(13)	-0,00012(10)	-0,00221(10)	-0,00064(11)
N1	0,01567(23)	0,01556(21)	0,01376(21)		-0,00226(18)	
C2	0,01419(20)	0,01247(18)	0,01241(18)		-0,00196(15)	
O1	0,01403(29)	0,03619(46)	0,02310(35)		-0,00190(25)	
O2	0,02105(35)	0,02913(39)	0,01309(27)		-0,00245(25)	

A2.2. - Paramètres multipolaires des atomes dans le composé de $C_6Cl_4N_2O_4$

	CL1	N1	C1	C2	O2	O1
κ	0,9892	1,0458	0,9996	0,9890	0,9734	0,9751
κ’	1,0265	1,0114	1,0172	0,9971	1,1356	1,0285
Pv	7,095	4,625	3,963	4,189	6,057	6,012
$D_{1,1+}$	0,012	0,071	0,050	0,066	-0,060	-0,012
$D_{1,1-}$	-0,007	0,058	-0,011		-0,047	-0,010
$D_{1,0}$	-0,062		-0,020	-0,009		
$Q_{2,0}$	0,111	-0,141	-0,125	-0,124	-0,054	-0,028
$Q_{2,1+}$	0,002		0,016	0,019		
$Q_{2,1-}$	-0,005		0,005			
$Q_{2,2+}$	-0,095	0,073	-0,062	-0,086	-0,103	-0,070
$Q_{2,2-}$	0,048	-0,046	-0,009		0,027	0,010
$O_{3,0}$	-0,048		0,000	0,012		
$O_{3,1+}$	-0,045	-0,023	0,012	0,062	0,010	0,038
$O_{3,1-}$	-0,001	-0,014	0,001		-0,063	0,008
$O_{3,2+}$	-0,004		0,006	-0,030		
$O_{3,2-}$	0,002		0,006			
$O_{3,3+}$	0,088	0,255	-0,239	-0,319	0,034	0,042
$O_{3,3-}$	-0,009	-0,078	-0,007		-0,016	0,012
$H_{4,0}$	-0,001					
$H_{4,1+}$	-0,014					
$H_{4,1-}$	0,011					
$H_{4,2+}$	-0,023					
$H_{4,2-}$	-0,018					
$H_{4,3+}$	0,007					
$H_{4,3-}$	0,001					
$H_{4,4+}$	0,019					
$H_{4,4-}$	-0,001					

Annexe 3. Résultats complémentaires de l'étude de la densité électronique du composé Dichlorobiphényle à 100K

A3.1. - Positions et paramètres d'agitation thermique anisotrope du Dichlorobiphényle à 100K

Tableau 3.1.1 : Coordonnées atomiques

ATOME	x	y	z	ATOM	x	y	z
CL1	0,58210(1)	0,42456(1)	0,10562(1)	CL1'	0,14787(1)	-0,09323(1)	0,15411(1)
CL2	0,66417(1)	-0,34181(1)	0,14012(1)	CL2'	0,08994(1)	0,67363(1)	0,10778(1)
C2	0,59859(3)	0,29840(3)	0,11322(2)	C2'	0,13173(3)	0,03281(3)	0,14444(2)
C3	0,48875(4)	0,24453(2)	0,14122(2)	C3'	0,13496(3)	0,07645(2)	0,06335(3)
C4	0,50062(3)	0,14325(2)	0,14547(2)	C4'	0,12434(3)	0,17775(2)	0,05638(3)
C5	0,62219(3)	0,09579(3)	0,12417(2)	C5'	0,10967(3)	0,23569(3)	0,12948(2)
C6	0,73232(3)	0,15228(2)	0,09817(2)	C6'	0,10588(3)	0,18956(2)	0,20999(2)
C7	0,72077(3)	0,25352(2)	0,09150(2)	C7'	0,11694(3)	0,08836(2)	0,21811(3)
C8	0,63304(3)	-0,01216(3)	0,12820(2)	C8'	0,10154(3)	0,34360(3)	0,12246(2)
C9	0,51689(4)	-0,07040(2)	0,09712(2)	C9'	0,18420(3)	0,39412(2)	0,06823(2)
C10	0,52594(4)	-0,17200(2)	0,09969(2)	C10'	0,18112(3)	0,49565(2)	0,06320(2)
C11	0,65242(3)	-0,21519(3)	0,13484(2)	C11'	0,09224(3)	0,54677(3)	0,11199(2)
C12	0,76954(4)	-0,15939(2)	0,16659(2)	C12'	0,00582(3)	0,49881(2)	0,16470(2)
C13	0,75922(4)	-0,05786(2)	0,16282(2)	C13'	0,01219(3)	0,39731(2)	0,17032(2)
H3	0,3960(4)	0,2811(3)	0,1598(3)	H3'	0,1468(5)	0,0323(3)	0,0066(2)
H4	0,4155(4)	0,1010(3)	0,1674(3)	H4'	0,1256(5)	0,2108(3)	-0,0072(2)
H6	0,8275(4)	0,1173(3)	0,0815(3)	H6'	0,0964(5)	0,2323(3)	0,2679(2)
H7	0,8045(4)	0,2967(3)	0,0689(3)	H7'	0,1158(5)	0,0534(3)	0,2809(2)
H9	0,4186(3)	-0,0367(3)	0,0695(3)	H9'	0,2540(4)	0,3547(33)	0,0302(3)
H10	0,4361(4)	-0,2163(3)	0,0743(3)	H10'	0,2483(5)	0,5341(3)	0,0228(3)
H12	0,8669(3)	-0,1938(4)	0,1948(3)	H12'	-0,0650(5)	0,5402(3)	0,2005(3)
H13	0,8503(4)	-0,0148(3)	0,1885(3)	H13'	-0,0547(4)	0,3599(3)	0,2116(3)

Tableau 3.1.2 : Les paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å^2)

ATOME	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cl1	0,02384(4)	0,01368(4)	0,02869(5)	0,00134(3)	0,00548(3)	-0,00135(3)
Cl2	0,03125(5)	0,01402(4)	0,02553(5)	-0,00077(3)	0,01090(4)	0,00172(3)
C2	0,01505(12)	0,01391(14)	0,01695(15)	0,00050(8)	0,00216(10)	-0,00196(9)
C3	0,01353(11)	0,01576(13)	0,02001(16)	0,00226(10)	0,00352(10)	0,00000(10)
C4	0,01173(10)	0,01532(13)	0,01850(15)	0,00285(10)	0,00306(10)	-0,00078(9)
C5	0,01149(11)	0,01382(14)	0,01354(13)	0,00083(8)	0,00143(9)	-0,00163(9)
C6	0,01229(10)	0,01548(13)	0,01742(15)	-0,00013(10)	0,00362(10)	-0,00229(10)
C7	0,01392(10)	0,01539(13)	0,01868(16)	0,00010(10)	0,00327(10)	-0,00365(10)
C8	0,01252(12)	0,01397(13)	0,01253(13)	0,00049(8)	0,00108(9)	-0,00119(9)
C9	0,01481(12)	0,01525(13)	0,01501(14)	0,00125(10)	-0,00078(10)	-0,00251(9)
C10	0,01907(12)	0,01559(13)	0,01471(14)	-0,00038(12)	0,00098(10)	-0,00322(10)
C11	0,01997(14)	0,01432(15)	0,01425(13)	-0,00024(9)	0,00564(11)	0,00034(9)
C12	0,01585(12)	0,01695(14)	0,01833(15)	0,00097(11)	0,00335(10)	0,00221(10)
C13	0,01263(10)	0,01652(13)	0,01745(14)	0,00060(11)	0,00098(9)	0,00002(10)
Cl1'	0,02029(4)	0,01194(4)	0,03643(6)	0,00081(3)	0,00444(5)	0,00003(3)
Cl2'	0,03016(5)	0,01191(4)	0,02389(5)	0,00173(3)	-0,00100(4)	-0,00008(3)
C2'	0,01389(13)	0,01179(13)	0,02123(17)	-0,00023(8)	0,00258(9)	-0,00077(9)
C3'	0,01802(14)	0,01416(13)	0,01743(14)	-0,00325(9)	0,00290(9)	0,00058(12)
C4'	0,01827(14)	0,01423(13)	0,01297(13)	-0,00146(8)	0,00290(9)	0,00097(11)

C5'	0,01360(12)	0,01213(13)	0,01156(14)	-0,00033(8)	0,00249(8)	-0,00038(8)
C6'	0,01965(14)	0,01355(12)	0,01287(13)	0,00027(8)	0,00359(9)	-0,00053(11)
C7'	0,01910(14)	0,01402(13)	0,01697(14)	0,00194(9)	0,00337(9)	-0,00091(12)
C8'	0,01390(11)	0,01226(13)	0,01167(12)	-0,00014(8)	0,00293(10)	-0,00029(8)
C9'	0,01773(11)	0,01437(13)	0,01595(13)	0,00198(10)	0,00651(12)	0,00059(10)
C10'	0,01975(12)	0,01479(13)	0,01829(14)	0,00360(10)	0,00529(12)	-0,00047(11)
C11'	0,01875(12)	0,01214(14)	0,01529(13)	0,00094(9)	0,00004(12)	-0,00031(9)
C12'	0,01923(12)	0,01335(12)	0,01497(13)	-0,00158(10)	0,00346(12)	0,00107(10)
C13'	0,01661(10)	0,01347(12)	0,01371(12)	-0,00098(9)	0,00482(11)	-0,00029(10)

ATOME	Uiso (Å²)	ATOME	Uiso (Å²)
H3	0,022(3)	H3’	0,025(3)
H4	0,019(3)	H4’	0,025(3)
H6	0,020(3)	H6’	0,022(3)
H7	0,023(3)	H7’	0,024(3)
H9	0,020(3)	H9’	0,024(3)
H10	0,020(3)	H10’	0,030(4)
H12	0,019(3)	H12’	0,025(3)
H13	0,019(3)	H13’	0,019(3)

A3.2. - Paramètres multipolaires des atomes dans le composé de $C_{12}H_8Cl_2$

	CL1	CL2	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
κ	1,0176	1,0106	1,0188	1,0031	1,0031	1,0211	1,0031	1,0031	1,0211	1,0031	1,0031	1,0188	1,0031	1,0031
κ’	1,0219	1,0808	1,0029	0,9898	0,9898	0,9958	0,9898	0,9898	0,9958	0,9898	0,9898	1,0029	0,9898	0,9898
Pv	7,211	7,401	3,807	4,087	4,033	3,933	3,995	4,054	4,004	4,143	4,126	3,874	4,132	4,119
$D_{1,1+}$	-0,025	0,018	0,116	0,016	-0,004	-0,006	-0,012	0,017	0,028	0,035	0,006	0,087	0,019	0,017
$D_{1,1-}$	0,024	-0,048												
$D_{1,0}$	0,010	0,032												
$Q_{2,0}$	0,073	0,036	-0,139	-0,188	-0,200	-0,192	-0,193	-0,192	-0,187	-0,211	-0,194	-0,121	-0,208	-0,200
$Q_{2,1+}$	0,014	0,008												
$Q_{2,1-}$	-0,007	-0,032												
$Q_{2,2+}$	-0,070	-0,080	-0,115	-0,009	-0,019	-0,003	-0,008	-0,012	0,006	-0,020	-0,006	-0,109	-0,005	-0,012
$Q_{2,2-}$	0,003	0,004												
$O_{3,0}$	0,037	-0,044												
$O_{3,1+}$	-0,055	-0,061	0,022	0,021	0,003	0,012	0,014	0,016	0,029	-0,003	0,021	0,003	0,022	0,014
$O_{3,1-}$	-0,018	0,024												
$O_{3,2+}$	0,026	-0,035												
$O_{3,2-}$	-0,013	-0,045												
$O_{3,3+}$	0,118	0,072	-0,255	-0,300	-0,279	-0,272	-0,299	-0,277	-0,258	-0,292	-0,269	-0,250	-0,262	-0,288
$O_{3,3-}$	-0,003	-0,074												
$H_{4,0}$	0,000	0,041												
$H_{4,1+}$	0,009	0,004												
$H_{4,1-}$	-0,004	0,000												
$H_{4,2+}$	-0,048	-0,012												
$H_{4,2-}$	-0,008	-0,007												
$H_{4,3+}$	0,013	0,005												
$H_{4,3-}$	0,018	0,004												
$H_{4,4+}$	0,064	0,054												
$H_{4,4-}$	0,017	-0,009												

	CL1’	CL2’	C2’	C3’	C4’	C5’	C6’	C7’	C8’	C9’	C10’	C11’	C12’	C13’
κ	1,0211	1,0085	1,0188	1,0031	1,0031	1,0211	1,0031	1,0031	1,0211	1,0031	1,0031	1,0188	1,0031	1,0031
κ’	0,9958	1,0312	1,0029	0,9898	0,9898	0,9958	0,9898	0,9898	0,9958	0,9898	0,9898	1,0029	0,9898	0,9898
Pv	7,136	7,649	3,847	4,060	4,094	4,019	4,060	4,116	3,953	4,048	4,023	3,794	4,026	4,064
$D_{1,1+}$	-0,009	-0,002	0,112	0,010	0,046	0,002	0,023	0,028	0,015	0,010	0,020	0,098	0,038	0,039
$D_{1,1-}$	-0,025	-0,082												
$D_{1,0}$	-0,013	-0,014												
$Q_{2,0}$	0,023	0,036	-0,177	-0,212	-0,210	-0,204	-0,227	-0,208	-0,183	-0,225	-0,193	-0,134	-0,198	-0,199
$Q_{2,1+}$	0,008	-0,001												
$Q_{2,1-}$	0,028	-0,007												
$Q_{2,2+}$	-0,091	-0,067	-0,092	-0,016	-0,016	-0,013	0,008	-0,034	-0,025	0,008	-0,030	-0,076	-0,009	-0,008
$Q_{2,2-}$	0,007	0,001												
$O_{3,0}$	0,005	0,020												
$O_{3,1+}$	-0,080	-0,076	0,017	0,016	0,009	0,024	0,028	0,016	0,015	0,017	0,011	0,008	0,043	0,003
$O_{3,1-}$	-0,002	0,035												
$O_{3,2+}$	-0,021	0,056												
$O_{3,2-}$	0,027	0,014												
$O_{3,3+}$	0,067	0,074	-0,268	-0,266	-0,279	-0,269	-0,284	-0,270	-0,269	-0,290	-0,285	-0,252	-0,283	-0,277
$O_{3,3-}$	-0,014	-0,020												
$H_{4,0}$	0,048	0,014												
$H_{4,1+}$	0,000	-0,003												
$H_{4,1-}$	-0,004	0,015												
$H_{4,2+}$	-0,040	-0,026												
$H_{4,2-}$	0,001	-0,009												
$H_{4,3+}$	-0,023	0,007												
$H_{4,3-}$	-0,014	0,012												
$H_{4,4+}$	0,039	0,024												
$H_{4,4-}$	-0,003	0,005												

	H3	H4	H6	H7	H9	H10	H12	H13	H3’	H4’	H6’	H7’	H9’	H10’	H12’	H13’
κ	1,1128															
κ’	1,0085															
Pv	0,864	0,899	0,856	0,912	0,895	0,871	0,834	0,845	0,920	0,933	0,884	0,890	0,907	0,913	0,876	0,891
$D_{1,1+}$	0,145	0,140	0,135	0,162	0,159	0,132	0,152	0,143	0,152	0,174	0,120	0,166	0,141	0,160	0,162	0,168

Annexe 4 : Résultats complémentaires de l'étude de la densité électronique du composé Triphénylechlorométhane à 100K

A4.1. - Positions et paramètres d'agitation thermique anisotrope du Triphénylechlorométhane à 100K

Tableau 4.1.1 : Coordonnées des atomes

Atome	x	y	z	Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Cl1	1,25205(1)	0,35140(1)	0,19925(1)	CL2	0,48339(1)	0,31110(1)	0,12226(1)	CL3	0,86546(1)	0,01912(1)	0,51302(1)
C1	1,10860(2)	0,33908(3)	0,18451(3)	C20	0,62565(2)	0,32506(3)	0,14305(3)	C39	0,72040(3)	0,00705(3)	0,50088(3)
C2	1,07485(2)	0,30476(2)	0,26864(3)	C21	0,66497(2)	0,34963(2)	0,05440(2)	C40	0,68752(2)	0,12433(3)	0,52780(3)
C3	1,00009(2)	0,36056(2)	0,33915(3)	C22	0,74594(2)	0,29267(2)	-0,00520(3)	C41	0,71920(2)	0,17467(3)	0,46483(3)
C4	0,96917(2)	0,32590(3)	0,41409(3)	C23	0,78513(2)	0,32013(3)	-0,08192(3)	C42	0,68963(3)	0,28050(3)	0,48603(3)
C5	1,01270(3)	0,23544(3)	0,41939(3)	C24	0,74342(3)	0,40413(3)	-0,10036(3)	C43	0,62842(2)	0,33877(3)	0,57133(3)
C6	1,08753(3)	0,17938(3)	0,34919(3)	C25	0,66278(3)	0,46187(3)	-0,04058(3)	C44	0,59617(2)	0,28934(3)	0,63350(3)
C7	1,11781(2)	0,21332(2)	0,27422(3)	C26	0,62427(2)	0,43540(3)	0,03652(3)	C45	0,62494(2)	0,18225(2)	0,61149(3)
C8	1,07404(2)	0,45398(2)	0,20574(3)	C27	0,66094(2)	0,21396(3)	0,13347(2)	C46	0,68884(2)	-0,03179(2)	0,58269(3)
C9	0,99943(2)	0,46687(2)	0,13674(3)	C28	0,74358(2)	0,21140(3)	0,20100(3)	C47	0,72671(2)	0,02824(3)	0,69174(3)
C10	0,96790(2)	0,57319(3)	0,15944(3)	C29	0,78089(3)	0,10964(3)	0,18641(3)	C48	0,69407(3)	-0,00253(3)	0,76816(3)
C11	1,01119(3)	0,66710(3)	0,25056(3)	C30	0,73525(3)	0,00932(3)	0,10522(3)	C49	0,62363(3)	-0,09488(3)	0,73713(3)
C12	1,08601(2)	0,65466(3)	0,31964(3)	C31	0,65275(3)	0,01127(3)	0,03757(3)	C50	0,58659(2)	-0,15521(3)	0,62933(3)
C13	1,11638(2)	0,54911(2)	0,29797(3)	C32	0,61640(2)	0,11253(2)	0,05094(3)	C51	0,61872(2)	-0,12372(2)	0,55252(3)
C14	1,07643(2)	0,25064(2)	0,06880(3)	C33	0,65659(2)	0,42197(2)	0,25516(3)	C52	0,68672(2)	-0,07894(3)	0,38475(3)
C15	0,99639(2)	0,16968(2)	0,04675(3)	C34	0,75119(2)	0,48333(3)	0,27294(3)	C53	0,73054(3)	-0,18283(3)	0,33898(3)

C16	0,96357(3)	0,09321(3)	-0,06011(3)	C35	0,78623(3)	0,56620(3)	0,37609(3)	C54	0,69488(3)	-0,26526(3)	0,23621(3)
C17	1,01025(3)	0,09742(3)	-0,14547(3)	C36	0,72648(3)	0,59031(3)	0,46289(3)	C55	0,61536(3)	-0,24520(3)	0,17671(3)
C18	1,09062(3)	0,17800(3)	-0,12388(3)	C37	0,63166(3)	0,53025(3)	0,44532(3)	C56	0,57132(3)	-0,14275(3)	0,22146(3)
C19	1,12322(2)	0,25414(3)	-0,01787(3)	C38	0,59731(2)	0,44605(3)	0,34276(3)	C57	0,60638(2)	-0,06003(3)	0,32520(3)
H3	0,9663(3)	0,4309(3)	0,3347(4)	H22	0,7793(3)	0,2286(3)	0,0108(4)	H41	0,7666(3)	0,1298(4)	0,3987(3)
H4	0,9118(3)	0,3714(4)	0,4688(4)	H23	0,8490(3)	0,2753(4)	-0,1260(4)	H42	0,7147(4)	0,3182(4)	0,4366(3)
H5	0,9892(4)	0,2087(4)	0,4777(3)	H24	0,7725(4)	0,4268(4)	-0,1595(3)	H43	0,6072(4)	0,4219(2)	0,5880(4)
H6	1,1224(4)	0,1096(3)	0,3538(4)	H25	0,6310(4)	0,5279(3)	-0,0549(4)	H44	0,5479(3)	0,3330(4)	0,6995(3)
H7	1,1763(3)	0,1699(4)	0,2203(3)	H26	0,5621(3)	0,4814(3)	0,0830(4)	H45	0,5975(3)	0,1455(3)	0,6609(3)
H9	0,9653(3)	0,3950(3)	0,0650(3)	H28	0,7808(3)	0,2890(3)	0,2634(3)	H47	0,7805(3)	0,1007(3)	0,7179(4)
H10	0,9117(3)	0,5820(4)	0,1038(3)	H29	0,8459(3)	0,1095(4)	0,2389(4)	H48	0,7245(4)	0,0467(4)	0,8517(2)
H11	0,9890(4)	0,7504(2)	0,2692(4)	H31	0,6161(4)	-0,0662(3)	-0,0262(3)	H49	0,5979(4)	-0,1199(4)	0,7960(3)
H12	1,1213(3)	0,7280(3)	0,3898(3)	H30	0,7622(4)	-0,0703(3)	0,0939(4)	H50	0,5322(3)	-0,2273(3)	0,6037(4)
H13	1,1747(3)	0,5388(4)	0,3511(3)	H32	0,5550(3)	0,1125(4)	-0,0052(3)	H51	0,5871(3)	-0,1717(3)	0,4695(2)
H15	0,9582(3)	0,1661(4)	0,1122(3)	H34	0,7987(3)	0,4661(4)	0,2065(3)	H53	0,7910(3)	-0,1993(4)	0,3858(4)
H16	0,9023(3)	0,0303(4)	-0,0737(5)	H35	0,8601(2)	0,6118(4)	0,3869(4)	H54	0,7295(4)	-0,3453(3)	0,2025(4)
H17	0,9857(4)	0,0381(4)	-0,2286(2)	H36	0,7527(4)	0,6552(3)	0,5431(2)	H55	0,5879(4)	-0,3077(3)	0,0958(2)
H18	1,1300(4)	0,1808(4)	-0,1893(3)	H37	0,5827(4)	0,5499(4)	0,5114(3)	H56	0,5105(3)	-0,1252(4)	0,1759(4)
H19	1,1863(3)	0,3160(3)	-0,0025(4)	H38	0,5243(2)	0,3986(4)	0,3308(4)	H57	0,5706(3)	0,0189(3)	0,3596(4)

Tableau 4.1.2 : Paramètres d'agitation thermique anisotrope (Å²)

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cl1	0,01263(3)	0,03053(5)	0,02927(5)	0,00204(3)	0,00231(3)	0,01243(4)
C1	0,01329(12)	0,01773(13)	0,01860(15)	0,00166(10)	0,00117(11)	0,00814(12)
C2	0,01500(10)	0,01794(11)	0,01859(13)	0,00171(9)	0,00047(9)	0,00908(10)
C3	0,01713(10)	0,02215(12)	0,02267(14)	0,00273(9)	0,00411(10)	0,01196(11)
C4	0,02375(12)	0,02740(14)	0,02362(15)	-0,00015(10)	0,00450(11)	0,01370(12)
C5	0,03112(14)	0,02734(14)	0,02294(15)	-0,00357(11)	-0,00129(12)	0,01529(12)
C6	0,03190(14)	0,02244(13)	0,02438(15)	0,00168(11)	-0,00338(12)	0,01343(12)
C7	0,02367(12)	0,020575(12)	0,02262(14)	0,00454(9)	-0,00051(11)	0,01095(11)
C8	0,01459(10)	0,01664(11)	0,01891(13)	0,00006(8)	0,00107(9)	0,00819(10)
C9	0,01703(10)	0,01964(12)	0,02249(14)	0,00249(9)	0,00030(9)	0,00982(10)
C10	0,02415(12)	0,02290(13)	0,02787(16)	0,00620(10)	0,00307(11)	0,01362(12)
C11	0,03086(14)	0,01900(12)	0,02840(16)	0,00514(10)	0,00721(12)	0,01178(12)
C12	0,02957(13)	0,01723(12)	0,02322(15)	-0,00068(10)	0,00439(11)	0,00720(11)
C13	0,02182(11)	0,01787(12)	0,01975(13)	-0,00160(9)	0,00074(10)	0,00726(10)
C14	0,01816(10)	0,01747(11)	0,01887(14)	0,00235(9)	0,00072(9)	0,00767(11)
C15	0,02162(12)	0,02082(12)	0,02390(15)	-0,00203(9)	-0,00443(11)	0,00949(11)
C16	0,03218(15)	0,02167(13)	0,02832(18)	-0,00134(11)	-0,01003(13)	0,00809(12)
C17	0,04148(17)	0,02501(14)	0,02207(16)	0,00712(13)	-0,00704(14)	0,00502(13)
C18	0,03833(16)	0,02926(15)	0,01980(15)	0,01005(13)	0,00283(13)	0,00920(13)
C19	0,02743(13)	0,02359(13)	0,02020(15)	0,00474(10)	0,00444(11)	0,00970(11)
CL2	0,01255(3)	0,03155(5)	0,02713(5)	0,00110(3)	0,00099(3)	0,01542(4)
C20	0,01236(11)	0,01879(13)	0,01701(15)	0,00114(10)	0,00140(10)	0,00867(12)
C21	0,01460(9)	0,01826(11)	0,01608(12)	0,00162(8)	0,00169(9)	0,00833(10)
C22	0,01805(10)	0,01970(11)	0,02019(13)	0,00239(9)	0,00554(9)	0,00911(10)
C23	0,02462(12)	0,02266(12)	0,02101(14)	0,00038(10)	0,00814(11)	0,00896(11)
C24	0,03079(14)	0,02506(13)	0,01953(14)	-0,00201(11)	0,00512(11)	0,01150(12)
C25	0,03064(14)	0,02584(13)	0,02358(15)	0,00355(11)	0,00346(12)	0,01560(12)
C26	0,02217(11)	0,02320(12)	0,02198(14)	0,00548(9)	0,00395(10)	0,01336(11)
C27	0,01578(10)	0,01774(11)	0,01716(13)	0,00005(8)	0,00031(9)	0,00851(10)
C28	0,01955(11)	0,02052(12)	0,02081(14)	0,00348(9)	-0,00128(10)	0,00920(11)
C29	0,02729(13)	0,02400(14)	0,02633(16)	0,00683(10)	-0,00031(12)	0,01288(12)

C30	0,03514(15)	0,02044(13)	0,02927(17)	0,00544(11)	0,00313(13)	0,01290(13)
C31	0,03453(15)	0,01844(12)	0,02696(16)	-0,00142(11)	-0,00136(12)	0,00934(12)
C32	0,02500(12)	0,01921(12)	0,02198(14)	-0,00254(9)	-0,00356(11)	0,00878(11)
C33	0,01578(10)	0,01817(11)	0,01635(13)	0,00246(8)	0,00235(9)	0,00794(10)
C34	0,01746(11)	0,02489(13)	0,01860(13)	-0,00162(9)	0,00000(10)	0,00772(11)
C35	0,02495(13)	0,02373(13)	0,02138(15)	-0,00209(10)	-0,00382(11)	0,00700(12)
C36	0,03645(16)	0,02083(13)	0,01903(15)	0,00237(11)	-0,00090(12)	0,00528(12)
C37	0,03787(16)	0,02466(14)	0,01880(15)	0,00286(12)	0,00855(13)	0,00546(12)
C38	0,02569(13)	0,02213(12)	0,01934(14)	0,00161(10)	0,00758(11)	0,00732(11)
CL3	0,01580(4)	0,02772(5)	0,03559(6)	0,00184(3)	0,00096(4)	0,01594(5)
C39	0,01585(13)	0,01852(14)	0,02142(17)	0,00176(10)	0,00052(12)	0,00883(13)
C40	0,01760(11)	0,01754(12)	0,02248(14)	0,00087(9)	0,00004(10)	0,00881(10)
C41	0,02443(12)	0,02343(13)	0,02811(16)	0,00194(10)	0,00241(11)	0,01447(12)
C42	0,02686(13)	0,02456(14)	0,03504(18)	0,00008(11)	-0,00150(12)	0,01756(14)
C43	0,02643(13)	0,01912(12)	0,03542(18)	0,00142(10)	-0,00461(13)	0,01208(13)
C44	0,02486(13)	0,02007(12)	0,02895(17)	0,00464(10)	0,00019(12)	0,00808(12)
C45	0,02055(11)	0,01944(12)	0,02472(15)	0,00312(9)	0,00163(10)	0,00864(11)
C46	0,01761(10)	0,01831(11)	0,01837(13)	0,00109(9)	-0,00126(9)	0,00765(11)
C47	0,02480(12)	0,02289(13)	0,01992(14)	-0,00082(10)	-0,00379(10)	0,00741(11)
C48	0,03003(14)	0,02946(14)	0,01915(15)	0,00285(11)	-0,00246(11)	0,00988(11)
C49	0,02943(14)	0,03023(15)	0,02267(15)	0,00425(11)	0,00183(12)	0,01481(13)
C50	0,02514(12)	0,02536(13)	0,02456(16)	-0,00024(10)	0,00085(11)	0,01351(12)
C51	0,02045(11)	0,02027(12)	0,02007(14)	-0,00051(9)	-0,00138(10)	0,00902(11)
C52	0,01938(11)	0,01933(12)	0,01918(14)	0,00371(9)	0,00218(10)	0,00817(11)
C53	0,02889(14)	0,02239(13)	0,02303(15)	0,00875(10)	0,00220(11)	0,00754(12)
C54	0,03730(16)	0,02431(14)	0,02366(16)	0,00910(12)	0,00351(13)	0,00582(13)
C55	0,03556(16)	0,02665(14)	0,01962(15)	0,00382(12)	0,00173(12)	0,00576(13)
C56	0,02922(14)	0,02758(14)	0,02063(15)	0,00332(11)	-0,00165(12)	0,00826(12)
C57	0,02202(12)	0,02263(13)	0,02137(14)	0,00414(10)	-0,00039(10)	0,00825(11)

Atome	Uiso (Å²)	Atome	Uiso (Å²)	Atome	Uiso (Å²)
H3	0,027(1)	H22	0,031(1)	H41	0,039(2)
H4	0,038(2)	H23	0,035(2)	H42	0,040(2)
H5	0,036(2)	H24	0,039(2)	H43	0,039(2)
H6	0,036(2)	H25	0,044(2)	H44	0,042(2)
H7	0,032(1)	H26	0,031(1)	H45	0,030(1)
H9	0,024(1)	H28	0,028(1)	H47	0,035(1)
H10	0,032(1)	H29	0,044(2)	H48	0,040(2)
H11	0,034(2)	H31	0,043(2)	H49	0,041(2)
H12	0,031(1)	H30	0,039(2)	H50	0,041(2)
H13	0,031(1)	H32	0,033(1)	H51	0,030(1)
H15	0,029(1)	H34	0,032(1)	H53	0,040(2)
H16	0,046(2)	H35	0,042(2)	H54	0,045(2)
H17	0,044(2)	H36	0,041(2)	H55	0,046(2)
H18	0,041(2)	H37	0,048(2)	H56	0,044(2)
H19	0,036(2)	H38	0,037(2)	H57	0,036(2)

A4.2. - Paramètres multipolaires des atomes dans le composé de $C_{19}H_{15}Cl$

	CL1	C1	C2	C3	CL2	C20	C21	C22	CL3	C39	C40	C41	H3	H22	H41
κ	0,9795	0,9941	1,0035	0,9996	0,9766	0,9941	1,0035	0,9996	0,9943	0,9941	1,0035	0,9996	1,0889	1,0889	1,0889
κ’	1,0442	0,9744	1,0038	0,9909	1,0668	0,9744	1,0038	0,9909	1,1239	0,9744	1,0038	0,9909	1,0067	1,0067	1,0067
Pv	7,487	3,960	3,942	4,016	7,391	4,020	3,978	3,997	7,336	3,929	3,976	4,008	0,951	0,976	0,998
$D_{1,1+}$	0,031	0,020	0,042	0,041	0,035	0,032	0,053	0,054	-0,036	0,029	0,029	0,048	0,162	0,178	0,168
$D_{1,1-}$	-0,046	0,039			-0,032	0,066			-0,033	-0,046					
$D_{1,0}$	-0,054	0,065			0,178	-0,070			0,077	0,068					
$Q_{2,0}$	0,099	-0,054	-0,182	-0,197	0,088	-0,031	-0,168	-0,190	0,088	-0,079	-0,190	-0,196			
$Q_{2,1+}$	-0,005	-0,060			0,031	0,016			0,024	-0,049					
$Q_{2,1-}$	-0,012	-0,106			0,024	0,106			0,007	0,080					
$Q_{2,2+}$	-0,090	0,046	-0,041	-0,018	-0,105	0,028	-0,049	-0,019	-0,111	0,028	-0,034	-0,019			
$Q_{2,2-}$	-0,021	-0,049			-0,020	-0,036			-0,003	0,060					
$O_{3,0}$	-0,039	0,093			0,116	-0,116			0,046	0,007					
$O_{3,1+}$	-0,043	-0,140	0,031	0,021	-0,037	-0,129	0,024	0,017	-0,097	-0,140	0,033	0,015			
$O_{3,1-}$	0,039	-0,153			0,026	-0,151			0,114	0,157					
$O_{3,2+}$	0,034	0,093			-0,013	-0,078			-0,047	0,035					
$O_{3,2-}$	0,006	0,060			-0,010	-0,032			-0,009	-0,040					
$O_{3,3+}$	0,081	0,186	-0,266	-0,261	0,060	0,182	-0,255	-0,262	0,083	0,164	-0,262	-0,259			
$O_{3,3-}$	-0,015	0,003			-0,052	0,032			-0,023	-0,041					
$H_{4,0}$	0,088				0,089				0,017						

$H_{4,1+}$	-0,015	0,019	0,027
$H_{4,1-}$	-0,017	0,000	0,062
$H_{4,2+}$	0,033	0,048	-0,030
$H_{4,2-}$	0,033	0,014	0,033
$H_{4,3+}$	0,025	0,001	-0,049
$H_{4,3-}$	-0,013	0,023	-0,004
$H_{4,4+}$	0,087	0,075	0,040
$H_{4,4-}$	0,044	0,068	0,011

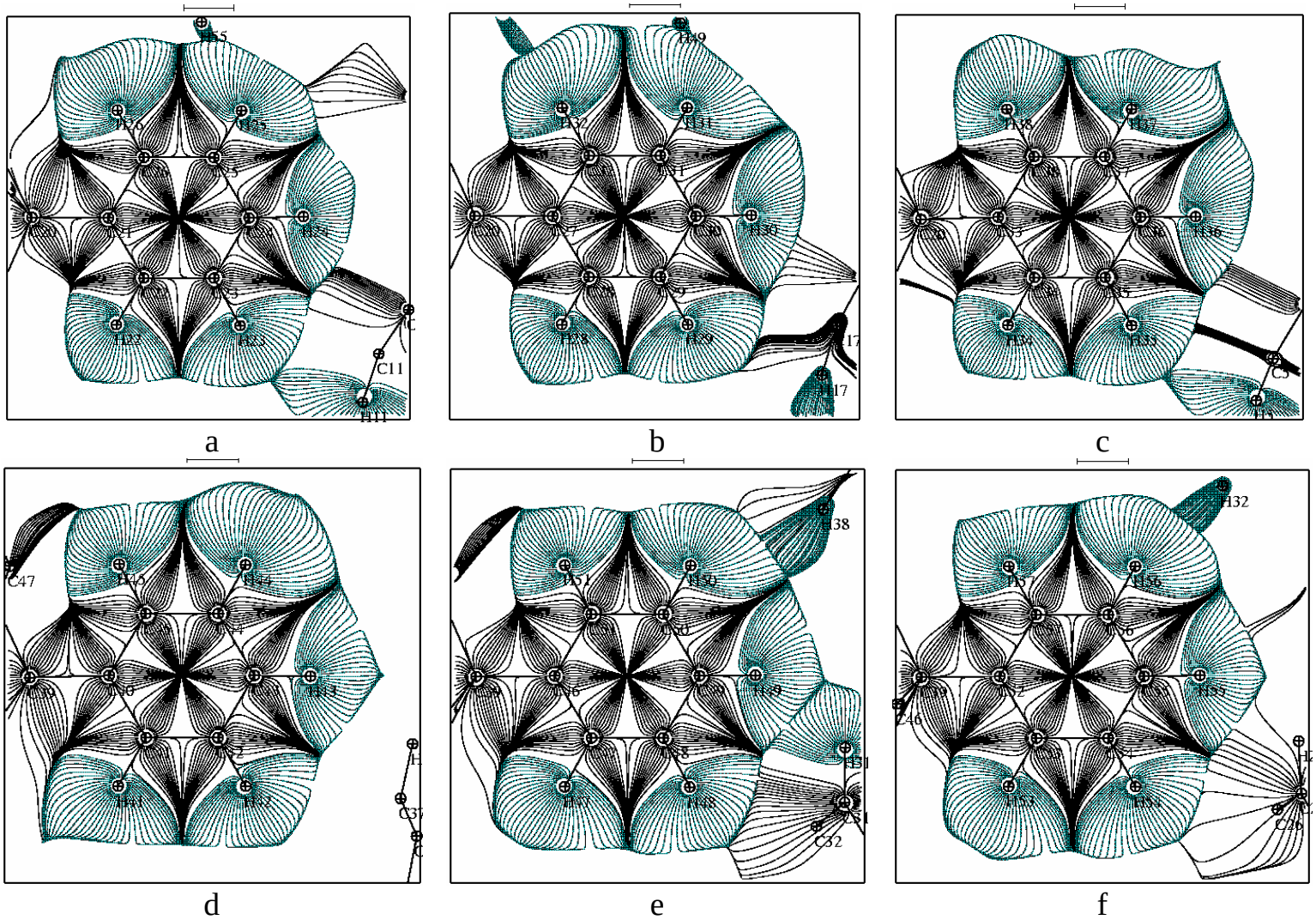
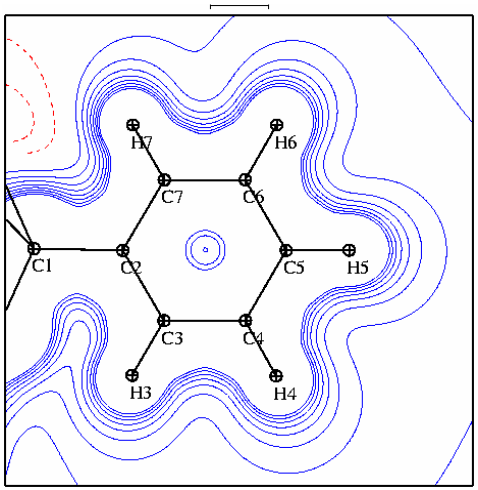
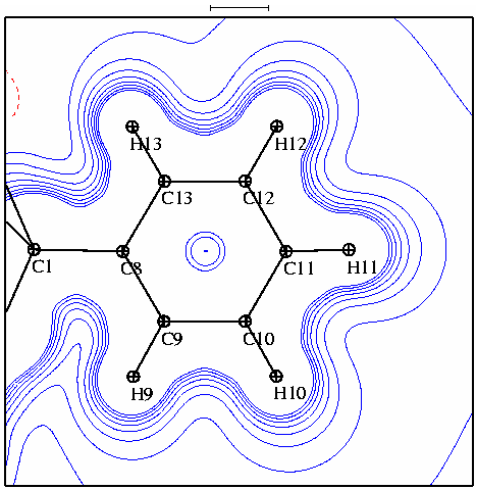


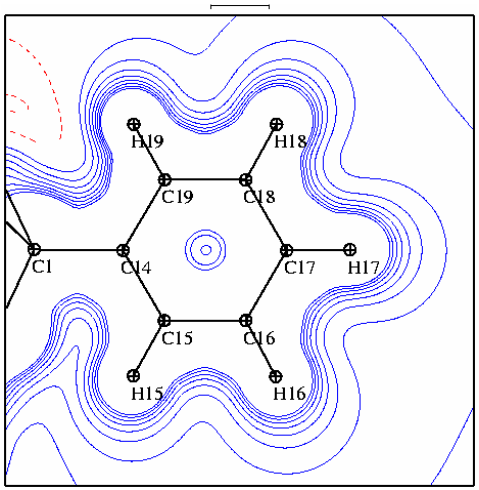
Figure 4.1. Cartes de gradient de la densité électronique de triphénylechlorométhane dans le plan du cycle benzénique de deux molécules M2, M3


H7
H6
C7
C6
C1
C2
C5
H5
C3
C4
H3
H4

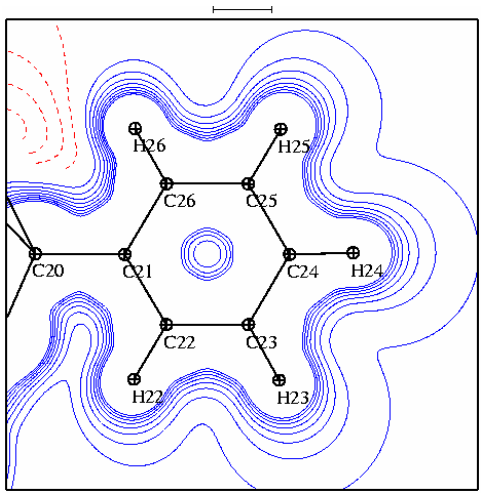
a


H13
H12
C13
C12
C1
C8
C11
H11
C9
C10
H9
H10

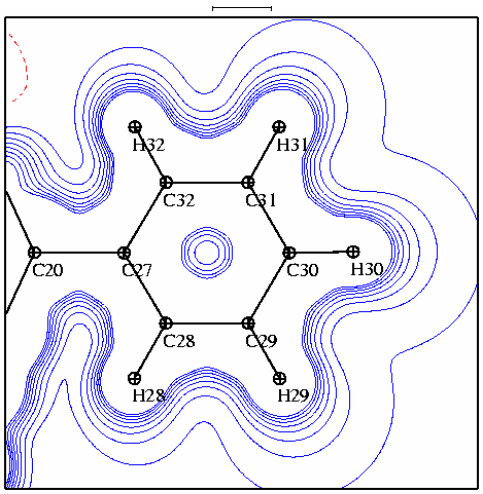
b


H19
H18
C19
C18
C1
C14
C17
H17
C15
C16
H15
H16

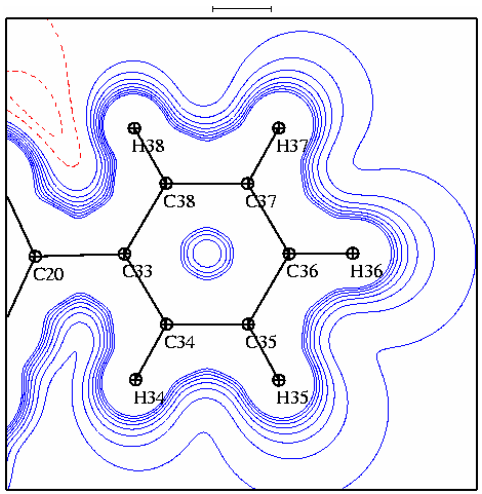
c


H26
H25
C26
C25
C20
C21
C24
H24
C22
C23
H22
H23

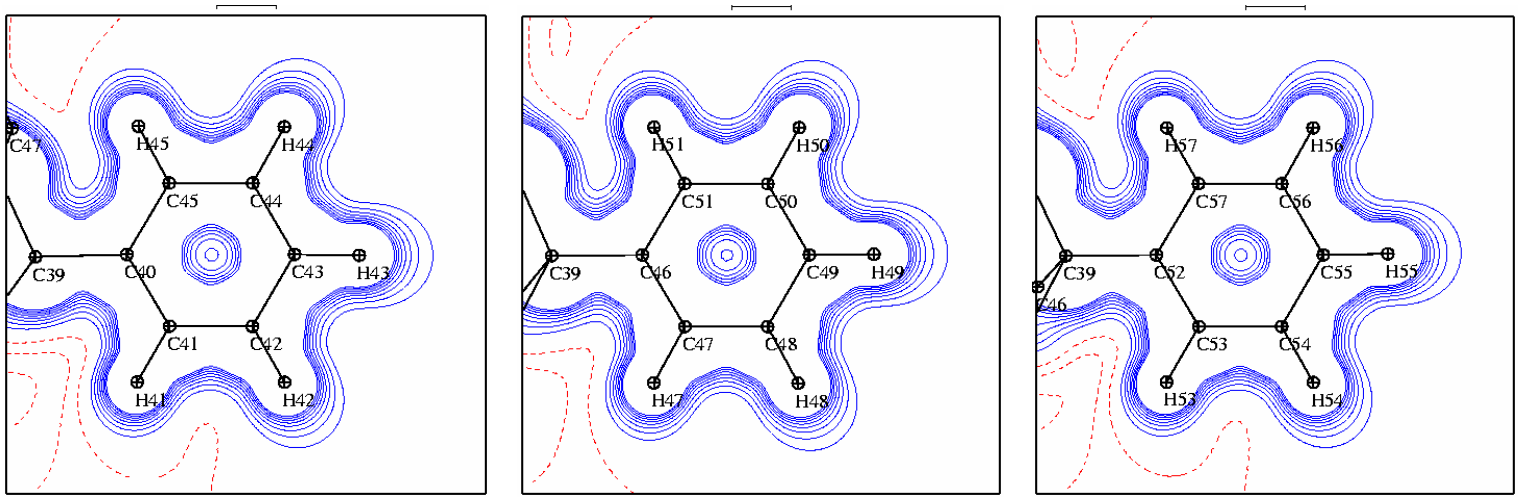
d


H32
H31
C32
C31
C20
C27
C30
H30
C28
C29
H28
H29

e

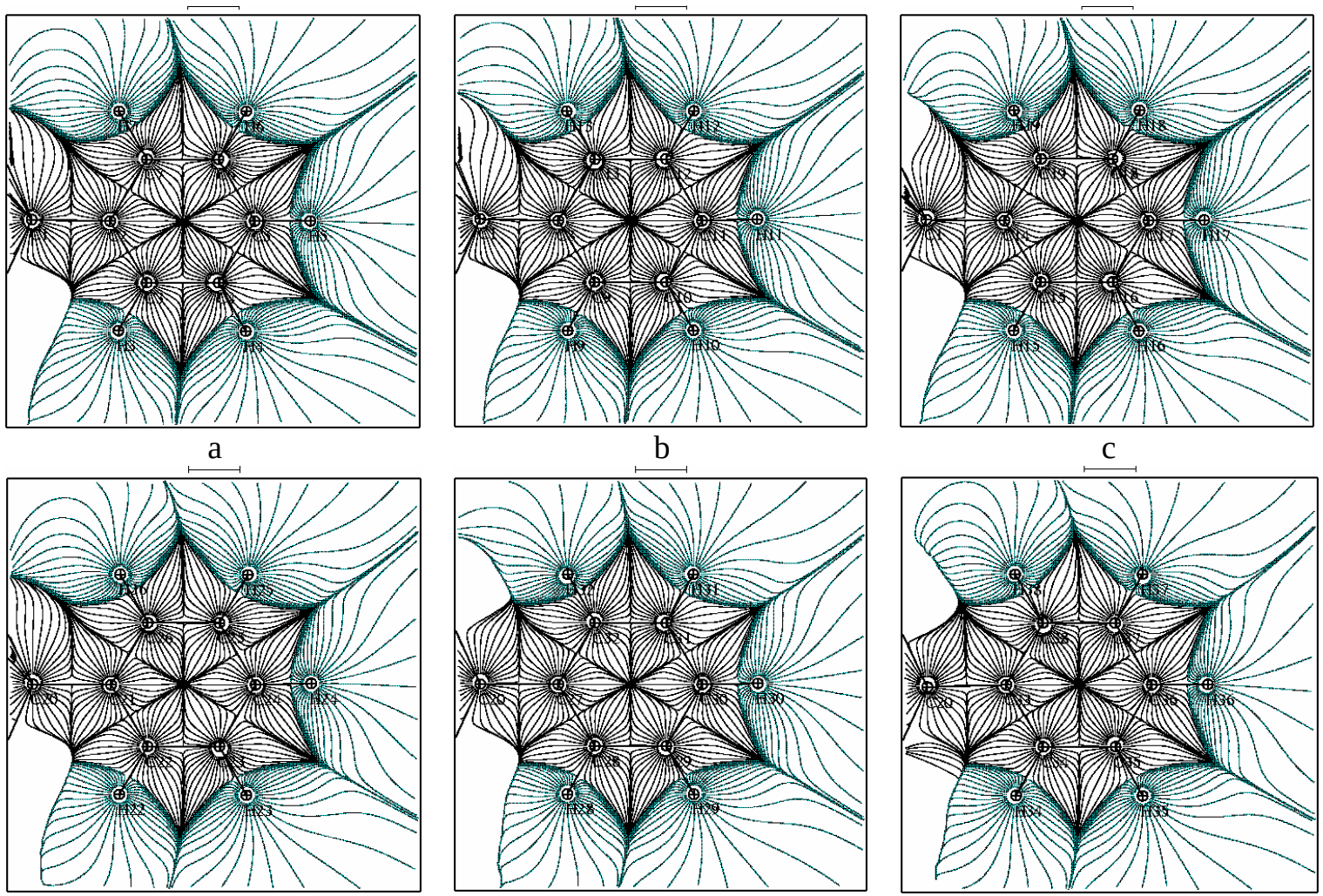

H38
H37
C38
C37
C20
C33
C36
H36
C34
C35
H34
H35

f



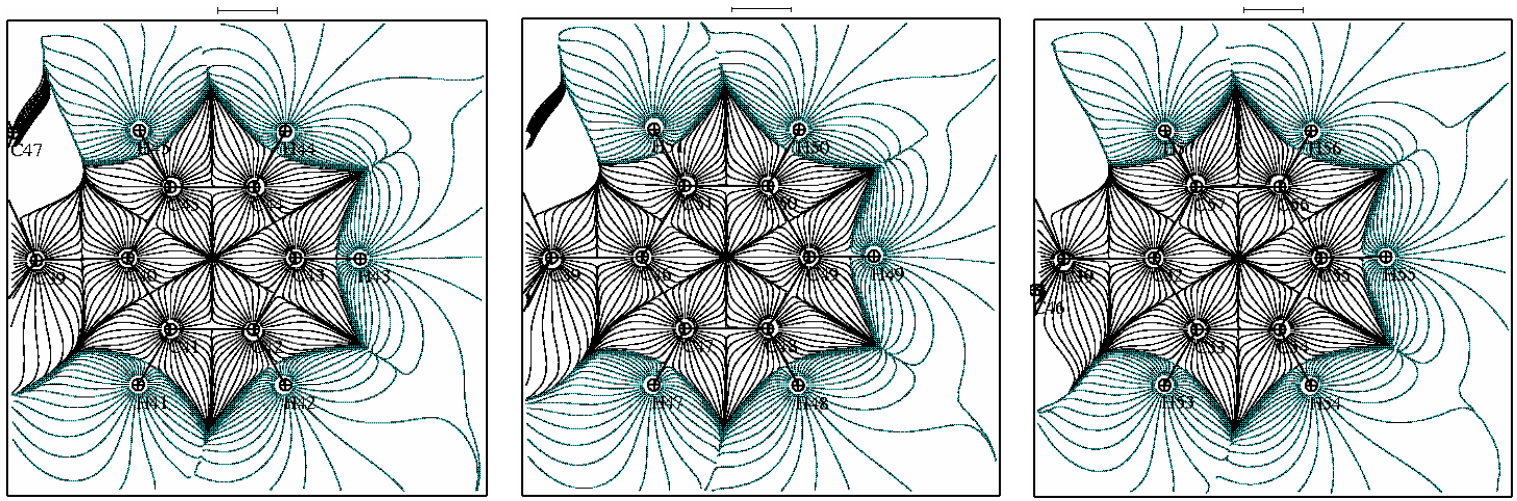
g h i

Figure 4.2. Cartes du potentiel électrostatique dans les plans du cycle benzénique du triphénylechlorométhane (Molécule M1, M2, M3). Contours par pas de 0,05 e/Å^{-1} (positif : bleu, négatif : rouge)



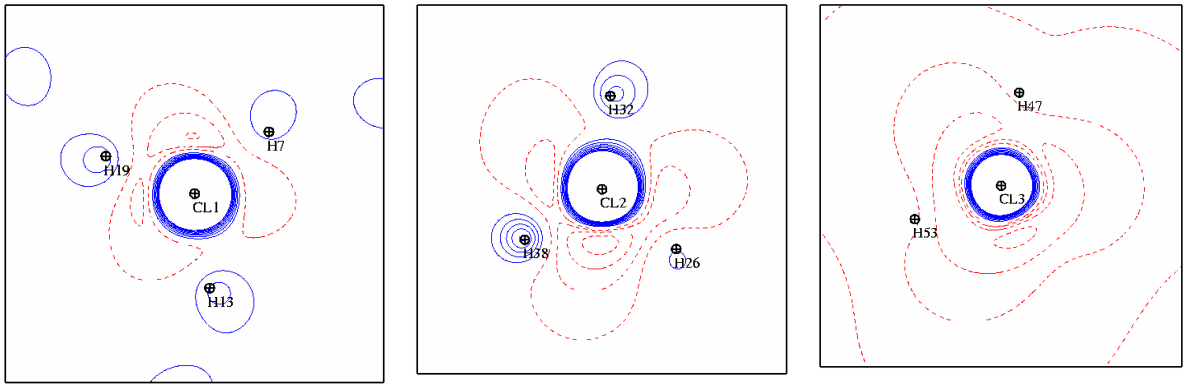
a b c

d e f



g h i

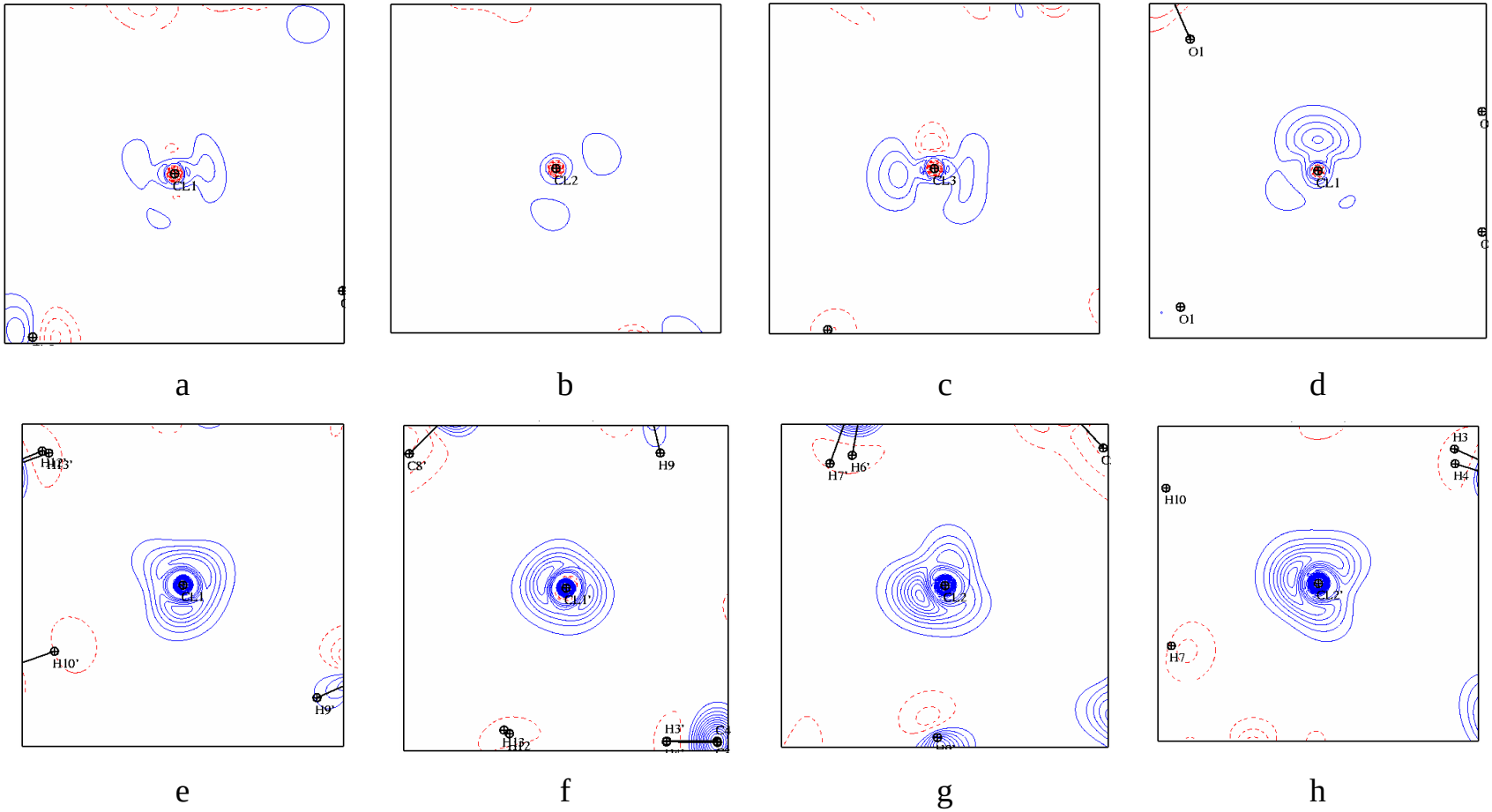
Figure 4.3. Cartes de gradient du potentiel électrostatique dans les plans de cycle benzénique de trois molécules triphénylechlorométhane



a b c

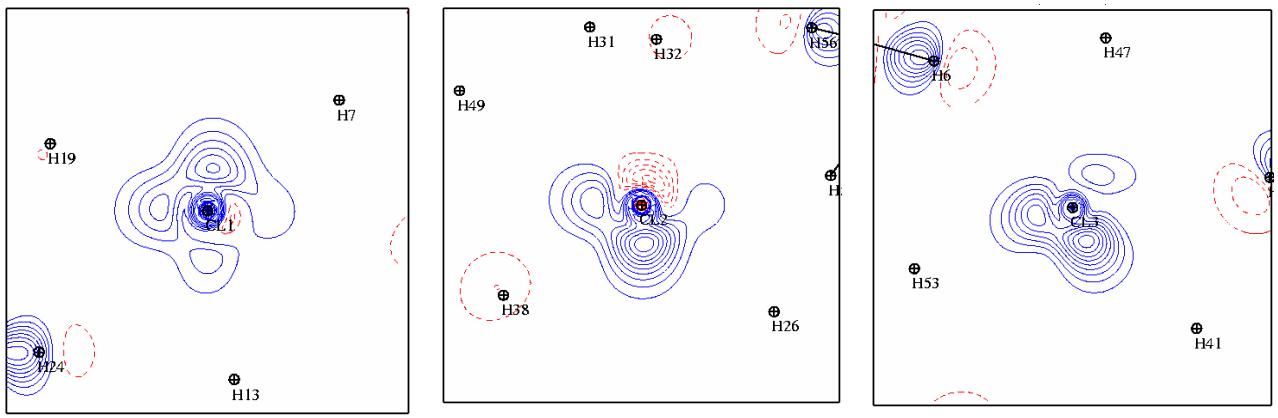
Figure 4.4. Cartes du potentiel électrostatiques des atomes de chlore dans le composé de $C_{19}H_{15}Cl$

Annexe 5. - Densité de déformation statique des atomes de chlore des quatre composés étudiés.



a b c d

e f g h



i j k

Figure 5.1. Densité de déformation statique des atomes de chlore dans le composé de C_6Cl_6 (a, b, c), de $C_6Cl_4N_2O_4$ (d), de $C_{12}H_8Cl_2$ (e, f, g, h) et de $C_{19}H_{15}Cl$ (i, j, k) dans les plans perpendiculaires aux liaisons C-Cl. Contours $\pm 0{,}05^{e}/Å^{-3}$, positif bleu, négatif rouge

Annexe 6. - Publication réalisée dans le cadre de cette thèse

Communications

Halogen Interactions

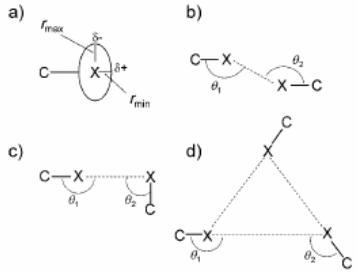
DOI: 10.1002/anie.200805739

The Nature of Halogen···Halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis**

*Thai Thanh Thu Bui, Slimane Dahaoui, Claude Lecomte, Gautam R. Desiraju, and Enrique Espinosa**

In memory of Niels K. Hansen (1950–2007)

That non-directional pair-wise atom–atom potentials containing only attractive (r^{-6} dispersion term) and repulsive (inverse-power or exponential term) contributions are insufficient to model Cl···Cl interactions in molecular crystals was appreciated 40 years ago.[1] The layered orthorhombic crystal structures (space group *Cmca*) of the halogens (Cl_2, Br_2, I_2) cannot be anticipated with isotropic potentials (which would predict, for example, cubic packings, such as the $Pa\bar{3}$ structure as seen for N_2, NO, and CO),[2] and consideration of previously postulated quadrupole–quadrupole interactions[3] did not resolve this issue. Two possibilities have commonly been invoked to explain these anomalous halogen-atom contacts. Williams and Hsu proposed that halogen atoms in molecular crystals are weakly bonded (for Cl···Cl interactions, this bonding component was estimated to be around 3% of the energy of a Cl–Cl covalent bond).[4] Such bonding was then considered to be the origin of the crystal anisotropy. Nyburg and Wong-Ng, on the other hand, proposed a model that assigned anisotropic non-bonded radii (Scheme 1a) to Cl atoms in crystals.[5] The elliptically shaped atoms were then related to the origin of the anisotropy in the crystal packing. Over the years, all interpretations of Cl···Cl interactions in crystals invoked one or the other of these two models.[6] However, it is difficult to distinguish computationally between them: the Williams model proposes an increased attraction while the Nyburg model proposes a decreased repulsion between non-bonded atoms. Is there any real difference between these situations in an empirical or semi-empirical computational approach? An experimental analysis is required to differentiate these possibilities, as we pointed recently for Cl···Cl interactions.[7]



Scheme 1. Halogen···halogen interactions. a) Polar flattening effect, showing different atomic radii (r) associated with oppositely polarized regions along perpendicular directions, b) type-I interactions ($\theta_1 \approx \theta_2$), c) type-II interactions ($\theta_1 \approx 180°$, $\theta_2 \approx 90°$), d) X_3 synthon ($\theta_1 \approx 180°$, $\theta_2 \approx 120°$).

The geometrical characteristics of halogen-atom interactions (C–X···X–C, X = Cl, Br, I) have been identified as belonging to two different types (type-I and type-II; Scheme 1) based on the geometrical C–X···X angles θ_1 and θ_2.[8] Type-I interactions (Scheme 1b) are symmetrical and occur almost always around a crystallographic inversion centre. These interactions are of the van der Waals type, such that the shortest among these (for Cl···Cl, shorter than 3.30 Å) are actually repulsive. Type-II interactions (Scheme 1c), which are commonly associated with crystallographic screw axes and glide planes, may be understood according to a model that assigns a positive polarization in the polar region of the Cl atom and a negative polarization in its equatorial region (Scheme 1a). Type-II contacts are then understood as an attractive $Cl^{\delta+}$···$Cl^{\delta-}$ interaction and correspond to the Williams model. There is circumstantial evidence that such a depiction is applicable for type-II Cl···Cl interactions. For example, the likelihood of a type-II interaction increases over type-I, on proceeding from Cl to I, in other words as the halogen atom becomes more polarizable.[9] Also, in unsymmetrical halogen···halogen type-II contacts (I···Br, Cl···Br, I···Cl), the θ_2 angle (smaller angle) occurs more often at the lighter halogen atom, and this is the preferred possibility in that the heavier halogen is polarized positively and the lighter halogen negatively.[9] Further, there is ample evidence of supramolecular synthons of the Cl_3, Br_3, and I_3 type (Scheme 1d) in crystal engineering.[10]

[*] T. T. T. Bui, Dr. S. Dahaoui, Prof. C. Lecomte, Prof. E. Espinosa
Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (UMR 7036), Nancy Université
Faculté des Sciences et Techniques, BP 239, Boulevard des Aiguillettes
54506 Vandoeuvre-lès-Nancy (France)
Fax: (+33) 383-406492
E-mail: enrique.espinosa@crm2.uhp-nancy.fr
Prof. G. R. Desiraju
School of Chemistry, University of Hyderabad
Hyderabad 500 046 (India)

[**] This work has been supported by the French Agence Nationale de la Recherche (grant ANR-08-BLAN-0091-01). G.R.D. thanks the DST, New Delhi, for the award of a J. C. Bose Fellowship. T.T.T.B. thanks the French Ministry of Research for a doctoral fellowship.

Supporting information for this article is available on the WWW under http://dx.doi.org/10.1002/anie.200805739.

 InterScience © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Angewandte Chemie

Within this framework, both the Williams and the Nyburg models are based on the anisotropy of the electron density around halogen nuclei and this in turn leads to the polar flattening effect. As depicted in Scheme 1a, this effect is understood either as arising from different polarizations (Williams model) or from anisotropic van der Waals radii (Nyburg model). Accordingly, the distinctive feature between these two models is the interpretation of the effect (attractive or repulsive) induced by this anisotropy. In this context, the crystal structure of hexachlorobenzene, C_6Cl_6, and the isostructural C_6Br_6 and C_6I_6 are interesting. The X···X contacts in these crystal structures cannot be classified strictly as being either pure type-I or type-II using geometrical criteria. As a major feature, triangular X_3 synthons appear as important intermolecular building units. The C_6X_6 crystal packing is governed by π···π and X···X interactions, the X···X appearing weaker than the π···π interactions, as shown by the bending of the C_6Cl_6 crystals upon stress application.[11] However, despite their weakness, the directionality of the X···X interactions seems to play a crucial role in achieving a columnar assembly of stacked C_6X_6 molecules.

In our inquiry for a better insight into the nature of Cl···Cl interactions, we undertook the accurate high-resolution X-ray diffraction analysis of C_6Cl_6. This compound was selected to study the fundamental characteristics of halogen···halogen interactions,[12] namely directionality and strength. In such a study extremely high-quality experimental data are required because the interaction of interest is very weak. Atomic multipolar expansions[13] were used to reconstruct the crystalline charge density $\rho(\mathbf{r})$. For Cl atoms, two quadrupoles and two octupoles are the most relevant terms to recover the observed anisotropic $\rho(\mathbf{r})$ features in the C_6Cl_6 crystal structure. From the multipolar model, Figure 1 shows the total electron density, $\rho(\mathbf{r})$, and the static deformation electron density with respect to the spherical distribution of the isolated configuration, $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_{\text{spherical}}(\mathbf{r})$, for the three independent Cl atoms.

While the $\rho(\mathbf{r})$ maps in Figure 1 confirm the polar flattening effect (Scheme 1a), the corresponding $\Delta\rho(\mathbf{r})$ maps show the δ^+ and δ^- regions, as observed in chloranil.[14] All these systematic manifestations indeed have a common origin—the anisotropic electron distribution that is inherent in the bonded halogen atom. The three $\Delta\rho(\mathbf{r})$ deformations shown in Figure 1 are qualitatively similar (in the red regions $\rho(\mathbf{r})$ is in deficiency with respect to an isolated atom, and in the blue ones it is in excess). Beyond the extension of the red zones, the main difference between the $\Delta\rho(\mathbf{r})$ deformations is the dimension and the relative position of the excess electron density within the torus-like shape around the bonding axis.

In the region of the X_3 synthon, the $\Delta\rho(\mathbf{r})$ map clearly shows the orientations of the δ^- and δ^+ regions of the Cl atoms (Figure 2a). Electron excess and electron deficient regions face each other along the three synthon edges, suggesting directional δ^+···δ^- interactions and classifying the X_3 synthon as a co-operative manifestation of three side-on type-II interactions. In the regions of the intermolecular Cl1···Cl1, Cl2···Cl2, and Cl3···Cl3 contacts (Figure 2a), the relative orientation of the polarized δ^+ and δ^- zones is

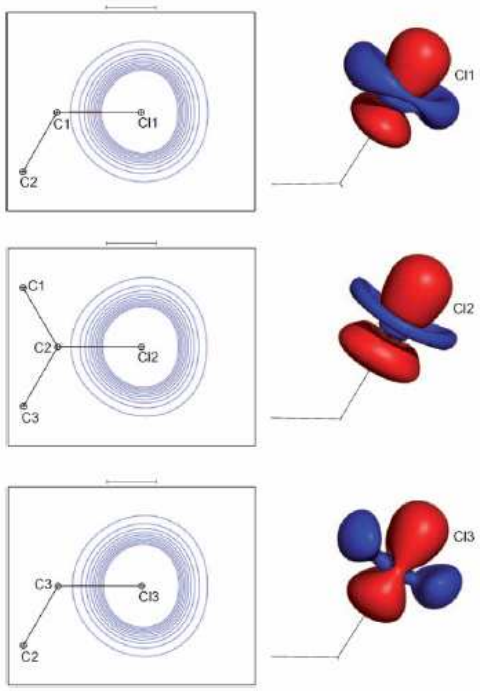


Figure 1. Maps of $\rho(\mathbf{r})$ (left) and $\Delta\rho(\mathbf{r})$ (right) for Cl atoms in the C_6Cl_6 crystal structure. In the $\rho(\mathbf{r})$ maps (contours each 0.1 e Å^{-3}), the r_{max} and r_{min} radii (in Å) and the r_{min}/r_{max} ratio at the first contour are, respectively: Cl1 (1.42, 1.36, 0.958), Cl2 (1.45, 1.32, 0.910), and Cl3 (1.43, 1.34, 0.937). The spherical model has a value of $r_{sph} = 1.42$ Å at the same contour. The $\Delta\rho(\mathbf{r})$ iso-surfaces are drawn at ± 0.05 e Å^{-3}. Blue and red indicate positive (electron excess, δ^-) and negative (electron deficiency, δ^+) regions, respectively.

different, showing a side–side geometry that is accordingly classified as type-I (Table 1).

Within the framework of quantum theory, the topological analysis of the electron density distribution[15] defines a unique and complete partition of the molecular space in basins Ω that, being separated by zero-flux surfaces S of $\rho(\mathbf{r})$,[16] behave as proper open quantum systems and define atoms in molecules.[17,15] According to this description, an immediate consequence of a bonding interaction is the existence of a bond path between the atoms and the concomitant bond critical point (BCP) along this direction, where $\rho(\mathbf{r})$ exhibits a saddle topology. The observation of BCPs is thus distinctive of interatomic bonding interactions[18] and the topological properties of $\rho(\mathbf{r})$ at BCP permit a characterization of the interaction.[15] Six independent BCPs associated with Cl···Cl bonding interactions are observed. The magnitudes of both the electron density ρ_{BCP} and the Laplacian $\nabla^2\rho_{BCP}$ are small ($0.03 < \rho_{BCP} < 0.06$ e Å^{-3} and $0.3 < \nabla^2\rho_{BCP} < 0.6$ e Å^{-5}), falling within the range of very weak hydrogen bonds.[19–21] In addition to the data quality, the confidence in these small topological characteristics also relies on the systematic trends appearing for all six independent Cl···Cl interactions even though they are at the limit

 © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

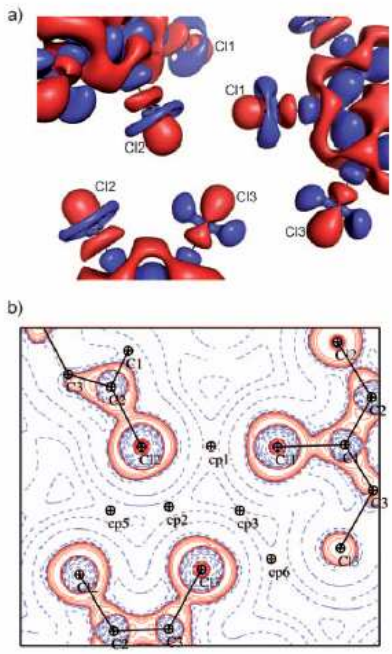


Figure 2. Experimental a) $\Delta\rho(\mathbf{r})$ and b) $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ maps in the X_3 synthon plane. The three other symmetry related Cl atoms depicted lie 0.33 (Cl2), 0.74 (Cl3), and 2.11 (Cl1) Å out of the synthon plane. Positive and negative values are represented in blue and red colors. $\Delta\rho(\mathbf{r})$ isosurfaces are drawn at ± 0.05 e Å^{-3} and $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ contours (e Å^{-5}) in logarithmic scale. Along with the synthon, side–side Cl···Cl interactions also appear in (a) and (b); Cl1···Cl1 does not appear in (b) because of the large out-of-plane distance of the second Cl1 atom. In (b), only Cl···Cl BCPs (⊕ symbols) are depicted (cp5 and cp6 are projected on the plane, and cp4 is not represented). cp = critical point.

of the experimental accuracy[22] that can be reached nowadays in experimental charge density analysis.

The $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ map plotted on the X_3 synthon plane (Figure 2b) indicates the regions where $\rho(\mathbf{r})$ is locally concentrated ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$) or depleted ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$). While Cl···Cl interactions in intermolecular regions show $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ (as other types of closed-shell interactions do),[15] $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ is observed for shared-shell interactions (C–Cl covalent bonds). Positive and negative regions are also observed around the nuclei, displaying alternating shells of charge concentration and depletion.[15] The valence-shell charge concentration (VSCC) of each Cl atom is thus represented by an outer anisotropic region where $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$. The analysis of the $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ function applied to the VSCC of an atom permits an identification of its local charge concentration (CC) and charge depletion (CD) zones.[23,15] Whereas CC regions appear on both sides of each Cl atom, perpendicular to the covalent bond axis, CD regions are observed along the bond axis, behind the nucleus, just in front of the intermolecular $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ region (Figure 2b), as observed in solid Cl_2.[24] Accordingly, the topology of $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, with the CC and CD regions facing each other along the three directions of the synthon, permits the geometry of the X_3 synthon to be predicted. This picture nicely matches the $\Delta\rho$ map (Figure 2a) and the polar flattening effect (Scheme 1a). The CC magnitude and the CD depth are related in a straightforward way to the nucleophile–electrophile interaction.[25,15] Along the Cl···Cl bond paths, the local maxima of $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ at both sides of each chlorine nucleus (CC regions) and the values of the function at the saddle point, placed along its bonding axis direction behind the nucleus (CD region), are (in e Å^{-5}): Cl1 (16.3, 17.5, and 5.5), Cl2 (15.8, 15.2, and 7.3) and Cl3 (16.0, 16.2, and 8.2). In the Cl_3 synthon, the differences $\Delta(-\nabla^2\rho) = (-\nabla^2\rho)_{max} - (-\nabla^2\rho)_{saddle}$ corresponding to the CC and CD regions facing to each other (Figure 2) follow the series Cl1···Cl2, Cl2···Cl3, and Cl3···Cl1 ($\Delta(-\nabla^2\rho) = 10.2$, 8.8, and 8.1 e Å^{-5}, respectively) and parallel the lengthening of their distances (Table 1). As for CD···CC interactions, bond paths and BCPs also appear in CC···CC regions, indicating bonding interactions (Figure 2b).[26] Compared to the CD···CC interactions, the bond paths in the CC···CC regions are, in general, associated with longer distances[27] (Table 1). Indeed, among the six Cl···Cl interactions, those of type-I fall in a weakness series as shown by the low values of ρ and $\nabla^2\rho$ at BCPs (Table 1). Further work is under development to obtain a deeper insight into the bonding features of these weak interactions.

In summary, halogen···halogen interactions are characterized by an anisotropic electron-density distribution around the halogen nuclei as shown by the experimental ρ maps. While both the Williams and the Nyburg models consider this anisotropy of the electron density as the origin of the halogen interaction, they differ in the interpretation of its nature (attractive vs. repulsive). The nature of the type-II interaction is evidenced when either $\Delta\rho$ or $\nabla^2\rho$ distributions are represented. These distributions clearly indicate that type-II may be understood as an interaction between nucleophilic (δ^- or CC) and electrophilic (δ^+ or CD) regions in adjacent halogen atoms. Involving, as it does, oppositely polarized regions in front of each other, the interaction is thus electrophilic–nucleophilic in nature. To this extent, the ρ, $\Delta\rho$, and $\nabla^2\rho$ distributions lead to a unique result: type-II interactions should be unambiguously considered as attractive, and this is related in a straightforward way to the Williams model.

Table 1: Cl···Cl interactions in the crystalline C_6Cl_6. ρ and $\nabla^2\rho$ are calculated at BCP.

cp	X···X	d [Å]	θ_1/θ_2 [°]	ρ [e Å^{-3}]	$\nabla^2\rho$ [e Å^{-5}]	Nature	Type
1	Cl1···Cl2	3.4343	175/117	0.06	0.6	CD···CC	II
2	Cl2···Cl3	3.4618	175/124	0.05	0.6	CD···CC	II
5	Cl2···Cl2	3.6129	126/119	0.04	0.5	CC···CC	I
6	Cl3···Cl3	3.6238	125/104	0.04	0.5	CC···CC	I
3	Cl3···Cl1	3.6542	171/123	0.03	0.4	CD···CC	II
4	Cl1···Cl1	3.8132	132/107	0.03	0.3	CC···CC	I

 © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Angewandte Chemie

Experimental Section

Single crystals of C_6Cl_6 were grown at 50°C by sublimation. X-ray diffraction data were collected on a Enraf–Nonius diffractometer with an APEX-II CCD detector: radiation $\lambda(Mo_{K\alpha})$, $T=100(2)$ K (Oxford Cryosystems N_2 open flow cryostat), $a=7.9724(2)$, $b=3.7626(2)$, $c=14.6851(2)$ Å, $\beta=92.456(1)°$, $V=440.1(1)$ Å^3, monoclinic space group $P2_1/n$, 90758 reflections collected up to $(\sin\theta/\lambda)_{max}=1.2$ Å^{-1} using ω scans (scan width of 1° per frame repeated at eight different ϕ positions yielding to a completeness of data sets that exceeds 99.6%). Integration of frames and data reduction were performed with DENZO program.[28a] The absorption correction was carried out by using a Gaussian numerical integration.[28b] The integrated reflections were averaged[28c] to 5846 independents ($R_{int}=0.041$). 2778 reflections having $I\geq 3\sigma(I)$ were used in the multipolar least-squares refinement: $R1=0.0104$, $R_w=0.0130$, GOF=0.90. The multipolar $\rho(\mathbf{r})$ model was expanded up to hexadecapolar order ($l=4$) for the three independent chlorine atoms and up to octupolar order ($l=3$) for the three independent C atoms. For Cl atoms, most significant multipoles correspond to $y_{lm\pm}$ terms with $lm\pm=20, 22+, 31+$, and $33+$. The final $\rho(\mathbf{r})$ model was therefore based on multipolar expansions up to octupolar level ($l=3$) for C atoms and on these four multipolar terms for Cl atoms. The $(n_l;\zeta)$ parameters defining the Slater-type radial functions are (2, 2, 3 for $l=1,2,3$; 3.0 bohr^{-1}) for C and (4, 6 for $l=2,3$; 4.4 bohr^{-1}) for Cl. CCDC 710514 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Received: November 25, 2008
Revised: February 3, 2009
Published online: April 16, 2009

Keywords: charge density · chlorine · crystal engineering · halogen bonding · supramolecular chemistry

[1] a) D. E. Williams, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4680–4684; b) A. I. Kitaigorodskii in *Advances in Structure Research by Diffraction Methods, Vol. 3* (Eds.: R. Brill, R. Mason), Pergamon, Oxford, **1970**, pp. 173–247.
[2] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, pp. 177–178.
[3] K. Yamasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, *17*, 1262–1267.
[4] D. E. Williams, L. Y. Hsu, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, *41*, 296–301.
[5] a) S. C. Nyburg, W. Wong-Ng, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2790–2791; b) S. C. Nyburg, W. Wong-Ng, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1979**, *367*, 29–45.
[6] For some representative papers see: a) J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 222–229; b) S. L. Price, A. J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A. E. Thornley, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4910–4918; c) O. V. Grineva, P. M. Zorky, *Cryst. Rep.* **2000**, *45*, 633–639; d) C. E. Marjo, A. N. M. M. Rahman, R. Bishop, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6289–6293; e) L. Brammer, G. M. Esparallargas, S. Libri, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1712–1727; f) B. K. Saha, A. Nangia, J.-F. Nicoud, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1278–1281.
[7] P. García, S. Dahaoui, C. Katan, M. Souhassou, C. Lecomte, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 217–235, 125–149, 237–259.
[8] a) T. Sakurai, M. Sundaralingam, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 354–363; b) G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8725–8726.
[9] V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 2353–2360.
[10] A. Anthony, G. R. Desiraju, R. K. R. Jetti, S. S. Kuduva, N. N. L. Madhavi, A. Nangia, R. Thaimattam, V. R. Thalladi, *Cryst. Eng.* **1998**, *1*, 1–18; B. K. Saha, R. K. R. Jetti, L. S. Reddy, S. Aitipamula, A. Nangia, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 887–899.
[11] C. M. Reddy, M. T. Kirchner, R. C. Gundakaram, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2222–2234.
[12] A first experimental electron-density analysis mainly focused on I···N interactions was performed by R. Bianchi, A. Forni, T. Pilati, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1631–1638.
[13] a) N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909–921; b) B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte, C. Jelsch, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 214–223; c) C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 38–54.
[14] P. García, PhD Thesis, University of Nancy (France), **2007**.
[15] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—a Quantum Theory*, Oxford Univ. Press, **1990**.
[16] Interatomic zero-flux surfaces S are defined from the points $\mathbf{r}$ holding the equation: $\nabla\rho(\mathbf{r})\cdot\mathbf{n}(\mathbf{r})=0\ \forall\mathbf{r}\in S$, where $\mathbf{n}$ is the unit vector perpendicular to S at $\mathbf{r}$.
[17] R. F. W. Bader, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 13348–13356.
[18] While the existence of a $\rho(\mathbf{r})$ saddle conformation between nuclei and the concomitant BCP is a necessary condition, it may not be a sufficient one. For instance, isolated spherical atoms placed at the observed nuclear positions in a molecule also generate basins and BCPs. However, in this case, the topological regions cannot be considered as quantum open systems because the molecular properties cannot be predicted by quantum mechanics.
[19] E. Espinosa, M. Souhassou, H. Lachekar, C. Lecomte, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 563–572.
[20] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5529–5542.
[21] The weakness of halogen···halogen interactions can be estimated by comparing them with the stronger halogen···X (X=O, N) interactions, which are themselves only about twice as strong as typical C–H···O interactions: A. Gavezzotti, *Mol. Phys.* **2008**, *106*, 1473–1485.
[22] The internal and external estimates of the experimental average $\rho(\mathbf{r})$ error are approximately 0.03 e Å^{-3}, as calculated from: D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **1949**, *2*, 65–82.
[23] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7329–7336.
[24] V. G. Tsirelson, P. F. Zhou, T.-H. Tang, R. F. W. Bader, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 143–153.
[25] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
[26] While similar features are observed in the theoretical analysis of solid Cl_2, CC···CC interactions could not be evidenced from the multipolar $\rho(\mathbf{r})$ model fitted to the experimental structure factors of this compound: E. D. Stevens, *Mol. Phys.* **1979**, *37*, 27–45 (see reference [24]).
[27] The bond path created between two CC regions is typically the consequence of a secondary interaction when the CCs of the atomic VSCC are placed close to each other as resulting from the driving forces of primary CC···CD interactions (see reference [24]).
[28] a) Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326; b) G. T. DeTitta, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 75–79; c) R. H. Blessing, *Crystallogr. Rev.* **1987**, *1*, 3–58.

 © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Etude des interactions halogène⋯X (X = halogène ou base de Lewis) à partir de mesures de diffraction des rayons-X à haute résolution

La liaison halogène est une interaction intermoléculaire très directionnelle. Elle est observée dans les systèmes C−Hal⋯X, où l'atome d'halogène (Hal), qui est lié à un atome de carbone, interagit avec un autre halogène (X = Hal) ou avec une base de Lewis (X = base de Lewis). L'objectif principal de cette thèse est de mieux comprendre ces interactions. Le travail présenté est consacré principalement à l'étude de la densité électronique et du potentiel électrostatique des composés halogénés par diffraction X haute résolution. Dans ce travail quatre composés chlorés, contenant des interactions Hal⋯X (Hal = Cl, X = Cl, O, H, C_π), ont été analysés dans leur phase cristalline pour étudier la liaison halogène. Parmi les résultats les plus importants issus de cette étude, il faut signaler la détermination expérimentale de la distribution électronique anisotrope de l'atome d'halogène. Cette anisotropie génère des régions électrophiles et nucléophiles autour du noyau de l'halogène qui sont à l'origine de l'interaction très particulière que cet atome réalise avec l'environnement moléculaire.

Mots clés : liaison halogène, densité électronique, modèle multipolaire, électrophile-nucléophile, topologie de la densité électronique, diffraction des rayons X haute résolution, potentiel électrostatique.

Study of halogen bonding Hal⋯X (X= halogen or Lewis base) from high resolution of X-ray diffraction measurements

Halogen bonding is a highly directional intermolecular interaction. It is observed in systems C-Hal⋯X, where the halogen atom (Hal) is bound to a carbon atom and interacts with another halogen (X = Hal) or a Lewis base (X = Lewis base). The main objective of this thesis is to better understand these interactions. The thesis is mainly devoted to the study of the electron density and the electrostatic potential of halogenated compounds by high resolution X-ray diffraction. In this work, four chlorinated compounds, containing interactions Hal⋯X (Hal = Cl, X = Cl, O, H, C_π) were analyzed in their crystalline phase to study the halogen bond. Among the most important results from this work, we report the experimental determination of the anisotropic electronic distribution of the halogen atom. This anisotropy generates electrophilic and nucleophilic regions around the halogen nucleus that are responsible for the interaction that this kind of atom establishes with the environment.

Keywords: Halogen bonding, electron density, multipolar model, electrophilic-nucleophilic, electron density topology, high resolution X-ray diffraction, electrostatic potential.