



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE «Abbes LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA
TECHNOLOGIE



Département Sciences de la matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Filière : Chimie.

Spécialité : Chimie des matériaux.

*Etude structurale et analyse de la surface de
Hirshfeld des composés hybrides à base
d'acide aminé « ANTHRANILIQUE »*

Présenté le : ..07/2021

*Réalisé par : - Seghiri Latifa
- Berkani Noure El Houda*

Dirigé par : Dr. Allouche Fatima

Membres de jury :

DIREM Amani	MCB	U.Abbes Laghrou Khenchela	Président
ATHMANI Hamza	MCB	U.Abbes Laghrou Khenchela	Examineur
ALLOUCHE Fatima	MCB	U.Abbes Laghrou Khenchela	Rapporteur

Année universitaire : 2020-2021

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

Mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours d'étude.

Tous mes frères : Raouf, Hamza, la chose la plus précieuse dans ma vie et mon bouclier qui assure ma protection.

Ma nièce Sidra et ma cousine Sabrina.

Toutes mes copines : Siham, Loubna, Amira, Yasmin, Wahiba et Halima.

Tous ceux qui, de loin ou de près, m'ont aidé à accomplir ce travail et je leur exprime ma profonde gratitude.

Latifa.....

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

A deux personnes que j'ai tant aimées, mon adorable Mère qui m'a beaucoup donné, et mon cher père.

*A mes frères Zouhir, Lotfi, Ramzi, et mes chères sœurs Ikram, Salsabil, qui tout au long de mes années d'études m'ont aidée et encouragée,
Et aussi pour m'avoir soutenu moralement.*

A mon cher mari qui m'a aidé et m'a encouragé à continuer

A tous mes amies Halima, Loubna, Ibtissam et Tasnime.

A tous qui m'aiment et a tous que je les aime.

Nour Elhouda

REMERCIEMENT

Avant tout, nous devons remercier Allah le tout-puissant qui nous a donné la force et la patience pour mener à terme ce modeste travail.

Nous tenons à remercier très chaleureusement et exprimons notre profonde gratitude à *M^{elle} Fatima ALLOUCHE* pour nous avoir encadrés. Pour sa disponibilité, sa rigueur, son assistance, sa patience, nous la remercions pour la confiance qu'elle nous a accordée pendant toute la réalisation de ce travail.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à *M^{elle} Direm Amani*, enseignante à l'université de Khenchela, qui a bien voulu juger ce travail et participer à ce jury. Nous voudrions adresser nos remerciements les plus respectueux à *Monsieur Athmani Hamza* enseignant à l'université de Khenchela, pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et participer au jury.

Nous remercions aussi tous le personnel de département des sciences de la matière et le personnel administratif.

Enfin, nous adressons nos remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Merci à tous et à toutes.

Merci

LISTE DES FIGURES

Partie A :

Chapitre I

Figure 1 : Structure générique d'un acide aminé.....	06
Figure 2 : Configuration des acides α —amines et β – amines et γ —amines.....	06
Figure 3 : Classification des acides aminés.....	08
Figure 4 : Stéréochimie des acides α aminés.....	10
Figure 5 : Spectres d'absorption des Acides aminés aromatiques dans l'ultra- Violet.....	11
Figure 6 : Formation d'amide	12
Figure 7 : Réaction de décarboxylation	12
Figure 8 : La formation d'imine « base de Schiff »	12
Figure 9 : La structure de l'acide anthranilique.....	15
Figure 10 : L'anthranylate de méthyle	17
Figure 11 : La synthèse de l'acide anthranilique par dégradation de Hofmann	17

Chapitre II

Figure 1 : Représentation d'un matériau hybride organique -inorganique de classe I.....	21
Figure 2 : Représentation d'un matériau hybride organique -inorganique de classe II.....	22
Figure 3 : Quelques applications des hybrides et nanocomposites organo-minéraux.....	23
Figure 4 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.....	24
Figure 5 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.....	25

Chapitre III

Figure 1 : Spectre électromagnétique des longueurs d'ondes.....	32
Figure 2 : Schéma d'un tube à rayons X.....	34
Figure 3 : Rayonnement de freinage.....	35
Figure 4 : Excitation (a) et désexcitation (b) d'un atome.....	36
Figure 5 : Le spectre total : rayonnement de freinage + raies caractéristiques.....	36
Figure 6 : Diffraction des rayons X sur monocristal.....	39
Figure 07 : Goniomètre à 3 cercles avec berceau d'Euler.....	39

Figure 08 : Diffractomètre Nonius 4 cercles à géométrie Kappa.	40
Figure 09: Organigramme résumant les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur monocristal.	41
Figure 10 : Vue générale du diffractomètre BRUKER- APEX II (1-Goniomètre, 2 Source Mo de Rayon X, 3- Détecteur CCD)	42

Chapitre IV

Figure 1 : Gradient de couleur employé pour couvrir les surface d'Hirshfeld d'un cristal.....	49
--	----

Partie B :

Chapitre I

Figure 1 : Couches anionique et cationique	54
Figure 2 : ORTEP de l'unité asymétrique du $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$	56
Figure 3 : Vue de la structure suivant la face (100)	57
Figure 4 : Enchaînement des entités cationiques suivant a	59
Figure 5 : Les dimères $[(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8)]^{-2}$	60
Figure 6 : L'arrangement des couches parallèles des anions et des cations.....	61

Chapitre II

Figure 1 : a) Environnement moléculaire entourant la surface de Hirshfeld établie autour de (2-CADP), b) Rotation de 180°	65
Figure 2 : Attribution des principales interactions intermoléculaires aux taches rouges du mode de représentation d_{norm} de la SH	66
Figure 3 : Empreintes digitales du composé (2-CADP) montrant la totalité des contacts interatomiques.....	66
Figure 4 : Empreintes digitales avec pourcentages de contribution, à la SH globale autour du composé (2-CADP), des différents contacts interatomiques présents.....	69
Figure 5 : a) La griffe supérieure est attribuée aux accepteurs d'hydrogène de l'anion. b) La griffe inférieure est attribuée aux donneurs d'hydrogène de l'anion	70
Figure 6 : La région H-H	71
Figure 7 : Graphiques 2D représentant la contribution des contacts O...H à la SH établie autour du cristal.....	71

Figure 8 : Graphiques 2D représentant la contribution des contacts C...H/H...C à la SH.....	72
Figure 9 : Mode de représentation d_{norm} de la SH visualisant l'environnement anionique.....	73
Figure 10 : Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les anions.....	73
Figure 11 : Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la SH autour des anions (a) O...H/H...O (b) H...H	74
Figure 12 : Mode de représentation d_e de la SH visualisant l'environnement anionique.....	75
Figure 13 : Mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld visualisant les contacts cation-anion et anion-cation.....	75
Figure 14 : Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la SH autour des cations de type H...H	76
Figure 15 : Mode de représentation d_i de la surface Hirshfeld visualisant les contacts C...H/H...C du cation.....	76
Figure 16 : Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les cations.....	77
Figure 17 : Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires les plus importantes à la SH entourant les cations.....	79
Figure 18 : Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires au surface de Hirshfeld dans le composé 2-CADP.....	80

Chapitre III

Figure 1 : Environnement moléculaire entourant la surface de Hirshfeld établie autour de (2-CADP*).....	83
Figure 2 : Attribution des principales interactions intermoléculaires aux taches rouges du mode de représentation d_{norm} de la SH.....	83
Figure 3 : Empreintes digitales du composé (2-CADP*) montrant la totalité des contacts interatomiques.....	84
Figure 4 : Empreintes digitales avec pourcentages de contribution, à la SH globale autour du composé (2-CADP*), des différents contacts interatomiques présents.....	85
Figure 5 : a) La griffe supérieure est attribuée aux accepteurs d'hydrogène du anion. b) La griffe inférieure est attribuée aux donneurs d'hydrogène de l'anion.....	87
Figure 6 : La région H-H.....	87

Figure 7 : Graphiques 2D représentant la contribution des contacts O...H à la SH établie autour a) des anions et b) des cations constitutifs du cristal.....	88
Figure 8 : Graphiques 2D représentant la contribution des contacts C...H/H...C à la SH....	89
Figure 9 : Mode de représentation d_{norm} de la SH visualisant l'environnement anionique.....	89
Figure 10 : Mode de représentation d_i de la SH visualisant l'environnement anionique.....	90
Figure 11 : Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les anions dihydrogenphosphate.....	90
Figure 12: Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la SH autour des anions (a) O...H/H...O (b) H...H.....	91
Figure 13 : Mode de représentation d_{norm} et d_e de la surface Hirshfeld visualisant les contacts cation-anion et anion-cation.....	92
Figure 14 : Mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld visualisant les contacts cation-anion et cation-anion.....	93
Figure 15 : Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la SH autour des cations de type H...H.....	93
Figure 16 : Mode de représentation d_i de la surface Hirshfeld visualisant les contacts C...H/H...C du cation.....	94
Figure 17: Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les cations.....	94
Figure 18 : Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires les plus importantes à la SH entourant les cations.....	96
Figure 19 : Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires au surface de Hirshfeld dans le composé 2-CADP*.....	97

Chapitre IV

Figure 1 : Association du motif dans le cristal (2-CADP). A) Représentation de type occupation de l'espace. B) Représentation de type boules et bâtonnets.....	101
Figure 2 : Association du motif dans le cristal (2-CADP). A) Représentation de type occupation de l'espace. B) Représentation de type boules et bâtonnets.....	102
Figure 3 : Vue tridimensionnelle de la structure monoclinique (a) et triclinique (b), mettant en évidence l'arrangement structural différent dans les deux structures cristallines 2-carboxyanilinium dihydrogénophosphate	103

Figure 4 : Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires au surface de Hirshfeld dans les deux composés à base de 2-Carboxyanilinium avec $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ Composé (II)}]$ à 293 k104

LISTE DES TABLEAUX

Partie A

Chapitre I

Tableau 1 : Nomenclature des 20 AA standards.....	07
Tableau 2 : Les principales propriétés chimiques de L'acide anthranilique.....	15
Tableau 3 : Les principales propriétés physiques de L'acide anthranilique.....	15

Chapitre II

Tableau 1 : Caractéristiques des liaisons hydrogène fortes, modérées ou faibles.....	26
---	----

Chapitre IV

Tableau 1 : Les versions de programme Crystal Explorer	51
---	----

Partie B

Chapitre I

Tableau 1 : Données cristallographiques et conditions de mesures de o-CADP.....	55
Tableau 2 : Les distances (Å) dans le cation $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$	58
Tableau 3 : Les angles de liaisons ($^\circ$) dans le cation $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$	59
Tableau 4 : La géométrie des liaisons hydrogène (Å , $^\circ$).....	61

Chapitre IV

Tableau 1 : Données cristallographiques du cristal 2-Carboxyanilinium dihydrogenmonophosphate	100
Tableau 2 : Données cristallographiques du cristal 2-Carboxyanilinium dihydrogenmonophosphate.....	102

Sommaire

Dédicace

Remerciement

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale1

PARTIE A

Chapitre I : Les acides aminés

I-Introduction	5
II-Historique.....	5
III- Définition et structure	5
IV-Nomenclature des acides aminés	6
V-Classification.....	8
V-1-Selon la structure de la chaine latérale R.....	8
V-2-Selon la polarité de la chaine latérale R.....	9
V-2-1-Polaires.....	9
V-2-2-Non polaire.....	10
V-2-3-Les acides aminés essentiels	10
VI-Propriété physiques des acides aminés	10
VI-1-La solubilités	10
VI-2-lachiralité	10
VI-3-Absorption de la lumière	11
VII-Propriété chimiques des acides aminés.....	12
VII-1- Propriété du groupement COOH	12

VII-2-Réaction de décarboxylation.....	12
VII-3-Propriété liées au groupe NH ₂	12
VIII-Utilisation des acides aminés.....	13
VIII-1-Utilisation des acides aminés en alimentation.....	13
VIII-2-Utilisation industrielles.....	13
VIII-3-Utilisations médicales.....	14
VIII-4-Utilisation biologique des acides aminés	14
IX- L'acide anthranilique.....	14
IX-1- Définition.....	14
IX-2-Les propriétés de l'acide anthranilique	15
IX-3-Synthèse de l'acide anthranilique.....	16
IX-4-Les application.....	16
IX-5-L'acide anthranilique dans la synthèse des anti-inflammatoire.....	16
IX-6-L'acide anthranilique dans la synthèse des parfums.....	17
IX-7-Synthèse de l'acide anthranilique.....	17
Références.....	18

Chapitre II : Les composés hybrides et la liaison hydrogène

I- Les composés hybrides	20
I-1-Introduction.....	20
I-2-Définition des matériaux hybrides.....	20
I-3-Classement des matériaux hybrides.....	20
I-3-1-Selon la composition chimique.....	21
I-3-2-Selon leur nature des liens et des interactions entre les composants organiques et inorganiques	21
I-4-Application des matériaux hybrides	22
II-La liaison d'hydrogène.....	24
II-1- Définition de la liaison d'hydrogène.....	24
II-2-Propriété des liaisons d'hydrogène	24
II-3-Les différents types de la liaison hydrogène.....	25
II-3-1-Liaison hydrogène fortes.....	25

II-3-2-Liaison hydrogène modéré	25
II-3-3-Liaison hydrogène faible.....	26
II-4-Propriétés de la liaison hydrogène.....	26
II-5-Importance des liaisons hydrogène.....	27
Références.....	29

Chapitre III : Techniques expérimentale

I-Introduction	31
II-Diffraction des rayons X.....	31
II-1-Généralité sur la diffraction des rayons X.....	31
II-2-Définition des rayons X.....	32
II-3-Propriété des rayons X	33
II-4-Production des rayons X.....	33
II-4-1-Tube à rayons X (Coolidge).....	34
III-Interaction des RX avec la matière.....	36
III-1-La diffraction des RX.....	37
III-1-1-La loi de Bragg.....	38
IV-Les méthodes d'analyses par diffraction X.....	38
IV-1-Méthode diffraction X sur monocristal	38
IV-2-Détermination structurale dans le cas d'un monocristal.....	40
IV-2-1-Choix du monocristal.....	41
IV-2-2-Collecte des images de diffraction.....	42
IV-2-3-Traitement des images de diffraction.....	42
IV-2-4-Correction des intensités mesurées.....	43
IV-2-5-Réduction des données enregistrées.....	43
IV-2-6-Résolutions et affinement structurale.....	43
Références.....	45

Chapitre IV : Surface d'Hirshfeld

I-Introduction.....	47
II-Définition de la surface d'Hirshfeld.....	47
III-Modes de représentations de la surface d'Hirshfeld.....	48
III-1-Propriétés des surfaces d_i et d_e	48
III-2-Propriétés des surface d_{norm}	48
III-3-Note sur les longueurs de liaisons C-H.....	49
III-4-Empreintes 2D des Surface d'Hirshfeld.....	50
III-5-Attraction de la surface d'Hirshfeld.....	50
III-6-Crystal Explorer.....	51
III-6-1-Historique des versions.....	51
Références.....	52

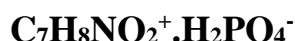
PARTIE B

Chapitre I : Structure cristalline d'*o*-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate (*o*-CADP).

I-Introduction.....	54
II-Partie expérimentale.....	55
II-1-Synthèse.....	55
III-Etude structurale.....	55
III-1-Enregistrement des intensités.....	55
III-2-Résolution et affinement de la structure.....	56
IV-Description et discussion de la structure.....	56
IV-1-L'anion dihydrogènephosphate $H_2PO_4^-$	57
IV-2-Le cation organique $COOH-C_6H_4-NH_3^+$	58
V-Liaisons hydrogène.....	60
VI-Conclusion.....	62
Références.....	63

Chapitre II : Analyse de la Surface de Hirshfeld du composé

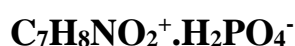
2-carboxyanilinium Dihydrogenphosphate



I-Analyse de la Surface de Hirshfeld de 2-CADP.....	65
II-les contacts du composé 2-CADP.....	67
II-1-Contacts de type O...H/H...O.....	69
II-2-Contacts de type H...H.....	70
II-3-Contacts de type O...H.....	71
II-4-Contacts de type C...H/H...C.....	72
III-Analyse de la Surface Hirshfeld des anions.....	72
IV-Analyse de la Surface Hirshfeld des cations.....	74
IV-1-Contacts de type O...H/H...O.....	75
IV-2-Contacts de type H...H.....	76
IV-3-Contacts de type C...H/H...C.....	76
V-Conclusion.....	79
Références.....	81

Chapitre III : Analyse de la Surface de Hirshfeld du composé

2-carboxyanilinium Dihydrogenphosphate*



I-Analyse de la Surface de Hirshfeld de 2-CADP*.....	83
II-Les contacts du composé 2-CADP*.....	84
II-1-Contacts de type O...H/H...O.....	86
II-2-Contacts de type H...H.....	87
II-3-Contacts de type O...H.....	88
II-4-Contacts de type C...H/H...C.....	88
III-Analyse de la Surface Hirshfeld des anions.....	89
IV-Analyse de la Surface Hirshfeld des cations.....	91
IV-1- Contacts de type O...H/H...O.....	92
IV-2-Contacts de type H...H.....	93
IV-3-Contacts de type C...H/H...C.....	93

V-Conclusion.....	97
Références.....	98

Chapitre IV : Etude comparative de composés hybrides à base d'acide anthranilique via l'analyse de la Surface Hirshfeld

I-Introduction.....	99
II-Structure du cristal de 2-carboxyanilinium dihydrogenmonophosphate.....	99
II-1-Etude cristallographique du 2-CADP.....	99
II-2-Etude cristallographique du 2-CADP*.....	101
III-Constataions générales.....	103
Références.....	105
Conclusion Générale.....	106
Résumé.....	108



INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale :

La chimie est la science de compréhension de la matière et sa symbolique : son langage moléculaire qui ressemble au langage des mots, constitue un passage obligé pour décrire les espèces. A tel point que l'on a pu dire que cette symbolique était, par rapport à ces espèces, ce que le solfège était à la musique. Elle se présente comme l'un des nœuds d'un réseau de connaissances comprenant la physique, la biologie, la géologie, l'écologie, les mathématiques, la médecine, l'histoire, l'économie, les sciences philosophiques, morales, religieuses et sociales. L'étude de la chimie vise à comprendre la matière et ses transformations. Cette compréhension passe par l'étude de la structure atomique de la matière.

La chimie organique d'hier s'étend aujourd'hui aux molécules biologiques, aux molécules inorganiques et aux macromolécules. Elle crée des édifices plus ou moins complexes jusqu'à l'élaboration d'une chimie supramoléculaire fondée sur des interactions diverses entre molécules et explique leurs propriétés [1].

Les combinaisons d'entités organiques et inorganiques dans un même composé offrent des perspectives extraordinaires en termes de réactivité chimique et de propriétés physiques, tout comme en combinant deux entités organiques et minérales, une nouvelle catégorie a émergé dans le domaine des composés hybrides, l'hybridation l'émergence des composés organiques-inorganiques qui s'auto-organisent par liaisons hydrogène a franchi une étape importante.

L'importance des liaisons hydrogène pour l'organisation structurale de macromolécules biologique est venue bien avant la détermination à résolution atomique de protéine et les structures d'acides nucléiques qui ont été rendus possible par les méthodes de cristallographie aux rayons X. Basée sur la combinaison de la diffraction de fibre de rayons X et les résultats des analyses de petites molécules de la structure cristalline, Watson, Crick et Franklin ont dérivé de la topologie de la double hélice d'ADN de la même manière que Huggins, puis Pauling, Corey, Branson avaient modelé le repliement spatial des polypeptides à partir des résultats d'analyses de la structure cristalline des acides aminés [2].

La connaissance des acides aminés est importante, car ils sont à la base de la construction des protéines, classe majeure parmi les macromolécules du vivant. Cependant, les propriétés individuelles peuvent être plus ou moins fortement modifiées en fonction de leurs environnements. À l'extrême, les fonctions acides carboxyliques et amine portée par le carbone alpha sont presque toutes mobilisées par les liaisons peptidiques.

Les modes d'emballage et les interactions intermoléculaires dans les cristaux sont décrits, en utilisant des surfaces d'Hirshfeld grâce à un programme spécialisé, nommé Crystal Explorer 3.1 [3] qui est un outil polyvalent et puissant pour étudier les interactions intermoléculaires et le tassement dans les matériaux cristallins à l'aide de la suite complète d'outils de surface Hirshfeld et de calculs de mécanique quantique ab initio.

Le travail exposé dans ce manuscrit s'articule autour de l'étude et l'analyse de la surface Hirshfeld des composés hybrides à base d'acide aminé qui est l'acide Anthranilique.

Ce travail est structuré en deux parties distinctes :

La première partie comprend quatre chapitres, dans le premier on a fait des généralités sur les acides aminés, et aussi on donne un petit rappel sur l'importance de l'acide anthranilique. Dans le deuxième chapitre nous avons touché les composés hybrides et la liaison hydrogène, le troisième chapitre est consacré à l'étude préliminaire par diffraction des RX sur Monocristal. Enfin dans le quatrième chapitre nous avons appris à connaître la surface de Hirshfeld et le logiciel Crystal Explorer 3.1.

La deuxième partie est répartie en quatre chapitres, le premier chapitre est consacré à l'étude par diffraction des rayons X de la structure cristalline d'o-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate (o-CADP) ($C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_4^-$), Le deuxième chapitre concerne l'analyse détaillée de la Surface de Hirshfeld de ce dernier. Puis dans le troisième chapitre on a fait une analyse de la Surface de Hirshfeld du composé allotropique de 2-carboxyanilinium dihydrogenphosphate (o-CADP*) ($C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2O_4^-$). À la fin une étude comparative des deux composés (mentionnés dans les deux chapitres précédents) a été évoquée dans le dernier chapitre.

À la fin nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Références

- [1] F ; guenifa ; mémoire de magister ; université Mentouri-Constantine ; **2008**
- [2] M^{ed} ;Nedjar ; AM ; Berrehail ; Mémoire de Master ; Université de Khenchela ; **2020**
- [3] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. *CrystalExplorer 3.1*. University of Western Australia. **2012**.

Chapitre I : Les acides aminés



PARTIE A

Chapitre I : Les acides aminés

I-Introduction :

Chez l'homme, ainsi que chez de nombreuses espèces, il existe vingt acides aminés différents qui composent les protéines [1]. Les protéines (comme les peptides) sont des macromolécules biologiques constituées d'un enchainement d'acides aminés (ou résidus) unis par des fonctions amides (appelées liaisons peptidiques) [2]. Il est généralement admis qu'il y a huit acides aminés indispensables qui doivent être présents dans la nourriture, ce sont : Isoleucine, la leucine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la thréonine, le tryptophane et de la valine [3].

Les acides aminés sont des petites molécules organiques, cristallisables, en majeure partie solubles dans l'eau, Ils jouent des rôles essentiels dans l'assimilation de l'azote, le transport des organes sources vers les organes puits, la synthèse des hormones, les mécanismes de défenses des plantes et bien sûr dans la synthèse des protéines [4].

Plus de 250 acides aminés différents sont actuellement répertoriés, toute fois, toutes les protéines (qu'elles soient d'origine bactérienne, végétale ou animale) sont constituées à partir d'un groupe de 20 acides aminés. Ils sont qualifiés d'acides aminés standards [3].

II- Historique :

Les premiers acides aminés standards ont été découverts au début du XIXe siècle. Les chimistes français Louis-Nicolas Vauquelin et Robiquet isolèrent l'asparagine en 1806 à partir d'asperges, ou *Asparagus Sativus*, d'où son nom. La L-cystéine fut découverte en 1810, bien que la D-cystéine, qui est son isomère, ne fût découverte qu'en 1884. La glycine et la leucine furent découvertes en 1820. Et le dernier acide aminé standard à avoir été découvert est la thréonine en 1935 par William Cummings Rose, qui identifia également les acides aminés essentiels pour l'homme pour assurer un développement optimal [1].

III-Définition et structure :

Un acide aminé est une molécule constituée d'un carbone asymétrique nommé carbone α ($C\alpha$) lié à une groupe carboxyle ($COOH$), à un groupe aminé (NH_2), à un atome

d'hydrogène (H) et à une portion variable nommée radical (R) ou chaîne latérale. À part la glycine, dont la chaîne latérale est réduite à un atome d'hydrogène, les acides aminés existent sous formes stéréo-isomères distinctes, appelés D et L (Figure 1), selon que le groupe aminé (NH₂) se trouve respectivement à droite ou à gauche en représentation de Fischer [5].

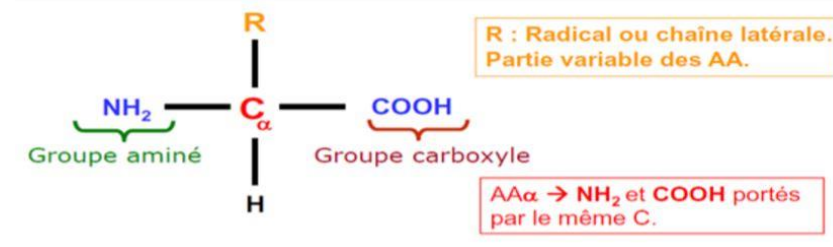


Figure 1 : Structure générique d'un acide aminé.

Au centre se trouve un carbone asymétrique, le C_α, qui est lié au groupement amine, à un atome d'hydrogène ainsi qu'un groupement carboxyle et à la chaîne latérale [6].

Il existe plusieurs familles d'acides aminés :

- Les acides α – aminés où le groupement amine –NH₂ et le groupement acide carboxylique – COOH sont fixés au même atome de carbone appelé par convention carbone (C_α).
- Les acides β – aminés où le groupement amine primaire – NH₂ est fixé sur le carbone(C_β).
- Les acides γ– aminés où le groupement amine primaire – NH₂ est fixé sur le carbone (C_γ) (figure 2) [3].

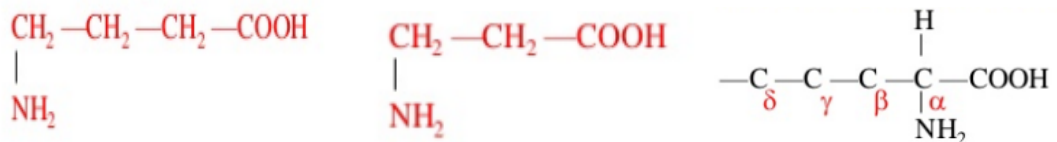


Figure 2 : Configuration des acides α—aminés et β—aminés et γ—amines.

IV- Nomenclature des acides aminés :

Il existe 20 acides aminés naturels AA (20 chaînes latérales R différentes) qui composent les protéines. Les biologistes ont mis en place une nomenclature composé de 3

lettres pour désigner l'acide aminé par contre les chimistes ont simplifié cette nomenclature en utilisant seulement une lettre ce qui a permis d'instaurer pour plus de commodité, un code international composé d'une lettre ou de trois lettres, défini par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) et l'IUBMB (International Union of Biochemistry and Molecular Biology). Ce code peut être utilisé pour désigner chacun de ces vingt acides aminés et qui permettra de les nommer de façon synthétique [7].

Tableau 1 : Nomenclature des 20 AA standards

NOM	Symbole 3 lettre	Symbole 1 lettre
ALANINE	Ala	A
ARGININE	Arg	R
ASPARAGINE	Asn	N
ACIDE ASPARTIQUE	Asp	D
CYSTEINE	Cys	C
GLUTAMINE	Gln	Q
ACIDE GLUTAMIQUE	Glu	E
GLYCINE	Gly	G
HISTIDINE	HIS	H
ISOLEUCINE	Ile	I
LEUCINE	Leu	L
LYSINE	Lys	K
METHIONINE	Met	M
PHENYLALANINE	Phe	F
PROLINE	Pro	P
SERINE	Ser	S
THEONINE	Thr	T
TRYPTOPHANE	Trp	W
TRYOSINE	Tyr	Y
VALINE	Val	V

V-Classification :

Ils peuvent être classés selon que chaque acide aminé a sa propre structure chimique, ce qui engendrera des propriétés physico-chimiques différentes, qui dépendent des caractéristiques de la chaîne latérale c'est à dire que la nature des acides aminés varie uniquement en fonction de cette chaîne latérale R [3].

V-1-Selon la structure de la chaîne latérale R :

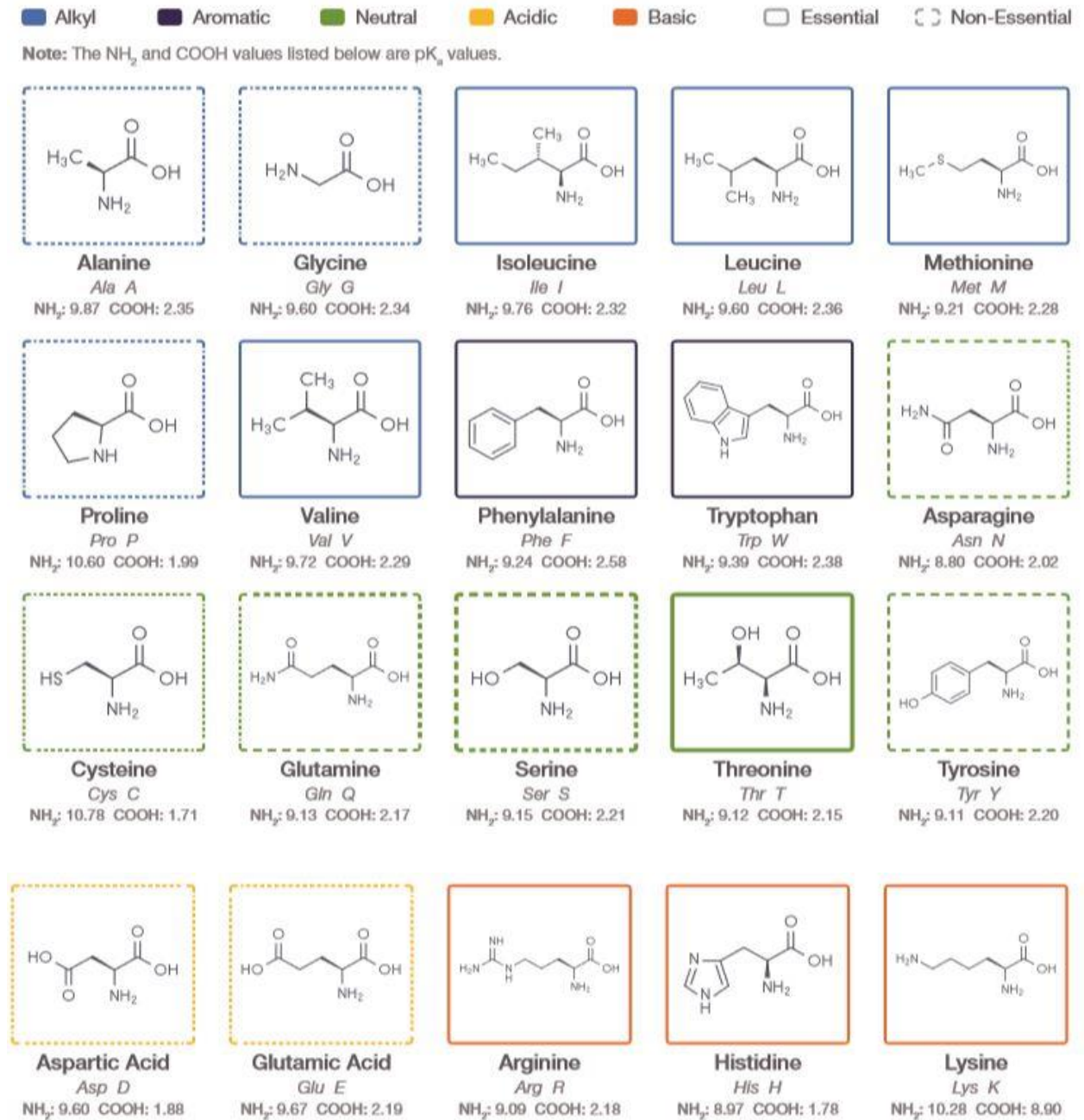


Figure 3 : Classification des acides aminés.

- **La classification chimique des acides aminés** : elle prend en compte les différents groupes fonctionnels de la chaîne latérale. Elle regroupe 7 divisions :

- Acide aminé à chaîne hydrocarbonée. Elle comprend la glycine, l'alanine, l'isoleucine, la leucine et la valine.
- Acide aminé à chaîne hydroxylée. Les acides aminés de ce groupe sont hydrophiles. Il s'agit de la sérine et de la thréonine.
- Acide aminé à chaîne carboxylique. Ce groupe comprend l'acide aspartique et l'acide glutamique.
- Acide aminé à chaîne soufrée. Les chaînes latérales de ces acides sont hydrophobes. Il s'agit de la méthionine et de la cystéine, dont le groupe sulfhydryle est très réactif et forme des liaisons désulfurés.
- Acide aminé à chaîne amidée. Il s'agit de l'asparagine et de la glutamine.
- Acide aminé à chaîne aromatique. Ce groupe comprend 3 acides aminés qui sont très hydrophobes. Il s'agit de la phénylalanine, la tyrosine et le tryptophane.
- Acide aminé à chaîne hétérocycle. Il s'agit de la proline qui comprend, en plus, une amine secondaire.
- Acide aminé à chaîne basique (aminée). Il s'agit de la lysine, de l'arginine et de l'histidine [1].

V-2-Selon la polarité de la chaîne latérale R :

V-2-1-Polaires :

Non ionisables :

- Les acides aminés polaires neutres :(Non chargées à pH neutre) Leurs chaînes latérales sont non chargées et polaires. Comme la : Sérine, thréonine, asparagine, glutamine, cystéine et tyrosine.

Ionisables :

- Les acides aminés polaires acides :(Chargées négativement à pH neutre) Ils présentent un groupe carboxylique dans la chaîne latérale. Comme l'acide aspartique, acide glutamique.
- Les acides aminés polaires basiques : (Chargées positivement à pH neutre)
- Les chaînes latérales des acides aminés. Comme la : Lysine, arginine et histidine [3].

V-2-2-Non polaire :

Les acides aminés hydrophobes ou apolaires : (Non chargées à pH neutre) leurs chaînes latérales sont non chargées et non polaires. Comme la : Glycolle, alanine, valine, leucine, isoleucine, méthionine, phénylalanine, tryptophane et proline. [8].

V-2-3-Les acides aminés essentiels :

Les acides aminés constituent avec les sucres les molécules de base des organismes vivants : les protéines sont composées de l'association de vingt acides α -aminés différents dont 8 sont indispensables à l'être humain adulte : Leu, Thr, Lys, Trp, Phe, Val, Met, Ile et auxquels s'ajoute l'Histidine chez le nourrisson. On dit qu'ils sont essentiels, car l'organisme ne peut pas les fabriquer lui-même c'est à dire ils ne peuvent pas être synthétisés par le corps et ils doivent être fournis par des aliments ou par des compléments alimentaires [3].

VI-Propriétés physiques des acides aminés :

VI-1-La solubilités :

Les acides aminés sont solubles dans l'eau, mais très faiblement à un pH autour de leur pH_i , plus fortement en milieu alcalin (formation de sels), Ils sont plus faiblement solubles dans l'alcool. La solubilité dans les solvants apolaires dépend de leur chaîne latérale [9].

VI-2-La chiralité :

L'atome de carbone a des acides aminés est un carbone asymétrique sauf pour la glycine car il est lié à quatre atomes ou groupements d'atomes différents :- H,-NH₂,-COOH et la chaîne latérale R. Il est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les différents substituant. Cela signifie qu'il est possible d'avoir deux conformations différentes d'un même acide aminé, On désigne ces conformations L et D.

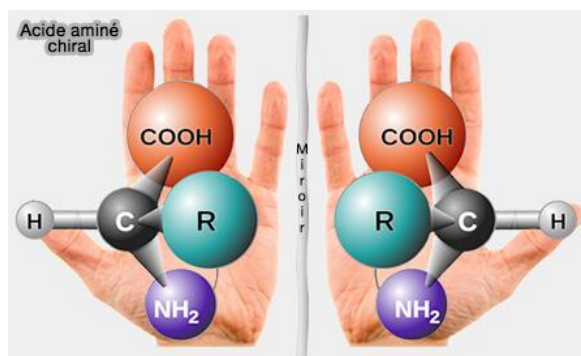


Figure 4 : Stéréochimie des acides α aminés

On dit que le carbone α est un centre chiral et les deux stéréo-isomères sont des énantiomères. Les lettres (D) et (L) font référence au D-glycéraldéhyde et au L-glycéraldéhyde c'est à dire au fonctions amines des acides aminés et la fonction alcool secondaire pour la glycéraldéhyde; si elles sont à droite, la molécule est (D) et si elle est à gauche , la molécule est (L). Ces deux isomères optiques sont représentés selon la projection de Fisher. Les protéines naturelles sont constituées uniquement d'acides aminés de type L acides aminés naturels de type D, on les trouve dans les parois des bactéries et dans certains peptides antibiotiques. Le passage d'une solution aqueuse d'acide aminé de pH neutre à une solution de pH acide entraine une variation positive du pouvoir rotatoire α , on dit qu'il s'agit d'un acide aminé d'origine protéique [10].

VI-3-Absorption de la lumière :

Les acides aminés n'absorbent pas la lumière dans la région visible du spectre électromagnétique c'est pour cela leurs solutions sont incolores. Dans la région de l'infrarouge, tous les acides aminés absorbent la lumière entre $(1400 \text{ et } 1600) \text{ cm}^{-1}$. Les bandes d'absorption sont caractéristiques de leurs chaînes latérales dans cette région (IR). Dans la région de l'ultraviolet moyen, seuls les acides aminés aromatiques absorbent de façon importante. Les acides aminés aliphatiques absorbent la lumière pour une longueur d'onde inférieur à 230 nanomètres (nm) mais la Phénylalanine absorbe entre 230 et 260 nm par contre le Tryptophane et la Tyrosine, ils absorbent à 280 nm voir (Figure 5). Ces fortes absorptions sont dues à la présence du cycle aromatique dans la structure des trois acides aminés. Cette propriété est très souvent utilisée pour le dosage rapide des peptides et des protéines [11].

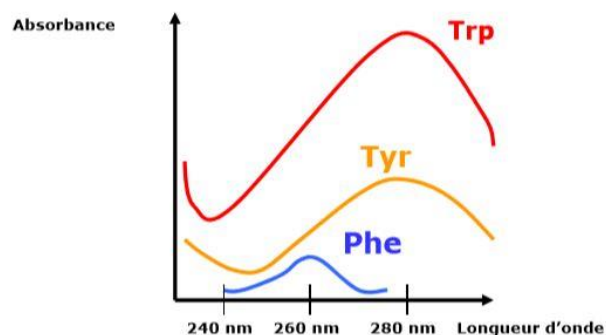


Figure 5 : Spectres d'absorption des Acides aminés aromatiques dans l'Ultra- Violet.

VII- Propriétés chimiques des acides aminés :

VII-1-Propriétés du groupement COOH :

La fonction COOH est peu réactive aux pH physiologique car la structure résonnante de l'ion carboxylate est très stable. Il doit être activé ou les réactions doivent être réalisées en milieu anhydre.

Lors de la formation de la liaison peptidique au cours de la synthèse des protéines, la réaction d'activation est catalysée par l'aminoacyl-ARN(t) synthétase [3].

- Formation d'amide (liaison peptidique) : synthèse peptidique (lier le carboxyle d'un acide aminé avec l'amine du suivant).

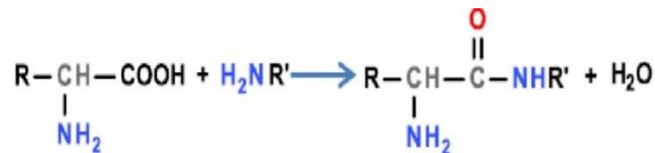


Figure 6 : Formation d'amide

VII-2-Réaction de décarboxylation :

La réaction de décarboxylation c'est la synthèse d'amine (ex : histamine) • Par voie chimique ou enzymatique [8].



Figure 7 : Réaction de décarboxylation

VII-3-Propriétés liées au groupe NH₂ :

La formation d'imine « base de Schiff » : réaction avec aldéhyde : Addition de carbonyle Sauf la proline qui contient une fonction amine secondaire [3].

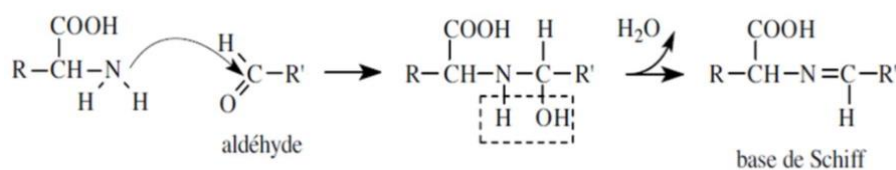


Figure 8 : La formation d'imine « base de Schiff »

VIII-Utilisations des acides aminés :

VIII-1-Utilisations des acides aminés en alimentation :

Les acides aminés sont indiscutablement les nutriments fondamentaux indispensables. A l'origine, ce sont des constituants des protéines qui comptent parmi les substances constitutives essentielles de la matière vivante, servant à l'édification, au renouvellement et à la réparation des cellules.

Les acides aminés constituent également des agents de structure irremplaçables des muscles, mais aussi des neurotransmetteurs, des chromosomes, des anticorps, des récepteurs et de certaines hormones, et sont impliqués dans de nombreuses synthèses).

Rôle de quelques acides aminés essentiels :

- **L'isoleucine** : c'est un anti-stress, il a un rôle Géogénique et glycogénique.
- **La valine** : c'est un anti-stress, glycogénique, serait un des coupables des allergies alimentaires et des intolérances en lien avec une subcarence en B6 et Mg [12].
- **La L-lysine** est l'un des acides aminés essentiels les plus importants qui est utilisé principalement comme complément dans l'alimentation animale [13].

VIII-2-Utilisations industrielles :

Actuellement, les acides aminés sont aussi utilisés dans des domaines à caractère non biologique. Peu d'acides aminés sont utilisés dans l'industrie chimique. A partir du polyméthyl glutamate, on a réussi à fabriquer du tissu artificiel ainsi que du cuir synthétique qui est remarquable par sa grande perméabilité à l'humidité, sa grande résistance à la chaleur et surtout sa force. Des amino-acyl sont utilisés dans les détergents. Le N-lauroyl glutamate est un détergent anionique, alors que le N-lauroyl glycine est reconnu par sa grande activité contre certaine maladie virales des plantes. En fin le N-acyl glutamate (dérivé de l'acide L-glutamique) est commercialement utilisable comme un détergent biodégradable avec des propriétés faibles d'irritation de la peau, il est aussi utilisé comme un additif dans le cosmétique, les savons et les shampoings [14].

- D'autres polyamino-acides sont utilisés dans la synthèse de polymères pour la production de fibres synthétiques qui sont largement recherchés.
- Un autre dérivé de l'acide glutamique (l'acide oxopyrolydine carboxylique) est utilisé comme un facteur naturel hydratant dans le cosmétique jouant un rôle important dans la maintenance de l'eau au niveau de la peau [15].

VIII-3-Utilisations médicales :

Dans le domaine médical, les acides aminés sont largement employés dans la transfusion. En effet, il est très difficile de préparer des transfusions pyrogènes libres à partir des hydrolysats de protéines, ce problème a été résolu par l'utilisation des L-acides aminés cristallisés. Actuellement, l'utilisation de L-thyptophane est essentiellement thérapeutique comme composant des solutions de transfusion, en plus de son utilisation dans la supplémentation des aliments .Quelques acides aminés sont utilisés dans le domaine pharmaceutique, la phénylalanine et l'acide aspartique sont les deux constituants de l'aspartame ; édulcorant artificiel approuvé par la FDA. L'acide glutamique est aussi un médicament, car il active les cellules nerveuses du cerveau [16].

VIII-4-Utilisation biologique des acides aminés :

Les acides aminés sont les composants de base des protéines qui occupent dans le monde du vivant une place particulièrement importante et possèdent un rôle crucial dans le métabolisme et la physiologie de la cellule. Ce sont les précurseurs de nombreux composés biochimiques, telles que les hormones, les neurotransmetteurs, molécules servant de messagers aux cellules nerveuses, ou encore les pigments de votre peau. Les acides aminés accomplissent beaucoup de rôles ou fonctions vitales :

- structurel : peau, muscles.
- enzymatique.
- hormonal : glucagon, insuline.
- transporteur : hémoglobine.
- défense : immunoglobuline.
- stockage de matériel : ferritine [17].

IX- L 'acide anthranilique :

IX-1-Dèfinition :

L'acide anthranilique ou 2-aminobenzoïque ou ortho-aminobenzoïque ($C_7H_7NO_2$) est un acide aminé constitué d'un noyau benzénique substitué par une fonction acide carboxylique et une fonction amine. On le considère parfois comme la « vitamine L ». [18] L'acide anthranilique est aromatique qui se produit physiologiquement comme métabolite du

tryptophane d'acide aminé. Il est employé commercialement comme intermédiaire dans la synthèse de colorants (Figure 9) [19].

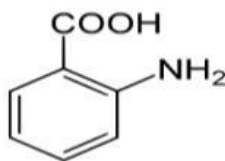


Figure 9 : La structure de l'acide anthranilique

IX-2-Les Propriétés de l'acide anthranilique :

L'acide anthranilique se présente sous la forme d'un solide incolore (lorsqu'il est pur) à jaune, fondant de 146 à 148 °C. Il est peu soluble dans l'eau froide mais fortement à chaud. Il est inflammable et peut produire des oxydes d'azote lorsqu'il brûle. Il se décompose à 200 °C en dégageant du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et des oxydes d'azote. Il réagit dangereusement avec les oxydants et les bases. Il serait sensible à une exposition prolongée à la lumière et à l'air. Il possède un goût sucré (Tableau 2-3) [18].

Tableau 2 : Les principales propriétés chimiques de L'acide anthranilique .

Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_7H_7NO_2$
Masse molaire	137.136=0.0069 g. mol^{-1} C 61.31%, H 5.14%, N 10.21 %, O 23.33 %,
P_{Ka}	2.14

Tableau 3 : Les principales propriétés physiques de L'acide anthranilique.

Propriétés physiques	
T° Fusion	146 à 148 °C
T° ébullition	Décomposition à 200 °C
Solubilité	Dans l'eau à 25 °C :6 g. L^{-1}
Masse volumique	1,4 g. cm^{-3}
T° d'auto-inflammation	> 530°C

IX-3-Synthèse de L'acide anthranilique :

L'acide anthranilique est obtenu par l'action d'un hypohalogénite sur le phthalimide (réarrangement d'Hofmann) ou par réduction de l'acide 2-nitrobenzoïque (Béchamp par le fer en milieu acide ou par l'hydrogène en présence d'un catalyseur).

IX-4-Les applications :

L'acide anthranilique est un intermédiaire dans la production de teintures, de pigments et de saccharine. C'est aussi un précurseur dans la synthèse de l'indigo ; il est pour ce faire converti en 2-nitrobenzaldéhyde. Lui et ses esters sont utilisés pour préparer des parfums imitant le jasmin et l'orange, des composés pharmaceutiques (notamment des diurétiques de l'anse comme le furosémide), des absorbeurs d'ultra-violets, des inhibiteurs de corrosion pour les métaux et des inhibiteurs de moisissure dans la sauce de soja. L'acide anthranilique et son dérivés N-acétylé font partie des substances contrôlées (ils sont par exemple sur la Liste I des produits chimiques contrôlés par la DEA car c'est un précurseur de la méthaqualone, un sédatif aussi utilisé comme drogue euphorisante) [20].

IX-5-L'acide anthranilique dans la synthèse des anti-inflammatoire :

L'acide anthranilique est un acide qui entre dans la famille des anti-inflammatoire, les dérivés de l'acide anthranilique sont des anti-inflammatoires non stéroïdiens répartis en plusieurs familles chimiques :

- Les AINS (anti-inflammatoires non stéroïdiens) fénamates, dérivés de l'acide anthranilique, avec l'acide niflumique.
- Les dérivés pyrazolés, avec la phénylbutazone.

L'acide méfénamique et la floctafénine qui sont des dérivés d'acide anthranilique possèdent également des propriétés antalgiques. On sait également que l'articaïne, analogue thiophénique d'acide anthranilique, possède des propriétés anesthésiques. La littérature récente prouve que les substitutions à la position 2 de l'acide anthranilique (l'acide 2-amino benzoïque) par différents groupements modulent nettement l'activité anti-inflammatoire [21].

Il est montré que :

- Les dérivés substitués de benzyldene modèrent le profil anti-inflammatoire.

- La cyclisation de ces dérivés substitués de benzylidène dans des dérivés de pyrazoline augmente la propriété d'inflammation.
- La présence de para-méthoxyphénylique ou le méta-methoxypara-hydroxyphenyl comme substituant obtiennent une augmentation remarquable d'activité anti-inflammatoire. l'isomère para-méthoxy a montré une meilleure activité anti-inflammatoire que l'isomère méta-méthoxy [22].

IX-6-L'acide anthranilique dans la synthèse des parfums :

Son ester méthylique est largement utilisé en parfumerie (senteur orange) comme l'anthranilique de méthyle.

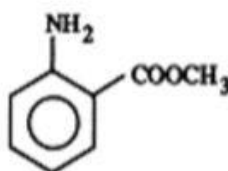
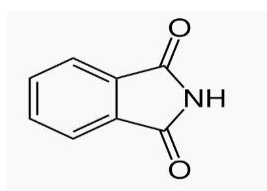


Figure 10 : L'anthranilate de méthyle.

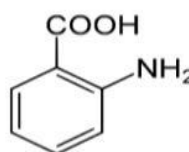
L'anthranilique de méthyle possède une odeur de fleur d'orange ; il est utilisé dans la composition d'arômes de jus de raisinet d'agrumes .Ce composé est préparé par estérification de l'acide anthranilique par le méthanol [3].

IX-7-Synthèse de l'acide anthranilique :

La synthèse de l'acide anthranilique par dégradation de Hofmann de la phtalimide (Figure 11) est une méthode très simple à réaliser au laboratoire. Toutefois, elle possède un mécanisme compliqué en plusieurs étapes nécessitant plus que de la simple déduction afin de l'élucider. La réaction étudiée est illustrée ci-dessous [22] :



Phtalimide



Acide anthranilique

Figure 11 : La synthèse de l'acide anthranilique par dégradation de Hofmann.

Références :

-
- [1] S.Yahiaoui ; K. Zitouni ; Mémoire de Master ; Université Larbi Ben M'Hidi Oum EL Bouaghi ; **2018**.
- [2] M. Bessem Brahim ; Thèse de doctorat ; Université Pierre et Marie Curie ; **2014**.
- [3] M^{ed} Nedjar ; Abd El M. Berrehail ; Mémoire de Master ; université Khenchela ; **2020**.
- [4] G. Lebas ; Thèse de doctorat ; Université de Picardie Jules Verne ; **2012**.
- [5] C. Martin ; Thèse de doctorat ; Université d'Orsay Paris Sud XI ; **2008**.
- [6] M. Le Boudic-Jamin. Similarités et divergences, globales et locales, entre structures protéiques. Bio-informatique [q-bio.QM]. Université Rennes 1, 2015. Français. NNT : 2015 REN1S.119.**2016**.
- [7] G. S et al, chimie organique, Modulo Editeur Dunbar, Mont-Royal(Québec), **2000**.
- [8] B. Jamart et al, 17ème édition, Chimie organique, Dunod, Paris ; **2004**.
- [9] M. Seve ; Les acides aminés : Propriétés Physico-chimiques ; Université Joseph Fourier de Grenoble ; **2012**.
- [10] A. Lazreg ; Thèse de Doctorat ; Université Djillali Liabes ; **2018**.
- [11] I. Shavitt, et all, Ed, Plenum Press, New York, 189, **1977**.
- [12] D. Trad Khodja ; Thèse De Doctorat ; Université Des Frères Mentouri ; **2015**.
- [13] Hoang-Bao-Truc KHUAT ; Thèse de doctorat ; Université De Lorraine ; **2013**.
- [14] Y. Hirose., H EnzI. et H. Shibaï. L-glutamic acid fermentation Compréhension biotechnology, vol. 3, **1985**.
- [15] P Kristensen. O.Larsen, Phytochemistry, 13, **1974**.
- [16] D T Khodja. Production de lysine par une souche mutée homoserine Corynebacterium glutamicum. Université des Freres Mentouri. **2015**.
- [17] N.L. Allinger et al, Chimie organique Vol II ; mc graw-Hill Edition, **1983**.
- [18] https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_anthranilique.
- [19] S. Hoggas ; N. Methazem ; Mémoire de Master ; Université Khenchela ; **2012**.
- [20] S. Nicolas ; Diplôme Maitrise de chimie ; Université de Littoral .Dunkerque ; **1998**.
- [21] J. B.P Kuma, J.N. Sinha Ind. J. PHAR. Sci. 1 (257–260). **1990**.
- [22] S. Sharama, et al ; Eur ; J ; Med. Chem; 37; 689-697; **2002**.

*Chapitre II : Les composés
hybrides et la liaison
Hydrogène*

PARTIE A

Chapitre II : Les composés hybrides et la liaison hydrogène

I -Les composés hybrides :

I-1-Introduction :

Certains hybrides, les plus représentatifs, sont issus et dérivent de l'industrie des peintures et des polymères, où des pigments inorganiques ou des agents de charge sont dispersés dans des composants organiques (solvants, tensioactifs, polymères) afin d'améliorer les propriétés optiques et mécaniques. Cependant le concept des matériaux hybrides "organique- inorganique" est apparu seulement très récemment avec la naissance de la chimie douce qui a décalé la recherche vers des nano composites plus sophistiqués et des structures originales. C'est dans ce cadre qui s'inscrit la synthèse des matériaux hybrides "organique-inorganique". On peut citer, par exemple, l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'optoélectronique, les systèmes catalytiques, le domaine médical ou pharmaceutique [1].

Les matériaux hybrides ne constituent pas forcément un simple mélange physique entre les deux matériaux. Les deux composants peuvent être intimement liés. Les propriétés des matériaux hybrides ne sont pas seulement la somme des contributions des deux composants, mais le type d'interface entre les deux matériaux élémentaire peut également jouer un rôle prédominant dans l'obtention de telle et telle propriété [2].

I-2-Définition des matériaux hybrides :

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux. [3].

I-3- Classement des matériaux hybrides :

Une classification simple, selon la composition chimique et leur nature des liens et des interactions entre les composants organiques et inorganiques :

I-3-1-Selon la composition chimique :

- Matériaux dopés : une composante est en faible quantité (moins de 1%)
- Matériaux dans lesquels la proportion de chacune des composantes est du même ordre de grandeur (composante minoritaire >10%) [4].

I-3-2- Selon leur nature des liens et des interactions entre les composants organiques et inorganiques :

La classe I : Correspond aux systèmes où les deux phases sont liées seulement par des faibles interactions telles que des interactions de van der Waals, des liaisons hydrogènes ou des forces électrostatiques.

Le schéma ci-dessous représente les matériaux de classe I qui sont des systèmes qui ne présentent que des liaisons ou interactions faibles tels que les liaisons hydrogènes, les forces de Van der Waals ou les forces électrostatiques. Pour cela, ces matériaux présentent un principal inconvénient qui est l'absence d'une parfaite homogénéité à l'échelle moléculaire. En plus la partie organique peut être extraite par simple lavage du matériau [5].

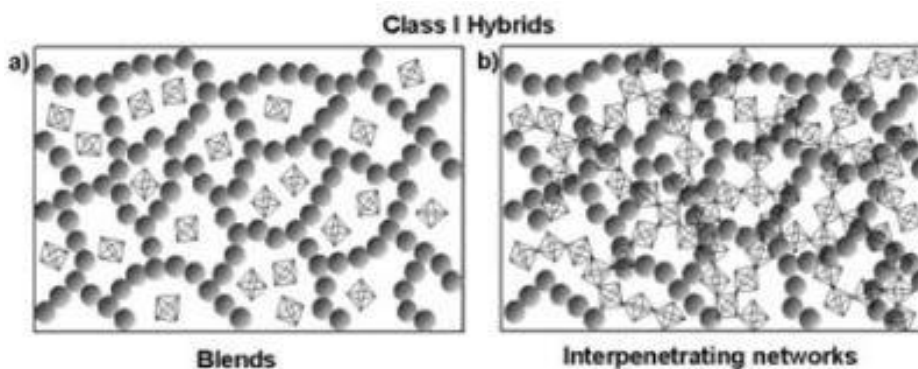


Figure 1: Représentation d'un matériau hybride organique -inorganique de classe I

Intérêts de la classe I :

- facilité de synthèse du matériau
- non nécessité de précurseurs métallo-organiques hétéro fonctionnels.
- facilité d'élimination si nécessaire de la phase organique.
- création facilitée d'architectures fonctionnelles par auto-assemblage (spontané) [6].

La classe II : les interactions peuvent être aussi bien faibles que fortes. La structure résultante présente deux types de configurations issues soit d'une greffe et une incorporation d'une phase dans l'autre [3].

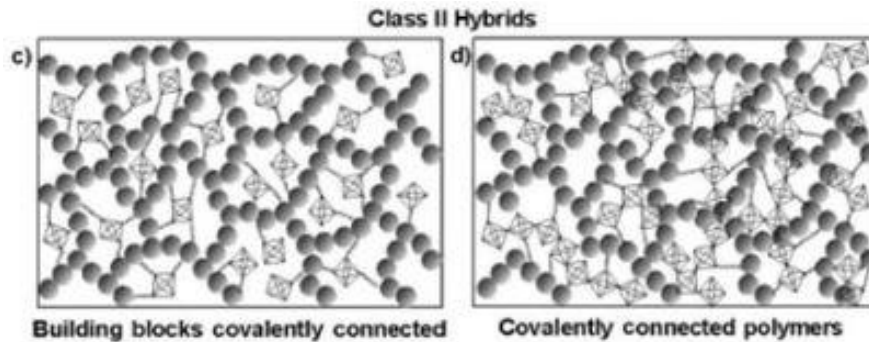


Figure 2: Représentation d'un matériau hybride organique -inorganique de classe II

Intérêts de la classe II :

- possibilité de synthèse de matériaux nouveaux à partir d'alcoxydes fonctionnalisés
- minimisation des séparations de phase
- meilleure définition de l'interface organique-inorganique qui permet par exemple un ajustement plus aisé de la balance hydrophile-hydrophobe [6].

I-4-Application des matériaux hybrides :

Les matériaux hybrides à caractère inorganique-organique ou biologique ne représentent pas seulement un nouveau champ de recherche fondamentale dans lequel la créativité du chimiste peut s'exprimer pleinement pour élaborer de nouveaux matériaux, mais ils permettent aussi, grâce à leurs propriétés nouvelles et remarquables associées à leur multifonctionnalité, l'émergence d'applications industrielles innovantes dans des domaines extrêmement variés.

En terme d'applications, certains hybrides ou nanocomposites organo -minéraux sont au niveau du développement de prototype tandis que d'autres sont déjà commercialisés .Leur nombre ne cesse de croître et les quelques exemples illustrant ce cours ne représentent qu'une petite partie du domaine.

Les matériaux hybrides sont déjà très utilisés dans l'élaboration de revêtements fonctionnels anticorrosion, antisalissures, antirayures, antieflets, autonettoyants, ou pour la décoration...

Les hybrides inondent les domaines de la micro-optique, de la micro-électronique ainsi que celui de la photonique. Leur utilisation comme couches diélectriques, isolants, et formateurs de nanostructures a largement débuté, circuits imprimés, microlentilles, guides

d'onde, cristaux photoniques, miroirs pour cavité laser, ne sont que quelques exemples de leur utilisation.

Dans les domaines de l'automobile, des nanocomposites hybrides sont incorporés dans les pneus verts, dans les systèmes de protection, les renforts et les structures allégées. Ils permettent d'optimiser les performances énergétiques des véhicules et donc de diminuer leur consommation. Les matériaux hybrides ont également pénétré les domaines du textile, de l'emballage, de la construction et de l'isolation thermique et phonique.

Certains hybrides sont en émergence dans le domaine de l'énergie sous la forme de piles flexibles, de cellules photovoltaïques hybrides, et de membranes pour piles à combustibles. Les sciences environnementales bénéficient de la mise au point de matériaux hybrides dans des domaines comme ceux concernant les capteurs et biocapteurs, la catalyse et la biocatalyse, la séparation, et les membranes sélectives.

Dans le domaine des applications médicales et de la cosmétique, les hybrides sont développés dans les implants et ciments dentaires, les soins et la protection du cheveu et de la peau, les prothèses, l'imagerie et les vecteurs thérapeutiques. Un domaine intéressant scientifiquement et très important du point de vue sociétal est celui des nano-sondes et des nano-vecteurs pour les applications biomédicales. En particulier, les vecteurs hybrides intelligents sont très prometteurs dans les domaines de l'imagerie magnétique ou optique, des soins et des traitements local des tumeurs [7-8-9-10-11].

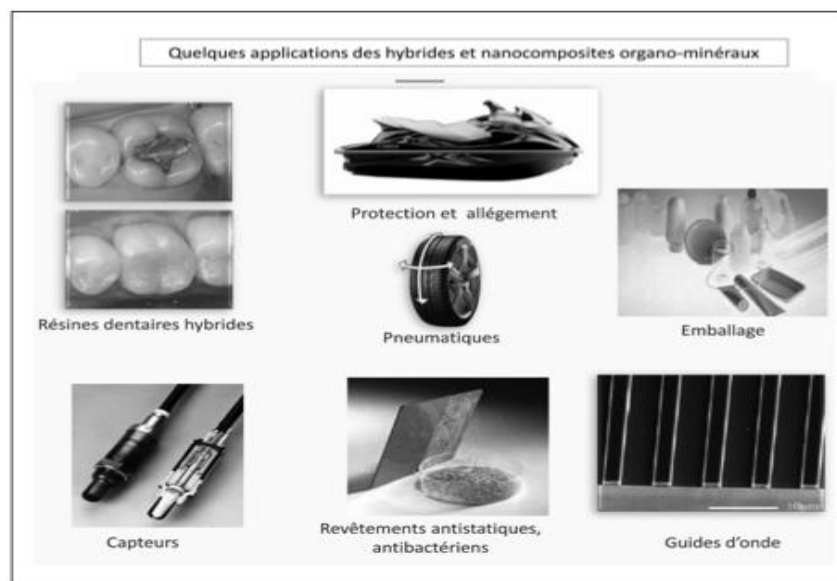


Figure 3 : quelques applications des hybrides et nanocomposites organo-minéraux.

II-La liaison d'hydrogène :

II-1-Définition de la liaison d'hydrogène :

La liaison hydrogène est une interaction attractive intra ou intermoléculaire entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote, l'oxygène ou le fluor, et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur. La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes. Il s'agit d'une attraction électrostatique, favorisée aussi par le fait que l'atome d'hydrogène est petit et qu'il peut se rapprocher beaucoup du doublet non participant de l'atome électronégatif [12].

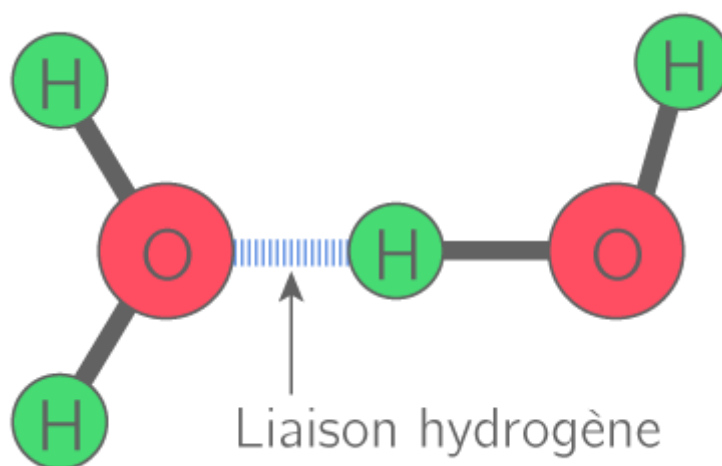


Figure 4 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.

Une liaison hydrogène faible est formée quand l'atome d'hydrogène est lié par covalence à un atome légèrement plus électronégatif, tel que le carbone (C-H...A). Elle peut aussi se former lorsque l'atome accepteur possède des électrons π [13].

II-2-Propriétés des liaisons hydrogène :

L'énergie d'une liaison hydrogène est de quelques dizaines de kilo Joules par mole, alors qu'une liaison de Van der Waals a une énergie entre 1 et 4 kJ/mol, pour plusieurs centaines de kJ pour les liaisons covalentes. L'énergie de la liaison hydrogène est d'environ 22,5 kJ/mol pour un dimère d'eau. La liaison hydrogène intervient dans une molécule lorsque l'atome d'hydrogène est uni à un atome très électronégatif, c'est une interaction attractive entre l'atome d'hydrogène qui est lié de façon covalente à l'atome donneur (noté D) tels que

l'azote (électronégativité : $\chi = 3$), l'oxygène ($\chi = 3,5$) et le fluor ($\chi = 4$), et un atome accepteur (noté A) similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur (Figure 05) Pour qu'un atome A soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons π polarisables. On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : D-H.
- L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A [14].

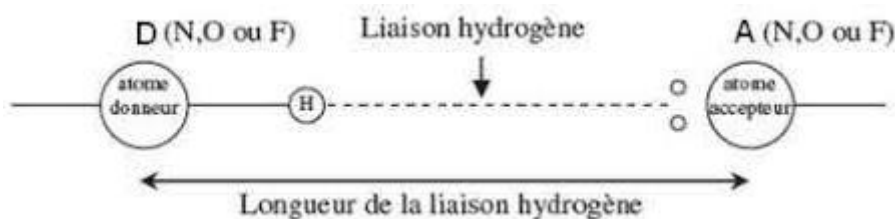


Figure 5 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.

II-3-Les différents types de liaisons hydrogène :

Les liaisons hydrogène peuvent être classées dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles :

II-3-1-Liaisons hydrogène fortes :

Ces liaisons sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur. Les liaisons hydrogènes fortes sont aussi formées quand la conformation de la molécule est telle, qu'elle force les groupes donneurs et les groupes accepteurs neutres à se lier par le biais d'un atome d'hydrogène. Elles sont connues dans ce cas sous le nom de liaisons hydrogène fortes forcées [15].

II-3-2-Liaisons hydrogène moyennes ou modérée :

La liaison hydrogène modérée, conventionnelle, ou normale est formée entre des groupements donneurs neutres A-H et des atomes contenant une paire libre d'électrons. Une longueur de liens située entre 1,5 et 2,2 Å et des angles de 130 ° à 180 ° avec des enthalpies entre 4 et 15 kJ·mol⁻¹ [16].

II.3.3 Liaisons hydrogène faible :

Ces liaisons sont semblables aux forces de van der Waals. Elles sont de catégorie électrostatique. Dans une interaction de ce type, la distance entre les atomes se situe entre 2,2 et 4,0 Å et l'angle que forme ces liens se situe entre 90 ° et 180 °, avec des énergies de liaison entre 1 et 4 kJ·Mol⁻¹ [17].

Tableau 1 : Caractéristiques des liaisons hydrogène fortes, modérées ou faibles. [17]

Type de liaisons H	Forte	Modérée	Faible
Energie de la liaison	>60KJ.mol ⁻¹	50-60 KJ.mol ⁻¹	<15 KJ. mol ⁻¹
Longueur D...A	2.2-2.5 Å	2.5-3.2 Å	>3.2 Å
Longueur H...A	1.2-1.5 Å	1.5-2.2 Å	>2.2 Å
Rapport entre les longueurs D-A et H-A	D-H~H-A	DH<H...A	D-H<<H...A
Angle DHA(*)	170-180	>130	>90
Directionnalité	Forte	modéré	Faible
Type d'interaction prédominante	Covalente	électrostatique	Electrostatique dispersive
Exemple	[F-H-F]-[H ₃ N-H-NH ₃]	HOH...OH ₂ , H=O.OH...O=C.OH	C-H...O, C-H...X, N-H...X

II-4-Propriétés de la liaison hydrogène :

L'une des caractéristiques les plus importantes de la liaison hydrogène ressort de sa définition, ainsi, si la formation de la liaison D-H...A est accompagné d'un affaiblissement de la liaison covalente D-H avec diminution concomitante à sa fréquence de dilatation, ceci est observé aux niveaux de la fréquence de dilatation qui se traduit par une considérable augmentation de la bande spectrale. Comme les liaisons covalentes, la liaison hydrogène est directionnelle :

Elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée. Elle n'est pas une interaction électrostatique du type force de Van Der Waals, entre des dipôles. La liaison hydrogène est en effet beaucoup plus intense (l'énergie de liaison est environ 10 fois supérieure à celle de la force de Van Der Waals).

L'énergie de formation de la liaison hydrogène est de l'ordre des énergies mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante (27°C). Aussi, de telles liaisons peuvent se tordre, se rompre ou se restaurer à cette température.

En outre, il existe une non négligeable densité électronique de transfert d'un accepteur de proton à un donneur. Enfin, la liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie [18].

II-5-Importance des liaisons hydrogène :

La réalisation de l'importance des liaisons hydrogène pour l'organisation structurale de macromolécules biologique est venu bien avant la détermination à résolution atomique de protéine et les structures d'acides nucléiques qui ont été rendue possible par les méthodes de cristallographie aux rayons X. Basée sur la combinaison de la diffraction de fibre de rayons X et les résultats des analyses de petites molécules de la structure cristalline, Watson, Crick et Franklin ont dérivé de la topologie de la double hélice d'ADN de la même manière que Huggins, puis Pauling, Corey, Branson avaient modelé le repliement spatiale des polypeptides à partir des résultats d'analyses de la structure cristalline des acides aminés.

Les liaisons hydrogène paires de bases de Watson-Crick ont ensuite été montré à être une caractéristique de toutes les structures de doubles hélices connues d'origine naturelle des acides nucléiques et la base pour le codage des génériques dans tous les organismes vivants. De même, parmi les liaisons hydrogène polypeptide proposé des régimes de cautionnement, La α -hélice et β -feuillet plissé, se sont révélés être les caractéristiques les plus récurrentes qui stabilisent les structures secondaires des protéines.

Toutes les recherches structurales ultérieurement fait sur les protéines et acides nucléiques ont renforcé le concept que, bien que les liaisons hydrogène sont des interactions faibles, elles sont la plus importante d'interaction atomique déterminant le pliage en trois dimensions de ces macromolécules biologiques.

Les liaisons hydrogène ont des propriétés fonctionnelles qui sont indispensables aux processus vitaux. Ils sont des interactions faibles par rapport aux liaisons covalentes ou ioniques, et peuvent donc être mit sous tension (activé) ou hors tension (désactivé) avec des énergies qui sont dans la fourchette des fluctuations thermiques à des températures de vie.

Cela signifie que les processus qui exigent une reconnaissance et réaction rapide d'intermoléculaires peuvent se produisent facilement. Les interactions fortes, avec des énergies de collage bien au-delà de ceux qui sont atteints par des liaisons hydrogène, entraverait sérieusement la circulation de l'information biologique et événements.

D'autre part, la faiblesse de la liaison individuelle est telle qu'elle n'est souvent pas suffisant pour assurer la force et la spécificité nécessaire pour les processus biologiques. Si les donneurs et les accepteurs des liaisons hydrogène sont disposés dans des géométries particulières, l'interaction des liaisons hydrogènes deviennent très spécifiques, avec des points forts additif et souvent coopérative.

Pour la description de ces propriétés, les notions de la structure de liaison hydrogène sont importants, et pour tout cela les liaisons hydrogène sont essentiels pour maintenir les molécules à l'état actif pour que les réactions biologiques se réalise [19].

Références

- [1] O ; Boubekka ; Thèse du doctorat ; **2011**.
- [2] V ; Vergnat ; Thèse du doctorat ; **2011**.
- [3] O ; Trabelsi ; Thèse doctorat ; Université de Reims Champagne–Ardenne ; **2011**.
- [4] A ; Romieu ; Matériaux hybrides org-inorg. introduction et généralités ;
[http ://mastercmpp.u-bourgogne.fr/pages_htmVsupport_annaes.html](http://mastercmpp.u-bourgogne.fr/pages_htmVsupport_annaes.html)
- [5] Marie-José Zacca Fadous ; Thèse doctorat ; L'université de Montpellier ; **2015**.
- [6] B ; Boulard, C. Chassenieux, A. Ribaud, M. Barré ; cours de Matériaux hybrides et mésoporeux, biomatériaux (4 ECTS).
- [7] C ; Sanchez ; Belleville P ; Popail M ; Nicole L ; Chem ; Soc ; Rev ; 40,696, **2011**.
- [8] C ; Sanchez ; Julian B ; Belleville P ; Popail M ; Chem .Soc.rev ;15,3559, **2005**.
- [9] H; Schmidt; J.Sol-Gel Sci. Technology; 40,115, **2006**.
- [10] M; Agerter. ; R;,Almeidia ; A ;Soutar; K ;Tadanaga ; H; Yang ; T ;Watanab ;J.Sol-Gel Sci Technology ;**2008**.
- [11] Coti K .k;Belowich M E ;Liong M ;Ambrogio M.W ;Lau Y.A ;Khatib H.A ;Zink J.I ;Kashab N.M ; Stoddart J.F ;Nanoscale,1,16-39,**2009**.
- [12] S ; Hoggas ; N ; Methazem. ; Mémoire master ; Université Khenchela ; **2012**.
- [13] F ; Guenifa ; Mémoire de Magister ; Université Mentouri-Constantine ; **2008**.
- [14] K ; Attab ; H ; Zouaghi ; Mémoire Master ; Université Larbi Ben M'hidi D'oum El Bouaghi ; **2020**.
- [15] M^{ed} Abdellatif. Bensegueni ; Thèse de Magister ; Université Mentouri Constantine ; **2007**.
- [16] M^{ed} .Nedjar; Abd El Malek. Berrehail ; Mémoire Master ; Université Khenchela ; **2020**.
- [17] A ; Khadri. Les liaisons hydrogène. Université Larbi Ben M'hidi D'Oum El Bouaghi. **2010**.
- [18] N ; Moussa Slimane ; Mémoire Magistère ; Université Mentouri-Constantine ; **2008**.
- [19] S ; Ouilia ; Mémoire de Magistère ; Université Mentouri-Constantine ; **2010**.

Chapitre III :
Techniques
Expérimentales



PARTIE A

Chapitre III : Techniques expérimentales

I- Introduction :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.

Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs indices $(h\ k\ l)$ dans un système de repérage de l'espace.

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations structurales sur des matériaux moléculaires via la détermination de leur distribution électronique. Elle peut être utilisée pour différents types d'études : les minéraux et sels inorganique, les molécules organique, organométalliques, protéines dont la taille peut aller de quelques atomes à plusieurs milliers [1].

II-Diffraction des rayons X :

II-1-Généralité sur la diffraction des rayons x :

Le 8 novembre 1895, Röntgen enveloppe d'un carton noir un tube de Crookes alimenté par une bobine de Ruhmkorff, c'est à dire par un transformateur élévateur excité par des impulsions électriques récurrentes. Il se produit donc, à chaque impulsion, une décharge électrique dans le gaz à basse pression remplissant le tube. Ayant placé ce tube dans l'obscurité, Röntgen observe une fluorescence sur un écran en papier recouvert de platinocyanure de baryum. Ce corps présent la propriété d'être fluorescent, c'est à dire d'émettre de la lumière lorsqu'il est excité par des photons. Cette fluorescence apparaît lorsque le papier est disposé à une distance inférieure à deux mètres du tube, et cela, même lorsque ce papier est protégé par l'interposition d'un carton noir. Röntgen en conclut qu'une radiation

invisible de nature inconnue, qu'il nomme rayonnement X, est produite par le tube et est la cause de la fluorescence observée [2].

II-2-Définition des rayons X :

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique, au même titre que la lumière visible, l'ultra-violet, l'infrarouge, les micro-ondes, les ondes radio ou les rayons gamma. Les ondes électromagnétiques sont classées et nommées en fonction de leur domaine de fréquence (Figure 1). Bien que de même nature, les ondes d'un domaine de fréquence à l'autre correspondent à des mécanismes d'émission différents et exigent des techniques différentes de détection.

On appelle rayons X les ondes électromagnétiques dont les fréquences sont comprises entre 10^{16} Hz et 10^{20} Hz. Les longueurs d'ondes sont de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-12} m, et les énergies des photons X sont comprises entre 40 et 4×10^5 eV. Ces énergies sont de l'ordre de grandeur des énergies de liaison des électrons des couches internes des atomes (de l'ordre du KeV). Le domaine des rayons X se situe entre l'ultra-violet et les rayons gamma [3].

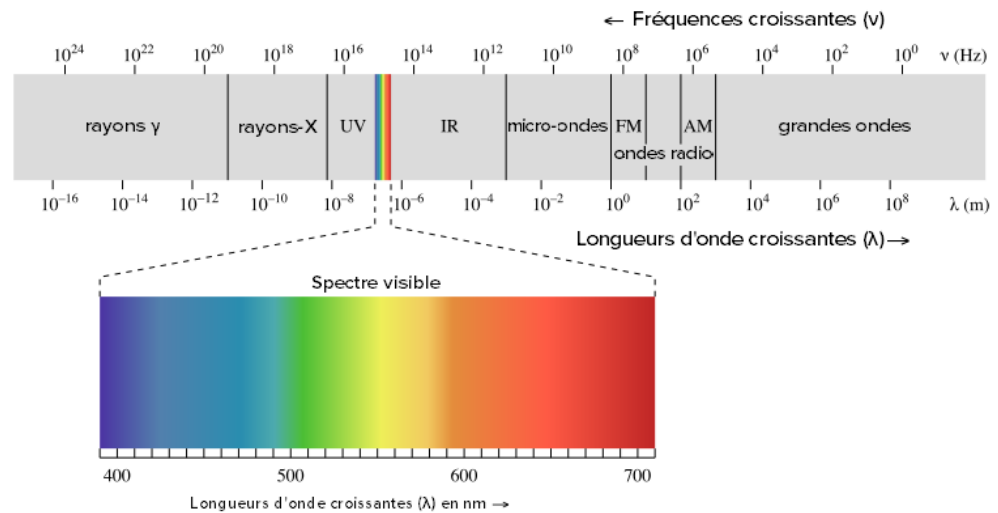


Figure 1 : Spectre électromagnétique des longueurs d'ondes.

II-3-Propriété des rayons x :

- Les rayons X se propagent dans le vide en ligne droite avec une vitesse égale à C (vitesse de lumière).
- Les rayons X ne sont ni déviés par les champs électriques ni par les champs magnétique.
- La production des rayons X est un phénomène atomique (ce sont des photons produits à l'extérieur du noyau) c.-à-d. c'est une conséquence directe des perturbations profondes subies par la structure de l'atome bombardé.
- Les rayons X sont mous s'ils sont situés du côté des grandes longueurs d'ondes du spectre. Ils sont difficiles à détecter du fait de l'absorption de plus en plus considérable par toute la matière (même de faible densité).
- Les rayons X sont durs s'ils sont situés du côté des petites longueurs d'onde [4].
- Ils pénètrent facilement la matière molle (matière peu dense composée d'atomes légères comme le Carbone, l'oxygène ou l'azote) et sont efficacement absorbés par la matière « dure » (matière dense composée d'éléments lourds), c'est pourquoi ils sont très utilisés en imagerie médicale (radiographie) car ils traversent les tissus et sont stoppés par les Os [5].

II-4-Production des rayons x :

Les rayons X sont produit dans des tubes à rayons X également appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude. Le principe est le suivant : Des électrons émis par une cathode (un filament, le plus souvent en tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique) sont accélérés par une différence de potentiel élevée (de 10 à 150 KV) en direction d'une cible constituée d'une anode en métal (en tungstène également).

- Le freinage des électrons par les atomes de la cible crée un rayonnement Continu (rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung) dont une partie dans le domaine des rayons X.

Les électrons accélérés ont une énergie suffisante pour exciter certains des atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. Ces atomes excités émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental une faible portion, 1% environ de l'énergie

cinétique cédée par les électrons est rayonnée sous forme de rayons X, les 99 % restants sont convertis en énergie thermique [6].

II-4-1-Tube à rayons X (Coolidge) :

Les tubes à rayons X (Figure 2) fonctionnent de la manière suivante. Dans une enceinte de verre où règne un vide poussé, des électrons sont émis par un filament dans lequel circule un courant électrique. Ceux-ci sont accélérés en direction d'une anode par un champ électrique créé par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 150 kV) entre le filament qui sert de cathode et l'anode. Ces électrons entrent en collision avec la cible que constitue le métal de l'anode. Des rayons X sont alors produits par deux mécanismes distincts

D'une part, les électrons, se déplaçant à une vitesse très élevée, ont une énergie cinétique suffisante pour perturber les couches électroniques internes des atomes de la cible. Ces atomes, dans un état excité, vont alors émettre des rayons X en retournant à leur état fondamental. D'autre part, le ralentissement des électrons dans la matière produit un rayonnement de freinage comportant des rayons X [7].

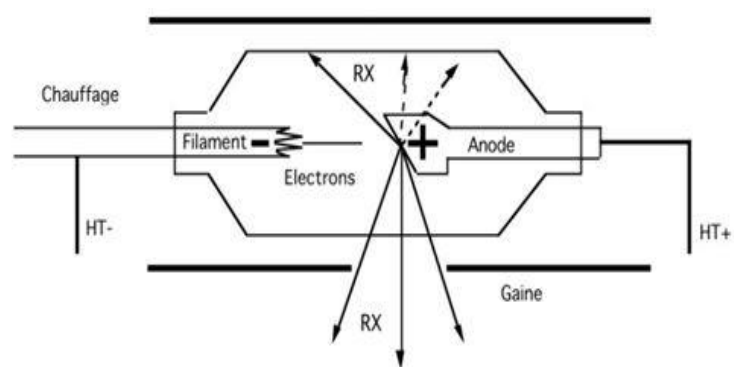


Figure 2 : schéma d'un tube à rayons X.

HT : haute tension d'accélération.

RX : rayons X émis par l'anode [1].

II-4-1-1-Electrons lents- Spectre Continue :

Toute charge accélérée produit un rayonnement électromagnétique. Le rayonnement de freinage, ou Bremsstrahlung, est émis lorsqu'un électron incident subit, lorsqu'il s'approche d'un noyau atomique de la cible, une force électrique F qui incurve sa trajectoire. L'accélération centripète qui en résulte provoque l'émission d'un rayonnement électromagnétique, pouvant prendre la forme d'un photon X d'énergie E prélevée sur l'énergie cinétique de l'électron (figure 3).

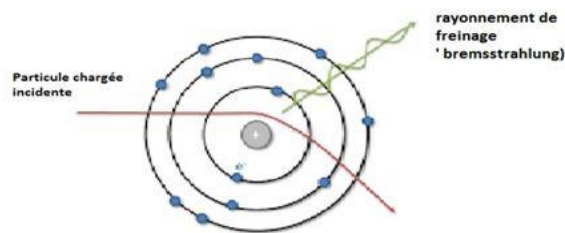


Figure 3 : rayonnement de freinage.

Dans ce processus, l'électron incident peut perdre toute son énergie cinétique E_{CIN} en une fois, ce qui donne une limite supérieure à la fréquence du photon émis [8].

II-4-1- 2-Electrons rapides, Spectre de raie :

Au spectre continu émis par une anode bombardée par un faisceau d'électrons se superpose un spectre de raies caractéristiques qui ne dépend que de la nature de l'anode, c'est-à-dire du numéro atomique Z de la matière qui constitue l'anode (Généralement, $Z > 30$). Sous l'effet du choc des électrons incidents, certains atomes de l'anode sont ionisés : un électron est arraché à l'atome dans le choc. Si l'électron arraché provient d'une couche interne de l'atome, les électrons des couches externes auront tendance à se précipiter dans la place laissée vide. Ce faisant, l'électron qui change d'orbite perd de l'énergie, qui est rejetée à l'extérieur sous la forme d'un photon : tel est le mécanisme d'émission des photons des raies caractéristiques de rayons X. (figure 4) [9].

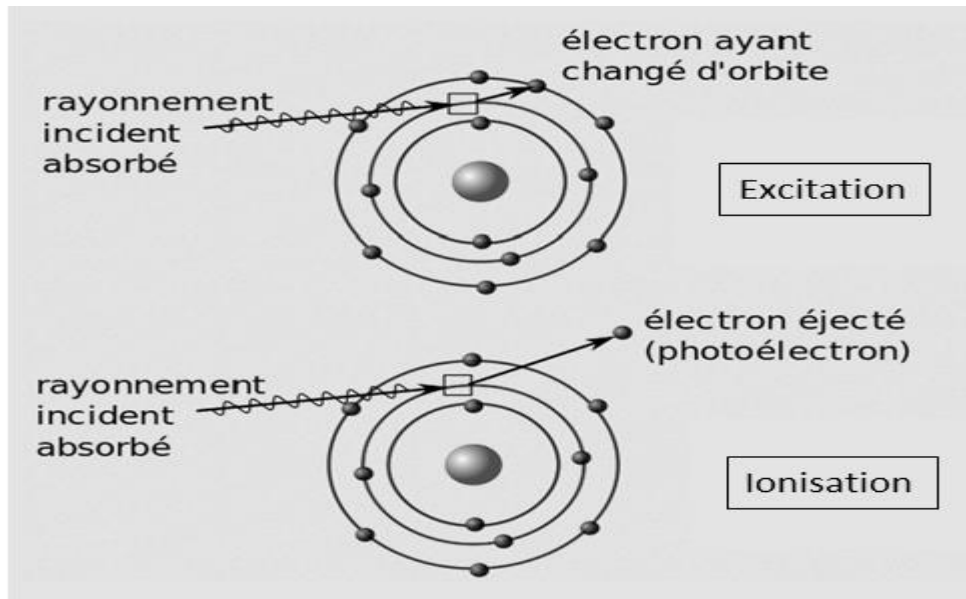


Figure 4 : excitation (a) et désexcitation (b) d'un atome.

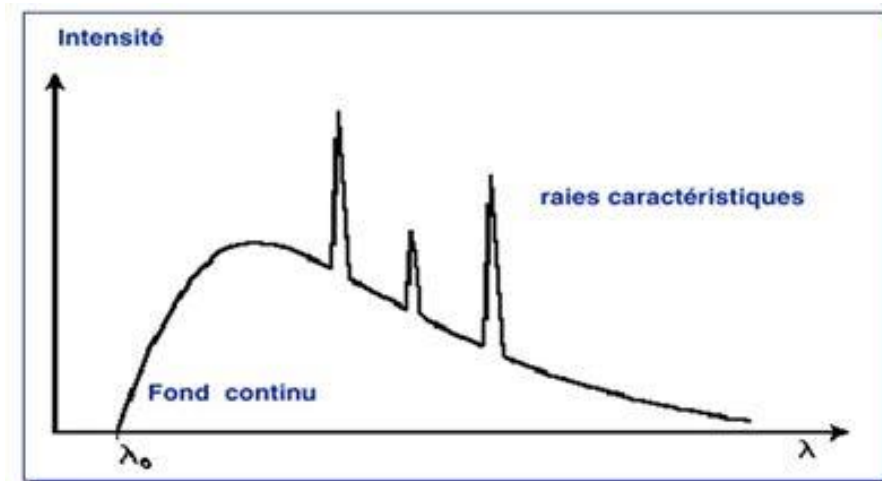


Figure 5 : Le spectre total : rayonnement de freinage + raies caractéristiques.

III-Interaction des RX avec la matière :

D'une manière générale, l'interaction entre des photons incidents et les électrons du matériau crée la diffusion des rayons X, et par des interférences destructives et constructives on a le phénomène de diffraction des rayons X. On note que, ce phénomène est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans le cristal.

Par ailleurs, La diffraction des rayons X est une méthode expérimentale qui fournit des différents niveaux d'informations dépendant de la résolution des données. Cette dernière permet d'obtenir des informations structurales des composés à partir de la détermination de leur distribution électronique [10].

Les rayons X sont affaiblis par la traversée de la matière, peuvent subir deux transformations.

1- Ils restent des photons mais ils sont déviés de leur trajectoire :

- Sans perte d'énergie : c'est un rayonnement diffusé sans changement de longueur d'onde. C'est la diffusion de Rayleigh ou diffusion cohérente.
- Avec légère perte d'énergie : c'est une diffusion avec changement de longueur d'onde. C'est l'effet Compton.

2- Ils sont absorbés par les atomes : c'est l'effet photoélectrique. Il y a alors réémission de deux sortes de rayonnements secondaires :

- des électrons.
- des rayons X de fluorescence dont la longueur d'onde est caractéristique de l'atome excité.

L'absorption totale est due à l'effet photoélectrique et à la diffusion qui est vraiment notable pour des courtes longueurs d'onde [11].

III-1-La diffraction des RX :

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg [1].

III-1-1-La loi de Bragg :

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou «distance interréticulaire »), alors les interférences sont constructives (Figure 6).

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », et λ est la longueur d'onde des rayons X (souvenez-vous que l'on travaille en monochromatique). C'est la loi de Bragg [12].

IV-Les méthodes d'analyses par diffraction x :

L'analyse par diffraction des rayons X ou diffractométrie X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique [1].

IV-1- Méthode de diffraction X sur monocristal :

Un monocristal est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace.

La diffraction des rayons X par les cristaux est un outil privilégié de détermination de la structure tridimensionnelle des molécules. En effet, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal. Le cristal étant un milieu périodique tridimensionnel, ces ondes diffusées interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction. La mesure de ces intensités diffractées donne alors accès aux composantes de Fourier de la densité électronique de la molécule. Une détermination structurale consiste donc à repérer, après un certain nombre d'étapes de calcul, les maxima de densité électronique, que l'on assimile aux positions atomiques [13].

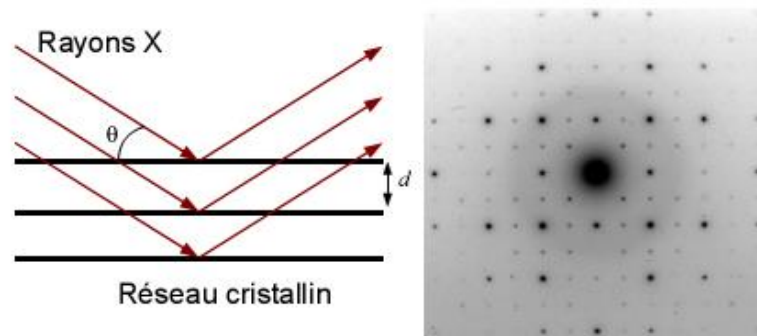


Figure 06 : Diffraction des rayons X sur monocristal.

Les intensités sont mesurées par des diffractomètres à monocristal munis de détecteurs électroniques (compteurs proportionnels ou à scintillation). Le cristal est positionné dans le faisceau par un goniomètre. Le goniomètre le plus utilisé est le modèle à 3 cercles avec berceau d'Euler. Le berceau d'Euler (cercle χ) entraîne une tête goniométrique TG sur laquelle est fixé le cristal. Ce berceau tourne autour de l'axe principal AP du système, axe qui est normal à la direction du faisceau incident RX. La rotation du berceau autour d'AP définit l'angle ω et la rotation autour de l'axe de la tête goniométrique définit l'angle Φ . Le détecteur tourne autour d'AP dans le plan équatorial. L'angle entre le faisceau primaire et l'axe du détecteur est 2θ .

L'angle 2θ est nul quand le détecteur est aligné avec le faisceau primaire ; χ est nul quand l'axe de la tête goniométrique est parallèle à l'axe principal ; ω est nul quand le plan du berceau est perpendiculaire au faisceau. L'origine des Φ est arbitraire. En principe les rotations χ et Φ suffisent pour placer un nœud réciproque dans le plan équatorial en position de diffraction. Mais à cause des problèmes d'encombrement stérique, la rotation ω est indispensable [14].

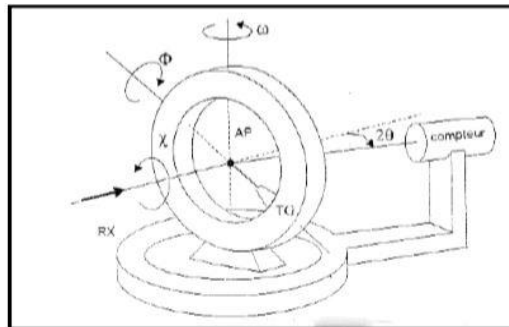


Figure 07 : Goniomètre à 3 cercles avec berceau d'Euler.

Un autre type de goniomètre est aussi utilisé (géométrie kappa), (figure 07). La fabrication de ce modèle est plus simple et il y a plus de place disponible pour placer un système de régulation thermique de l'échantillon. La démarche suivie lors de l'étude d'un cristal avec ces dispositifs comporte les étapes suivantes : Collage de l'échantillon sur la tête goniométrique et centrage optique dans le faisceau, recherche aléatoire de taches de diffraction. À partir des données collectées on détermine l'orientation du cristal (matrice d'orientation) et on fait une estimation des paramètres de maille, affinement des paramètres de la maille.

Les valeurs calculées dans l'étape précédente permettent de définir a priori les directions de diffraction. Les directions calculées pour des valeurs importantes de θ et pour un L'organigramme suivant (Figure 8) résume les différentes étapes mises en œuvre dans une analyse de diffraction des rayons X sur monocristal.

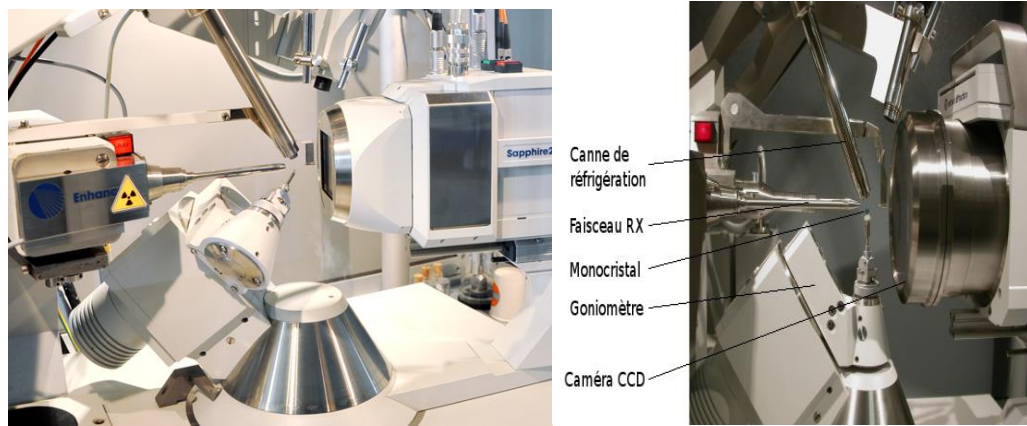


Figure 08 : Diffractionmètre Nonius 4 cercles à géométrie Kappa.

IV-2- Détermination structurale dans le cas d'un monocristal :

L'organigramme suivant (Figure 9) résume les différentes étapes mises en œuvre dans une analyse de diffraction des rayons X sur monocristal.

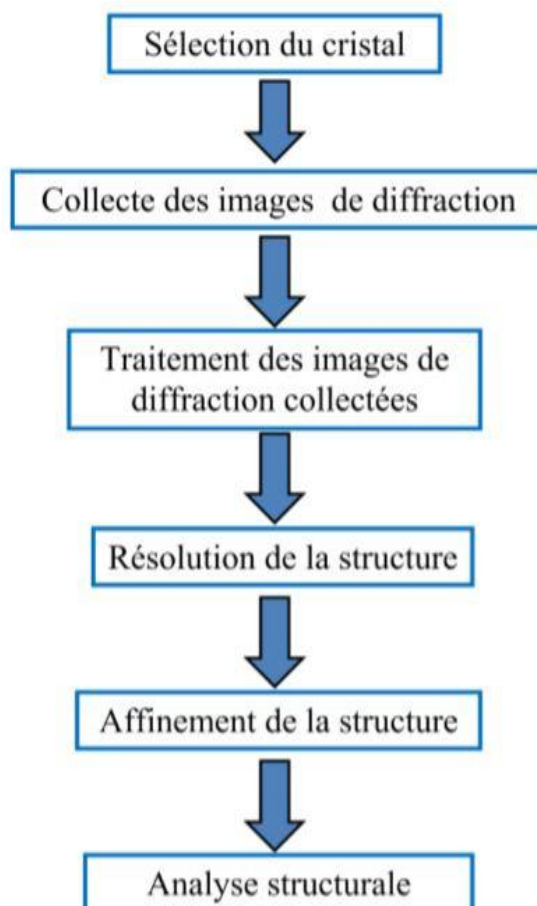


Figure 09 : Organigramme résumant les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur monocristal.

IV-2-1- Choix du monocristal :

La bonne qualité du monocristal qui constitue un élément de base pour une résolution structurale efficace. Il permet en effet d'obtenir, sans ambiguïté, un grand nombre de réflexions et de les mesurer la meilleure façon de s'assurer du caractère monocristallin du cristal choisi consiste à l'examiner au microscope polarisant. Il doit être suffisamment gros pour que les intensités diffractées soient convenablement mesurées et suffisamment petit pour que l'absorption soit négligeable. Si l'on dispose des cristaux groupés en agrégats, on tentera d'en isoler un à l'aide d'une lame de rasoir ou d'une baguette de verre effilée. Donc un monocristal est choisi en fonction de sa dimension et de sa morphologie, il doit être relativement brillant et présente une forme régulière.

IV-2-2-Collecte des images de diffraction :

Pour déterminer convenablement la structure d'un composé, il faut effectuer une collecte suffisante d'intensité de rayons X diffractés à une résolution adéquate de manière à ce que le maximum de plans réticulaires du composé soit enregistré (Figure 15).

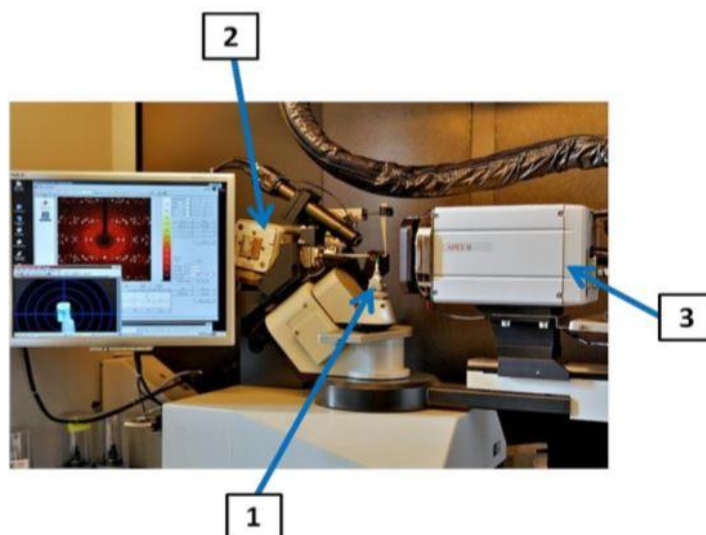


Figure 10 : Vue générale du diffractomètre BRUKER- APEX II

(1-Goniomètre, 2 Source Mo de Rayon X, 3- Détecteur CCD).

En général, cette collecte des données de diffraction se fait en deux étapes successives : Une collecte rapide suivie d'une collecte complète. La première collecte permet d'apprécier la qualité du cristal, de déterminer de manière approximative les paramètres de maille et de déterminer ensuite les conditions optimales de la collecte complète (stratégie de collecte des données). Cette détermination approximative des paramètres de maille du composé analysé se fait à partir des pics de diffraction obtenus sur une trentaine d'images collectées. La qualité et les conditions d'enregistrement déterminent la collecte des données et complète et réalise [15].

IV-2-3-Traitement des images de diffraction :

Après la collecte complète des différents pics de diffraction, leur traitement permet de déterminer le groupe d'espace du composé analysé et d'estimer les valeurs précises des intensités des réflexions collectées et les variances qui leur sont associées. Ce traitement se

fait en plusieurs étapes : l'indexation des pics de diffraction, leur intégration, la correction des intensités enregistrées et la moyenne nation des données.

IV-2-4-Correction des intensités mesurées :

La correction d'extinction est faite au cours de l'affinement. Par contre la correction du phénomène d'absorption, se fait soit par :

- Indexation des faces du cristal et la mesure de leur extension spatiale : C'est la correction numérique. Cette voie est laborieuse mais meilleure car le calcul de la transmission du cristal se fait réflexion par réflexion. Elle peut se faire à l'aide des logiciels Apex 2.
- Estimation d'un grand nombre de réflexions équivalentes mesurées avec des orientations différentes du cristal. Ceci permet de déterminer une surface de transmission du cristal analysé : C'est la correction semi - empirique. Elle est généralement faite via la méthode multi-scan. [16].

IV-2-5-Réduction des données enregistrées :

Après application des différentes corrections, la disposition d'un ensemble de réflexions ($h k l$) avec pour chacune une estimation de l'intensité diffractée et de son incertitude. Ces données sont moyennées dans le groupe de Laue du cristal pour :

- Vérifier la qualité de la mesure faite (équivalence des réflexions par des opérations de symétrie du groupe d'espace).
- Mettre à la même échelle les intensités collectées avec des conditions expérimentales différentes (temps d'exposition différents, utilisation de plusieurs cristaux,).
- Obtenir un fichier « nettoyé » contenant chaque réflexion mesurée associée à son intensité moyenne et à sa variance. Ceci se fait en appliquant des schémas de pondération qui donnent par exemple des poids très faibles aux intensités se démarquant de la moyenne.

IV-2-6-Résolutions et affinement structurale :

La localisation des atomes et l'affinement des structures s'effectués via les programmes respectifs SIR et SHELXL [17], disponibles dans l'interface WINGX. Le programme

SIR2004 [18] par exemple permet la résolution de la structure par les méthodes directes, il propose une interprétation du motif en affectant les atomes aux pics et permet de récupérer les résultats au format SHELX (.ins). Les différents paramètres structuraux, position atomiques, paramètres de déplacement isotropes et les occupations statiques des sites cristallographiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELXL. Les positions des atomes d'hydrogène se déterminent par analyse des cartes Fourier différence puis calculées. Les représentations structurales se réalisent à l'aide des programmes Ortep.

L'étape précédente permet de placer approximativement les atomes dans la maille. Mais il faut affiner leurs positions. On cherche à minimiser la quantité par moindres carrés sur tous les facteurs de structures observés F_o et calculés F_c .

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}|_{obs} - |F_{hkl}|_{cal} \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}|_{obs}}, \quad R_w = \left[\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} \left((F_{hkl}^2)_{obs} - (F_{hkl}^2)_{cal} \right)^2}{\sum_{hkl} w_{hkl} (F_{hkl}^2)_{obs}} \right]^{1/2}$$

Les facteurs d'accord ou de reliabilité, pondéré et non pondéré R et R_w doivent donc être les plus petits possibles [16].

Références

- [1] M^{ed} ;Nedjar ; AM ; Berrehail ; Mémoire de Master ; Université de Khenchela ; **2020**.
- [2] Jean-Jacques Samuëli, docteur ès sciences physiques ; La découverte des rayons X par Röntgen
- [3] I ;Boudraa. Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de phosphates Mixtes des métaux à valences II, III et V. Université Mentouri Constantine. ; **2010**.
- [4] Ch ; Heneche ; Mémoire Master ; Université de Khenchela ; **2013**.
- [5] M ; Ben abdallâh ; Production des rayons X ; Master 2 SIM ; **2013**.
- [6] D.A ;Skoog ; F.J ; Holler ; T.A ;Nieman ;(principes d'analyse instrumentale) ;de Boeck ;**2003**.
- [7] R ;Benredoune ; Influence des méthodes d'affinement cristallographique sur l'identification- optimisation-quantification- paramétrique des structures cristallines. Université des frères Mentouri de Constantine. **2018**
- [8] R ; Casta. Étude de l'émission électronique de nanoparticules d'or irradiées par des rayons X et mise au point d'une méthode de mesure de sections efficaces d'ionisation par impact de protons. Université de Toulouse ; **2015**.
- [9] A ; Iulia ; Imagerie par rayons X résolue en énergie : Méthodes de décomposition en base de matériaux adaptées à des détecteurs spectrométriques. Imagerie médicale. INSA de Lyon ; **2014**.
- [10] M H ; Benaissi ; Thèse De Doctorat ; Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem ; 2019.
- [11] M ; Merzoug. Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons x d'un nouveau composant hybride à base de l'anion sulfate et d'un dérivé pyrazinique. Université Larbi ben M'hidi Oum el Bouaghi ; **2011**.
- [12] O. Boubekka ; Thèse Doctorat ; Université Mentouri-Constantine ; **2011**.
- [13] R I ; Bahoussi ; Thèse Doctorat Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem ; **2017**.
- [14] V; S. Lamzin; R. S. Morris; Z. Douter; K. S. Wilson and M. Teeter; J. Biol. Chem. 274 ; 20753-20755 ; **1999**.
- [15] P ; Kenfack-Tsobnang ; Thèse de doctorat en chimie ; Université de Lorraine ; **2014**.
- [16] S E ; Taleb ; Mémoire Master ; Université Larbi ben M'hidi Oum el Bouaghi ; **2019**.
- [17] Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL97. University of Gottingen, Germany.
- [18] Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). SIR2004. J. Appl. Cryst. 38, 381-388.

Chapitre IV :
Surface d'Hirshfeld



PARTIE A

Chapitre IV : Surface de Hirshfeld

I-Introduction :

Au cours des dernières années, une nouvelle façon d'explorer les modes d'emballage et les interactions intermoléculaires dans les cristaux est décrite, en utilisant des surfaces de Hirshfeld pour partitionner l'espace cristallin. Les surfaces en trois dimensions de Hirshfeld et les cartes d'empreintes digitales 2D sont spécifiques pour les molécules construisant l'unité asymétrique du composé étudié. Les surfaces de Hirshfeld donnent une image en trois dimensions des interactions intermoléculaires dans un cristal en utilisant l'outil Crystal Explorer [1].

II-Définition de la surface de Hirshfeld :

La surface de Hirshfeld d'une molécule résulte d'une partition de l'espace séparant les atomes constituant cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le procrystal) suivant la distribution électronique des atomes considérés. Cette partition est définie par le rapport entre la somme de la densité électronique moyennée des noyaux atomiques composant la promolécule et la somme de la densité électronique moyennée des atomes constituant le procrystal.

En définissant $\rho_{A(r)}$ comme étant la densité électronique moyennée d'un noyau atomique A centré sur ce noyau, la surface de Hirshfeld résulte d'une fonction de distribution $w(r)$ définie par l'équation :

$$w(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{promolécule}(\mathbf{r})}{\rho_{procrystal}(\mathbf{r})} = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{molécule}]}{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{cristal}]}$$

La surface de Hirshfeld, entourant une molécule, est définie lorsque $w(r) = 0.5$, ce qui correspond à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celle des autres molécules du cristal. Afin de tirer un maximum d'informations de façon pratique, il s'avère impératif de transposer les résultats qui en résultent sous forme graphique [2].

III-Modes de représentations de la surface de Hirshfeld :

III-1-Propriétés des surfaces d_i et d_e :

La propriété la plus simple et la plus immédiatement utile pour cartographier la surface est la distance entre la surface et le noyau le plus proche externe à la surface, que nous appelons d_e [3]. Lorsque d_e est utilisé pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations quant à la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal [1].

III-2-Propriétés des surfaces d_{norm} :

Une autre façon de figurer les surfaces de Hirshfeld est de générer une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Cette façon de dépeindre la surface est nommée d_{norm} . Cette propriété est constituée par sommation de la contribution normalisée des d_e et d_i en rapport au rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'expression, d_{norm} est donné par l'équation suivante :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}}$$

Telles que :

- Le terme d_e correspond à la distance séparant la surface de Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur à cette surface.
- Le terme d_i correspond à la distance séparant la surface de Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de la surface [4].

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer de façon graphique, le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble. Encore une fois, un gradient de couleur est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié. Tel qu'illustré à la Figure01, ce gradient varie du bleu au rouge en passant par le blanc. En considérant des interactions intermoléculaires, les

domaines bleutés indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de van der Waals respectifs. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme du rayon de van der Waals des atomes considérés. La couleur rouge est employée pour représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de van der Waals des atomes voisins. De ces faits, il est approprié de suspecter la présence d'interactions non covalentes entre les atomes (ou groupe d'atomes) situés à l'interface des zones représentées en rouge qui mettent en évidence un rapprochement significatif entre ces atomes. La situation est plus délicate lorsque les domaines considérés sont dépeints en blanc, étant donné l'éloignement des atomes voisins qui est à la limite de la somme des rayons de van der Waals. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux [1].

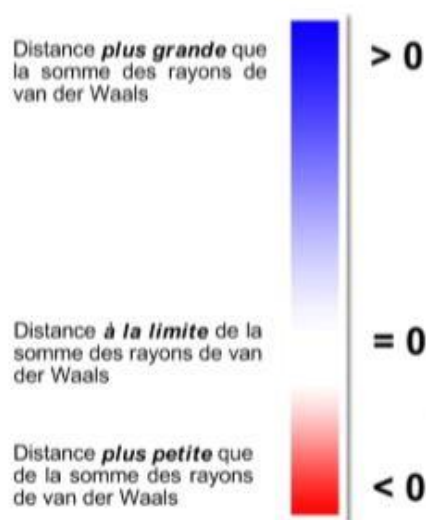


Figure 01 : Gradient de couleur employé pour couvrir les surface de Hirshfeld d'un cristal.

III-3-Notes sur les longueurs de liaisons C-H :

Les longueurs des liaisons C-H, obtenues à partir de structures élucidées par la diffraction des rayons-X, sont plus petites que les valeurs obtenues par diffraction des neutrons. Le logiciel "Crystal Explorer 3.1"[5], employé pour générer les surfaces de Hirshfeld, normalise les longueurs de liaisons C-H en tenant compte des grandeurs issues de la diffraction des neutrons. Ainsi, ce programme considère une valeur arbitraire de 1.083 Å pour n'importe quelle liaison C-H. Par diffraction des rayons-X, la longueur des liaisons C-H varie de 0.950 à 1.000 Å. Il s'agit là d'une différence importante de près de 14 %. Cette normalisation est motivée par le désir de générer des surfaces représentatives quel que soit la

méthode employée pour déterminer les structures. Cette façon de procéder fait ressortir des contacts impliquant des atomes d'hydrogène dont la distance séparant les atomes observés est plus grande que la somme des rayons de van der Waals de ces atomes. En conséquence, les surfaces de Hirshfeld font apparaître des contacts rapprochés qui ne sont pas observés lorsque le traitement se fait avec un logiciel tel "Mercury 2.3" qui illustre les longueurs de liaisons C-H telles que mesurées par diffraction de rayons-X. Lorsque l'analyse des surfaces de Hirshfeld fera apparaître des contacts qui ne sont pas observés en d'autres circonstances, nous définirons ceux-ci comme étant des contacts rapprochés limites [2].

III-4-Empreintes 2d Des Surfaces Hirshfeld :

Les empreintes digitales 2D de la surface étudiée permettent de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés [6]. L'empreinte 2D des surfaces de Hirshfeld constitue une autre façon d'analyser les informations complexes contenues dans la structure d'un cristal moléculaire. La distribution, sous forme graphique, de tous les couples (d_i , d_e) met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal de même que la fréquence des recouvrements. Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une empreinte des interactions moléculaires dans le cristal [2].

III -05-Attraction de la surface de Hirshfeld :

- Ce n'est pas une simple fonction de la géométrie moléculaire. La forme de la surface repose sur les interactions entre les molécules du cristal ainsi qu'entre les atomes de la molécule.
- Les surfaces de Hirshfeld englobent en douceur presque tout l'espace disponible autour des molécules.
- Des vides intermoléculaires, occupant typiquement moins de 5% du volume de cellules unitaires, existent là où plus de deux molécules contribuent de manière significative à la densité électronique locale totale.
- Les volumes moléculaires définis de cette manière s'imbriquent un peu comme le lego moléculaire.
- Les caractéristiques de surface reflètent l'interaction entre les différentes tailles atomiques et les distances de contact intermoléculaire, et donc les interactions intermoléculaires, d'une manière très subtile.

- Calcule simple et rapide .différentes propriétés peuvent être encodées sur les surface [7].

III -6-Crystal Explorer :

Crystal Explorer est un outil polyvalent et puissant pour étudier les interactions intermoléculaires et le tassement dans les matériaux cristallins à l'aide de la suite complète d'outils de surface Hirshfeld et de calculs de mécanique quantique ab initio.

Il peut être utilisé pour étudier de nombreux domaines de la chimie du solide, notamment :

- Interaction intermoléculaires
- Polymorphisme
- Effets de la pression et de la température sur les structures cristallines.
- Analyse des vides cristallins
- Relations structure-propriété

En cartographiant les densités de propriété mécaniques quantiques ab initio et d'autres mesures liées à la distance et à la courbure sur les surfaces de Hirshfeld, Crystal Explorer fournit des informations dans le cristal.

Une fonctionnalité récente de cette version est la possibilité d'afficher et de quantifier les vides dans les structures cristallines [8].

III -6-1-Historique des versions :

Dans le tableau 1 on peut voir quelques statistiques sur le nombre du téléchargement du programme Crystal Explorer qui augmente par le temps, et c'est une preuve que ce programme est un outil polyvalent et puissant pour étudier les interactions intermoléculaires à l'aide de la suite complète d'outils de surface Hirshfeld.

Tableau 1 : Les versions de programme Crystal Explorer.

Version	Téléchargements	Dernière mise à jour	Statut
Crystal Explorer 17.5	1291	Lundi 8 mai 2017	Approuvé
Crystal Explorer 3.1.0.20161202	521	Vendredi 2 décembre 2016	Approuvé
Crystal Explorer 3.1.0.20161122	470	Mardi 22 novembre 2016	Approuvé
Crystal Explorer	690	Lundi 9mai 2016	Approuvé

Références

- [1] Ouakkaf, A ; Thèse doctorat ; Université Larbi Ben Mehidi Oum El Bouzghi ; **2017**.
- [2] F ; Raymond ; Thèse présentée à la Faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph. D.) ; Université de Montréal ; **2010**.
- [3] M ; MEDJANI ; Thèse doctorat ; Université Frères Mentouri-Constantine **2018**.
- [4] BENAÏSSI ; H ; Thèse doctorat ; Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem ; 2019.
- [5] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. *CrystalExplorer 3.1*. University of Western Australia. **2012**.
- [6] Parkin, A. Barr, G, Dong, W, Gilmore, C. J. Jayatilaka, D., Mckinnon, J. J., Spakman, M. A & Wilson, C. C. (2007)
- [7] F. L. Hirshfeld, *Chim. Acta*, 44, 129-138, **1977**.
- [8] [http: /www.hirshfeldsurface.net/wiki/index.php/CrystalExplorer_3.1_Release_Notes](http://www.hirshfeldsurface.net/wiki/index.php/CrystalExplorer_3.1_Release_Notes).

Chapitre I :
**Structure cristalline
de o-Carboxyanilinium
dihydrogenphosphate
(o-CADP).**



PARTIE B

Chapitre I : Structure cristalline de 2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate (2-CADP).

I-Introduction :

Ces dernières années les investigations sur les matériaux hybrides ont attiré l'attention vue leurs topologies structurales intéressantes et application potentielle dans le domaine des nouveaux matériaux [1-2], comme l'échange ionique, l'adsorption, l'identification moléculaire, la catalyse et le magnétisme [3-4]

Le but principal de la présente étude est d'examiner la liaison hydrogène dans la formes cristallines du 2-CADP [5]. D'autres structures ont été étudié : acide picrique acide anthranilique (1/2)[6], m-carboxyphenylammonium nitrate [7], m-carboxyphenylammonium bisulfate[8],L-Valiniumhydrogenphosphite[9],et m-carboxyphenylammonium monohydrogenphosphite [10], Guaninium dihydrogenphosphite dihydrate [11],2-carboxyanilinum dihydrogenphosphite [12].

L'étude cristallographique effectuée sur monocristal a permis de déterminer la structure tridimensionnelle du composé 2-CADP [13] qui cristallise dans le groupe d'espace P-1, sa structure cristalline est constituée d'une alternance de couches anioniques formées par les groupements H_2PO_4^- et des cations organiques $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ (Figure 1).

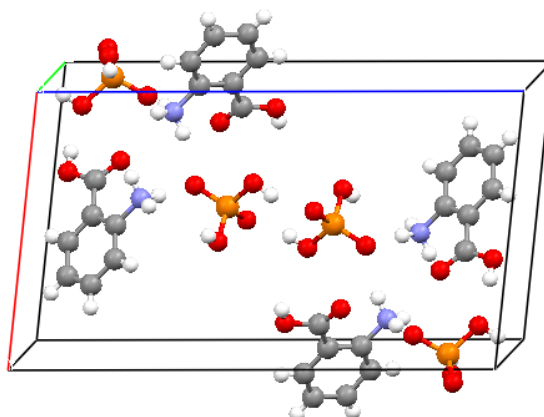
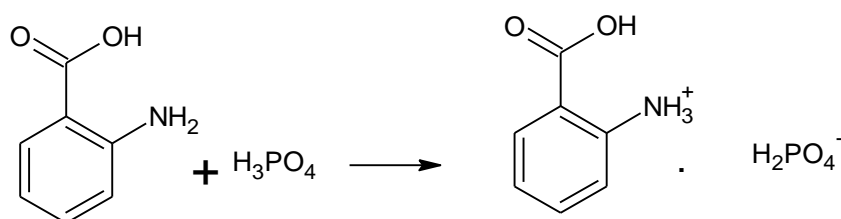


Figure 1 : Couches anionique et cationique.

II- Partie expérimentale :

II-1- Synthèse :

2-CADP est synthétisé à partir d'une solution aqueuse de quantités stœchiométriques de l'acide 2-aminobenzoïque et l'acide orthophosphorique selon le schéma réactionnel suivant :



Après quelques jours d'évaporation lente de la solution de réaction, des cristaux sous forme d'aiguilles sont apparus.

III- Etude structurale :

III-1- Enregistrement des intensités :

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre KAPPA CCD Nonius utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les paramètres de maille cristalline ont été déterminés par affinement par moindres carrés à partir de 8460 réflexions. Les paramètres concernant la collecte des données d'2-CADP sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Données cristallographiques et conditions de mesures de 2-CADP.

Température (K)	293(2)
Formule chimique	$C_7H_{10}NO_6P$
Masse molaire	235.13
Radiation/ longueur d'onde (\AA)	$K\alpha \text{ Mo} / 0,71073$
Monochromateur	Graphite
Groupe d'espace / système cristallin	P-1 / triclinique
Paramètres de maille (\AA , °)	$a = 4,8541(8)$ $b = 9,9845(9)$ $c = 10,4849(2)$ $\alpha = 108,383(5)$ $\beta = 97,816(8)$ $\gamma = 96,071(6)$
Volume (\AA^3)	471,74 (9)
Z	2
Goodness of Fit GoF (F^2)	1.079

III- 2- Résolution et affinement de la structure :

La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme SIR2004 [14] ; l'affinement des paramètres structuraux a été effectué à l'aide du programme SHELXL97 [15].

Les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des sections de série de Fourier différence. Les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des sections de série de Fourier différence. La structure définitive est alors obtenue après l'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes non hydrogènes menant à la valeur finale $R1 = 0,0372$ et $wR2 = 0,0903$. Une synthèse de Fourier différence finale de l'affinement ne montre pas de pics résiduels significatifs.

IV- Description et discussion de la structure :

La structure de 2-CADP obtenue par diffraction des rayons X montre qu'un transfert de proton s'est produit. Les anions et les cations sont liés avec des liaisons hydrogène de type O-H...O et N-H...O. Le réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène assure la cohésion de la structure ionique.

La structure de 2-CADP étudiée est formée par une entité anionique, qui est l'ion dihydrogenmonophosphate $H_2PO_4^-$ et une entité cationique monoprotonée qui est le o-carboxyanilinium $COOH-C_6H_4-NH_3^+$, (Figure 2).

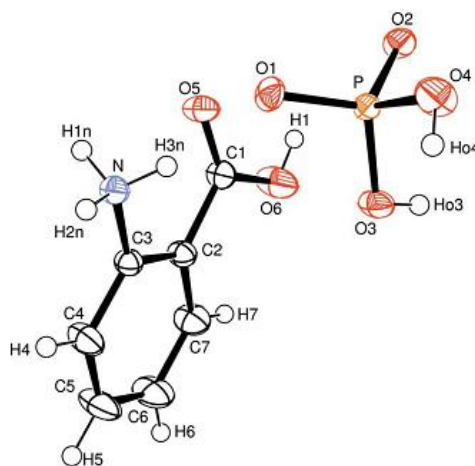


Figure 2 : ORTEP de l'unité asymétrique du $COOH-C_6H_4-NH_3^+ \cdot H_2PO_4^-$.

La jonction entre l'anion minéral et le cation organique est assurée par des liaisons hydrogène de type N-H...O. La structure de 2-CADP est formée par une alternance de couches anioniques et de couches cationiques. La projection de la structure suivant l'axe a

montré que celle-ci est formée de feuillets dont l'orientation est celle de la face (100) (Figure 3).

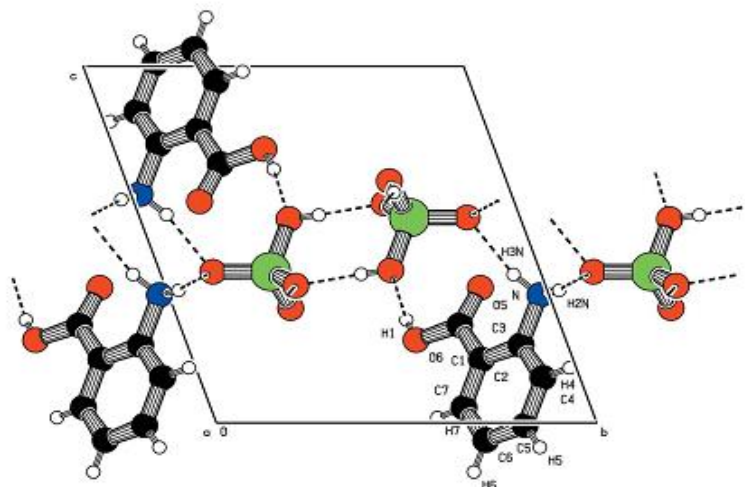


Figure 3 : Vue de la structure suivant la face (100).

Ces feuillets sont constitués par les cations organiques $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ entre lesquels se situent les anions H_2PO_4^- ; Ces ions sont liés entre eux par des liaisons hydrogène fortes et forment ainsi des chaînes infinies $[(\text{H}_2\text{PO}_4)_n]^-$ dans la direction de l'axe a (Figure 3). La cohésion intermoléculaire entre les anions et les cations est assurée par un réseau de liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O.

IV-1- L'anion dihydrogèmonophosphate H_2PO_4^- :

L'atome de phosphore P de coordination tétraédrique se trouve en position générale et forme des liaisons covalentes avec les atomes oxygènes. Les tétraèdres H_2PO_4^- sont caractérisés par deux types de liaisons P-O :

- Deux liaisons courtes P-O(T) [P-O1 = 1,502(1) Å, et P-O2 = 1,504(2)Å] qui correspondent aux atomes d'oxygène terminaux.
- Deux liaisons longues P-OH [P-O4 = 1,562(1) Å, et P-O3 = 1,579(2) Å] qui correspondent aux atomes d'oxygène non terminaux.

Trois types d'angles de liaisons O-P-O sont observés dans le tétraèdre H_2PO_4^- (Tableau 11), la valeur maximale est observée pour les atomes d'oxygène terminaux (O1-P-O2 : 115,84(6)°).

Les valeurs moyennes $\langle \text{HO-P-O} \rangle$ de 108,21(6) ° correspondent aux angles formés par des atomes d'oxygène terminaux et non terminaux. Quant à la valeur la plus faible elle est

observée pour les oxygènes non terminaux $\langle \text{HO-P-OH} \rangle$ de $106,23(6)^\circ$. Cette déformation du tétraèdre H_2PO_4^- , observée également dans d'autres structures similaires, est attribuée à une répulsion électrostatique entre les atomes d'oxygène terminaux [16-17].

IV-2- Le cation organique $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$:

Le cycle benzénique de 2-CADP possède une bonne planéité, les liaisons C-C sont comprises entre $1,383(19) \text{ \AA}$ et $1,3977(18) \text{ \AA}$ avec une valeur moyenne $\langle \text{C-C} \rangle$ de $1,3879(8) \text{ \AA}$ et la moyenne des angles du cycle est de $120(14)^\circ$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles admises pour un cycle benzénique. Les liaisons C-OH et C=O ont pour longueurs respectives $1,323(10)$ et $1,203(2) \text{ \AA}$.

Les angles autour de C1 montrent une hybridation sp^2 . Les distances et les angles de liaison du cation organique sont comparables à leurs homologues cités dans la littérature. L'environnement de l'atome d'azote est constitué par un tétraèdre régulier. L'atome d'azote N et dans le même plan que le cycle aromatique. Nous remarquons que les deux groupements exocycliques sont situés dans le même plan que le cycle benzénique. Dans les Tableaux 2 et 3, on trouve les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le cation $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$.

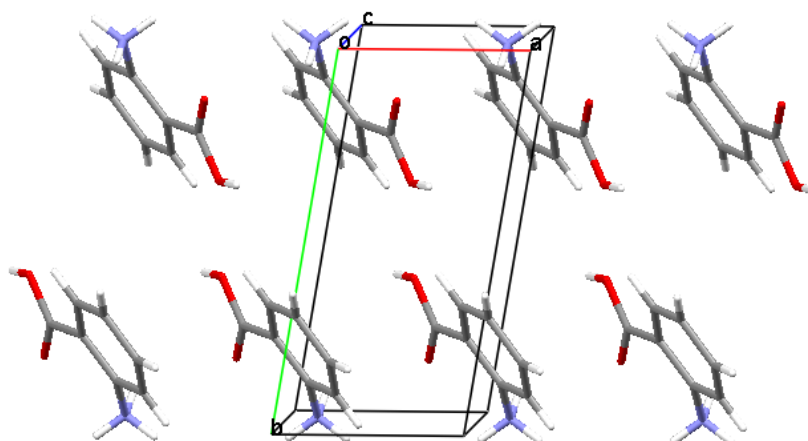
Tableau 2 : Les distances (A°) dans le cation $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$.

Atome (1)	Atome (2)	Distance (A°)
C1	O5	1,203(2)
C1	O6	1,3230(10)
C1	C2	1,4903(18)
C2	C3	1,3977(18)
C3	C4	1,3830(19)
C4	C5	1,389(2)
C5	C6	1,378(3)
C6	C7	1,385(2)
C7	C2	1,395(2)
Distance C-C moyenne : 1.3879 (8) pour le cycle		

Tableau 3 : Les angles de liaisons (°) dans le cation $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$

Atome (1)	Atome (2)	Atome (3)	Angle (°)
O6	C1	O5	122,62(13)
O5	C1	C2	123,48(12)
O6	C1	C2	113,87(12)
C1	C2	C3	120,80(12)
C1	C2	C7	120,66(12)
N	C3	C2	121,52(11)
N	C3	C4	117,74(12)
C3	C2	C7	118,49(13)
C2	C3	C4	120,72(13)
C3	C4	C5	119,77(14)
C4	C5	C6	120,28(14)
C5	C6	C7	119,96(15)
C6	C7	C2	120,78(14)
Angle C-C-C moyen : 120(14) pour le cycle.			

Les cations, s'enchaînent le long de l'axe a, et se développent parallèlement (Figure 4).

**Figure 4** : Enchaînement des entités cationiques suivant a.

V- Liaisons hydrogène :

Les cations organiques et les anions minéraux sont liés les uns aux autres par des interactions via des ponts hydrogène de type O-H...O et N-H...O donnant naissance à un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. La force de la liaison hydrogène peut être interprétée selon des critères de la distance O...O ou N...O et aussi selon les angles O-H...O, N-H...O.

De fortes interactions par pont hydrogène ($O2...O3=2,584(10) \text{ \AA}$) sont observées entre les groupements $H_2PO_4^-$ et forment ainsi des dimères de formule $(H_4P_2O_8)^{2-}$ (Figure 5) ; Trois types d'interactions sont observés dans cet arrangement moléculaire :

1- des interactions interanions de type P-O-H...O-P, observés entre les groupements dihydrogèmonophosphate qui forment d'une part des chaînes via l'interaction $O2...O4$ ($2,564(2) \text{ \AA}$) le long de l'axe **a** et d'autre part, des dimères cycliques de formule $[(H_2PO_4)]_n^-$ et des dimères de formule $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$ via l'interaction $O3...O2$ ($2,584(10)\text{\AA}$) (Figure 5).

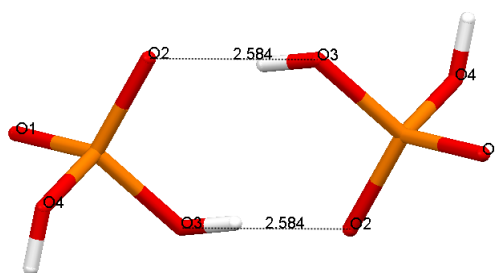


Figure 5 : Les dimères $[(H_4P_2O_8)]^{2-}$.

2- des interactions anions-cations sont observées d'une part entre les atomes d'hydrogène du groupement ammonium ($H1n$, $H2n$ et $H3n$) et l'oxygène terminal $O1$ de trois groupements $H_2PO_4^-$ appartenant aux couches anioniques différentes ($N-H1n...O1=2,852(2) \text{ \AA}$, $N-H2n...O3=2,888(10) \text{ \AA}$ et $N-H3n...O1=2,856(2) \text{ \AA}$). D'autre part, le groupement carboxylique établit une forte liaison hydrogène avec le groupement dihydrogèmonophosphate ($O6-H1...O3=2,794(2) \text{ \AA}$).

On remarque que $O3$ agit en tant que donneur avec l'oxygène $O2$ du phosphate est accepteur avec l'oxygène $O6$ du groupement carboxylique. On constate que la distance $[O3...O2]$ est courte dans la même couche si on la compare avec la distance $[O6...O3]$. On observe plusieurs interactions de type C-H...O dont $[C6...O2 = 3,399(2) \text{ \AA}]$ est la plus courte si on la compare avec d'autres interactions de ce type.

3- Les cations organiques sont connectés par une interaction intramoléculaire via l'atome C7 du cycle et l'atome d'oxygène O6 du groupement carboxylique [C7...O6=2,759(2) Å] avec un angle de 100.0°.

Les anions de dihydrogenmonophosphate, avec leurs quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'hydrogène, jouent un rôle important dans la cohésion de cristal ; on observe un réseau tridimensionnel complexe de la liaison d'hydrogène. Le cristal est stable par l'arrangement des couches parallèles des anions et des cations (Figure 6).

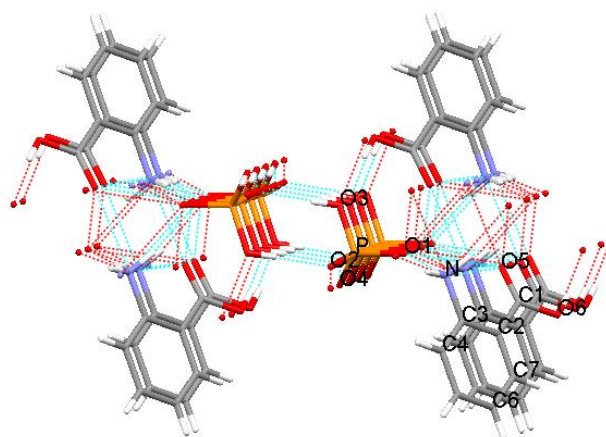


Figure 6 : L'arrangement des couches parallèles des anions et des cations.

Les longueurs et les angles décrivant le réseau de liaisons hydrogène sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °).

D—H...A	D—H (Å°)	H...A (Å°)	D...A (Å°)	D—H...A (°)
N-H3N...O1	0,89	1,98	2,856(2)	166,7
N-H2N...O1	0,89	2,01	2,888(10)	170,3
N-H1N...O1	0,89	1,97	2,852(2)	172,8
O3-H03...O2	0,82	1,77	2,584(10)	173,1
O4-H04...O2	0,82	1,78	2,564(2)	159,1
O6-H1...O3	0,82	1,98	2,794(2)	173,6
C6-H6...O2	0,93	2,67	3,399(2)	135,3
C7-H7...O6	0,93	2,44	2,759(2)	100,0

VI- Conclusion :

Un nouveau composé hybride à base de o-carboxyanilinium Dihydrogenmonphosphate est bâti sur la base d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène fortes anion-anion, anion-cation et cation-cation.

Les interactions anion-anion, principalement de type O-H...O, donnent naissance à des dimères s'enchaînant le long de l'axe b et intercalant les couches de cations. Les interactions cation-anion, de type N-H...O et O-H...O, assurent la jonction tridimensionnelle des différentes couches (anion et cation).

La construction des graphes unitaires et binaires du modèle des liaisons hydrogène présentes dans ce composé met en évidence un modèle de chaînes finies ou infinies de cycles pour les interactions inter-cations et pour les combinaisons où l'anion est donneur et le cation est accepteur. Les interactions cation-anion sont en majorité des chaînes finies.

Références

- [1] R. K. O; Siegel; E; Freisinger, S; Metzger, & B. J; Lippert, Am. Chem. Soc. 120, 12000–12007; **1998**.
- [2] L. J; Baker; G. A; Bowmaker; P. C; Healy; B. W; Skelton, & White, A. H. J. Chem. Soc. Dalton tras. 989-998; **1992**.
- [3] C .B; akeroy; A.M; Beatty. &Leinen, D.S; Angew.Chem.Int.Ed.38, 1815–1819; **1999**.
- [4] J. P; Hagrman; D; Hagrman, & Zubieta, J. Angew. Chem. Int. Ed. 38, 2638—2684; **1999**.
- [5] N ; Benali-Cherif; F; Allouche; A; Direm ; L ; Boukli-H-Benmenni; K ; Soudani ; Acta Cryst. E63, o2054--o2056; n **2007**.
- [6] I; Yasuko; N; Hiroomi; D; Mitsunobu.; I; Toshimasa.. & W; Akio; Acta Cryst. C53, 646-648; **1997**.
- [7] N ; Benali-Cherif ; A ; Cherouana ; L ; Bendjeddou ; H ; Merazig ; L ;Bendheif . & K;Bouchouit ; Acta Cryst. E58, 156-157; **2002**.
- [8] A ;Cherouana ; L;Bendjeddou; &N; Benali-Cherif ;Acta Cryst. E59, 1790—1792; 2003.
- [9] L; Bendheif;N; Benali-Cherif; L; Benguedouar ; K; Bouchouit ; & H; Merazig ; Acta Cryst. E59, 141-142; **2003**.
- [10] L ; Bendheif ; S ; Dahaoui; M;Fran\, cois ;N; Benali-Cherif & C; Lecomten ; Acta Cryst. B61, 700—709; **2005**.
- [11] L ; Bendheif ; K ;Bouchouit & N ; Benali-Cherif ; Acta Cryst. E59, 1407-1409 ; **2003**.
- [12] N ; Benali-Cherif; F; Allouche ; A; Direm ; K ;Soudani ; Acta Crystallographica ; Section E ; 65, o664; **2009**.
- [13] N ; Benali-Cherif ; A ; Direm ; F ; Allouche ; L ; Boukli-H-Benmenni ; K ;Soudani ; Acta Cryst. E63, o2643–o2645 ; **2007**.
- [14] M. C ; Burla ; R ;Caliandro ; M ; Camalli ; B ; Carrozzini ; G. L ; Cascarano ; De L ; Caro ; C ; Giacovazzo ; G ; Polidori ; & R ; Spagna ; SIR2004. J. Appl. Cryst. 38, 381-388; **2005**.
- [15] G. M ; Sheldrick ; SHELXL97. University of Gottingen, Germany; **1997**.
- [16] R. H ; Blessing ; Acta Cryst. B42, 613-621; 1986.
- [17] M. T; Averbuch-Pouchot; A; Durif, and J. C; Guitel ; Acta Cryst. C44, 99-102; 1988.

CHAPITRE II :
Analyse de la surface
Hirshfeld du composé
2-CADP



PARTIE B

Chapitre II : Analyse de la Surface de Hirshfeld du composé 2-carboxyanilinium Dihydrogenphosphate $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_4^-$

I-Analyse de la Surface de Hirshfeld de 2-CADP :

Les surfaces Hirshfeld ainsi que les empreintes digitales caractéristiques au composé (2-CADP) [1] ont été dessinées à l'aide du programme Crystal Explorer 3.1 [2].

La surface de Hirshfeld du composé étudié est présentée sur la Figure 1. Cette figure montre les surfaces cartographiées dans l'intervalle de $-0,782$ à $1,126$ Å. Les grandes taches rouges foncées sur la SH indiquent les interactions de contact étroit, qui sont principalement responsables des contacts de liaisons hydrogène significatifs. La (Figure 1.b) résulte d'une rotation de 180° par rapport à la (Figure 1.a).

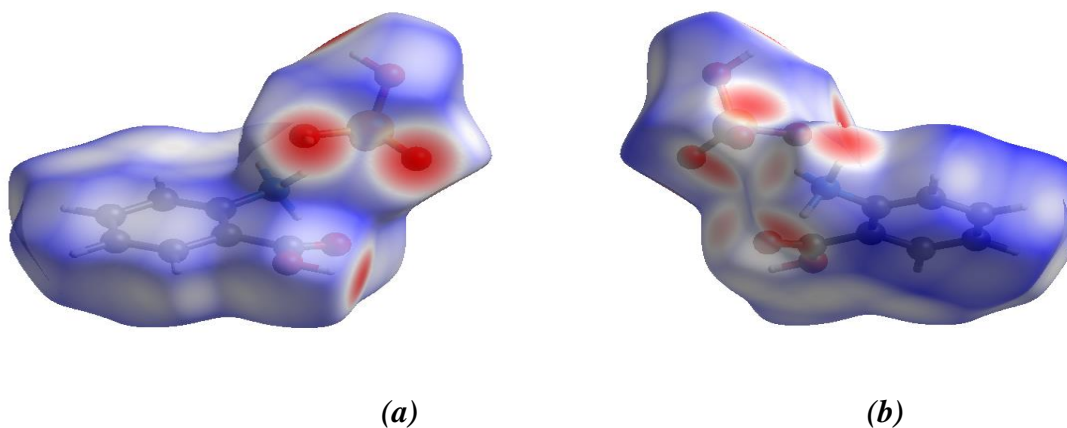


Figure 1 : a) Environnement moléculaire entourant la surface de Hirshfeld établie autour de (2-CADP), b) Rotation de 180° .

La figure 2 représente le mode de représentation d_{norm} de la surface de Hirshfeld du composé (2-CADP) entourée par d'autres molécules voisines où nous pouvons voir quelques contacts intermoléculaires les plus proches et montre des taches rouges pouvant être attribuées à des contacts intermoléculaires, et indiquant des positions de donneurs et/ou d'accepteurs d'hydrogène.

L'empilement cristallin du composé étudié est assuré par des liaisons faibles et fortes de type hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type O-H...O, N-H...O et C-H...O comme on peut le voir sur la figure2.

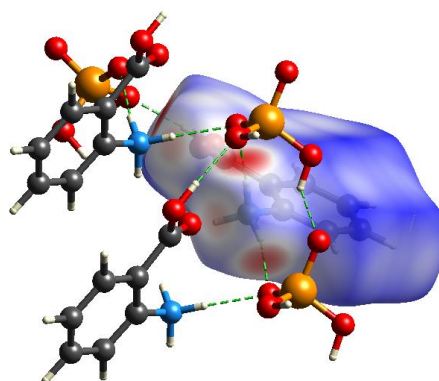


Figure 2 : Attribution des principales interactions intermoléculaires aux taches rouges du mode de représentation d_{norm} de la SH.

La Figure 3 illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la SH entourant le composé (2-CADP).

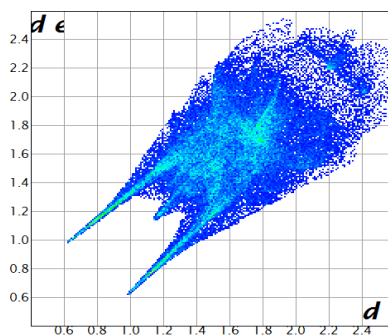


Figure 3 : Empreintes digitales du composé (2-CADP) montrant la totalité des contacts interatomiques.

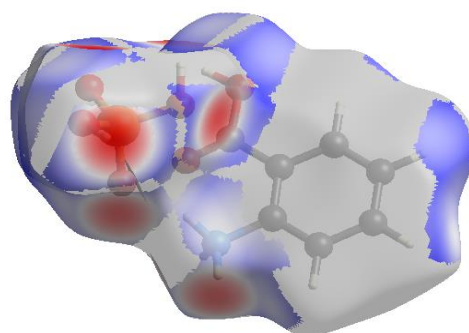
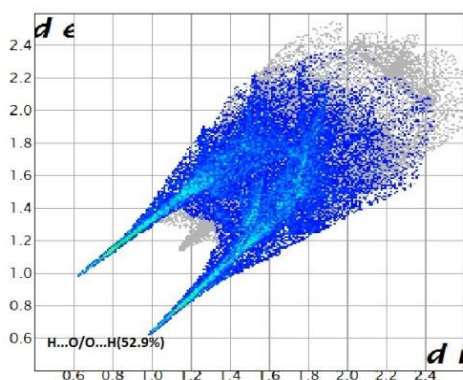
La décomposition des empreintes digitales est produite en appliquant un filtre afin de permettre l'identification des différentes interactions de la SH autour de l'unité asymétrique. L'interaction en question apparaît en couleur sur l'empreinte 2D ainsi que sur les Surfaces de Hirshfeld 3D, et le reste est nuancé en gris.

II-Les Contacts du composé 2-CADP :

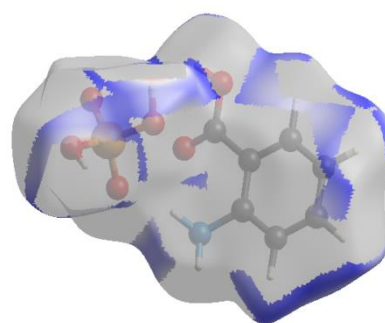
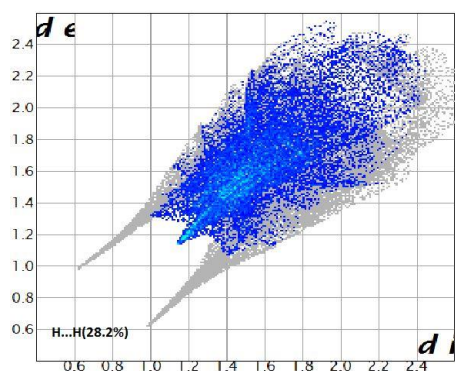
Les figures 4.a-g rassemblent les empreintes digitales résultant de la distribution des couples (d_i , d_e) et représentent la participation des éventuels contacts à la structure cristalline.

Cette figure indique que les contacts les plus importants pour l'unité asymétrique sont les interactions de type O...H/H...O qui contribuent avec un pourcentage de 52.9%, ce qui représentent plus que la moitié de la contribution totale à la SH du composé (2-CADP), suivis des contacts H...H et C...H/H...C avec 28.2 % et 11.6 %, respectivement. Quant aux contacts les plus faibles, ils constituent chacun une contribution de 7.2% à la totalité des interactions intermoléculaires observées dont les contacts :

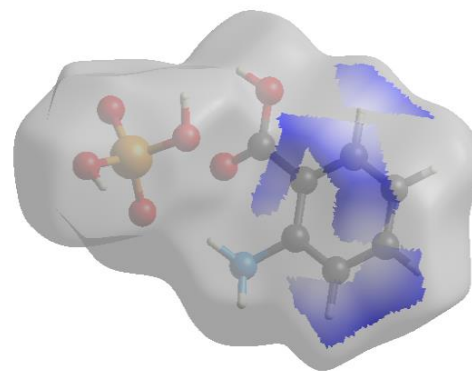
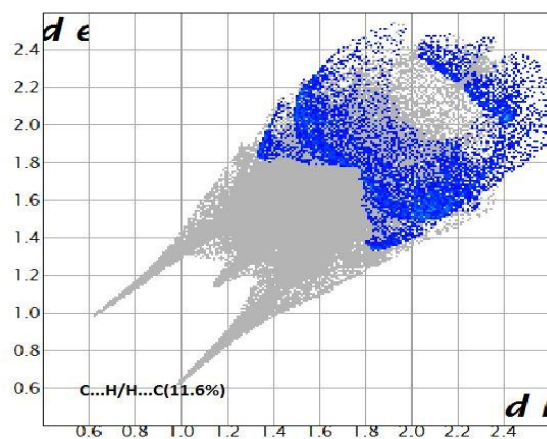
$$C...C = 3.5\%, C...O/O...C = 1.9\%, O...O = 1.8\%$$



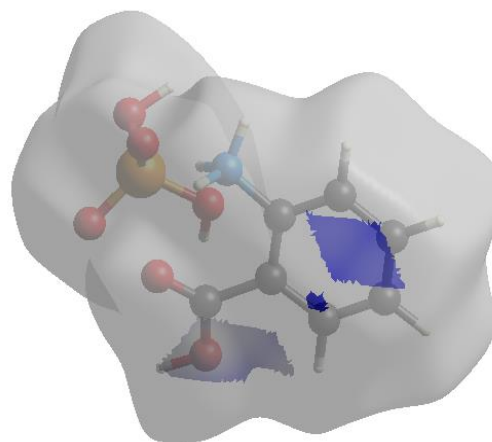
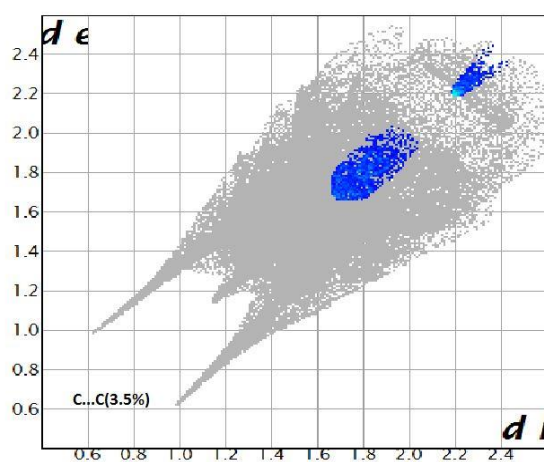
(a)



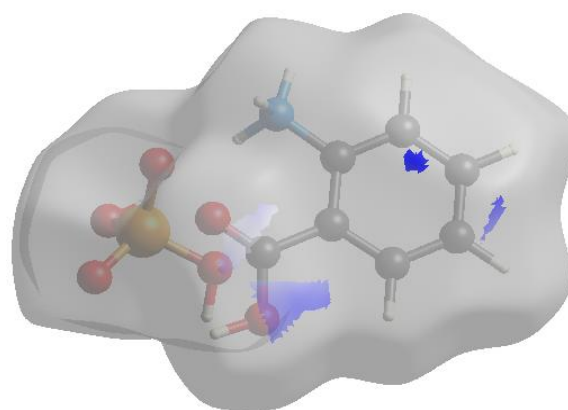
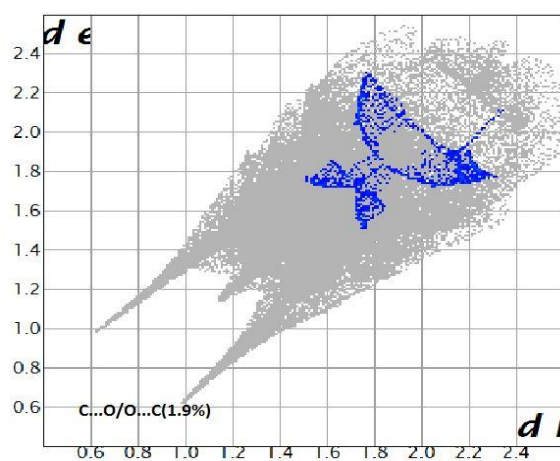
(b)



(c)



(d)



(e)

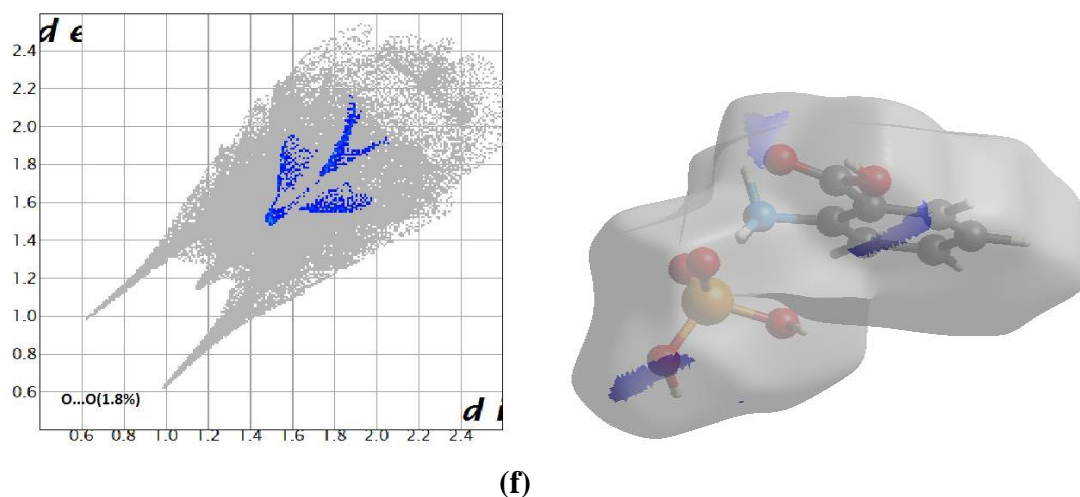


Figure 4 : Empreintes digitales avec pourcentages de contribution, à la SH globale autour du composé (2-CADP), des différents contacts interatomiques présents.

II-1- Contacts de type O...H/H...O :

Représentant plus que la moitié de la totalité des contacts intermoléculaires avec un pourcentage de 52.9 %. Les plus proches contacts O...H/H...O, sont situés à l'extrémité de la zone de points en forme de griffes symétriques.

La griffe supérieure est attribuée aux accepteurs d'hydrogène, tandis que celle située au niveau de la partie inférieure du graphique correspond aux donneurs d'hydrogène (Figure 5.a-5-b).

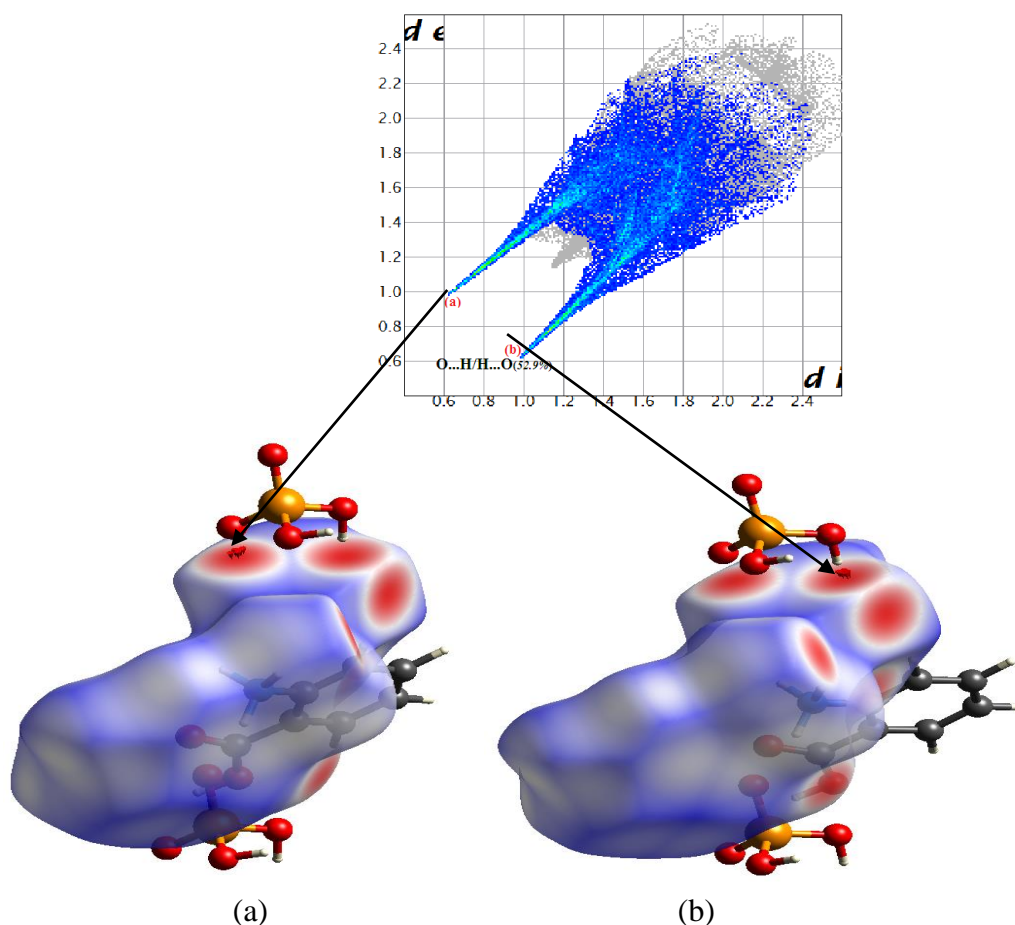


Figure 5 : a) La griffe supérieure est attribuée aux accepteurs d'hydrogène de l'anion. b) La griffe inférieure est attribuée aux donneurs d'hydrogène de l'anion.

Afin de mieux visualiser ce type de contacts et mettre en évidence les atomes qui y participent, une SH a été dessinée autour des anions et des cations séparément.

II-2- Contacts de type H... H :

Ce type de contact contribue à la surface totale autour de la molécule (**2-CADP**) avec pourcentages de (28.2%) (Figure 5.a). Dans cette figure, il est intéressant de noter l'existence de plusieurs paires (d_i , d_e) possédant des valeurs plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome d'hydrogène (1.20 Å).

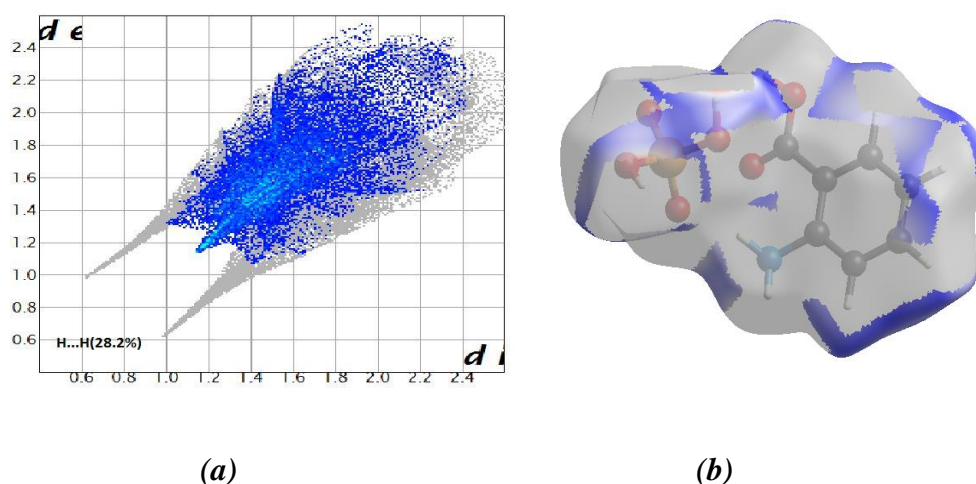


Figure 6 : La région H...H.

II-3- Contacts de type O...H :

L'empreinte digitale dans la Figure 7 illustre la relation existant entre les atomes d'oxygène des anions logés à l'intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes d'hydrogène appartenant aux cations, situés à l'extérieur de celle-ci. Elle montre que les contacts O...H de type anion-cation sont prédominants (28.6 %) autour des anions.

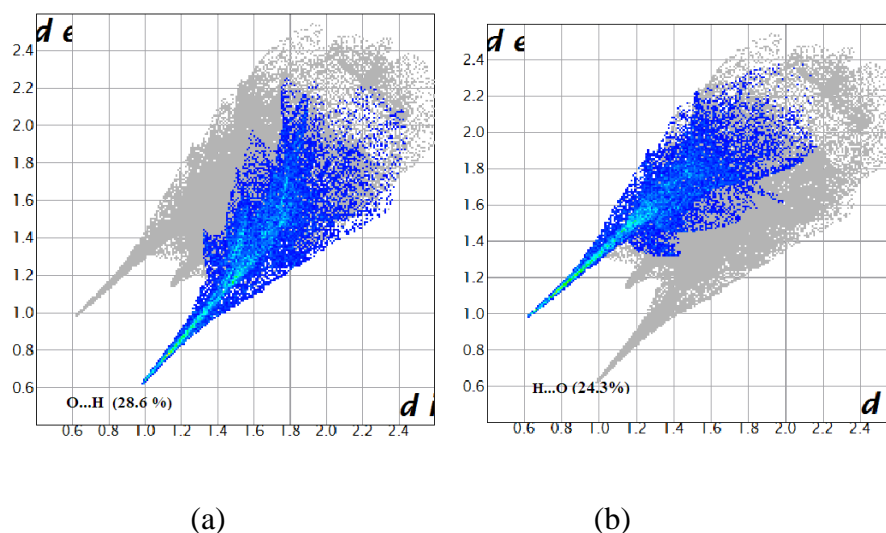


Figure 7 : Graphiques 2D représentant la contribution des contacts O...H à la SH établie autour a) des anions et b) des cations constitutifs du cristal.

II-4- Contacts de type C...H/H...C :

La Figure 8 illustre le graphique 2D des tous les contacts C...H/H...C contribuant à la surface totale autour du composé à transfert de protons (**2-CADP**) et représentant environ 11.6% de la totalité des contacts interatomiques au sein de sa structure cristalline. Cette figure est la représentation simplifiée qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes d'hydrogène et les atomes de carbone appartenant aux cations.

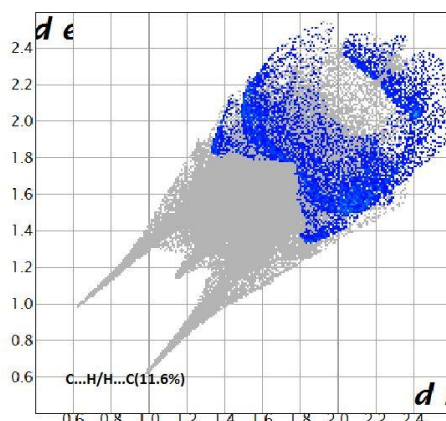


Figure 8 : Graphiques 2D représentant la contribution des contacts C...H/H...C à la SH

Afin de mieux comprendre la nature de ces contacts et identifier les atomes impliqués, des *SH* ont été construites autour des anions et des cations indépendamment.

III-Analyse de la Surface Hirshfeld des anions :

La figure 9 présente l'environnement moléculaire autour des anions avec la représentation d_{norm} , d_i et d_e de la SH. Tous les modes de représentation résument les principales interactions intermoléculaires à l'extérieur de la SH ; la position des taches rouges présentes sur la SH indique des donneurs ou accepteurs des liaisons hydrogènes.

Le mode de représentation d_{norm} de la SH montre la présence de deux (02) types d'interactions cations-anions, dont deux (02) de type N-H ...O et trois (03) de type O-H...O, représentant l'environnement moléculaire autour de la SH englobant les anions du composé $[\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-]$.

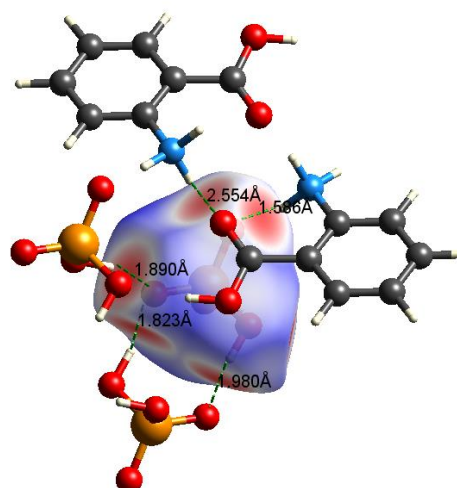


Figure 9 : Mode de représentation d_{norm} de la SH visualisant l'environnement anionique.

La figure 10 illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent à la SH autour des entités anioniques dans le composé $[\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{P O}_4^-]$.

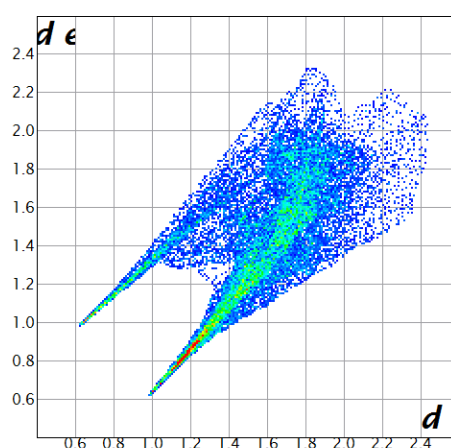


Figure 10 : Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les anions.

Le grand pic pointu (Figure 11.a) désigne les contacts de type O...H/H...O qui représentent plus de la moitié de la participation totale (76.6 %) à la SH autour des anions, suivis par des contacts H...H (16.5 %) (Figure 11.b).

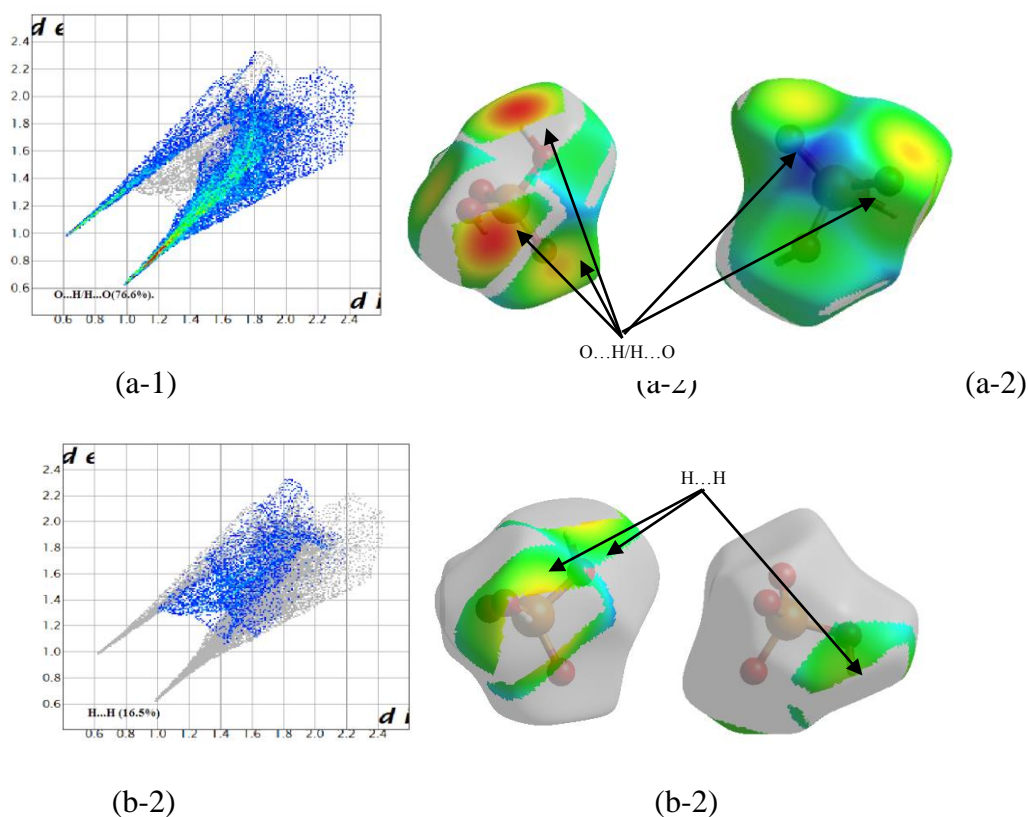


Figure 11 : Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la SH autour des anions

(a) O...H/H...O (b) H...H

D'autres contacts de types O...O (4.7%) O...C/C...O (2.0%) sont aussi présents.

IV- Analyse de la Surface Hirshfeld des cations :

Les SH établies à partir des fonctions d_e , d_{norm} autour des cations montrent la présence de plusieurs contacts. Les surfaces Hirshfeld, dépeintes aux (Figures 12.a et 12.b) et construites à partir de la fonction d_{norm} et d_e de la surface englobant les cations du composé **2-CADP**, démontrent la présence d'interactions analogues à celles observées autour des anions. Ceci est mis en évidence en rouge, indiquant une interpénétration importante des atomes d'hydrogène considérés au sein de la SH étudiée.

Les contacts les plus présents résultent de l'association des atomes hydrogènes logés à l'intérieur de la SH et des atomes hydrogènes situés à son extérieur, donnant quatre interactions entre cation-anion, dont trois de type N-H...O et une liaison O-H...O et une autre liaison C₆-H₆...O₂.

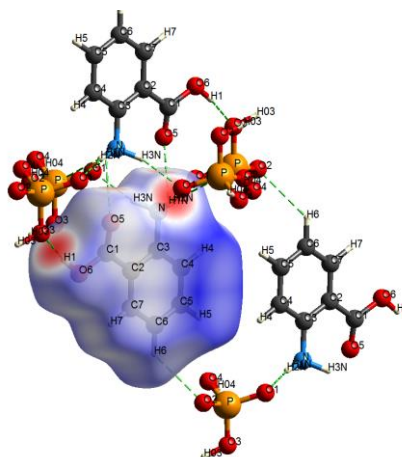


Figure 12 : Mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld visualisant les contacts cation-anion et anion-cation.

IV-1-Contacts de type O...H/H...O :

La contribution des contacts O...H/H...O à l'ensemble des interactions intermoléculaires constitutives de la SH établie autour des cations est de 35.5 %. L'extrémité du diagramme 2D ayant la forme d'une griffe (Figure 13) est localisée au niveau du point ($d_i = 0.78\text{\AA}$, $d_e = 1.5\text{\AA}$). L'examen du mode de représentation d_{norm} de la SH autour des cations a mis en évidence l'existence d'un contact O...H autour des cations 2-carboxyanilinium. Ce contact de type cation-anion est issu de l'oxygène terminal du groupement carboxylique O6 et l'hydrogène H1 de l'anion. Attribué à l'interaction O...H-O (figure 13), il appartient à la région des proches contacts et est identifié par une distance de 1.851\AA de la SH, représentant l'extrémité de la griffe définissant les contacts O...H.

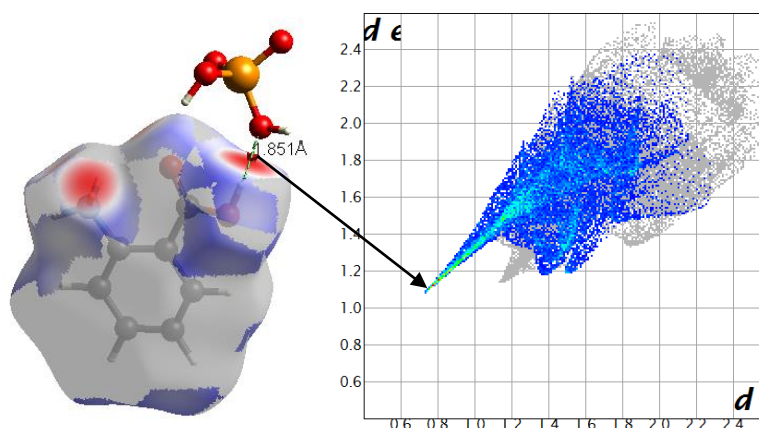


Figure 13 : Mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld visualisant les contacts cation-anion et cation-anion.

IV-2- Contacts de type H...H :

On note la présence de plusieurs régions jaunes situées sur la surface de la représentation de qui sont issues de la proximité des différents atomes d'hydrogène délimitant la SH qui entoure les cations, en générant ainsi des contacts de type H...H dont la contribution est la plus dominante et est de 30.6% (Figure 14).

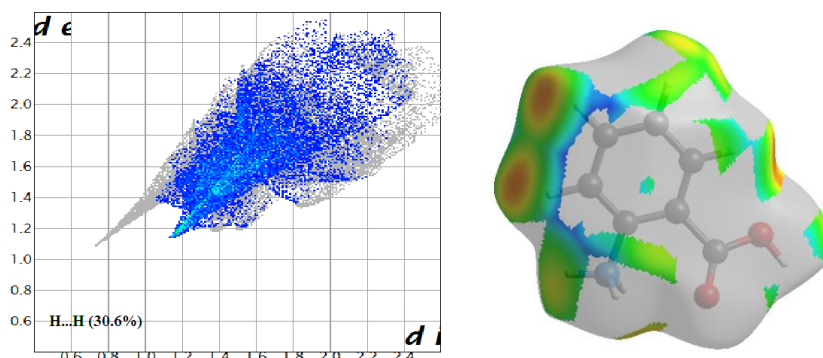


Figure 14 : Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la SH autour des cations de type H...H

IV-3- Contacts de type C...H/H...C :

Le Mode de représentation d_i (Figure 15) de la surface de Hirshfeld identifie le motif résultant de l'empilement partiel de la molécule, ce qui est caractéristique d'un empilement de type π .

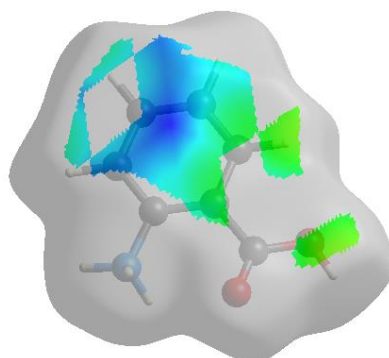


Figure 15 : Mode de représentation d_i de la surface Hirshfeld visualisant les contacts C...H/H...C du cation.

La représentation graphique en employant le d_i dépeint la surface de Hirshfeld est assignable aux interactions de type C...H/H...C avec une contribution assez importante de

16.8% (voir figure 17.b) des atomes hydrogènes et des carbones des cycles cationiques situés de part et d'autre part de la surface entourant les cations.

Dans la Figure 16 sont présentés les graphiques répertoriant la relation entre les distances d_i et d_e .

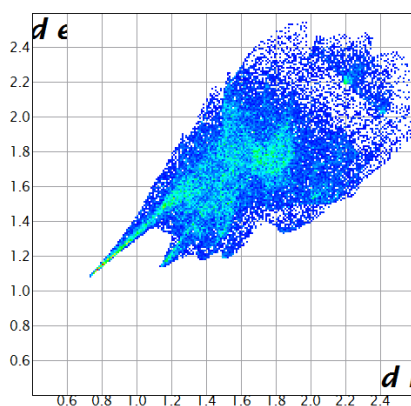
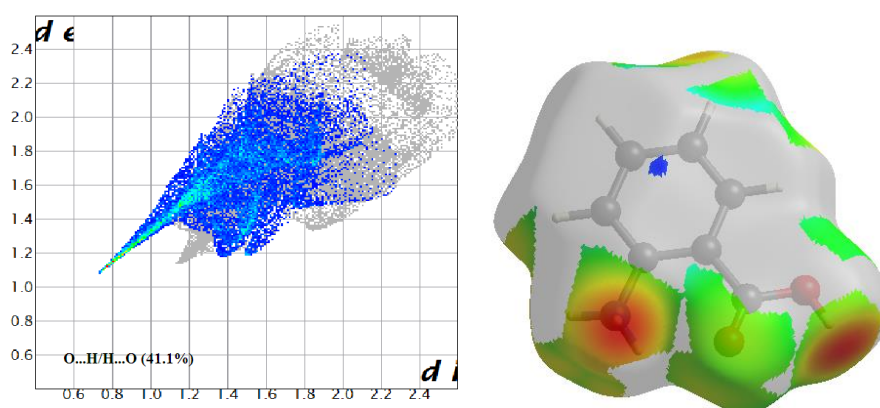
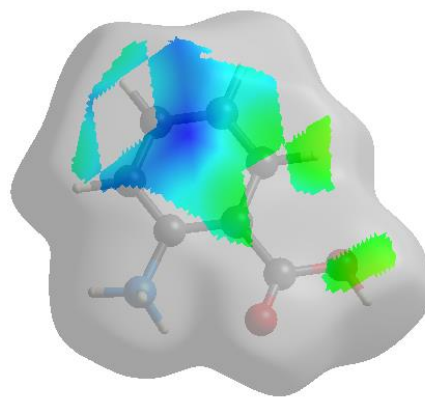
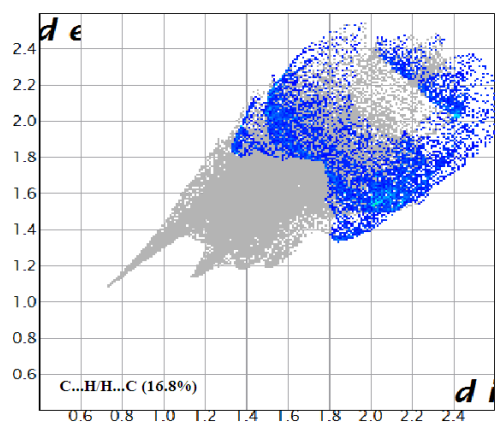


Figure 16 : Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les cations.

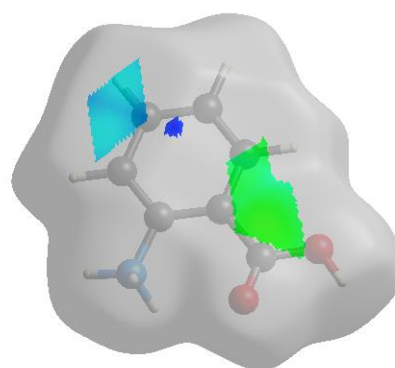
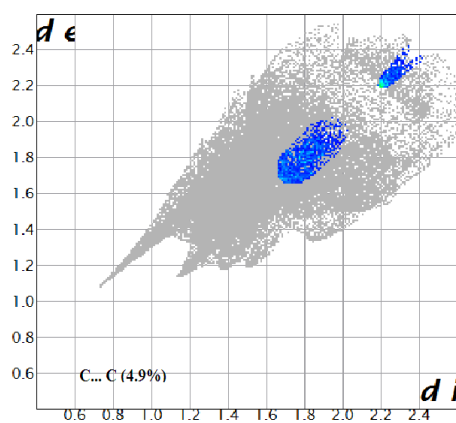
Concernant la figure 17, elles rassemblent tous les empreintes digitales résultant de la distribution des couples (d_i, d_e) et représentent la participation des éventuels contacts aux cations.



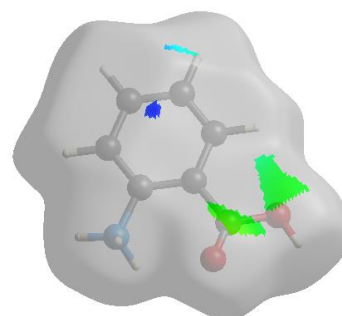
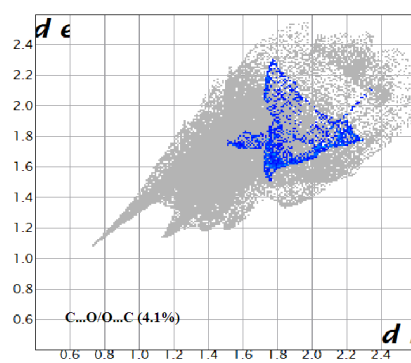
(a)



(b)



(c)



(d)

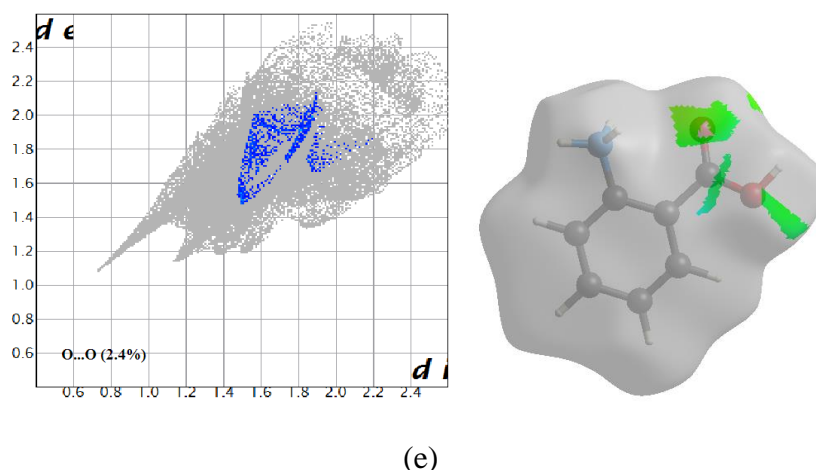


Figure17 : Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires les plus importantes à la SH entourant les cations.

(a) O...H/H...O (b) C...H/H...C.(c) C...C (d) C...O/O...C (e)O...O.

V-Conclusion :

Le composé (**2-CADP**) fait partie de la famille des composés hybrides à transfert de protons, sujet de cette thèse. Son unité asymétrique est construite d'un cation (2-Carboxyanilinium) et d'un anion (dihydrogenphosphate). L'empilement cristallin du composé étudié est assuré par des liaisons faibles de type Hydrogène formant l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type O–H...O, N–H...O et C–H...O.

Dans l'objectif d'étudier l'ensemble des interactions intermoléculaires non-conventionnelles reliant les différentes molécules constitutives de ce composé, une analyse de la surface de Hirshfeld construite autour de (**2-CADP**), et autour de ses anions et ses cations séparément a été effectuée. L'examen de l'empreinte digitale du composé ainsi obtenue a révélé qu'il est principalement dominé par des contacts de type O...H/H...O, représentant plus que la moitié des contacts intermoléculaires, suivis de ceux de type H...H avec une contribution de 28.2%. Ces contacts ont été attribués aux interactions N–H...O, O–H...O (relatives aux liaisons hydrogène décrites précédemment).

Quant aux contacts les plus faibles, ils constituent chacun une contribution de 7.2% à la totalité des interactions intermoléculaires observées dont les contacts C...C = 3.5%, C...O/O...C = 1.9%, O...O = 1.8% (Figure 18).

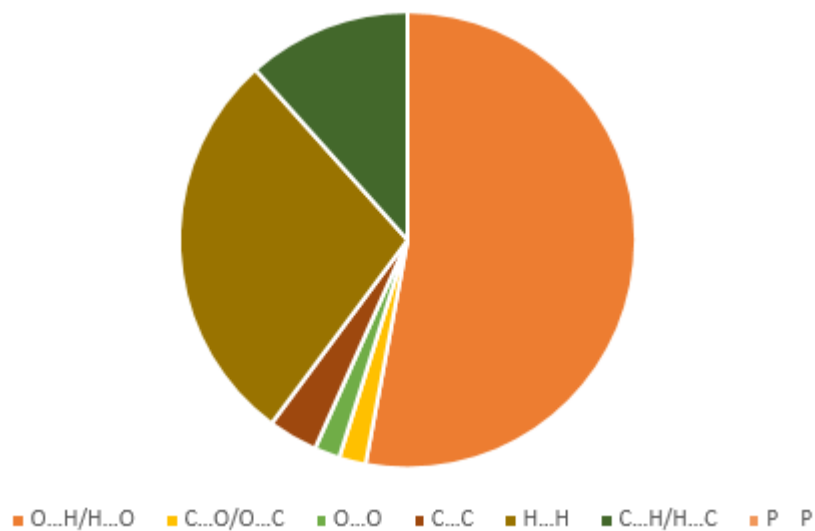


Figure 18 : Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires au surface de Hirshfeld dans le composé 2-CADP

Références

[1] Benali-Cherif, N, Direm, A., Allouche, F. Boukli-H-Benmenni, L., Soudani, K., Acta Cryst. E63, o2643–o2645. **2007**.

[2] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. *CrystalExplorer 3.1*. University of Western Australia. **2012**.

.

CHAPITRE III :
Analyse de la Surface
Hirshfeld du composé
*2-CADP**



PARTIE B

Chapitre III : Analyse de la Surface de Hirshfeld du composé 2-carboxyanilinium dihydrogenphosphate $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_4^-$

I-Analyse de la Surface de Hirshfeld de 2-CADP* :

La surface de Hirshfeld du composé (2-CADP*) [1] est présentée sur la Figure 1. Cette figure (Figure 1) montre les surfaces cartographiées dans l'intervalle de -0,783 à 1,171 Å. Les grandes taches rouges foncés sur la SH indiquent les interactions de contact étroit, qui sont principalement responsables des contacts de liaisons hydrogène significatifs.

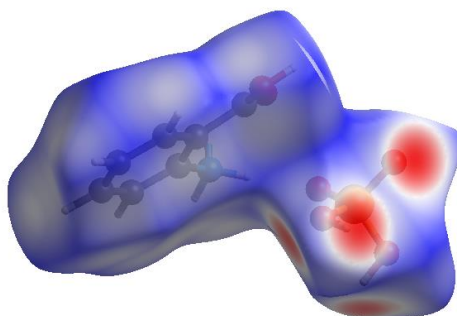


Figure 1 : Environnement moléculaire entourant la surface de Hirshfeld établie autour de (2-CADP*).

La figure 2 représente le mode de représentation d_{norm} de la surface de Hirshfeld du composé (2-CADP**). L'empilement cristallin du composé étudié est assuré par des liaisons fortes et modérés de type hydrogène qui forment l'architecture tridimensionnelle de cet empilement. Ces liaisons sont de type O-H...O et N-H...O.

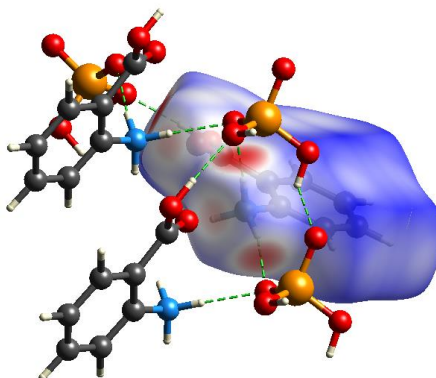


Figure 2 : Attribution des principales interactions intermoléculaires aux taches rouges du mode de représentation d_{norm} de la SH.

La Figure 3 illustre le *graphique 2D* de la totalité des contacts contribuant à la *SH* entourant le composé (2-CADP**).

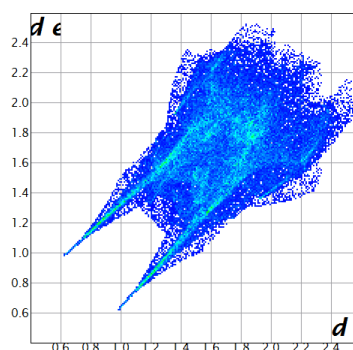


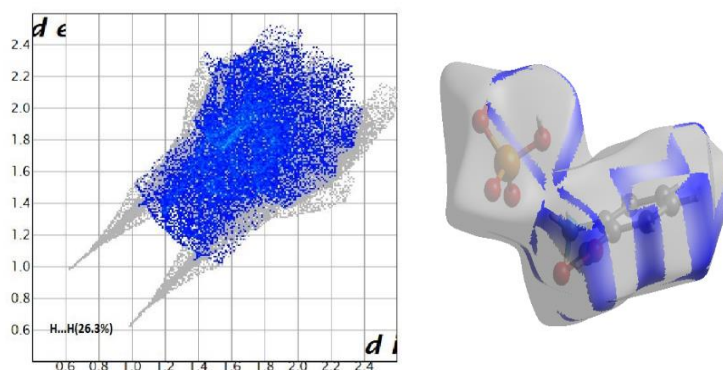
Figure 3 : Empreintes digitales du composé (2-CADP*) montrant la totalité des contacts interatomiques.

L'interaction apparait en couleur sur l'empreinte 2D ainsi que sur la Surfaces de Hirshfeld 3D, et le reste est nuancé en gris.

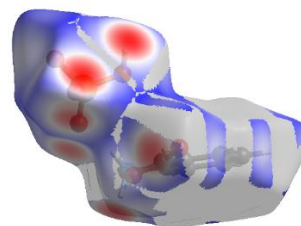
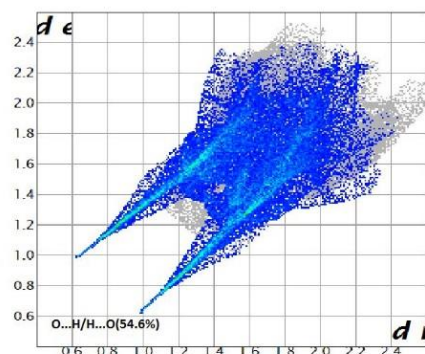
II-Les Contacts du composé 2-CADP* :

Les figures 4.a-f indiquent que les contacts les plus importants pour les molécules organiques sont les interactions de type O...H/H...O qui contribuent avec un pourcentage de 54.6% ce qui représentent plus que la moitié de la contribution totale à la SH du composé (2-CADP*), suivis des contacts H...H et C...H/H...C avec 26.3 % et 13.9%, respectivement. Quant aux contacts les plus faibles, ils constituent chacun une contribution de 4.9% à la totalité des interactions intermoléculaires observées dont les contacts :

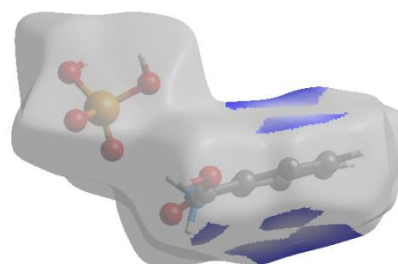
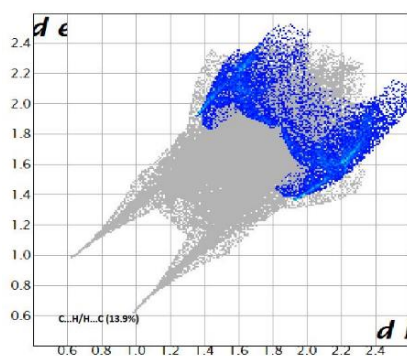
C...C = 2.4%, C...O/O...C = 1.4%, O...O = 1.1%.



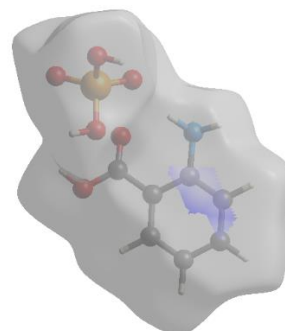
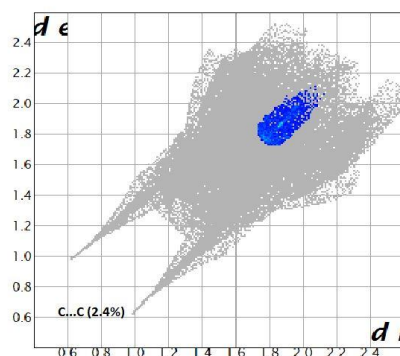
(a)



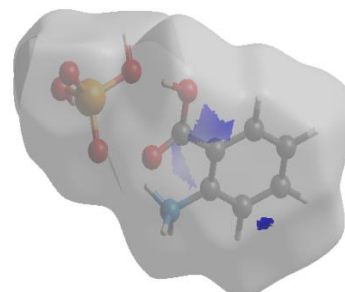
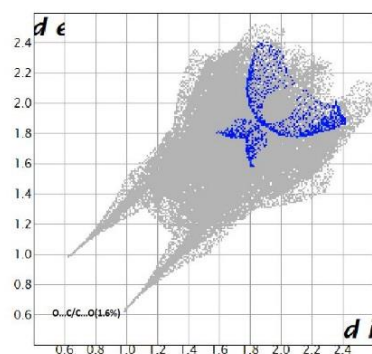
(b)



(c)



(d)



(e)

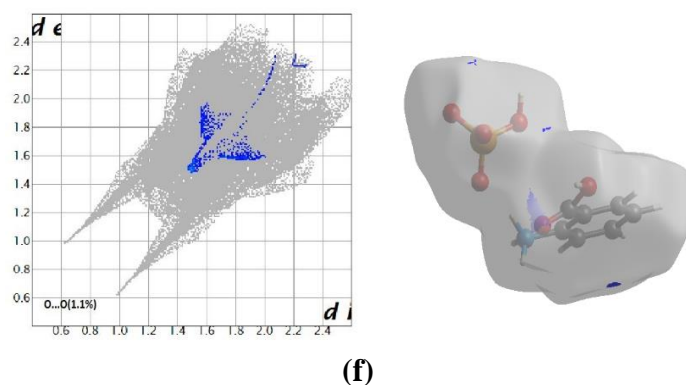


Figure 4 : Empreintes digitales avec pourcentages de contribution, à la SH globale autour du composé (2-CADP*), des différents contacts interatomiques présents.

II-1- Contacts de type O...H/H...O :

Représentant plus que la moitié de la totalité des contacts avec 54.6 %. Les plus proches contacts O...H/H...O, sont situés à l'extrémité de la zone de points en forme de griffes symétriques.

La griffe supérieure est attribuée aux donneurs d'une liaison hydrogène, tandis que celle située au niveau de la partie inférieure du graphique correspond aux accepteurs d'une liaison hydrogène (Figure 5.a-5.b).

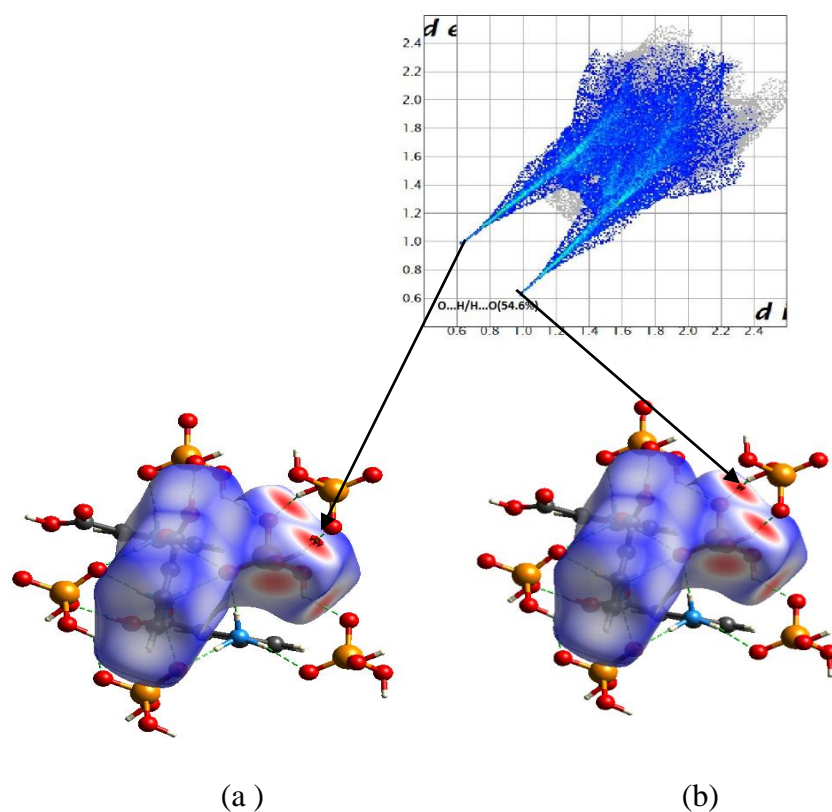


Figure 5 : a) La griffe supérieure est attribuée aux accepteurs d'hydrogène du anion. b) La griffe inférieure est attribuée aux donneurs d'hydrogène de l'anion.

Afin de mieux visualiser ce type de contacts et mettre en évidence les atomes qui y participent, une *SH* a été dessinée autour des anions et des cations séparément.

II-2- Contacts de type H... H :

Ce type de contact contribue à la surface totale autour de la molécule (2-CADP*) avec un pourcentage de 26.3 % (Figure 6.a).

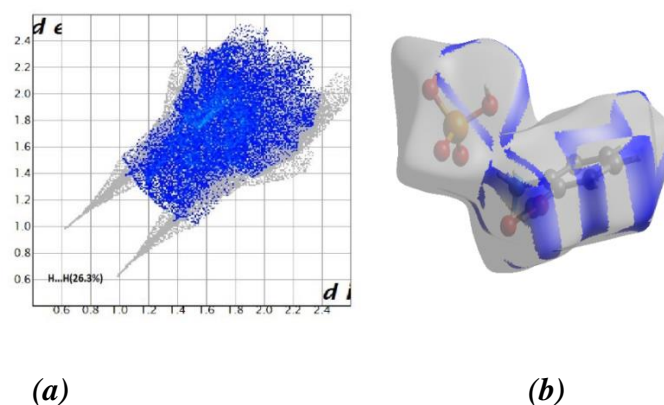


Figure 6 : La région H-H.

II-3- Contacts de type O...H :

L’empreinte digitale dans la Figure 7 illustre la relation existant entre les atomes d’oxygène des anions logés à l’intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes d’hydrogène appartenant aux cations, situés à l’extérieur de celle-ci. Elle montre que les contacts O...H de type anion-cation sont prédominants (29.3 %) autour des anions. On remarque qu’ils sont presque égaux aux contacts O...H précédents des anions avec un pourcentage de 25.3% de la totalité et sont de types cation-anion.

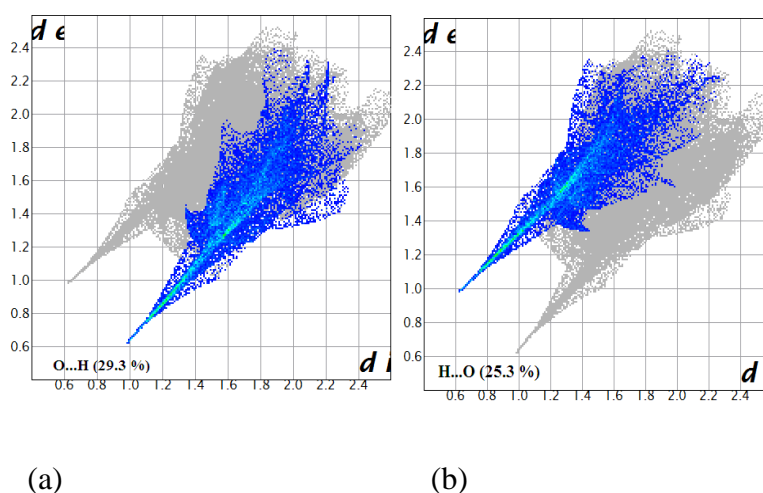


Figure 7 : Graphiques 2D représentant la contribution des contacts O...H à la SH établie autour a) des anions et b) des cations constitutifs du cristal.

II-4- Contacts de type C...H/H...C :

La Figure 8 illustre le graphique 2D des tous les contacts C...H/H...C contribuant à la surface totale autour du composé à transfert de protons (2-CADP*) et représentant environ 13.9% de la totalité des contacts interatomiques au sein de sa structure cristalline.

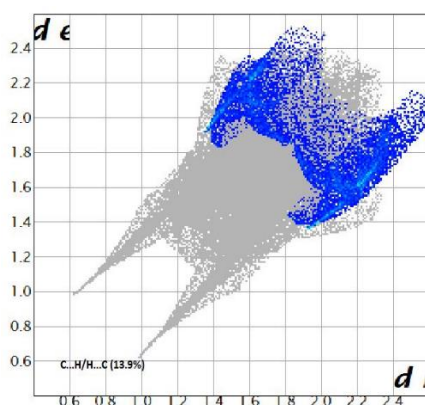


Figure 8 : Graphiques 2D représentant la contribution des contacts C...H/H...C à la SH.

Afin de mieux comprendre la nature de ces contacts et identifier les atomes impliqués, des *SH* ont été construites autour des anions et des cations indépendamment.

III-Analyse de la Surface Hirshfeld des anions :

Tous les modes de représentation résument les principales interactions intermoléculaires à l'extérieur de la SH ; la position des taches rouges présentes sur la SH indique des donneurs ou accepteurs des liaisons hydrogène.

Le mode de représentation d_{norm} de la SH montre la présence de quatre (04) interactions cations-anions, dont deux (03) de type N-H ...O et une de type O-H...O, représentant l'environnement moléculaire autour de la SH englobant les anions du composé $[\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-]$.

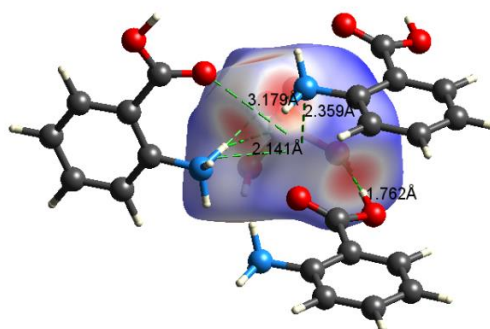


Figure 9 : Mode de représentation d_{norm} de la SH visualisant l'environnement anionique.

La Figure (10) est une image obtenue en considérant le d_i comme modes de représentation de la surface de Hirshfeld de l'anion. Un gradient de couleur est employé afin d'illustrer la relation qui existe entre les atomes des molécules extérieures à cette surface. Ce gradient va du bleu au rouge en passant par le vert et le jaune, de la même manière que la distribution des couleurs dans la lumière visible. Sur cette figure, il est possible d'observer des interactions de type D-H...A (liaison hydrogène).

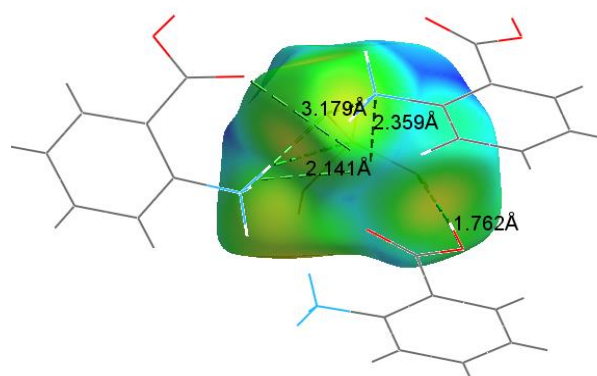


Figure 10 : Mode de représentation d_i de la SH visualisant l'environnement anionique.

La figure 11 illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent à la SH autour des entités anioniques dans le composé $[C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_4^-]$.

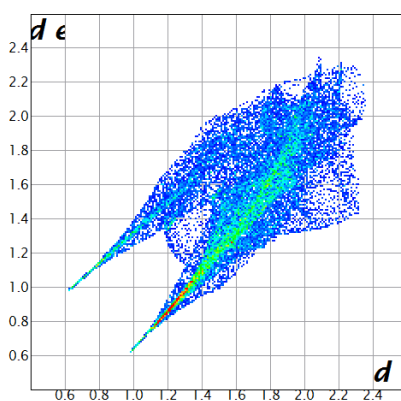


Figure 11 : Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les anions dihydrogenphosphate.

Le grand pic pointu (Figure 12.a) désigne les contacts de type O...H/H...O qui représentent plus que la moitié de la participation totale (79.7 %) à la SH autour des anions, suivis par des contacts H...H (14.6 %) (Figure 12.b).

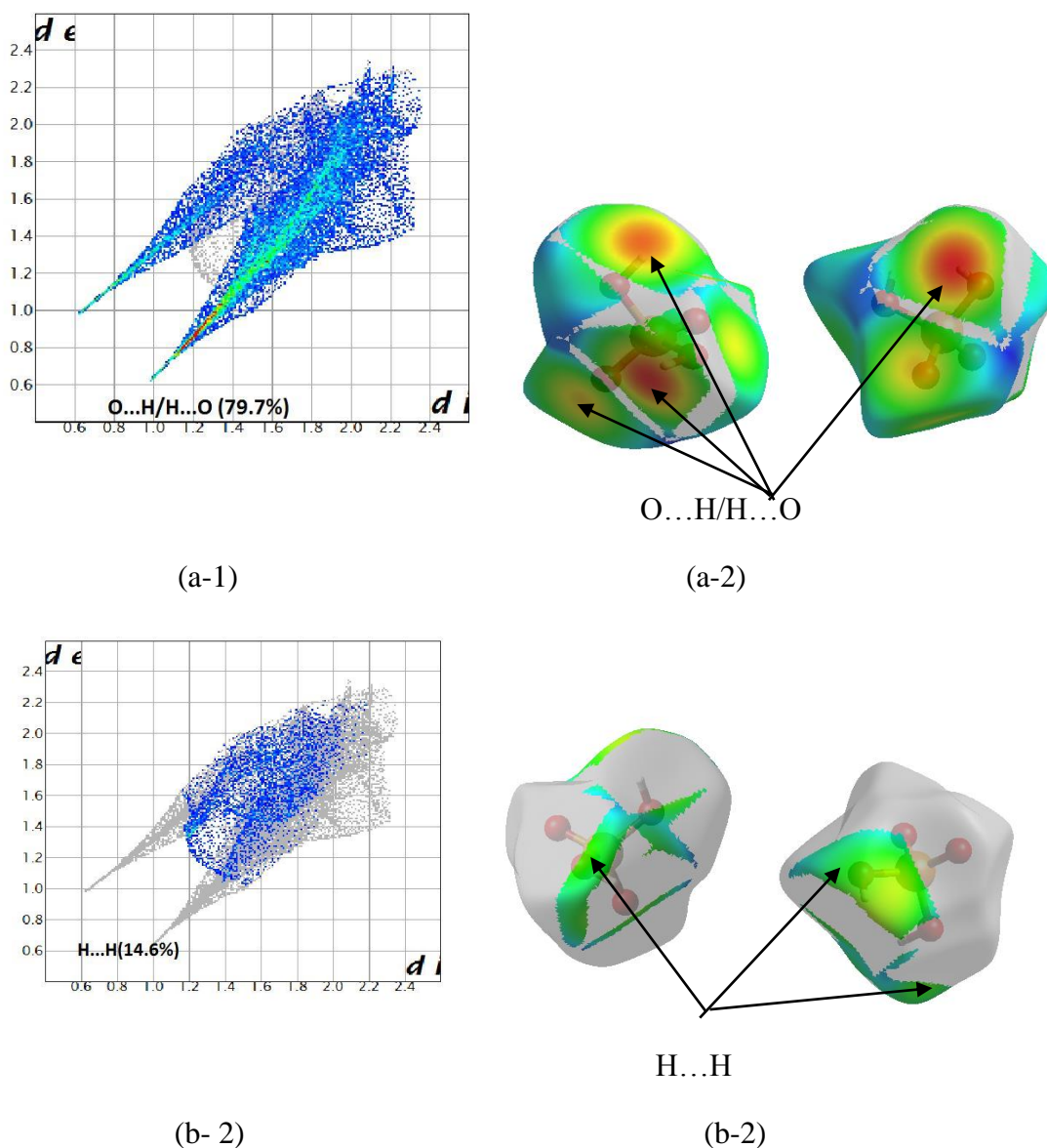


Figure 52 : Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la SH autour des anions
(a) O...H/H...O (b) H...H.

D'autres contacts de types O...O (4.1 %) O...C/C...O (1.6%) sont aussi présents.

IV- Analyse de la Surface Hirshfeld des cations :

Les SH établies à partir des fonctions d_e , d_{norm} autour des cations montrent la présence de plusieurs contacts. Ceci est mis en évidence en rouge, indiquant une interpénétration importante des atomes d'hydrogène considérés au sein de la SH étudiée.

Les contacts les plus présents résultent de l'association des atomes d'hydrogènes logés à l'intérieur de la SH et des atomes d'hydrogènes situés à son extérieur, donnant quatre interactions entre cation-anion, dont trois de type N-H...O ; ces interactions sont les

homologues de celles de type O...H-N décrites précédemment dans l'environnement de l'anion.

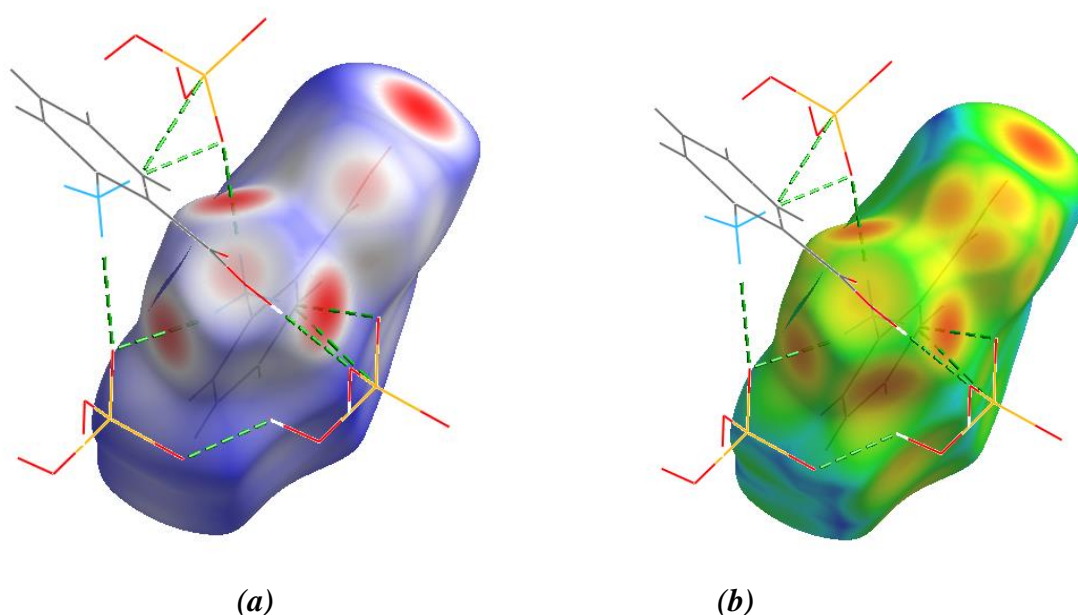


Figure 13 : Mode de représentation d_{norm} et d_e de la surface Hirshfeld visualisant les contacts cation-anion et anion-cation.

IV-1-Contacts de type O...H/H...O :

La contribution des contacts O...H/H...O à l'ensemble des interactions intermoléculaires constitutives de la SH établie autour des cations est de 41.6 %. L'extrémité du diagramme 2D ayant la forme d'une griffe (Figure 14) est localisée au niveau du point ($d_i = 0.78\text{\AA}$, $d_e = 1.5\text{\AA}$). L'examen du mode de représentation d_{norm} de la SH autour des cations a mis en évidence l'existence d'un contact O...H autour des cations 2-carboxyanilinium. Ce contact de type cation-anion est issu de l'oxygène terminal O4 et l'hydrogène H1A du cation. Attribué à l'interaction O...H-N (figure 14), il appartient à la région des proches contacts et est identifié par une distance de 1.149\AA de la SH, représentant l'extrémité de la griffe définissant les contacts O...H.

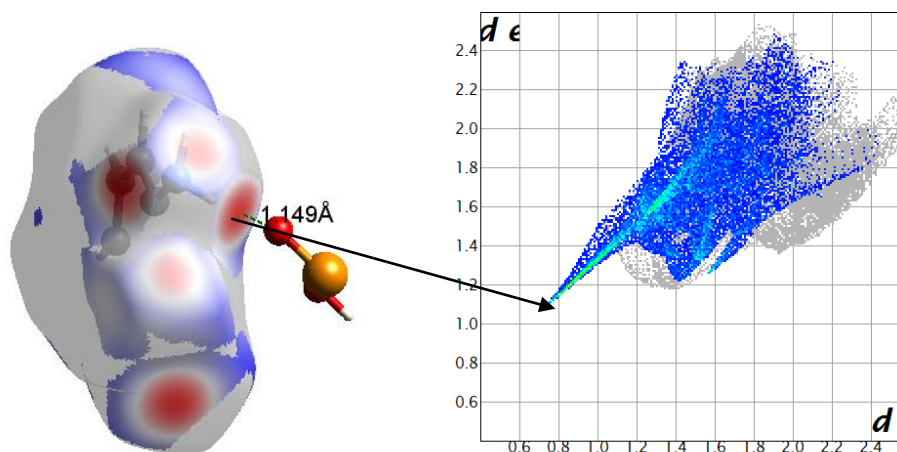


Figure14 : Mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld visualisant les contacts cation-anion et cation-anion.

IV-2- Contacts de type H...H :

On note la présence de plusieurs régions jaunes situées sur la surface de la représentation d_e qui sont issues de la proximité des différents atomes d'hydrogènes délimitant la SH qui entoure les cations, en générant ainsi des contacts de type H...H dont la contribution est la plus dominante et est de 29.2% (Figure 15).

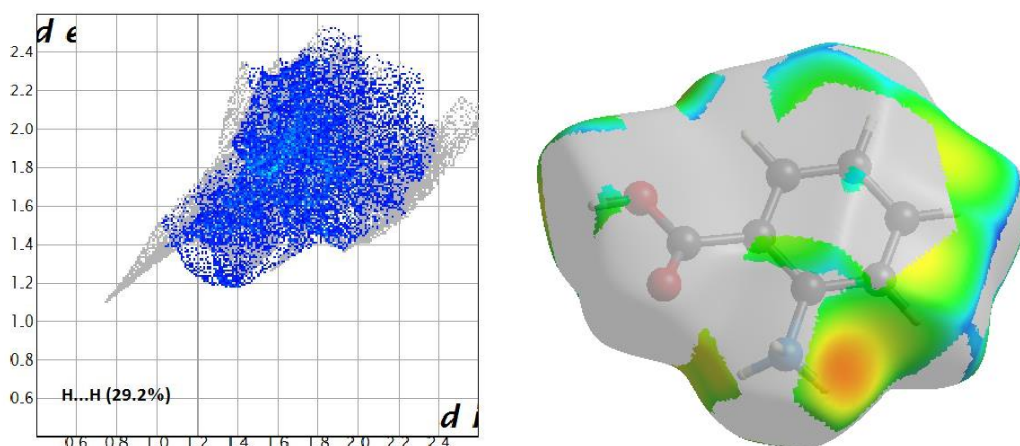


Figure15 : Empreintes digitales des contacts les plus dominants sur la SH autour des cations de type H...H.

IV-3- Contacts de type C...H/H...C :

Le Mode de représentation d_i (Figure 16) de la surface de Hirshfeld identifie le motif résultant de l'empilement partiel de la molécule, ce qui est caractéristique d'un empilement de type π .

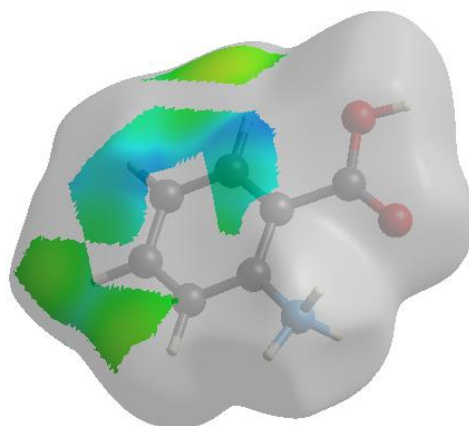


Figure 16: Mode de représentation di de la surface Hirshfeld visualisant les contacts C...H/H...C du cation.

La représentation graphique en employant le di dépeint la surface de Hirshfeld est assignable aux interactions de type C...H/H...C avec une contribution assez importante de 20.2% (voir figure 18.b) des hydrogènes et des carbones des cycles cationiques situés de part et d'autre de la surface entourant les cations.

Dans la Figure 17 sont présentés les graphiques répertoriant la relation entre les distances d_i et d_e , caractéristiques des contacts présents entre les différentes entités situées de part et d'autre de la SH établie autour des cations au sein du composé $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_4^-$.

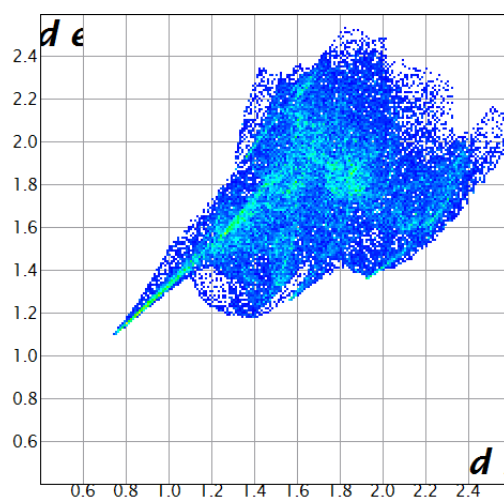
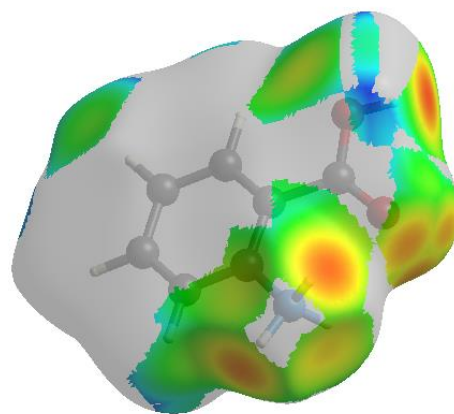
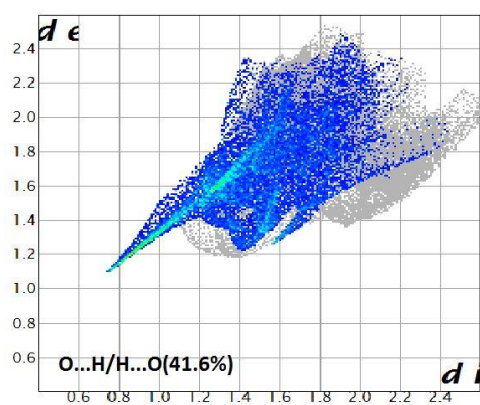
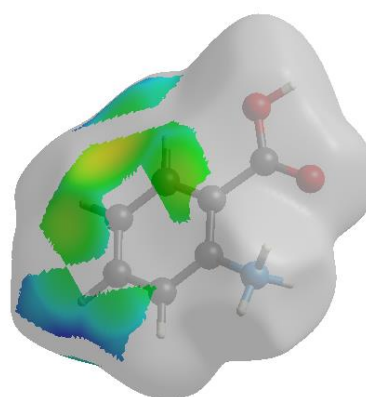
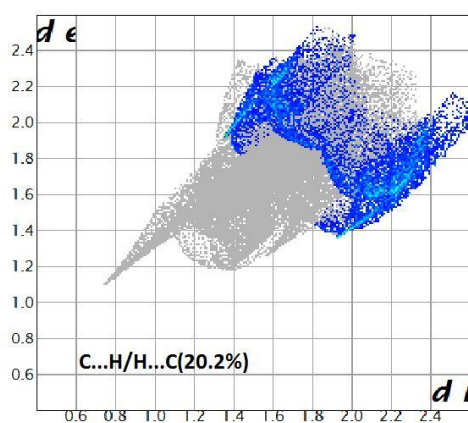


Figure17 : Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant les cations.

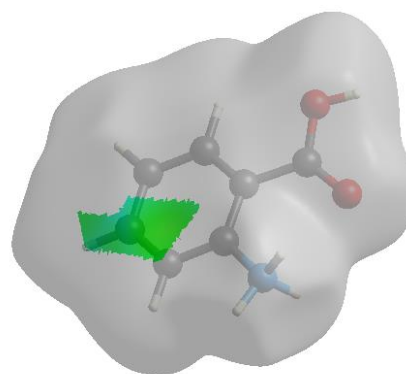
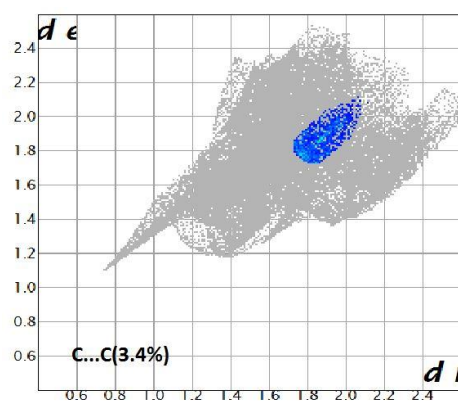
Concernant la figure 18, elles rassemblent tous les empreintes digitales résultant de la distribution des couples (d_i, d_e) et représentent la participation des éventuels contacts aux cations.



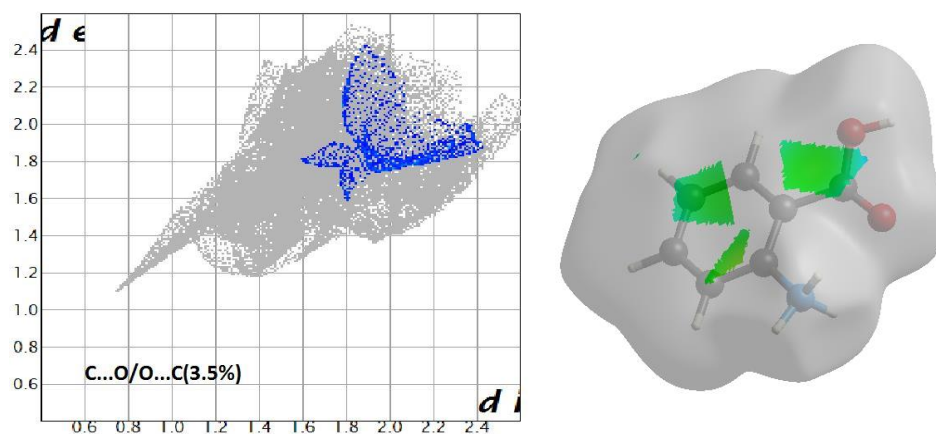
(a)



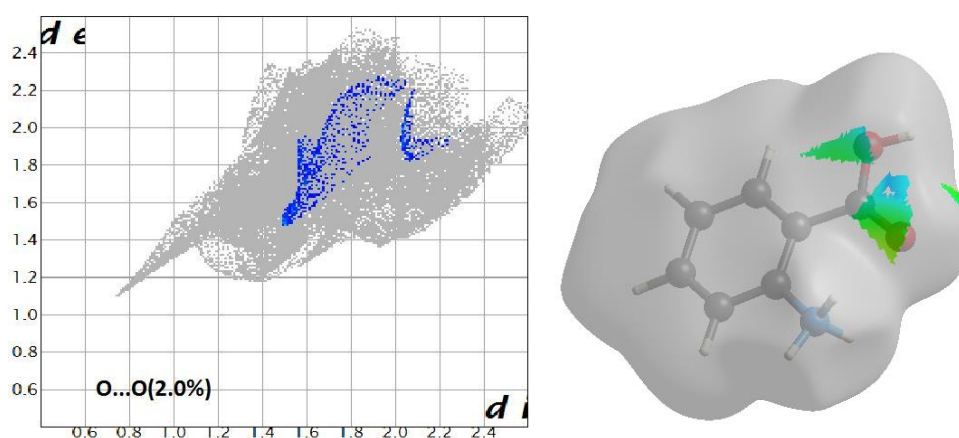
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 18 : Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires les plus importantes à la SH entourant les cations.

(a) O...H/H...O (b) C...H/H...C (c) C...C (d) C...O/O...C (e) O...O.

V-Conclusion :

Le composé (2-CADP*) fait partie de la famille des composés hybrides à transfert de protons, sujet de ce mémoire. Dans l'objectif d'étudier l'ensemble des interactions intermoléculaires non-conventionnelles reliant les différentes molécules constitutives de ce composé, une analyse de la surface de Hirshfeld construite autour de (2-CADP*), et autour de ses anions et ses cations séparément a été effectuée. L'examen de l'empreinte digitale du composé ainsi obtenue a révélé qu'il est principalement dominé par des contacts de type O...H/H...O H...H, représentant plus que la moitié des contacts intermoléculaires avec une contribution de 54.6%, suivis de ceux de type H...H. Ces contacts ont été attribués aux interactions N-H...O, O-H...O (relatives aux liaisons hydrogène décrites précédemment).

Quant aux contacts les plus faibles, ils constituent chacun une contribution de moins de 5.0% à la totalité des interactions intermoléculaires observées dont les contacts C...C = 2.4%, C...O/O...C = 1.4%, O...O = 1.1% (Figure 19).

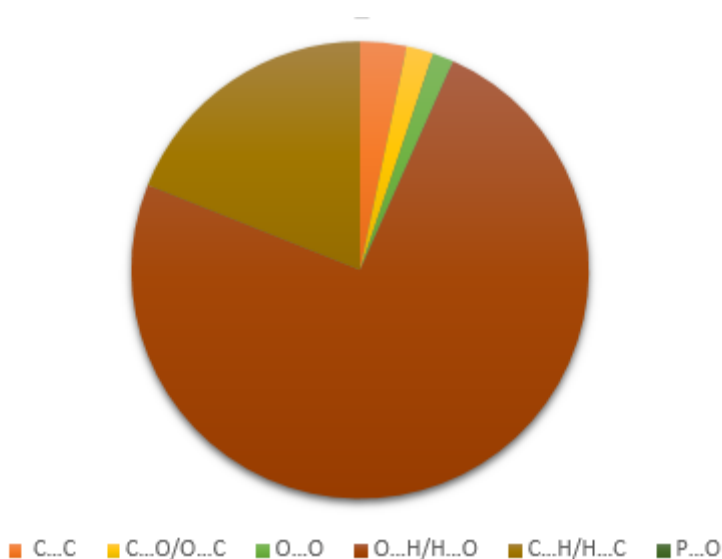


Figure 19 : Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires au surface de Hirshfeld dans le composé 2-CADP*.

Référence

-
- [1] S. El Makhoulfy , M. Belhabra , S. Zerraf , A. Ouasri , S. Chtita , M. Saadi , L. El Ammari , S. Belaouad *Journal of Molecular Structure* .2021.

Chapitre IV :
Etude comparative des composés
hybrides à base d'acide
anthranilique via l'analyse de la
Surface Hirshfeld.

PARTIE B

Chapitre IV : Etude comparative de composés hybrides à base d'acide anthranilique via l'analyse de la Surface Hirshfeld.

I –Introduction :

Les recherches sur les composés hybrides, riches en liaisons hydrogène à base d'acide anthranilique associé à des phosphate, nous a permis de choisir deux composés, à savoir le 2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate (**2-CADP** et **2-CADP***) [1-2].

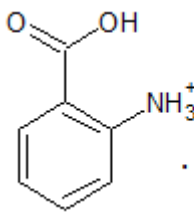
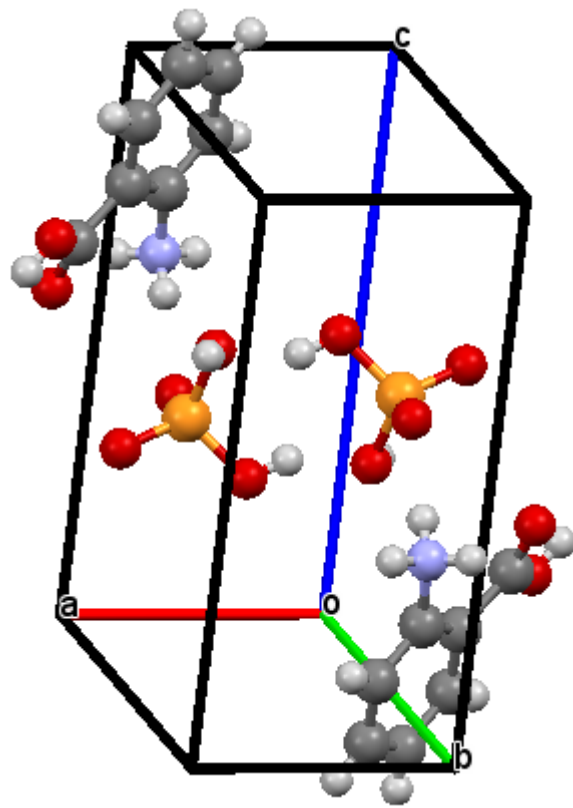
Le but principal de la présente étude est d'examiner la liaison hydrogène et l'étude de l'environnement de ces composés hybrides en analysant leur différentes interactions au moyen d'investigations dans les formes cristallines par l'établissement des surfaces de Hirshfeld autour de leur unité asymétrique. Ceci nous permettra de mener une étude comparative et étudier l'influence de la liaison Hydrogène sur ces composés hybrides à base d'acide anthranilique.

II-Structure du cristal de 2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate :

II.1. Etude cristallographique du 2-CADP :

L'étude cristallographique effectuée sur monocristal a permis de déterminer la structure tridimensionnelle du composé (I) 2- CADP qui cristallise dans le groupe d'espace P-1. La structure de 2-CADP étudiée est formée par une entité anionique qu'est l'ion dihydrogenphosphate H_2PO_4^- et une entité cationique monoprotinée qu'est le 2-carboxyanilinium $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$, composant la maille élémentaire du cristal. Les données cristallographiques usuelles sont notées dans le tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques du cristal 2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate.

		
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	P-1	
a	4.8541(8) Å	
b	9.9845(9) Å	
c	10.4849(2) Å	
α	108.383(5) °	
β	97.816(8) °	
γ	96.071(6) °	
Z	2	
Volume	471.74 (6) Å ³	
R ₁	0.037	
wR ₂	0.090	

La structure cristalline 2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate est constituée d'une alternance de couches anioniques et des cations organiques ; les deux anions sont positionnés au centre de la maille tandis que les deux cations sont orientés vers ses deux sommets. Les entités qui constituent le motif appartiennent à deux couches différentes contrairement à ce qui est décrit dans le premier composé (Figure 1).

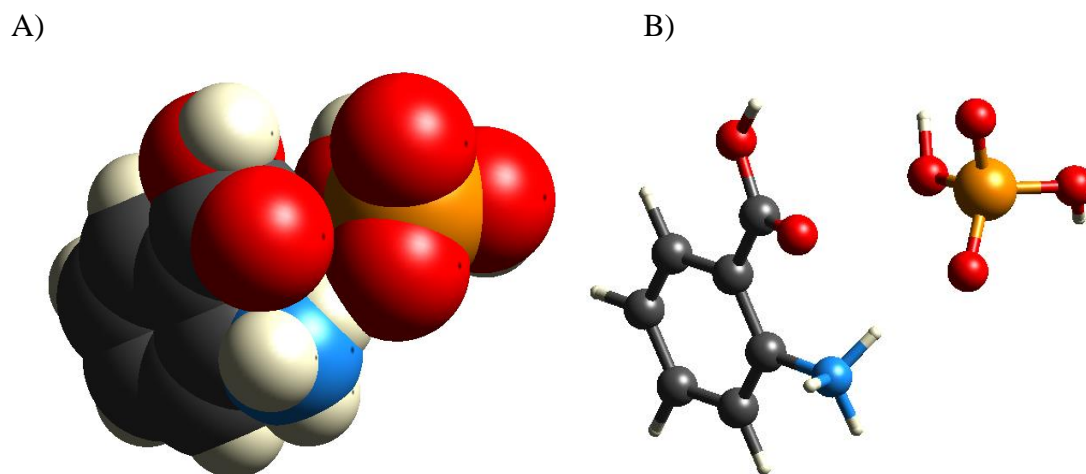
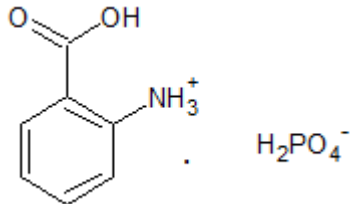
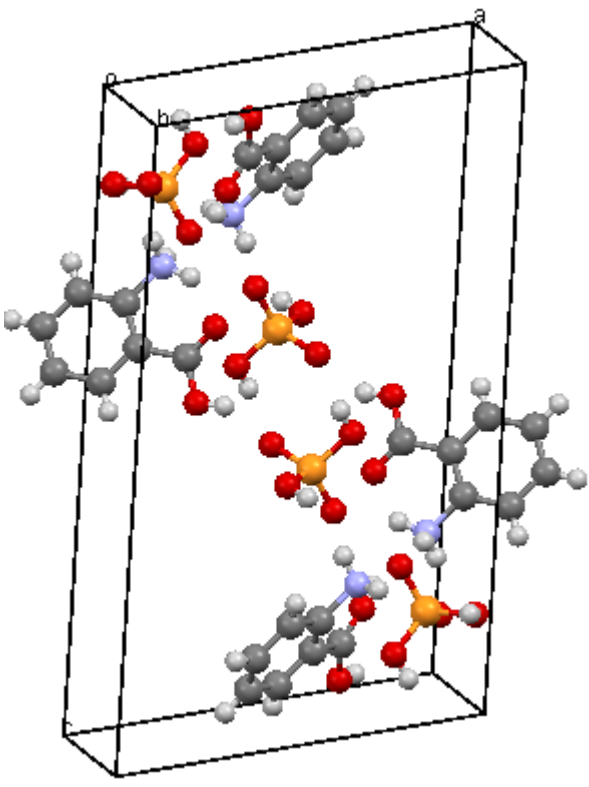


Figure 1. Association du motif dans le cristal (2-CADP). A) Représentation de type occupation de l'espace. B) Représentation de type boules et bâtonnets.

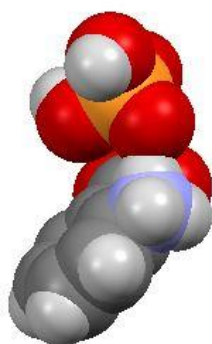
II-2-.L'étude cristallographique du 2-CADP* :

Deux molécules constituant l'unité asymétrique du **composé (II)** (2-CADP*) composent la maille élémentaire de cette structure. Les données cristallographiques usuelles sont notées dans le Tableau 2. Il s'agit d'un système cristallin triclinique, du groupe d'espace $P2_1/n$; sa structure cristalline est constituée d'une alternance de couches anioniques formées par les groupements $H_2PO_4^-$ et des cations organiques $COOH-C_6H_4-NH_3^+$. Ce sont principalement des interactions $O-H...O$ et $N-H...O$ qui assurent la cohésion entre les molécules composant le réseau. Encore une fois, il est utile d'analyser l'association qui existe entre ces molécules.

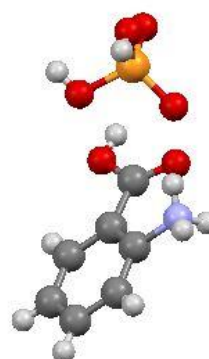
Tableau 2. Données cristallographiques du cristal 2-Carboxyanilinium dihydrogenphosphate.

		
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	
a	10.6538(8) Å	
b	4.8249(4) Å	
c	19.0605(15) Å	
α	90°	
β	99.317(3) °	
γ	90 °	
Z	4	
Volume	966.85(13) Å ³	
R ₁	0.032	
wR ₂	0.092	

La maille contient quatre unités asymétriques qui comportent une entité cationique et une entité anionique (Figure.2.A, 2.B).



A)



B)

Figure 2 : Association du motif dans le cristal (2-CADP). A) Représentation de type occupation de l'espace. B) Représentation de type boules et bâtonnets.

III-Constataions générales :

Suivant notre analyse des divers composés hybrides à base d'acide anthranilique comme matrice organique et de même acide minéral (phosphorique), Il est intéressant de faire une étude comparative des deux variétés allotropiques de 2-carboxyanilinium dihydrogénophosphate ($C_7H_8NO_2^+$, $H_2PO_4^-$) résultant de la réaction de l'acide phosphorique avec l'acide 2-aminobenzoïque $C_7H_7NO_2$. La différence la plus importante entre les deux structures est la symétrie et le réseau cristallin. Le volume de la structure monoclinique est presque le double de celui de la triclinique. Le groupe d'espace des deux 2-carboxyanilinium dihydrogénophosphate ($C_7H_8NO_2^+$, $H_2PO_4^-$) et leur valeur de paramètres indiquent que le système triclinique (P-1, Z = 2) peut être dérivée de la structure monoclinique ($P2_1/n$, Z = 4), car il existe une relation de symétrie groupe-sous-groupe entre les structures sous-jacentes.

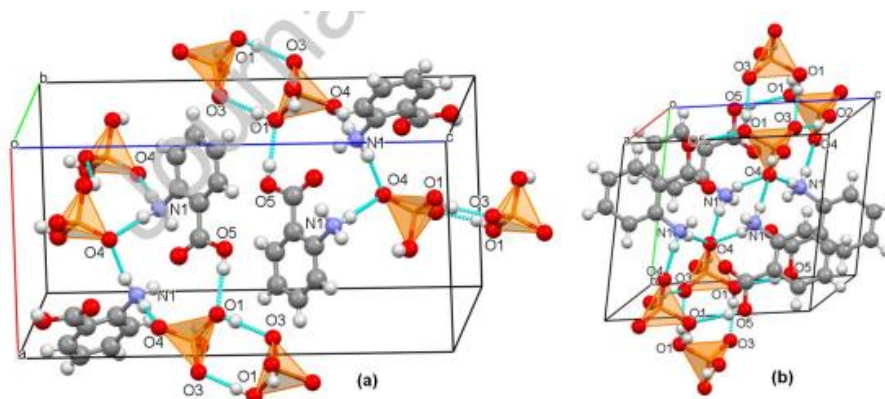


Figure 3 : Vue tridimensionnelle de la structure monoclinique (a) et triclinique (b), mettant en évidence l'arrangement structurel différent dans les deux structures cristallines 2-carboxyanilinium dihydrogénophosphate .

Les deux structures cristallines ont deux types de liaisons hydrogène dues aux interactions cation-anion et « anion-anion ». Les cations ($C_7H_8NO_2^+$) et les anions ($H_2PO_4^-$) sont liés par les mêmes types des liaisons hydrogènes N-H...O et O-H...O, variant entre 1,97Å et 2,01Å pour la structure triclinique, et entre 1,92Å et 2,07Å dans la structure monoclinique, indiquant que les liaisons hydrogène impliquées entre les anions et les cations n'ont pas un effet sur la différence observée entre les deux dispositions structurales. En fait, la différence entre les deux structures est due à la manière dont les anions et les cations sont liés dans les deux structures. En effet, les structures tricliniques et monocliniques en contiennent respectivement deux et un (N1-H1...O4). De plus, les cycles benzéniques sont presque

parallèles au plan (b, c) dans la structure triclinique, et perpendiculaires dans la structure monoclinique ; en plus de leurs ils présentent des arrangements différents dans les deux cristaux [2]

La figure 4 montre le pourcentage des différents contacts intermoléculaires contribuant à la zone totale de la surface de Hirshfeld pour les deux composés à base de $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ avec même anion et différent groupe d'espace [H_2PO_4^- **Composé (I)**] et [H_2PO_4^- **Composé (II)**] à 293 k.

On note que les contacts de type $\text{H}\dots\text{O}/\text{O}\dots\text{H}$ sont majoritaires pour le composé **(II)** avec une contribution d'environ 54.6% et de 52.9% pour le composé **(I)**. Puisqu'ils ont le plus de liaisons hydrogène de type $\text{O-H}\dots\text{O}$ parce qu'on a 4 unités asymétriques dans la maille pour le composé **(II)**. Les contributions de 28.2% sont de type $\text{H}\dots\text{H}$ pour le composé **(I)** et avec une contribution de 26.3% pour le composé **(II)**. En troisième ordre, viennent les contacts $\text{C}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{C}$ pour les deux composés et avec une proportion inférieure à 15%. D'autres contributions sont présentes dans le même ordre décroissant pour les deux composés **(I)** et **(II)** suivant : $\text{C}\dots\text{C}$, $\text{C}\dots\text{O}/\text{O}\dots\text{C}$ et $\text{O}\dots\text{O}$.

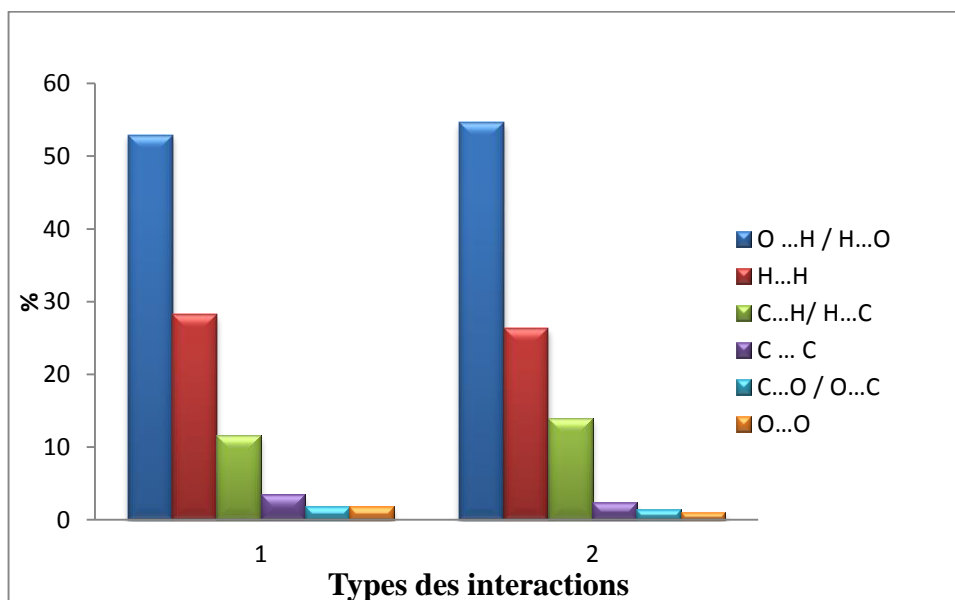
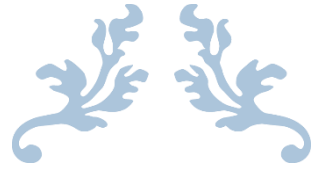


Figure 4 : Pourcentage relatif aux contributions des divers contacts intermoléculaires au surface de Hirshfeld dans les deux composés à base de 2-Carboxyanilinium dihydrogenophosphate avec [H_2PO_4^- **Composé (I)**], [H_2PO_4^- **Composé (II)**] à 293 k.

Références

-
- [1] Benali-Cherif, N., Allouche, F., Direm, A., Boukli-H-Benmenni, L., Soudani, K. *Acta Cryst. E* 63, o2054--o2056. . **2007**.
- [2] S. El Makhloufy , M. Belhabra , S. Zerraf , A. Ouasri , S. Chtita , M. Saadi , L. El Ammari , S. Belaouad *Journal of Molecular Structure* .**2021**.



CONCLUSION GENERALE



Les matériaux hybrides à caractère inorganique-organique ou biologiques ne représentent pas seulement un nouveau champ de recherche fondamentale dans lequel la créativité du chimiste peut s'exprimer pleinement pour élaborer de nouveaux matériaux, mais ils permettent aussi, grâce à leurs propriétés nouvelles et remarquables associées à leur multifonctionnalité, l'émergence d'applications industrielles innovantes dans des domaines extrêmement variés.

On a étudié ces composés hybrides à base de l'acide anthranilique afin de comprendre l'influence de la liaison hydrogène.

Le premier composé étudié est 2-carboxyanilinium Dihydrogenphosphate $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_4^-$, son unité asymétrique est construite d'un cation (2-Carboxyanilinium) et d'un anion (dihydrogenphosphate) dans le groupe d'espace P-1, les interactions intermoléculaires non-conventionnelles reliant les différentes molécules constitutives de ce composé, une analyse de la surface de Hirshfeld construite autour de (2-CADP), et autour de ses anions et ses cations séparément a été effectué. L'examen de l'empreinte digitale du composé ainsi obtenue a révélé qu'il est principalement dominé par des contacts de type O...H/H...O, représentant plus que la moitié des contacts intermoléculaires, suivis de ceux de type H...H avec une contribution de 28.2%. Ces contacts ont été attribués aux interactions N-H...O, O-H...O.

Tandis que le deuxième composé c'est une variété allotropique du 2-carboxyanilinium dihydrogenphosphate « $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_4^-$ », dans le groupe d'espace $P2_1/n$, les interactions intermoléculaires de ce composé a été analysée via la surface de Hirshfeld construite autour de (2-CADP*), et autour de ses anions et ses cations a été effectuée. L'examen de l'empreinte digitale du composé a révélé qu'il est principalement dominé par des contacts de type O...H/H...O, représentant plus que la moitié des contacts intermoléculaires, suivis de ceux de type H...H avec une contribution de 26.3%. Ces contacts ont été attribués aux interactions N-H...O, O-H...O.

Une étude comparative est menée entre ces deux composés révèle que la nature du groupe d'espace P-1 et $P2_1/n$ du système triclinique et monoclinique a une grande influence sur l'arrangement des atomes dans le cristal, car ils présentent des arrangements différents.

Les deux structures cristallines ont deux types de liaisons hydrogène dues aux interactions cation-anion et « anion-anion ». Les cations ($C_7H_8NO_2^+$) et les anions ($H_2PO_4^-$) sont liés par les mêmes types des liaisons hydrogènes N-H...O et O-H...O, variant entre 1,97Å et 2,01Å pour la structure triclinique, et entre 1,92Å et 2,07Å dans la structure monoclinique, indiquant que les liaisons hydrogène impliquées entre les anions et les cations n'ont pas un effet sur la différence observée entre les deux dispositions structurales. En fait, la différence entre les deux structures est due à la manière dont les anions et les cations sont liés dans les deux structures. En effet, les structures tricliniques et monocliniques en contiennent respectivement deux et un (N1--H1...O4).

Mais ils présentent certaines ressemblances :

- ✓ Les deux structures sont formées d'alternances de couches anioniques $H_2PO_4^-$ et cationiques $COOH-C_6H_4-NH_3^+$.
- ✓ La cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogènes de types O-H...O et N-H...O.
- ✓ Les interactions intermoléculaires par liaisons hydrogène entre les cations et les anions sont analogues dans les deux composés (2-CADP), En effet, l'anion $H_2PO_4^-$ est accepteurs, les trois hydrogènes des groupements ammonium forment des liaisons hydrogène avec trois atomes oxygènes différents des anions.

A la fin on note que l'analyse de la surface de Hirshfeld montre que les deux composés ont les mêmes types des contacts avec le même ordre : H...O/O...H sont majoritaires suivi par H...H et C...H/H...C. D'autres contributions (C...C, C...O/O...C et O...O) sont présents dans le même ordre décroissant pour les deux composés (I) et (II). Mais elles sont avec des contributions différentes à cause de l'arrangement de chaque structure.

Résumé :

Dans le cadre de l'étude et analyse de la surface Hirshfeld des composés hybrides à base d'acide Anthranilique. Nous avons étudié un composé hybride 2-carboxyanilinium dihydrogenphosphate $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_4^-$, dans deux groupes d'espaces différents le premier est P-1 et le seconde P2₁/n.

Les deux composés sont formé d'un cation (2- Carboxyanilinium) et d'un anion (dihydrogenphosphate), les empilements cristallins des deux composés étudiés sont assurés par des liaisons faibles et fortes de type Hydrogène formant l'architecture tridimensionnelle de notre structure. Ces liaisons sont de type O-H...O, N-H...O.

D'après l'étude de la surface d'Hirshfeld on trouve que les interactions de type O...H/H...O représentent plus que la moitié de la contribution totale suivie par des contacts H...H et C...H/H...C et enfin il vient les interactions plus faible C...C, C...O/O...C et O...O.

On conclue que le changement du groupe d'espace a une grande influence sur l'empilement des deux composés hybrides.

Abstract:

As part of the study and analysis of a hybrid compound based on Anthranilic acid. We studied a hybrid compound based on the amino acid 2-carboxyanilinium dihydrogenphosphate $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_4^-$, in two different space groups the first is P-1 and the second P2₁/n.

The two compounds are formed of a cation (2-carboxyanilinium) and an anion(dihydrogenphosphate).The crystalline stacking of the two compounds studied is provided by weak and strong bonds of the hydrogen type forming the three-dimensional architecture of this stack. These bonds are of the O-H...O, N-H...O type.

According to the Hirshfeld surface study we find that O...H/H...O type interactions represent more than half of the total contribution followed by H...H and C...H/H...C contacts and finally there comes the weaker interactions C...C, C...O/O...C and O...O.

We conclude that the variation of the space group has a great influence on the stacking of the two compounds.

ملخص:

في إطار وتحليل سطح هيرشفيلد لمركب هجين أساسه حمض أنترانيليك. درسنا مركبا هجينا يعتمد على الحمض الأميني، 2-carboxyanilinium $C_7H_8NO_2^+ \cdot H_2PO_4^-$ في مجموعتين فضائيتين مختلفتين، الأولى هي p-1 والثانية p2₁/n.

يتكون المركبان من كاتيون (2- كربوكسيانيليوم) وأنيون (ثنائي هيدروجين فوسفات) ويتم توفير التراص البلوري للمركبين المدروسين من خلال روابط ضعيفة وقوية من نوع الهيدروجين تشكل البنية ثلاثية الأبعاد لهذه المكس هذه الروابط من النوع O-H...O، N-H...O.

وفقا لدراسة هيرشفلد السطحية، نجد ان تفاعلات O...H/H...O تمثل أكثر من نصف إجمالي المساهمة، تليها جهات اتصال H...H و

C...H/H...C و C...C و C...O/O...C و O...O.

ومنه نستنتج ان تباين مجموعة الفضاء له تأثير كبير على تكديس المركبين.