



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ « Abbes Laghrour » DE KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
Département des Sciences de la matière



N° de série : .....

## Mémoire de fin d'études

*Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)*

*Spécialité : Chimie.*

*Option : Chimie des matériaux.*

Étude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld  
du composé  
o-Carboxyanilinium hydrochloride monohydrate

Présenté le : 18/06/2022

Réalisé par : - REZGUI IMANE

Dirigé par : Dr. Allouche Fatima

- MEDJHED SABRINE

### Membres de jury

ALLOUCHE FATIMA	MCB	U.Abbes Laghrour Khenchela	Encadrante
BENYAZA NABIL	MCB	U.Abbes Laghrour Khenchela	Président
GUERRAB Fahima	MCB	U.Abbes Laghrour Khenchela	Examinatrice

Année universitaire : 2022-2023

# REMERCIEMENT

*Avant tout, nous remercions **Allah** qui nous a donné la force et la puissance pour réaliser et achever ce travail dans des bonnes conditions.*

*Nous adressons nos sincères remerciements et notre gratitude à tous ceux qui nous ont tendu la main et l'aide même si c'était un mot aimable dans l'accomplissement de ce travail, en particulier nous mentionnons **Dr ALLOUCHE Fatima** une professeure montante du premier degré à l'université Abbes lagrour Khenchela pour son leadership dans ce travail et son accord pour superviser et diriger notre travail avec ses conseils sa sagesse et ses encouragements.*

*Nous adressons également nos sincères remerciements aux membres du jury au président du jury **BENYZA Nabil** et à l'examinatrice **GUERRAB Fahima** pour avoir accepté notre invitation à conclure nos travaux.*

*Nous adressons aussi un grand merci à tous les personnels de département de sciences et technique.*

**SABRINE ET IMANE**

# DÉDICACE

*Je dédie ce travail à ceux qui ont été la raison de mon existence dans cette vie et pour leur soutien et leur aide tout au long de mon parcours académique mon cher père **Bouazize Medjhed** et ma chère maman **Abrouk Houria** .*

*Tous mes frères : **Taki-Eddine ; Aissa ; Ali ; Kheir-Eddine** pour leur aide et leur soutien pour à moi.*

*A mon fiancé **Rachid** qui m'a soutenu et encouragé dans ce travail.*

*A tous mes amis et toute ma famille que j'aime et qui m'aime.*

*Et à tous mes professeurs dans les quatre phases de ma vie, en particulier le professeur **Allouche Fatima**, et à mon professeur qui se distingue par sa morale et sa personnalité forte et bienveillante **Benyza Nabil**.*

*Et merci du fond du cœur à **Rachid et Fateh** pour être restés à mes côtés.*

**Aux petites Poussins de la  
famille :**

**Tawba; Eline; Zeinab; Maryam;  
Iskandar; Adam; Wiam**

**SABRINE...**

# DÉDICACE

*Je dédie le fruit de mes humbles efforts à ceux m'ont donné la vie l'espoir et l'éducation dans la connaissance et à ceux qui m'ont appris à gravir les échelons de la vie avec sagesse et patience ce sont mes parents mon père **Rezgui Boukahil** et ma mère **Simoussa Achoura** .*

*Et à ceux à qui dieu m'a donné la bénédiction de la avoir dans ma vie et qui m'ont aidé dans ma recherche mes frères **Adel** et **Fares** et ma sœur est plus jeune **Naziha** et à ma petite fille et ma fleur **Saja** et ma cousine **Fodil**.*

*Je remercie aussi particulièrement tout le monde **Fateh** et **Rachid***

*Je remercie également mon camarade **Bilel .K***

*J'adresse également mes sincères remerciements à l'honorable **Allouche Fatima** qui pagnés tout au long de cette recherche espérant de dieu tout -puissant exaucer ses désirs qu'allah la récompense de tout le meilleur.*

*N'oubliez pas non plus le professeur **Maliki Asmaa** que dieu la bénisse*

*Aidez-nous de près ou de loin à accomplir cette modeste recherche.*

**IMANE...**

# LISTE DES FIGURES

## Partie A

### Chapitre I

FIGURE 1: STRUCTURE GÉNÉRIQUE D'UN ACIDE AMINES.....	4
FIGURE 2: CLASSIFICATION DES ACIDES AMINES.....	6
FIGURE 3: SPECTRES D'ABSORPTION DES AMNIOS ACIDES AROMATIQUES DANS ULTRA- VIOLET ..	8
FIGURE 4: ISOMERIE OPTIQUE.....	8
FIGURE 5: REACTIONS DU COOH .....	8
FIGURE 6: LA REACTION DU DECARBOXYLATION .....	9
FIGURE 7: LA REACTION DE ARYLATIO .....	9
FIGURE 8: LA REACTION DE ACYLATION .....	9
FIGURE 9: LA REACTION DE DESAMINATION .....	10
FIGURE 10: REACTION DE LA NINHYDRIN.....	10
FIGURE 11: CLASSIFICATION GÉNÉRALE DES ACIDES AMINES .....	12
FIGURE 13: AMINOCYCLOPRNTANECARBOXYLIC ACIDE.....	13
FIGURE 14: ACIDES AMINES AROMATIQUE NON NATURELS .....	13
FIGURE 15: LA STRUCTURE DE L'ACIDE ANTHRANILIQUES.....	14
FIGURE 16: BIOISOSTERIE ENTRE L'ACIDE SALICYLIQUE ET L'ACIDE ANTHRANILIQUE .....	16
FIGURE 17: DERIVIES ANTHRANILIQUE ANTI-INFLAMMATOIRE.....	16

### Chapitre II

FIGURE 1 : REPRESENTATION D'UN MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE DE CLASS..	21
FIGURE 2: REPRESENTATION D'UN MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE_INORGANIQUE DE CLASSE II.....	22
FIGURE 3: QUELQUES APPLICATIONS DES HYBRIDES ET NANOCOMPOSITES ORGANO-MINERAU .....	23
FIGURE 4: SCHEMA DE LA DIFFERENTE CONFIGURATION DES LIAISONS HYDROGENE.....	26

### Chapitre III

FIGURE 1: TUBE DE RAYONS X.....	35
FIGURE 2: SCHEMA D'UN TUBE A RAYON X .....	35
FIGURE 3: VARIATION DU SPECTRE CONTINUE EN FONCTION DE LA TENSION APPLIQUEE .....	36
FIGURE 4: RAYONEMENT DE FREINAGE.....	36
FIGURE 5: RAIES CARACTERIATIQUES .....	37
FIGURE 6: PRINCIPE DE LA LOI DE BRAGG .....	38

<b>FIGURE 7:</b> DIFFRACTOMETRE AOUTMATIQUE A QUATRE CERCLE LCAPPA CCD DE BRUKER-NONINS	<b>39</b>
<b>FIGURE 8:</b> VUE DE L'ENSEMBLE DU DISPOSITIF	<b>39</b>
<b>FIGURE 9 :</b> ORGANISATION TRI PERIODIQUE D'UN CRISTAL	<b>40</b>
<b>FIGURE 10 :</b> ORGANIGRAMME RESUMANT LES PRINCIPALES ETAPES DE DETERMINATION D'UN COMPOSE A PARTIR D'UNE ANALYSE DE DRX	<b>41</b>
<b>FIGURE 11:</b> COULEURS ADAPTEES A $D_{NOM}$ DANS LA SH	<b>46</b>

## **PARTIE B**

### **Chapitre I**

<b>FIGURE1:</b> EMPILEMENTS CATIONIQUE ET ANIONIQUE DE LA STRUCTURE DE $COOH-C_6H_4-NH_3^+.Cl^- .H_2O$ SUIVANT LE PLAN (010)	<b>51</b>
<b>FIGURE 2:</b> ORTEP DE L'UNITE ASYMETRIQUE DU $COOH-C_6H_4-NH_3^+.Cl^- .H_2O$	<b>53</b>
<b>FIGURE 3:</b> BENCHAINEMENT DES CATIONS SUIVANT LE PLAN (BC)	<b>55</b>
<b>FIGURE 4:</b> MOLÉCULE D'EAU	<b>55</b>
<b>Figure 5:</b> ARRANGEMENT DES DIMERES CYCLIQUES SUIVANT L'AXE B	<b>56</b>

### **Chapitre II**

<b>FIGURE 1:</b> SURFACES DE HIRSHFELD EN MODES $D_{NOM}$ (A) ET $D_E$ (B) ET SHPE-INDEX (C)	<b>60</b>
<b>FIGURE 2:</b> ATTRIBUTION DES PRINCIPALES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES	<b>61</b>
<b>FIGURE 3:</b> L'EMPILEMENT CRISTALLIN 2D MONTRANT LA TOTALITE DES CONTACTS INTERATOMIQUES	<b>61</b>
<b>FIGURE 4:</b> TRACES DES EMPREINTES DIGITALES DES DIFFERENTS CONTACTS CONTRIBUANT A LA SURFACE DE HIRSHFELD RENCONTRES DANS LE COMPOSE	<b>64</b>
<b>FIGURE5:</b> LA REGION H...H	<b>65</b>
<b>FIGURE 6:</b> A) LA GRIFFE SUPERIEURE ACCEPTEUR D'HYDROGENE B) LA GRIFFE INFERIEURE DONNEURS D'HYDROGENE	<b>66</b>
<b>FIGURE 7:</b> A) LA GRIFFE SUPERIEURE EST ATTEIBUEE AUX ACCEPTEUR D'HYDROGENE B) LA GRIFFE INFERIEURE EST ATTEIBUEE AUX DONNEURS D'HYDROGENE	<b>67</b>
<b>FIGURE 8:</b> LA REGION C...H ET GRAPHIQUES 2D	<b>68</b>
<b>FIGURE 9:</b> GRAPHIQUES 2D REPRESENTANT LA CONTRIBUTION DES CONTACTS C...C ET C...O A LA SH	<b>68</b>
<b>FIGURE10:</b> MODE DE REPRESENTATION $D_{NORM}$ DE LA SURFACE DE HIRSHFELD VISUALISANT L'ENVIRONNEMENT CATIONE	<b>69</b>
<b>FIGURE11:</b> GRAPHIQUES 2D MONTRANT LA CONTRIBUTION DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES A LA SH ENTOURANT LES CATIONS	<b>69</b>

<b>FIGURE 12:</b> CONTACTS LES PLUS DOMINANTS SUR LA SH AUTOUR DES CATIONS .....	<b>70</b>
<b>FIGURE 13:</b> GRAPHIQUES 2D REPRESENTANT LA CONTRIBUTION DES CONTACTS H...H O LA SH .....	<b>71</b>
<b>FIGURE 14:</b> MODE DE REPRESENTATION DE LA SH VISUALISANT LES CONTACT DE CATIONS DE TYPE O...H .....	<b>71</b>
<b>FIGURE 15:</b> GRAPHIQUES 2D INTERACTION INTERMOLECULAIRE LES PLUS IMPORTANTES A LA SH DE CATIONS DE TYPE C...H .....	<b>72</b>
<b>FIGURE 16:</b> GRAPHIQUES 2D INTERACTION INTERMOLECULAIRE LES PLUS IMPORTANTES A LA SH DE CATIONS DE TYPE O...O.....	<b>73</b>
<b>FIGURE 17:</b> REPRESENTATION D <sub>NOM</sub> DE LA SH DE LA MOLECULE D'EAU .....	<b>73</b>
<b>FIGURE 18:</b> GRAPHIQUES 2D MONTRANT LA CONTRIBUTION DES INTERACTION INTERMOLECULAIRE DE LA SH DE L'EAU .....	<b>74</b>
<b>FIGURE 19:</b> LA SH QUTOUR DE L'EAU .....	<b>74</b>

### CHAPITRE III

<b>FIGURE 1:</b> SURFACES DE HIRSHFELD EN MODES D <sub>NORM</sub> .....	<b>77</b>
<b>FIGURE 2:</b> ATTRIBUTION DE LA PRINCIPALE INTERACTION INTERMOLECULAIRE DU MODE DNOM DE LA SH.....	<b>77</b>
<b>FIGURE 3:</b> EMPREINTES DIGITALES DU MONTRE 2-CARBOXY-4-METHYLANILINIUM CHLORIDE MONOHYDRATE LA CONTACTE TOTALE .....	<b>78</b>
<b>FIGURE 4:</b> TRACES DES EMPREINTES DIGITALES DES DIFFERENTS CONTACTS CONTRIBUANT A LA SH RENCONTRES DANS LE COMPOSE (2 CA4M CLMH) .....	<b>80</b>

# LISTE DES TABLEAUX

## Partie A

### Chapitre I

<b>TABLEAU 1:</b> NOMENCLATURE DES 20 ACIDES AMINES STANDARDÉS .....	5
<b>TABLEAU 2:</b> PRINCIPALES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ACIDE ANTHRANILIQUE .....	15

### Chapitre II

<b>TABLEAU 1:</b> Longueurs de liaisons hydrogène fréquentes dans les molécules biologiques .....	26
<b>TABLEAU 2:</b> GROUPES DONNEURS ET ACCEPTEUR DANS LA LIAISON HYDROGÈNE FORTE .....	28
<b>TABLEAU 3:</b> GROUPES DONNEURS ET ACCEPTEURS DE LA LIAISON HYDROGÈNE MODÉRÉE .....	29
<b>TABLEAU 4:</b> GROUPES DONNEURS ET ACCEPTEURS DE LA LIAISON HYDROGÈNE FAIBLE.....	30

## Partie B

### Chapitre I

<b>TABLEAU 1:</b> DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES ET CONDITIONS DE MESURES D'O-CACLMH.	52
<b>TABLEAU 2:</b> LES DISTANCES (Å) DANS LE CATION COOH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> .....	54
<b>TABLEAU 3:</b> LES ANGLES DE LIAISONS (°) DANS LE CATION COOH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> .....	54
<b>TABLEAU 4:</b> LA GÉOMÉTRIE DES LIAISONS HYDROGÈNE.....	57

### Chapitre IV

<b>TABLEAU 1:</b> COMPARISON DES DEUX COMPOSÉS .....	82
--	----

# ***SOMMAIRE***

- Dédicace
- Remerciement
- Liste des figures
- Liste des tableaux

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **PARTIE A**

### **Chapitre I : Généralités sur les acides aminés**

Introduction .....	4
I. Définition des acides aminés .....	4
I.1.Nomenclature des acides aminés .....	5
I.2.Classifications des acides aminés .....	6
I.2.1.Classification des acides selon la structure de la chaîne latérale r .....	6
I.2.2.Classifications des acides aminés selon la polarité de la latérale R à PH neutre .....	6
I.2.2.1.Non polaires .....	6
I.2.2.2. Polaire .....	7
I.2.2.3. Les acides aminés essentiels .....	7
II. Propriétés physiques des acides aminés.....	7
II.1.La solubilité.....	7
II.2. Absorption de la lumière .....	7
II.3. Isomérisation optique .....	8
III. Propriétés chimiques des acides aminés.....	8
III.1.Réactions du COOH : .....	8
III.1.1.Estérification .....	9

III.1.2.Décarboxylation .....	9
III.2.Réaction du NH <sub>2</sub> .....	9
III.2.1.Arylation .....	9
III.2.2.Acylation .....	9
III.2.3.Désamination .....	10
III.2.4.Réaction avec la ninhydrine .....	10
IV. Rôles des acides aminés dans la chimie et en sciences de la vie.....	11
IV.1. Acides aminés en chimie .....	11
IV.2. Acides aminés en sciences de la vie .....	11
V. Importance biologique.....	11
V.1.1.Structurale .....	11
V.1.2.Énergétique .....	11
V.1.3. Métabolique.....	11
V.1.4.Fonctionnel .....	11
VI. Les acides aminés non naturels .....	12
VI.1.1. Les acides aminés aliphatiques non naturels .....	12
VI.1.2. Acides aliphatiques acyclique.....	12
VI.1.3. Acides aliphatiques cyclique.....	12
VI.1.4. Les acides aminés aromatique non naturels.....	13
VI.1.5. L'importance des acides aminés non naturels .....	13
VII. L'acide anthranilique.....	14
VII.1.1. Définitions .....	14
VII.1.2. Propriétés .....	14
VII.1.3. Rôle biologique .....	15
VII.1.4. Synthèse .....	15
VII.1.5. Utilisations .....	15
VII.1.6. L'acide anthranilique dans la synthèse des anti-inflammatoire .....	15
VIII. Dérivés de l'acide anthranilique .....	16

VIII.1. Structure et mécanisme d'action .....	16
VIII.2. Mécanisme d'action .....	17
VIII.2.1. Une interaction de type ionique .....	17
VIII.2.2. Des interactions hydrophobes .....	17
VIII.3. Utilisation des dérivés anthranilique .....	17
IX. Référence .....	18

## **Chapitre II: Composé Hybride et La liaison Hydrogène**

I. Composé Hybride .....	20
I.1 . Introduction.....	20
I.2 . Définition.....	21
I.3. Classification des matériaux .....	21
I.3.1 Selon la composition chimique .....	21
I.3.2 Selon leur nature des liens et des interactions entre les composants organique et Inorganiques .....	21
II.Application des matériaux hybrid .....	22
II.1. La liaison Hydrogène.....	23
II.1.1 Introduction .....	23
II.1.2.Définition. ....	24
II.1.3 .Propriétés des liaisons Hydrogène.....	25
II.1.4. Liaison intramoléculaire .....	27
II.1.5. Liaison intermoléculaire .....	27
II.1.5.1. Liaison hydrogène forte .....	28
II.1.5.2.Liaison hydrogène (modérée) .....	28
II.1.5.3. Liaison hydrogène faible.....	30
II.1.6. Caractéristique de la liaison Hydrogène .....	30
III. Référence .....	32

## Chapitre III: Les rayons X et La surface de Hirshfled

I. Les rayons X.....	34
I.1.Définitions des rayons X.....	34
I.2.Propriétés des rayons X.....	35
I.3.Production des rayons .....	35
I.3.1. Tube a rayon x .....	35
I.3.2. Spectre continue.....	36
I.3.3. Le spectre de raies caractéristiques .....	37
I.4. Condition de diffraction (loi de Bragg) .....	37
I.5.La diffraction des rayons X.....	38
I.5.1. Principe de diffraction .....	38
I.5.2. Appareillage .....	39
I.6.Diffraction des rayons X par un monocristal .....	40
I.6.1. Préparation du monocristal.....	42
I.6.2 . Choix du cristal.....	42
I.7.Enregistrement des donné .....	42
I.7.1. Centrage du cristal .....	42
I.7.2. Enregistrement .....	42
I.8.Résolution structurale par méthode directe.....	43
II. La surface de Hirshfled.....	44
II.1.Théorie de Hirshfled .....	44
II.2.Définition.....	44
II.3. Fondements.....	45
II.4. Modes de représentations de la surface Hirshfled .....	45
II.4.1.Propriétés des surfaces <b>di</b> et <b>de</b> .....	45
II.4.2.Propriétés des surfaces $d_{nom}$ .....	46
II.4.3.Les empreites 2D des surfaces d'hirshfled .....	47
II.5.Attraction de la surface d'hirshfled.....	47

II.6.Cristal Explorer.....	48
III.Référence .....	49

## ***PARTIE B***

### **Chapitre I : Structure cristalline d'O-Carboxyanilinium hydrochloride monohydrate**

I. Introduction .....	51
II. Etude Structurale .....	52
III. Description et discussion de la Structure.....	53
III.2. La molécule d'eau .....	55
IV. Les liaisons Hydrogène .....	55
V. Conclusion .....	57
Référence .....	58

### **Chapitre II : Analyse de la Surface de Hirshfeld du composé d'O-Carboxyanilinium hydrochloride monohydrate**

I. Analyse de la Surface Hishfeld .....	60
I.1. Les Contacts du compose (O-CACIMH) .....	62
I.2. Contacts de type O...H/H...O.....	63
I.2. Contacts de type H...H .....	65
I.3. Contacts de type CL...H .....	65
I.4. Contacts de type O...H .....	66
I.5. Contacts de type C...H .....	67
I.6. Contacts de type C...C et C...O/O...C .....	68
II. Analyse de la surface Hirshfeld .....	69
II.1. Contacts de type H...H .....	70

II.2. Contacts de type Cl...H/H...Cl.....	72
III. Analyse de la surface des l'eau .....	73
IV. Conclusion .....	75

**Chapitre III: Analyse de la Surface de Hirshfeld du composé 2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride monohydrate**

I. Analyse de la Surface Hishfeld du (2CA4MCLMH).....	77
I.1. Les Contacts du 2- Carboxy-4-methylanilinium Chloride monohydrate .....	78
II. Etude comparative des deux composés hybride via l'analyse de la SH .....	81
III-Structure des deux composés.....	81
Conclusion .....	83
Conclusion générale .....	85



---

# INTRODUCTION GENERALE

---



# INTRODUCTION GENERALE

Science de la matière aux possibilités multiples et science des substances situées aux limites du règne vivant, la chimie est une science de transfert qui assure les liens et les interactions entre la recherche et ses applications industrielles. Cette science est par nature interdisciplinaire : Elle relie la biologie à la physique.

La base de la chimie structurale repose sur la notion de liaison chimique. Les matériaux hybrides, objet de notre étude sont basés sur des molécules que l'on rencontre dans les mécanismes de la chimie de la vie et sont l'objet d'un intérêt immense, en permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau organique-inorganique et des propriétés de macromolécules. Cette symbiose entre deux types de chimie trop longtemps considérés comme antagonistes s'hybrident à merveille et libèrent des propriétés complètement nouvelles. Les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire, ils interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les liaisons hydrogène, cette dernière est la plus importante interaction assurant la cohésion des structures biologiques, complexes protéines-ADN la chaîne apolaire les hélices alpha et les feuillets bêta.

La liaison chimique impliquant la présence d'électrons liés à un ou plusieurs noyaux explique la réalité moléculaire. Plus précisément elle assure la stabilité des molécules et dans le cas d'un assemblage complexe la cohésion d'atomes entre eux, mettant en jeu par échange ou partage d'un ou plusieurs électrons dans les liaisons covalentes, par mise en commun d'électrons à un vaste réseau d'atomes dans la liaison métallique ou initiant par de fortes dissymétries locales de charges, des forces électrostatiques appelés liaisons hydrogène, qui peut être étudié par les méthodes de cristallographie aux rayons X.

Notre étude dans cette mémoire vise à étudier et caractériser les composés hybrides très riches en liaison hydrogène basés sur l'interaction de l'acide anthranilique avec les anions. Ces interactions intermoléculaires sont décrites, en utilisant des surfaces d'Hirshfeld grâce à un programme spécialisé, nommé Crystal Explorer 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.

Ce travail se compose de deux parties distinctes :

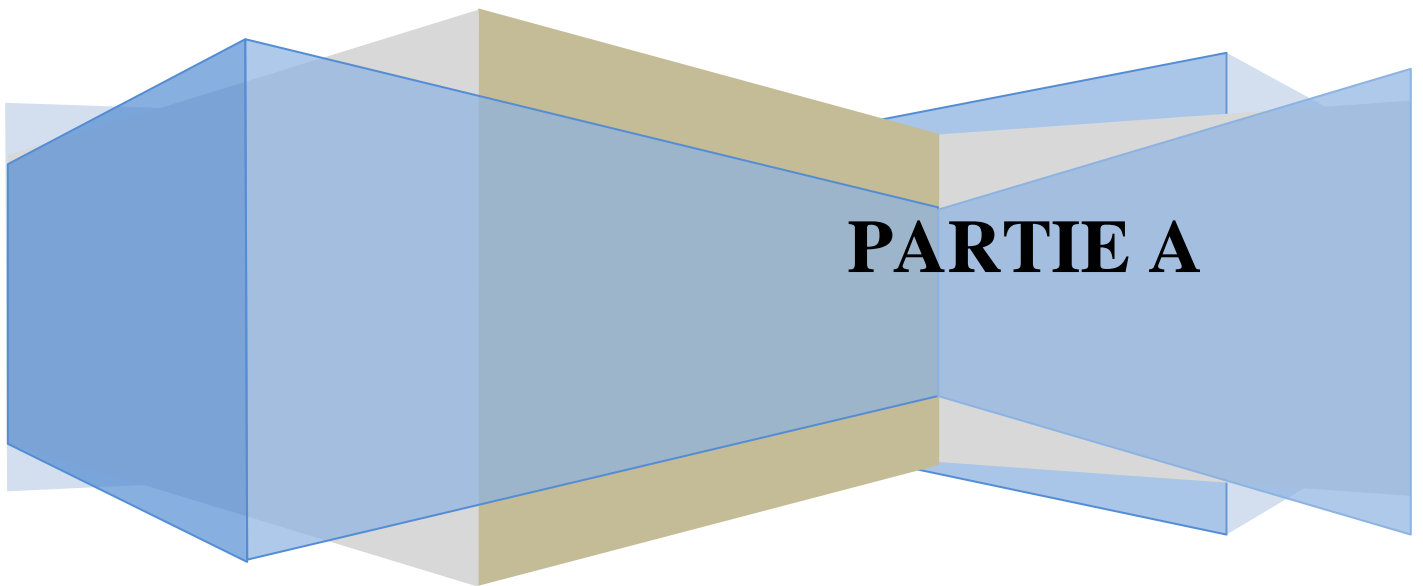
La première parties contient trois chapitres importants, le premier chapitre comprend des informations générales sur les acides aminés ,et un simple rapple sur l'acide anthranilique . Dans le deuxième chapitre nous avons traité les composés hybrides et les liaisons hydrogène, Et enfin le troisième chapitre a été consacré à l'étude préliminaire par diffraction des rayons X sur les monocristaux et aussi sur la surface de Hirshfeld.

La deuxième partie est répartie en trois chapitres, le premier chapitre est consacré sur l'étude par rayon X de la structure cristalline d'O-Carboxyanilinium hydrochloride monohydrate (O-CACIMH) ( $C_7H_{10}NO_3^+.Cl^-$ ), Le deuxième chapitre concerne l'analyse détaillée de la Surface de Hirshfeld de ce composé. Puis dans le troisième chapitre on a fait une analyse de la Surface de Hirshfeld du deuxième composé 2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride monohydrate ( $C_8H_{12}NO_3^+.Cl^-$ ). A la fin une étude comparative des deux composés (mentionnés dans les deux chapitres précédents) a été évoquée.

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

# **CHAPTER I :**

## **Les acides aminés**



## Introduction

Les biomolécules les plus basiques dans un système vivant, le glucose et les acides gras constituent des acides aminés. Ces molécules sont les blocs de construction des protéines, qui en raison de leur large gamme de fonctions (enzymes, transport, contractilité, défenses, etc), jouent un rôle crucial dans la survie. La capacité des protéines à effectuer ce travail dépend d'un groupe d'acides aminés qui sont reliés les uns aux autres par des liens peptidiques (CO-NH). Ces obligations dictent la forme tridimensionnelle que la protéine va adopter. [1]

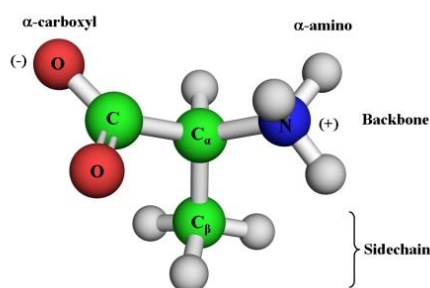
Toutes les protéines ont été produites en utilisant un mélange de 20 acides aminés différents, avec un contrôle génétique sur la séquence unique de chaque protéine. L'élément chimique qui détermine les protéines est l'azote, bien qu'il puisse également être trouvé dans des quantités de traces dans d'autres macromolécules, en particulier dans l'urée et les acides nucléaires. [2]

## I. Définition des Acides Aminés :

Un acide aminé est une molécule constituée d'un carbone asymétrique nommé carbone  $\alpha$  ( $C_{\alpha}$ ) lié à une groupe carboxyle (COOH), à un groupe aminé ( $NH_2$ ), à un 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 selon que le groupe aminé ( $NH_2$ ) se trouve respectivement à droite ou à gauche en représentation de Fischer.

Au centre se trouve un carbone asymétrique, le  $C_{\alpha}$ , qui est lié au groupement amine, à un hydrogène ainsi qu'un groupement carboxyle et à la chaîne latérale.

\* La structure d'un acide aminé peut être modélisée en utilisant la formule suivante :



**Figure 1** : Structure générique d'un acide amine

### I.1.Nomenclature des acides aminés

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

**Tableau 1:** Nomenclature des 20 acides aminés standardes

NOM	SYMBILE 3 LETTRE	SYMBOLE 1 LETTRE
Alanine	Ala	A
Arginine	Arg	R
Asparagine	Asn	N
Acide aspartique	Asp	D
Acide glutamique	Glu	E
Cystéine	Cys	C
Glutamine	Glu	Q
Glycine	Gly	G
Histidine	His	H
Isoleucine	Ile	I
Leucine	Leu	L
Lysine	Lys	K
Méthionine	Met	M
Phénylalanine	Phe	F
Proline	Pro	P
Sérine	Ser	S
Thréonine	Thr	T
Tryptophane	Trp	W
Tyrosine	Tyr	Y
Valine	Val	V

## I.2. Classifications des acides aminés

### I.2.1. Classification des acides selon la structure de la chaîne latérale R :

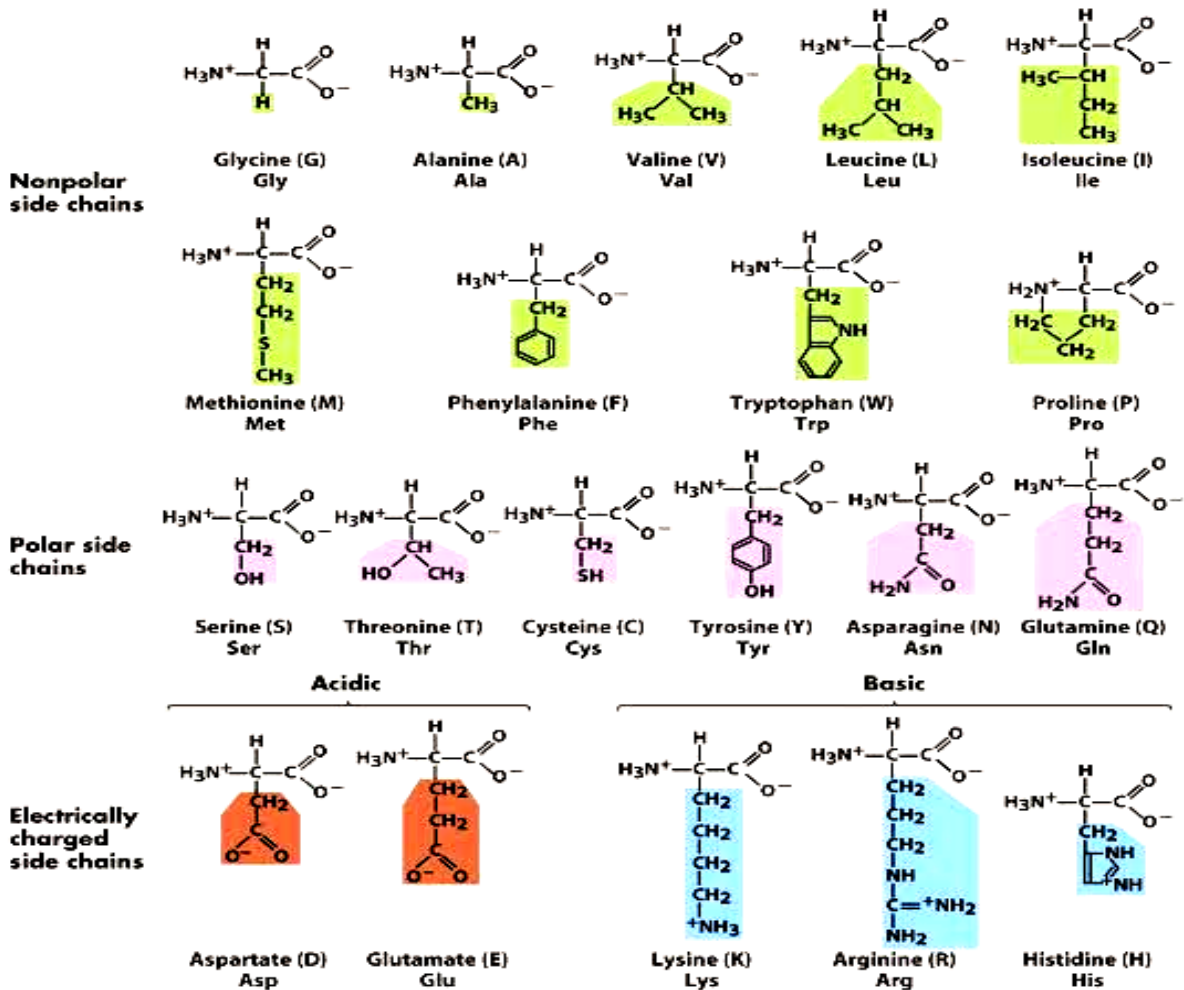


Figure 2: Classification des acides aminés

### I.2.2. Classifications des acides aminés selon la polarité de la latérale R à PH neutre

#### I.2.2.1. Non polaires :

Si un acide aminé a plus de fonctions acides COOH que les fonctions amine NH<sub>2</sub>, il est appelé neutre ou non polaire. Les structures radicales sont celles observées dans des environnements de pH physiologique. À l'exception de la proline, dont la structure chimique complète est illustrée, les radicaux R complètent les structures de base de tous les acides aminés.

### I.2.2.2. Polaire:

#### 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.

### I.2.2.3. 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  $\alpha$ -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

## II. Propriétés physiques des acides aminés

### II.1. La solubilité:

Les acides aminés sous forme de cristaux ont un point de fusion élevé au-dessus de 200°C, ils sont beaucoup plus solubles dans les solvants polaires tels que l'eau et l'alcool, ils sont insolubles dans les solvants organiques non polaires tels que le benzène, l'hexane ou l'éther. [4]

### II.2. Absorption de la lumière :

- Les aminoacides n'absorbent pas la lumière visible, leurs solutions sont incolores.
- Les bandes d'absorption dans l'infrarouge sont caractéristiques de leurs chaînes latérales.
- les chaînes latérales aromatiques des aminoacides ont des spectres d'absorption caractéristiques dans l'ultraviolet moyen

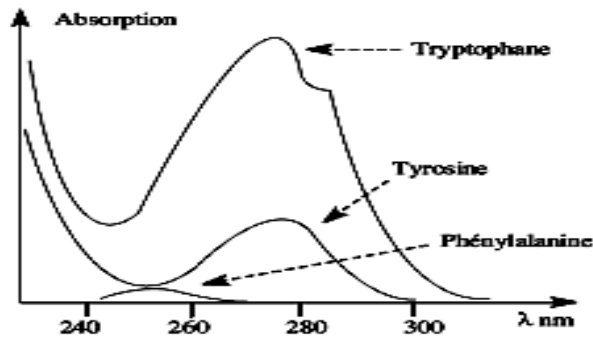


Figure 3 : spectres d'absorptions des amnios acides aromatiques dans ultra-violet

**II.3. Isomérisie optique :**

À l'exception de la glycine, tous les acides ammoniacs ont un atome de carbone (C) qui a quatre substitués distincts, parfois connus comme un carbone asymétrique ou chiral

Ce carbone asymétrique entraîne un iso mérisme optique qui permet de définir une série de L'acide Aminé sur la base de la représentation de Fischer :

- Lorsque la fonction amine primaire (telle que représentée par le carbone) est à gauche de l'axe
- Quand elle est à droite, l'acide aminé fait partie de la série L après avoir été carbonisé de la série
- Tous les acides aminés qui sont inclus dans la composition des protéines appartiennent à la série L

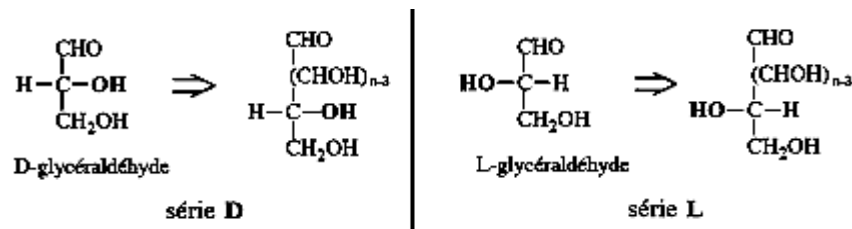


Figure 4: Isomérisie optique

**III. Propriétés chimiques des acides aminés**

**III.1. Réaction du COOH :**

A un pH physiologique de l'eau, l'ion carboxylate est fortement stabilisé et donc pas très réactif :

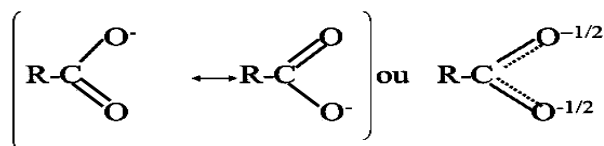


Figure 5 : Réactions du COOH

**III.1.1. Estérification :**

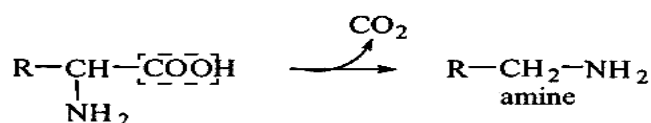
Estérification de la fonction acide par un alcool en milieu acide fort.

**Intérêt:**

Les esters étant des liquides distillèrent blés, ils peuvent ainsi être séparés par Distillation fraction ou par chromatographie phase gazeuse.

**III.1.2. Décarboxylation :**

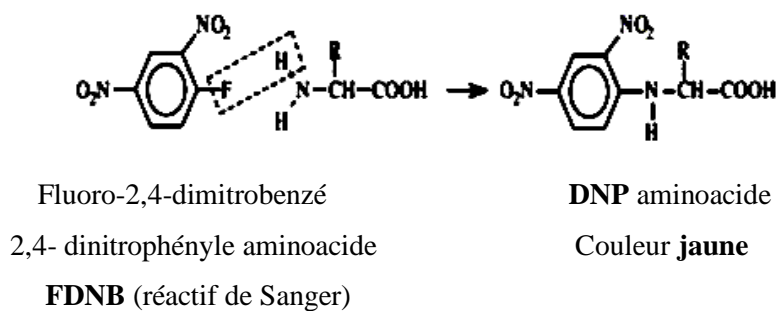
La fonction carboxylique (du carbone  $\alpha$ ) peut faire l'objet d'une réaction de décarboxylation, conduisant à la formation d'amine que l'on qualifie de biogène lorsqu'elle a un rôle biologique.



**Figure 6:** la réaction du Décarboxylation

**III.2. Réaction du NH<sub>2</sub>:****III.2.1. Arylation:**

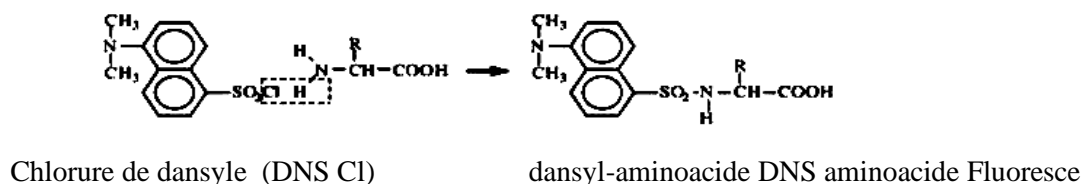
Cette réaction, aidée par un dérivé aromatique qui a été activé, a permis à Frederik SANGER de déterminer la structure primaire d'une protéine l'insuline, l'hormone pancréatique. qui régule la production et l'utilisation du glucose.



**Figure 7:** La réaction de Arylation

**III.2.2. Acylation:**

La réaction de Sanger a été remplacée par le chlorure de dansyle (1-diméthyle-amino-naphtalène-5-sulfonyle), qui produit un produit plus stable et fluorescent et augmente la sensibilité de détection.



**Figure 8:** La réaction de Acylation

### III.2.3. Désamination:

Le métabolisme se poursuivra par des animations avec oxydation, qui produiront des acides cationiques, la principale source, sinon la seule, à partir de laquelle les acides aminés sont synthétisés, pour maintenir la réserve intracellulaire des 20 acides aminés nécessaires à la synthèse des protéines.

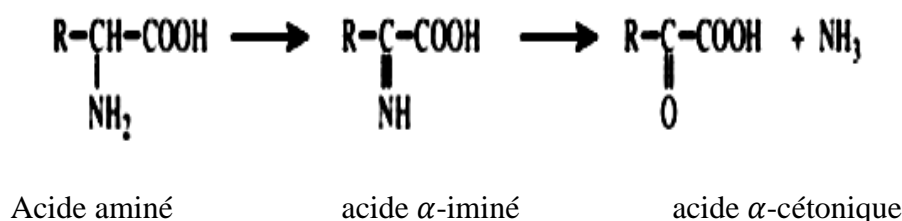


Figure 9: La réaction de Désamination

### III.2.4. Réaction avec la ninhydrine:

C'est l'un des plus connus et largement utilisés, ce qui conduit à un produit qui est violet pour les amines primaires et un autre dérivé de la couleur jaune pour les amines secondaires. Une réaction de désamination et de décarboxylation dégrade complètement l'amine.

- C'est une réaction qui se produit en deux étapes:

- ❖ La ninhydrine est un puissant oxydant qui fonctionne en désaminant le dicéto-hydrindène hydrate. Oxydant qui conduit à l'aldéhyde approprié et libère de l'ammoniac et la réduction de la production de ninhydrine et de dioxyde de carbone.
- ❖ L'ammoniac réagit avec l'hydrindantone et une autre molécule de ninhydrine pour former un produit violet. Donner une composition violette bleue intitulée « Pourpre de Ruhemann ». [5]

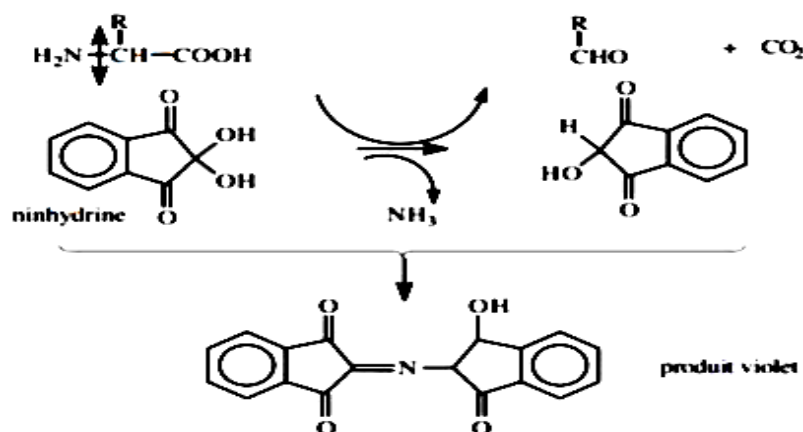


Figure10: Réaction de la ninhydrine

## IV. Rôles des acides aminés dans la chimie et en sciences de la vie

### IV.1. Acides aminés en chimie:

La signification physiologique des acides aminés assure un intérêt continu dans leur chimie, en particulier dans la recherche de nouveaux médicaments et pour leurs réactions synthétiques et leurs caractéristiques physiques. Comme c'est souvent le cas lorsque la chimie d'une classe de composés biologiquement significatifs est vigoureusement développée, une gamme croissante de Il existe des applications pour l'acide aminé - identifié dans le contexte plus large de la synthèse Stéréo sélective dans le laboratoire (études including biomimétique synthétique routes).

### IV.2. Acides aminés en sciences de la vie:

Indépendamment de leurs rôles principaux, en particulier leur utilisation en tant que blocs constitutifs pour la condensation dans des peptides et protéines, les  $\alpha$ -acides aminés sont employés par des usines, des mycètes et des bactéries en tant que blocs constitutifs biosynthétiques. Beaucoup d'alcaloïdes sont dérivés de la phénylalanine et de la tyrosine, par exemple les pénicillines et les céphalosporines sont bio synthétisés des tris peptides. [2]

## V. Importance biologique

### V.1.1.Structurale:

Ils sont les monomères des protéines leur nature, l'ordre dans lequel ils s'enchainent; leurs rapports spatiaux mutuels sont les déterminants de la structure et de la fonction des protéines.

### V.1.2.Énergétique:

Ils peuvent constituer une source énergétique, comme le glucose, les acides gras et les corps cétoniques.

### V.1.3. Métabolique:

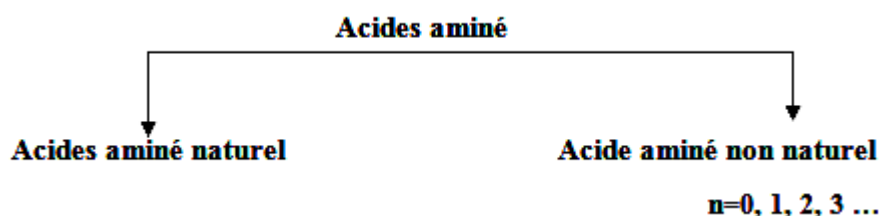
Ils sont précurseurs plus ou moins directs de molécules d'intérêt biologique. Leur catabolisme fournit des atomes et groupements d'atomes utilisés lors de réactions de synthèse (ex. aspartame ou glycolle et synthèse des nucléotides puriques et pyrimidiques).

### V.1.4. Fonctionnel :

Certains possèdent des propriétés biologiques importantes (ex. glutamine et transmission de l'influx nerveux). [6]

## VI. Les acides aminés non naturels

Généralement, le terme acide aminé doit impliquer d'autres acides aminés qui ne sont pas mentionnés et couvrant également des  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc. Acides aminés. Donc le terme acide aminé peut couvrir une large variété d'acides résumés dans le **figure11**



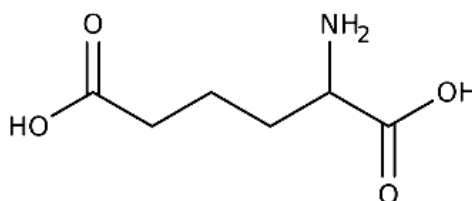
**Figure 11:** Classification générale des acides aminés

Les acides aminés non naturels peuvent être représentés par la formule générale précédent Ils peuvent paraître similaires aux acides aminés naturels quand  $n=0$ , mais ils sont différents dans le R, R' et les groupes aminés. [7]

### VI.1.1. Les acides aminés aliphatiques non naturels les

Tout acide aminé possédant un groupe (s) aminé et un groupe (s) carboxylique attaché à des atomes de carbons cycliques ou acycliques mais non aromatiques.

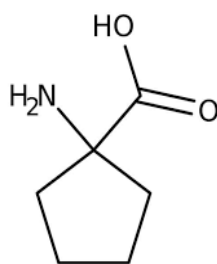
### VI.1.2. Acides aliphatiques acyclique:



**Figure12:**  $\alpha$ -acide amino adipique

### VI.1.3. Acides aliphatiques cyclique:

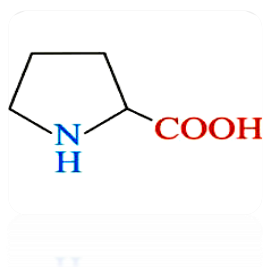
Sont représentés sous différentes formes quand le groupe aminé fait part du cycle ou quand le groupe et/ou le groupe carboxylique est relié au cycle. [4]



**Figure13:** Aminocyclopentanecarboxylic Acide

#### VI.1.4. Les acides aminés aromatique non naturels :

Pour cette classe d'acides aminés, le groupe aminé fait partie du cycle aromatique portant le groupe acide carboxylique, ou le groupe aminé est relié directement au cycle aromatique comme le montre les catégories suivantes.



**Figure14:** Acides aminés aromatique non naturels

#### VI.1.5. L'importance des acides aminés non naturels:

La littérature en chimie organique est riche dans le domaine des propriétés et utilisations d'acides aminés non naturels. Vu que les acides aminés non naturels sont distribués en un grand nombre de classes, leurs importances dans leurs applications sont très variées; est relié à chaque composé séparément.

Quelques acides aminés ont des activités biologiques comme : l'acide nicotinique (vitamine B<sub>6</sub>) dont sa carence provoque une maladie appelé la pellagre et est utilisée comme vasodilatateur périphérique par une détente directe des muscles lisses vasculaires. [7]

## VII.L'acide anthraniliques

### VII.1.1. Définitions

L'acide anthraniliques ou **2-aminobenzoïque** ou **ortho-aminobenzoïque**, de formule ( $C_7H_7O_2N$ ), 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** ». [3]

L'acide anthranilique est un solide blanc a l'état pur bien que échantillons commerciaux peuvent apparaitre et un gout douceâtre.l'anion ( $C_6H_4(NH_2)(CO_2)$ ) obtenus par la déparotation de l'acide anthranilique est appelé anthranilate .[8]

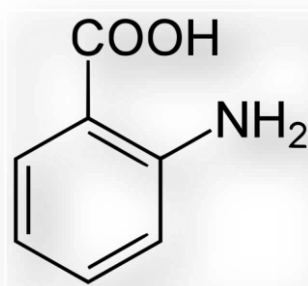


Figure15: la structure de l'acide anthraniliques

### VII.1.2.Propriétés

L'acide anthraniliques se présente sous la forme d'un solide incolore (lorsqu'il est pur) à jaune, fondant de **144** à **146 °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.

**Tableau 2:** Principales propriétés physique chimique de l'acide anthranilique

Propriétés physiques		Propriétés chimique	
<b>T° fusion</b>	146 à 148 °C	<b>Formule</b>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
<b>T° ébullition</b>	décomposition à 200 °C	<b>Masse</b>	137,136 ± 0,006 9 g/mol
<b>Solubilité</b>	dans l'eau à 25 °C : 6 g·l <sup>-1</sup>	<b>PKa</b>	2,14
<b>Point d'éclair</b>	150 °C	<b>Molaire</b>	<b>C</b> 61,31 %, <b>H</b> 5,14 %, <b>N</b> 10,21 %, <b>O</b> 23,33 %
<b>Masse volumique</b>	1,4 g·cm <sup>-3</sup>		

### VII.1.3. Rôle biologique

L'acide anthranilique est bio synthétisé à partir de l'acide chorismique C'est un précurseur de l'acide aminé tryptophane qui est obtenu via l'attachement d'un groupe phosphoribosyl pyrophosphate au groupe amine. [4]

### VII.1.4. Synthèse

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 (Bé champ par le fer en milieu acide ou par l'hydrogène en présence d'un catalyseur). [3]

### VII.1.5. Utilisations

Industriellement parlant, la fabrication de colorants à base d'azote et de sucre utilise des anthraniliques comme intermédiaire. Et ses esters sont utilisés pour fabriquer des produits pharmaceutiques, des absorbants UV, des inhibiteurs de la corrosion pour les métaux et des inhibiteurs de l'humidité pour la sauce de soja, ainsi que pour préparer des parfums qui ressemblent au jasmin et à l'orange. Dans la synthèse organique, l'acide anthraniliques peut être utilisé pour produire du benzène. Dimérisation rapide du benzène en biphénylène. Il réagit avec certains phosgènes pour rendre l'anhydride isotoïque polyvalent. [8]

### VII.1.6. 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. [4]

### VIII. Dérivés de l'acide Anthranilique:

Les dérivés anthranilique ont une certaine parenté structurale avec les dérivés salicylés : ce sont également des dérivés ortho-substitués de l'acide benzoïque. La différence porte sur la nature du substituant qui n'est plus oxygéné mais azoté : les enchaînements —O— et —NH— sont considérés comme biologiquement équivalents : ce sont des motifs bio-iso stères. Par contre, l'acide anthranilique est un acide plus faible ( $\text{PKa} = 5$ ) que l'acide salicylique ( $\text{PKa} = 3$ ). Cette différence contribue à la meilleure tolérance des dérivés anthranilique.

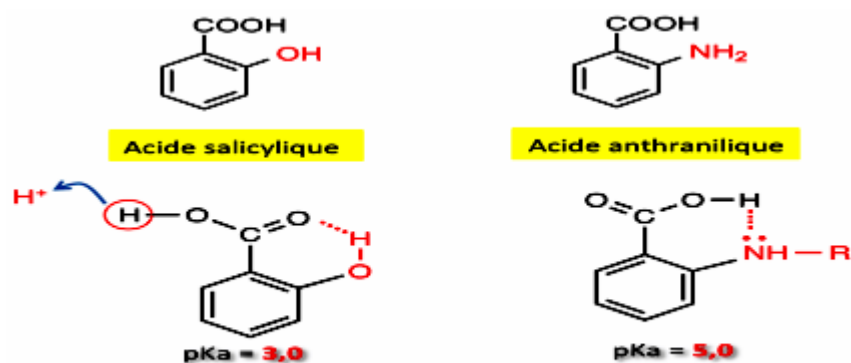


Figure 16 : Bioisostérie entre l'acide salicylique et l'acide anthranilique

#### VIII.1. Structure et mécanisme d'action

##### \*Structure :

La famille des AINS anthranilique (ou fenamates) ne comporte plus aujourd'hui que deux représentants, l'acide NIFLUMIQUE et l'acide MEFENAMIQUE.

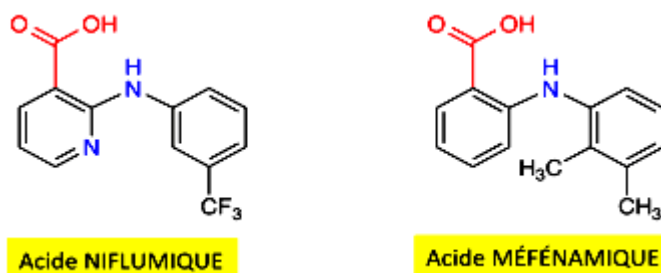


Figure 17 : Dérivés anthranilique anti-inflammatoires

## VIII.2. Mécanisme d'action

Contrairement à l'ASPIRINE, les AINS anthranilique ne forment pas de liaisons covalentes avec le site enzymatique de la COX. Ces molécules mettent en œuvre deux types d'interactions

### VIII.2.1 .Une interaction de type ionique

Au pH physiologique, le groupement carboxylate établit une interaction électrostatiques avec l'Arg **120** du site actif des deux iso formes : ces composés agissent par compétition avec l'acide arachidonique.

### VIII.2.2. Des interactions hydrophobes

Elles sont dues aux noyaux aromatiques ; il s'agit d'interactions relativement faibles, ce qui explique le caractère réversible de l'inhibition des COX par ces composés.

## VIII.3. Utilisation des dérivés anthranilique

Globalement, ces produits sont mieux tolérés que l'ASPIRINE car ils ont des effets antiagrégants plaquettaires peu marqués : le risque hémorragique est relativement faible. A côté de leurs indications communes (traitement symptomatique des douleurs traumatiques bénignes : tendinites, entorses, contusions)

Ces molécules ont des applications thérapeutiques particulières :

#### ➤ L'ACIDE NIFLUMIQUE :

Est utilisé dans les douleurs postopératoires au niveau de la sphère ORL et en stomatologie.

#### ➤ L'ACIDE MEFENAMIQUE :

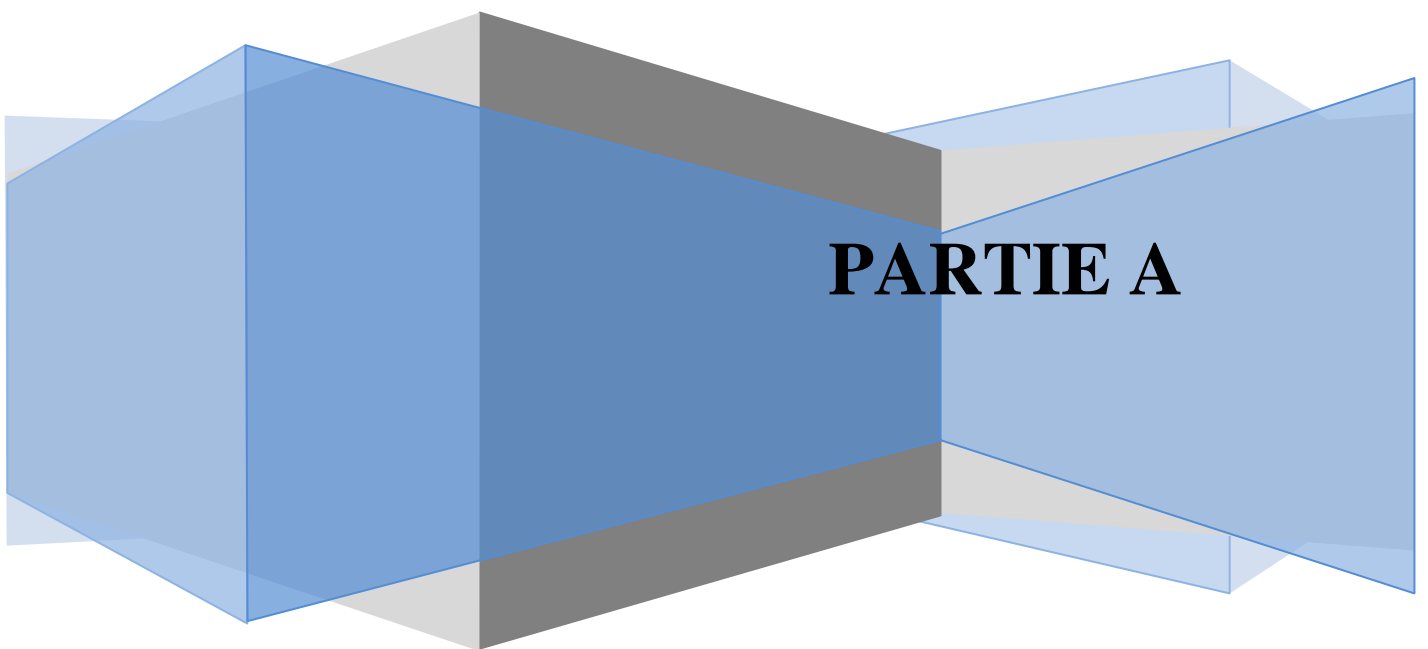
Est utilisé en gynécologie pour traiter les règles douloureuses (algomenorrhées) dues à une hyperproduction de **PGF2 $\alpha$** . L'acide MEFENAMIQUE inhibe la production locale de cette **PG**. [9]

**Référence :**

- [1] **A. Besbes** ; Biochimie structurale /Acides aminée et protéines ; Universtié-d'oran, Faculte de médecine département de médecine ; 2018.
- [2] **Y . ellassad Zemallach Ouarri** ; Université des Sciences et de la Technologie d’Oran “ Mohamed BOUDIAF ” ; 2012.
- [3] **L.Sghiri ; N.Berkani** ; Mémoire de Master ; Universtié Abbes laghrour kenchela ; 2021.
- [4] **M .Nadjar ; Abd EL M.Berrehal** ; mèmoinre de fin d'étude de master;Université Abbes laghroure Khenchla, 2020
- [5] **IFERGANI** ; Propriètes Physico.chimique Des acides Aminèes ; Université 3 constantine facultè de mèdecine.
- [6] **BOUKHELKHAL**, Cours "Structures et Propriètes Physico.chimique des acides aminèe", Université Constantine 3, 2022.
- [7] **S .BENHAMMADI** ; Thèse de Doctorat en Sciences; Université des sciènes et de la Technologie d'oran, Boudiaf ; 2010.
- [8] **S.Hemmam ; I.Sari** ; Mèmoinre de fin d'études des master ;Université.Abbes laghroure Khenchla, 2020.
- [9] **N. ALAIN** ; UFR des sciences pharmaceutique ; Anti Inflammatoires non Stèrodiens (AINs) ; Université de Bordeaux ; 2015.

# **Chapitre II:**

## **Composé hybride et La liaison Hydrogène**



## I.1. Introduction

Les matériaux hybride résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux: une partie inorganique et une partie organique, dans lequel un moins une des composantes se situe dans un domaine de taille nanométrique. L'association de matériaux aussi différents confère généralement au composite des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés, mécaniques, densité, perméabilité, couleur, propriétés hydrophobes....) La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels sont les carapaces de crustacés ou les coquilles de mollusques. Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'applications en optique, électronique, mécanique, environnement, biologie, et médecine.

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 élémentaires peut également jouer un rôle prédominant dans l'obtention de telle propriété. Selon la nature des interactions entre les différents constituants, les matériaux hybrides peuvent se diviser en deux classes bien distinctes :

- Les matériaux de classe **I** correspondent à des systèmes où les composants organiques et inorganiques sont liés par des liaisons de faible énergie (liaisons hydrogènes, de Van der Waals, ioniques)
- Les matériaux de classe **II** correspondent à des systèmes où les deux composants sont liés ensemble par des liaisons de forte énergie (liaisons covalentes ou iono-covalentes).

Le bleu maya est un parfait exemple de matériau hybride de classe I, utilisé par les civilisations précolombiennes comme pigment pour les peintures des fresques murales. C'est un matériau hybride organique-inorganique composé d'une molécule naturelle de bleu indigo, encapsulée dans des argiles minérales, l'argile palygorskite. Ce matériau combine ainsi la couleur du pigment organique avec la résistance du matériau inorganique, une synergie entre les deux matériaux permettant l'obtention de propriétés et de performances bien au-delà d'un simple mélange bleu clair qui a miraculeusement été préservée pendant une douzaine de siècles malgré un environnement hostile. [1]

## I.2. Définition

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux. [2]

## I.3. Classification des matériaux

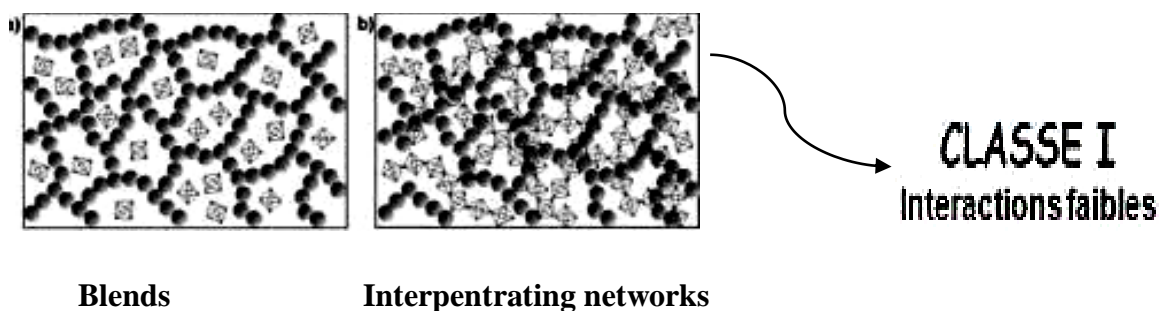
Une classification simple, selon la composition chimique et leur nature des liens et des interactions entre les composants organiques et inorganiques :

### 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%)

### 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 elles 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.

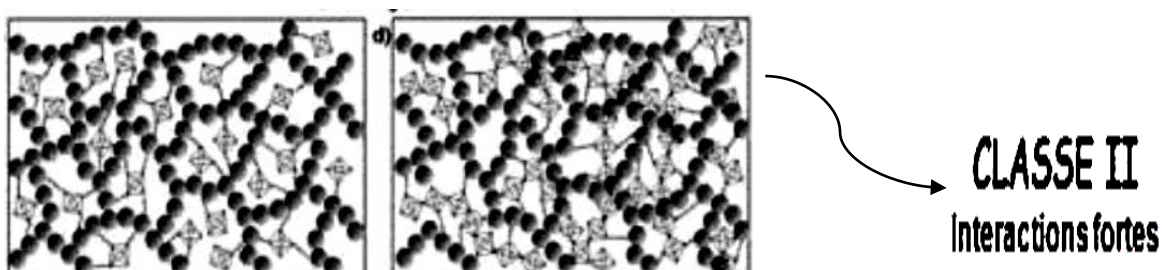


**Figure 1 :** Représentation d'un matériau hybride organique- inorganique de Classe I

**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)

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



Building blocks covalently connected    Covalently connected polymers

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

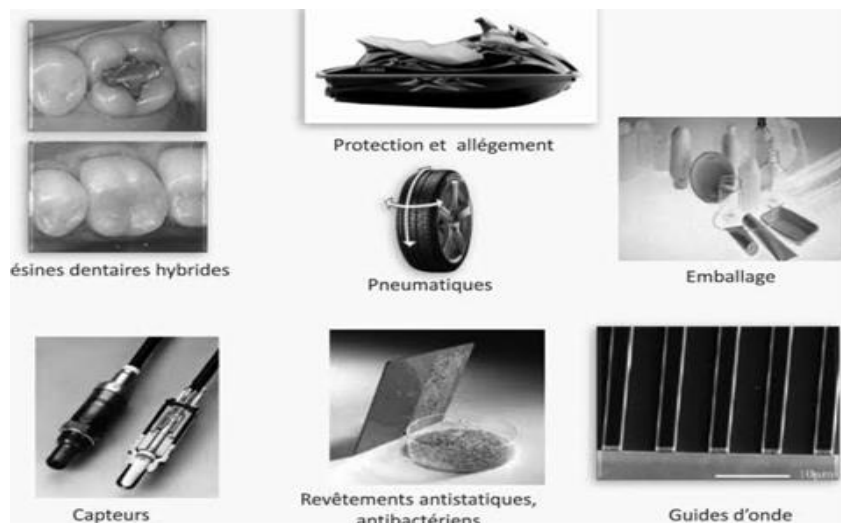
**Intérêts de la classe II :**

- 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

**II. Application des matériaux hybride**

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 hybride 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.[3]



**Figure 3:** Quelques applications des hybrides et nanocomposites organo-minéraux

## II.1. La liaison hydrogène :

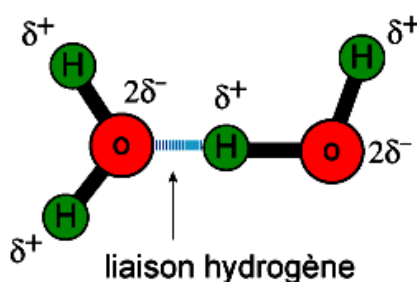
### II.1.1. Introduction

Un cas particulier de liaison non covalente, la liaison hydrogène, est d'une grande importance en chimie et biochimie. Elle est particulièrement connue pour être responsable de la structure 3D de la glace et de l'environnement d'une molécule d'eau liquide. Elle est également responsable des propriétés remarquables de la glace et de l'eau (diminution du volume à la fusion, densité maximale à **3,984°C**). Notons qu'elle influence également la dynamique des liquides par sa propre durée d'existence.

La liaison hydrogène joue un rôle central dans les processus biologiques au niveau moléculaire, ne serait-ce que par son implication dans les propriétés de l'eau qui est le solvant biologique universel. Elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques. En particulier, elle retient les différents segments d'une protéine, lui donnant ainsi sa forme et par la même ses fonctions, et stabilise l'ADN en reliant les deux brins. C'est d'ailleurs lorsque James D. Watson et Francis H. Crick découvrirent que c'est la liaison hydrogène qui couple les bases (couples adénine-thymine et cytosine-guanine), qu'ils se mirent sur la piste de la configuration en double hélice de l'ADN. Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom de « **liaison de la vie** », tout comme l'eau est la « **molécule de la vie** ». [4]

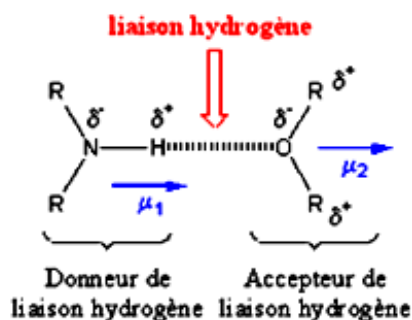
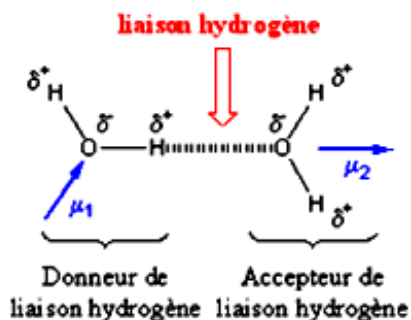
### II.1.2. Définition

La liaison hydrogène est une interaction entre deux atomes électronégatifs appelés donneur ; **D** et accepteur ; **A**, elle est donc définie par ; la distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente **D-H** de type  $\sigma$ , la longueur de l'interaction **H...A** et l'angle **D-H...A**. L'interaction entre le groupe **D-H** et l'atome **A** est de type électrostatique. Le nuage électronique de l'hydrogène est attiré par l'atome donneur qui est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène créant ainsi une charge partielle positive sur l'hydrogène. Cette charge positive est attirée par la charge partielle négative portée par l'atome accepteur donnant ainsi naissance à une interaction désignée par pont hydrogène : [5]



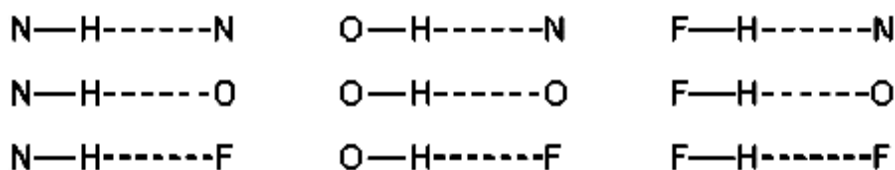
Avec :

- **D-H** : c'est la distance entre l'atome donneur et l'atome d'hydrogène.
  - **H...A** : c'est l'interaction entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur
  - **D-H...A** : c'est l'angle entre l'atome donneur, l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur.
- L'interaction est toutefois suffisante pour que la distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur soit inférieure à l'interaction de Van Der Waals.
- La plupart des molécules polaires, en particulier les molécules biologiques, peuvent donner des liaisons hydrogène et se lier entre elles ou avec d'autres molécules y compris les molécules d'eau ; qui est l'exemple idéal pour comprendre cette liaison. [6]

Cas 1: 2 molécules différentesCas 2 : 2 molécules identiques**Remarques :**

- L'atome accepteur possède une paire d'électron libre ou des électrons  $\delta^-$  polarisables qui contribuent à stabiliser la liaison hydrogène.
- l'énergie de la liaison hydrogène est maximale lorsque les trois atomes impliqués (D)-(H)...(A) sont colinéaires. [5]

\*Les liaisons hydrogènes habituelles sont :

**II.1.3. Propriétés des liaisons Hydrogène****a) Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur :**

La distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur est bien plus petite que pour une liaison de Van Der Waals, les molécules se rapprochant beaucoup plus que ne le permet la somme des rayons de Van Der Waals. La distance entre l'atome donneur **D** et l'atome accepteur **A**, est alors approximativement égale à la somme des rayons de Van Der Waals des atomes **D** et **A**. La distance **H-----O** est par exemple d'environ **1,9 Å** dans le complexe **N-H-----O=C**, alors que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes d'hydrogène et d'oxygène est de **2,6 Å**. La liaison covalente **H-O** est par contre d'environ **1,0 Å**. Dans les molécules biologiques les longueurs de liaisons hydrogène sont comprises entre **2,8** et **3,1 Å**

Tableau 1 : longueurs de liaisons hydrogène Fréquentes dans les molécules biologiques

Type de liaison	Distance D ... A (Å)	Exemple
-O-H-----O<	2,8 ± 0,1	Liaison H dans l'eau
-O-H-----O=C<	2,8 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
>N-H-----O<	2,9 ± 0,1	Liaison H entre molécule et l'eau
>N-H-----O=C<	2,9 ± 0,1	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.
>N-H-----N	3,1 ± 0,2	Liaison H très importante dans la structure des molécules biologiques.

### b) Directivité de la liaison :

L'angle de liaison est proche de 180°, le proton pointe directement vers le doublet électronique non liant de l'atome accepteur. Cette directivité est une conséquence des deux contributions attractives majeures qui sont la contribution électrostatique et le transfert de charge, toutes deux hautement directionnelles. Elle est d'une très grande importance dans l'architecture moléculaire de la glace ou de l'eau à courte distance, ou encore dans l'organisation des structures biologiques régulières telles que les protéines (comme celle de l'hélice  $\alpha$ ) ou l'ADN.

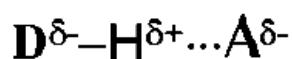


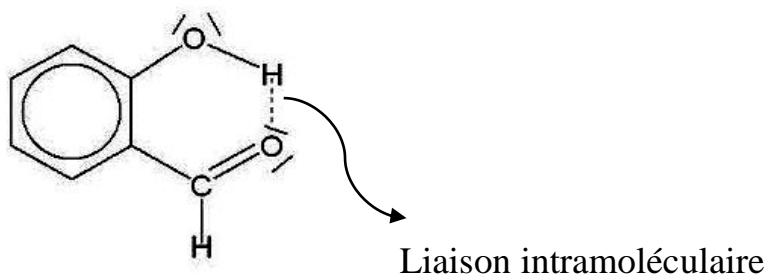
Figure 4 : La liaison hydrogène.

### c) Processus coopératif :

La formation d'une liaison hydrogène entre deux molécules augmente la polarité de chacune d'elles. Cela a pour effet d'accroître la propriété d'autres atomes de la molécule, non encore engagés dans une liaison hydrogène, à être donneur ou accepteur de proton, et à favoriser ainsi la formation d'une deuxième liaison, et ainsi de suite. [7]

### II.1.4. Liaison intramoléculaire :

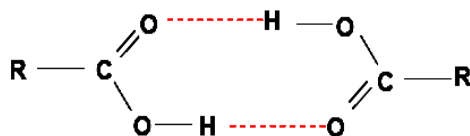
La liaison hydrogène intramoléculaire est formée entre les groupements donneurs et accepteurs appartenant à la même molécule.



### II.1.5. Liaison intermoléculaire:

C'est la liaison établie entre molécules ou entités. Cette liaison permet d'expliquer certaines propriétés physiques

- L'eau a un point d'ébullition élevé (100°C), ceci est dû à l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires qui confèrent à l'eau liquide une structure pseudo bidimensionnelle. Le passage à l'état vapeur nécessite la rupture de ces liaisons, ce qui impose un apport d'énergie important d'où un point d'ébullition élevée.
- Les liaisons hydrogène entre molécules de natures différentes les rendent compatibles et conduisent à la miscibilité.
- La faible solubilité des acides carboxyliques dans l'eau s'explique par l'existence de deux liaisons hydrogène entre deux molécules. Les centres polaires ne sont donc plus disponibles pour établir des liaisons hydrogène avec l'eau



### II.1.5.1. Liaison hydrogène forte:

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

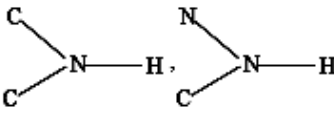
**Tableau 2:** Groupes donneurs et accepteur dans la liaison hydrogène forte

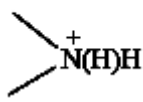

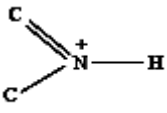
$\begin{matrix} [\text{F}\dots\text{H}\dots\text{F}] \\ [\text{H}\text{-}\text{F}\text{-}\text{H}]_a^- \end{matrix}$	Ion symétrique d'hydrobifluorure Anions dans les Composés contenant HF
$[\text{O}\text{-}\text{H}\dots\overset{\ominus}{\text{O}}]$	Anions organique contenant l'hydrogène, hydrogènes phosphates et sulfates, ions carboxylates
$\begin{matrix} [\overset{\oplus}{\text{O}}\text{-}\text{H}\dots\text{O}] \\ [\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-}\text{H}\dots\text{N}] \\ [\text{N}\text{-}\text{H}\dots\overset{\ominus}{\text{N}}] \end{matrix}$	Ions hydroxonium . pseudo hydrates Eponges de peoton

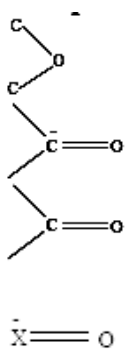
### II.1.5.2. Liaison hydrogène (modérée):

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

Tableau 3 : Groupes donneurs et accepteurs de la liaison hydrogène modérée

<p><b>Donneurs et accepteurs</b></p> <p><b>O-H, O-O-H, H-O<sub>w</sub>-H</b></p>	<p>Eau, hydrates, alcools, acides carboxylique, phénols, carbohydrates, oligo- et les saccharides, nucléosides, nucléotides, acides nucléique</p>
	<p>Amines secondaires, amides, carbamates, hydrazides, purines, pyrimidines, barbituriques, nucléosides, peptides, protéines (chaîne principale et chaîne latérale)</p>

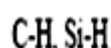
<p><b>Donneurs</b></p> <p><b><sup>+</sup>NH(H<sub>3</sub>)H</b></p>	<p>Sels d'ammonium</p>
<p><b><sup>+</sup>NH(H<sub>2</sub>)H</b></p> 	<p>Zwitterions des acides aminés</p>
<p><b>S — H</b></p> 	<p>Cystéine</p>
	<p>Protéines (chaîne latérale, acides nucléique (pH bas))</p>
<p><b>C-N(H)H</b></p>	<p>Amines primaires, pyrimidines, purines, barbituriques</p>

<p><b>Accepteurs</b></p> 	<p>Ethers, carbohydrates, oligo- et polysaccharides (cycle ring et glycosidique oxygènes)                  Carboxylates, zwitterion des acides aminé                  Acides carboxyliques, cétones, esters, N oxides, pyrimidines, purines, nucléosides acides nucléiques, peptides, protéines (la chaîne principale)                  Oxyanions, nitrates, chlorates, sulfates, Phosphates</p>
--	--

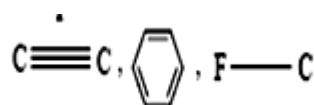
### II.1.5.3. Liaison hydrogène faible :

L'énergie des liaisons hydrogène faibles est comparable à celle de l'interaction Van Der Waals, on distingue cette liaison par l'électronégativité de l'atome donneur Van Der Waals, on distingue cette liaison par l'électronégativité de l'atome donneur par rapport à celle de l'hydrogène engagé dans une liaison covalente avec lui comme dans C-H ou Si-H. Les meilleurs exemples pour ce type de liaisons sont observés dans les phases gazeuses comme dans les réactions d'addition de HF, HCl, HBr et HCN avec N<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> qui ont une énergie d'environ 3Kcal/Mole-1

#### Donneurs



#### Accepteurs



**Tableau 4:** Groupes donneurs et accepteurs de la liaison hydrogène faible.

Type de liaisons H	Forte	Modérée	Faible
Energie de la liaison	>60KJ.mol <sup>-1</sup>	50-60 KJ.mol <sup>-1</sup>	<15 KJ. mol <sup>-1</sup>
Longueur D...A	2.2-2.5 A	2.5-3.2 A	>3.2 A
Longueur H...A	1.2-1.5 A	1.5-2.2 A	>2.2 A
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 <sub>3</sub> N-H-NH <sub>3</sub> ]	HOH...OH <sub>2</sub> , H=O.OH...O=C.OH	C-H...O, C-H...X, N-H...X

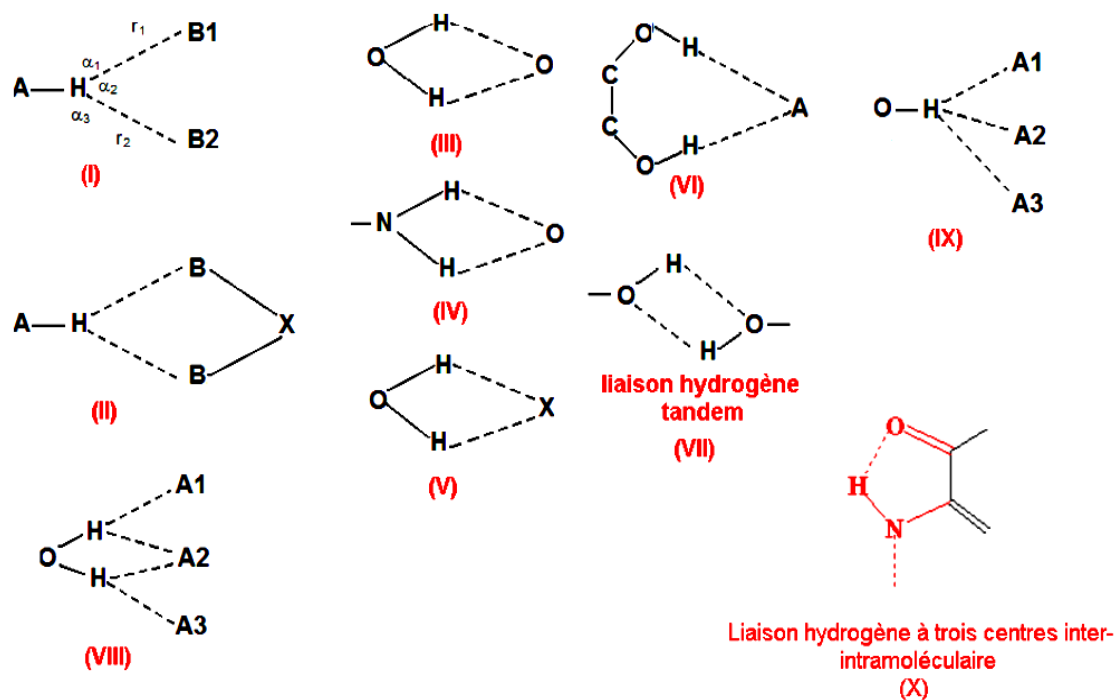
### II.1.6. Caractéristique de la liaison Hydrogène

Dans les structure cristallines, les liaisons hydrogène fortes sont presque linéaires avec la seule possibilité d'un accepteur, alors que les liaisons hydrogène modérées peuvent impliquer deux accepteurs avec plusieurs modes de liaison. Si les liaisons présentent la configuration (I) ou de (II), elles sont dites

Liaisons hydrogène à trois centre (three-centre hydrogène bond), dans ce cas l'atome d'hydrogène étant soumis à des forces attractives, il se situe dans le plan A, B1, B2 avec  $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 360^\circ$ . Les liaisons hydrogène à trois centres présentant la configuration (II) sont

dites chélates. Les configurations (III), (IV) et (V) correspondent à des liaisons hydrogène à deux centres (two-center hydrogen bond) ou l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison covalent et une liaison hydrogène : elles sont aussi dites chélates.

La configuration (VI) est aussi dite liaison hydrogène chélates et la configuration (VII) est dite liaison hydrogène tandem. [5]



**Figure 4:** Schéma de la différente configuration des liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogènes à trois centres peuvent être vues comme une déficience en protons, c'est-à-dire plus d'atomes accepteurs que les protons. Ce sont les liaisons les plus communes dans les molécules biologiques. Les liaisons hydrogènes à quatre centres (four-center hydrogen bonds). Dans lesquelles il y'a présence de trois accepteurs, sont rarement observées dans les structure cristallines (<5%). Elles sont présentes quand tous les angles D-H....A sont supérieurs à 90° et que l'interaction H....A est plus longue que celle observées dans la liaison hydrogène à trois centre. Dans certaine cas cette interaction n'est pas considérée comme une liaison hydrogène. La combinaison de liaisons hydrogène à trois centre et chélates (VIII) et (IX) est aussi observée dans les structure cristallines mais elle est à très faible. [8]

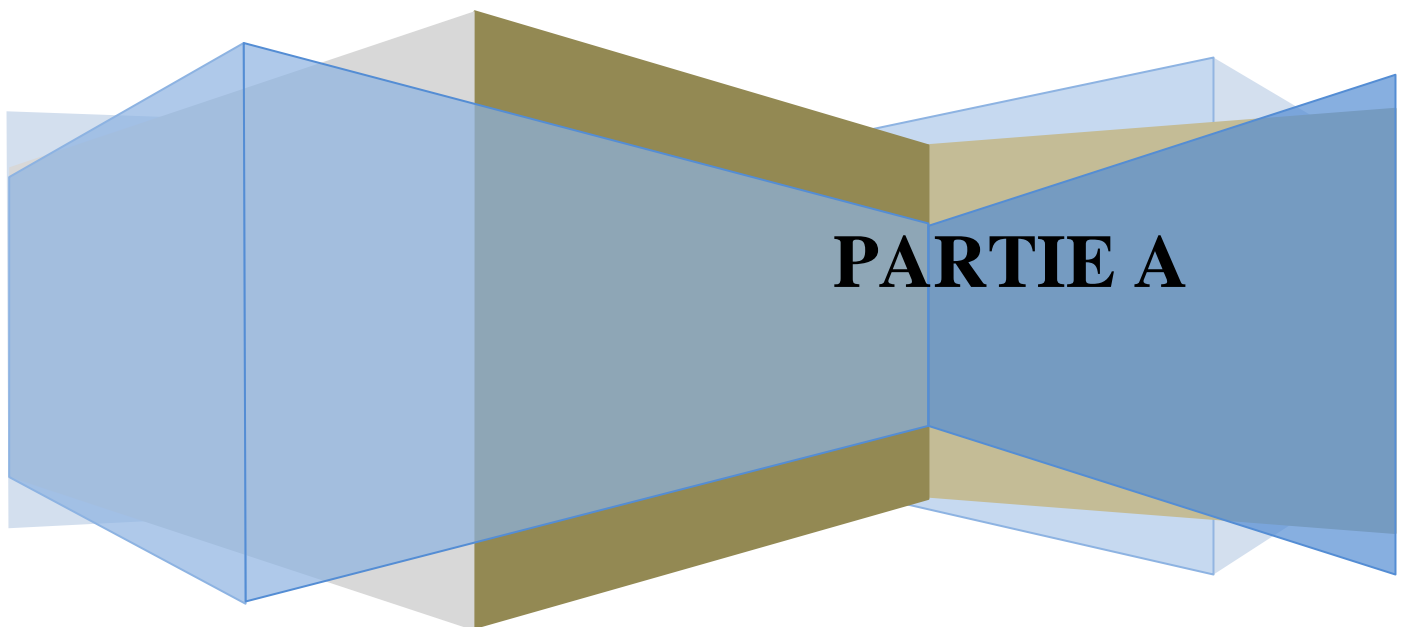
**Références :**

- [1] V.Virginie** ; These de Doctorat, Université de Stras Bourg ;2011.
- [2] O.TRABELSI** ; These de Doctorat, Université de Reims ;2011.
- [3] L.SEGHIRI ; N. BERKANI** ; Mémoire de Master; Université Abess Laghrour-Khenchela ;2021
- [4] C.FABRICE** ;Thèse de Doctorale ;Université des Science et Technolohties de Lille ; - è2004.
- [5] A.BENSEGUENI** ; Mémoire de Master ; Université de Mentouri- Constantine ;2007.
- [6] S.FARAH** ; Mémoire de Master ; Université de Mentouri- Constantine ;2007.
- [7] M.FANTAZI** ; Mémoire de Magistère ; Université de Mentouri- Constantine ;2012.
- [8] M<sup>ed</sup>.Nedjar ; A.Berrehaïl** ; Mémoire de Master ; Université de Khenchela ; 2020

# Chapitre III:

**Les rayons X et**

**La surface de Hirshfeld**



## I. Les rayons X

### Introduction

la cristallographie est une véritable science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique, basée sur les principes de la mécanique chimique et sur les connaissances concernant la structure de la matière condensée, dont la plus grande partie est composée de cristaux : minéraux et minerais, métaux et alliages, céramiques et ciments, dents, os, pratiquement tous les produits chimiques inorganiques et organiques, vitamines, protéines, virus,...etc. et leur transformations où l'arrangement spatial des atomes est étroitement lié à ses propriétés. Ces méthodes de recherche sont basées essentiellement sur les phénomènes de diffraction, que ce soit par rayon X, radiation synchrotrique, électrons ou neutrons. Les échantillons peuvent être sous forme de poudre ou de monocristaux [1]

L'utilisation des rayons X pour déterminer la structure des molécules dans l'état solide a pris un développement considérable avec l'avènement des appareils de mesure des intensités de diffraction automatisés (diffractomètre à quatre cercles) et avec l'apparition de calculateurs à grande vitesse d'exécution et à grande capacité de stockage ( il y a 40 ans il fallait un an pour déterminer une structure relativement simple (une dizaine d'atomes), nous pouvons aujourd'hui résoudre une structure par jour pour des molécules de plusieurs dizaines d'atomes ,L'étude de monocristaux par diffraction des rayons X est à l'heure actuelle l'une des techniques principales de détermination expérimentale de la structure tridimensionnelle (3D) de molécule [2]

Les générateurs à rayon  $\chi$  sont utilisés par de nombreux services à la fois comme appareil fixe dans le cas de la radiographie et de la radiothérapie en médecine par exemple, mais aussi en appareil portable dans les services de déminage, de police, de gendarmerie et de douanes pour la caractérisation de colis suspects et dans les entreprises chargées de contrôles non destructifs [3]

### I.1.Définitions des rayons X

Les rayons X (RX) sont des ondes électromagnétiques de même nature que les ondes de lumière mais plus énergétique. Ils ont la propriété d'être atténués par toutes sortes de substances y compris les liquides et les gaz. Ils peuvent traverser le corps humain, ou sont-ils plus ou moins atténués suivant la densité des structures traversées [1]

## I.2. Propriétés des rayons X

Les rayons x ont des propriétés qui signent leur appartenance aux ondes électromagnétique (OMD) :

- Propagation dans le vide en ligne droite
- A vitesse constante quelle que soit la direction.
- Subit une diffusion simple sans modification de sa fréquence (ou de  $\lambda$ ).
- Considéré comme une particule (photon) non chargée car sa trajectoire n'est pas influencée par les champs électriques ou magnétiques.
- Ils provoquent l'illumination de certains sels minéraux, cette propriété est utilisée au niveau des écrans renforçateurs.

Ils entraînent une ionisation des gaz qu'ils traversent, cette propriété est utilisée pour mesurer le rayonnement X à l'aide d'une chambre d'ionisation. Leur énergie leur confère quelques propriétés particulières au sein des ondes électromagnétiques.

## I.3. Production des rayons X

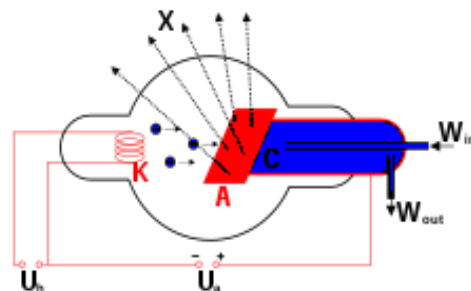
Il y a deux phénomènes complètement différents susceptibles de donner naissance à des rayonnements du domaine des rayons X. [4]

### I.3.1. Tube a rayon x

Les rayons x sont produit dans des tubes `a rayons x dont le schéma est la suivante :



**Figure1** : Tube de rayons X



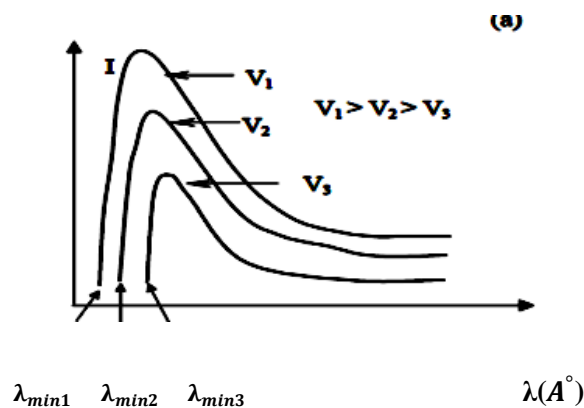
**Figure2** : Schéma d'un tube a rayon x

Quel que soit le type de tube, la génération des rayons X se fait selon le même principe. Une haute tension électrique (de l'ordre de 20 a 400 kV) est établie entre deux électrodes. Il se produit alors un courant d'électrons de la cathode vers l'anode (parfois appelée anticathode ou cible).

Les électrons sont freinés par les atomes de la cible, ce qui provoque un rayonnement continu de freinage dont une partie du spectre est dans le domaine des rayons X. Ces électrons excitent les atomes de la cible, et ceux-ci réémettent un rayonnement X caractéristique par le phénomène de fluorescence X.

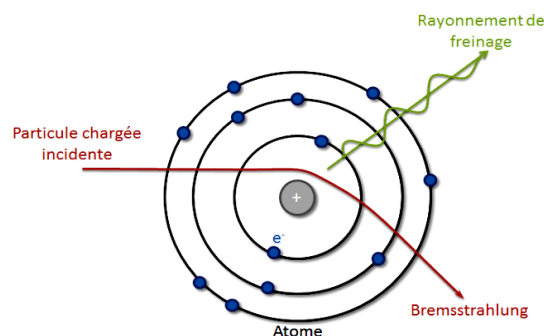
### I.3.2. Spectre Continue :

Il est dû au freinage des électrons incidents, a cote du noyau. Dans ce processus l'électron incident perde une quantité de son énergie cinétique, ou son énergie total et dans ce dernier cas la fréquence du photon émis est maximale, Le freinage dépend évidemment de la distance à laquelle l'électron se rapproche du noyau et les photons émis peuvent avoir toutes les énergies comprises entre l'énergie cinétique zéro et  $E_c$ . La différence de potentiel entre l'anode et la cathode, ainsi que le nombre d'électrons incidents influencent sur le spectre ; l'augmentation de la tension modifie la longueur d'onde maximal, il se déplace vers les courtes longueurs d'onde, proportionnellement au numéro atomique de l'élément constituant l'anticathode et la surface de la courbe croit. [5]



**Figure 3 :** Variation du spectre continue en fonction de la tension appliquée.

Par conséquent la valeur maximale de l'énergie du photon,  $h\nu$  est égale à  $eV$  étant la tension appliquée au tube, la longueur d'onde du rayonnement émis est donc supérieure à un seuil,  $\lambda_0$  correspondant au photon  $h\nu_0$  de plus grande énergie,  $eV$ , donc



**Figure 4:** Rayonnement de freinage

### III.3.3. Le spectre de raies caractéristiques

Au spectre continu émis par une anode bombardée par un faisceau d'électrons se superpose un spectre de raies caractéristique qui ne dépend que de la nature de l'anode, c'est-à-dire du numéro atomique de la matière  $Z$  qui constitue l'anode ( $Z > 30$ ). Lorsque l'énergie de l'électron incident  $E_0$  est suffisante, ce dernier peut expulser un électron des atomes de la cible si l'énergie de liaison est inférieure à  $E_0$ , l'atome est alors excité et le retour à l'état fondamental se fait par le réarrangement électronique :

Un électron périphérique par rapport à celui qui vient d'être éjecté comble la place vacante et cède son énergie au milieu ambiant sous forme de photons  $h\nu$ , cette énergie est quantifiée par les niveaux de départ et d'arrivée de l'électron. L'énergie  $e$  des photons ainsi émise est parfaitement déterminée, elle est égale à la différence entre les énergies initiales et finales ( $w_1$  et  $w_2$ ) de l'électron qui change l'orbite :

$E = h \cdot \nu = w_1 - w_2$  comme le déplacement de l'électron périphérique libère une nouvelle place devenue vacante, ils s'en suivent un autre réarrangement  $\Rightarrow$  raies  $K, L, \dots$  selon que les électrons chassés sont sur les couches  $K$  ou  $L$  ou une autre. Le spectre de raies obtenue est caractéristique de la cible et limité par l'énergie du faisceau de l'électron incident. [4]

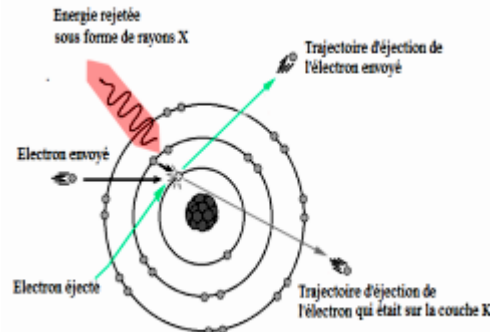


Figure 5 : Raies caractéristiques.

### I.4. Condition de diffraction (loi de Bragg)

Considérons un échantillon polycristallin irradié par un faisceau monochromatique de rayons X cet échantillon contient un nombre très élevé de grains et si ces cristaux ont une orientation aléatoire, alors pour chaque famille de plans (hkl), un grand nombre de grains se trouvent en position de Bragg et donc diffractent. Soit la famille des plans (hkl), caractérisée par une distance interréticulaire  $d_{hkl}$ , la diffraction se réalise si la différence de marche  $\Delta x$  entre deux plans est égale à un multiple de la longueur d'onde  $\lambda$ . [6]

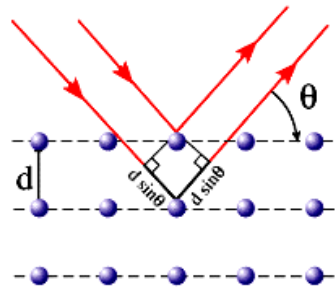


Figure 6: Principe de la loi de Bragg.

La loi de Bragg s'écrit donc :

$$2. d_{hkl} \cdot \sin (\theta) = n \cdot \lambda$$

$\lambda$ : longueur d'onde

$n$ : ordre d'incidence

$\theta$ : l'angle d'incidence

$d_{hkl}$ : distance interréticulaire entre les plans de famille (hkl)[8]

## I.5. La diffraction des rayons X

Est une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts. La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative et qualitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme. [7]

### I.5.1. Principe de diffraction :

Étudier un composé, c'est avant tout définir ses propriétés physico-chimiques, qui deviennent indirectement accessibles devant le grand pouvoir de pénétration des rayons X à travers la matière cristalline. Une telle étude fine à l'échelle atomique permet de faire une image plus précise de la structure de la matière et sert comme base à plusieurs méthodes de détermination de structures moléculaires, qui nécessitent deux grandes étapes :

- La première concerne la collection et le traitement des données cristallographiques.
- La deuxième est relative à la résolution et à l'affinement de la structure.

La chaîne de programmes « **wing X** » permet d'effectuer la résolution structurale.

L'étude préliminaire consiste à déterminer par diffraction des RX non seulement les Paramètres de maille, le groupe de Laue et le mode de réseau des cristaux étudiés, mais aussi leur qualité cristalline.

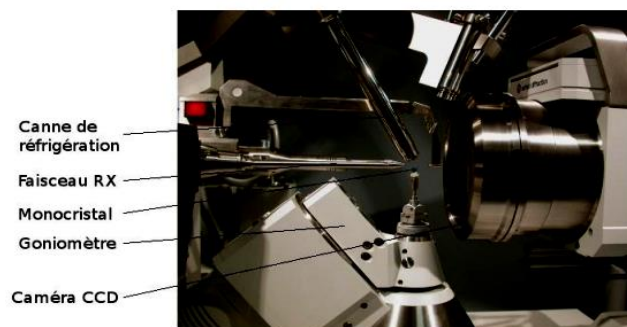
### I.5.2.Appareillage :

Les études par diffraction des rayons X sur monocristal s'effectuent sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Kappa CCD Bruker-Nonius équipé d'une caméra CCD, **Figure 7** Le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite. Les rayons X sortent du tube vertical, le cristal est placé au centre et fixé à l'extrémité d'une fine aiguille de verre manipulée par la tête goniométrique qui fait tourner le cristal dans toutes les orientations, dans la direction du faisceau de rayons X. Une caméra vidéo permet de contrôler que le cristal est bien centré. L'existence d'un puits qui sert à arrêter les rayons X directs qui n'ont pas interagi avec le cristal et d'un système de refroidissement qui permet de refroidir le cristal. L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel permet de diminuer le temps de collecte des intensités. Il est composé de cellules (cristaux de Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) qui transforment l'onde électromagnétique diffractée en rayonnement visible.



**Figure7:** Diffractomètre automatique à quatre cercles kappa CCD de Bruker-Nonius

Chaque cellule est reliée par l'intermédiaire d'une fibre optique à un circuit intégré, représentant un pixel. Il transforme la lumière reçue en signaux numériques. Chaque réflexion enregistrée est donc décomposée en pixels, auxquels est associée une intensité d'une image composé de 620 x 576 pixels de 0,11 x 0,11mm, soit une surface de 6,8 x 6,3 cm pour le détecteur, **Figure 8. [8]**



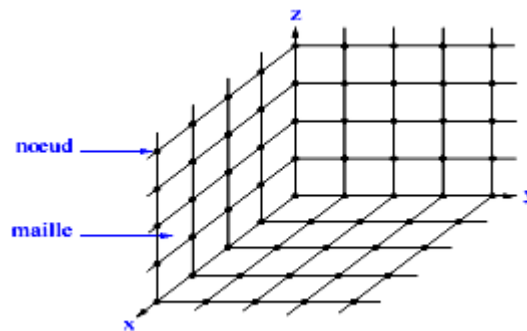
**Figure 8 :** Vue de l'ensemble du dispositif

## I.6. Diffraction des rayons X par un monocristal

Monocristal est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les Trois directions de l'espace. Les propriétés du cristal reflètent donc dans toutes les directions Celles de l'édifice cristallin à l'échelle atomique. A la différence d'un poly cristal, il n'est Constitue que d'un seul bloc.

Dans un cristal les plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques ( $d_{hkl}$ ) B selon la nature du cristal et la famille de plans considérée. Dans ces plans les atomes sont associés à des nœuds, les quels forment le réseau cristallin **Figure 9**.

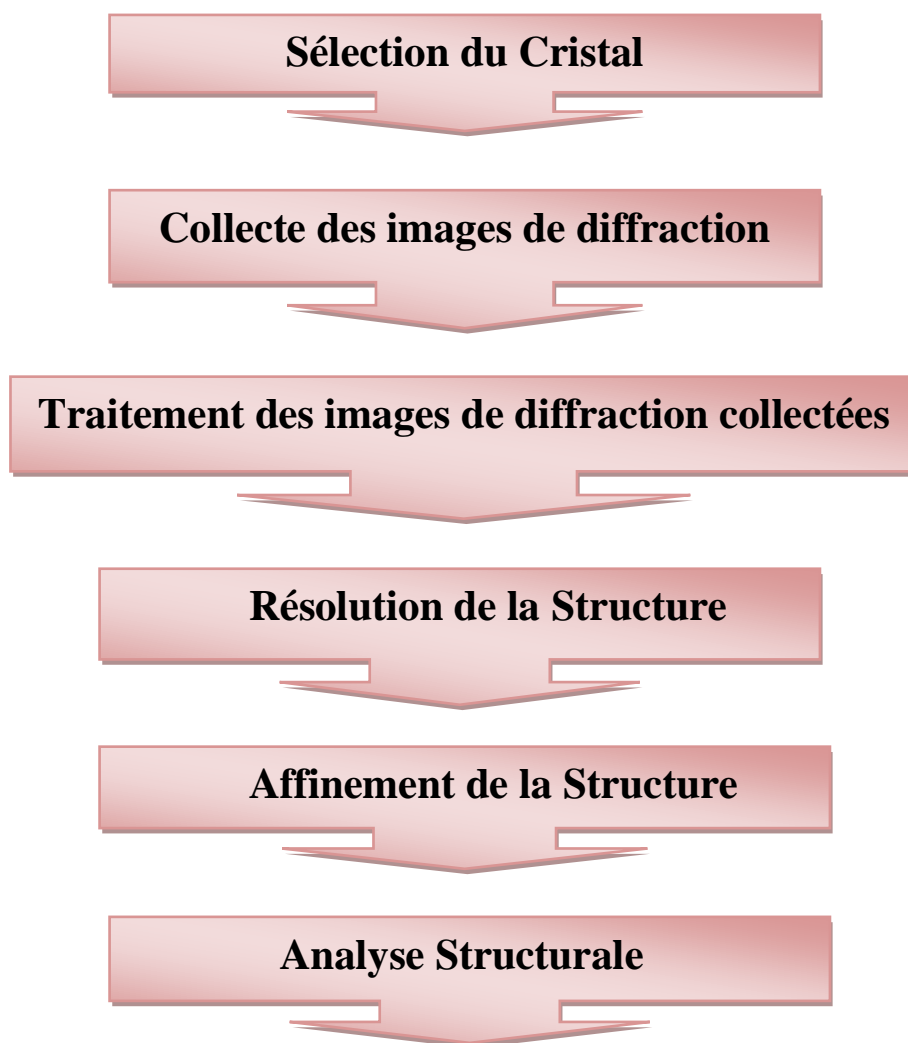
Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plans (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$  dit angle de Bragg.



**Figure 9:** Organisation tri périodique d'un cristal.

Avec un monocristal, il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions (hkl) et, à partir de ces données, de déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal mais aussi les positions atomiques.

La diffraction des rayons X constitue un très puissant moyen d'analyse de la structure des Solides. [9]



**Figure 10:** Organigramme résumant les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur monocristal.

### I.6.1. Préparation du monocristal :

Il faut commencer par choisir un monocristal, sans macles ni inclusions apparentés, c'est à dire un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène. Si on pense avoir deux cristaux accolés, on peut tenter de les séparer à l'aide d'une aiguille. On note la taille et la morphologie du cristal, puis on le colle sur une tige de verre.

### I.6.2. Choix du cristal :

Parmi les monocristaux qui présentent des formes bien définies, on choisit un monocristal pour l'étude radio cristallographique. En général, il est recommandé de choisir un cristal de taille moyenne pour éviter les phénomènes d'absorption.

## I.7. Enregistrement des données

### I.7.1. Centrage du cristal :

Il est important de bien centrer le cristal c'est-à-dire coïncider son barycentre avec le point de rencontre des axes de rotation du goniomètre. Car il s'ensuivra des erreurs sur les paramètres de maille et à la limite des mesures d'intensité de qualité médiocre, car toute l'intensité diffractée peut ne plus être mesurée intégralement, si la tache de diffraction déborde la fenêtre du compteur.

### I.7.2. Enregistrement :

L'utilisation du molybdène comme anticathode, élément de masse atomique plus élevée que le cuivre, produit un rayonnement plus dur, soit une longueur d'onde  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ . Le rayon de la sphère de diffraction associé  $r_{SE} = 1/\lambda$  est donc plus grand, ce qui signifie que le nombre de réflexions accessibles est plus élevé et permet donc de réduire d'autant le domaine angulaire à explorer ( $\theta$ ), avec la même résolution. L'objectif est d'aller le plus loin possible en  $\theta$ , pour avoir accès aux informations structurales les plus fines possibles.

Pour former une image. Le diffractomètre amène le cristal en position de diffraction puis effectue une rotation de  $0,2^\circ$  à  $2^\circ$  autour de  $\phi$ . Chaque image est mesurée le plus longtemps possible pour atteindre une précision optimale de la mesure des intensités mais sans dépasser la saturation du détecteur. [8]

### I.8. Résolution structurale par méthode directe

Les méthodes directes utilisent des conditions sur la densité électronique dans un cristal afin d'établir des relations entre les phases des facteurs de structure. Les méthodes directes nécessitent une connaissance (au moins approximative) de la composition chimique du cristal, du nombre de chaque espèce chimique dans la maille et du groupe d'espace du cristal. En plus des deux hypothèses sur la densité électronique, elles ne considèrent que les cas où tous les atomes ont un facteur de diffusion comparable (par exemple, C, N, O comme dans les composés organiques).

On cherche à minimiser la quantité par moindres carrés sur tous les facteurs de structures observés  $F_0$  et calculés  $F_C$ .

$$P = \sum w (|F_0| - |F_C|)^2$$

$W$  est le schéma de pondération, il tient compte de l'erreur  $\delta$  associé à chaque  $F_0$  plus l'erreur est grande, moins que sa part est importante dans le calcul du facteur d'accord.

$$W = 1 / (\delta(F_0))^2 \cdot 10^{-4} F_0^2$$

$$R_1 = \sum (|F_0| - |F_C|) / \sum |F_0|$$

$$wR_1 = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_C^2)]}{\sum [w(F_0^2)]} \right\}^{1/2}$$

Les facteurs d'accord ou de reliabilité, pondéré et non pondéré  $R_1$  et  $wR_2$  doivent donc être les plus petits possible. [10]

## II. la surface de Hirshfeld

### II.1. Théorie de Hirshfeld

- L'analyse de surface de hirshfeld (SH) a été prouvée récemment qu'est une méthode très efficace, pour montrer et caractériser les principales zones d'interactions intermoléculaire dans les cristaux moléculaire.
- Cette méthode, peut être défini comme le rapport entre la densité électronique pro moléculaire (la molécule à étudier qui existe dans le cristal) et la densité électronique du pro cristal  $[\omega(\mathbf{r})]$ . On dit qu'il y a des interactions intermoléculaire entre la molécule à étudier et leur environnement, si la valeur  $\omega(\mathbf{r})$  supérieur ou égal à 0.5 ( $\omega(\mathbf{r}) \geq 0.5$ ). [11]

Au sein d'un cristal, la surface de Hirshfeld d'une molécule (la promolécule) résulte d'une partition de l'espace séparant les atomes constituant cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le pro cristal) 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 électrique moyenne des atomes constituant le pro cristal. . [12]

### II.2. Définition

Au sein d'un cristal, la surface de Hirshfeld d'une molécule (la pro molécule) résulte d'une partition de l'espace séparant les atomes constituant cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le pro cristal) 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 pro molécule et la somme de la densité électronique moyenne des atomes constituant le pro cristal En définissant  $\rho_A(\mathbf{r})$  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  $W(\mathbf{r})$  définie par l'équation suivante :  $\sum \rho_A$

$$W(\mathbf{r}) = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r})[A \in \text{molécule}]}{\sum \rho_A(\mathbf{r})[A \in \text{cristal}]}$$

$$= \rho_{\text{promolécule}}(\mathbf{r}) / \rho_{\text{pro cristal}}(\mathbf{r})$$

La surface de Hirshfeld, entourant une molécule, est définie lorsque  $W(\mathbf{r}) \geq 0.5$ , ce qui correspond à la région où la contribution de la pro molécule à la densité électronique du pro cristal 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. [13]

### II.3.Fondements

La surface de Hirshfeld d'une molécule dans un cristal est construite en divisant l'espace dans le cristal en régions où la distribution électronique d'une somme d'atomes sphériques pour la molécule (la pro molécule) domine la somme correspondante sur le cristal (le pro cristal).

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

$$\omega(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\text{molécule}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{pro cristal}}(\mathbf{r})} = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r})[A_{\text{molécule}}]}{\sum \rho_A(\mathbf{r})[A_{\text{cristal}}]}$$

La surface Hirshfeld, entourant une molécule, est définie lorsque  $\omega(\mathbf{r}) \geq 0.5$ , ce qui correspond à la région où la contribution de la pro molécule à la densité électronique du pro cristal 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.

### II.4.Modes de représentations de la surface Hirshfeld

#### II.4.1. 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  $d_e$ . Cette propriété fournit une image immédiate de la nature des contacts intermoléculaires dans le cristal.

De la même manière, nous pouvons définir  $d_i$ , la distance de la surface au noyau le plus proche interne à la surface, ce qui est utile lorsqu'il est utilisé conjointement avec  $d_e$ . La gamme de  $d_i$  à travers la surface de Hirshfeld varie considérablement en fonction des atomes

de la molécule (dépendance de la taille) et du type particulier d'interaction intermoléculaire expérimentée (dépendance de l'interaction). La cartographie de la même gamme de toutes les molécules réduirait le contraste de couleur pour les molécules qui ne (comme les hydrocarbures). Pour tirer

présentent qu'une faible gamme de distances de contact le meilleur parti de la cartographie de la couleur sur la surface, nous choisissons une gamme de plus adaptée à chaque groupe de molécules en comparaison directe

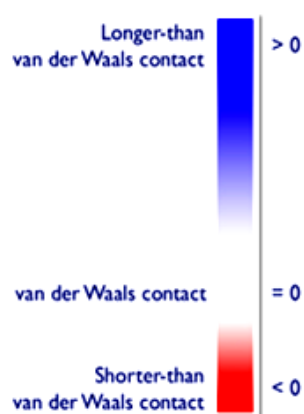
### II.4.2. Propriétés des surfaces $d_{nom}$

Une autre façon d'illustrer les surfaces 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 construite par la sommation de la contribution normalisée de  $d_i$  en rapport avec le rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'expression. Le terme  $d_{norm}$  est donné par l'équation suivante :

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

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.

- L'image 3D de la surface de Hirshfeld qui est représentée de la valeur de  $d_{norm}$  où les Nuances de couleurs représentent:
  - ✓ **rouge:** Lorsque les atomes forment des contacts intermoléculaires plus courts que de la Somme de leurs rayons de Van der .
  - ✓ **blanc:** Les contacts aux environs de la somme des rayons de Van der Waals dans la surface  $d_{norm}$ .
  - ✓ **bleu:** Les contacts les plus longs de la somme des rayons de Van der Waals.



**Figure11** : Couleurs adaptées à  $d_{norm}$  dans la surface de Hirshfeld

### II.4.3. Les empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld

L'empreinte 2D des surfaces 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 observées dans le cristal de même que la fréquence des recouvrements.

Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une empreinte des interactions Intermoléculaires dans le cristal

Ce genre de représentation permet de caractériser des interactions intermoléculaires du fait que plusieurs d'entre elles génèrent un patron particulier dans les graphiques obtenus. En plus de répertorier tous les contacts présents dans le cristal, il est possible d'isoler des contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes. Cela permet de mettre en évidence des C-halogène...H et des empilements  $\pi$ ... $\pi$  ayant lieu dans les arrangements étudiés. Lors de l'étude de ce type de graphique, il est important de porter une attention particulière aux contacts dont les valeurs de  $d_i$  et de  $d_e$  avoisinent la grandeur des rayons de van der Waals des atomes observés. Pour une paire ( $d_i$ ,  $d_e$ ), la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuant à ce point.

Il y a présence de contacts rapprochés lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la Somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués. Il est à noter que ces contacts prennent la forme de lames qui pointent vers l'origine du graphique étudié. Ce critère est exprimé par l'équation : [14]

$$d_i + d_e \leq r_i^{vdw} + r_e^{vdw}$$

### II.5. Attraction de la surface d'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 d'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 distance 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.

## II.6.Cristal 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.
- Réactions monocristallines à monocristallines
- 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 d'Hirshfeld, CrystalExplorer 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 **[13]**

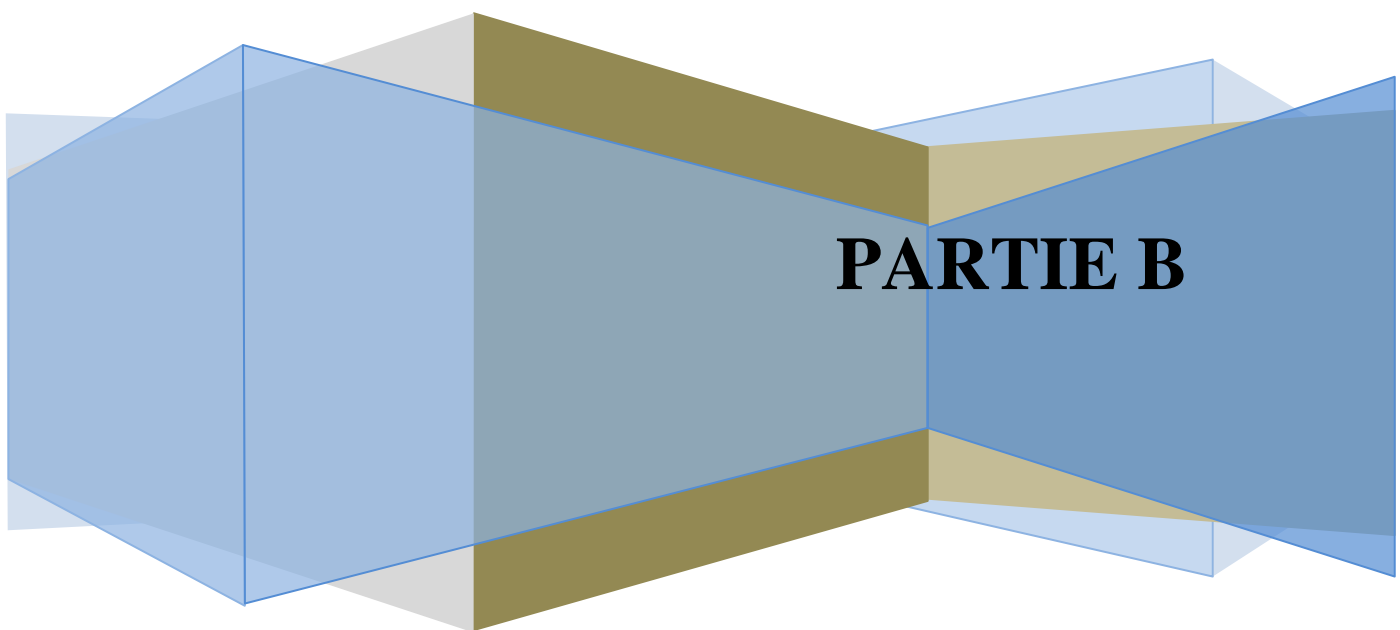
**Référence :**

- [1] **I. BEN HAML**A ;Mèmoire de Master ;Université Larbi ben Mhidi Oum El Bouaghi, 2016.
- [2] **Y. M'MEGROUSS** ; Mèmoire de Magister; Université Abd EL Hamide Bn Badis - Mostaganem;2012.
- [3] **F.HOLLAND** , **N.CABIBEL** ; mèmòir de stage de conseiller technique risque radiologique ENSOSOP ; 2008.
- [4] **D.SAADI** , **F.KHADIR** ; Mèmoire de Master; Université Mouloud Mammeri -Tizi Ouzou; 2015.
- [5] **S.ZBOURED** , **Z.RAJEDAUI** ; Mèmoire se projet de fin D'études ; Université IBN Tofail FAcultè Des Sciences ; 2015.
- [6] **A.HABITOCHE** ; Mèmoire de Master ; Université Mohamed El Bachir El Ibrahim-Bordj Bou Arreridj ;2018.
- [7] **N.MATI** , **D.LAOUAR** ; Mèmoire de Master; 2020.
- [8] **R.GHALLAB** ; Mèmoire de Magister; Université Constantine I;2014.
- [9] **S.BOUNOUA** ; Thèsse Repository ;Université de Biskra ; 2007.
- [10] **O.GHODBANE** ; Mèmoire de Master ; Université Abbes Laghroure Khenchla ; 2013
- [11] **CH.AICHI** ; Mèmoire de master ; Université Abess-Laghrou-khenchela ;2017.
- [12] **CH.MOUDJEB** ; **F.OUCHENNE** ; Mèmoire de master ; Université Larbi Ben Mhidi-Oum Bouaghi ; 2020.
- [13] **L. SEGHIRI** ; **N.BERKANI** ; Mèmoire de master ;Université de Abess-Laghour-Khenchela ;2021
- [14] **M.MEDJANI** ; Mèmoire de Doctorat, Université Mentouri-Constatine ; 2018.

# **Chapitre I:**

## **Structure cristalline**

**d'o Carboxyanilinium  
hydrochloride monohydrate  
(O-CACIMH)**

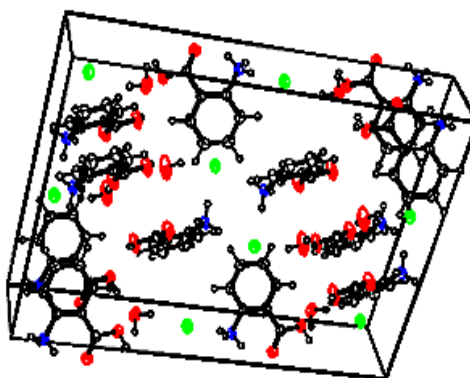


## Structure cristalline d'O-Carboxyanilinium hydrochloride monohydrate (O-CACIMH)

### I-Introduction :

Le but principal de ce travail est l'étude des liaisons hydrogène dans les matériaux hybrides, à base d'acides aminés avec HCl; des composés analogues sont cités dans la littérature: 3-Aminobenzoic acide hydrochloride (MAMBZA) [1], p-aminobenzoic acide hydrochlorid (PAMBZA) [2]; 2- (1-caroxyphenyl-N-methyl amonuim chloride (POSTEW), 2-(1-caroxyphenyl-N-methyl ammonium chloride (POSTEW01) [3]

La structure de O-CACIMH présente un empilement cationique et anionique (Figure1). Des liaisons hydrogène assurent sa cohésion en donnant une structure tridimensionnelle de liaisons d'hydrogène O...O, N...Cl et N...O.



**Figure 1:** Empilements cationique et anionique de la structure de  $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+.\text{Cl}^-$   
.H<sub>2</sub>O Suivant Le plan (010).

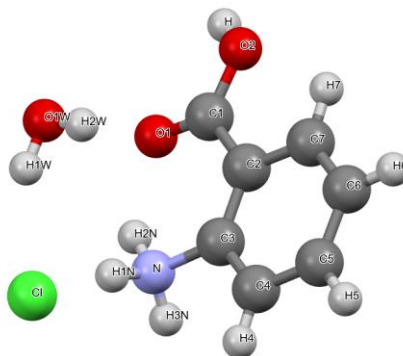
## II. Etude structurale :

Tableau 3: Données cristallographiques et conditions de mesures d'o-CACIMH.

Température de collecte (K)	293(2)
Formule chimique	$C_7H_{10}ClNO_3$
Radiation/ longueur d'onde (Å)	$K\alpha$ Mo / 0,71073
Monochromateur	Graphite
Groupe d'espace / système cristallin	C 2/c / monoclinique
Paramètres de maille (Å, °)	a = 23,059 b = 4,7935 (6) c = 16,33200 (10) $\alpha = 90$ $\beta = 91,601(8)$ $\gamma = 90$
Volume (Å <sup>3</sup> )	471,74 (9)
Z	8
Dimensions (mm)	0,2 x 0,2 x 0,5
Couleur/ forme	blanc / plaquette
Indices de Miller	-29<h<32 -6<k<6 -22<l<22
Réflexions mesurées	12446
Réflexions/ paramètres	2713 / 140
Goodness of Fit Gof ( $F^2$ )	1.047
Facteur de reliabilité	R1=0.0543 wR2 =0.1243
Pondération	$w=1/[s^2(F_0^2) + (0,0429P)^2 + 2,2258P]$ avec $P=(F_0^2 + 2F_C^2)/3$

### III. Description et discussion de la structure :

La structure de o-CACIMH est obtenue par diffraction des rayons X prouve qu'un transfert de proton s'est produit. Elle se compose du cation  $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ , de l'anion  $\text{Cl}^-$  et aussi d'une molécule d'eau (Figure 2), elle cristallise dans le groupe d'espace 'C 2/c', la cohésion du cristal est assurée par les liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O.



**Figure2** : ORTEP de l'unité asymétrique du  $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+.\text{Cl}^-\text{.H}_2\text{O}$

#### III.1. Le cation organique $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ :

Le cycle benzénique possède une bonne planéité, les distances C-C sont comprises entre 1,377(3) Å et 1,399(3) Å avec une valeur moyenne  $\langle\text{C-C}\rangle$  de 1,3865(3) Å et la moyenne des angles du cycle est de 120 (18) °. Ces valeurs sont en bon accord avec celles admises pour un cycle benzénique.

On remarque que le groupement carboxylique s'écarte légèrement du plan moyen du cycle aromatique, les liaisons C-OH et C=O ont pour longueurs respectives 1,216(2) et 1,304(2)Å; montrant la non déprotonation de l'acide organique ; c'est le groupe amine qui a été protoné  $\text{C-N} = 1,462(2)\text{Å}$  cette valeur et en accord avec les distances observées dans : [ (PAMBZA) avec 1,463(2)Å], [(MAMBZA) avec 1,461(4)Å]. Les angles autour de C1 montrent une hybridation  $\text{sp}^2$ . 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.

Dans les Tableaux 2 et 3, on trouve les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le cation  $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ .

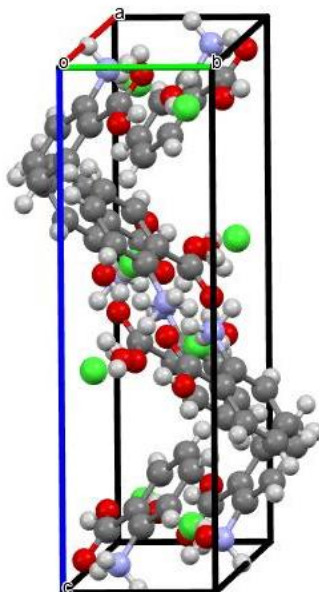
**Tableau 2:** Les distances (Å) dans le cation COOH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

Atome(1)	Atome(2)	Atome(3)
C1	O1	1,216(2)
C1	O2	1,306(2)
C1	C2	1,486(3)
C2	C3	1,394(2)
C3	C4	1,383(3)
C4	C5	1,382(3)
C5	C6	1,385(3)
C6	C7	1,377(3)
C7	C2	1,396(3)
<b>Distance C-C moyenne: 1.3861 (3) pour le cycle.</b>		

**Tableau 3:** Les angles de liaisons (°) dans le cation COOH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Atome (1)	Atome (2)	Atome (3)	Angle (°)
O1	C1	O2	122,93(18)
O1	C1	C2	123,52(16)
O2	C1	C2	113,55(16)
C1	C2	C3	122,14(16)
C1	C2	C7	120,15(16)
N	C7	C2	121,05(16)
N	C7	C6	117,36(16)
C3	C2	C7	117,71(17)
C2	C3	C4	121,58(17)
C3	C4	C5	119,46(18)
C4	C5	C6	120,03(19)
C5	C6	C7	120,16(19)
C6	C7	C2	121,06(18)
<b>Angle C-C-C moyen: 120(18) pour le cycle.</b>			

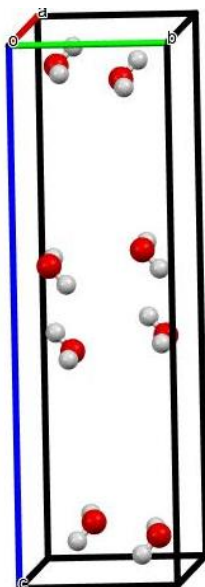
L'enchaînement des cations suivant l'axe c sont sous forme de zigzag (Figure3).



**Figure3:** Enchaînement des cations suivant le plan (bc).

### III.2.La molécule d'eau :

Le composé étudié est monohydraté, la molécule H<sub>2</sub>O se déploie en chaînes le long de l'axe **b** à  $z = \frac{1}{2}$  suivant la figure 4.



**Figure 4 :** Molécule d'eau.

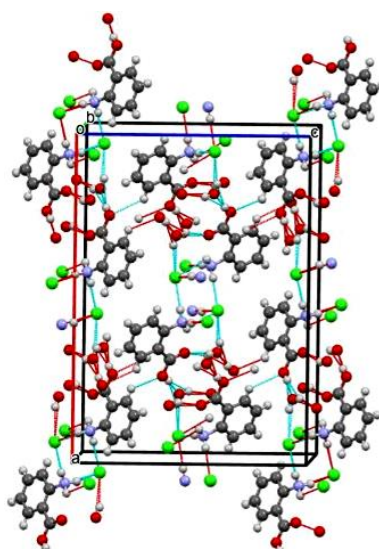
### IV. Les liaisons hydrogène :

Les cations organiques et les anions minéraux sont liés les uns aux autres par pont hydrogène de type O-H...O, N-H...O et N-H...CL donnant naissance à un réseau de liaisons hydrogène, ces couches parallèles sont distantes de 3,124(2) Å.

➤ Trois types d'interactions sont observés dans cet arrangement moléculaire :

1- des interactions cation-eau sont observés entre l'oxygène de l'eau et deux groupements carboxyliques différents ( $O1W-H1W...O1=2,772(3) \text{ \AA}$  et  $178,14(15)^\circ$  et  $O2-H...O1W=2,538(3) \text{ \AA}$  et  $158,51(12)^\circ$ ).

2- des interactions anions-cations sont observées entre le groupement ammonium et trois anions  $Cl^-$  appartenant à des couches anioniques différentes. Ces interactions génèrent la formation des dimères cyclique (Figure 5).



**Figure5:** Arrangement des dimères cycliques suivant l'axe b.

3- Les cations organiques sont liés via des liaisons hydrogène par l'atome d'hydrogène H1 du groupement ammonium et l'atome d'oxygène O1 du groupement carboxylique ( $N...O1=2,683(2) \text{ \AA}$ ), et une interaction intramoléculaire ( $C7-H7...O2=2,710(3)\text{\AA}$ ).

La cohésion de la structure est assurée par des liaisons hydrogène reliant les chaînes adjacentes dans une projection tridimensionnelle. Les longueurs et les angles décrivant le réseau de liaisons hydrogène sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : La géométrie des liaisons hydrogène.

D—H...A	D—H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
O1W-H1W...Cl	0,912(2)	2,283(2)	3,141(2)	156,84(10)
O1W-H2W...O1	0,913(2)	1,859(2)	2,772(3)	178,14(15)
O2-H...O1W	0,953(2)	1,627(2)	2,538(3)	158,51(12)
N-H2N...O1	0,897(2)	1,921(1)	2,683(2)	141,59(10)
N-H1N...Cl	0,974(2)	2,158(1)	3,124(2)	171,21(10)
N-H2N...Cl	0,897(2)	2,851(1)	3,324(2)	114,47(11)
N-H3N...Cl	0,899(1)	2,252(0)	3,141(1)	169,88(9)
C2-H...O1W	0,953(2)	1,627(2)	2,538(3)	158,51(12)
C7-H7...O2	0,999(2)	2,275(2)	2,710(3)	104,92(13)

### V-Conclusion:

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé un nouveau composé hybride de formule  $C_7H_{10}ClNO_3$  formé d'un cation organiques o-carboxyanilinium, un anion de chlorure et une molécule d'eau.

L'étude détaillée interactions intermoléculaire a mis en évidence la présence des liaisons hydrogène à savoir : O-H...O, N-H...O, O-H...Cl et N-H...Cl et des liaisons hydrogène faibles de type C-H...O, par les groupements donneurs et accepteurs.

Les molécules d'eau jouent un rôle très important dans les liaisons hydrogène, elles sont donneurs par les atomes d'hydrogène et accepteur par les atomes d'oxygène elles assurent cependant la cohésion entre les couches cationiques et entre les anions des chlorures.

**Référence :**

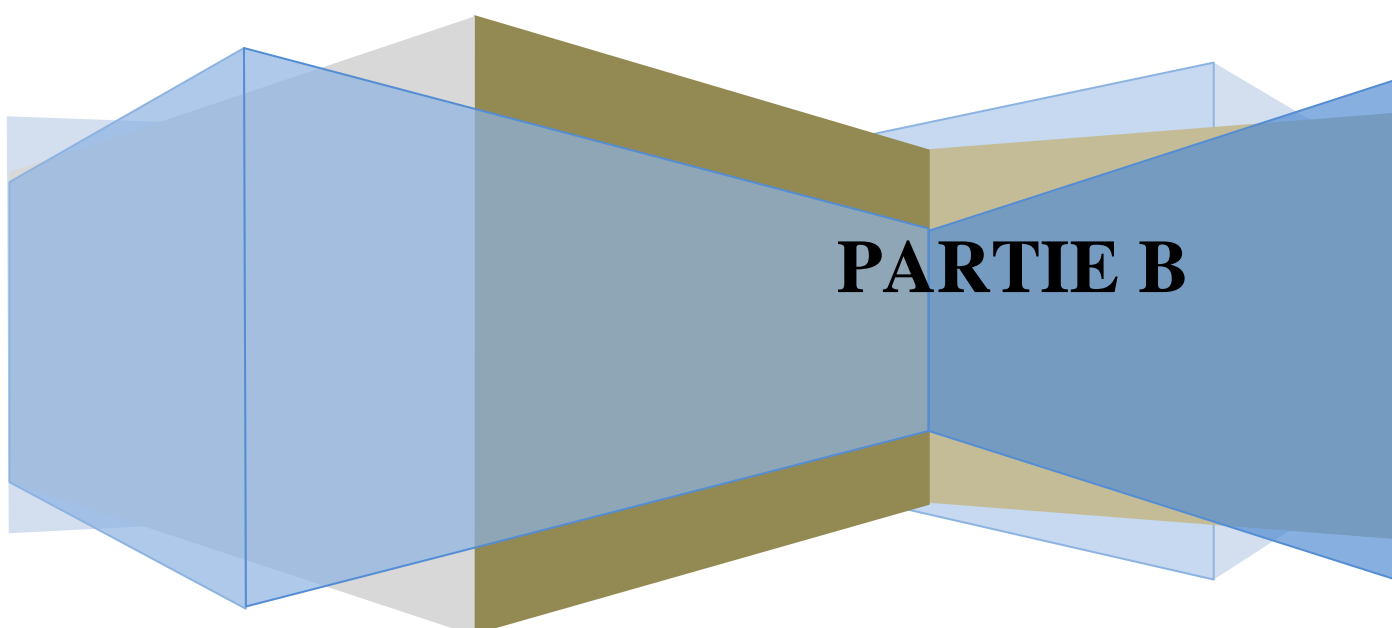
**[1] : Arora, S. K., Sundaralingm, M, Dancz, J. S., Stanford, R. H. & Marsh, R. E. (1973). Acta Cryst. B29, 1849-1855.**

**[2] : Marecello Colapietro, Aldo Domenicano, & Gustavo Portalone, (1980). Acta Cryst. B36, 354-358.**

**[3] : Jones, P. G., Fischer, A. K., (1994). Z.Kristallogr, 209-830.**

# Chapitre II:

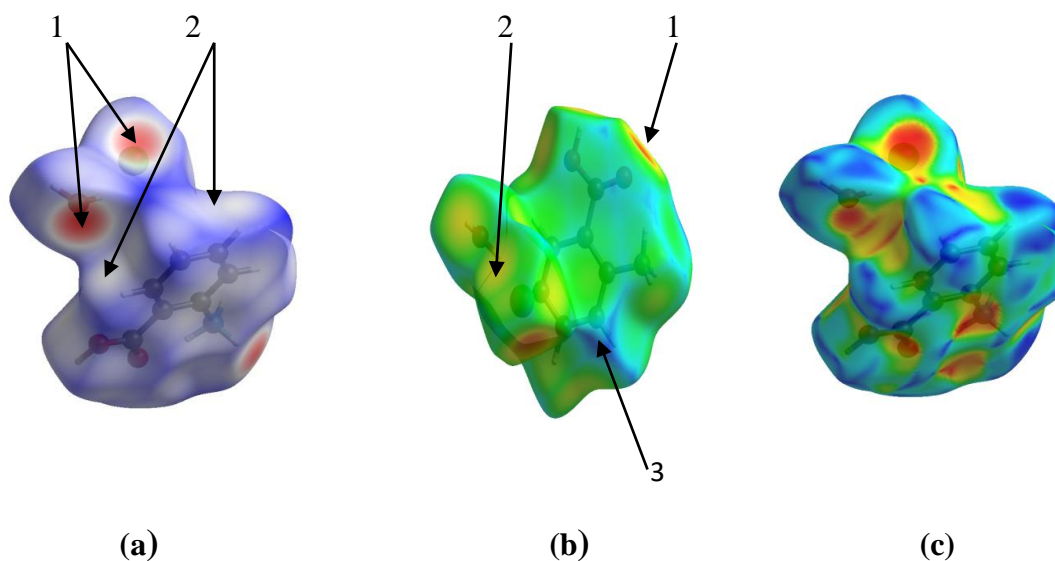
**Analyse de la Surface de Hirshfeld  
du composé (O-CACIMH)**



## I-Analyse de la Surface de Hirshfeld.

Une analyse de surface de Hirshfeld et les tracés d'empreintes digitales bidimensionnels associés ont été réalisés avec **Crystal-Explorer**, en utilisant une résolution de surface standard avec les surfaces tridimensionnelles tracées sur une échelle de couleurs fixe. Les surfaces de Hirshfeld en modes  $d_{norm}$  sont illustrées dans la **(figure1)**.

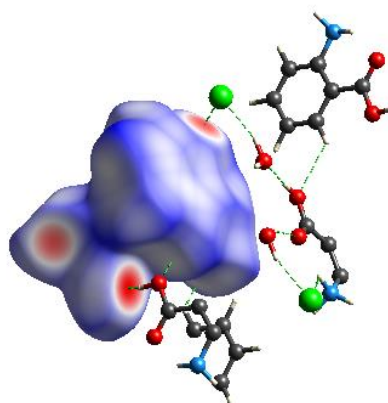
La surface Hirshfeld illustrée dans la **(figure 1)** est construite en employant  $d_e$  comme mode de représentation. Elle montre aussi l'existence des liaisons hydrogène de type **N-H ...O** et des interactions **H...H** qui sont représentées par des taches rouges entourées par des couronnes jaunes (**étiquette1**), respectivement. La couleur jaune indique que l'atome d'hydrogène de ces interactions est situé à l'intérieur de la surface Hirshfeld. L'emploi de la couleur bleue dans la surface identifiée par **(l'étiquette3)** indique que les contacts rapprochés dans cette région sont absents vu la grande distance intermoléculaire les atomes voisins /



**Figure 1** : surfaces de Hirshfeld en modes  $d_{norm}$  (a) et  $d_e$  (b) et shpe-index (c)

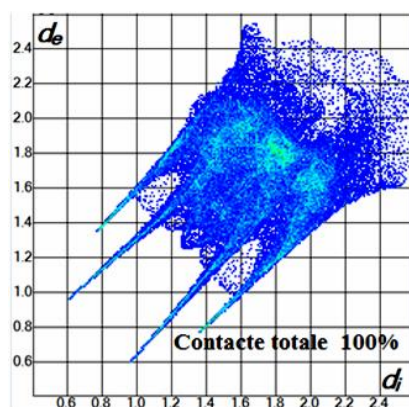
La (figure 2) représente le mode de représentation  $d_{norm}$  de la surface de Hirshfeld du composé (O-CACIMH) entourée par d'autres molécules voisines où nous pouvons voir quelques contacts intermoléculaires les plus proches et montre des taches rouges pouvant être attribuées à des contacts intermoléculaires, 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

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

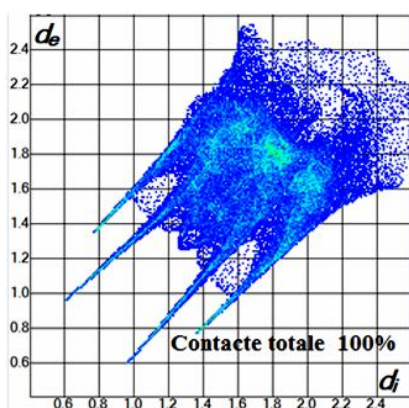


**Figure 3 :** L'empilement cristallin 2D montrant la totalité des contacts interatomiques.

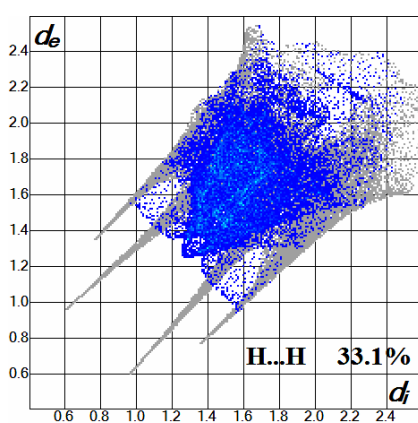
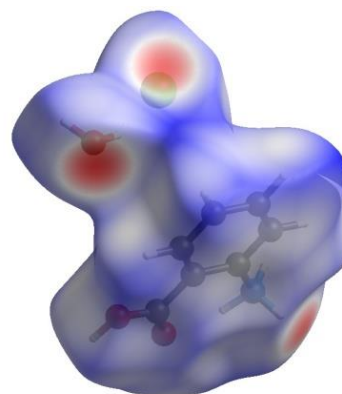
### I-1- Les Contacts du composé (O-CACIMH) :

La (figure 4. a) illustre l’empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts contribuant à la surface de Hirshfeld.

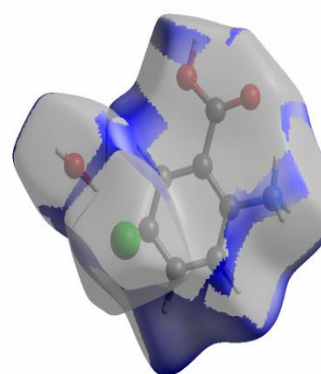
La (figure 4.b) représente une contribution de H...H (33.1 %) représentés par un amas de points accumulés au niveau de la diagonale du graphique, les contacts Cl... H (26.6%) sont illustrés dans la (Figure 4.c) elles montrent deux pics symétriques . A ces derniers s’ajoutent ceux de type O...H/H...O avec (22.8 %) (Figure 4.d) montrant deux pics pointus désignent ce type de contacts. D’autres contacts s’ajoutent à l’ensemble des interactions assurant la cohésion entre les différentes entités du cristal, ces contacts sont de type H...C/C...H (10.3 %) (Figure 4.e). Quant aux autres contacts plus faibles de types : C...C(3.1 %) et C...O/O...C(3.1 %) et, et O...O (1.0%) ils sont illustrés sur les (figure 4.f), (figure 4.g) et (figure 4.h).

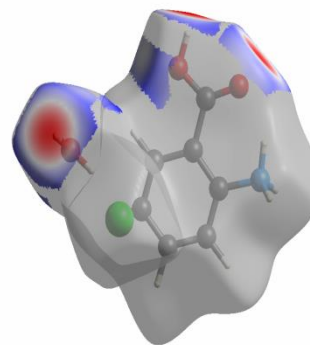
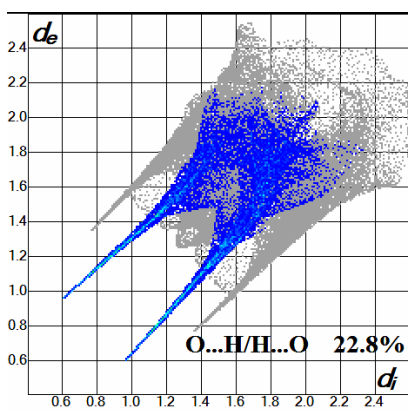


(a)

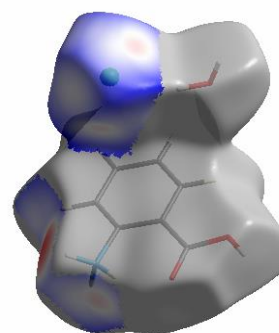
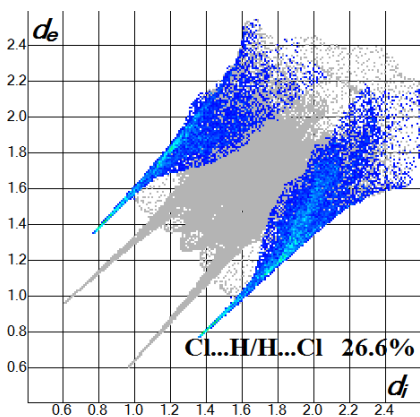


(b)

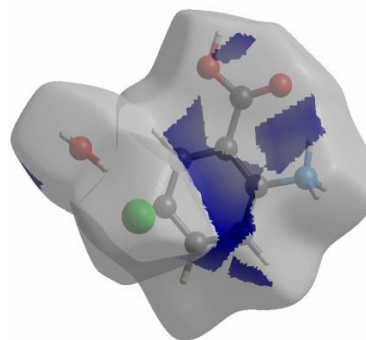
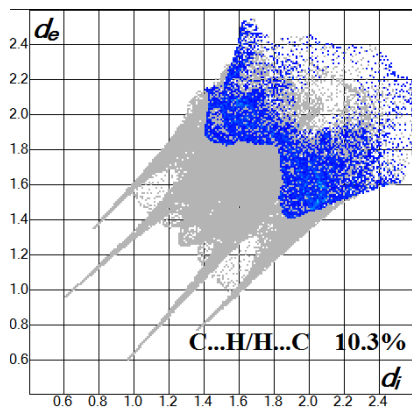




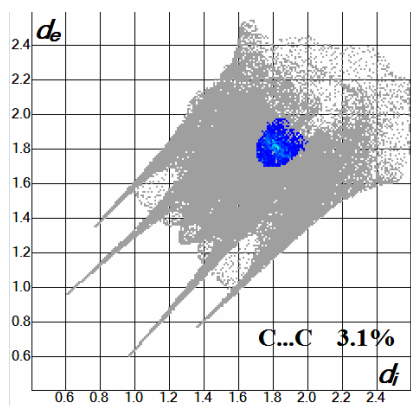
(c)



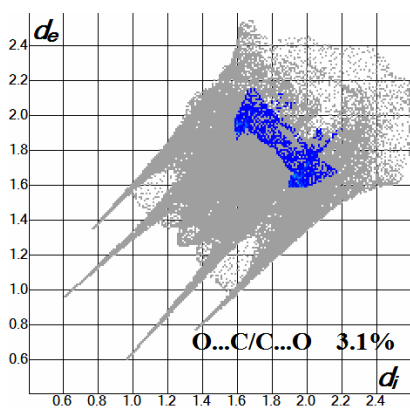
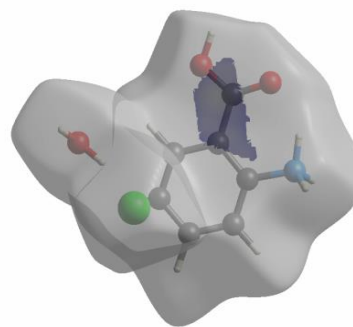
(d)



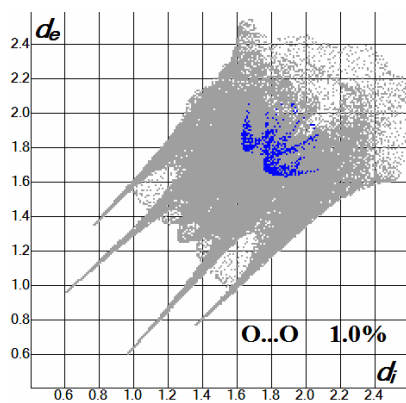
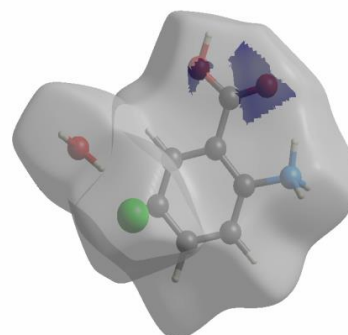
(e)



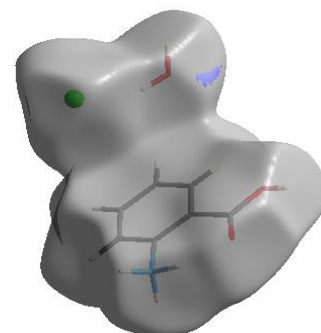
(f)



(g)



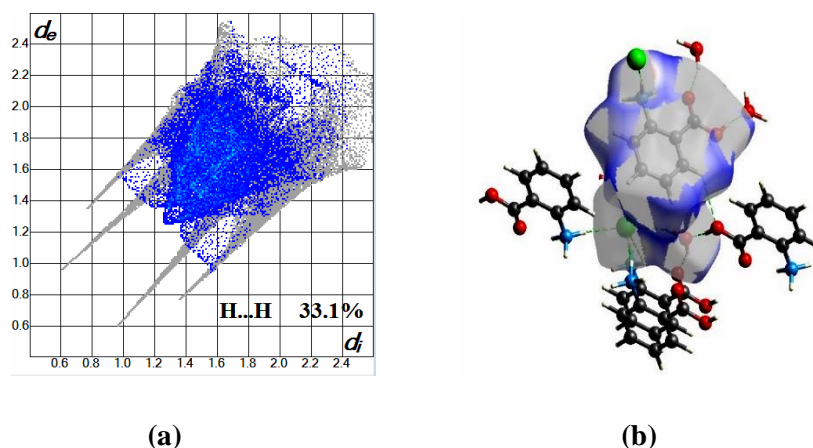
(h)



**Figure 4 :** Tracés des empreintes digitales des différents contacts contribuant à la surface de Hirshfeld rencontrés dans le composé

## I-2- Contacts de type H...H :

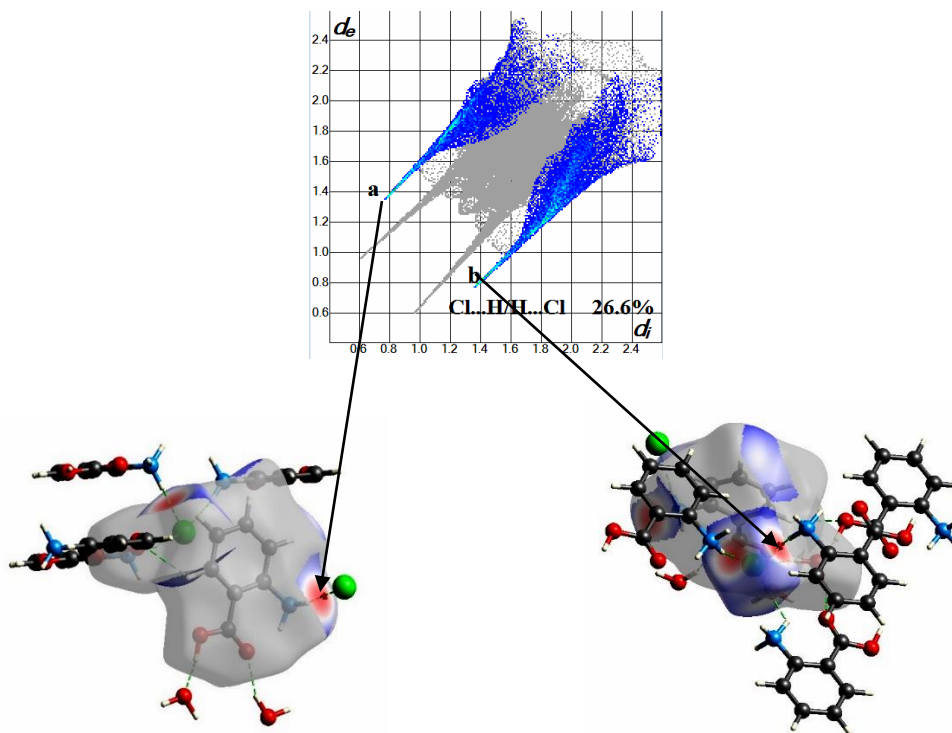
Les contacts de type **H...H** représentent (**33,1%**) de la surface totale de la molécule (**O-CACIMH**) sur la (**figure 6.a**), où l'on remarque la présence de points (**d<sub>i</sub> =1.3 ; d<sub>e</sub>=1.3**) avec des valeurs supérieures ou égales au rayon de van der waals de l'atome d'hydrogène (**1.20 Å**)



**Figure 5:** La région H...H.

## I-3- Contacts de type Cl...H :

L'empreinte digitale dans la (**Figure 6**) : illustre la relation existante entre les atomes **Cl...H** à l'intérieur de la surface Hirshfeld, La plupart des contacts sont **Cl...H/H...Cl**, dans les deux régions : **a,b** en forme de griffe symétriques qui sont présentes par les liaisons hydrogènes de type **N-H...Cl**. Où la région (a) de la griffe supérieure est la région accepteurs d'hydrogène, et la région (b) de la griffe inférieure est les régions donneuses d'hydrogène



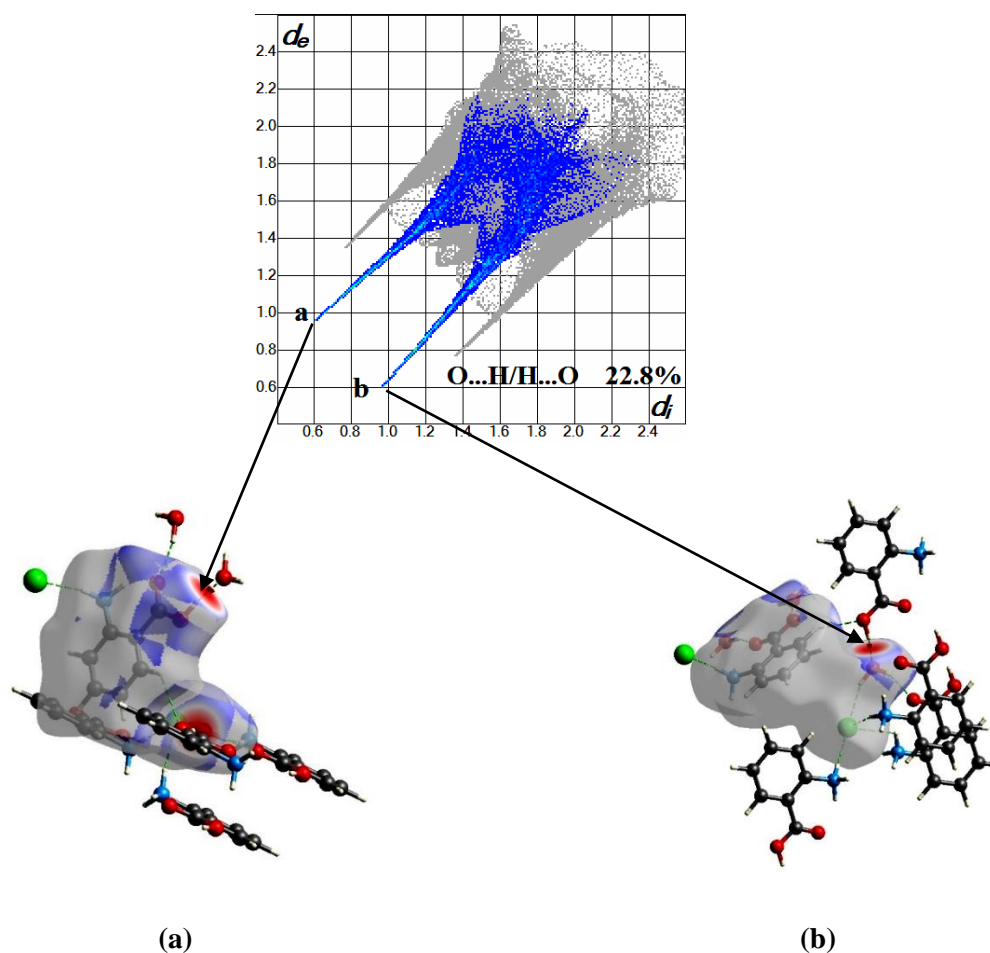
**Figure 6:** a) La griffe supérieure accepteur d'hydrogène

b) La griffe inférieure donneurs d'hydrogène

#### I-4- Contacts de type O...H/H...O :

Représentant un quart de la totalité des contacts intermoléculaire avec un pourcentage de (22.8%) , La plupart des contacts entre le cation et la molécule d'eau sont O...H/H...O, dans les deux régions : **a,b** en forme de griffe symétriques.

Où la région (a) de la griffe supérieure est la régions accepteurs d'hydrogène, et la région (b) de la griffe inférieure est les régions donneuses d'hydrogène.

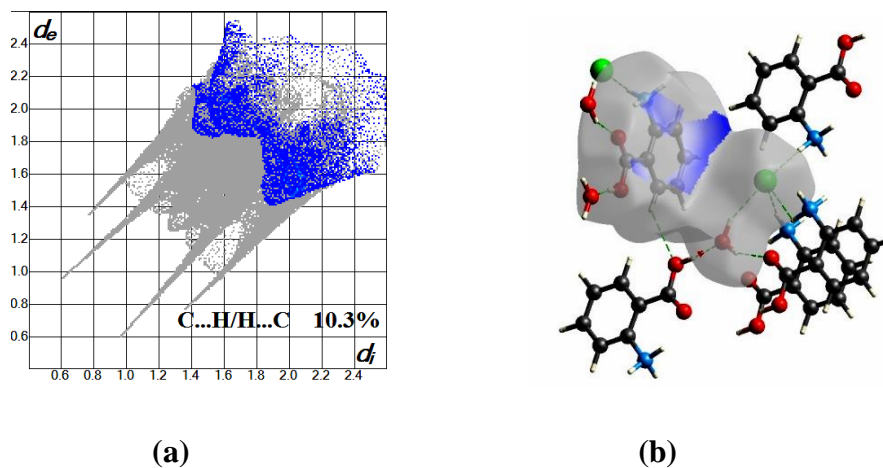


**Figure 7 :** a) La griffe supérieure est attribuée aux accepteurs d'hydrogène

b) La griffe inférieure est attribuée aux donneurs d'hydrogène

### I-5- Contacts de type C...H/ H ...C :

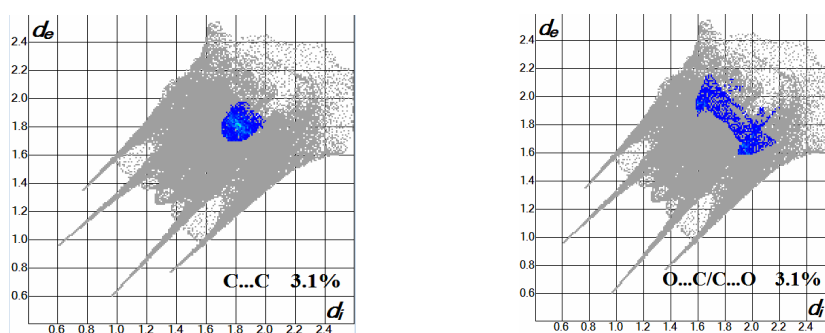
Le graphique de la (**figure 8.b**) ; montrant la structure cristalline du contact entre les atomes d'hydrogène a l'extérieur de la surface et les atomes de carbone a l'intérieur de la surface de hirshfeld et réciproquement .L'analyse d'empreintes digitales 2D de la (**figure8.a** )montre deux ailes symétriques sur les cotés inférieur et supérieur pour toutes les interactions C...H/H...C, qui contribuent à la surface totale du composé (O-CACIMH) en (**10.3%**)



**Figure 8:** La région C...H.et Graphiques 2D

### I-6- Contacts de type C...C et C...O/O...C :

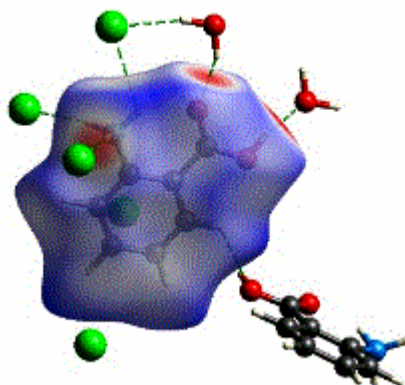
L’empreinte digitale dans la (**Figure 9**) illustre la relation existe entre les atomes C...C et les atomes C...O/O...C. l’intérieur de la surface d’Hirshfeld, Ce qui montre que le valeur des rapports est avec le même pourcentages (3,1%).



**Figure 9:** Graphiques 2D représentant la contribution des contacts C...C et C...O à la SH

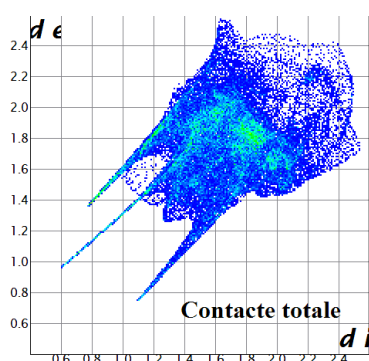
## II-Analyse de la surface Hirshfeld des cations :

Les surface d'Hirshfeld établies a partir des fonctions  $d_{\text{norm}}$  tout autour des cations montrent la présence de plusieurs contacts (**figures 10**) ou l'on remarque que le cation forme une liaison hydrogène de type  $\text{N-H}\dots\text{Cl}$  avec deux  $\text{Cl}^-$  sur tout dans les sites rouges et deux liaisons hydrogene de type  $\text{O-H}\dots\text{O}$  avec la molécule d'eau. On remarque qu'il y a aussi une liaison entre l'anion  $\text{Cl}^-$  et la molecule d'eau .



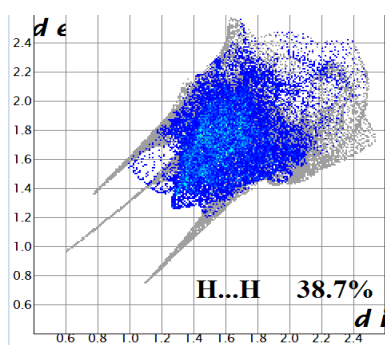
**Figure 10:** Mode de représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface de Hirshfeld visualisant l'environnement catione

La (**figure 11**) illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent a la surface d'Hirshfeld autour des entités cationiques dans le composé  $[\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+, \text{Cl}^-]$ .

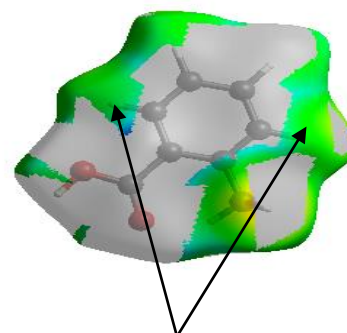


**Figure 11 :**Graphiques 2D montrant la contribution des interactions intermoléculaires a la SH entourant les cations .

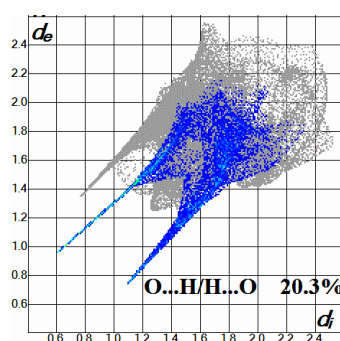
L'empreintes digitales bidimensionnels 2D sur la (**figure 12.a**) désigne les contacts de type **H...H** avec une participation totale de (**38.7%**) a la surface d'Hirshfeld des cations, suivis par des contacts de type **O...H/H...O** (**20.3%**) (**figure 12.b**) .



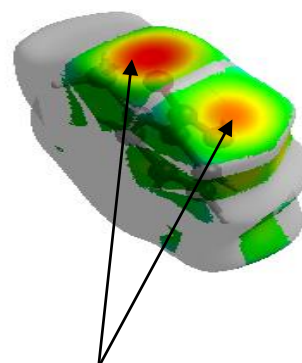
(a-1)



H...H (a-2)



(b-1)



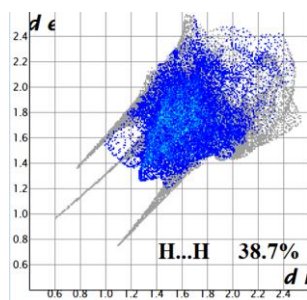
O...H (b-2)

**Figure 12** :Contacts les plus dominants sur la SH autour des cations

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

### II-1-Contacts de type H...H :

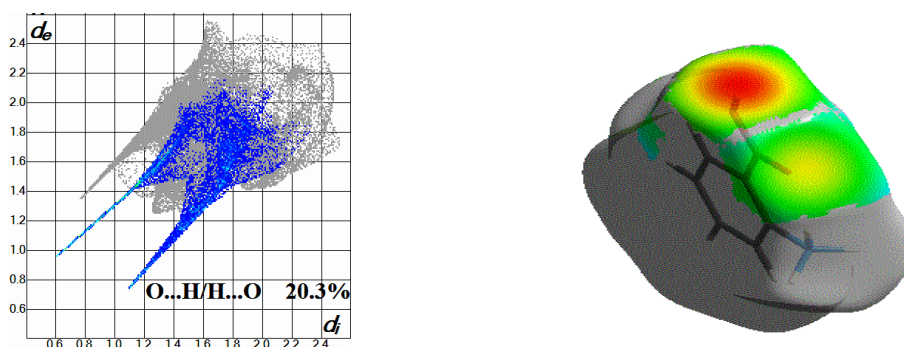
La contribution des contacts **H...H** à l'ensemble des interaction intermoléculaire constitutives de la surface d'Hirshfeld des cations est de **38.7%** (**figure 13**) est localisée au niveau du point ( $d_i=1.3\text{\AA}$  et  $d_e=1.3\text{\AA}$ ) au long du diagonale. Les contacts le plus dominants sur la surface Hirshfeld autour des cations sont type H...H.



**Figure 13 :** Graphiques 2D représentant la contribution des contacts H...H à la SH

## II-2- Contacts de type O...H / H...O :

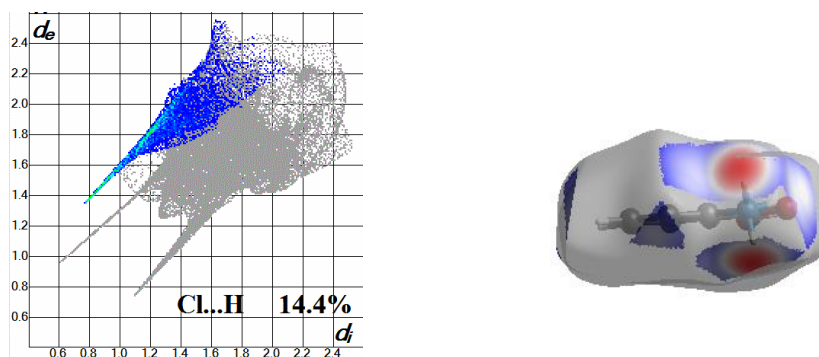
Le graphique de la (**figure 14**) montre les empreintes digitales des contacts sous la forme d'une griffe de type **H...O/O...H** contribuant à la surface totale du composé de (**20.3%**), qui est représentée zones jaunes sur le surface formée par la proximité des différents identifiés sur la surface de Hirshfeld entourant les cations surtout autour du groupement carboxylique, La griffe supérieure représente les accepteurs d'hydrogène tandis que la griffe inférieure désigne les donneurs d'hydrogène



**Figure 14 :** Mode de représentation  $d_e$  de la surface Hirshfeld visualisant les contacts des cations de type O...H.

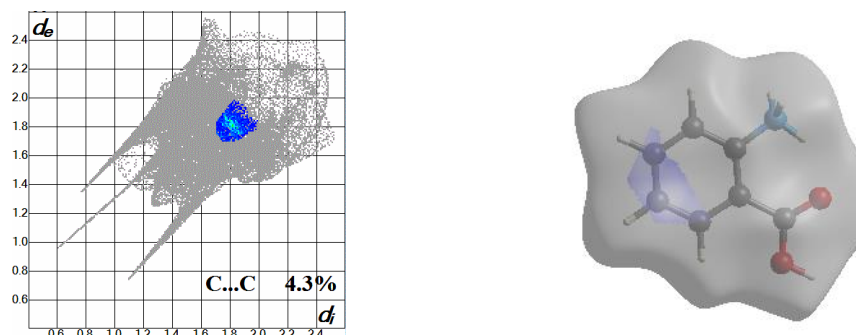
### II-3- Contacts de type Cl...H / H...Cl :

Le graphique de la (**figure 15**) montre les empreintes digitales des contacts sous la forme d'une seule griffe de type Cl...O/O...Cl contribuant à la surface totale du composé de (14.4%).

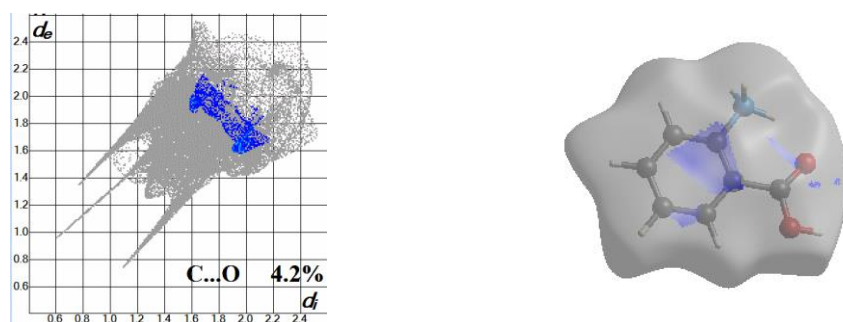


**Figure 15:** Graphiques 2D interaction intermoléculaire les plus importantes à la SH de cations de type Cl...H

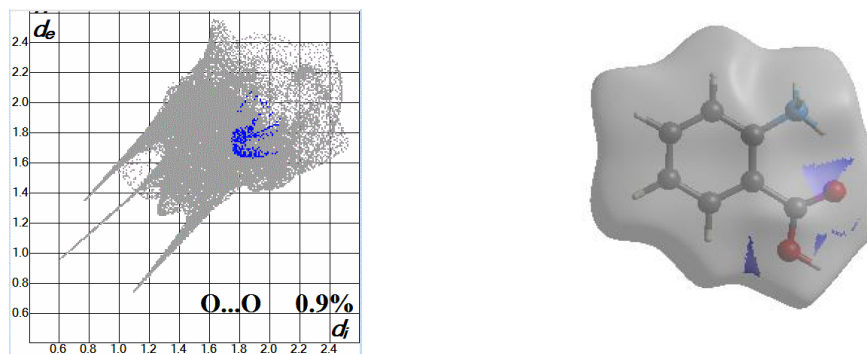
La (**figure 16**) montre les contacts les moins dominantes de types C...O(4.2%), C...C (4.3%), O...O (0.9%) .



(a)



(b)

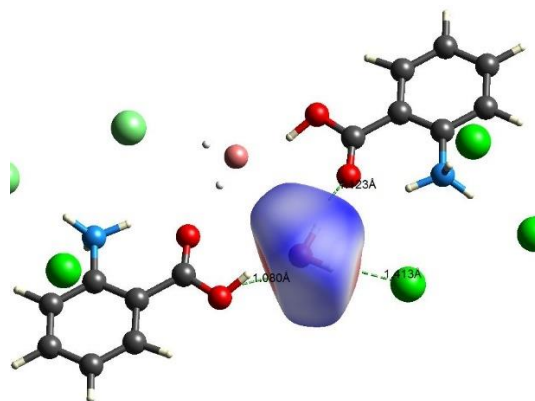


(c)

**Figure 16:** Graphiques 2D interaction intermoléculaire les plus importantes à la SH de cations  $O...O$

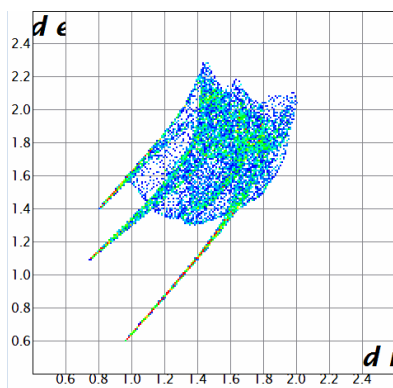
### III- Analyse de la surface Hirshfeld de l'eau :

La (figure 17) présente l'environnement moléculaire autour de la molécule d'eau avec la représentation  $d_{nom}$  de la surface de Hirshfeld qui illustre toutes les particules à l'extérieur d'une surface de Hirshfeld, le mode de représentation  $d_{nom}$  représente l'existence de trois liaisons hydrogène, deux qui sont associés à la liaison de type  $O-H...O$  entre la molécule d'eau et deux groupement carboxyliques des deux cations qui l'entoure et l'autre liaison entre la molécule d'eau et l'anion  $Cl^-$ .



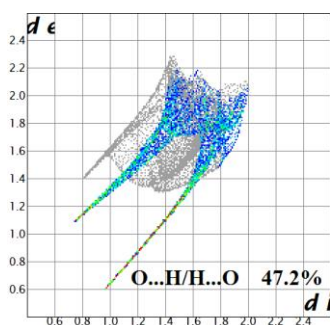
**Figure 17:** Représentation  $d_{nom}$  de la surface de Hirshfeld de la molécule d'eau

La figure 18 illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent à la surface de Hirshfeld de la molécule d'eau.

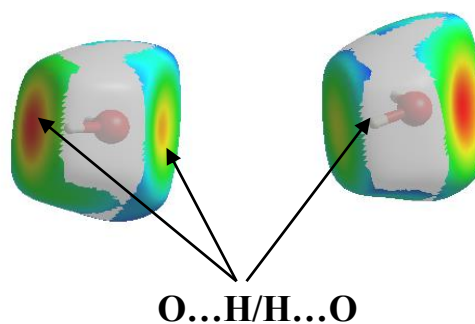


**Figure 18:** Graphiques 2D montrant la contribution des interaction intermoléculaire de la surface de Hirshfeld de l'eau.

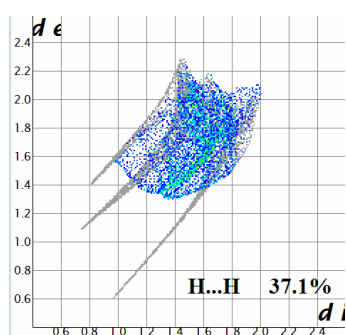
(Figure 19.a) les grand pic point désigne les contacts de type O...H/H...O qui contribue à la surface de Hirshfeld autour de l'eau avec (47.2%) suivis par les interactions de type H...H avec (37.1%) (Figure 18.b)



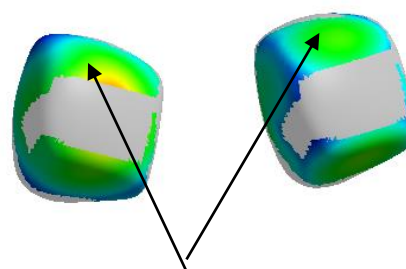
(a-1)



(a-2)



(b-1)



(b-2)

**Figure 19:** La surface de Hirshfeld qutour de l'eau

a) O...H/H...O et b) H...H

## Conclusion

Le composé (**O-CACIMH**) 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 ( $C_7H_8NO_2^+$ ) et  $Cl^-$ ,  $H_2O$ , une analyse de la surface de Hirshfeld construite autour de (**O-CACIMH**), et autour des molécules d'eau et de ses cations séparément a été effectuée.

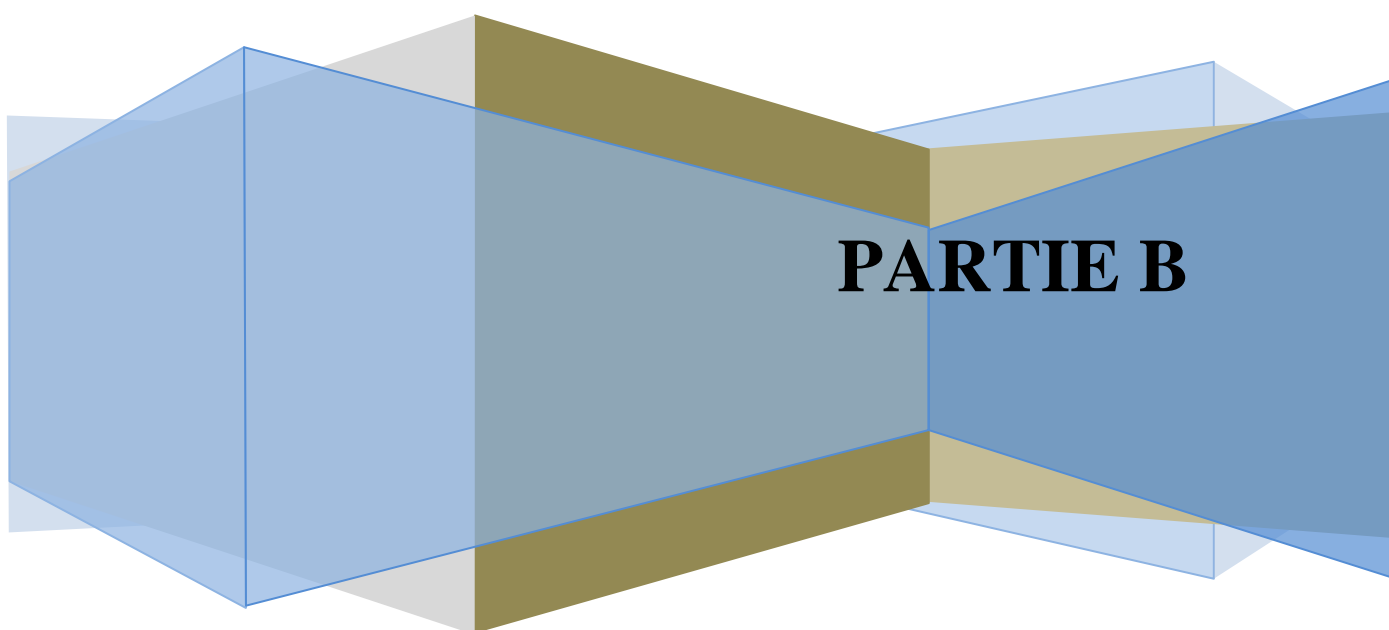
L'examen de l'empreinte digitale du composé ainsi obtenue a révélé qu'il est principalement dominé par des contacts de type **H...H/H...H** et **Cl...H**, représentant plus que la moitié des contacts intermoléculaires avec une contribution de **59.7%**, suivis de ceux de type **O...H**. Ces contacts ont été attribués aux interactions **O-H...O**, (relatives aux liaisons hydrogène décrites précédemment). Quant aux contacts les plus faibles, ils constituent chacun une contribution de moins de 7.0% à la totalité des interactions intermoléculaires observées dont les contacts **C...C = 3.1%**, **C...O/O...C = 3.1%**, **O...O = 1.0%**.

# **Chapitre III:**

**Analyse de la Surface de Hirshfeld  
du composé**

**2-Carboxy-4-methylanilinium**

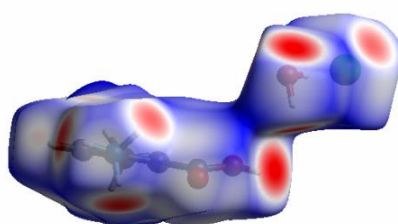
**Chloride monohydrate**



## Analyse de la Surface de Hirshfeld du composé 2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride monohydrate (2CA4MCLMH)

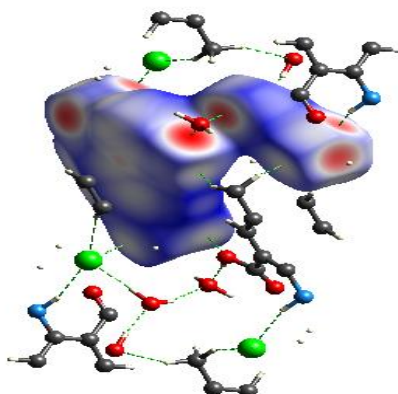
### I- Analyse de la Surface de Hirshfeld du composé 2 :

La figure 1 nous montre comment est représenté une surface de Hirshfeld du 2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride monohydrate [1], qui assure l'empilement des cristaux en mode  $d_{\text{norm}}$ . Les points rouge foncé indiquent les liaisons hydrogène les plus importantes.

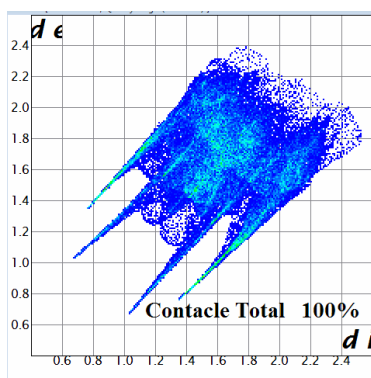


**Figure 1** : surfaces de Hirshfeld en modes  $d_{\text{norm}}$

La (figure 2) représente le mode de représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface de Hirshfeld du composé 2 qui 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**, **Cl-H...O** et **N-H...O** comme on peut le voir sur la ( figure2).



**Figure 2** : Attribution de la principale interaction intermoléculaire du Mode  $d_{\text{norm}}$  de la SH

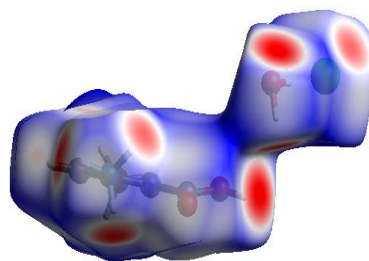
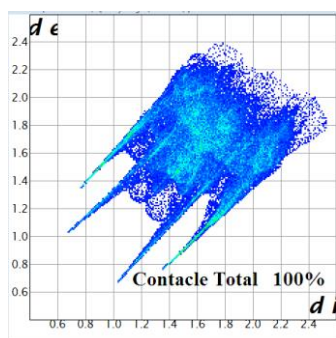


**Figure 3 :** Empreintes digitales du Montre 2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride monohydrate la Contacte Totale

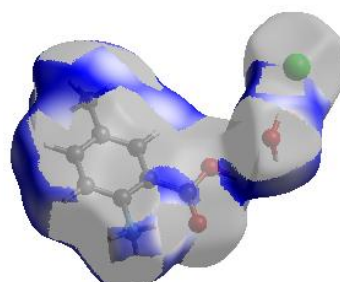
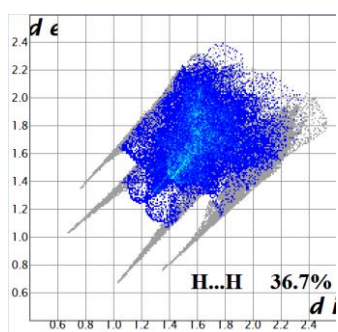
### I-1- Les contacts du 2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride monohydrate :

La (figure 4. a) illustre l’empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts contribuant à la surface de Hirshfeld.

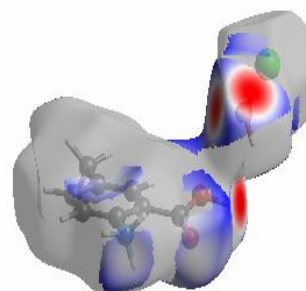
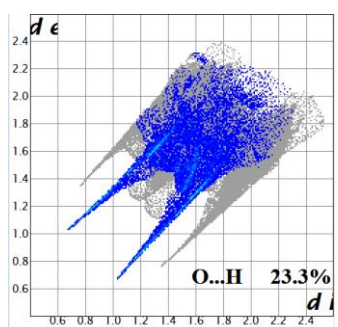
La (figure 4.b) représente une contribution de (36.7%) des contacts H...H à l’ensemble des interactions assurant la cohésion entre les différentes entités du cristal représentés par un amas de points accumulés au niveau de la diagonale du graphique. A ces derniers s’ajoutent ceux de type O...H (23.3%) les deux grands pics pointus de la figure désignent ce type de contacts. (Figure 4.c), des contacts de type Cl...H/H...Cl (21.4%) sous forme de deux ailes avec des griffes situés de part et d’autre de la diagonale (Figure 4.d).Quant aux autres contacts plus faibles de types : C...H(13.5 %), C...C(2.5%) , C... O (1.6%) et Cl...O (1.0%) ils sont illustrés sur les (figure 4.e) et (figure 4.f) et (figure 4 .g) et(figure 4 .h)



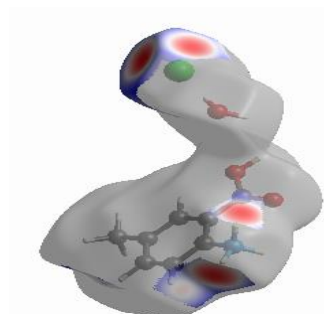
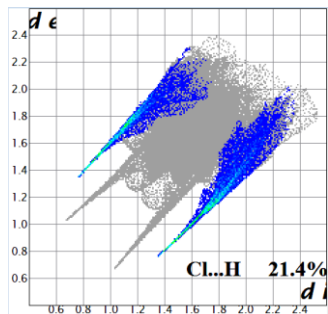
(a)



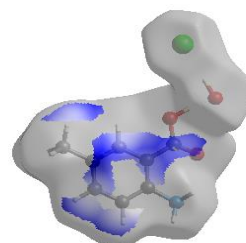
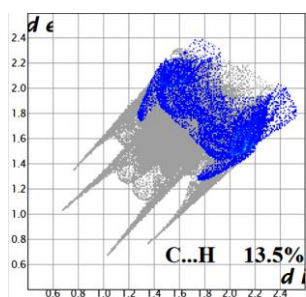
(b)



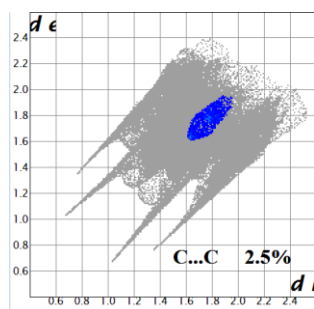
(c)



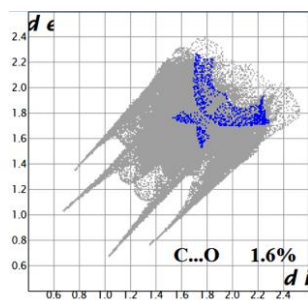
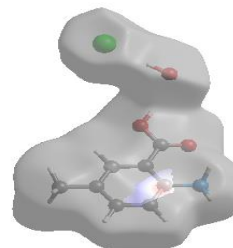
(d)



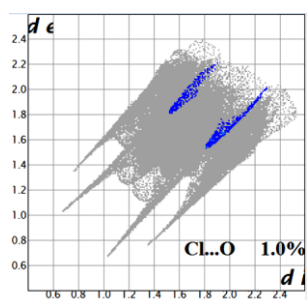
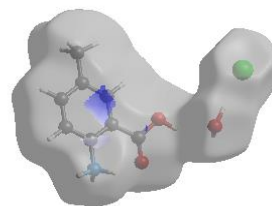
(e)



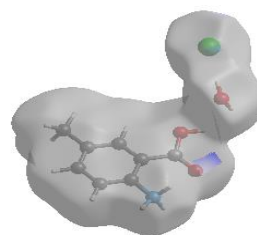
(f)



(g)



(h)



**Figure 4 :** Tracés des empreintes digitales des différents contacts contribuant à la surface de Hirshfeld rencontrés dans le composé (2CA4MCLMH).

## II- Etude comparative des deux composés hybrides via l'analyse de la Surface Hirshfeld

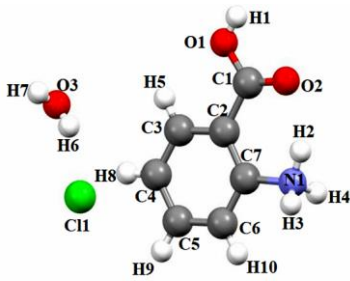
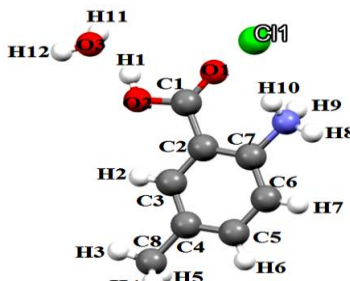
### Introduction :

Les recherches sur les composés hybrides, riches en liaisons hydrogène à base d'acide anthranilique et ces dérivés, nous a permis de choisir deux composés, à savoir le O-carboxyanilinium hydrochloride monohydrate et 2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride monohydrate. 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.

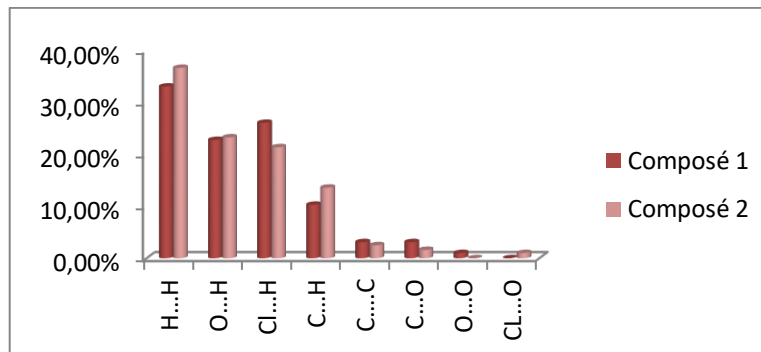
### II-1- Structure des deux composés:

L'étude cristallographique effectuée sur monocristal a permis de déterminer la structure tridimensionnelle des deux composés. Leurs structures étudiées sont formées par une entité anionique qu'est l'ion Chlorure  $\text{Cl}^-$  et une entité cationique monoprotonée qu'est le 2-carboxyanilinium " $\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3^+$ " dans le composé (I) et 2-Carboxy-4-methylanilinium dans le composé (II) «  $\text{COOH-C}_8\text{H}_6\text{-NH}_3^+$  », composant la maille élémentaire du cristal. Les données usuelles sont notées dans le **tableau 1**

Tableau 4: Comparaison des deux composés

	Composés I	Composés II
Nomme le composé	d'O-Carboxyanilinium hydrochloride monohydrate	2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride monohydrate
Formule chimique	$[C_7 H_{10} NO_3^+ . Cl^-]$	$[C_8 H_{12} NO_3^+ . Cl^-]$
Groupe d'espace	$C2/c$	$P2_1/c$
La Structure		

## Comparison:



A travers les résultats obtenus à partir de notre étude des composés  $[C_7 H_{10} NO_3^+ . Cl^-]$  (I) et  $[C_8 H_{12} NO_3^+ . Cl^-]$  (II) de la surface de Hirshfeld nous avons conclu qu'il y a des différences nous remarquons donc la présence d'un groupe méthyle dans le composé (II)  $[C_8 H_{12} NO_3^+]$  qui porte trois atomes d'hydrogène qui est responsable de l'augmentation des rapports de contacts notamment de type **H...H** par rapport au composé  $[C_7 H_{10} NO_3^+ . Cl^-]$ , les contacts de type **O...H** sont presque égaux suivie par les interactions de type **Cl...H**. on note également la présence d'un contact de type **Cl...O** dans le composé  $[C_8 H_{12} NO_3^+ . Cl^-]$  et son absence dans le premier composé. Par contre on remarque la présence du contact de type **O...O** dans le premier composé  $[C_7 H_{10} NO_3^+ . Cl^-]$  et son absence dans l'autre, les deux contacts ont une contribution de 1% de la surface d'Hirshfeld.

## **Conclusion :**

Le sujet de cet mémoire s'articule autour du composé hybride, l'un des composés hybrides transporteurs de protons, dont l'unité asymétrique qui est constituée par le cation ( $C_8H_{10}NO_2^+$ )  $H_2O$  et  $Cl^-$  son but est d'étudier les interactions intermoléculaires des liaisons hydrogène de ce type de composé dans le réseau cristallin qui sont représentées par **N-H...O** , **O-H...Cl** et **O-H...O**

L'analyse de la surface de Hirshfeld construite autour du composé (**2CA4MCIMH**) et autour des anions et cations nous a permis d'étudier en détail tous les types d'interactions. Un examen du contenu du composé nous a également montré les contacts les plus importants qui sont les suivants : **H...H / Cl ...H** et **O...H** elles représentent plus que la moitié des contacts avec des valeurs de **36.7%**, **21.4%** et de **23.3%** , alors que ceux qui représentent le moins de contacts sont : **C...H(13.5%)**, **C...C (2.5%)** , **C...O (1.6%)** et **Cl...O (1.0%)** .

**Référence :**

**[1]** Dadda, N., Nassour, A., Guillot, B., Benali-Cherif, N., & Jelsch, C. (2012). Charge-density analysis and electrostatic properties of 2-carboxy-4-methylanilinium chloride monohydrate obtained using a multipolar and a spherical-charges model. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 68(4), 452-463

## Conclusion générale

L'étude des matériaux Hybride est l'une des recherches les plus importantes étudiées récemment, et dans le cadre de ce développement chimique des matériaux, elle nous a permis de connaître les propriétés de certains nouveaux matériaux dans leur développement et dans les domaines connexes.

Afin de mieux comprendre les composés hybride, une étude à été menée sur l'acide Anthranilique pour mieux comprendre l'effet des liaisons hydrogène

Le premier composé étudié est d'O-Carboxyanilinium hydrochloride monohydrate, son unité asymétrique est construite d'un cation  $[C_7H_{10}NO_2^+]$  et d'un anion  $[Cl^-]$  avec une molécule d'eau dans le groupe d'espace **C2/c**

L'analyse de surface de Hirshfeld a été effectuée autour du composé (O-CACIMH), et sur les cations en détail, puisque l'empreinte digitale du composé étudié nous a révélé que les contacts H...H dominaient presque la moitié des contacts intermoléculaires avec une contribution de **33.1%**.

Alors que le composé (II) 2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride monohydrate, son unité asymétrique est construite d'un cation  $[C_8H_{12}NO_3^+]$  et d'un anion  $[Cl^-]$  et aussi une molécule d'eau dans le groupe d'espace **P2<sub>1</sub>/c**, l'analyse de surface de Hirshfeld a été effectuée autour du composé 2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride monohydrate, l'empreinte digitale du composé étudié nous a révélé que les contacts H...H et Cl...H dominaient la moitié des contacts intermoléculaires. Surtout de type H...H avec une contribution de **36.7 %**.

Une étude comparative est menée entre ces deux composés révèle que la nature du groupe d'espace (**C2/c** et **P2<sub>1</sub>/c**) du système monoclinique il nous propose différents aménagement

Les deux composés contiennent quatre types de liaisons hydrogène en raison des interactions qui se produisent entre le cation et l'anion  $[C_7H_{10}NO_2^+]$  et l'anion  $[Cl^-]$  les mêmes types de liaisons hydrogène.

Autrement dit, les interactions qui se produisent entre le cation et l'anion n'affectent pas de manière significative la composition structurale, mais c'est la manière dont le cation est positionné dans les deux structures en réalité. Les deux structures sont formées de même type anioniques  $Cl^-$  et une molécule d'eau.

Au final, on note qu'une analyse de la surface de Hirshfeld nous montre que les deux composés ont les memes contacts de type **H...H**, qui est majoritaire dans la contribution totale de la surface d'Hirshfeld, suivis ensuite par les contacts de type **Cl...H** et **O...H** et de l'autre cotés des interactions minoritaires de type **C...H**, **C...C**, **C...O**.

Dans le cadre de l'étude de la surface de Hirshfeld et de l'analyse des composés hybrides , nous avons étudié deux composés hybrides O-Carboxyanilinium hydrochloride monohydrate de formule chimique  $C_7H_8NO_3^+ .Cl^-$  du groupes d'espace C2/c et aussi un autre composé 2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride monohydrate de formule chimique  $C_8H_{12}NO_3^+ .Cl^-$  du groupes d'espace P21/c

Les deux composés sont formé de deux cations différents et d'un meme anion  $[Cl^-]$  avec une molecule d'eau. L'étude des liaisons hydrogène de type fortes, moderee et faibles forment une structure tridimensionnelle. Ce qui assure l'empilement cristallin des deux composés.

La surface de Hirshfeld des deuc composés nous a permis d'identifier les contacts qui représentent plus de la moitié de la contribution totale , on retrouve ces interactions du type H...H sont immédiatement suivies d'interactions de type Cl...H et O...H . Ensuite , les contacte les plus faibles C...O ,C...C , O...O .

In the study of the surface of Hirshfeld and the analysis of hybrid compounds, we studied two hybrid compounds O-Carboxyanilinium hydrochloride monohydrate of chemical formula  $C_7H_8NO_3^+ .Cl^-$  the C2/c space groups and also another 2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride chemical monohydrate  $C_8H_{12}NO_3^+ .Cl^-$  Space groups P21/c.

The two compounds are composed of two different cations and a same single anion  $[Cl^-]$  with a water molecule. The study of strong, modern and weak hydrogen bonds forms a three-dimensional structure. This ensures the crystalline stacking of both compounds.

The Hirshfeld surface area of the two compounds allowed us to identify the contacts that represent more than half of the total contribution, we find these interactions of type H...H are immediately followed by interactions of type Cl... H and O...H . Then, the weakest contacts C...O ,C... C , O...O .

O-Carboxyanilinium hydrochloride monohydrate في إطار دراسة سطح Hirshfeld والتحليل المركبات الصلبة، قمنا بدراسة مركبين هجينين بالصيغة الكيميائية  $C_7H_8NO_3^+ .Cl^-$  في مجموعة C2/c أيضا 2-Carboxy-4-methylanilinium Chloride chemical monohydrate بالصيغة الكيميائية  $C_8H_{12}NO_3^+ .Cl^-$  في مجموعة P21/c

يتكون المركبان من كاتيونين مختلفين وأنيون واحد  $Cl^-$  بجزيء ماء. تشكل دراسة الروابط الهيدروجينية القوية والحديثة والضعيفة بنية ثلاثية الأبعاد. هذا يضمن التكدس البلوري لكلا المركبين ضمن التراص البلوري للمركبين.

سمح لنا مساحة سطح Hirshfeld للمركبين بتحديد جهات الاتصال التي تمثل أكثر من نصف إجمالي المساهمة ، ونجد أن هذه التفاعلات من النوع H ...

H متبوعة على الفور بتفاعلات من النوع Cl ... H و O ... H ثم جهات الاتصال هي الأضعف O ... O ,C... C ,C... O