



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département Sciences de la matière

N° de série :

Mémoire de fin d'études

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

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

*Etude cristallographique des complexes
acides minéraux bases azotées ou acide
aminés*

Réalisé par :

- Khalfaoui Aicha
- Aissaoui Amina

: Membres de jury

Dr Boughogal Amina

Maitre-assistant à l'Université Abbès Laghrou de Khenchela.

Présidente

Dr Athmani Hamza

Maitre-assistant à l'Université Abbès Laghrou de Khenchela.

Encadrant

Dr Benali Cherif rym

Maitre-assistant à l'Université Abbès Laghrou de Khenchela

Examinatrice

Présenté le : ../06/2022

Remerciement

Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu tout puissant qui nous a donné la force et la volonté d'achever ce travail.

On désire adresser, un merci tout particulier, à notre promoteur Dr Athmani Hamza, pour ses pertinents et judicieux conseils tout au long de notre travail.

Nous voudrions exprimer toutes nos reconnaissances au Dr Boughagal Amina, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury.

Nos remerciements vont également au Dr Benali Cherif rym pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie des membres de jury.

Je passe mes remerciements chaleureusement tous les enseignements de la chimie et surtout de département SM

Notre remerciement s'adresse à mes parentes pour son aide pratique et son soutien moral et ses encouragements.

Enfin, nous présentons toute notre gratitude à tous ceux ou celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I : Etat de l'art	
I.1 Introduction	04
I.2 les compose hybrides	04
I.3 Classification des composés hybrides	05
I.3.1 Matériaux hybrides de classe I	05
I.3.2. Matériaux hybrides de classe II	06
I.4. Les liaisons hydrogène	06
I.5. Les propriétés des liaisons hydrogène	07
I.6. Interaction dipôle-dipôle	08
I.7. Différentes catégories de la liaison hydrogène	09
I.7.1. Les liaisons faibles	10
I.7.2. Les liaisons modérées	10
I.7.3. Les liaisons fortes	10
I.8. Différentes configurations de la liaison hydrogène	10
I.8.1. Liaison hydrogène à trois centres	10
I.8.2. Liaison hydrogène à trois centres	11
I.8.3. Liaison hydrogène chélatée	11

I.8.4. Liaison hydrogène bifurquée	11
I.8.5. Liaison hydrogène Tandem	12
I.8.6. Liaisons hydrogène à quatre centres	12
I.9. Etudes bibliographique sur les composés aromatiques azotés	13
I.10. Les hybrides à base de mélamine	14
I.11. Conclusion	15
Chapitre II : Méthode de caractérisation	
II.1 Généralités sur les rayons X	17
II.2. Nature des rayons X	18
II.3. Production des rayons X	19
II.3.1. Les tubes à rayons X	19
II.3.2. Le rayonnement synchrotron	20
II.4. Interaction rayon X-matière	21
II.5. Diffraction des rayons X	22
II.6. Principe de la Détermination structurale	23
II.7. Résolution de la structure	24
II.7.1. Affinement cristallographique	25
II.7.2 Tests de véracité	26
Chapitre III : Etude structurale	
III.1. Introduction	29
III.2. Partie expérimentale	29

III.2.1. Préparation des cristaux	29
III.2.2. Enregistrement des intensités	30
III.2.3. Résolution et affinement	31
III.3. Etude cristallographique du composé MeS	32
III.3.1. L'unité asymétrique	32
III.3.2. Description de la structure cristalline	33
III.3.3. Entité cationique du composé MeS	33
III.3.4. Entité anionique du composé MeS	35
III.3.5. Les liaisons hydrogène	36
III.4. Etude cristallographique du composé MeN	38
III.4.1. L'unité asymétrique	38
III.4.2. Description de la structure cristalline	38
III.4.3. Entité cationique du composé MeN	39
III.4.4. Entité anionique du composé MeN	41
III.4.5. Les liaisons hydrogène	41
III.5. Conclusion	44
III.6. Références	45
Conclusion générale	46

Liste des tableaux

Tableau01 : critères d'appréciation de la qualité de la structure d'un affinement atomique	27
Tableau02 : Les données cristallographiques, et les conditions d'enregistrement.	31
Tableau03 : Résultats de l'affinement des structures MeS et MeN.	32
Tableau04 : Distances et angles dans le cation melaminium.	35
Tableau : 05: Distances (Å) et angles (°) dans le groupement anionique.	35
Tableau :06La géométrie des liaison hydrogène (Å,°)La géométrie des liaison hydrogène (Å,°)	36
Tableau :07 Distances et angles pour le cation.	40
Tableau :08 Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement anionique	41
Tableau :09 La géométrie des liaison hydrogène (Å,°)	42

Liste des figures

Figure1 : : (a) Liaisons Van der Waals et (b) Liaisons hydrogènes.	06
Figure2 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.	07
Figure3 : Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN	08
Figure4 : Liaison de type dipôle- dipôle.	09
Figure5 : : Liaison hydrogène à deux centres.	11
Figure6 : Liaison hydrogène à trois centres.	11
Figure7 : Liaison hydrogène chélate.	11
Figure 8 : Liaison hydrogène bifurquée	12
Figure9 : Liaison hydrogène tandem	12
Figure10 : Liaison hydrogène a quatre centres	12
Figure11 : la mélamine	14
Figure12 : Tube de crookes -cathode, anode abstacle (croix de malt). Image the cathode ray tube site	17
Figure13 : Mise en évidence des rayons cathodiques	18
Figure14 : Le domaine de diffraction des rayons x	19
Figure15 : schéma d'un tube a rayon x	20
Figure16 :1947 general electric research laboratory shemectady ,Ny(usa)	21
Figure17 :la diffraction d'un faisceau de rayon x correspond à une réflexion de l'onde incident sur les plans atomiques denses.	23
Figure18 : La sphère d Ewald permet une représentation simple de la condition de diffraction. Le cristal est situé en O, et l'origine du réseau réciproque est en e . Chaque nœud ne diffracte que lorsqu'il est situé sur la sphère d Ewald	23

Figure19 : Schéma réactionnel des composés(a) melaminium sulfate et(b) ammelinium nitrate	30
Figure20 : Des monocristaux de composés (a) melaminium sulfate et (b) ammelinium nitrate	30
Figure21 :L'unité asymétrique du composé melaminium sulfate	32
Figure22: Arrangement des doubles couches cationiques et anioniques de MeS.	33
Figure23: Arrangement les couches cationiques dans MeS dans le plan (ac).	34
Figure24 : Liaisons hydrogène dans le composé MeS	37
Figure 25: L'unité asymétrique du composé MeN.	38
Figure26: Empilement de la structure cristalline du composé MeN dans le plan (ac).	39
Figure 27: Projection des entités cationiques suivant l'axe a.	40
Figure28 : Des couches en zigzag formées par les anions dans le plan (bc).	41
Figure 29: Liaisons hydrogène dans le composé MeN : cycles de type $R_3^2(12)$, $R_3^3(12)$ et $R_2^2(12)$	43

Introduction Générale

Introduction Générale

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). Elle est au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques, particulièrement depuis un siècle, tels que l'électronique, l'aéronautique, les énergies renouvelables, l'automobile...

Les matériaux hybrides "organique-inorganique" sont l'objet d'un intérêt immense [1-5], permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique (ou d'une molécule), et certaines propriétés d'un polymère (ou d'une molécule organique). Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi amener à des propriétés complètement nouvelles, et ouvre un vaste champ d'investigations pour le chimiste. Les applications de ces matériaux couvrent des champs très variés telles que les propriétés électriques et l'élaboration de revêtements d'automobile [6,7] cellules photovoltaïques [8,9], médicaments et des nanostructures [10,14].

Dans ce travail nous décrivons les différentes interactions tel que les liaisons hydrogène, qui sont d'une grande importance en chimie et en biochimie. Elles sont particulièrement connues pour être responsable des types d'empilement, de la forme et de la symétrie des cristaux et par conséquent des propriétés remarquables de ces matériaux.

C'est la liaison hydrogène qui couple les bases puriques (couples adénine-thymine et cytosine-guanine), qui explique la configuration en double hélice de l'ADN [15]. Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom « liaison de la vie ». Récemment, le concept des liaisons halogène ont recueilli une grande attention [16-17], cette interaction a été abordée depuis longtemps car la connaissance approfondie de ces interactions est d'une importance capitale pour la compréhension de l'empilement moléculaire et de la cristallisation des matériaux moléculaires fonctionnels, compréhension fondamentale pour la maîtrise d'éventuelles propriétés intéressantes.

Une grande partie des travaux reportés dans la littérature sur la synthèse de ces composés semi-organiques a été réalisée avec des solvants organiques et reste donc le challenge d'élaborer ces matériaux en phase aqueuse, et que nous proposons de réaliser dans le cadre de ce travail de thèse. En effet, l'utilisation de l'eau comme solvant présente plusieurs avantages : d'un point de vue fondamental, il est intéressant de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la

préparation de tels systèmes en phase aqueuse ; d'un point de vue applicatif, l'innocuité du solvant utilisé et la gamme de composés potentiellement synthétisables dans ces conditions permettent d'envisager une utilisation de ces nouveaux composés pour des applications dans différents domaines [18-19].

Au cours de notre investigation dans ce travail de master, nous sommes intéressés aux composés hybrides à base de l'acide sulfurique et l'acide nitrique comme partie minérale et aux composés à base azotée en tant que matrice organique. La préparation et la caractérisation se fait par la technique de diffraction des rayons X sur un monocristal. Les résultats de ce travail sont présentés sous forme de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente des notions relatives aux composés hybrides et leurs intérêts dans l'utilisation quotidienne ainsi que la classification de ces composés basée sur les types d'interaction entre les entités.

- Le deuxième chapitre traite la technique de caractérisation différentes méthodes utilisées pour caractériser les composé hybrides organiques-inorganiques, en particulier les techniques de caractérisation par DRX sur monocristal.

- Le troisième chapitre : nous avons présenté la synthèse, l'étude structurale, l'analyse des liaisons hydrogène dans la mélamine Et nous sommes terminé par une conclusion générale.

Références

- [1] R. P. Doyle, P. E. Kruger, M. Julve, F. Lloret & M. Nieuwenhuyzen. (2002). *Cryst. Eng. Comm.* 4, 13–16.
- [2] J. Zaccaro, & A. Ibanez. (2000). *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2, 515–524.
- [3] C. R. I. Chisholm & S. M. Haile. (2000). *Solid State Ionics*, 229, 136–137.
- [4] D. B. Mitzi. (2001). *Chem. Mater.* 13, 3283.
- [5] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui & S. Saito. (1994). *Appl. Phys. Lett.* 65, 676.
- [6] D. B. Mitzi. (1996). *Chem. Mater.* 8, 791.
- [7] Houel Amélie thèse de doctorat (2011 L'institut national des sciences appliquées de Lyon-France) dirigé par le Pr Gérard Jean-Fançois.
- [8] F. Witt, M. Kruszynska, H. Borchert & J. R. Parisi. (2010). *J. Phys. Chem. Lett., Mater. & Interf.* 2, 2694.
- [9] J. J. Wang, Y. Q. Wang, F. F. Cao, Y. G. Guo & L. J. Wan. (2010). *J. Amer. Chem. Soc.* 132, 12218.
- [10] C. J. Besecker & W. A. Marritt. (1990). *Chem. Abstr.* 113, 134256.
- [11] M. D. Ward. (1995). *Chemical Society Reviews.* 24 (2), 121-134.
- [12] V. Mathivanan, T. Raghavalu, M. Kovendhan, S. G. Raj, G. R. Kumar, R. Mohan & K. S. Kumar. (2007). *Crystal Research and Technology.* 42 (9), 895-898
- [13] V. Rajendran, D. Shyamala, M. Loganayaki & P. Ramasamy. (2007). *Materials Letters.* 61 (16), 3477-3479
- [14] S. Aruna, G. Bhagavannarayana, P. Sagayaraj. (2007). *Journal of Crystal Growth.* 304 (1), 184-190.
- [15] S. Aruna, G. Bhagavannarayana, P. Sagayaraj. (2007). *Journal of Crystal Growth.* 304 (1), 184-190.
- [16] In *The Eighth Day of Creation* by Horace Judson, Page 90.
- [17] L. S. Barre, P. Potin, C. Leblanc & L. Delage. (2010). *Mar. Drugs*, 8(4), 988-1010.
- [18] A. Heine, K. Gloe, T. Doert, & K. Gloe. (2007). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634, 452-456.
- [19] L. Vella-Zarb, A. D. Braga, G. Orpen & U. Baisch. (2014). *CrystEngComm.* 16, 8147.

Chapitre I

Etat De L'art

I.1. Introduction

Riche en mutations socioéconomiques et technologiques, la période actuelle laisse entrevoir une véritable explosion des matériaux destinés au monde de l'emballage. La recherche et les études portent donc sur des matériaux de plus en plus performants possédant simultanément plusieurs fonctions. Ainsi, les industries alimentaires pharmaceutiques et cosmétologiques recherchent non seulement des matériaux barrière et transparents, mais également des matériaux interactifs (actifs/intelligents).

Depuis quelques années, une classe particulière est intensivement étudiée. Il s'agit des matériaux hybrides organique-inorganiques qui permettent des dépôts dont l'épaisseur peut s'étendre de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Ces matériaux couvrent un éventail allant des matériaux à forte proportion de composés inorganiques, et par conséquent, proches de la céramique, à ceux à faible proportion de composés inorganiques, en conséquence proches des polymères. Les matériaux hybrides sont très intéressants pour plusieurs raisons : d'une part parce qu'ils combinent les propriétés des matériaux inorganiques et organiques qui les constituent, d'autre part parce qu'ils peuvent être élaborés en conditions de "chimie douce" (procédé sol-gel) et enfin parce qu'ils offrent un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de matériaux [1].

I.2. Les composés hybrides

Les matériaux hybrides "organique-inorganique" sont l'objet d'un intérêt immense, en permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique et d'un polymère. Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi amener des propriétés complètement nouvelles et ouvre un vaste champ d'investigations pour le chimiste. Les applications de ces matériaux "nouveaux" couvrent des champs aussi variés que les propriétés de résistance mécanique, l'optique, l'électronique du solide. L'utilisation du terme hybride est intrinsèquement plus précise que celle de «nanocomposite», et permet d'apprécier le mode d'interaction entre la phase organique et la phase inorganique c'est pourquoi nous employons cette terminologie.

Sanchez [2] a défini les composés hybrides comme des nano-composites à l'échelle moléculaire possédant au moins une composante organique et inorganique. L'assemblage de différentes entités procure au composé de nouvelles propriétés physiques et chimiques souhaitables [3]. Ces propriétés des matériaux hybrides ne résultent pas simplement de la somme

des contributions individuelles de leurs composantes, mais aussi de la forte synergie créée par une interface hybride très étendue qui joue un rôle prépondérant sur la modulation d'un certain nombre de propriétés [4] (optiques, mécaniques, séparation, catalyse, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques, etc.).

Certains domaines d'applications tirent bénéfice de la richesse des fonctionnalités des composés hybrides comme des applications de la protection, des couches réfléchissantes ou anti-reflet [5], de matériaux photochromiques [6], cellules solaires, l'emballages alimentaires, semi-conducteurs [7] etc.

Les composés hybrides à base d'amines ou d'acides aminés et leurs dérivés sont des composés utilisés pour synthétiser des nouvelles familles de composés avec de nouvelles propriétés. Ils qui jouent un rôle important dans le métabolisme énergétique cellulaire, dans la préparation des produits pharmaceutiques [8] et arrêtent la croissance des cellules cancéreuses [9]. Cette propriété se base sur la présence d'au moins un site aminé (primaire, secondaire ou tertiaire) et l'implication de ce site dans plusieurs liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène que nous avons observés dans ces composés sont de même nature que celles qui se forment entre les molécules biologiquement actives et leurs site de fixations dans l'organisme. Ces interactions sont également identiques à celles qui régissent les réactions entre les acides aminés et les phosphates et qui sont à la base d'une multitude de mécanismes réactionnels faisant participer l'ADN, l'ARN, l'ATP et l'ADP. Quant aux structures cristallines, elles s'éloignent de plus en plus de ce qui se fait habituellement, c'est à dire des enregistrements classiques par diffraction des RX sur monocristaux. Le but n'étant pas de résoudre les structures mais de réaliser des analyses fines des liaisons chimiques et de mettre en évidence les phénomènes de transfert de charge et de polarisation des atomes.

I.3. Classification des composés hybrides

1.3.1. Matériaux hybrides de classe I : Sont des matériaux dans lesquels les interactions Organique / inorganique sont faibles (de type Van der Waals, ou électrostatiques) [10].

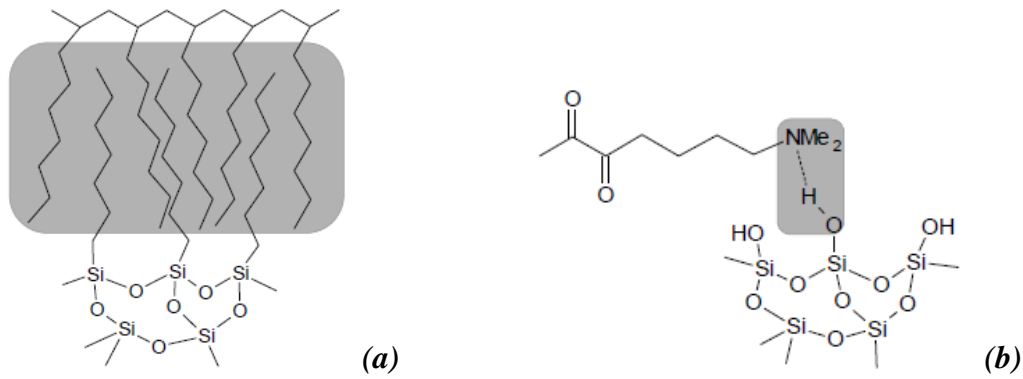


Figure I.1: (a) Liaisons Van der Waals et (b) Liaisons hydrogènes.

I.3.2. Matériaux hybrides de classe II : Sont des matériaux dans lesquels les interactions Organique / inorganique sont fortes (de type covalent, ou iono-covalentes) [10].

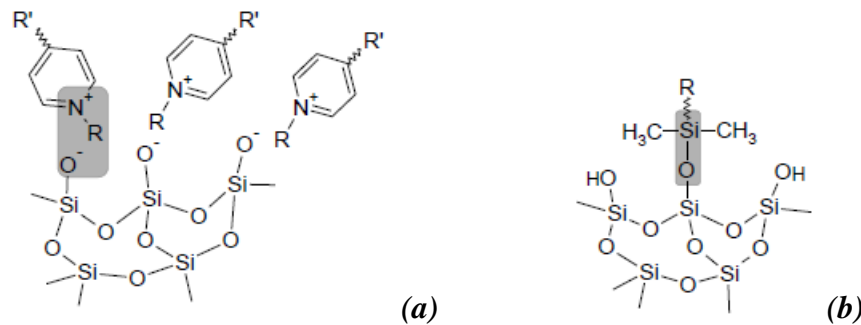


Figure I.2: (a) Liaisons iono-covalentes et (b) Liaisons covalentes.

I.4. Les liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène (ou liaison par pont hydrogène), est d'une grande importance en chimie et biochimie. Elle détermine également la structure et les propriétés des molécules et macromolécules biologiques dont elle assure la stabilité.

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée $D-H \cdots A$ où **D** est l'atome donneur et **A** est l'atome accepteur. Elle est formée quand l'électronégativité définie par Pauling, de **D** relativement à l'atome d'hydrogène dans la liaison covalente $D-H$ est de telle sorte que l'électron de l'atome d'hydrogène est déplacé vers **D** de façon à ce que l'atome **H** soit partiellement chargé. Pour qu'un atome **A** soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons π polarisables [11].

La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote (électronégativité :

$\chi = 3$), l'oxygène ($\chi = 3,5$) et le fluor ($\chi = 4$), et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur.

La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes (**Figure I.3**).

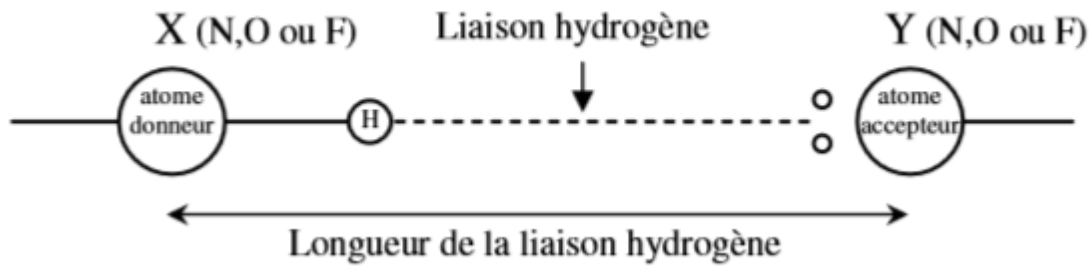


Figure I.3 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.

Remarques

- L'atome accepteur possède une paire d'électron libre ou des électrons π polarisables qui contribuent à stabiliser la liaison hydrogène.
- L'énergie de la liaison hydrogène est maximale lorsque les trois atomes impliqués $D-H\cdots A$ sont colinéaires.

Dans certains cas particuliers, le groupe C-H peut se comporter comme donneur de liaisons hydrogène. Cependant, les liaisons hydrogène impliquant ces atomes sont souvent très faibles [12].

I.5. Les propriétés des liaisons hydrogène

La liaison hydrogène à trois propriétés

➤ Comme les liaisons covalentes, la liaison hydrogène est directionnelle : elle s'aligne suivant l'axe de la liaison covalente qui lui est associée. Cette propriété permet d'avoir des architectures moléculaires très bien définies comme dans la glace ou dans l'eau, ou encore dans les molécules biologiques telles que les protéines ou l'ADN où les deux brins sont liés entre eux par des liaisons hydrogène. La cohésion de la structure en double hélice de l'ADN est assurée par les liaisons hydrogène que forment entre elles les bases complémentaires de chaque brin (Figure 2), tout cela vaut quelque fois à la liaison hydrogène le nom de « liaison de la vie », tout comme l'eau est la « molécule de la vie ».

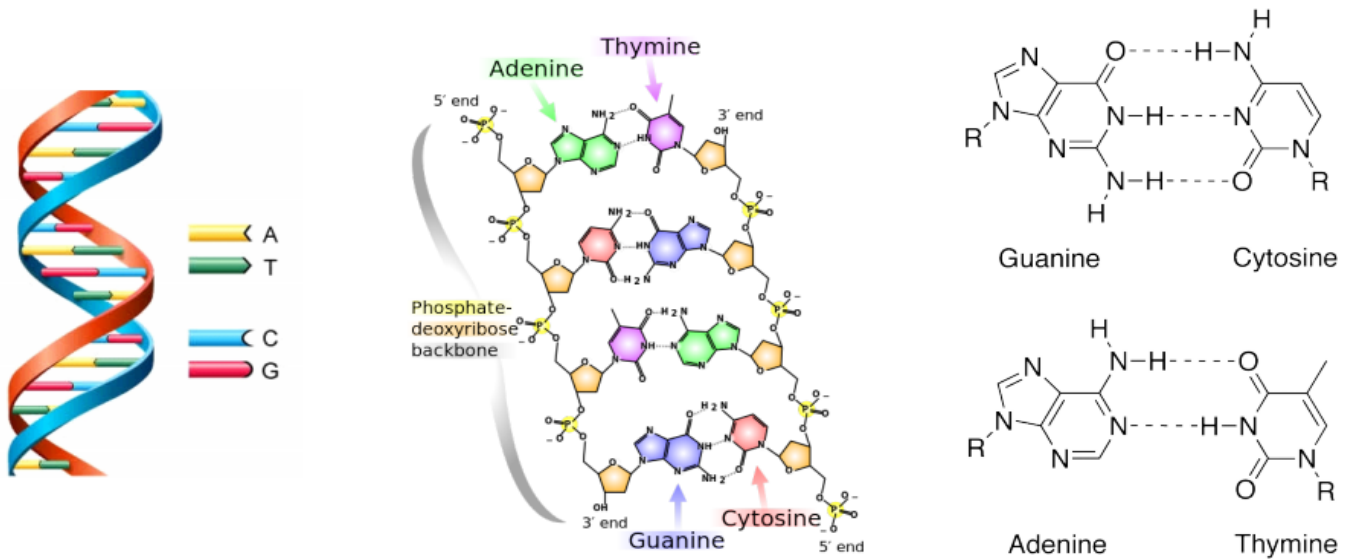


Figure I.4 : Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN.

➤ La liaison hydrogène selon Pauling, peuvent se tordre, se rompre ou se restaurer en fonction de la température. Cette propriété donne aux architectures moléculaires assemblées par liaisons hydrogène, souplesse et possibilité d'évoluer, ce que ne peuvent faire les liaisons covalentes qui sont trop énergétiques et donc complètement rigides aux mêmes températures. Cette souplesse et ces possibilités d'évolution sont indispensables aux molécules biologiques [11].

➤ Enfin, la liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux. Sans elle, ceux-ci seraient inertes et la vie ne serait pas possible, car les molécules biologiques doivent en permanence réagir pour rester actives. On soupçonne que ce sont les molécules d'eau qui permettent ces transferts d'ions H^+ en établissant certaines liaisons hydrogène spécifiques, en d'autres termes qu'elles donnent le feu vert pour que des molécules telles que les protéines puissent réagir. C'est peut-être là leur rôle fondamental, et ce serait grâce à cela que la vie est née dans l'eau et s'y poursuit [13].

I.6. Interaction dipôle-dipôle

La liaison hydrogène est modélisée par une interaction de type dipôle-dipôle (**figure I.5**), comme c'est le cas pour les liaisons de Van der Waals. L'atome donneur **D** (N, O ou F) fortement électronégatif et la tendance qu'a l'hydrogène de se polariser positivement, favorise la délocalisation des électrons de la liaison vers l'atome donneur. Le noyau d'hydrogène et l'atome **A** forme alors un moment dipolaire fort. L'atome accepteur **A** porteur d'un doublet non liant (polarisabilité très forte), est polarisé par le champ créé par le dipôle précédent.

L'interaction électrostatique résultante entre les deux dipôles sera d'autant plus forte que l'atome **A** pourra s'approcher de **D—H**. Cela est facilité par la petite taille de **H** et par une dimension modeste de **A** et de **D**. L'hydrogène reste donc lié de façon covalente à l'atome électro-négatif d'origine, et sa distance à l'autre atome est réellement supérieure.

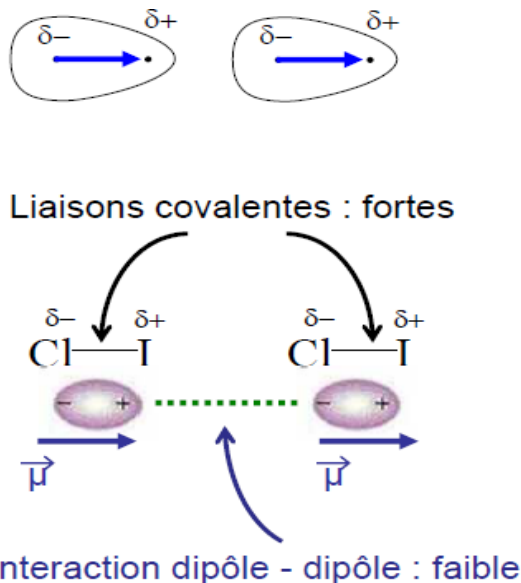


Figure I.5 : Interaction de type dipôle-dipôle.

I.7. Différentes catégories de la liaison hydrogène

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de van Der Waals et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente et une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals [14].

Desiraju et Steiner, ont classé les liaisons hydrogène en termes de leurs propriétés physico-chimiques et suivant les valeurs des trois variables en en trois catégories : faibles, modérées et fortes [15] :

- La distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente **D—H**.
- La longueur de l'interaction **H···A**.
- L'angle **D—H···A**.

Plus l'interaction **H···A** est forte plus l'angle **D—H···A** est grande et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit [16].

I.7.1. Les liaisons faibles

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 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 qui ont une énergie d'environ 3Kcal/Mole. Dans certains cas l'atome accepteur participe avec des électrons π comme dans un cycle aromatique [15].

I.7.2. Les liaisons modérées

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 [15].

I.7.3. Les liaisons fortes

Ces liaisons sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur. Les liaisons hydrogène 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. Elles sont presque linéaires avec un seul accepteur, alors que les liaisons hydrogène modérées peuvent impliquer deux accepteurs [15].

I.8. Différentes configurations de la liaison hydrogène

Dans les structures cristallines, l'empilement des molécules dépend de la forme et des différents types d'interactions présentes y compris les liaisons hydrogène. On peut classer les liaisons hydrogène selon leurs attachements en six catégories :

I.8.1. Liaison hydrogène à trois centres

La liaison hydrogène forte est presque linéaire avec un seul atome accepteur, elle est dite à deux centres (Figure I.6).

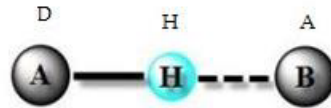


Figure I.6: Liaison hydrogène à deux centres.

I.8.2. Liaison hydrogène à trois centres

On dit des liaisons hydrogène moyennes comme étant tri-centrées ou à trois centres, quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : une liaison covalente et deux liaisons hydrogène. Du fait que ce sont des forces attractives, l'hydrogène devrait être proche du plan de D, A et A' dans ce cas la somme des angles est proche de 360° ($\theta_1 + \theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$). Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où $r_1 \neq r_2$ [17].

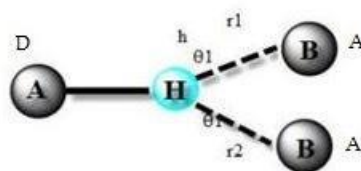


Figure I.7: Liaison hydrogène à trois centres.

I.8.3. Liaison hydrogène chélatée

Une liaison hydrogène chélatée est une liaison à trois centres, où l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : un à partir d'une liaison covalente et deux par deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X, la (Figure I.8) présente aussi une liaison hydrogène chélatée, dans ce cas les deux liaisons hydrogène sont à deux centres [17].

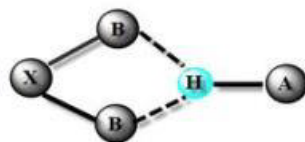


Figure I.8 : Liaison hydrogène chélatée.

I.8.4. Liaison hydrogène bifurquée

Les liaisons hydrogène à trois centres sont aussi dites « bifurquées » (bifurcated). Cette description a été utilisée pour la première fois dans la structure de α -glycine par Albercht et Corey [18]. La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration

bifurquée, ou ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et font un angle de l'ordre de 50° (**Figure I.8**) [19].

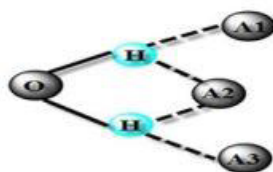


Figure I.9 : Liaison hydrogène bifurquée.

I.8.5. Liaison hydrogène Tandem

La liaison hydrogène tandem est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau où les atomes d'hydrogène sont désordonnés. Quand l'atome d'hydrogène est désordonné, elle est dite liaison hydrogène tandem [20].

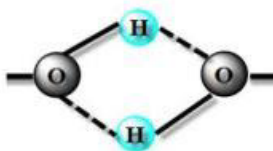


Figure I.10: Liaison hydrogène Tandem.

I.8.6. Liaisons hydrogène à quatre centres

Les liaisons à quatre centres (à trois groupements accepteurs), dans lesquelles il y'a présence de trois accepteurs, sont rarement observées dans les structures cristallines (<5%). Elles sont présentes quand tous les angles $D-H\cdots A$ sont supérieurs à 90° [21]. Et que l'interaction $H\cdots A$ est plus longue que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres. Dans certains cas cette interaction n'est pas considérée comme une liaison hydrogène.

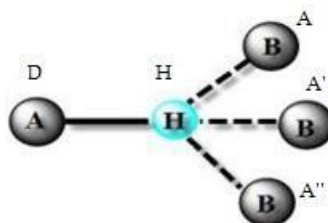


Figure I.11: Liaison hydrogène à quatre centres.

I.9. Etude bibliographique sur les composés aromatiques azotés

Un grand nombre d'amines qui possèdent un cycle aromatique sont synthétisés et présentent un certain nombre de propriétés particulières. Ces amines font l'objet de plusieurs recherches à cause de leurs applications intensives dans les synthèses organiques [22], dans la préparation des co-cristaux comme des matériaux luminescence[23] et des médicaments [24]. En fait, les amines aromatiques constituent une classe importante de produits chimiques de grande valeur technique et commerciale (les hydrocarbures), par exemple la pipéridine et ses dérivés sont utilisés pour la production des cellules solaires [25], des contrôles des gènes [26]. Certains composés aminés sont des constituants alimentaires largement présentés dans la production alimentaire, ainsi que le chocolat, le café, le thé et les boissons. Les amines aromatiques sont souvent utilisées pour la protection de pièces en milieu aqueux naturel et dans le développement des produits pharmaceutiques et des peptides biologiques grâce à leurs topologies structurales intéressantes. Généralement, les amines aromatiques sont inflammables et représentent un risque d'incendie, elles sont aussi toxiques et facilement absorbées par la peau.

Les composés aromatiques objet de cette étude ont une grande importance et sont potentiellement réactifs. L'aromaticité présente trois caractéristiques importantes pour une grande variété d'applications en chimie :

- 1- La capacité à délocaliser les électrons en raison du système de liaisons π .
- 2- La stabilité chimique aux acides et bases.
- 3- Une forte tendance à s'organiser soit en des motifs chevrons ou encouches dans les réseaux cristallins.

Ces caractéristiques jouent un rôle très important dans l'architecture cristalline des composés et sont devenues un challenge scientifique dans le domaine de la synthèse de nouveaux composés à applications industriels et pharmaceutiques.

I.10. Les hybrides à base de la mélamine

En 1834, Liebig [27] a réussi pour la première fois à synthétiser le composé 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (mélamine). La mélamine (cyanuramide, cyanurotriamine ou cyanurotriamide) est une poudre cristalline blanche qui possède une teneur élevée en azote (66% en masse) et de formule chimique $C_3H_6N_6$. Grâce à la présence de plusieurs groupements amines, la mélamine a un pK_b de 9 et un point de fusion qui atteint $345^\circ C$.

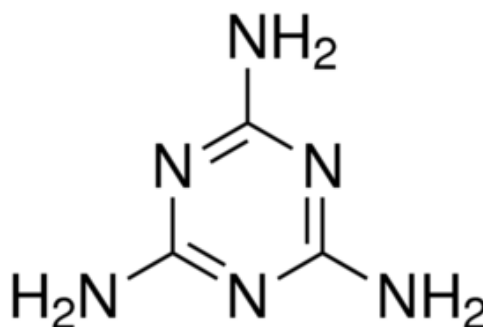


Figure I.12: La mélamine.

Bizzari et Yokose (2008) [28] ont rapporté que 1,2 millions de tonnes de mélamine ont été produites dans le monde en 2007. Les applications de la mélamine sont diverses et utilisée principalement dans la fabrication des plastiques, des adhésifs, des stratifiés, des peintures, des tissus, des permanent-presses, des finitions textiles, des mélanges d'engrais, des retardateurs de flammes et enrobage des papiers [28]. Le composé appelé Cyromazine est un exemple d'un insecticide chimique à base de mélamine qui agit en tant que régulateur de croissance des insectes. La mélamine peut augmenter le taux de protéines c'est pourquoi l'industrie agroalimentaire en a ajouté quelquefois et frauduleusement dans la fabrication de l'alimentation humaine et animale. Mais sa toxicité sur les reins a dû faire renoncer à son exploitation, vu que des centaines d'enfants et d'animaux domestiques étaient morts à cause d'aliments contenant de la mélamine (insuffisances rénales) [28].

La molécule de la mélamine est constituée de trois atomes d'amine secondaires et trois atomes d'amine primaires (groupements $-NH_2$) qui lui permettent de s'impliquer dans plusieurs liaisons hydrogène comme donneur et accepteur. Sa structure fait également délocaliser des électrons au niveau du cycle aromatique rendant la molécule plane. Grâce à ces propriétés, la molécule de cyanuramide est impliquée dans différents types de liaisons hydrogène, ces derniers sont largement utilisés pour l'organisation des composants dans la conception d'un grand nombre

et différents types d'architectures supramoléculaires comme des rubans, des tubes, des tiges et des cavités [29], ces types de liaisons sont très importantes pour étudier la cristallisation, l'arrangement moléculaire et la stabilisation du composé.

La mélamine est rigide, plane, soluble dans nombreux acides organiques [30] et inorganiques [29] et sa molécule est tout à fait symétrique avec des liaisons hydrogène multiples. Le composé mélamine phosphate est bien connu comme retardateur de flammes [31], de type additif en raison de sa stabilité thermique améliorée lorsqu'il est mélangé avec de nombreux polymères. Gardant ce concept, on peut considérer la mélamine comme une structure organique intéressante, à cause de l'aromaticité et la densité électronique qui est plus faible dans la moitié des amines primaires et secondaires.

I.9. Conclusion

Dans cette partie, nous avons essayé de révéler, à travers les édifices cristallins, l'importance fonctionnelle des matériaux hybrides. Ces composés organique-inorganiques présentent un intérêt croissant pour les chimistes, les physiciens et les biologistes en tirant partie des entités organiques et inorganiques. Les matériaux hybrides organique-inorganique ne représentent pas seulement une alternative de créativité à la conception de nouvelles structures et composés pour la recherche académique mais aussi leurs caractéristiques améliorées ou inhabituelles permettent le développement d'applications industrielles innovantes. Certains produits hybrides sont déjà entrés dans le domaine d'application. Les exemples incluent un million de télévisions vendus chaque année par Toshiba, dont les écrans sont recouverts d'hybrides faits de colorants indigo intégrés dans une matrice de silice-zircone.

Nous avons effectué une étude sur les composés organiques aromatiques possédant un groupement amine présentent la partie fonctionnelle du composé étudié. Ces composés sont susceptibles d'accepter un ou deux protons sur les sites azotés. Le but du transfert de charge vers l'entité organique est la polarisation, ce qui permet d'obtenir des composés semi-organiques à l'état solide gérés par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Cette interaction est présente dans des structures de protéines ainsi que la liaison entre les différentes entités de composés hybrides.

Références

- [1] G. A. Jeffrey and W. Saenger, Springer-Verlag, 1991, 569.
- [2] C. R. Kagan, D. B. Mitzi and C. D. Dimitrakopoulos, Sciencedirect, 1999, 945-947.
- [3] C. L. Hill, Chem. Rev, 1998, 98, 7.
- [4] C. Sanchez and t. RiboF, New J. Chem, 1994, 18, 1007-1047.
- [5] L. Pauling, The nature of the chemical bond. University Press, Ithaca : NY, 1939, 29,2-3,
- [6] <http://chimge.unil.ch/En/inter/11120.htm>.
- [7] J. K. Myers and C. N. Pace, Biophys Journal, 1996, 71, 2033-2039.
- [8] I. Paquin, D. Thoraval, A. Arpin and A. Lachapelle, chimieorganique 2, canada, 2013.
- [9] L. Pauling, J.Am.Chem.Soc, 1931,57, 1367-1400.
- [10] A. Buckingham and D. Hadži, Theoretical j, 1997, 12.
- [11] A. Gerschel, Liaisons intermoléculaires, CNRS Editions, 1995.
- [12] C. K. Mathews, K. E. Van Holde and K. G. Ahern, 3ème ed, 2001.
- [13] N. V. Sidgwick and C. Reky, J Chem Soc, 1924, 125, 527-538.
- [14] G. R. Desiraju, Acc. Chem.Res, 2002, 35, 565-573.
- [15] G. R. Desiraju and T. Steiner, University Press.Oxford, 1999, 13.
- [16] L. Pauling, Cornell University Press, Ithaca, 1939, 29.
- [17] E. M. Arnett and E. J. Mitchell, Hydrogen bonding VI, 1971, 93, 4052-4053.
- [18] M. H. Jamvüz and D. Jan, J Molec Struct, 1993, 293, 143- 146.
- [19] M. E. Balis, American Elsevier, New York, 1968.
- [20] C. N. Pace, B. A. Shirley, M. Nutt and K. Gajiwala, FASEB J, 1996, 10, 75-83.
- [21] G. R. Desiraju and T. Steiner, Oxford University Pres, 1997, 13.
- [22] M. C. Etter, Chem. Res, 1990, 23, 120-126.
- [23] M. C. Etter, M. J. C and J. Bernstein, Acta Cryst, 1990, B46, 256-262.
- [24] M. C. Etter, Phys J.Chem, 1991, 95, 4610.
- [25] J. Bernstein, Acta Cryst, 1991, B74, 1004-1010.
- [26] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni and N. L. Chang Angew, Chem Ind, 1995, 34, 1555-1573.
- [27] A. Bernstein, M. Etter and L. Leiserowitz, VCH : Weinheim, 1994, 2, 431-507.
- [28] M. C. Etter, Accts. Chem. Res, 1990, 23, 120-126.
- [29] J. Bernstein, Acta Cryst, 1991, B74, 1004-1010.
- [30] J. Grell, J. Bernstein and G. Tinhofer, Acta Cryst, 1999, B55, 1030-1043.
- [31] C. Sanchez & F. Ribot, (1994). new journal of chemistry. 18, 1007.

Chapitre II

Méthodes De Caractérisations

II. 1. Généralités sur les rayons X

Les rayons X ont été découverts par hasard en 1895 par "Wilhelm Röntgen" qui étudiait les rayons cathodiques dans un tube de décharge gazeuse sous haute tension. Bien que ce tube fût enchâssé dans un boîtier de carton noir, Röntgen nota qu'un écran de platincyanure de baryum placé par hasard à proximité, émettait une lumière fluorescente lorsque le tube fonctionnait. Après avoir effectué d'autres expériences, il conclut que cette fluorescence était causée par un rayonnement invisible d'une nature plus pénétrante que le rayonnement ultraviolet. Il baptisa les rayons invisibles "rayons X" à cause de leur nature inconnue.

En 1913, "W. L. Bragg" découvrit que des substances dont la forme macroscopique était cristalline donnaient des motifs caractéristiques de rayonnement X réfléchi, et tout à fait différents de ceux produits par des liquides. Dans des matériaux cristallins, pour certaines longueurs d'ondes et certaines directions incidentes définies avec précision, il observe des pics intenses de rayonnement diffracté [1].



Figure II.1 : Tube de Crookes

Cathode, anode, obstacle (croix de malte). Image: The Cathode Ray Tube site



Figure. II.2 : Mise en évidence des rayons cathodiques.

C'est immédiatement après la découverte de la diffraction des rayons X par les solides, que l'importance de la diffraction est apparue. Son rôle dans l'identification des solides a constitué l'une des propriétés la plus utilisée dans les sciences de la matière cristallisée [2].

II.2. Nature des rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques transversales comme la lumière mais d'une longueur d'onde bien plus courte. Vers les grandes longueurs d'onde, les tubes à rayons X peuvent émettre des rayonnements identiques à de la lumière ultraviolette et, à l'autre extrémité du spectre, des rayons semblables aux rayons émis par les corps radioactifs. Les rayons X utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde comprises dans l'intervalle $0,5\text{\AA}$ - $2,5\text{\AA}$.

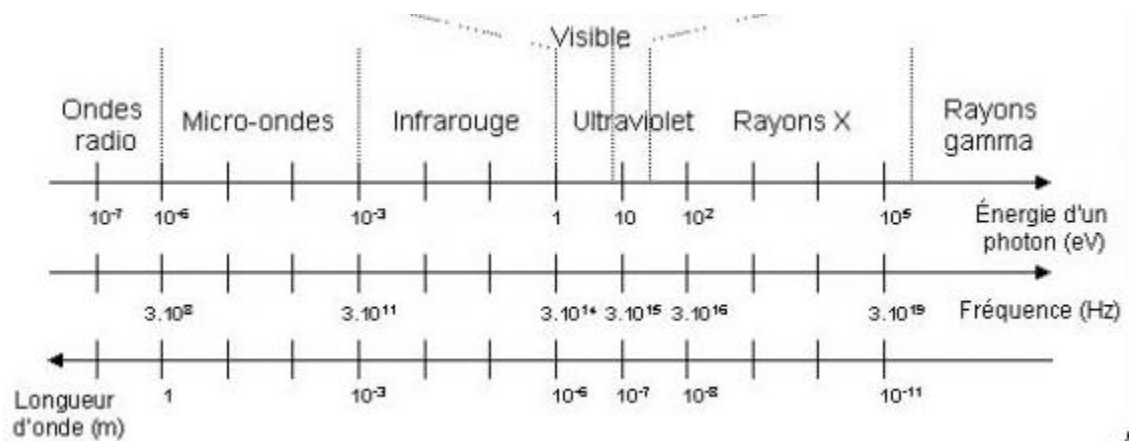


Figure II.3 : le domaine de la diffraction des rayons X.

L'énergie radiante se manifeste selon les expériences sous l'un de ces deux aspects complémentaires :

L'aspect corpusculaire : un faisceau est assimilé à un ensemble de photons se propageant à la vitesse de la lumière, c . Chaque photon possède l'énergie $h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$. La fréquence des rayons X étant environ 1000 fois celle de rayons lumineux, le "photon X" possède une énergie bien plus grande que le photon de lumière.

L'aspect ondulatoire : on considère ici des ondes caractérisées par leurs longueurs d'onde [3].

II.3. Production des rayons X

Dans l'étude des mécanismes de production des rayons X, il est important de préciser s'il s'agit de la production des rayons X à partir d'un tube à rayons X ou bien dans un synchrotron. En effet, dans un tube à rayons X comme dans un synchrotron, il existe une distribution continue de longueurs d'ondes appelée "spectre continu". Dans le cas d'un tube à rayons X, il apparaît de plus un second type de rayonnement ou "spectre caractéristique".

II.3.1. Les tubes à rayons X

Ces équipements sont très répandus et représentent la quasi-totalité des sources de rayons X. Ils comportent essentiellement une enceinte sous vide, dans laquelle sont placées deux électrodes entre lesquelles on peut établir une différence de potentielle élevée (quelques dizaines de kilo volts). On pose à la cathode, un filament de tungstène chauffé par une source de courant auxiliaire à basse tension (quelques volts). Celui-ci émet des électrons par effet thermoïonique. Les électrons sont accélérés dans l'enceinte du tube à rayon X par une

différence de potentiel de quelques dizaines de milliers de volts. Ils viennent frapper l'anode (ou l'anticathode) à une très grande vitesse, produisant des rayons X par freinage rapide, interaction avec les atomes et conversion d'énergie [4].

Dans le phénomène d'interaction des électrons avec les atomes de l'anticathode, une faible portion de l'énergie incidente du faisceau d'électrons est réémise sous forme de rayons X. Il existe plusieurs types de tubes (tube scellé, tube à anode tournante...etc.) (**Figure.2**).

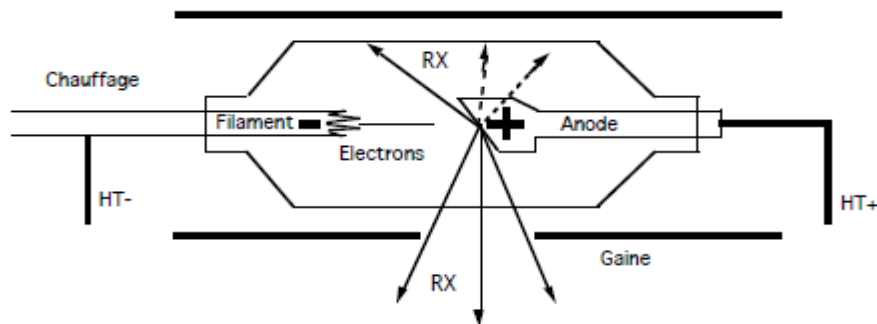


Figure II.4: schéma d'un tube à rayons X.

II.3.2. Le Rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est un autre exemple du champ électromagnétique rayonné par une particule accélérée. Dans ce cas, le rayonnement X est obtenu à partir d'électrons ou de positrons soumis à une accélération centripète dans le champ magnétique d'un anneau de stockage. Ces équipements d'un coût très élevé sont peu répandus. Ils sont considérés comme de très grands instruments et dédiés à une utilisation collective, souvent international. Citons en Europe : DCI (Orsay, France), DORIS (Hambourg, RFA), ESRF (European Synchrotron Radiation Facility-Grenoble, France)...etc. [5].



Figure II.5: 1947 General Electric Research Laboratory, Schenectady, NY (USA).

II.4. Interaction de rayons X-matière

Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un milieu matériel, plusieurs effets peuvent se produire : réfraction, diffusion de Rayleigh (diffusion cohérente), diffusion de Compton (diffusion incohérente), fluorescence, absorption et diffraction.

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

A. Ils restent des photons mais ils sont déviés de leur trajectoire :

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

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

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

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

La diffusion des rayons X dans un cristal entraîne un phénomène de diffraction pour les raisons suivantes :

- La longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les dimensions des atomes et les distances entre atomes dans la matière à l'état condensé.
- Grande énergie du photon qui est comparable à l'énergie de liaison des couches électronique les plus profondes de l'atome.

II.5. Diffraction des rayons x

La diffraction des rayons X par les cristaux est un phénomène important pouvant servir à indiquer les positions relatives des atomes dans un solide [6]. Les techniques utilisant la diffraction des rayons X sont universellement utilisées pour identifier la nature chimique et la structure des composés cristallisés. En effet, ces techniques ne s'appliquent qu'à des produits (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique tridimensionnel des atomes. Ces derniers s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs indices de Miller (hkl) dans un système de repère de l'espace. Ces techniques permettant aussi de distinguer les produits cristallisés des produits amorphes (verres..) lesquels ne donnent pas de diffraction de rayons X.

Pour observer une intensité diffractée dans la direction « θ », il faut que les interférences entre les rayons successifs soient constructives, c'est-à-dire que le déphasage entre les rayons successifs doit être multiple de 2θ . Ceci revient à dire que la différence de marche entre deux rayons successifs (la différence de longueur de trajet) doit être un multiple de leur longueur d'onde (**Figure II.6**).

On a alors la relation de Bragg (avec n : entier naturel non nul) :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

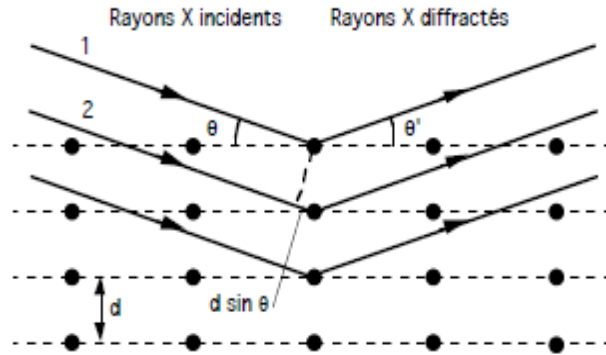


Figure II.6: la diffraction d'un faisceau de rayon X correspond à une réflexion de l'onde incidente sur des plans atomiques denses.

Un cristal peut donc réfléchir les rayons X que sous certaines incidences : on parle de réflexion sélective. On peut exprimer cette relation dans le réseau réciproque ; si on considère le nœud correspondant à la nième réflexion hkl , il faut que $d^*_{hkl} \leq 2/\lambda$. La sphère centrée sur l'origine « **E** » du réseau réciproque et de rayon $2/\lambda$, est la sphère de résolution. La sphère passant par « **E** », de rayon $1/\lambda$ et centrée sur l'origine « **O** » des vecteurs d'onde est « la sphère d'Ewald » (**Figure II.7**). Pour qu'il y ait réflexion il faut que le nœud considéré soit situé sur la surface de la sphère d'Ewald. Au cours d'une mesure usuelle, il faut que toute la sphère de résolution soit balayée [7].

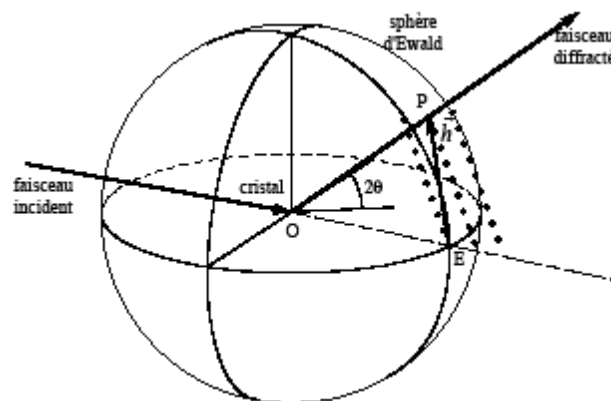


Figure II.7 : la sphère d'Ewald permet une représentation simple de la condition de diffraction. Le cristal est situé en O, et l'origine du réseau réciproque est en E. Chaque nœud ne diffracte que lorsqu'il est situé sur la sphère d'Ewald.

II.6. Principe de la détermination structurale

Déterminer une structure cristalline, c'est pouvoir identifier la nature de chacun des atomes et fixer leurs coordonnées dans la maille élémentaire. Le problème serait simple si on

pouvait connaître à la fois les modules des facteurs de structure et leur phase, rapportée à une origine déterminée. Alors, il suffirait par transformation de Fourier, de calculer la fonction « **densité électronique** » dans tout le volume de la maille et de localiser chacun des maxima de la fonction. Malheureusement, la seule quantité directement observable est l'intensité diffractée $I(\mathbf{H})$. Par conséquent seuls les modules $|F(\mathbf{H})|$ sont connus, et l'information de phase a été perdue. Déterminer une structure reviendra donc à déterminer les phases des facteurs de structure dont les modules sont connus [8].

Il faut trouver des artifices pour reconstituer, à partir des données expérimentales, la phase de l'onde diffractée. C'est un problème délicat mais pendant les 15 dernières années, les techniques de résolution des structures des monocristaux ont considérablement évolué. Les avancées récentes (technologiques et informatiques) permettent maintenant de localiser des molécules plus complexes (protéines) et accélérer le temps d'exécution [9].

Divers programmes informatisés (**SHELX**, **XTAL**, **NRCVAX**, **MULTAN CRYSTALS**, **JANA**) basés sur des algorithmes itératifs complexes sont aujourd'hui à la disposition des cristallographes [8]. Ces différents programmes permettent la résolution d'une structure cristalline essentiellement par l'une des méthodes suivantes : méthode directe et méthode de Patterson.

II.7. Résolution de la structure

A partir des intensités diffractées des RX, on peut déterminer le module du facteur de structure du composé, le problème épineux de la diffraction des RX est que lors de l'expérience on perd la phase (hkl). Ceci est connu dans la cristallographie par l'expression « problème de phase ». Depuis 1929, de nombreuses méthodes sont développées pour résoudre ce problème [10-14]. Sachant que la perte de cette phase rend théoriquement impossible la détermination de la densité électronique du composé analysé, donc la détermination de la structure est impossible mathématiquement. Pourtant les mesures DRX sur monocristal contiennent toutes les informations liées à la structure et aux atomes (positions, nature, agitation etc.).

Les méthodes directes utilisées actuellement ne donnent qu'une approximation des phases du cristal et les valeurs exactes seront déterminées lors de l'affinement de la structure. Ces méthodes sont basées sur la relation de Sayre [15] et sont développées par Giacovazzo [16-18], Wilson, Hauptman et Karle [19-20] (prix Nobel de chimie, 1985).

II.7. Affinement cristallographique

La résolution structurale est basée sur une estimation des valeurs réelles de la phase et du module du facteur structures. Au cours de l'affinement cristallographique les valeurs sont progressivement ajustées pour approcher de la phase et du module de facteur de structure. Durant la détermination structurale nous vérifions l'évolution des opérations en nous basant sur des comparaisons périodiques de différents paramètres liés aux facteurs de structure observés et calculés. Lors des affinements le processus des moindres carrés est minimisé la différence entre le module de facteur de structure observé et calculé:

$$\chi^2 = \sum_{h,k,l} w_{hkl} (|F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H}, p)|)^2$$

Avec $w_{hkl} = \frac{1}{\sigma(I)^2}$

w_{hkl} : pondération assigné à chaque réflexion.

$|F_{obs}(\vec{H})|$: module du facteur de structure observé (expérimental).

$|F_{calc}(\vec{H}, p)|$: module du facteur de structure calculé.

p : paramètres du modèle.

Le processus de l'affinement structural est résumé dans le diagramme suivant:

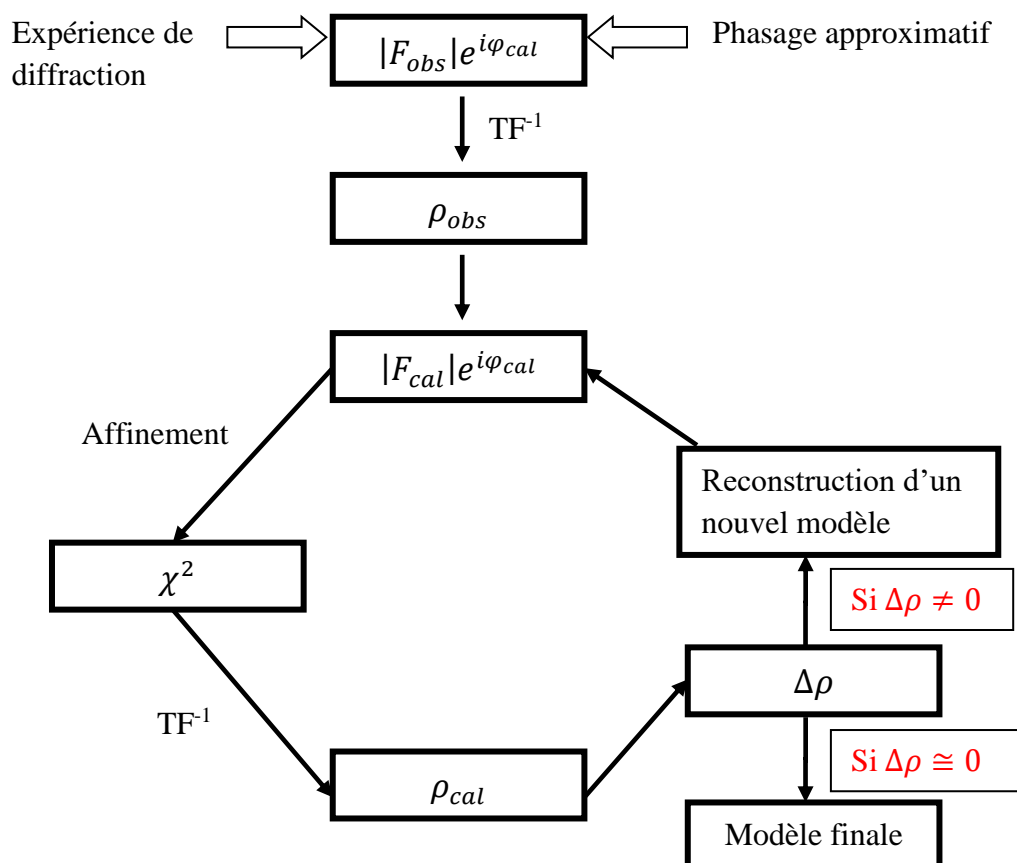


Diagramme 2: Processus d'affinement dans une détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

II.9. Tests de véracité du modèle construit

La qualité d'affinement dépend aussi de deux facteurs généralement utilisés pour estimer la qualité de l'affinement et la comparaison des modèles calculés et observés.

Le facteur reliabilité (R): c'est une quantité statistique exprimée par l'équation suivante :

$$R(F) = \frac{\sum_{H_T} \left[\frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H}, \rho)| \right]}{\sum_{H_T} \frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})|}$$

Le facteur d'accord (wR_2):

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2}}$$

K est le facteur d'échelle et H_T les plans (hkl) utilisés pour déterminer la structure du composé. Les faibles valeurs de R ($R < 0,1$) jurent de la bonne qualité du modèle affiné.

Le Goodness of Fit (GoF ou $GooF$ ou simplement S) permet de vérifier l'accord entre R et wR , sa valeur doit être proche de 1 et son cette expression est donnée par l'équation suivante:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (wF_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{(N_{obs} - N_p)}}$$

N_{obs} : nombre de réflexions indépendantes mesurées.

N_p : nombre de paramètres du modèle.

w : pondération dont l'expression plus simple est $w = 1/[\sigma^2(F_{obs}^2)]$.

Théoriquement, pour un modèle bien affiné, la valeur de $Fit \approx 1$. Cependant, en manipulant ou en mettant à l'échelle les amplitudes des facteurs de structures, les valeurs de w peuvent être élevées. Pour essayer de résoudre cette anomalie Sheldrick a introduit dans le programme SHELXL, la formulation suivante pour la pondération :

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_{obs}^2) + (aP)^2 + bP}$$

Avec

$$P = [(F_{obs}^2) + 2(F_{calc}^2)]/3$$

et b deux paramètres à affiner.

La qualité de l'affinement apparaît à travers les trois termes S , $R1$ (avec les données observées) et $wR2$ (avec toutes les données). Le tableau suivant donne quelques références d'estimation.

Tableau 1 : Critères d'appréciation de la qualité de la structure d'un affinement atomique.

Paramètre	Qualité de l'affinement			
	Bonne	Acceptable	Problématique	Très problématique
R1	< 5%	< 7%	>.10%	> 15%
wR2	< 12%	< 20%	>.25% (ou >2R1)	> 35%
S	0.9-1.2	0.8-1.5	<0.8 ou > 2	<0.6 ou >4

II.10. Références

- [1]: W. A. Neil, N. M. David, Physique des solides, Edition EDP. Sciences, Novembre, Paris –France, 2002, p 112.
- [2]: C. Tarifa, Synthèse, caractérisation de structure par diffraction des rayons X d'oxalates mixtes de Baryum, Calcium, Strontium, Constantine, 2005, p 1, 4,10.
- [3]: Lien sur internet : Axe « génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des mines de Saint Etienne-Cours sur les méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation ; diffraction des rayons x.
- [4]: Lien sur internet: Organic chemistry online.
- [5]: J. Protas, diffraction des rayonnements introduction aux concepts et méthodes, Belgique, Edition Septembre 1999, p 8, 11, 181,229.
- [6]: Bruce ; H. Mahan, Chimie 1986, p 96.
- [7]: H. Lamraoui, Synthèse et caractérisation de nouveaux composés hybrides à base d'acide nitrique, Oum el Bouaghi, 2004, p 6.
- [8]: J. J. Rouseau, A. Gibeau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, , Belgique, Edition Dunod Mars 2007, p 191-195.
- [9]: J. B. Alexander, W.Clegg, M. C. Jacqueline, S.O. John, M. Peter, Crystal Structure Analysis Principles and Practice Second, Edition 2009.
- [10] M. Shiono & M. M. Woolfson, (1992). Acta Cryst. A, 48, 451-456.
- [11] G. Oszlányi & A. Süto, (2004). Acta Cryst. A, 60, 134–141.
- [12] W. Bragg, (1929). Mathematical, Physical and Engineering Science, 123, 537-559.
- [13] J. Feng, (2012). Acta Cryst. A68, Mar 2012.
- [14] G. M. Sheldrick, (2007). Acta Cryst. A 64, 112-122.
- [15] Sayre D. (1952). Acta Cryst. 5, 60-65.
- [16] C. Giacovazzo, D. Siliqi & G. Zanotti, (1995). Acta Cryst. A51, 177-188.
- [17] C. Giacovazzo, (1980). Direct methods in crystallography. Academic Press, 1980, the University of California, 432P.
- [18] C. Giacovazzo, (1996). Direct methods. In International Tables for Crystallography, vol B. Edited by Shmueli U. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 201-229.
- [19] H. Hauptman, (1997). Curr. Opin. Struct. Biol. 7. 672-680.
- [20] E. Clementi & D.L. Raimondi, (1963). J. Chem.Phys. 38, 2886-2689.

Chapitre III

Etude structurale

III.1. Introduction

Les investigations sur les nouveaux matériaux hybrides nous ont incités à étudier l'interaction des composés organiques azotés avec des composés inorganiques, en raison de leurs applications dans le domaine de la biologie. Nous avons engagé à synthétiser des composés semi-organiques à base d'amines. Nous présentons dans ce chapitre l'étude de deux composés hybrides synthétisés en milieu aqueux à base de mélamine et caractérisés par diffraction des rayons X à basse température (100K).

Une étude sur la protonation de la mélamine montre que tous les composés répertoriés dans la base de données (CCDC) sont protonés sur les atomes de la triazine et non pas sur les groupements- NH_2 . En conséquence, les groupes amine du cycle triazine sont impliqués dans des liaisons hydrogène comme donneur et l'imine comme accepteur [1].

Dans ce chapitre nous allons représenter une étude structurale bien détaillée de deux composés hybride à base de mélamine.

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Préparation des cristaux

Après quelques jours d'évaporation, des cristaux transparents de composés melaminium sulfate (*MeS*) et ammelinium nitrate (*MeN*) se forment à partir des solutions aqueuses des quantités stœchiométriques de la mélamine et de l'acide sulfurique et l'acide nitrique (**Figure III.1**). Après avoir observé la solubilité complète de la mélamine, l'acide sulfurique a été ajouté à température ambiante, pendant que l'acide nitrique a été ajouté après une demi-heure de chauffage de la solution jusqu'à 80°C (**Schéma III.1**). L'étude expérimentale des composés et la description sont détaillées dans les étapes suivantes.

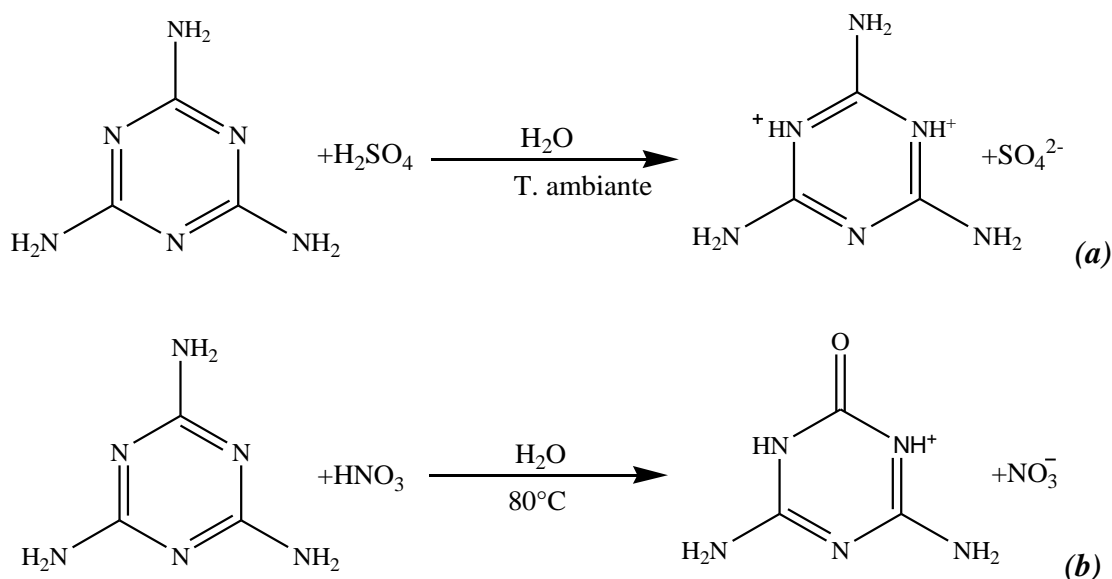


Schéma III.1: Schéma réactionnel des composés (a) melaminium sulfate et (b) ammelinium nitrate.

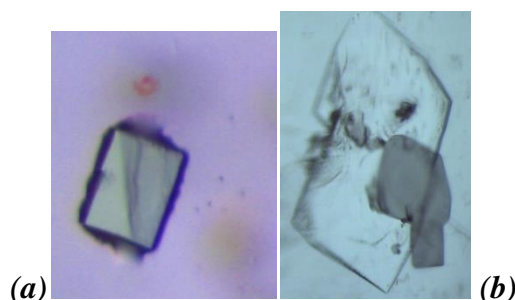


Figure III.1: Des monocristaux de composés (a) melaminium sulfate et (b) ammelinium nitrate.

III.2.2. Enregistrement des intensités

Pour chaque composé, un monocristal choisi est collé sur une tige de silice et monté sur une tête goniométrique. L'enregistrement des intensités diffractées ont été réalisé à basse température (100 K) sur un diffractomètre D8 Venture Bruker équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CMOS100, utilisant la radiation $K\alpha$ -Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) du molybdène, dans un domaine angulaire allant de $2.8^\circ \leq \theta \leq 57.3^\circ$ pour le composé *MeS* et $45.4^\circ \leq \theta \leq 3.6^\circ$ pour le composé *MeN*. La collecte des données a été faite en utilisant le programme APEX III [2], et la correction d'absorption a été effectuée par le programme ABSORB. Les structures cristallines de composés *MeS* et *MeN* ont été affinés à partir de 198491 et 87675 réflexions mesurées dans les domaines ($h : -42 \rightarrow 43$, $k : -20 \rightarrow 20$, $l : -30 \rightarrow 30$) et ($h : -18 \rightarrow 18$, $k :$

–12→12, l: -26→26) respectivement. Les intensités ont été enregistrées jusqu'à la résolution 1.184 Å⁻¹ pour *MeS* et 1.002Å⁻¹ pour le composé *MeN*. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont rapportées dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Les données cristallographiques, et les conditions d'enregistrement.

	<i>MeS</i>	<i>MeN</i>
Formule empirique	C ₃ H ₈ N ₆ ²⁺ . SO ₄ ²⁻	C ₃ H ₆ N ₅ O ⁺ . NO ₃ ⁻
Masse molaire (g/mol)	224.21	190.14
Température (K)	100 (2)	100 (2)
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.71073
μ (mm ⁻¹)	0.42	0.15
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>
a(Å)	18.4709 (12)	9.2950 (6)
b(Å)	8.6581 (6)	6.2199 (4)
c(Å)	12.7112 (9)	13.4774 (9)
β(°)	130.343 (2)	107.999 (2)
Volume (Å ³)	1549.4 (2)	741.05 (8)
Z	8	4
Densité (g/cm ³)	1.922	1.704
F(000)	928	392
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	1.184	1.002
θ _(min,max)	2.8°, 57.3°	3.6°, 45.4°
h _(min,max)	-42→43	-18→18
k _(min,max)	-20→20	-12→12
l _(min,max)	-30→30	-26→26
No. de réflexions mesurées	193771	87675
Réflexions avec [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	9215	5489
R _{int}	0.046	0.032

III.2.3. Résolution et affinement

Les structures cristallines ont été résolues par le biais de l'interface WinGX [3] utilisant les méthodes directes (SIR 2014 [4]) grâce auquel nous avons pu localiser tous les atomes des composés *MeS* et *MeN*. L'affinement des modèles structuraux proposés ont été réalisés en utilisant le programme SHELXL 2014 [5]. Les atomes du (C, N, O, S) ont été affinés en mode anisotrope, alors que les atomes hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différence et affinés avec une agitation thermique isotrope. Après plusieurs cycles d'affinement nous obtenons les facteurs de reliabilité suivants *R*=0.025 et *wR*=0.070 et *GoF*= 1.06 pour le

composé *MeS* et $R=0.031$, $wR=0.095$ et $Gof=1.08$ pour le composé *MeN*. Les cartes de Fourier différence finales ont conduit à une densité résiduelle négligeable montrant un bon affinement, dont les résultats sont consignés dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2: Résultats de l'affinement des structures *MeS* et *MeN*.

Affinement en F^2	<i>MeS</i>	<i>MeN</i>
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.025	0.031
$wR(F^2)$	0.070	0.095
S	1.06	1.08
No. de réflexions indépendantes	10724	6221
$\Delta\rho_{(min,max)}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	-0.75, 0.54	-0.38, 0.56

III.3. Etude cristallographique du composé *MeS*

III.3.1. L'unité asymétrique

L'unité asymétrique du complexe *MeS* est formée par un cation organique protoné sur deux sites du cycle triazine ($C_3H_8N_6^{2+}$) et un anion minéral (SO_4^{2-}) (**Figure III.2**). La cohésion du composé est assurée par deux types de liaisons hydrogène: $N-H\cdots N$ et $N-H\cdots O$.

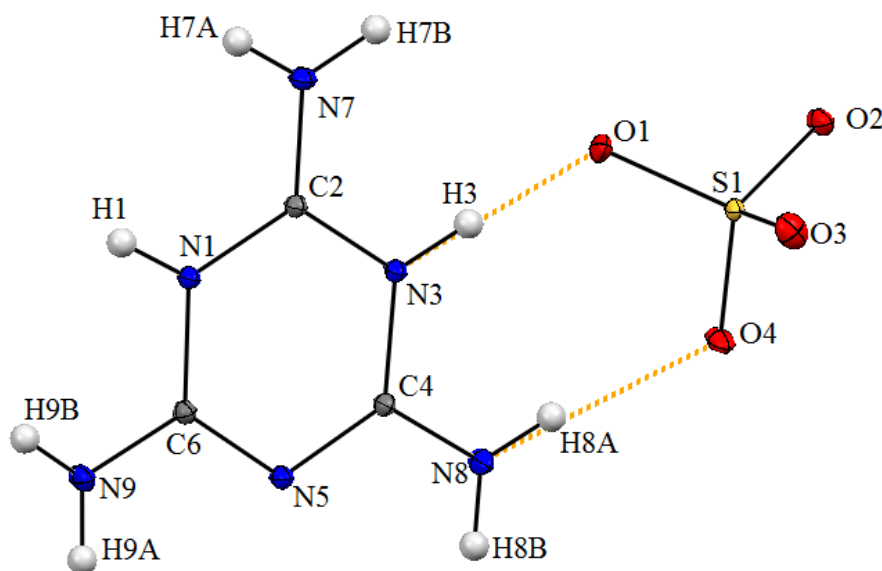


Figure III.2: L'unité asymétrique du composé melaminium sulfate.

III.3.2. Description de la structure cristalline

Les anions et les cations de la structure cristalline melaminium sulfate se rassemblent en dimères formant ainsi des doubles couches cationiques et des doubles couches anioniques dans le plan (*ab*). Chaque chaîne résulte de la répétition périodique en forme d'hexagones de dimères cationiques (ou anioniques) suivant ce plan (**Figure III.3**).

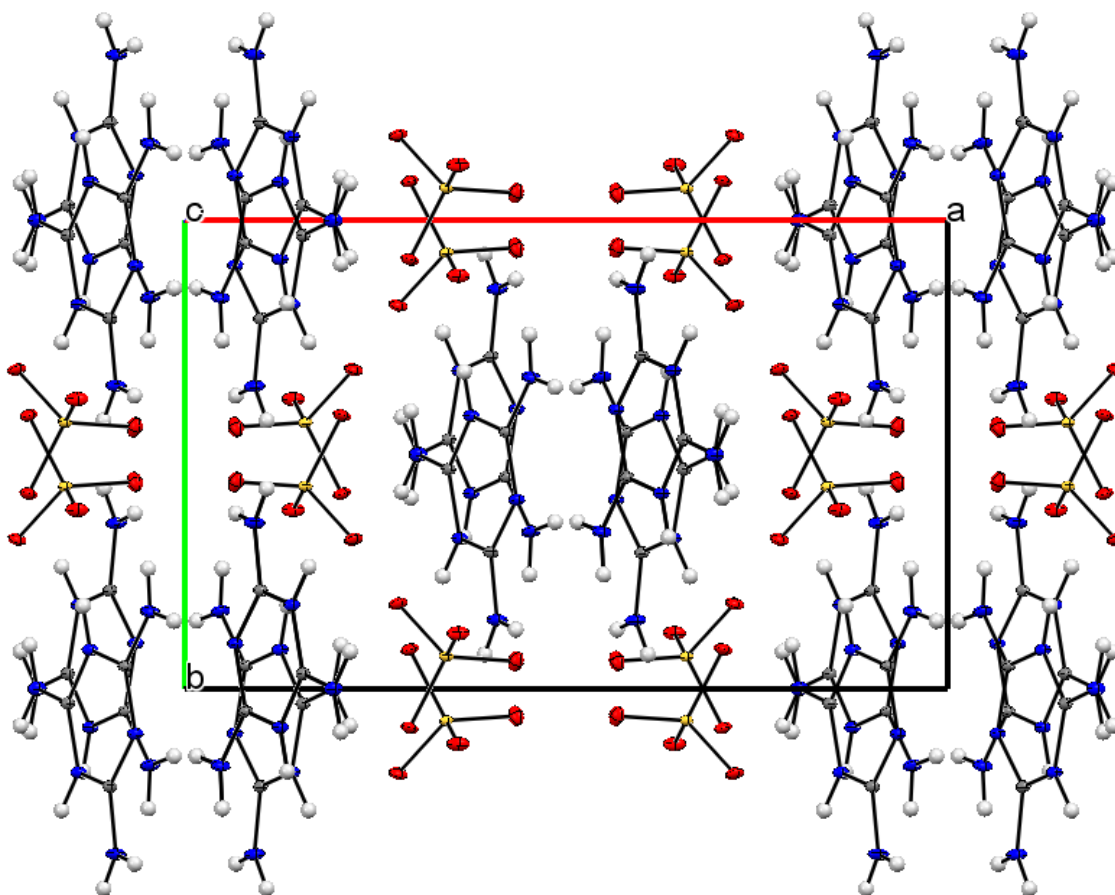


Figure III.3: Arrangement des doubles couches cationiques et anioniques de *MeS*.

III.3.3. Entité cationique du composé *MeS*

L'interaction de l'acide sulfurique avec la mélamine conduit à la protonation des sites azotés du cycle triazine [6], cette double protonation du cycle aromatique a été observée aussi dans 12 autres structures publiées.

La protonation du cycle aromatique de la mélamine a modifié la géométrie des liaisons interatomiques (C—N) du cycle par rapport à la structure cristalline de la mélamine neutre. Les distances interatomiques C—N du cycle triazine sont comprises entre 1.3332 (4) Å et 1.3743 (2) Å avec une valeur moyenne de $\langle 1.353(4) \text{ \AA} \rangle$, lesquelles sont légèrement étendues par

rapport à la structure de la mélamine (entre 1.332 Å et 1.351 Å) [7]. Quant aux liaisons C—NH₂, la protonation de la triazine conduit à une contraction des liaisons entre le cycle triazine et les groupements amine qui présentent des distances entre 1.3055 (4) Å et 1.3179 (4) Å. Les fonctions des groupements amines ne sont pas parfaitement dans le plan moyen du cycle aromatique (déviations maximales de 0.079 Å).

Les angles internes C—N—C sur les sites des amines protonés sont plus larges par rapport au site d'amine non protoné (120.32 (2) ° et 120.20 (2) ° vs 116.84 (2) °). Les mêmes caractéristiques sont observées pour les entités cationiques melaminium dans des différentes structures et peut s'expliquer par l'effet stérique résultant de la paire libre d'électrons d'azote et l'engagement de ces atomes dans des liaisons hydrogène fortes [8] (**Tableau III.3**). A la suite de la protonation du cycle aromatique de la mélamine, l'angle interne N—C—N impliqué avec les atomes d'azote protonés (N1—C2—N3 (117.84 (2)°)) est significativement plus petit que l'angle N—C—N impliqué avec les sites protoné et non-protoné (N3—C4—N5 (122.04 (3)°) et N1—C6—N5 (122.52 (3)°)).

Les entités cationiques du melaminium sont réparties dans des couches parallèles à la diagonale du plan (*ac*) avec une distance de 3.408 Å entre deux couches, lesquelles reliées par des liaisons hydrogène de type N—H...O (**Figure III.4**).

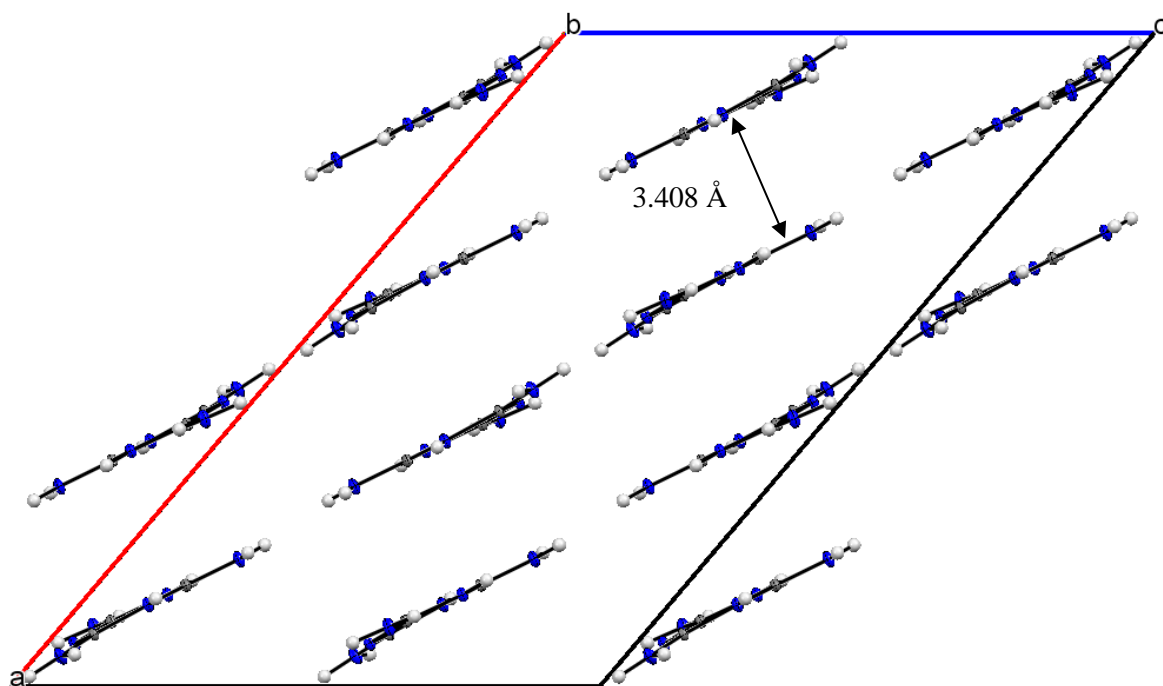


Figure III.4: Arrangement des couches cationiques dans *MeS* dans le plan (*ac*).

Tableau III.3 : Distances et angles dans le cation melaminium.

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Angle (°)
N1—C2	1.3521 (4)	C2—N1—C6	120.32 (2)
N1—C6	1.3676 (4)	C6—N5—C4	116.84 (2)
N3—C2	1.3511 (4)	C2—N3—C4	120.20 (2)
N3—C4	1.3743 (4)	N5—C6—N1	122.52 (3)
N5—C6	1.3332 (4)	N5—C4—N3	122.04 (3)
N5—C4	1.3410 (4)	N3—C2—N1	117.84 (2)
N1—H1	0.843 (13)	N7—C2—N1	120.71 (3)
N3—H3	0.929 (13)	N9—C6—N5	119.90 (3)
		N8—C4—N3	117.84 (3)

III.3.4. Entité anionique du composé *MeS*

L'anion sulfate est légèrement déformé par rapport à la géométrie tétraédrique idéale. Les liaisons S—O varient entre 1.4601 (3) Å et 1.4969 (3) Å, la liaison S1—O4 1.4969 (3) Å est un peu plus allongée, conséquence de l'implication de O4 dans plusieurs liaisons hydrogène fortes.

Les angles de liaisons O—S—O présentent des valeurs comprises entre 107.92 (16) ° et 111.94 (18) ° avec une valeur moyenne $\langle \text{O—S1—O} \rangle = 109.454$ (17)°. Tous les atomes d'oxygène de l'entité anionique sont affectés par l'environnement cationique ce qui explique la variation des valeurs de liaisons S—O et des angles O—S—O. Cette entité anionique joue un rôle important dans la cohésion entre les différentes couches cationiques de la structure cristalline du composé *MeS*. Les distances S—O et les angles O—S—O sont reportés dans le tableau suivant (**Tableau III.4**).

Tableau 04: Distances (Å) et angles (°) dans le groupement anionique.

S1	O1	O2	O3	O4
O1	1.4817 (3)	2.4052 (4)	2.436 (4)	2.4086 (5)
O2	108.73 (16)	1.4774 (3)	2.4211 (4)	2.4153 (7)
O3	110.94 (18)	111.08 (17)	1.4601 (3)	2.4154 (6)
O4	107.92 (16)	108.59 (15)	109.53 (19)	1.4969 (3)

NB : les distances S—O sont indiquées en diagonale.

III.3.5. Les liaisons hydrogène

La structure cristalline du composé *MeS* présente un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type N—H···N et N—H···O reliant les anions et les cations. En outre les liaisons hydrogène N—H···N assurant la jonction entre les différents cations générant des dimères, ont été également observées (**Tableau III.5**).

Chaque entité de melaminium est impliquée dans dix liaisons hydrogène. Parmi ces interactions le cation melaminium agit comme donneur de neuf liaisons hydrogène et accepteur d'une seule.

Tableau III.5 : La géométrie des liaison hydrogène (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N9—H9A···N5 ⁱⁱ	0.823 (12)	2.153 (12)	2.9762 (4)	178.4 (12)
N3—H3···O1 ⁱⁱⁱ	0.929 (13)	1.686 (13)	2.6122 (4)	174.2 (12)
N7—H7B···O2 ⁱ	0.931 (11)	1.929 (11)	2.8204 (4)	159.7 (10)
N7—H7A···O2 ^{iv}	0.836 (12)	1.987 (12)	2.8197 (4)	173.9 (11)
N8—H8B···O3 ^{vi}	0.868 (10)	2.040 (10)	2.8575 (5)	156.5 (9)
N8—H8B···O3 ^{vii}	0.868 (10)	2.457 (10)	2.9633 (4)	117.8 (8)
N9—H9B···O3 ^v	0.852 (10)	2.319 (10)	2.8750 (4)	123.2 (8)
N8—H8A···O4 ⁱⁱⁱ	0.866 (11)	1.982 (10)	2.8398 (4)	170.3 (10)
N9—H9B···O4 ^{iv}	0.852 (10)	2.579 (10)	3.2197 (4)	132.9 (8)
N1—H1···O4 ^{iv}	0.843 (13)	1.787 (13)	2.6239 (4)	172.1 (12)

Codes de symétries: (i) $x, -y+1, z+1/2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z$; (iii) $-x+1/2, -y+3/2, -z$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; (v) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (vi) $-x+1/2, y+1/2, -z-1/2$; (vii) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$.

Le premier type de liaisons hydrogène lie une paire de cation melaminium voisin de la même couche via des interactions N—H···N entre les groupements amine (—NH₂) (N9) et les amines secondaires non protonés (N5) du cycle aromatique triazine. Ces interactions forment des clusters gérés par huit atomes selon la théorie des graphes (type $R_2^2(8)$). Les dimères cationiques apparaissent plans dans le même plan moyen moléculaire le long de la diagonale du plan [101] (**Figure III.4**).

Tous les groupements amine et imine sont impliqués dans des liaisons hydrogène avec les anions sulfate voisins. Chaque cation du melaminium est impliqué comme donneur de neuf liaisons hydrogène de type N—H···O avec six anions différents. Parmi ces interactions on note plusieurs valeurs des angles D—H···A (trois angles entre 117.8 (8)° et 132.9(8)° et les autres angles sont entre 156.5 (9)° et 174.2 (12)°), reflètent la force des liaisons hydrogène intermoléculaires dans ce système cristallin [9].

Chaque anion est accepteur de huit liaisons hydrogène émanant de six cations différents. Les entités anioniques sont liées aux dimères des cations de la même couche, ainsi qu'aux dimères en dessus et en dessous de l'entité anionique (**Figure III.5**). Les distances de trois interactions N—H...O qui relient les différentes couches sont N9—H9B...O3: 2.8750 (4) Å et N8—H8B...O3: 2.9633 (4) Å, ces longues liaisons sont associées également à des angles plus petits [123.2 (8)° et 117.8 (8)°]. Les interactions N—H...O sont importantes et contrôlent l'arrangement moléculaire des anions et des cations.

Tous les atomes d'oxygène engagés dans des liaisons hydrogène tel que l'atome d'oxygène O1 accepte une liaison hydrogène forte et l'atome d'oxygène O2 accepte deux liaisons. Concernant les atomes d'oxygène O3 et O4, ils sont accepteurs, chacun de trois liaisons hydrogène, tandis que l'atome O3 joue un rôle plus important en reliant les couches moléculaires de différents plan parallèles.

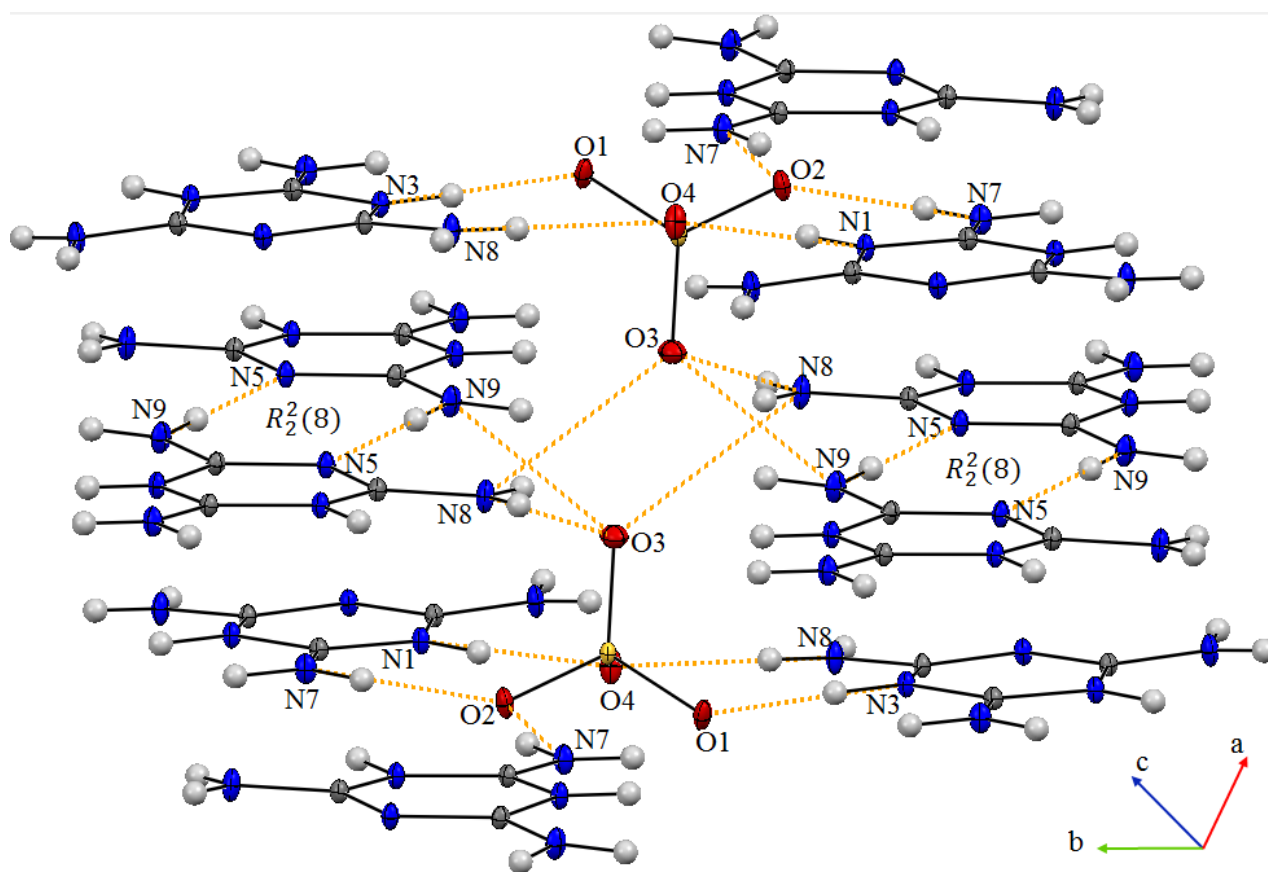


Figure III.5: Liaisons hydrogène dans le composé *MeS*.

III.4. Etude cristallographique du composé *MeN*

III.4.1. L'unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé *MeN* (**Figure III.6**) qui cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$, est constituée d'un anion minéral (NO_3^-) et d'un cation organique ($C_3H_6N_5O^+$). La substitution d'un groupement amine par un oxygène par rapport à la molécule de départ va modifier toutes les liaisons interatomiques, cette substitution a été observée dans les structures ammelinium bromide et ammelinium chloride [29]. La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par les interactions entre le cation organique et l'anion minéral.

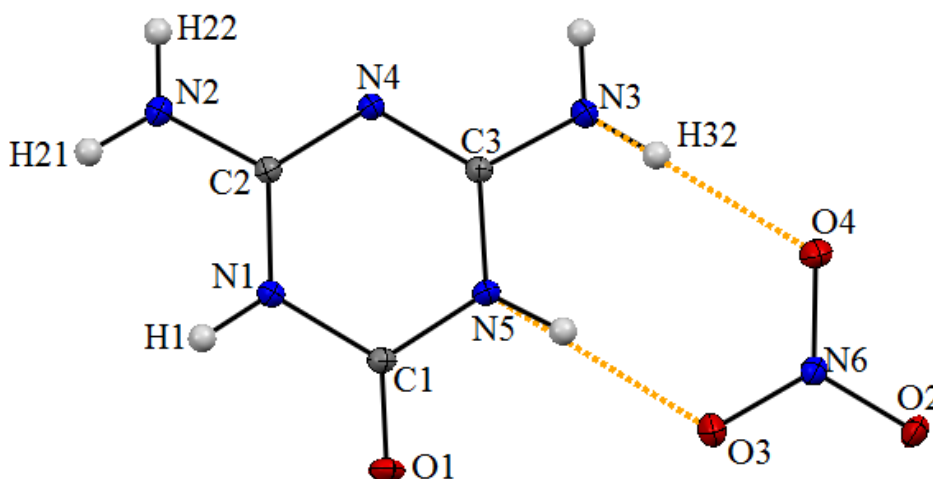


Figure III.6: L'unité asymétrique du composé *MeN*.

III.4.2. Description de la structure cristalline

La structure du composé *MeN* a été rapporté en 2006 par l'équipe de V. Bettina [10] avec une résolution structurale égale $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 0.659 \text{ \AA}^{-1}$. Notre étude est menée à basse température confirme les résultats et conduit à une amélioration de la résolution structurale $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 1.002 \text{ \AA}^{-1}$.

L'empilement de la structure cristalline du composé *MeN* se présente comme une alternance des double couches cationiques et doubles couches anioniques générées par l'axe 2 dans le plan (ac) et se développent suivant l'axe c (**Figure III.7**).

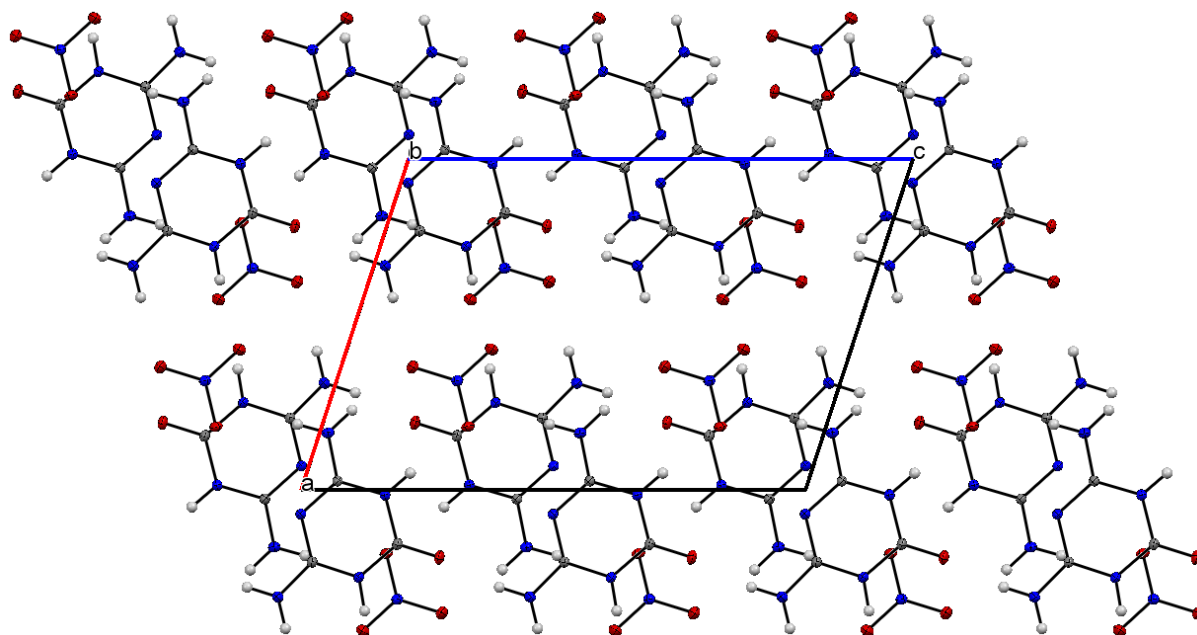


Figure III.7: Empilement de la structure cristalline du composé *MeN* dans le plan (*ac*).

III.4.3. Entité cationique du composé *MeN*

La substitution d'un groupement amine par un oxygène modifie toutes les liaisons interatomiques de la triazine. La protonation de la matrice organique a été observée au niveau de l'amine secondaire du cycle aromatique. Les angles entre les liaisons atomiques voisins du groupement carbonyle sont obtus C3—N5—C1 ($121.81(3)^\circ$) et C1—N1—C2 ($121.61(3)^\circ$), alors que l'angle C2—N4—C3 ($116.82(3)^\circ$) est légèrement grand, ces résultats sont comparés à ceux observés dans la structure de la mélamine. Pour les angles N—C—N, on remarque que les angles N1—C2—N4 et N4—C3—N5 sont refermés ($122.54(3)^\circ$ et $122.45(3)^\circ$ respectivement au lieu 125°).

La valeur de la longueur de la liaison C1—O1 ($1.2219(4) \text{ \AA}$) montre qu'on est en présence d'une double liaison C=O [11-12]. Les liaisons voisines au groupement carbonyle C1—N1/C1—N5 ($1.3727(5) \text{ \AA}$ et $1.3711(4) \text{ \AA}$) sont légèrement plus longues que les liaisons N1—C2 ($1.3702(4) \text{ \AA}$), N5—C3 ($1.3693(4) \text{ \AA}$) et significativement plus longues que les liaisons C2—N4 et C3—N4 ($1.3314(4) \text{ \AA}$), ($1.3300(4) \text{ \AA}$) respectivement. Les liaisons C—NH₂ des groupements amines avec le cycle triazine C2—N2 ($1.3198(4) \text{ \AA}$) et C3—N3, ($1.3205(5) \text{ \AA}$) sont plus courtes que les liaisons C—N_{arom} par rapport à la structure de la mélamine neutre (Tableau III.6).

Ainsi, la protonation de la matrice triazine permet une distribution égale de la charge positive sur les atomes N1 et N5, et le caractère de double liaison diminue pour les couples $C2-N4/C3-N4 > C2-N1/C3-N5 > C1-N1/C1-N5$. Les valeurs des distances de liaisons $C1-N1$ et $C1-N5$ montrent le caractère de liaison simple. Les liaisons courtes $C2-N2$ et $C3-N3$ sont la conséquence de la délocalisation étendue de la charge positive sur tout le système cyclique. La participation des paires libres des groupements amine dans la délocalisation π dans le cycle de triazine à déficit en électrons est également mise en évidence par la planéité de tous les groupes amines dans le composé. Les déviations des groupements amines N3, N2 sont 0.042 \AA et 0.044 \AA alors que le carbonyle est parfaitement dans le plan moyen de la base ammelinium définie par le cycle triazine.

Les entités cationiques se développent suivant l'axe c . Les plans moléculaires des cations adjacents dans le plan (100) sont inclinés l'un par rapport à l'autre et composent des chaînes cationiques qui permettent de créer des couches sous forme zigzag (**Figure III.6**). La distance entre deux couches est de 3.151 \AA .

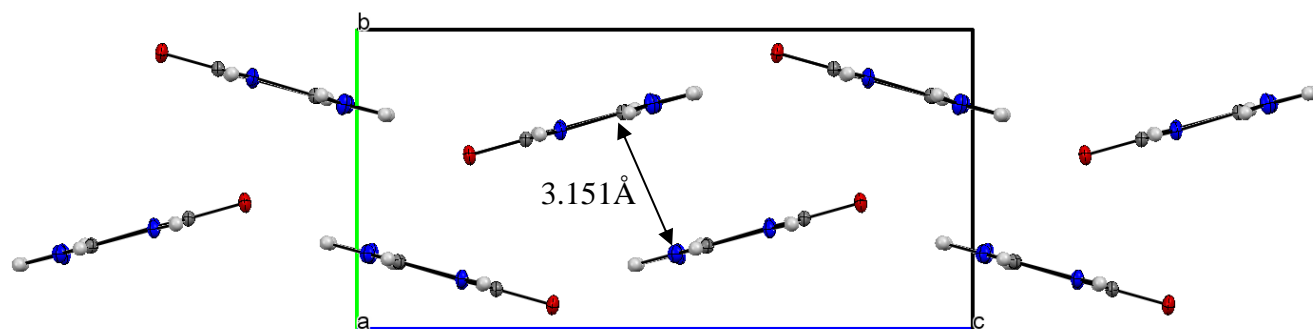


Figure III.8: Projection des entités cationiques suivant l'axe a .

Tableau III.6 : Distances et angles pour le cation.

Atomes	Distance (\AA)	Atomes	Angle ($^\circ$)
O1—C1	1.2219 (4)	N5—C1—N1	114.74 (3)
N1—C1	1.3727 (5)	N4—C2—N1	122.54 (3)
N5—C1	1.3711 (4)	N4—C3—N5	122.45 (3)
N1—C2	1.3702 (4)	C2—N1—C1	121.61 (3)
N4—C2	1.3314 (4)	C3—N4—C2	116.82 (3)
N2—C2	1.3198 (4)	C3—N5—C1	121.80 (3)
N4—C3	1.3300 (4)	O1—C1—N5	122.43 (3)
N5—C3	1.3693 (4)	O1—C1—N1	122.83 (3)
N3—C3	1.3205 (5)	N2—C2—N1	118.18 (3)

III.4.4. Entité anionique du composé *MeN*

Le groupement nitrate (NO_3^-) présente une symétrie locale C_3 . Toutes les longueurs des liaisons N—O et les angles O—N—O sont comparables à celles observées dans des composés semi-organiques à base de la mélamine et du nitrate [2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-dium dinitrate [1] et melaminium nitrate [13]]. Toutes les liaisons et les angles de l'anion du composé sont indiqués dans le **Tableau III.7**.

Tableau III.7: Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement anionique

N6	O2	O3	O4
O2	1.2571 (4)	2.1626(5)	2.1778(4)
O3	119.13 (3)	1.2510 (4)	2.1787(6)
O4	120.15 (3)	120.72 (3)	1.2556 (4)

NB : les distances N—O sont indiquées en diagonale.

De même, pour l'empilement des cations, les anions se développent suivant l'axe *c* et forment des couches en zigzag dans le plan (*bc*). Les deux couches anioniques sont séparées d'une distance de 3.313 Å (**Figure III.9**).

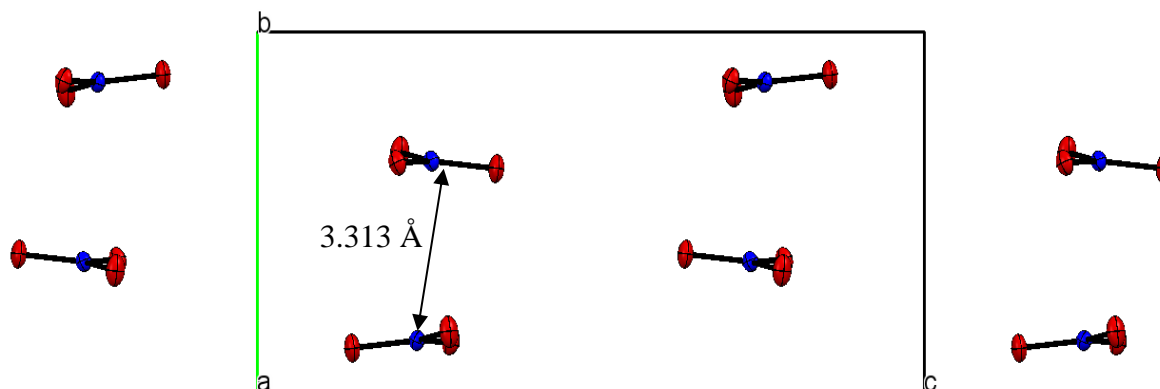


Figure III.9: Des couches en zigzag formées par les anions dans le plan (*bc*).

III.4.5. Les liaisons hydrogène

L'étude de la cohésion cristalline du composé *MeN* par la diffraction des rayons X révèle qu'elle est assurée par des liaisons hydrogène de type N—H...O, cation-cation et cation-anion (**Tableau III.8**).

Chaque cation ammelinium ($C_3H_6N_5O^+$) est entouré de trois anions et deux cations situés dans le même plan. Ces derniers sont liés avec son cation voisin le plus proche le long de

l'axe c via une interaction moyenne entre les groupements carbonyle (O1) et les groupements amine des cations adjacents [N3—H31...O1: 2.8423 (5) Å] de manière à constituer des chaînes cationiques infinies $[(C_3H_6N_5O^+)]_n$ suivant l'axe c . Par ailleurs, chaque cation est aussi donneur de sept liaisons hydrogène (moyenne et/ou forte) via les deux groupements amines (N2 et N3), et les groupements iminium (N5 et N1), par contre le site azoté (N4) du cycle triazine n'est pas impliqué dans des interactions, cette exception a été aussi observée dans la structure de melaminium L-tartrate monohydrate.

Tableau III.8: La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
N3—H31...O1 ⁱⁱ	0.888 (11)	1.973 (10)	2.8423 (5)	165.9 (10)
N1—H1...O2 ⁱ	0.900 (10)	1.981 (10)	2.8794 (5)	175.9 (10)
N5—H5...O3	0.911 (11)	1.930 (11)	2.8323 (5)	170.4 (10)
N3—H32...O4	0.888 (11)	2.031 (11)	2.9152 (5)	174.0 (10)
N2—H21...O4 ⁱ	0.892 (10)	2.106 (10)	2.9773 (5)	165.2 (9)
N2—H22...O2 ⁱⁱⁱ	0.879 (11)	2.232 (12)	3.0837 (4)	163.2 (11)
N2—H22...O3 ⁱⁱⁱ	0.879 (11)	2.552 (12)	3.2982 (5)	143.2 (10)

Codes de Symétrie: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $x-1, -y+1/2, z-1/2$.

L'anion nitrate est accepteur de six liaisons hydrogène avec trois cations voisins d'ammelinium. Ces liaisons hydrogènes de type cation-anion sont dans le même plan [010] que l'interaction qui lie les cations entre eux. Chaque atome d'oxygène du nitrate est impliqué avec deux groupes amines différents (N3—H32...O4: 2.9152 (5) Å et N2—H21...O4: 2.9773 (5) Å, N1—H1...O2: 2.8794(5) Å et N5—H5...O3: 2.8323(5) Å et N2—H22...O2: 3.0837 (4) Å et N2—H22...O3: 3.2982 (5) Å). Cette dernière interaction peut être considérée comme la liaison hydrogène la plus faible dans ce composé. L'analyse tridimensionnel du composé ammelinium nitrate révèle que le groupement amine (N2) est impliqué dans trois liaisons hydrogène avec deux anions. Les distances et les angles de liaisons décrivant le réseau de liaisons hydrogène sont rassemblés dans le **Tableau III.8**.

La combinaison de deux types d'interactions anion-cation et cation-cation engendre des clusters sous forme de cycles de type $R_3^2(12)$, $R_3^3(12)$ et $R_2^2(8)$ dans le plan (ac) (**Figure III.10**).

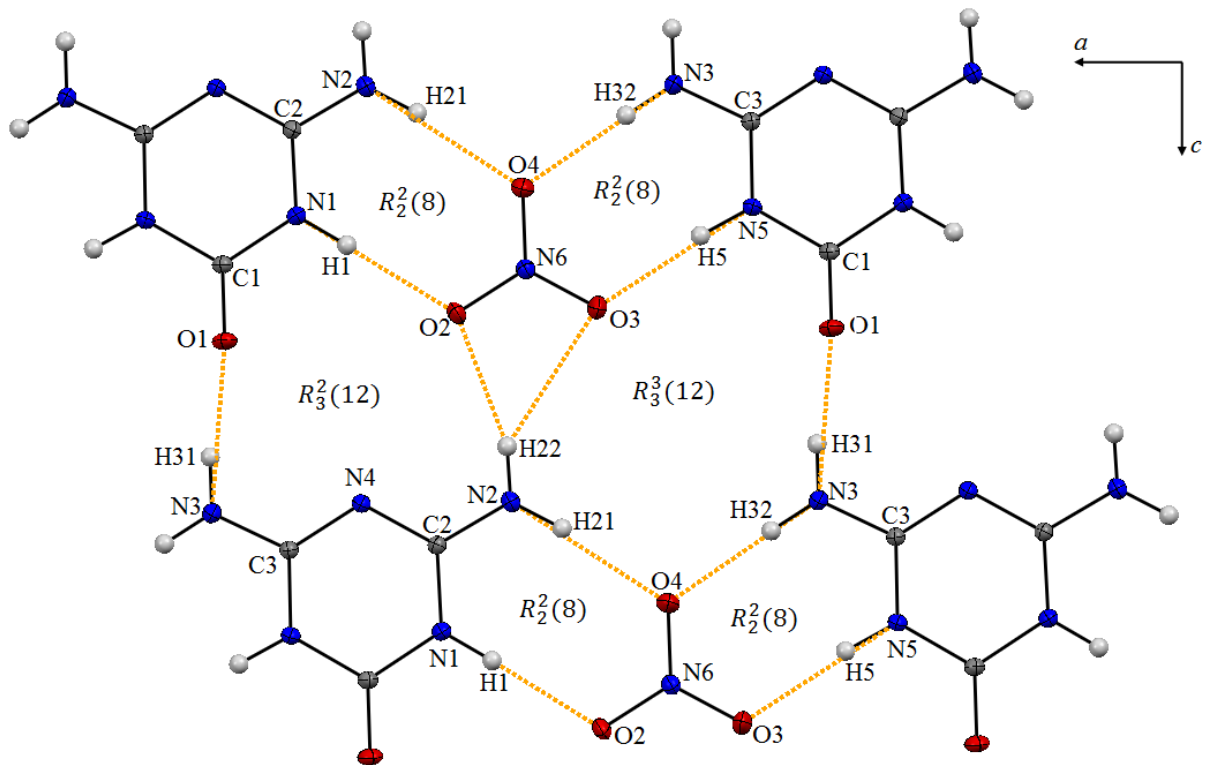


Figure III.10: Liaisons hydrogène dans le composé *MeN* : cycles de type $R_3^3(12)$, $R_3^3(12)$ et $R_2^2(8)$.

La comparaison des structures *MeS* et *MeN* montre que la mélamine est diprotonée pour *MeS* et monoprotonée pour *MeN*. Pour *MeN* on a observé aussi la substitution d'un groupement amine par un oxygène, ce qui a modifié tous les paramètres géométriques du cation par rapport au composé *MeS*. Les deux composés présentent une différence importante, l'une au niveau de l'arrangement des entités anioniques et l'autre au niveau de l'arrangement des cations.

En effet, dans le composé *MeN* les entités cationiques sont liées par une liaison hydrogène de type N—H...O formant une chaîne infinie tandis que chaque paire de cations du composé *MeS* est connectée par deux interactions de type N—H...N, créant ainsi des dimères cationiques ($R_2^2(8)$). On remarque que tous les atomes d'azote de la structure *MeS* et *MeN* sont impliqués dans des liaisons hydrogène à part l'atome d'azote (N4) du cycle aromatique triazine du composé *MeN*. L'analyse tridimensionnelle révèle que les entités cationiques et les entités anioniques dans les deux composés forment des dimères ($R_2^2(8)$) via des liaisons hydrogène de type anion-cation N—H...O.

III.5. Conclusion

Dans cette partie nous avons synthétisé et caractérisé deux complexes semi organiques: melaminium sulfate ($C_3H_8N_6^{2+}.SO_4^{2-}$), ammelinium nitrate ($C_3H_6N_5^+.NO_3^-$). En résolvant les structures cristallines de ces composés hybrides nous nous sommes familiarisés avec les méthodes de résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal. L'enregistrement des données cristallographiques à 100K a révélé que les deux composés ammelinium nitrate et melaminium sulfate cristallisent dans le système monoclinique avec des groupes d'espace centrosymétriques ($P21/c$ et $C2/c$). Elles présentent des empilements moléculaires différents, dont la cohésion est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

Dans l'unité asymétrique du composé *MeS*, la mélamine est diprotonée sur les amines secondaires. Les entités anioniques et cationiques dans la structure cristalline sont empilées en couche parallèles suivant la diagonale du plan (*ac*). La cohésion de ces entités est assurée par deux types de liaisons hydrogène ($N-H\cdots N$ et $N-H\cdots O$). Le premier type lie chaque paire de cations entre elles pour former un dimère, ce dernier est entouré par huit anions sulfate. Les cations sont impliqués dans le deuxième type de liaisons hydrogène avec les anions voisins ($N-H\cdots O$) pour former le cycle $R_2^2(8)$, qui assure la liaison entre les différentes couches.

La structure cristalline du composé *MeN* se présente comme des couches de zigzag dans le plan (*bc*). La fonction carbonyle est engagée dans une liaison de type $N-H\cdots O$ qui crée une chaîne infinie des cations $(C_3H_6N_5O^+)_n$. Les entités nitrate sont impliquées dans des liaisons hydrogène avec quatre cations adjacents pour former deux cycles de type $R_2^2(8)$ comme il a été observé dans la structure melaminium sulfate. Les entités cationiques dans les deux structures sont donneurs et accepteurs. L'ensemble de ces liaisons forment des cycles de douze atomes ($R_3^2(12), R_3^3(12)$).

III.6. Références

- [1] L. Vella-Zarb, D. Braga, A. G. Orpen and U. Baisch, (2014). *CrystEngComm*. 16, 8147-8159.
- [2] Bruker (2015). APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc, Madison , Wisconsin, USA.
- [3] L. J. Farrugia, (2012). *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854.
- [4] M. C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone and G. Polidori, (2015). *J. Appl. Cryst.* 48, 306-309.
- [5] G. M. Sheldrick, (2015). *Acta Cryst.* C71, 3-8.
- [6] A. Heine, K. Gloe, T. Doert and K. Gloe, (2008). *Z. Anorg. Allg.Chem.* 634, 452—456.
- [7] P. Li, H.D. Arman, H. Wang, L. Weng, K. Alfooty, R.F. Angawi and B. Chen, (2015). *Cryst.Growth Des.* 15, 1871.
- [8] G.J. Perpetuo and J. Janczak, (2006). *Acta Cryst.* C62, o372-o375.
- [9] T. Steiner, (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48—76.
- [10] V. L. Bettina & W. Schnick, (2006). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632, 1457-1464.
- [11] B. V. Lotsch & W. Schnick, (2005). *Chem. Mater.* 17, 3976.
- [12] B. V. Lotsch & W. Schnick, (2004). *Z. Naturforsch.* 59b, 1229.
- [13] R. Tanbug, K. Kirschbaum & A. A. Pinkerton, (1999). *J.Chem.Cryst.* 29, 45.
- [14] A. Paul, M. Kubicki, C. Jelsch, P. Durand and C. Lecomte, (2011). *Acta Cryst.* B67, 365–378.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons mené une étude sur la synthèse de composés hybrides organiques-inorganiques à base d'amines. Cette étude multidisciplinaire a été effectuée au sein de laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (**LASPI2A**), faculté des Sciences et Technologie de l'Université Abbes Laghrour-Khenchela. Elle s'appuie sur la caractérisation par diffraction des rayons X à basse température des composés hybrides préparés sur des matrices organiques, susceptibles d'accepter un proton (dans ce travail nous avons utilisé l'acide sulfurique et l'acide nitrique).

La protonation de ces composés laisse prévoir des interactions de types liaisons hydrogène que nous avons observé dans ces composés et qui sont de même nature que celles qui se forment entre les molécules biologiquement actives (ex : médicaments, ADN, ARN,...). Dans ce contexte, notre travail cible les dérivés de mélamine où deux composés (*MeS et MeN*) ont été synthétisés et caractérisés par la DRX sur monocristaux.

Nous avons présenté dans ce mémoire deux composés hybrides à base de la mélamine qui ont été synthétisés et caractérisés par la diffraction des rayons X à basse température (100K). Les résolutions structurales ont révélé que la matrice organique de la mélamine a accepté les deux protons de l'acide sulfurique (*MeS*) et un proton de l'acide nitrique (*MeN*). On note aussi que le composé *MeN* montre une substitution du groupement amine par un oxygène qui va modifier toutes les liaisons covalentes, ainsi il est plus impliqué dans des liaisons hydrogène avec les entités voisines. Les empilements des deux composés *MeS* et *MeN* sont sous forme de couches parallèles et de zigzag. Chaque paire de cations voisins de la structure *MeS* est liée par deux liaisons hydrogène de type cation-cation (N—H...N) formant un dimère, tandis que les cations ammelinium (*MeN*) se connectent via une liaison hydrogène de type N—H...O formant une chaîne cationique infinie. Cette dernière liaison hydrogène lie les cations melaminium et ammelinium avec les entités anioniques formant des cycles de type $R_2^2(8)$.