



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «ABBES LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE



N° de série :....

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

Mémoire de fin d'études

Filière : Chimie.

Spécialité : Chimie Analytique et Environnement

Intitulé :

LES METHODES DE MESURES DE LA LIAISON HYDROGENE

Préparation par

- Badsia Ourida
- Souis Imane

Dirigé Par :

Boussekine Houda

<i>Dr. Hezil Naouel</i>	<i>MCA</i>	<i>U.A.L. Khenchela</i>	<i>Président</i>
<i>Boussekine Houda</i>	<i>MAA</i>	<i>U.A.L. Khenchela</i>	<i>Encadreur</i>
<i>Dr. FALEK Wahiba</i>	<i>MCB</i>	<i>U.A.L. Khenchela</i>	<i>Examineur</i>

Promotion : 2019/2020

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier **Allah** le tout puissant et philanthrope, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier notre encadreur **Dr.BOUSSEKINE Houda**, pour ses précieux conseils et ses directives. Son aide était essentiel afin de réaliser ce travail

Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements aux membres de jury,

Dr. HezilNaouet et **Dr. Falek Wahib** pour l'intérêt

Qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de le rapporter.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents qu'ils sachent combien je les aime. Qui n'ont cessé de me soutenir pour poursuivre mes études cela a porté ses fruits finalement j'espère qu'ils en sont fières.

Mes frères et Mes sœurs.

Ma prof Dr. Boussekine.H qui m'a dirigée

A mon amie, et mon binôme : «Imane».

A tous ceux qui ont contribué un jour à mon éducation et formation de chimie

J'espère que vous retrouvez dans la dédicace de ce travail, le témoignage de mes sentiments les plus sincères.

Ourida

Dédicaces

Je dédie ce travail à...

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur,
ma vie et mon bonheur, qui n'a pas cessé de m'encourager de prier pour moi ;*

Maman que j'adore.

*A mon père, mon exemple éternel, mon soutien moral et matériel,
tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, ce travail est
le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma
formation.*

A mes sœurs à mes frères.

Je vous dédie ce travail avec tous vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A toute la famille : « SOUIS ».

A toute mes amis et collègues de promotion.

A mon amie, et mon binôme : « Ourida ».

A tous ceux ou celles qui me sont chers et qui j'ai omis involontairement de

Citer. A tous qui aiment Imane et tous que Imane aime.

Imane

Sommaire

Introduction générale	01
Bibliographie	05
Chapitre I : Détections de la liaison hydrogène par la méthode classique	
INTRODUCTION	07
1. Mise en évidence de l'existence de la liaison hydrogène	09
1-a. Variations anormales des constantes physiques	09
1-b. Formation d'édifices particuliers	12
1-c. Par méthodes spectroscopiques.	12
2. - Origine de la formation des liaisons hydrogène	13
2-a. Energie de la liaison	13
2-b. Définition de La liaison d'hydrogène et ces trois types	15
2-b-1. liaisons hydrogène fortes	16
2-b-2. liaisons hydrogènemodérées	17
2-b-3. liaisons hydrogène faibles	17
3. Les liaisons intramoléculaires	19
4. Propriétés de la liaison hydrogène	20
4-a. Contraction de la distance entre l'atome donneur et l'atome accepteur	20
4-b. directivité de la liaison	20
4-c. processus coopératif	21
5. Exemple de molécules présentant des liaisons hydrogène	21
6. quelques propriétés de la liaison hydrogène	23
7. description d'un réseau de liaison hydrogène dans une structure cristalline (théorie des graphes du modelé de liaisons hydrogène)	24

8. Les différentes configurations de la liaison hydrogène	26
9. Importance de la liaison H	29
10. Spectroscopies de la liaison hydrogène	29
10-a. spectroscopie infra- rouge	29
10-b. Spectroscopie Raman.	30
10-c. Spectroscopie RMN	33
10-d. La spectroscopie UV-visible	33
11. Effets de la deutération.	33
12. La liaison hydrogène dans l'eau	34
13. Dynamique de la liaison hydrogène	37
Conclusion	39
Bibliographie	41
Chapitre II : Mesures de la liaison hydrogène par les nouveaux méthodes	
Introduction	46
1. Généralité sur les rayons X	47
1-a. Historique	47
1-b. Nature des rayons X	47
1-c. Caractéristiques des rayons X	47
1-d. Production des rayons X	49
1-e. Interaction rayon X-matière	50
1-e-a. L'effet photoélectrique	50
1-e-b. L'effet Compton	50
1-f. Diffraction des rayons X	50
1-f-a. Principe	50

1-f-b.	Diffractomètre Nonius Kappa CCD	52
1-g.	Principe de la détermination structurale	53
1-g-a.	Introduction	53
1-g-b.	Enregistrement des données	54
1-g-c.	Intégration des intensités	54
1-g-d.	Traitement des intensités	55
1-g-e.	Réduction des données et correction d'absorption	56
1-h.	Résolution structurale	56
1-h-a.	Affinement des structures	58
1-h-b.	Corrections d'absorption et d'extinction secondaire	60
1-h-c.	Détermination des positions des atomes d'hydrogène	60
1-h-d.	Analyse, interprétation et présentation des résultats	61
2.	Structure cristalline, caractérisationspectroscopique, calcul DFT et analyse de surfaceHirsfeld du perchlorate de p-toluidinium	64
	Introduction	64
2-a.	Analyse structurale	65
2-b.	Caractéristiques supramoléculaires	67
2-c.	Caractérisations par DRX sur poudre, IR et UV–Vis	70
2-d.	Analyse de surface Hirsfeld	76
	Conclusion	84
	Bibliographie	87
	Conclusion générale	91
	Résumé	

Liste Des Tableaux :

<u>Chapitre I : Détections de la liaison hydrogène par la méthode classique</u>	
Tableau 01: Températures d'ébullition (Handbook of Chemistry and Physics 63rd)	10
Tableau 02 : Caractéristiques générales des liaisons hydrogène. Les informations numériques donnent seulement les intervalles	16
Tableau 03 : Groupes donneurs et accepteurs des différentes catégories de Liaisons hydrogène	18
Tableau 04 : Fréquentes longueurs de liaisons hydrogène dans les molécules biologiques	20
Tableau 05 : caractéristique des différentes catégories des liaisons hydrogène (issue <<prospérités of H- bon ding in the in rouge spécial range, S.B. barates, H. Altaj czar and p. voit hydrogéné bonde lipides, J-C dore and J Teixeira Ed(1991)221,233	32
<u>Chapitre II : Mesures de la liaison hydrogène par les nouveaux méthodes</u>	
Tableau 01: Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)	67
Tableau 02 : Comparaison de quelques paramètres géométriques (Å, °) observés (X-ray) et calculés (DFT) du composé (I)	71
Tableau 03 : Comparaison des fréquences expérimentales et calculées (cm ⁻¹) avec les attributions proposées du composé (I)	75
Tableau 04 : Détails expérimentaux	81

Liste Des figures :

<u>Chapitre I : Détections de la liaison hydrogène par la méthode classique</u>	11
Figure 1 : Températures d'ébullition des composés hydrogénés des groupes 14 à 17	11
Figure 2 : Coordination tétraédrique de l'eau solide par des liaisons hydrogène	12
Figure3 : Liaison hydrogène	13
Figure4. Echelle d'énergie des différents types d'interactions	14
Figure 5 : les trois paramètres géométriques	15
Figure 6 : les liaisons hydrogène Intramoléculaires	19
Figure 7 : La liaison hydrogène	20
Figure 8 : Exemples de liaisons hydrogène	22
Figure 9 : Exemple de modèle de liaisons hydrogènes dans la cellulose	23
Fig. 10 : Graphe binaire de l' α -glycine	25
Figure 11 : Graphe montrant le niveau binaire de la α -glycine	26
Figure 12 : Liaison hydrogène à deux centres	26
Figure 13 : Liaison hydrogène à trois centres	27
Figure 14 : Liaison hydrogène chélatée	27
Figure 15 : Configuration bifurquée	28
Figure 16 : Liaison hydrogène à quatre centres	28
Figure 17 : Liaison hydrogène Tandem	28
Figure 18 : Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN	29
Figure 19 : Résultats expérimentaux reliant la fréquence de vibration de la liaison O-H à la distance O----O. (issue de « Propretés of H-bon ding in the infra éd spectral range, S.Bratos, H.RatajczakandP.Viot, Hydrogenbondedliquids, J.C.DoreandJ.TeixeiraEd, (1991)221-233» d'après«A.Novak, Struct.Bonding, 18(1974)177»)	30
Figure 20 : Variation du rapport entre la fréquence de vibration de la liaison O-H et celle de la liaison O-D, en fonction de la distance O----O.	34
Figure 21 : Deux molécules d'eux liées par liaison hydrogène (en pointillés)	34
Figure -22 : Energie potentielle pour une liaison libre OH (trait plein) et pour une liaison OH	35
Figure -23 : principaux modes de vibration des molécules d'eau	35

Figure -24 : Fréquence de vibration en fonction de la longueur de liaison hydrogène	36
<u>Chapitre II : Mesures de la liaison hydrogène par les nouveaux méthodes</u>	
Figure 1 : le spectre électromagnétique	48
Figure 2 : Schéma d'un tube à rayons X	49
Figure 3 : Schéma de la diffraction des rayons X par un cristal	51
Figure 4 : La sphère d'Ewald permet une représentation simple de la condition de	52
Figure 5 : Diffractomètre à rayons X de géométrie Kappa CCD	53
Figure 6 : Organigramme général de détermination structurale par WinGX	57
Figure -7 : Schéma d'exécution du programme SHELXS	59
Figure 8 :L'unité asymétrique de (C ₇ H ₁₀ N) [ClO ₄] (I). Les ellipsoïdes d'agitation thermique ont 30% de probabilité d'existence.	65
Figure 9 : Une partie de la structure cristalline du composé (I) montrant la formation de la chaîne supramoléculaire unidimensionnelle, construite par les motifs (8) et (4) s'étendant le long de direction [010].	68
Figure 10 : Projection selon la direction [100] d'une partie de la structure cristalline du composé (I) montrant la formation de la couche moléculaire, construite par les motifs (8), (4) et (12), parallèle au plan (100).	69
Figure 11 : Vue en perspective de la structure cristalline du composé (I) montrant les couches moléculaires parallèles au plan (100).	69
Figure 12 : Diffractogrammes de poudre expérimental et calculé du composé (I)	70
Figure 13 : Spectres infrarouge expérimental (a) et théorique (b) du composé (I)	71
Figure 14 : Spectres UV-Vis expérimental (a) et théorique (b) du composé (I)	73
Figure 15 : Distribution électronique des orbitales moléculaires LUMO et HOMO du composé(I).	74
Figure. 16 : a et 9b : Surfaces Hirshfeld en modes d nom (a) et d e (b) du composé (I)	77
Figure. 17 : Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I): tous les contacts intermoléculaires O...H/H...O (b), H...H (c) et C—H...π (d)	79

Introduction générale

L'étude de l'atome a été effectuée en le supposant isolé dans le vide ou sans interaction avec ses plus proches voisins. Il en est tout autrement dans la réalité : les interactions que subissent la plupart des atomes lorsqu'ils sont au voisinage les uns des autres leur font perdre leur autonomie [1]. La structure des molécules est déterminée par la nature des atomes qui les constituent, le type et les propriétés des liaisons chimiques qui les unit entre eux (covalente, ionique, Van Der Waals ...) [2]. Toutes les nuances de liaison devenaient convenables mais une certaine classification a été conservée qui distingue :

La liaison covalente : est une liaison forte, utilisée pour créer des structures très stables, capable de résister aux variations de la température, de pression et de PH du milieu environnant.

La liaison ionique : résultant d'interactions coulombiennes entre ions de charges opposées. Les propriétés de cette liaison sont presque aussi puissantes que les liaisons covalentes, mais leurs propriétés sont très différentes. [3,4]

La liaison de Van der Waals : est une liaison faible, correspond à des interactions entre molécules à courtes distance (0.3-0.8 nm) qui ne modifient pas la nature des molécules, mais qui produisent, en moyenne, une force totale d'attraction intermoléculaire responsable de la cohésion de la matière dans les milieux condensés.

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 ». En 1936, après les découvertes de Liddell et Wulf [5], Hilbert et ses collaborateurs [6] et Hendricks et ses collaborateurs [7], on a concrétisé le point de départ de l'étude des liaisons hydrogène par spectroscopie infrarouge dans les phases liquides et solides où cette dernière pourrait fournir un outil remarquablement accessible à la mise en évidence de déplacement des bandes X-H

Lors de la formation de la liaison hydrogène. Après cette découverte, un nombre considérable de travaux a été publié pour l'identification des liaisons hydrogène (environ 20 articles par an), ce qui a mené à la mise en évidence des groupes donneurs et des groupes accepteurs

engageant une liaison hydrogène. La spectroscopie infrarouge a resté la seule méthode pour l'étude des liaisons hydrogène jusqu'à 1951 où Liddell et Ramsey publièrent un article dans lequel ils préconisèrent la spectroscopie RMN comme autre méthode d'identification de la liaison hydrogène [8]. Cette méthode spectroscopique fut bien illustrée par People, Schneider, et Bernstein en 1959 [9], mais la complexité des liaisons hydrogène en solution limite son utilisation par rapport à la spectroscopie infrarouge.

L'analyse de structure par diffraction des rayons X et des neutrons fournit des informations directes et très précises concernant la stéréochimie, la localisation des atomes d'hydrogène et le type de liaison ainsi que les différentes configurations.

Ce mémoire est divisé en deux chapitres :

Le premier chapitre : la détection de la liaison hydrogène par les méthodes classiques.

1) Ce qui nous intéresse le plus dans notre étude et les liaisons hydrogéné, alors qu'est-ce que les liaisons hydrogéné ? Quelles sont leurs origines et leurs caractéristiques ?

On va retracer l'histoire de cette liaison en donnant la définition, les différentes catégories et leur propriétés et conception et compréhension de la liaison hydrogène

2) en suite nous passons à révéler les liaisons hydrogène par les méthodes spectroscopiques L'absorption infrarouge et la diffusion Raman sont incluses dans les méthodes spectroscopiques. Ces méthodes spectroscopiques sont privilégiées pour la localisation des liaisons hydrogène, caractérisées par des fréquences de vibration élevées dues à la légèreté de l'atome d'hydrogène, qui influencent celles des atomes proche de la liaison hydrogène [10].

La spectroscopie Ultra-violet détermine la variation de l'énergie libre G , au cours de l'établissement de la liaison hydrogène [11-12].

Dans le deuxième chapitre : les mesures des liaisons hydrogène par les nouvelles méthodes

1) La DRX et aux méthodes directes de résolution structurale.

2) Pour comprendre les différentes interactions et contacts dans le cristal, il est nécessaire de représenter la surface d'Hirshfeld (SH).

BIBLIOGRAPHIE

Références bibliographique

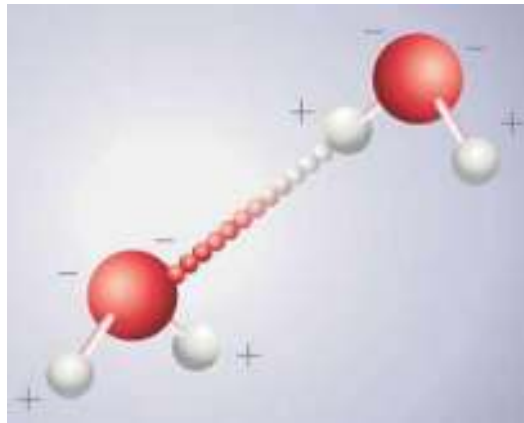
- [1] : Bonardet, J.L. Fraissard, J. L'indispensable en liaisons chimiques. Natalie Legros, Bréal. (2003)·Jean-Marie DORLOT, Jean-Paul BAILON, Jacques MASOUNAVE : Des matériaux, éd.
- [2] : Lehn, J.M. Panorama des liaisons chimiques. Masson, Paris. (1997).
- [3] : Angenault, J. La Chimie : Dictionnaire Encyclopédique. Dunod, Paris. (1995).
- [4] : Bendjeuddou, L. Thèse d'état Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine, (2004).
- [5]: Liddell, U. & Wulf, O.R. The character of the absorption of some amines in the near infrared. J.Am. Chem. Soc. 55. (1933). P 3574-88.
- [6]: Hilbert, G.E. Wolf, O.R. Hendricks, S.B & Liddell, U. The hydrogen bond Between oxygen atoms in some organic compounds. J.Am. Chem. Soc. 58. (1936). P 584 -55.
- [7]: Hendricks, S.B. Wulf, O.R. Hilbert, G.E. & Liddell, V. Hydrogen Bond formation between hydroxyl groups and nitrogen atoms in some organic Compounds. J. Am. Chem. Soc. 58. (1936). P 1991-96.
- [8]: Liddell, U. & Ramsey, N.F. Temperature dependent magnetic shielding in Ethyl alcohol. J. Chem. Phys. 19. (1951). P 1608.
- [9]: People, J.A. Schneider, W.G. & Bernstein, H.J. High resolution Nuclear magnétique resonance, New York - McGraw Hill. (1959).
- [10]: Pauling, L. J. Am. Chem. Soc. 94:58. (1936).
- [12]: Bonnet, M. and Jugal, A. J. PH. Chem. 59:723. (1962).

Chapitre I

Détections de la

liaison hydrogène par

la méthode classique



INTRODUCTION

La liaison hydrogène est une forte interaction à la base de structures d'un grand nombre de composés, essentiellement biologiques. Cette forte présence fait qu'elle soit intensivement étudiée, et ce, dans plusieurs domaines.

De nombreux articles, revues, et livres sont apparus ces dernières années traitant la liaison hydrogène et ses propriétés physico-chimiques, ce qui a poussé les chercheurs à développer plusieurs approches mathématiques et physiques qui s'intéressent essentiellement à l'étude de la structure, de l'énergie, et des propriétés électroniques de la liaison hydrogène [1].

Un des premiers livres importants étudiant la liaison hydrogène est celui de Pauling, intitulé « la nature de la liaison chimique » [2]. Ce livre retrace toute l'histoire de la liaison hydrogène et fut la base de tous les travaux sur cette liaison.

Liaison hydrogène, une liaison chimique électrostatique faible qui est formé entre un atome d'hydrogène engagé dans une liaison covalente et un atome fortement électronégatif possédant une seule paire d'électrons. La liaison hydrogène est d'une grande importance dans les processus biochimiques, particulièrement les liaisons de types N-H...N et N-H... O qui permettent la construction des structures de protéines complexes. La vie serait impossible sans ce type de liaisons".

L'arrivée de la diffraction des rayons X a permis la publication d'un certain nombre d'études de composés, qui sont connus maintenant possédant des structures basées sur les liaisons hydrogène, mais dans lesquels le terme "liaisons hydrogène" n'a jamais été utilisé par leurs auteurs. La notion de liaisons hydrogène est apparue après 1930. Pauling écrivit un papier sur une étude générale de la nature des liaisons chimiques dans lequel il utilisa pour la première fois le terme "liaison hydrogène"[3]. Il releva dans ce papier que ces liaisons sont formées par l'atome d'oxygène dans certains cas et par l'atome d'azote dans d'autres cas. Huggins discuta le rôle de l'hydrogène dans la conduction des ions hydrogène et hydroxyle dans l'eau, et a employé le terme "liaison hydrogène" [4]. Quatre papiers définitifs sur les liaisons hydrogène ont été édités entre 1935 et 1936, sur les liaisons hydrogène dans l'eau et la glace [5]. Et sur les liaisons du groupement hydroxyle dans les hydroxydes métalliques [6]. Une année plus tard, deux articles, l'un sur les ponts hydrogène dans la glace et l'eau et l'autre sur les ponts hydrogène dans les composés organiques ont été publiés [7,8] Dans le deuxième article, qui est le plus long, l'auteur décrivit une grande variété de liaisons intra et intermoléculaires, avec O-H et N-H comme donneurs et N et O comme atomes accepteurs.

Les méthodes d'études de la liaison hydrogène peuvent être classées par catégorie comme suit : 1er spectroscopique, 2eme diffraction, 3eme thermochimie, et 4eme théorique. Les méthodes spectroscopiques incluent l'infrarouge, le Raman, et la RMN. La diffraction inclut la diffraction de rayon X et des neutrons.

Ce chapitre débute par la présentation succincte de quelques faits expérimentaux ayant mis la liaison hydrogène en évidence. Nous nous intéresserons ensuite à la nature de la liaison ainsi qu'à ses propriétés, de sorte à la modéliser du mieux possible. Nous étudierons également les résultats de spectroscopie la concernant, afin de les relier aux déviations quadratiques moyennes que nous rencontrerons lors de nos études. Enfin, utilisant des molécules deutérées lors de nos études, nous nous interrogerons sur l'effet d'une telle substitution de l'hydrogène sur la longueur et la rigidité de la liaison hydrogène.

1. Mise en évidence de l'existence de la liaison hydrogène.

Nous présentons ici quelques phénomènes physiques qui ont amené les scientifiques à s'interroger sur l'existence d'une liaison chimique particulière, mettant en jeu l'hydrogène et quelques atomes fortement électronégatifs. Les phénomènes en question sont la variation anormale des constantes physiques, la formation d'édifices particuliers et certaines anomalies spectrales.

1-a. Variations anormales des constantes physiques. [9,13].

La liaison hydrogène peut dévier de la ligne droite d'environ 30° , dans une série de composés semblables contenant des éléments du même groupe la $T_e \uparrow$ quand la masse molaire \uparrow Mais il y a des exceptions pour les composés hydrogénés des groupes VONT (15 col. N), VIA (16, O), VIIA (17, F) : les plus légers ont des T_{eb} plus élevés. C'est à cause des liaisons hydrogène. L'énergie de la liaison hydrogène est grande, ~ 20 à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les molécules liées par liaison hydrogène sont donc difficiles à séparer et leur point d'ébullition est élevé. La force de la liaison hydrogène dépend de l'interaction de Coulomb entre la paire d'électrons célibataires de l'atome électronégatif et le noyau d'hydrogène.

La règle selon laquelle les constantes physiques (températures d'ébullition et de fusion, chaleurs latente de changement d'état,...) augmentent avec la masse molaire (en raison des forces de London), connaît une exception en ce qui concerne les composés hydrogénés des colonnes Va (azotides), VIa (sulfurides) et VIIa (halogènes) du tableau périodique des éléments (tableau 1). La comparaison des chaleurs de changement d'état montre les mêmes anomalies. Ces écarts montrent l'existence d'interactions importantes entre les molécules NH_3 , H_2O et HF qui sont dues à un type de liaison plus énergétique que les liaisons de Van der Waals, entre les atomes d'azote (d'oxygène ou de fluor), et un d'hydrogène d'une molécule voisine.

Tableau 1: Temperatures d'ébullition (Handbook of Chemistry and Physics 63rd

Edition) et variations des constantes Physiques pour les composés hydrogénés des colonnes IV, Va, VIa et VIIa du tableau périodique des éléments.

IV téb (°C)	CH ₄ -164	SiH ₄ -111,8	GeH ₄ -88,5	SnH ₄ -52
constantes physiques	→			
Va	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
téb (°C)	-33,35	-87,7	-55	-17,1
constantes physiques	→			
VIa	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
téb (°C)	+100	-61	-42	-2
constantes physiques	→			
VIIa	HF	HCl	HBr	HI
téb (°C)	+19,54	-84,9	-67	-67
constantes physiques	→			

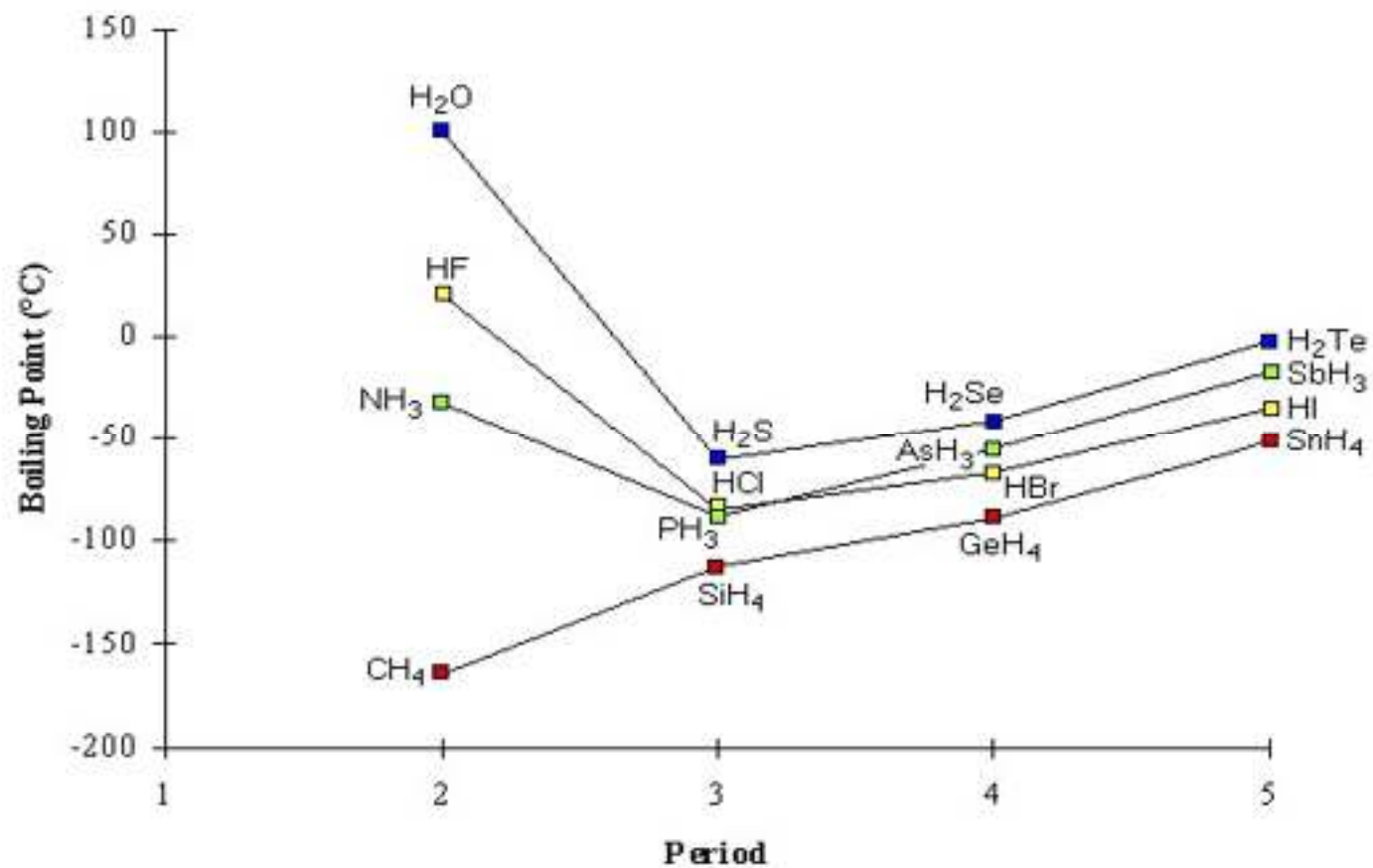


Fig. 1 : Températures d'ébullition des composés hydrogénés des groupes 14 à 17.

1-b. Formation d'édifices particuliers. [9,13].

Les méthodes de diffraction des rayons X et des neutrons ont permis de prouver, par mesures d'angles et de longueurs de liaisons, l'existence d'assemblages moléculaires comme ceux provenant de la dimérisation des acides carboxyliques (liaison intermoléculaire), ou du phénomène de chélation pour certains dérivés du phénol (liaison intramoléculaire).

L'étude de la structure de l'eau à l'état solide a mis en évidence que l'oxygène d'une molécule était au centre d'un tétraèdre régulier de quatre autres oxygènes (figure 2), et d'un tétraèdre irrégulier de quatre hydrogènes. Cet édifice a trouvé une explication grâce à la liaison hydrogène entre molécules d'eau, en attribuant à l'oxygène deux liaisons hydrogène intermoléculaires en plus de deux liaisons covalentes.

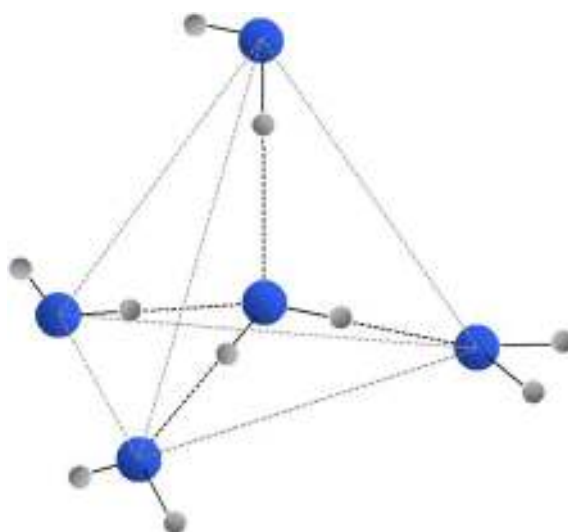


Figure 2 : Coordination tétraédrique de l'eau solide par des liaisons hydrogène.

1-c. Par méthodes spectroscopiques. [10,13].

La liaison hydrogène provoque une élongation de la liaison X-H, entraînant une diminution de quelques centaines de cm^{-1} le nombre d'onde de la vibration d'étirement, ainsi qu'une augmentation importante de l'intensité. Nous avons par exemple lors de la formation d'une liaison hydrogène avec le proton de la fonction alcool, affaiblissement de la liaison O-H et par conséquent une diminution du nombre d'onde en spectroscopie infrarouge, qui dans le cas d'une fonction alcool non associée par liaison H est de 3600 cm^{-1} , et qui en fonction du degré d'association, peut atteindre 3300 cm^{-1} . La liaison hydrogène influence également le spectre Raman par un glissement des fréquences de vibrations intramoléculaires et l'apparition de bandes d'absorption correspondant aux vibrations intermoléculaires.

En spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, la formation de la liaison hydrogène réduit la densité électronique autour des protons, entraînant un déplacement du signal RMN vers les basses fréquences de quelque ppm.

2. Origine de la formation des liaisons hydrogène :

Les molécules n'ont pas besoin d'être chargées, elles doivent être avant tout polarisées. Pour pouvoir former une liaison hydrogène, il faut un atome électronégatif lié à l'atome d'hydrogène par une liaison covalente polarisée pour former le groupe X-H (X = O, S, N, F) qui est appelé groupe donneur de liaison hydrogène, et un second atome électronégatif qui doit être polarisé négativement et possède une paire d'électron libre, il est appelé accepteur de liaison hydrogène (Y). L'origine de la liaison hydrogène est essentiellement électrostatique et de type dipôle-dipôle [14]. L'hydrogène lié à un atome électronégatif porte une fraction de charge positive qui interagit fortement avec le dipôle produit par l'autre atome électronégatif fonctionnant comme accepteur (Figure 3). Les trois atomes X- H et Y sont alors alignés.

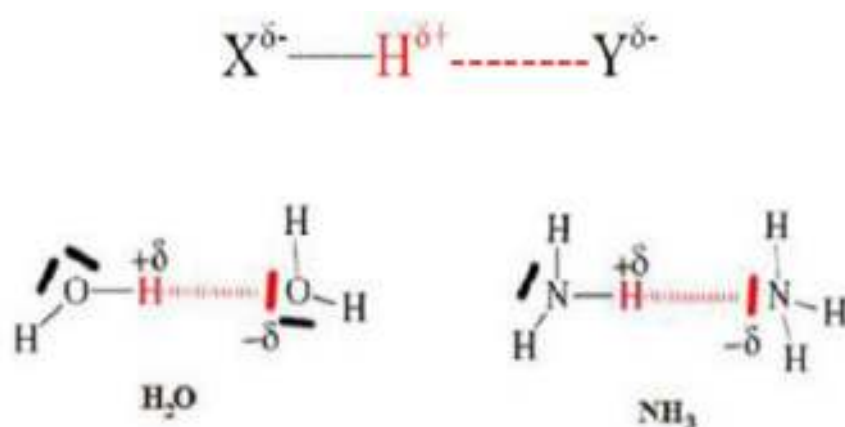


Figure 3 : Liaison hydrogène.

2-a. Energie de la liaison. : [10 ,11,11].

L'énergie de liaison compte quatre contributions attractives et une contribution répulsive. La contribution attractive majoritaire (pour au moins 2/3 de l'énergie de liaison) est électrostatique et correspond à l'interaction coulombienne entraînant les dipôles de molécules voisines à s'aligner selon le principe d'énergie minimale. Les autres sont dues, à la polarisation d'une molécule sous l'influence du champ créé par sa voisine, au transfert de charge due à la délocalisation intermoléculaire des électrons, et à la corrélation de phase entre

Les déplacements instantanés des électrons qui stabilisent la liaison. La contribution répulsive est une conséquence du principe d'exclusion.

L'énergie d'une liaison hydrogène est de quelques dizaines de kilojoules par mole, alors qu'une liaison de Van der Waals a une énergie entre 1 et 4 kJ/mol, pour plusieurs centaines de kJ pour les liaisons covalentes. L'énergie de la liaison hydrogène est d'environ 22,5 kJ/mol pour un dimère d'eau. Cette énergie de liaison hydrogène est de l'ordre de celles mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante (300 K), ce qui explique son rôle essentiel dans les processus biologiques dont la réactivité est souvent conditionnée par l'évolution dynamique du réseau de liaisons hydrogène.

Les Interactions entrant en jeu dans ces associations peuvent être de nature multiple (interactions de van der Waals, interactions dipôle-dipôle, interactions π , liaisons-H faibles, ...) et présenter des effets coopératifs ou antagonistes. Elles sont généralement plus faibles que celles entrant dans la formation du réseau (de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ les interactions de van der Waals les plus faibles jusqu'à $15\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour des liaisons-H faibles ou des interactions), mais elles ont une influence considérable sur les caractéristiques et sur les propriétés de l'architecture finale formée. La figure 4 livre des éléments de comparaison par rapport aux énergies associées aux liaisons-H assistées par la charge, aux liaisons de coordination et aux liaisons covalentes. [15].

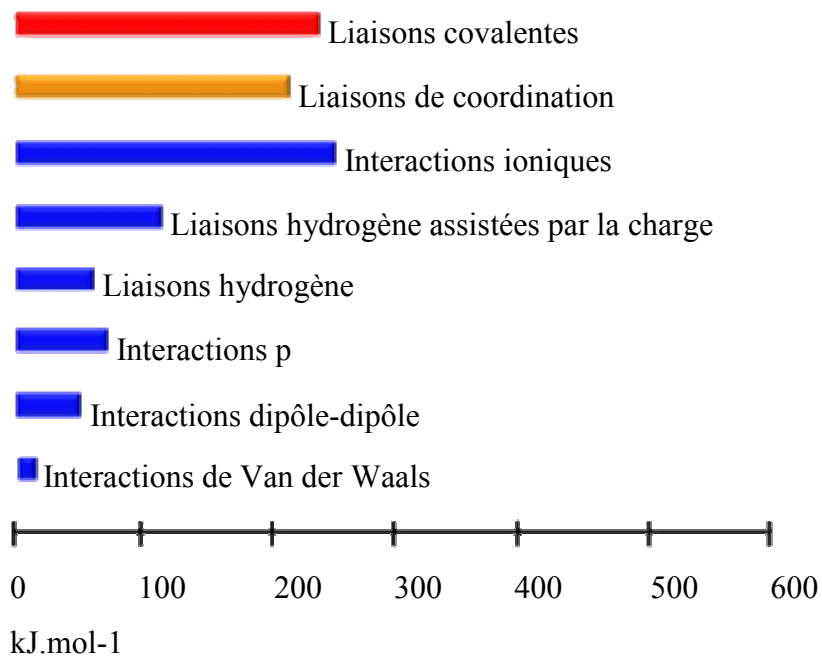


Figure 4 : Echelle d'énergie des différents types d'interactions [15].

2-b. Définition de La liaison d'hydrogène et ces trois types :

La liaison d'hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. Elle est formée quand l'électronégativité définie par Pauling [16], de (D) relativement à H dans la liaison covalente D -H est de telle sorte que l'électron de H est déplacé vers (D) de façon à ce que l'atome d'hydrogène soit partiellement chargé. Pour qu'un atome (A) soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons π polarisables. 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.

On définit la liaison hydrogène par trois variables : -La distance donneur-hydrogène : D-H. L'interaction hydrogène-accepteur : H...A. -L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A. Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. Suivant Les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles (tableau 2.).

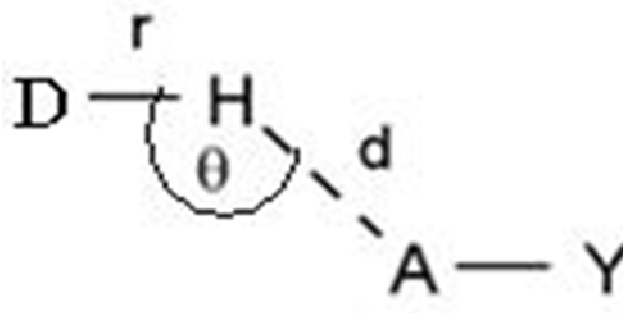


Figure 5 : les trois paramètres géométriques [16].

Tableau 2 : Caractéristiques générales des liaisons hydrogène. Les informations numériques donnent seulement les intervalles [17].

	Liaisons Fortes.	Liaisonsmodérées.	Liaisons faibles.
Type d'interaction	Majoritairement	Majoritairement	Électrostatique
X-H...Y	Covalente	Électrostatique	
Distances	X-H ≈ H...Y	X-H < H...Y	X-H << H...Y
H...Y (Å)	~1.2-1.5	~ 1.5-2.2	>2.2
X-H (Å)	0.08–0.25	0.02–0.08	<0.02
X...Y (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
X-H...Y (°)	170-180	>130	>90
Energie de la liaison (kcal. mol⁻¹).	15-40	4-15	<4
Suggérée par Emsley (1980).			
valence vS en IR (cm⁻¹)	25%	10-25%	<10%
RMN H1 (ppm)	14-22	<14	-----
L'angle (D-H...A) (θ) (°)	175-180	130-180	90-180

2-b-1. LIAISONS HYDROGENE FORTES :

Hydrogène fortes sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur. Une déficience d'électrons dans l'atome donneur, provoque les liaisons une attirance de l'électron de l'atome d'hydrogène vers cet atome, augmentant ainsi la charge positive du proton, alors que l'excès d'électron dans le groupe accepteur augmente la

charge négative le poussant à créer ainsi une interaction avec le proton. Cette façon de se lier, fait que la liaison hydrogène forte est parfois appelée liaison hydrogène ionique.

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 [18].

2-b-2. LIAISONS HYDROGENE MODEREES :

Les liaisons hydrogène modérées sont créés entre un donneur et un accepteur généralement neutres. L'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène et 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 hydrogènes normaux par rapport aux deux autres catégories qui sont des exceptions minoritaires. Ce sont les composants les plus importants et les plus essentiels dans les molécules et les fonctions biologiques.

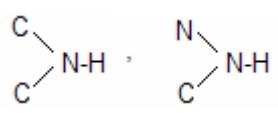
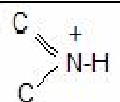
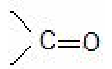
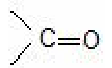

2-b-3. LIAISONS HYDROGENE FAIBLES :




L'énergie de la liaison hydrogène faible est comparable à celle de l'interaction de 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 la réaction d'addition d'HF, HCl, HBr et HCN avec N₂, CO et CO₂. Dans certains cas l'atome accepteur participe avec des électrons π comme dans un cycle aromatique.

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans l'intervalle dont les limites supérieures liaisons covalentes et inférieures sont définies par les interactions de Van Der Waals et les. Une forte liaison hydrogène rassemble à une liaison covalente et une liaison hydrogène faible rassemble à une interaction de type Van Der Waals [19].

Les exemples de groupes donneurs et de groupes accepteurs engageant une liaison hydrogène forte, modérée ou faible sont donnés dans le tableau 3

Tableau 3 : Groupes donneurs et accepteurs des différentes catégories de Liaisons hydrogène [20] :

<p>Liaisons hydrogène fortes Donneurs et Donneurs et H-F-H]-n [O-H...O]</p>	<p>ion symétrique d'hydrobifluorure (ion hydrobifluorure) Anions dans les composés contenant H organiques contenant de l'hydrogène, hydrogène phosphates et sulfates, ions carboxylates</p>
<p>$[O-H...O]^+$ $[N-H...N]^+$ $[N-H...N]$</p>	<p>Ions hydronium, pseudo hydrates, éponges de protons</p>
<p>Liaisons hydrogène modérées Donneurs et accepteurs O-H, P-O-H, H-O_w-H</p> <p>  </p>	<p>Eau, hydrates, alcools, acides carboxyliques, phénols carbohydrates, oligo et polysaccharides nucléosides nucléotides et acides nucléiques</p> <p>Amines secondaires, amides, hydrazides, carbamates, Purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides peptides, protéines (chaîne principale et chaîne latérale).</p>
<p>Donneurs seulement NH₄⁺ -NH₃⁺</p>	<p>Sels d'ammonium</p>
<p>NH₂⁺</p>	<p>Acides aminés sous forme de zwitterions</p>
<p>S-H</p>	<p>Cystéine</p>
<p>  </p>	<p>Protéines (chaîne latérale, acides nucléiques à bas pH)</p>
<p>Accepteurs seulement</p> <p>  </p>	<p>Ethers, carbohydrates, oligo- et polysaccharides</p>
<p>  </p>	<p>Carboxylates, Acides aminés sous forme de zwitterions acides purines, carboxyliques, cétones, esters, N-ovidés, pyrimidines nucléosides, nucléotides, acides nucléiques peptides, protéines (chaîne principale).</p>
<p>$\bar{X}=O$</p>	<p>Oxyanions, nitrates, chlorates, sulfates, phosphates.</p>
<p>  </p>	<p>Amines tertiaires</p>

	Purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides acides nucléiques
N=O	Composés nitriques aromatiques.
	Méthionine.
<p>Liaisons hydrogène faibles Donneurs C-H</p> <p>Accepteurs $C \equiv C$, </p>	

3. Les liaisons intramoléculaires :

La liaison hydrogène intramoléculaire a été reconnue par Sidgwick et Callow [21], Elles peuvent être formées entre des groupements donneurs et des groupements accepteurs De la même molécule quand la configuration moléculaire et la conformation les ramènent En position d'une liaison hydrogène. La distance A-H...B est très courte, c'est-à-dire $O...O < 2.5 \text{ \AA}$ et l'interaction $N...N < 2.6 \text{ \AA}$.

Les liaisons hydrogène intramoléculaires Peuvent avoir lieu dans les trois phases, mais elles sont rarement observées dans les solvants polaires et dans les cristaux, où elles sont en compétition avec les liaisons hydrogène intermoléculaires, et très souvent. C'est les liaisons intermoléculaires qui prédominent les carbohydrates sont les meilleurs composés présentant des liaisons hydrogène intramoléculaires, ils sont riches en groupements hydroxyle liés à deux atomes de carbones adjacents (vicinale I), alternés par un atome de carbone (syndiaxiale II) ou cycle croisé (III).

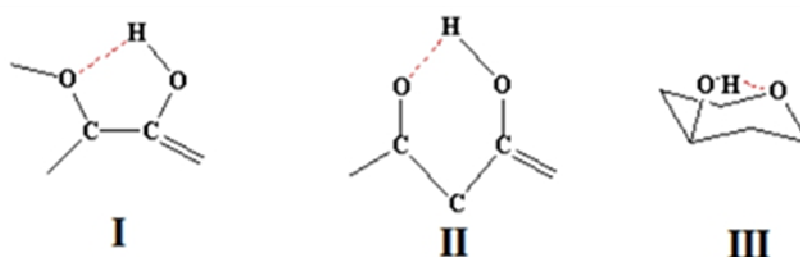


Figure 6 : les liaisons hydrogène Intramoléculaires.

4. Propriétés de la liaison hydrogène : [10, 11,12].

4-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 X et Y, est alors approximativement égale à la somme des rayons de Van der Waals des atomes X et Y. 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 2,6Å.

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 04).

	distance X-----Y (Å)	
-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.

Tableau 04 : Fréquentes longueurs de liaisons hydrogène dans les molécules biologiques

4-b. directivité de la liaison : [11, 11].

L'angle de liaison est proche de 180°. Le proton pointe directement vers le doublet électronique non liant de l'atome accepteur (Figure 7). Cette directionnalité est une conséquence des deux contributions attractives majeures que 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 α ou l'ADN).

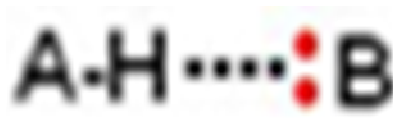


Figure 7 : La liaison hydrogène.

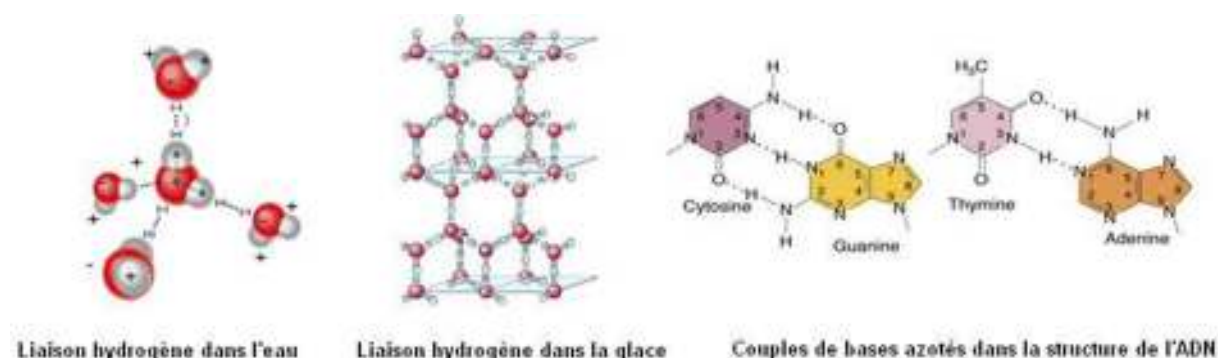
4-c. processus coopératif : [10,11].

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 des molécules, 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. L'énergie de dissociation d'un trimère de $N\equiv C-H$ pour former un monomère et un dimère est par exemple environ 20% supérieur à celle du dimère. Celle d'un polymère $(HCN)_n$ pour donner $(HCN)_{n-1} + (HCN)$ est environ 30% plus élevée que pour le dimère. Pour obtenir $(HCN)_{n-k}$ et $(HCN)_k$ à partir du polymère, l'énergie de dissociation augmente avec k .

Le moment dipolaire électrique augmente de façon similaire pour un dimère, trimère, etc... Nous avons par exemple pour un dimère d'eau $\mu = 2,6$ D au lieu de 1,85 D si nous avons fait une simple somme des moments dipolaires des deux monomères.

5. Exemple de molécules présentant des liaisons hydrogène :

L'exemple le plus cité sur la liaison hydrogène est la molécule d'eau. Comme les liaisons de valence, la liaison hydrogène est directionnelle ; elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée. Pour l'eau, les trois atomes O, H et O de la liaison O-H...O, sont alignés (en phase liquide). Cette propriété permet d'avoir des structures moléculaires très bien définies à courte distance, comme dans la glace, l'eau, les molécules biologiques telles que les protéines, ou l'ADN dont les deux brins sont liés entre eux par liaisons hydrogène (Figure 7). Toutes les molécules possédant des groupes carbonyles ($C=O$) polaires peuvent également se lier par liaisons hydrogène aux molécules d'eau telle que dans le composé 4-oxo-1,4-dihydro-5,7-dichloroquinoline-2-carboxylic acid hydrate [22] (Figure 8).





Liaison hydrogène entre la molécule d'eau et une molécule possédant un groupe carbonyle.

Figure 8 : Exemples de liaisons hydrogène.

La molécule H₂O est capable de développer des liaisons hydrogène, elle n'est cependant pas la seule car la plupart des molécules polaires, en particulier les molécules biologiques, peuvent se lier ainsi entre elles ou avec des molécules d'eau.

L'énergie de formation de la liaison hydrogène est de l'ordre des énergies mises en jeu dans les fluctuations thermiques à température ambiante (27°C). Cette propriété donne aux structures moléculaires assemblées par liaisons hydrogène, souplesse et possibilité d'évoluer à température ambiante, ce qui ne peuvent faire les liaisons covalentes, beaucoup trop énergétiques et donc complètement rigides à cette même température, cette souplesse et ces possibilités d'évolution sont écran de molécules H₂O souples, résistants et couvrants tout l'espace autour de cet ion, l'empêchement de se combiner à nouveau avec des ions de signe opposé et le maintenant dissous au sein de l'eau. Beaucoup de molécules qui constituent d'autres liquides sont aussi polaires, mais incapables d'établir suffisamment de liaisons hydrogène entre elles, pour former un réseau souple et résistant ; elles sont incomparablement moins efficaces que l'eau pour dissoudre sels, acides ou bases. 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, la vie ne serait pas possible, car les molécules biologiques doivent en permanence réagir pour rester actives. On soupçonne que ce sont les molécules H₂O qui autorisent 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 existe dans l'eau et s'y maintient.

6. Quelques propriétés de la liaison hydrogène :

1/ Comme la liaison de valence, la liaison hydrogène est directionnelle : elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée. Cette directionnalité est une conséquence des deux Contributions attractives majeures qui sont la contribution électrostatique et le transfert de charge, toutes les deux hautement directionnelles. Par exemple, dans l'eau, les trois atomes O, H et O de la liaison O-H...O sont alignés. Cette propriété permet d'avoir des architectures moléculaires très bien définies, comme dans la glace ou encore dans les molécules biologiques telles que les protéines, l'ADN où les deux brins sont liés entre eux par une liaison hydrogène. [23-25] (Figure. 9).

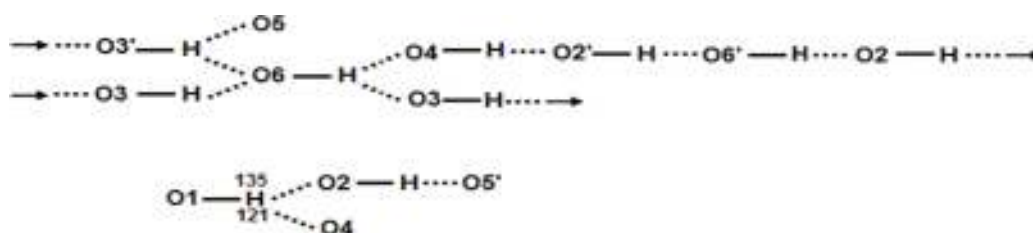


Fig. 9 : Exemple de modèle de liaisons hydrogènes dans la cellulose.

2/ L'énergie de formation de la liaison hydrogène est de l'ordre des énergies mise en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante (27⁰ C). Aussi, de telles liaisons peuvent-elles se tordre, se rompre ou se restaurer à cette température. Cette propriété donne aux architectures moléculaires assemblées par liaison hydrogène, souplesse et possibilité d'évoluer à la température ambiante, ce que ne peuvent faire les liaisons de valence, beaucoup trop énergétiques et donc complètement rigides à cette même température. Or, cette souplesse et ces possibilités d'évolution sont indispensables aux molécules biologiques. C'est aussi cette souplesse de la liaison hydrogène et la grande polarité de la molécule d'eau qui vont, par exemple, permettre à l'eau de construire autour d'un ion un écran de molécules H₂O souple, résistant et couvrant tout l'espace autour de cet ion, l'empêchant de se combiner à nouveau avec des ions de signe opposé et le maintenant 'dissous' au sein de l'eau

3/ 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 autorisent 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 se serait grâce à cela que la vie est née dans l'eau et s'y poursuit.

7. Description d'un réseau de liaison hydrogène dans une structure cristalline (théorie des graphes du modèle de liaisons hydrogène) :

La description des structures à base de liaison hydrogène nécessite la détermination de leur géométrie, l'identification et la compréhension de leur enchaînement dans le réseau.

Pour mieux observer la connexion des liaisons hydrogène, l'enchaînement adéquat des liaisons doit être suivi à partir de chaque molécule vers sa voisine qui lui est reliée systématiquement. Pour simplifier le modèle, un schéma graphique est utilisé, dans lequel tous les atomes peuvent être omis excepté ceux inclus dans les liaisons hydrogène. Avec des structures cristallines plus complexes, ceci devient de plus en plus difficile et les méthodes schématiques qui ne montrent que la connexion des liaisons hydrogène peuvent être utilisées ; un diagramme bidimensionnel a été proposé par Ravishanker, Vijayakumar et Beveridge [26] pour représenter les liaisons hydrogène des protéines.

Le besoin d'une méthode systématique pour relier et corrélérer les liaisons hydrogène a conduit Kuleshova et Zorki [27]. à proposer l'approche du graphe, et mener Etter en 1990 à proposer une méthode d'établissement d'un graphe des liaisons hydrogène [28].

Cette méthode a été développée et bien décrite par Etter, Mac Donald et Bernstein en 1990[29], puis par Etter et Bernstein en 1991[29,30] et enfin par Bernstein et ses collaborateurs en 1995 [31] en étudiant de nombreuses structures.

Cette méthode a permis l'identification de l'enchaînement des différents types des liaisons hydrogène, qui nécessite en premier lieu la compréhension de la coopération de ces liaisons dans une structure cristalline (connectivité) et par conséquent réduire les complications souvent observées avec les structures cristallines complexes.

Des notions spécifiques sont proposées par Bernstein et Etter pour identifier les différents types de liaisons hydrogène dans un cristal en utilisant des lettres et des chiffres :

1. Tous les modèles de liaisons hydrogène peuvent être décrits sous forme de chaînes infinies (C), cycles (R), chaînes finies (D), et liaisons hydrogène intramoléculaires (S).
2. Le nombre de donneurs (d) et d'accepteurs (a) peut être déterminé et (n) le plus petit nombre de liaisons hydrogènes pour définir le modèle.
3. La combinaison de ces symboles forme le graphe des liaisons hydrogènes $G^a_d(n)$

(Où G = C, R, D ou S). Ou S (Figure 11) [32].

L'établissement du graphe du modèle des liaisons hydrogène passe par plusieurs étapes :

- ❖ repérage des différentes liaisons hydrogènes symétriquement indépendantes.
- ❖ identification du motif de chaque liaison en utilisant les notations décrites ci-dessus.

- ❖ détermination du graphe unitaire du modèle des liaisons hydrogènes.
- ❖ détermination du graphe binaire ou deuxième niveau du modèle des liaisons hydrogène en combinant les différentes liaisons. Le graphe binaire de base est celui mettant en jeu le plus petit degré et le graphe binaire complexe est celui mettant en jeu le plus grand degré.

Selon la complexité des structures, on peut passer à des niveaux supérieurs en combinant plusieurs liaisons hydrogènes.

Cette méthode d'étude des liaisons hydrogènes dans un empilement cristallin permet de décrire les réseaux plutôt compliqués d'une façon sténographique, facilitant ainsi la comparaison des différents composés et leur catalogage dans des banques de données. Elle apporte aussi un plus considérable dans l'élucidation de la relation entre les phénomènes observés au niveau d'une structure cristalline et les liaisons hydrogènes (désordre, variation des paramètres de la maille....) [33].

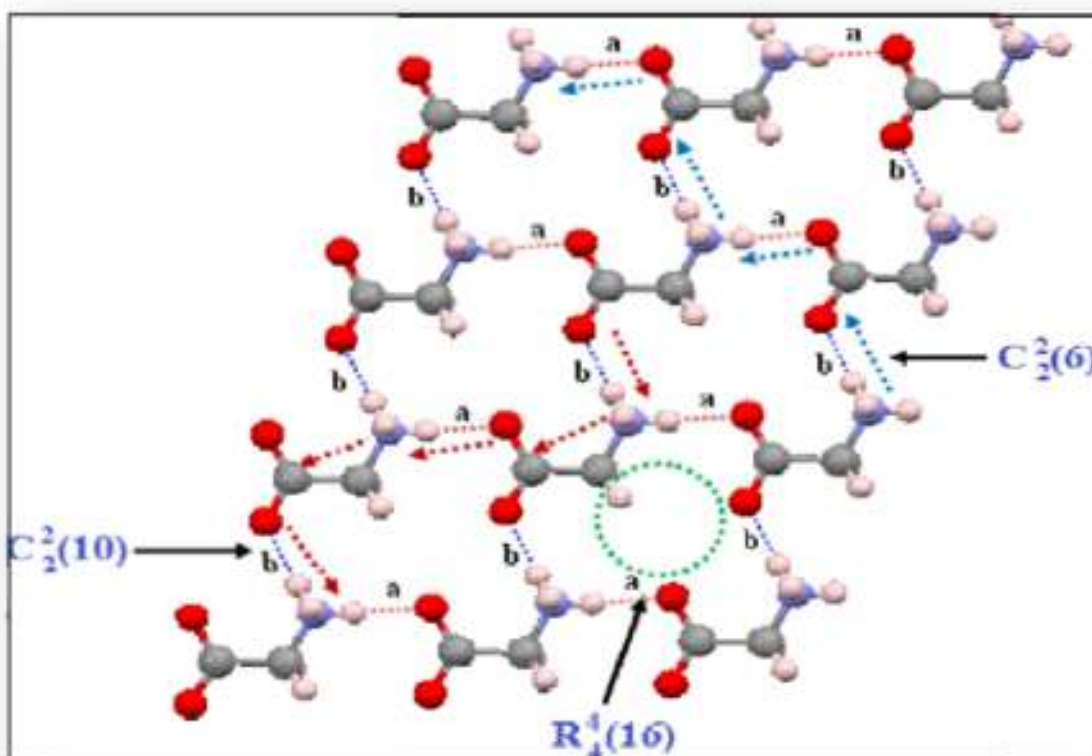


Figure 10 : Graphe binaire de l' α -glycine

a) On donne l'exemple de l' α -glycine :[21].

La structure de l' α -glycine est formée de deux types de liaisons hydrogène N-H1...O1 et N-H...O2 notés respectivement a et b.

La première liaison notée a, a comme motif D, formée d'un atome accepteur, d'un atome donneur.

La deuxième liaison notée b, a comme modèle D, formée d'un accepteur d'un donneur. La combinaison de ces deux liaisons a et b donne :

1- Une chaîne infinie formée de deux atomes donneurs, deux atomes accepteurs et un Degré de 6 qui représente le nombre d'atome inclus dans la chaîne noté $C^2_2(6)$.

2- Un cycle formé de quatre atomes donneurs, quatre atomes accepteurs et un degré de 16 qui représente le nombre d'atome inclus dans ce cycle noté $R^4_4(16)$.

Le graphe unitaire de l' α -glycine est noté : $N1 = DD$. Le graphe binaire de base et le graphe binaire complexe sont respectivement notés : $C^2_2(6)$ et $C^2_2(10)$.

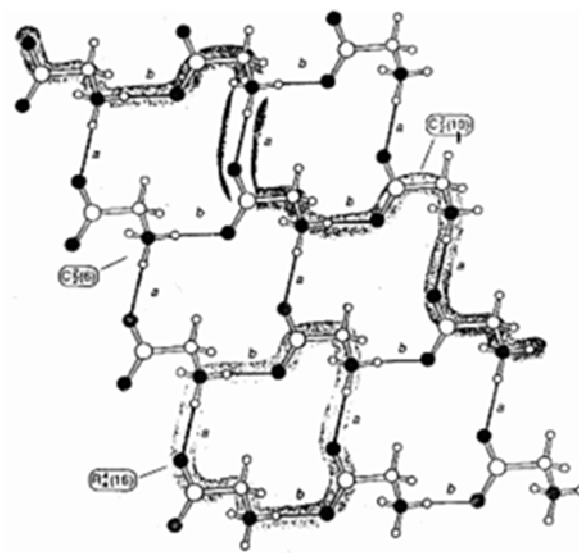


Figure 11 : Graphe montrant le niveau binaire de la α -glycine.

8. Les différentes configurations de la liaison hydrogène [34] :

La liaison hydrogène forte est presque linéaire avec un seul atome accepteur, elle est dite à deux centres (Figure 12).

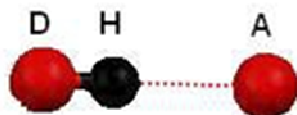


Figure 12 : Liaison hydrogène à deux centres

On dit qu'une liaison hydrogène moyenne est à trois centres, quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogène. Ces trois atomes (D, A, A') se trouvent dans un plan où la somme des angles est approximativement de 360° ($\theta_1 + \theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$). Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où $r_1 \neq r_2$ (Figure 13).

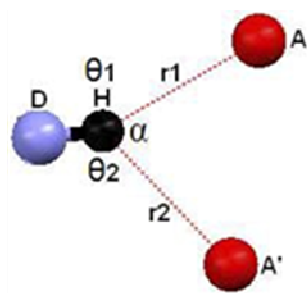


Figure 13 : Liaison hydrogène à trois centres.

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 (Figure-14a), (la figure-14b) présente aussi une liaison hydrogène chélatée, dans ce cas les deux liaisons hydrogène sont à deux centres.

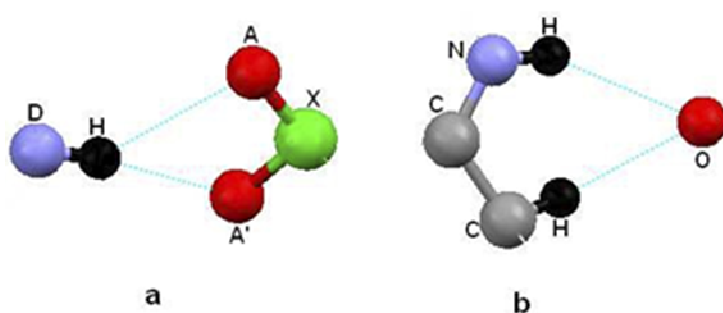


Figure 14 : Liaison hydrogène chélatée.

La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration Bifurquée (**Figure 15**).

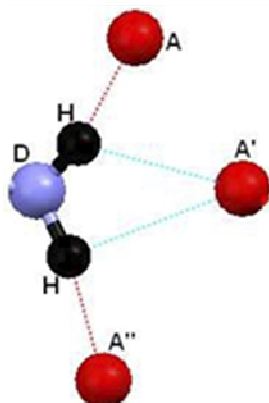


Figure 15 : Configuration bifurquée.

Lorsque l'atome d'hydrogène établit trois liaisons hydrogène avec trois atomes accepteurs différents, cette configuration est dite liaison hydrogène à quatre centres (Figure 16). Ce type de liaison hydrogène est rarement observé dans les structures cristallines (1%). Les distances H...A sont plus longues que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres et la somme des angles D-H...A, doit être supérieur à 90° .

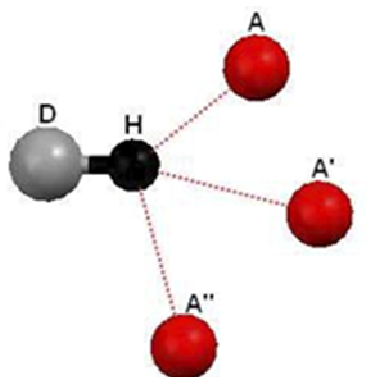


Figure 16 : Liaison hydrogène à quatre centres.

La liaison hydrogène tandem (Figure 17) est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau où les atomes d'hydrogène sont désordonnés.

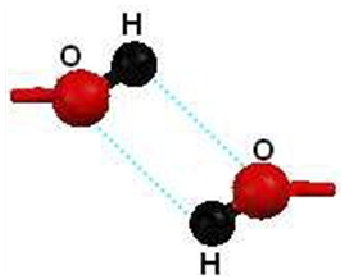


Figure 17 : Liaison hydrogène Tandem.

La liaison H est un phénomène statistique, à chaque instant les liaisons H peuvent se rompre puis se reformer sans détruire les molécules du milieu.

9. Importance de la liaison H :

La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif. Les liaisons hydrogène sont présentes dans de nombreux édifices macromoléculaires dont elles assurent la stabilité. La cohésion de la structure en double hélice de l'ADN est assurée par les liaisons hydrogène (Figure 18) [35].

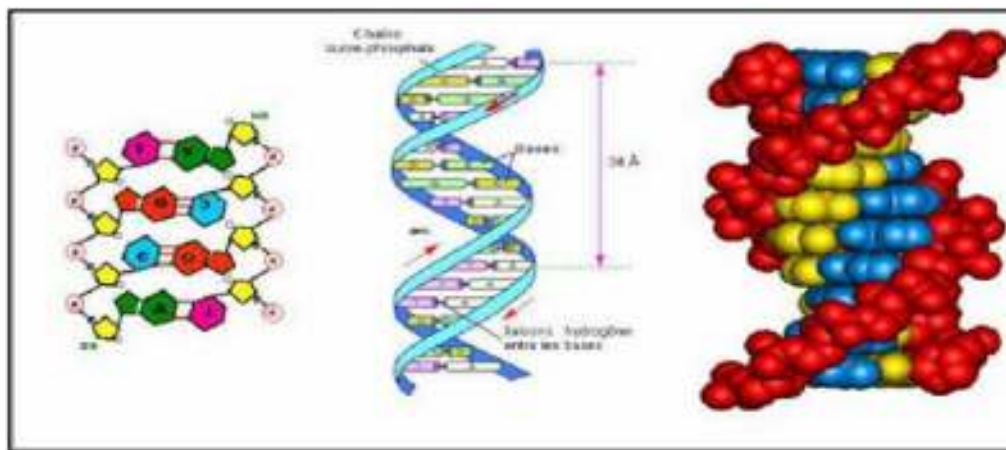


Figure 18 : Liaisons hydrogène entre les bases de l'ADN.

10. Spectroscopies de la liaison hydrogène :

10-a. 1 spectroscopie infra- rouge : [10, 11, 12].

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [36] Elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupement fonctionnels) présentes dans une molécule. Cependant, dans la plupart des cas on travaille dans la région «infrarouge moyen» c'est à dire entre 4000 et 400 cm^{-1} . De plus, son utilisation est simple.

La liaison hydrogène provoque une élongation de la liaison X-H due au transfert de charge, entraînant un affaiblissement et un déplacement vers les basses fréquences de la vibration. Nous allons présenter quelques résultats obtenus lors d'études de la liaison O-H---O, et dont les résultats sont qualitativement similaires à ceux d'un système X-H---Y. La figure 19 présente le déplacement de la fréquence de vibration de la liaison O-H (ν_{OH}) en fonction de la distance O---O.

Ce glissement est accompagné d'une variation du profil de la bande spectroscopique ainsi que de son intensité. Nous avons résumé dans le tableau 5 les différentes catégories d'associations

avec leurs distances O----O, leurs énergies de liaison, ainsi que leurs positions et profils de bandes.

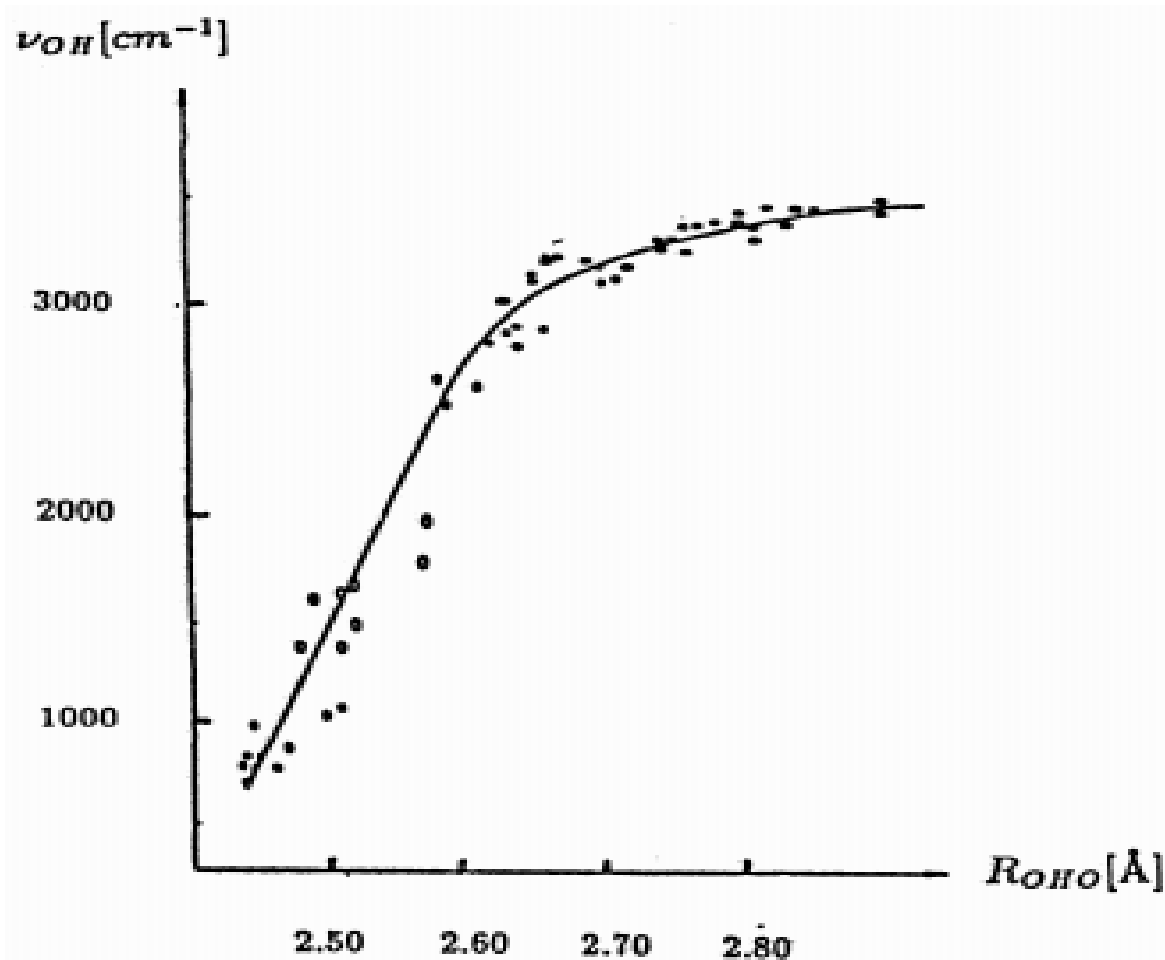


figure 19 : Résultats expérimentaux reliant la fréquence de vibration de la liaison O-H à la distance O----O. (issue de « Propriétés of H-bonding in the infra red spectral range, S.Bratos, H.Ratajczak and P.Viot, Hydrogen bonded liquids, J.C.Dore and J.Teixeira Ed,(1991)221-233 » d'après « A.Novak, Struct.Bonding, 18(1974)177 »)


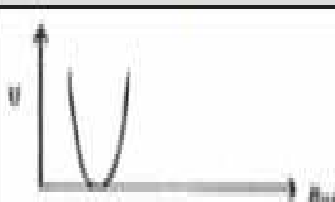


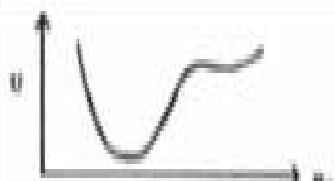


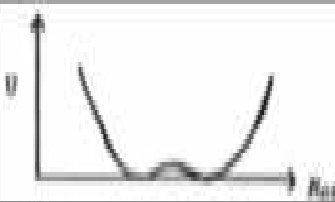


10-b. Spectroscopie Raman. [11].

La liaison hydrogène est caractérisée en diffusion Raman par un glissement des fréquences de vibrations intramoléculaires et l'apparition de bandes d'absorption correspondant aux vibrations intermoléculaires. L'intensité de ces dernières reflète le nombre des proches molécules voisines dont les oscillations de liaison se couplent et se mettent en phase.

Dans l'exemple de l'eau liquide, les spectres de diffusion Raman font apparaître une bande d'absorption d'intensité croissante lorsque la température est abaissée, due au couplage et à la mise en phase des oscillateurs intermoléculaires constitués par les

Liaisons O-H...O. L'intensité de la résonance ainsi produite est très sensible au nombre d'oscillateurs couplés, donc à l'ordonnement local qui reflète l'abondance et le regroupement des molécules. Les expériences de spectroscopie Raman permettent ainsi de suivre le renforcement de l'effet de résonance en fonction de l'abaissement de la température jusque dans le domaine de surfusion où le caractère collectif s'affirme de plus en plus

Tableau05 : caractéristique des différentes catégories des liaisons hydrogène (issue <<prospérités of H- bon ding in the in rouge spécial range, S.B. barates, H.Altaj czar and p. voit hydrogéné bonde lipides, J-C dore and J Teixeira Ed(1991)221,233

intensité de la liaison	distance O----O (Å)	énergie de la liaison H (kcal/mol)	position et profil de la bande spectroscopique de la liaison O-H ν_{OH} (cm ⁻¹)	Profil de la courbe d'énergie potentiel en fonction de la longueur de la liaison OH.
molécules libres	∞			
faible	2.9-2.8	5-6		
moyenne à forte	2.8-2.6	6-9		
forte (asymétrique)	2.6-2.5	9-15		
forte (quasi symétrique)	2.5-2.47	15-20		
très forte (symétrique)	2.45			

10-c. Spectroscopie RMN. [10, 11,13].

En pratique, on observe que l'absorption d'un proton varie selon son environnement dans la molécule. Le champ magnétique extérieur est en effet modifié localement par un champ magnétique induit dû aux mouvements électroniques de l'atome et de ses voisins. La formation de la liaison hydrogène réduit ainsi le bouclier magnétique moyen du proton, entraînant un déplacement du champ faible de quelque ppm. De plus, on met en évidence un effet d'anisotropie (d'environ 20 ppm) au niveau du bouclier magnétique du proton.

10-d. La spectroscopie UV-visible :[37,38].

Cette spectroscopie fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est : Ultraviolet :

$$200 \leq \lambda \leq 400\text{nm}$$

Visible : $400 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$

• Pour les hydrocarbures :

La liaison hydrogène interfère sur la liaison intramoléculaire, ce qui conduit à une diminution du nombre d'onde d'absorption de celle-ci, ainsi qu'un très fort élargissement de la bande d'absorption correspondante, Les valeurs données sont indicatives. Elles peuvent en effet varier dans la littérature, car elles sont très liées au protocole de mesure du spectre. Notamment, le solvant employé est susceptible de créer (ou pas) des liaisons hydrogènes avec la molécule étudiée (solvant polaire ou apolaire). On peut d'ailleurs préférer une spectroscopie en phase gazeuse si on souhaite s'affranchir de ces effets (notamment l'élargissement de la bande de C-H .

11. Effets de la deutération. [39 ,40] :

La deutération d'une liaison hydrogène faible a pour effet de diminuer le déplacement vers les basses fréquences de la bande de vibration de la liaison X-H, ainsi que son intensité et sa largeur à mi-hauteur. Ces trois paramètres décroissent d'un facteur $\sqrt{2}$ caractéristiques d'une vibration harmonique. Alors que ce résultat favorise la formation de liaison-H par rapport à la liaison-D, la grande amplitude de déformation angulaire de la liaison-H par rapport à la liaison-D fait de cette dernière une liaison plus solide. Sur des liaisons hydrogène fortes, l'effet de la deutération est anormal, avec une diminution plus importante de l'intensité, comprise entre 3 et 4, et un déplacement moindre de la bande de vibration X-D représenté sur la figure 20. C'est alors toujours la liaison-D qui est plus solide, et qui est trouvée majoritairement dans des mélanges comme (HF, DF ; Dyke, Howard et Klemperer

(1972)), (HCN, DCN ; Buckingham et Liu (1981)) ou encore (H₂O, D₂O, HDO ; Engdahl et Nelander (1987))

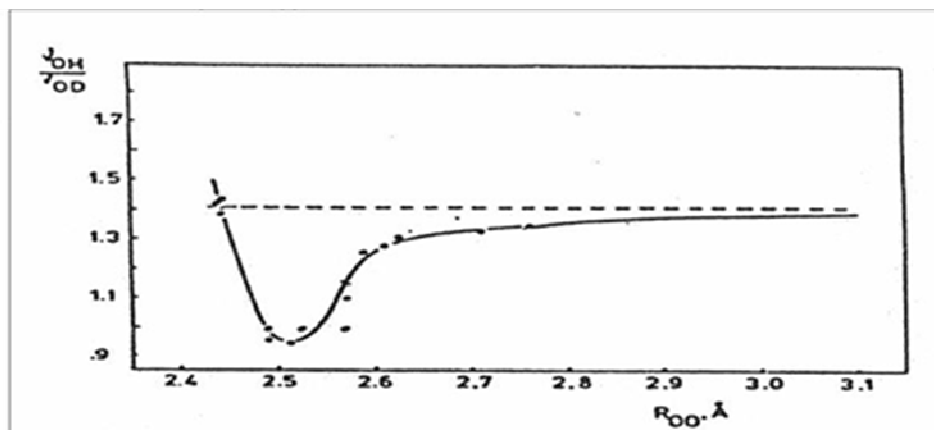


Figure 20 : Variation du rapport entre la fréquence de vibration de la liaison O-H et celle de la liaison O-D, en fonction de la distance O----. [40]

12. La liaison hydrogène dans l'eau :

Pour l'étude de la liaison hydrogène de la dynamique de la liaison hydrogène, il est devenu usuel de considérer la liaison covalente O-H appelée parfois vibrateur OH (cf. figure-21).

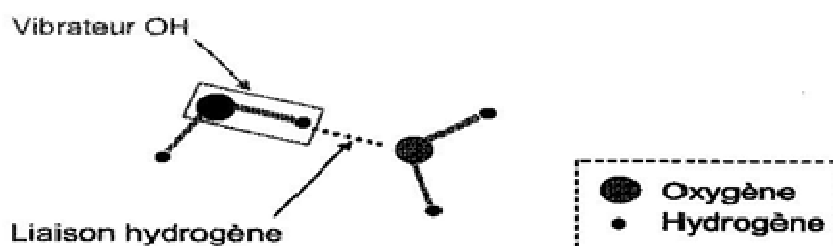


Figure 21 : Deux molécules d'eau liées par liaison hydrogène (en pointillés)

Les changements de fréquences du vibrateur OH, dus à la présence de la liaison hydrogène, sont beaucoup plus riches en informations et interprétables que les changements de fréquences de la liaison hydrogène H...O elle-même [41] On pourrait à priori venir sonder directement la liaison hydrogène, mais la zone spectrale impliquée (quelques 100cm⁻¹) rend les expériences beaucoup plus difficiles. Il est pour l'instant plus efficace d'étudier l'influence de la liaison hydrogène sur la liaison covalente correspondante.

Dès 1933, Wulf et al. [42] développent une méthode d'étude de la liaison hydrogène par spectroscopie d'absorption infrarouge. La région spectrale étudiée correspond aux fréquences caractéristiques des modes d'élongation des liaisons O-H. Les spectres obtenus sont appelés bandes OH " et représentent la signature de la liaison hydrogène [16]. Ces effets sont particulièrement visibles si on observe l'énergie potentielle d'une liaison OH

Libre ou liée à une liaison hydrogène. Quand la liaison OH est impliquée dans une liaison hydrogène, la courbe d'énergie potentielle devient plus large et un second minimum apparaît cf. figure 22. Les spectres larges sont caractéristiques de la présence des liaisons hydrogène. Celle-ci influence donc la bande.

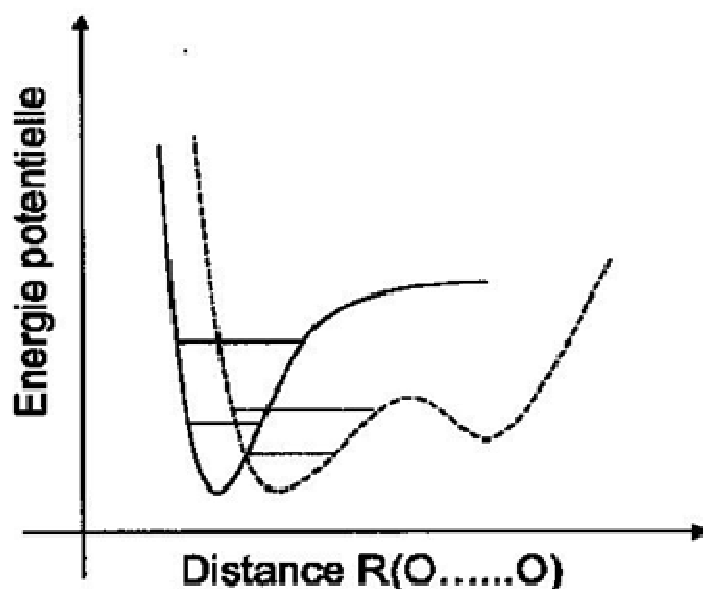


Figure -22 : Energie potentielle pour une liaison libre OH (trait plein) et pour une liaison OH Liée (trait pointillé) [42,44].

La liaison OH est représentative des modes de vibration de H₂O. Dans la figure 23, nous rappelons les différents modes de vibration possibles de la molécule d'eau. Les valeurs de fréquence à l'état gazeux sont 1 = 3650 cm⁻¹, 2 = 1595 cm⁻¹ et 3 = 3755 cm⁻¹ [45].



Figure -23 : principaux modes de vibration des molécules d'eau

L'essentiel des techniques d'investigation des systèmes à liaison hydrogène passe par l'étude des vibrations moléculaires. La spectroscopie vibrationnelle est utilisée depuis plus de 70 ans [41]. Les fréquences de vibrations ci-dessus se situent dans le domaine infrarouge. Pour relier les fréquences de vibration aux modes de vibration, des tables relativement complètes ont été

Déduites de données expérimentales Raman et infrarouge [46,47] Des calculs ab initio et des simulations de dynamique moléculaire, généralement complémentaires, permettent d'obtenir des informations sur les fréquences et les modes de vibration correspondants [46].

Dans une étude théorique, Rundle et Parasol [44] relient la fréquence de vibration du mode d'étirement de la molécule d'eau à la distance entre les deux oxygènes de la liaison O-H...O. En 1974, Novak déduit de données expérimentales la correspondance entre ces deux quantités et obtient une relation entre la fréquence de A-H et la distance R (A...B) [22]. Nous distinguons dans la figure ci-dessous trois types de liaison hydrogène selon la longueur R de la liaison O-H...O. Celles dont la longueur est comprise entre 2,8 et 3 Å (comme dans l'eau ou les alcools) sont appelées faibles. Elles ont des énergies de 1 à 4 kcal/mol. Pour R compris entre 2,8 à 2,6 Å, les liaisons sont moyennes avec une énergie de 4 à 15 kcal/mol. Les acides faibles sont concernés par ce type de liaisons. Les liaisons dont R est inférieur à 2,6 Å sont dites fortes Elles concernent les acides forts et ont des énergies entre 15 à 40 kcal/mol [41,43].

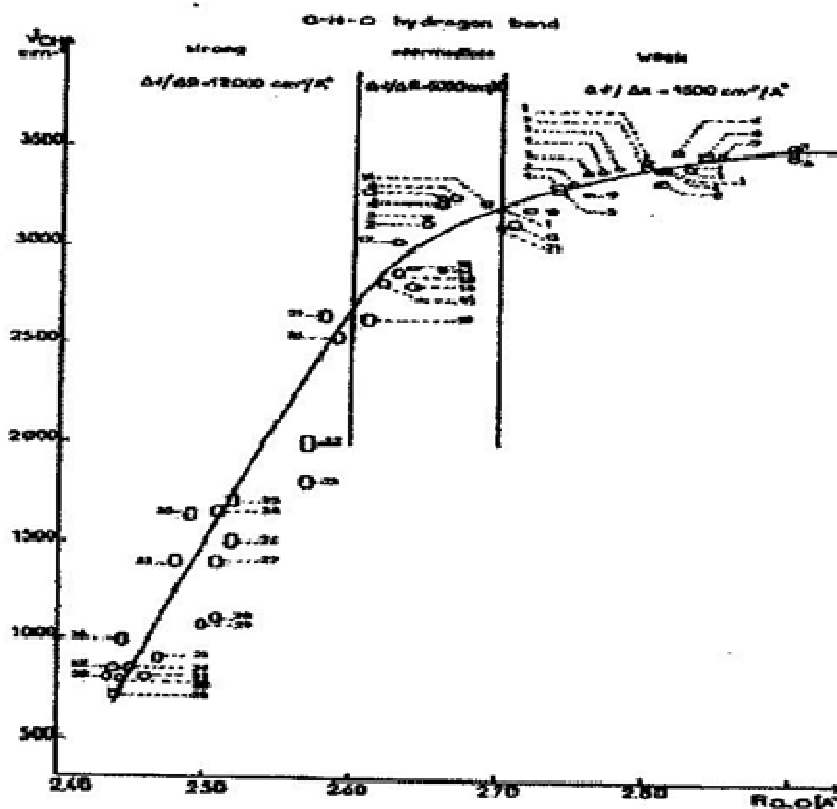


Figure -24 : Fréquence de vibration en fonction de la longueur de liaison hydrogène [48].

Cette relation permet d'attribuer à chaque fréquence de vibration une longueur de liaison moyenne. Plus la liaison est grande, c'est-à-dire quand deux molécules sont éloignées, plus la fréquence de vibration OH est importante. Cependant, cette relation a été établie dans les solides, et il ne paraît pas approprié de l'utiliser dans le cas de la phase liquide. Au premier abord, dans un composant comme l'eau, la complexité de la distribution des angles des liaisons hydrogène et le nombre de ces liaisons ne justifient pas l'existence d'une telle relation de corrélation entre les fréquences de vibration et les longueurs de liaisons. Cependant, des preuves théoriques [49,50] confirment la persistance de cette relation de corrélation dans les liquides même si des simulations de dynamique moléculaire [51] montrent une dispersion de cette relation. En conséquence, nous utiliserons tout de même cette correspondance entre la longueur et la fréquence de vibration à travers la relation plus récente due aux travaux de Mikenda [52].

13. Dynamique de la liaison hydrogène:

Depuis l'avènement des lasers ultrarapides, il est possible de venir sonder la dynamique de la liaison hydrogène par spectroscopie infrarouge résolue en temps. Connaissant la fréquence et donc le mode de vibration des molécules.

Maréchal et Witkowski [53]. Ont proposé un modèle théorique pour interpréter les spectres infrarouges qui est équivalent au notre, mais qui ne tient pas compte de la relaxation (directe et indirecte). Ces auteurs ont calculé des spectres en forme de pics de Dirac qui sont en accord avec les pro.ls expérimentaux et qui expliquent bien le changement du spectre causé par la substitution isotopique. Plus tard, Leviel et Maréchal [54] ont introduit dans le modèle initial de Maréchal et Witkowski un potentiel de type Morse à la place d'un potentiel harmonique pour décrire la liaison hydrogène. Les résultats trouvés sont presque les mêmes, à part le fait que la fréquence de vibration angulaire de la liaison hydrogène utilisée pour le potentiel de Morse est de l'ordre de 160 cm^{-1} , soit une valeur très proche de la valeur expérimentale (variant entre $170 - 180\text{ cm}^{-1}$).

Les résultats de H. T. Flakus sur l'acide glutarique en phase cristalline [55] ont montré que la plupart des propriétés des spectres infrarouges de la liaison hydrogène dans ces cristaux sont déterminées par les cycles dimériques $(\text{RCOOH})_2$ isolé, de l'effet de la température et de l'effet de la polarisation. Le spectre IR de l'acide adipique en phase cristalline polarisé et non polarisé à différentes températures a été mesuré par Auvert et Maréchal [56].

Plus tard, Maréchal a proposé une approche qu'il a appelée "peeling-off" [57], permettant d'éliminer dans les spectres des composés à liaison hydrogène la contribution des

résonances de Fermi. Il a obtenu des résultats en accord avec l'expérience. En appliquant son traitement à l'acide adipique, il a obtenu un doublet asymétrique pour les espèces hydrogénées et un singlet pour les espèces deutérées.

Dix ans plus tard, Flakus [58] a étudié les spectres IR de l'acide adipique dans le contexte de la théorie du couplage anharmonique utilisant le modèle de Wojick [59], [60]. Afin de prendre en compte l'intensité relative de la fréquence basse du spectre, il a supposé, en prenant en considération ses travaux antérieurs [61], que certains mécanismes de couplage vibronique conduisent à l'activation de transitions normalement interdites dans l'IR. Plus récemment, Yaremko et al. [62] ont appliqué à l'acide adipique [63], leur modèle quantique [64], [65] mettant en cause les résonances de Fermi et l'effet Davydov. Récemment Blaise et al [66], ont proposé une approche dans laquelle ils ont introduit la relaxation quantique indirecte dans le modèle de Maréchal et Witkowski [56] qui traite le couplage de Davydov. Plus précisément, ce modèle prend en compte le couplage anharmonique fort entre les fréquences du mode rapide et lent, la relaxation quantique directe du mode rapide, la relaxation quantique indirecte des liaisons hydrogènes et les résonances de Fermi entre les états excités des deux modes de fréquences du mode rapide. Cette approche consiste à introduire le modèle de Boulil et al [67] dans le modèle quantique proposé par Maréchal et Witkowski [53] en absence de relaxation. Notre étude porte aussi sur les acides acryliques et propynoïque en phase gazeuse. Pour l'acide acétique en phase gazeuse ces auteurs ont proposé une approche théorique quantique pour étudier le profil de raie de la vibration d'élongation X-H de la liaison hydrogène forte dans les dimères cycliques.

M. A. Benmalti et al [68], ont étudié les spectres infrarouges d'une série de dimères cycliques d'acides carboxyliques dans la phase cristalline. Ils se sont aussi intéressés aux acides adipique, acétique (CH₃COOH)₂, propénoïque et acrylique. Ils ont utilisé l'approche théorique utilisée par Blaise et al. [66] pour l'étude de l'acide acétique en phase gazeuse, ils ont introduit les résonances de Fermi. En effet, ces résonances de Fermi sont supposées jouer un rôle important. Par ailleurs, Ils ont également inclus dans votre modèle l'hypothèse concernant la possibilité de l'existence des transitions interdites Ag formulée par Flakus [61].

Conclusion :

Pour détecter les liaisons hydrogène par les méthodes classique nous avons étudié de l'histoire des liaisons hydrogène de façon générale, en commençant par leur définition et ces types, leur propriétés et sa l'origine.

Ensuite nous étudions les liaisons hydrogène par les méthodes spectroscopiques incluent l'infrarouge, le Raman, et la RMN. La diffraction inclut la diffraction de rayon X et des neutrons

Pour les liaisons hydrogène faibles, les principales caractéristiques observées sur la bande ν_{H} .

Quand le pont est établi entre l'atome d'hydrogène et un atome Y par rapport à la bande ν_{Y} .

Quand les espèces sont libres sont les suivantes :

- 1 élargissement de la bande spectrale.
- 2 déplacement de la bande vers les basses fréquences.
- 3 augmentation importante de l'intensité de la bande.
- 4 diminution de la fréquence moyenne en relation avec l'effet isotopique
- 5 structure de bande asymétrique et complexe.

Ces trois paramètres décroissent d'un facteur 2 caractéristiques d'une vibration harmonique.

Alors que ce résultat favorise la formation de liaison-H par rapport à la liaison-D.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre I Détection de la liaison hydrogène par la méthode classique

- [1]: S. Steiner, *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*. Oxford University Press, Oxford. 1997.
- [2]: L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* Cornell University Press, Ithaca, New York. 1960.
- [3]: L. Pauling, *The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the Quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure Of molecules*. *J. Am. Chem. Soc*, 57, 1367-1400. 1931
- [4]: M. L. Huggins, *The role of hydrogen bonds in conduction by hydrogen and hydroxyl Ions*. *J. Am. Chem. Soc*, 53: 3190-91, 1931
- [5]: L. Pauling, *The structure and entropy of ice and of other crystals with some Randomness of atomic arrangement*. *J. Am. Chem. Soc*, 57, 2680-84, 1935
- [6]: J. D. Bernal, & H. D. Megaw, *Function of hydrogen in intermolecular forces*. *Proc Roy Soc (London)* 151A, 384-410, 1935
- [7]: M. L. Huggins, *Hydrogen bridges in ice and liquid water*. *J. Phys. Chem*, 40, 723-31, 1936a
- [8]: M. L. Huggins, *Hydrogen bridges in organic compounds*. *J. Org. Chem*, 1, 405-56.
- [9]: *Chimie générale*, Mc Quarrie, Rock, De Boeck Université, troisième édition (1992).
- [10]: *The hydrogen bond: an electrostatic interaction?* A. D. Buckingham, *Theoretical treatments of hydrogen bonding*, D. Hadzi Ed. (1997), 1-12.
- [11]: *Liaisons intermoléculaires*, A. Gerschel, InterEditions/CNRS Editions, (1995).
- [12]: *Biochemistry*, C. K. Mathews, K. E. Van Holde, K. G. Ahern, Hardcover, troisième édition (2001).
- [13]: *Chimie*, P. Gréças, J. P. Migeon, Tec&Doc, quatrième édition (2001).
- [14]: « La liaison hydrogène », Y. Maréchal. [Http : //www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/proprie/liaisonHydro.html](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/proprie/liaisonHydro.html), (mars 2003)
- [11]: Hadzi D. (1997). *Theoretical Treatments of Hydrogen. Bonding*. Wiley and Son, New York.
- [15]: J. F. Stoddart, L. F. Lindoy, I. M. Atkinson, in *Self-Assembly in Supramolecular Systems*, the Royal Society of Chemistry, 2000.
- [16]: L. Pauling, *The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure Of molecules*. *J. Am. Chem. Soc*, 57, 1367-1400. 1931.
- [17]: T. Steiner, *The hydrogens bond in the solid state*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41: 48–76. 2002.

- [18]: H. Kuppens, and S. M. Jessen. Geometric conditions for the formation of short intramolecular hydrogen bonds in dicarboxylic acids and their acid salts. Crystal structures of two cyclopropane derivatives containing such bonds: ammonium hydrogen carbonate and potassium hydrogen carbonate hydrate. *Zeit fur Krist* 203 :167-82. 1993.
- [19] : Zeghouana, O. Thèse d'état, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine, (2004). P 20.
- [20]: A. George, Jeffrey, (1997). An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press, Inc.
- [21]: G. E. Walrafen. Raman and infra red Spectral investigations of water structure, volume Chapitre 5 of water: a comprehensive treatise. Edited by Felix Frank, 1972.
- [22]: M. Kabuki, H. A. R. Bassoon, W. P. Codding. *Acta CSST*, C53, 739-742, 1997
- [23] : Quarriez, Mc. Chimie générale, Rock, De Boeck Université.
- [24] : Maréchal, Y. « La liaison hydrogène ». (2003).
- [25]: Jeffrey, G.A. and Saenger, M.S. *J. Chem. Phys.* 57:56-61, 1972. (1972).
- [26]: Ravishanker, G.S. Vijayakumar. And Beveridge. « STRIPS. An Algorithm for generating two-Dimensional hydrogen-bond Topology Diagram for proteins ». In: Modeling the hydrogen bond. Edited by Smith, D.A. *Am Chem Soc Symp* 569. Washing.
- [27]: Kulshova, L.N. Zorki, P.M. *Acta Cryst.* B36, 2113-2115. (1980).
- [28]: Etter, M.C. *Accs. Chem. Res.* 23:120-126. (1990).
- [29]: Etter, M.C. MacDonald, J.C. Bernstein, J. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals, *Acta Cryst.* B46; 256-62. (1990).
- [30]: Etter, M.C. *J. Phys. Chem.* 95: 4601-10.
- [31]: Bernstein, J. *Acta Crystal* B74:1004-10. (1991).
- [32]: Bernstein, J. David, R.E. Shimon, L. and Chang, N-L. *Angew Chem Int. Ed.* D. Engle: 34:1555-73. (1995).
- [33]: Davis R.E and Bernstein J. (1998). Graph Set analysis of hydrogen-bond patterns in Molecular crystals. American crystallographic association. 33,7-19.
- [34] : Chouanna, A. Thèse d'état Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine, (2004).
- [35]: Myers J.K, Pace C.N. (1996). Hydrogen Bonding Stabilizes Globular Proteins. *Biophys. J.* 71, 2033-2039.
- [I2] : Properties of H-bonding in the infrared spectral range, S. Bratos, H. Ratajczak, Pivot, Hydrogen-bonded liquids, J.C. Dore and Teixeira Ed, (1991) 221-233
Sites Internet.

- [36]: Wolf, S. P. Dean, R. T. J. Biochem. 234, 399, (1986).
- [37]: lachimie.fr © 2008-2020(6).
- [38]: www.maicours.com-spectro-infrarouge.
- [39]: A.D.Buckingham, D.Hadži « The hydrogen bond: an electrostatique interaction, Theoretical treatments of hydrogen bonding », 1-12, 1997
- [40]: S.Bratos, H.Ratajczak « Properties of H-bonding in the infrared spectral range» Pivot « Hydrogen-bonded liquids », J.C.Dore and Teixeira, 221-233, 1991
- [41]: G. A. Jeffrey. An introduction to hydrogen bonding. Oxford university press, 1997.
- [42]: U. Liddell and O. R. Wolf. The character of the absorption of some amines in the near Infrared. JACS, 55, 3547, 1933.
- [43]: S. Brats, J.-C. Luckman, G. Gallo, and H. Ratajczak. Infrared spectra of hydrogen bonded systems: theory and experiment. Ultrafast hydrogen bonding dynamics and proton transfer processes in the condensed phase, Chapitre 1, 2002.
- [44]: R. E. Rundle and M. Parasol. O-h stretching frequencies in very short and possibly symmetrical hydrogen bonds. J Chem Phys, 20, 1487-88, 1952.
- [45]: G. Herzberg. Molecular Structure, volume II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic molecules. An Nostrantand Reinhold company, New York, 1945.
- [46]: M. Kabuki, H. A. R. Bassoon, W. P. Coddling. Acta Cyst, C53, 739-742, 1997
- [47]: J. -J. Max and C. Charades. Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. J Chem Phys, 116(11), 4626-4642, 2002
- [48]: A. Novak. Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data. Structure Bonding, 18, 177, 1974
- [49]: C. P. Lawrence and J. L. Skinner. Ultrafast infrared spectroscopy probes hydrogen-bonding dynamics in liquid water. Chemical Physics Letters, 369, 472-477, 2003.
- [50]: J. R. Reamers and R. O. Watts. The structure, thermodynamic properties and infrared spectra of liquid water and ice. Chemical physics, 91, 201-223, 1984.
- [51]: R. Rey. B. Moller and J. T. Hynes. Hydrogen bond dynamics in water and ultrafast infrared spectroscopy. J Phys Chem. A, 109, 11993-11996, 2002.
- [52]: W. Makena. Stretching frequency vs bond distance correlation of o-d (h)...y hydrogen bonds in solid hydrates. Journal of Molecular structure, 147, 1-15, 1986.
- [53]: Sidgwick, N. V. & Callow R. K. (1924) abnormal benzene derivatives. J Chem Soc 125:52738.

- [54]: Y. Marital, and A. Kwiatkowski, J. Chem. Phys. 48, 3637, 1968.
- [55] : J. L. Leviel, Y. Maréchal, J. Chem. Phys. 54, 1104, 1971.
- [56] : H. T. Flakus, A. Mires J. Mol. Struc, 484, 103-115, 1999.
- [57] : G. Auvert, Dynamique et structure de la liaison hydrogène : polarisation et forme de la bande d'élongation O-H (O-D) dans l'acide adipique de 10 à 300K, Thesis, Grenoble, March 1979 ; G. Auvert, Y. Maréchal, Chem. Phys., 40, 51, G, 1979.
- [58]: A. Witkowski and M. Wojcik, Chem. Phys. 1, 9, 1973.
- [59]: H.T. Flakes, J. Mol. Stric. (Theo hem), 285, 281, 1993. [32]: M. Wusih, Mol. Phys., 36, 1757, 1978.
- [60]: M. J. Wujih, Int. J. Quant. Chem, 29, 855, 1986.
- [61]: H.T. Flakes, J. Mol. Stric. (Teochew), 187, 35, 1989.
- [62] : A.M. Aramco, H. Ratajczak, J. Baron, A.J. Barnes, E.V. Mordor and B. Silvia, Chem. Phys, 306, 57, 2004.
- [63] : A. M. Aramco, B. Silvia and H. R. Zelman, J. Mol. Stric, 520, 125, 2000.
- [64]: H. Ratajczak and A.M. Aramco, Chem.Phys. Letters, 243, 348, 1995.
- [65] : A. M. Yaremko, D. I. Ostrovskii, H. Ratajczak and B. Silvia, J. Mol. Stric, 482-483, 665, 1999.
- [66]: P. Blaise, M. J. Wick and O. Henri-Rousseau, J. Chem. Phys. 122, 64306, 2005.
- [67] : B. Boulil, O. Henri-Rousseau, P. Blaise, Chem. Phys., 126, 263, 1988.
- [68] : M, E, A, Benmalti, et al. Theoretical study of the ν -O-H IR spectra for the hydrogen bond dimers from the polarized spectra of glutamic and 1-naphthoic acid crystals: Fermi resonance effects, spectrochim, Acta A: Moll Bromol. Spectrosc, 10, 1016,2009.

Chapitre II

Mesures de la liaison hydrogène par les nouveaux méthodes

Introduction

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque pour l'investigation des architectures moléculaires (structure cristallines). Cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire. Elle sera utilisée pour l'étude de la structure d'un solide minérale.

Généralement, la résolution d'une structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X se fait soit : par la méthode de Patterson ou par la méthode directe (résolution des problèmes de phase des réflexions). Ceci conduit à un model partiel ou complait qui sera affiné et complété en utilisant la méthode de moindres carrés. Au cours des affinements on doit minimiser le facteur de réalisabilité R définies

$$R = \frac{\sum (|F_{Obs}| - |F_{Cal}|)}{\sum |F_{Obs}|} [1].$$

Pour comprendre les différentes interactions et contacts dans le cristal, il est nécessaire de représenter la surface d'Hirshfeld (SH). Il a été montré récemment que la surface d'Hirshfeld est une méthode très efficace pour caractériser les interactions intra- et intermoléculaires.

Cette recherche directe est facilitée en calculant la Fourier différence avec les réflexions à bas θ (généralement pour $\sin\theta / \lambda < 0,5$) qui contiennent l'information des atomes d'hydrogène. Cette détection est d'autant plus précise que la liaison hydrogène est forte, donc les atomes d'hydrogène bien localisés (typiquement pour $U_{iso} < 0,04 \text{ \AA}^2$). [2].

1-Généralité sur les rayons X :

1-a- Historique :

Découverts en 1895 par le physicien Allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström

$$(1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}).$$

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Angström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : Un cristal constitue donc un réseau trois dimensions qui peut diffracter les rayons X. En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce Rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X [3].

1-b- Nature des rayons X :

Les rayonnements X sont des rayonnements électromagnétiques de très courte longueur d'onde et donc très pénétrants [4]. Ils se déplacent dans le vide à la vitesse de la lumière c . Un rayonnement (ou une onde) électromagnétique consiste en la propagation d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{B} perpendiculaires. Ces champs oscillent en phase et sont eux-mêmes perpendiculaires à la direction de propagation.

Une onde électromagnétique sinusoïdale est caractérisée par sa fréquence de vibration ν (ou par sa période $T = 1 / \nu$) et par son amplitude. La longueur d'onde est la distance que parcourt l'onde pendant une période,

Soit $\lambda = c T = c / \nu$. En général, un rayonnement

électromagnétique est constitué par la superposition de rayonnements de fréquences différentes. Certaines interactions du rayonnement électromagnétique avec la matière, comme l'effet photoélectrique, ne sont pas explicables dans le cadre du modèle ondulatoire, mais peuvent s'interpréter si l'on considère

Le rayonnement comme un flux discontinu de paquets d'énergie (ou quanta d'énergie) appelés photons. Chaque photon Transporte, à la vitesse de la lumière, un quantum d'énergie E bien déterminée, liée à la Fréquence n du rayonnement par la relation de Planck Einstein :

$$E = h \nu ; h \text{ est la constante de Planck : } h = 6,6236 \cdot 10^{-34}$$

Les rayonnements électromagnétiques Les rayonnements électromagnétiques se présentent donc sous les deux aspects Complémentaires, ondulatoires et corpusculaires. L'aspect corpusculaire devient marqué lorsque la longueur d'onde du rayonnement est plus petite que la dimension des objets Avec lequel celui-ci interagit [5]. Les rayons X utilisés sont plus courte de longueur d'onde (de 0, 05 à 1Å) et la fréquence étant environ 1000 fois celle de rayons lumineux, le photon X possède une énergie bien plus grande que le photon de lumière [6].

On considère ici des ondes caractériser par leurs long d'onde(55,56) Figure 1

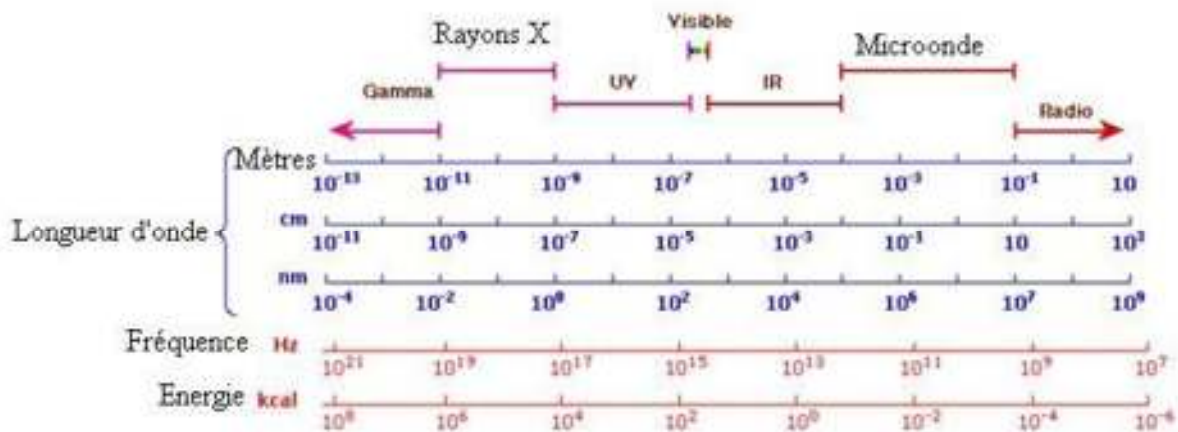


Figure 1 le spectre électromagnétique

1-c- Caractéristiques des rayons X :

- ❖ Invisibles, Inaudibles.
- ❖ Se déplacent à la vitesse de la lumière $3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$.
- ❖ Se déplacent en ligne droite ; se caractérisent par une fréquence U exprimée en hzou s^{-1} .
- ❖ . Une période $T = 1/ U$ exprimée en s.
- ❖ Une longueur d'onde λ représentant la distance parcourue en une période.
- ❖ Transportent de l'énergie [7].

1-d- Production des rayons X :

Les tubes à rayons X (Figure 2) fonctionnent de la manière suivante. Dans une Enceinte de verre où règne un vide poussé, des électrons sont émis par un filament dans Lequel circule un courant électrique. Ceux-ci sont accélérés en direction d'une anode par Un champ électrique créé par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 150 KV) entre le filament qui sert de cathode et l'anode. Ces électrons entrent en collision avec La cible que constitue le métal de l'anode .Les électrons, se déplaçant à une vitesse très élevée, ont une énergie cinétique suffisante pour perturber les couches électroniques Internes des atomes de la cible. Ces atomes, dans un état excités, vont alors émettre des Rayons X en retournant à leur état fondamental.

L'énergie cinétique des électrons incidents est déterminée par la tension d'accélération

ΔU :

$$E_{\text{cin}} = e \Delta U$$

Dans la relation précédente, e correspond à la charge électrique de l'électron ($e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

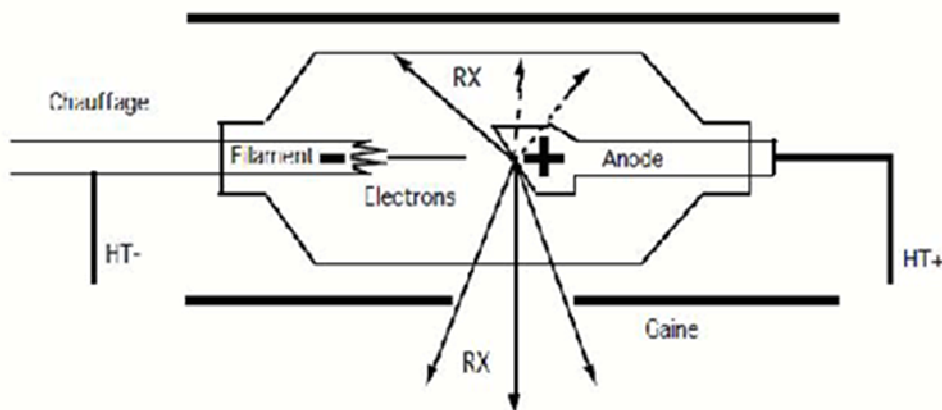


Figure 2 : Schéma d'un tube à rayons X

HT : haute tension d'accélération.

RX : rayons X émis par l'anode.

L'interaction des électrons rapides avec la matière se traduit globalement par un Ralentissement des électrons, et l'énergie cinétique perdue se manifeste sous différentes Formes. Une fraction importante de cette énergie ($\approx 99\%$) est convertie en chaleur et Augmente l'énergie interne de la substance. Le reste ($\approx 1\%$) est rayonné hors de la Substance sous forme de photons X.

1-e- Interaction rayon X-matière :

Deux types d'interactions entre photon X et matière sont envisageables : l'effet Photoélectrique et l'effet Compton.

1-e-a- L'effet photoélectrique :

Cela consiste en l'arrachement d'un électron de la couche profonde d'un atome. L'effet Photoélectrique est négligeable aux hautes énergies parce que quand l'énergie de photon est nettement supérieure à l'énergie des électrons de la couche K, il devient impossible au Photon X de donner toute son énergie à un électron [8].

1-e-b- L'effet Compton :

Il s'agit d'une diffusion du photon incident associé à une perte d'énergie [9].

1-f- Diffraction des rayons X :

1-f-a- Principe :

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal [3]. 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 cristallines, 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 (h, k, l) dans un système de repère de l'espace. Ces techniques permettant aussi de distinguer les produits cristallisés des produits amorphes (verres...) les quels 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 3).

La relation de Bragg (avec n : entier naturel non nul) : $2d(hkl) \sin \theta = n \lambda$

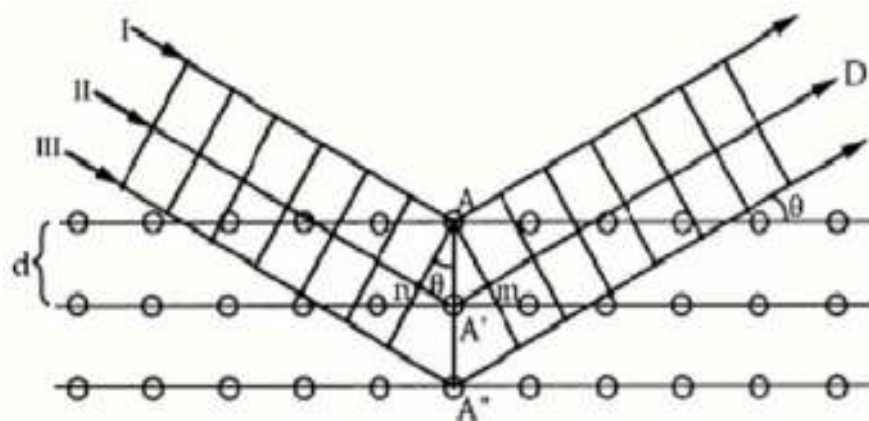


Figure 3 : Schéma de la diffraction des rayons X par un cristal.

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 4). Pour qu'il 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 [10].

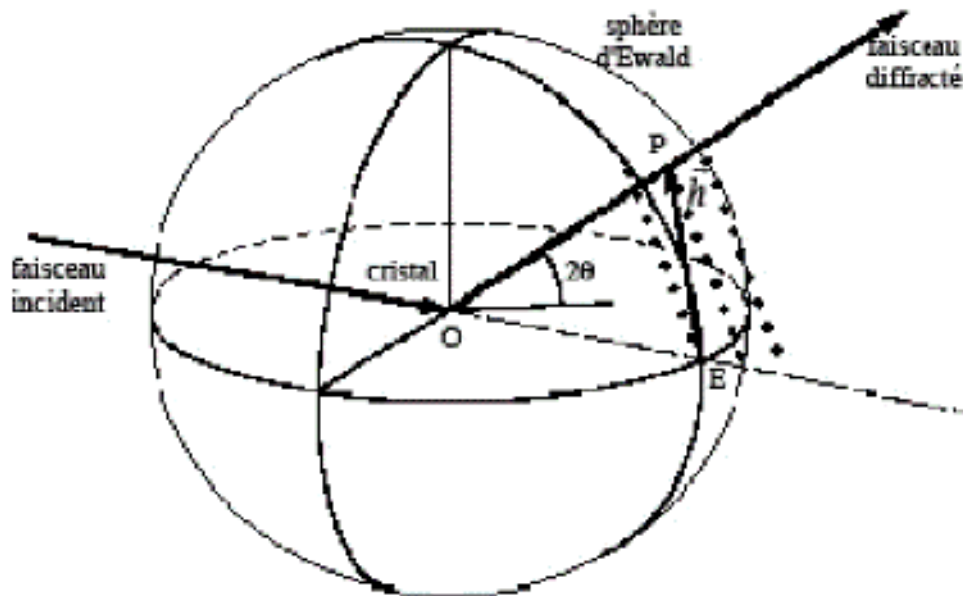


Figure 4 : La sphère d'Ewald permet une représentation simple de la condition de.

1-f-b- Diffractomètre Nonius Kappa CCD :

Le diffractomètre kappa CCD à 4-cercles Bruker (Nonius) est dédié à l'étude monocristaux. Cependant il permet aussi l'étude des textures de matériaux polycristallins [11].

Après la synthèse des produits, des cristaux ont été utilisés

Pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre quatre cercles Kappa CCD (Charge Coupled Device) (Figure 5).



Figure 5 : Diffractomètre à rayons X de géométrie Kappa CCD.

Cet appareil de géométrie Kappa est caractérisé par les quatre éléments :

1. Une source des rayons X.
2. Un monochromateur à lame de graphite.
3. Un goniomètre permettant la rotation du cristal autour des trois axes et le positionnement des plans réticulaires en position de diffraction dans le plan horizontal (plan du détecteur).
4. Un détecteur bidimensionnel de type CCD dont la grande sensibilité permet de mesurer la diffraction de cristaux de petite dimension (5. 10 mm) ou possédant un faible Pouvoir diffractant [11].

1-g- Principe de la détermination structurale :

1-g-a- Introduction :

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 leurs phases, rapportées 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 $I(H)$. Par conséquent seuls les modules $|F(H)|$ 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 [7].

.Contrairement à la méthode de Patterson qui vise à déterminer un modèle structural sans passer par l'information de phase, les méthodes directes cherchent à retrouver la phase, ou Plus exactement faire des restrictions sur les valeurs possibles de la phase, à partir des intensités mesurées. Les principes généraux de ces méthodes. Elles reposent sur deux propriétés importantes de la densité électronique :

- ❖ La densité électronique est positive en tous points (positivité).
- ❖ La structure est composée d'atomes discrets (atomicité) [12].

1-g-b- Enregistrement des données :

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction a consisté à sélectionner un bon cristal, de faible mosaïcité, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible .L'enregistrement des données a été effectué en deux temps, tout d'abord une mesure rapide a permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire pour l'acquisition globale de données, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrements des données. Ensuite on lance les mesures. Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD, et l'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images. [13].

1-g c- Intégration des intensités :

L'intensité d'une réflexion est calculée à l'aide du programme EVAL-14[14] qui chacune des images en boîtes contenant une réflexion.

A partir d'un masque, notamment défini par le faciès et la taille du cristal, le logiciel sépare Pour chaque boîte les NP pixels d'intensité P, attribués au pic de diffraction (typiquement 200) des NB pixels d'intensités, B attribués au bruit de fond (typiquement 1500), et fait une moyenne $\langle B \rangle$ du bruit de fond.

L'intensité nette et l'erreur associée sont calculées suivant les formules ci-dessus :

$I_{net} = \sum_{N_p} (P - \langle B \rangle)$	et	$\sigma(I_{net}) = \left[\sum_{N_p} P + \frac{N_p}{N_B} \sum B \right]^{1/2}$
--	----	--

1-g d- Traitement des intensités :

Les données sont réduites et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation par le Programme **EVAl-14**[15] On détermine une maille plus précise en affinant la maille trouvée lors de l'étude préliminaire avec toutes les réflexions mesurées, pendant l'enregistrement à l'aide du programme **POSTREF**[16]. En général, on recommence l'intégration avec ces nouveaux paramètres. Le logiciel **NANNY** [17] produit en fichier listant, pour chaque réflexion hkl, son intensité et l'erreur associée et affiche les statistiques du jeu de données. Il donne en particulier des valeurs (**Rsym** et **Rmes**) qui permettent de s'assurer que les réflexions équivalentes ont bien des intensités comparables et de confirmer le choix du groupe de Laue. Rmes, toujours supérieur à Rsym, est plus fiable car il prend en compte le nombre de fois, où chaque réflexion a été mesurée (redondance). Idéalement, ces valeurs doivent être autour de 5%, ou en tout cas inférieures à 10%, voire 15% au maximum.

Le programme **SADABS** [16] est fréquemment utilisé. Il produit un fichier de données corrigées, à partir du fichier produit précédemment. Il permet de s'affranchir à des erreurs systématiques de l'enregistrement, d'effectuer une correction empirique de l'absorption du cristal et de visualiser certaines statistiques de l'enregistrement utiles lors de la résolution. Une valeur de (Rsym plus petite est ainsi généralement obtenue

1-g-e- Réduction des données et correction d'absorption :

L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire du programme COLLECT [10]. Les intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont été réalisées par les deux programmes SCALEPACK et DENZO [11].

1-h- Résolution structurale :

La résolution d'une structure cristalline est le résultat d'approximations successives basées sur le fait que la réception du motif structural et l'image de diffraction sont liées l'une à l'autre par des sommations de Fourier.

La structure cristalline de composé synthétisé a été résolue par les méthodes directes à l'aide de programme **SIR 2002** [18] et **SHELXS-97** ; Les différents paramètres structuraux : positions atomiques, paramètres de déplacement isotropes et les occupations statiques des Sites cristallographiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliqués sur le carré des modules des facteurs de structure, à l'aide du programme **SHELXL-97**. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes Fourier différence et calculées géométriquement par l'intermédiaire des programmes **CALC-OH** [19] ou **XHYDEX** [20]. Tous ces programmes ont été utilisés par l'intermédiaire de l'interface **WinGX** [21] (**Figure 6**).

Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide Figure 6 : Organigramme général de détermination structurale par WinGX des programmes **Diamond** version 3.1 [22] et **Ortep** [23].

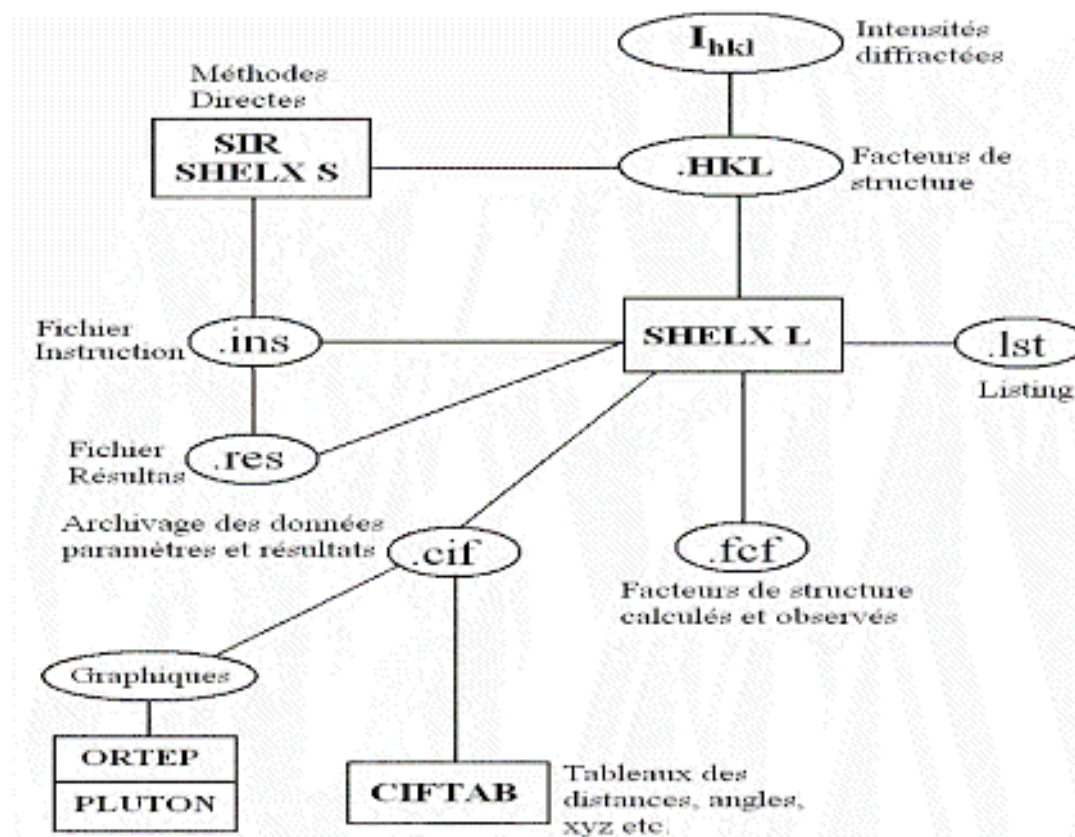


Figure 6 : Organigramme général de détermination structurale par WinGX.

Il faut donc pouvoir localiser quelques atomes pour commencer le processus. Les deux importantes méthodes de détermination structurale, la méthode de Patterson et les méthodes directes, qui diffèrent par le fait que la première va donner quelques informations sur les positions atomiques, alors que la seconde, fournira des informations sur les phases et permettra de calculer une série de Fourier.[16].

Les méthodes directes :[24,25].

Les méthodes directes sont généralement utilisées pour obtenir une bonne approximation des phases de facteurs de structure. Elles sont également appelées les méthodes Mathématiques, car elles sont basées sur les calculs de statistique et de probabilités pour la détermination des phases. La connaissance des phases permet alors de calculer la densité électronique et de déduire les positions atomiques. Elles sont basées sur des hypothèses très Simples :

- La densité électronique est positive partout dans l'espace.
- les atomes sont des objets séparés. La densité électronique est fortement « piquée »

à leur position.

- les amplitudes des facteurs de structures contiennent des informations sur leurs phases.

Les deux programmes utilisés sont : **SHELXS-86** [26].et **Sir** [27], qui existent sous différentes Versions :

1) Les programmes SHELX :

- ❖ version est **SHELX-86** qui permet d'obtenir la structure, soit par les plus anciennes méthodes directes, soit par la méthode de Patterson.
- ❖ **SHELXS-97** est une version plus récente, qui fournit les mêmes informations que SHELXS-86, à savoir un jeu de pics qu'il faut interpréter en fonction de la nature chimique du composé
- ❖ Le dernier programme de George Sheldrick est **SHELXD**, qui est plus orienté vers les grosses molécules et les petites protéines.

2) les programmes Sir :

Les programmes **Sir92** et **Sir97** sont sensibles au contenu de la maille et peuvent ne pas trouver la structure, si le contenu est loin de la vérité (présence d'un atome lourd non prévu, solvant tels que CH₂Cl₂, CHCl₃,...).

Le programme **Sir2004** est une version plus récente, orienté vers les grosses molécules et les petites protéines.

La différence avec les programmes SHELXS, est que les programmes tentent une interprétation du motif et vont donc affecter des atomes aux pics.

L'ensemble de ces programmes, possède une sortie au **.res**, au format SHELXL-97 qui peut être éditée et transformée en un fichier d'instruction **.ins**.

I-h-a- Affinement des structures :

A la fin des étapes précédentes, on obtient les coordonnées atomiques, soit de la totalité du motif hors hydrogène, soit seulement d'une partie de la structure. Fréquemment et en particulier, lorsque le modèle est trouvé grâce aux méthodes directes, l'assignation des atomes peut être correcte et certains atomes n'ont même pas d'assignation c'est-à-dire de pics. De plus, les coordonnées sont très souvent approximatives et de nombreux détails de la structure restent à déterminer : atomes légers, hydrogènes, solvants, désordres, etc. Le chemin qui mène au modèle initial à la structure finale est appelé, Affinement de la structure.

Dans la plupart des cas, ce chemin conduit très rapidement à la structure, mais peut être parfois très difficile. [26,27].

Au cours de l'affinement il est nécessaire d'analyser les résultats. Il faut vérifier que toutes les distances interatomiques et les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et

conformes aux données de la stéréochimie. De même les ellipsoïdes d'agitation thermique doivent avoir des volumes compatibles avec ceux des atomes voisins

L'affinement est réalisé par le programme SHELXL97 [28] qui ajuste les carrés des facteurs $F(hkl)$ par la méthode des moindres carrés. Pour caractériser la confiance que l'on peut accorder à une hypothèse structurale, on utilise les facteurs de réalisabilité R et R_w défini par [12] :

$$R = \frac{\sum | |F_o| - |F_c| |}{\sum |F_o|}$$

$$R_w = \left\{ \frac{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w (F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

Où les indices o et c se rapportent aux données observées, et calculées. La bonne qualité de R et R_w est donnée par S [13]

$$G.O.F. = S = \left\{ \frac{\sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_{obs} - N_{var})} \right\}^{1/2}$$

Whkl: est le poids attribué à la tache de diffraction de vecteur réciproque. **Nobs:** est le nombre des réflexions.

Nvar: est le nombre total des paramètres affinés [29].

Le programme le plus utilisé dans l'affinement, est le **SHELXL**. Le Principe de ce programme est résumé dans l'organigramme ci-dessous.

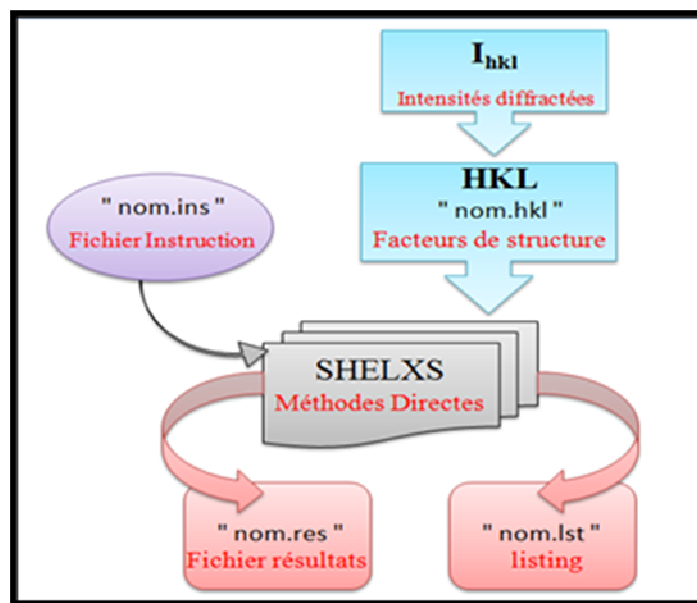


Figure -7 : Schéma d'exécution du programme SHELXS.[30].

Seulement deux fichiers sont nécessaires, le fichier **hkl** qui contient les réflexions sous la forme h, k, l, (f2) et le fichier **ins** qui contient à la fois les différentes instructions pour l'affinement et les coordonnées atomiques. Durant l'affinement, un résumé des opérations apparaît quatre sur l'écran et une sortie plus complète est donnée dans le fichier **.lst**. Après plusieurs cycles d'affinement, un fichier **res** est généré. Les fichiers **cif** et **fcf** sont utilisés à la fin de l'affinement, lorsque la structure est totalement résolue. Toutes les instructions sont basées sur un maximum de caractères, comme TITL, CELL, ZERR (Z nombre de motifs dans la maille, ERR écart types sur les paramètres de la maille), LATT, SFAC, UNIT, MERG, etc...

Les atomes doivent être placés entre l'instruction UNIT et la dernière instruction HKLF.

Le programme SHELXL rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Le classement et le conditionnement des réflexions équivalentes (merging) sont contrôlés par l'instruction MERG.

Les réflexions équivalentes sont alors moyennées, toutefois, par défaut, les paires de Friedel ne sont pas moyennées dans le cas des groupes non-centrosymétriques.[26,27].

1 - h - b - Corrections d'absorption et d'extinction secondaire :

A la fin de l'affinement, les corrections de l'absorption et de l'extinction secondaire sont également effectuées si nécessaire. La correction d'absorption est rendue nécessaire car l'intensité de chaque réflexion est atténuée suivant l'équation $I = I_0 \cdot e^{-\mu \ell}$ où ℓ représente le chemin en mm parcouru par les RX à travers le cristal et μ le coefficient d'absorption en mm^{-1} , qui dépend de la composition atomique du cristal.

Plus μ est élevé, plus le cristal va absorber le rayonnement incident. Si on considère x comme la taille moyenne du cristal en mm, une correction d'absorption à partir du facies (i.e. en calculant exactement le chemin parcouru par les RX dans le cristal pour chaque réflexion) est nécessaire si $\mu \cdot x > 3$ et acceptable si $1 < \mu \cdot x < 3$.

Une correction empirique est suffisante si $\mu \cdot x < 1$, elle est faite par le logiciel SADABS [31]. Aucune correction n'est requise si $\mu \cdot x < 0,1$.

1 - h - c - Détermination des positions des atomes d'hydrogène :

Il existe deux méthodes pour la localisation des atomes d'hydrogènes : La méthode de calcul et la méthode de différence de Fourier.

la méthode de calcul et la méthode de différence de Fourier.

Il est aussi possible de localiser les atomes d'hydrogène parmi les premiers résidus d'une carte Fourier différence en fin d'affinement, et ainsi de vérifier et préciser les calculs de valence.

Cette recherche directe est facilitée en calculant la Fourier différence avec les réflexions à bas θ (généralement pour $\sin\theta / \lambda < 0,5$) qui contiennent l'information des atomes d'hydrogène. Cette détection est d'autant plus précise que la liaison hydrogène est forte, donc les atomes d'hydrogène bien localisés (typiquement pour $U_{iso} < 0,04 \text{ \AA}^2$).

Il faut cependant confirmer la position trouvée pour l'hydrogène en observant son environnement.

On observe généralement des distances O-H autour de 1Å. La liaison étant d'autant plus forte que cette distance est plus courte.

On peut affiner les paramètres des atomes d'hydrogène, en tenant compte les considérations géométriques (liaisons et angles).

La valeur du paramètre de déplacement atomique isotrope peut être affinée soit librement, soit en contraignant tous, ou une partie des atomes d'hydrogène à adopter une valeur identique ou encore en le fixant à une valeur correspondant à environ 1,3 fois le paramètre de déplacement atomique isotrope, équivalent de l'atome auquel il est lié.

1 - h - d - Analyse, interprétation et présentation des résultats :

A la fin de l'affinement réussi d'une structure, on obtient un modèle contenant les positions atomiques de l'ensemble des atomes de la molécule, la validité du modèle est estimée à l'aide de différents facteurs d'accord. Ces facteurs doivent converger vers un minimum, les trois facteurs les plus couramment utilisés sont :

Le facteur pondéré basé sur les F^2 : wR (ou $wR2$ dans SHELXL), qui est plus

Spécifiquement relié à un affinement sur les F^2 :

$$R = [w (F_{02} - F_{c2})^2 / \sum w F_{02}]$$

Le deuxième facteur non pondéré est basé sur les F : R (ou RI dans SHELXL).

$$R = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$$

Le dernier facteur est connu sous le nom de « goodness of fit » : $Goof$, ou simplement S .

$$S = [\sum w (F_{02} - F_{c2})^2 / (N_R - N_P)]^{1/2}$$

Dans cette équation, NR est le nombre de réflexions indépendantes et NP le nombre de paramètres affines (nombre de variables).

Théoriquement, si le schéma de pondération est bien choisi, la valeur de S doit être voisine de U_n .

En résumé, pour juger la validité d'une structure, il faut s'assurer des critères suivants :

- 1 - Les valeurs des facteurs d'accords R et wR_2 .
- 2 - L'examen des facteurs de température anisotropes.
- 3 - Vérifier la bonne convergence de l'affinement et la valeur du déplacement moyen des atomes sur l'écart type, qui doit être le plus petit possible (mean shift / esd).
- 4 - Le goodness of fit (GOF) doit être voisin de U_n .
- 5 - La structure doit être chimiquement correcte.

La présentation des structures sous forme d'illustrations graphiques par différents programmes de dessin tels que : Ortep3, Mercury, Diamand, Platon et POV-Ray, sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective et en projection des molécules et de leurs structures.

Ce qui permet de générer des vues des structures et aussi de calculer les différentes valeurs qui caractérisent le composé étudié (liaisons, angles de liaisons).

Ces cinq acquisitions s'appuient sur une observation technique de la représentation graphique des structures étudiées, selon les trois directions de l'espace et en fonction du choix de style de dessin : Stick ou Ball.

Ces programmes, permettent d'établir une vue de l'unité asymétrique isolée mono ou stéréo ou une vue en perspective. Les atomes sont généralement représentés par des sphères ayant différentes tailles en fonction des rayons atomiques correspondants, sauf pour le programme ORTEP, qui prend en considération les facteurs d'agitation thermique et par suite les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïde de probabilité. Notons, que ces programmes nous ont aidés considérablement à la compréhension et à la description des structures moléculaires et cristallines.

L'accès à la dernière étape sera souscrit, ce dernier consiste à tabuler les différentes paramètres de la structure, à savoir :

Les tables des Fobs - Fcal

Les tables des coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes.

Les tables des principales distances et angles intra et inter moléculaires Table du fourrier finale.

2. Structure cristalline, caractérisationspectroscopique, calcul DFT et analyse de surfaceHirshfeld du perchlorate de p-toluidiniumIntroduction [32] :

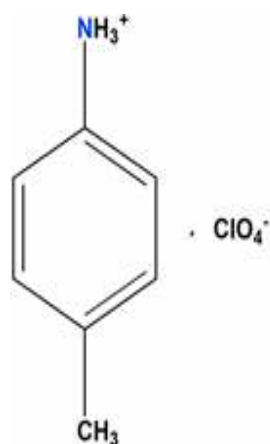
Les matériaux hybrides ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche du fait qu'ils rassemblent les propriétés des molécules organiques et des composés inorganiques. Cette symbiose entre deux types de chimie trop longtemps considérés comme antagonistes s'hybrident à merveille et libèrent des propriétés complètement nouvelles, et ouvre un vaste Champ d'investigations pour le chimiste.

Selon cette approche, les composés hybrides à base de Perchlorates ont été particulièrement étudiés du fait des propriétés physiques intéressantes qu'ils présentent comme la ferroélectricité [perchlorate de pyridinium (Czarnecki et al. 1994), perchlorate de pyridin-4-ylmethanaminium (Cui et al. 2016).

Dans ce contexte, nous avons tenté d'explorer les systèmes $A [ClO_4]$ (A : cation organique dérivant de l'anilinium), tel qu'il se présente aux différentes techniques de synthèse, de caractérisation et d'analyse structurale ainsi que du calcul théorique DFT. Dans ce travail nous présentons la synthèse, les caractérisations spectroscopiques IR et UV-visible ainsi que la DRX sur poudre, la structure cristalline, le calcul DFT et l'analyse de surface Hirshfeld d'un nouveau matériau hybride à base de perchlorate et p-toluidinium de formulation $(C_7H_{10}N)[ClO_4]$ (I).

Les résultats obtenus ont montré que les statistiques d'affinement sont meilleures et que les cartes résiduelles de densité sont plus claires pour les modèles de densité de charge autres que celui utilisant l'affinement d'atomes sphériques. La structure a été ensuite analysée en termes de géométrie, d'empilement moléculaire et d'interactions intra et intermoléculaires. L'analyse de la surface Hirshfeld des contacts intermoléculaires a par conséquent montré que les contacts H...H, suivis par les interactions O...H et C-H $\cdots\pi$ sont ceux qui dominent dans cette structure cristalline.

Structure de de perchlorate et p-toluidinium de formulation $(C_7H_{10}N)[ClO_4]$ (I).[32].



2-a. Analyse structurale :

L'unité asymétrique du composé $(C_7H_{10}N)[ClO_4]$ est formée d'un anion Perchlorate $[ClO_4]^-$ et d'un cation organique $(C_7H_{10}N)^+$ (Fig. 8). Tous les atomes occupent des positions générales (4e) et possèdent des faibles facteurs d'agitation thermique comparables à l'exception de celles des atomes d'oxygène (O1, O2, O3 et O4) du groupement perchlorate qui sont relativement élevés ($U_{eq} > 0,1 \text{ \AA}^2$).

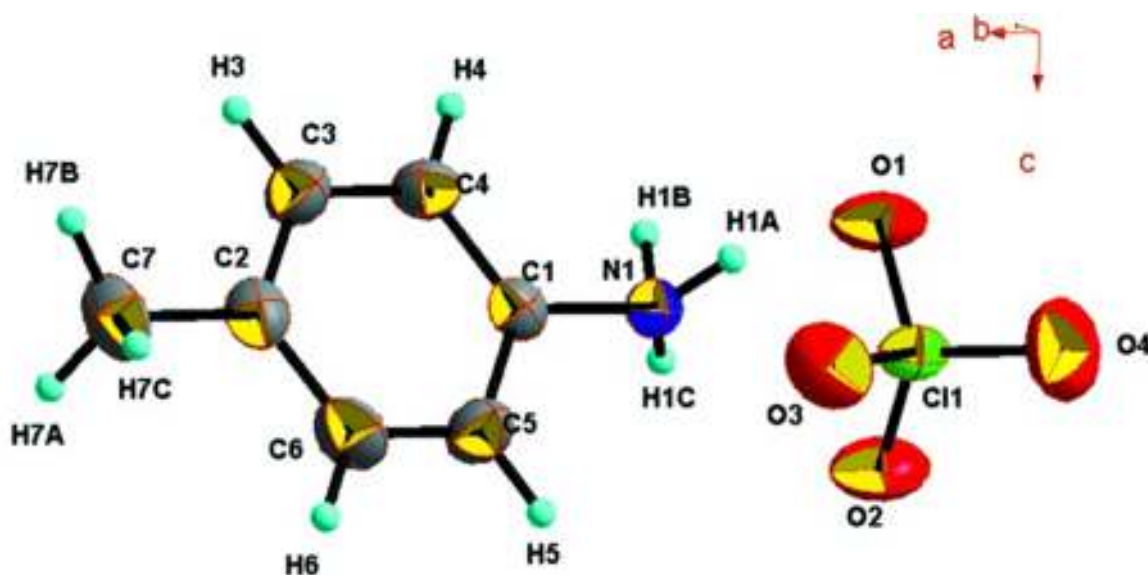


Figure 8 :L'unité asymétrique de $(C_7H_{10}N)[ClO_4]$ (I). Les ellipsoïdes d'agitation thermique ont 30% de probabilité d'existence.

L'environnement de l'atome de chlore Cl1 est tétraédrique avec une déformation considérable. En effet, les longueurs des liaisons Cl—O varient de 1,394 (5) à 1,421 (4) Å. Quant aux angles ils présentent une nette dispersion par rapport à l'angle d'un tétraèdre régulier (109,47°), puisque l'intervalle est compris entre 105,3 (2) ° et 111,7 (4) °. Ces valeurs sont comparables à celles du même anion associé avec d'autres types de cations Kapoor et al. Les cations organiques (C₇H₁₀N)⁺ occupent des positions générales et assurent l'équilibre des charges négatives excédentaires portées par les anions [ClO₄]⁻. La valeur moyenne de la liaison C—C dans le cycle aromatique est égale à 1,371 (8) Å. La distance C—N [1,451 (6) Å] dans le cation organique p-toluidinium est plus longue que la même distance dans le p-toluidine neutre [1,386 (4) Å ; Ploug-Sørensen & Andersen, 1985, ceci est due à la protonation du groupement amine de la base organique p-toluidine. Les angles C—C—C et C—C—N sont compris entre 118,1 (5) et 121,6 (6) °, ils ne présentent pas d'anomalies et ils sont comparables à ceux du même cation associé avec d'autres types d'anions.

2-b. Caractéristiques supramoléculaires :[32].

La cohésion structurale dans l'édifice cristallin est assurée par cinq liaisons hydrogène de type N—H...O établies entre les cations et les anions. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont donnés dans le Tableau 1

Tableau 1 : Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1A...O1	0.89 (1)	2.26 (4)	3.011 (6)	142 (6)
N1—H1A...O1ⁱ	0.89 (1)	2.18 (5)	2.891 (6)	137 (6)
N1—H1B...O1ⁱ	0.89 (1)	2.44 (6)	2.891 (6)	112 (6)
N1—H1B...O3ⁱⁱ	0.89 (1)	2.42 (6)	2.959 (7)	120 (5)
N1—H1C...O2ⁱⁱⁱ	0.89 (1)	2.08 (3)	2.882 (6)	150 (6)

Codes de symétrie : (i) $-x + 1, -y, -z + 1$; (ii) $x, y + 1, z$; (iii) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$

Dans la structure du composé (C₇H₁₀N)[ClO₄], les anions et les cations sont reliés par deux liaisons hydrogène N1—H1B...O1ⁱ [code de symétrie: (i) $-x + 1, -y, -z + 1$] et N1-H1B...O3ⁱⁱ [code de symétrie: (ii) $-x, y + 1, z$] pour former des motifs supramoléculaires $R_2^4(8)$ autour du centre d'inversion cristallographique situé à (0, 0, z). Ces motifs R_2^4 positionnés

Sur l'unité de translation le long de la direction [010] sont aussi reliés par deux liaisons hydrogène $N1-H1A \cdots O1$ et $N1-H1A \cdots O1^i$ pour former un nouveau motif supramoléculaire supplémentaire de type $R_2^2(4)$. Ces nouveaux motifs $R_2^2(4)$ occupent aussi le centre d'inversion cristallographique situé à $(0, \frac{1}{2}, z)$. La translation infinie des deux motifs $R_2^4(8)$ et $R_2^2(4)$ construit une super molécule sous forme d'une chaîne unidimensionnelle (1D) parallèle à la direction [010] (Fig. 9). Les chaînes adjacentes reliées par l'axe 21 sont connectées à travers la liaison hydrogène $N1-H1C \cdots O2^{iii}$ [code de symétrie $:(iii) -x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$] située sur l'axe 2_1 le long $(0, y, \frac{1}{4})$, en donnant lieu au motif $R_4^4(12)$ (Fig10). Ces connections forment des couches Bidimensionnelles d'anions et de cations construites à partir de motifs répétitifs $R_2^4(8)$, $R_2^2(4)$ et $R_4^4(12)$ s'étendant parallèlement au plan (100) (Fig11). Une succession de couches moléculaires parallèles au plan (100) et situées à $x = 2n + \frac{1}{2}$ ($n \in Z$) est représentée dans la Fig. 09.

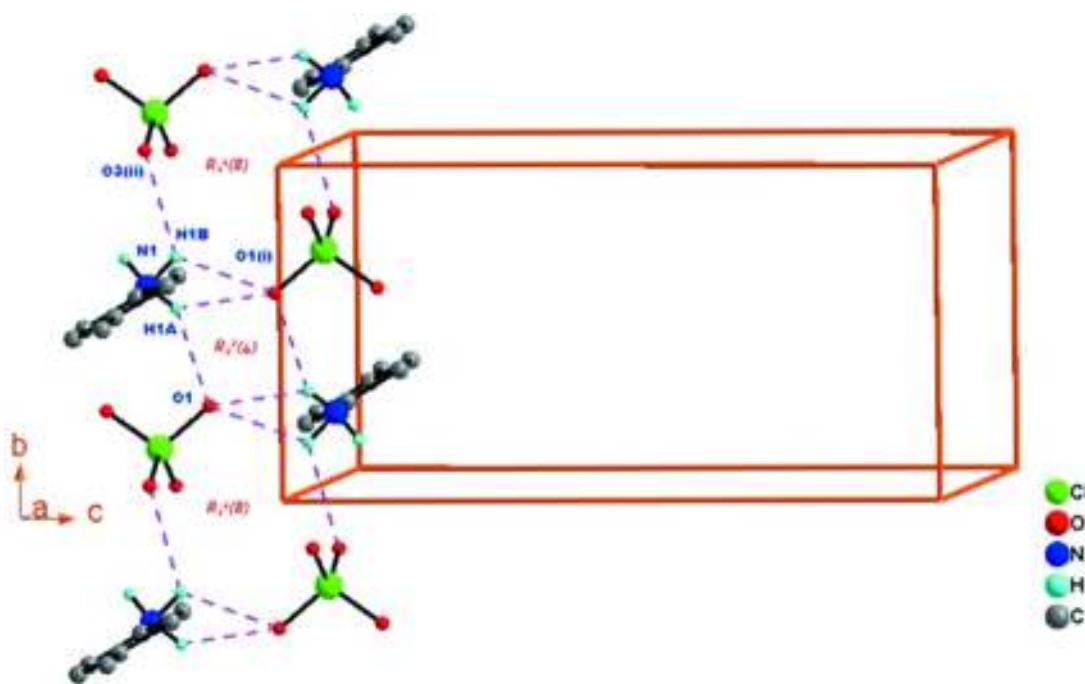


Figure 9 : Une partie de la structure cristalline du composé (I) montrant la formation de la chaîne supramoléculaire unidimensionnelle, construite par les motifs $R_2^4(8)$ et $R_2^2(4)$ s'étendant le long de direction [010].

Projection selon la direction [100] d'une partiela structure cristalline du composé (I)

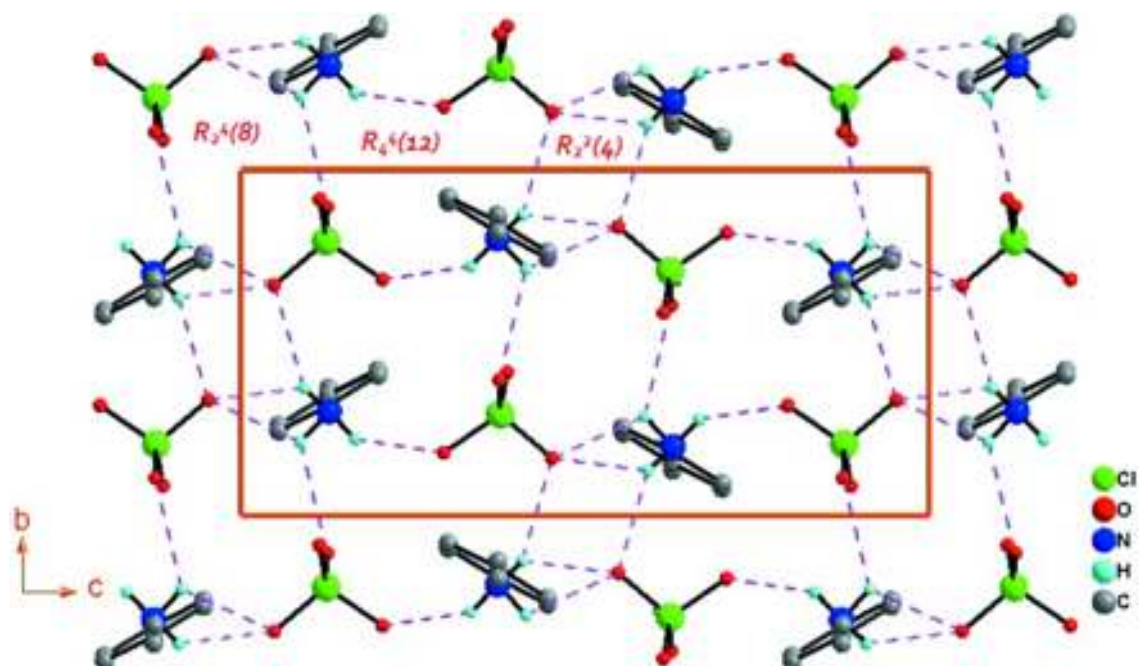


Figure10 :Projection selon la direction [100] d'une partie de la structure cristalline du composé (I) montrant la formation de la couche moléculaire, construite par les motifs $R_2^4(8)$, $R_2^2(4)$ et $R_2^4(12)$, parallèle au plan (100).

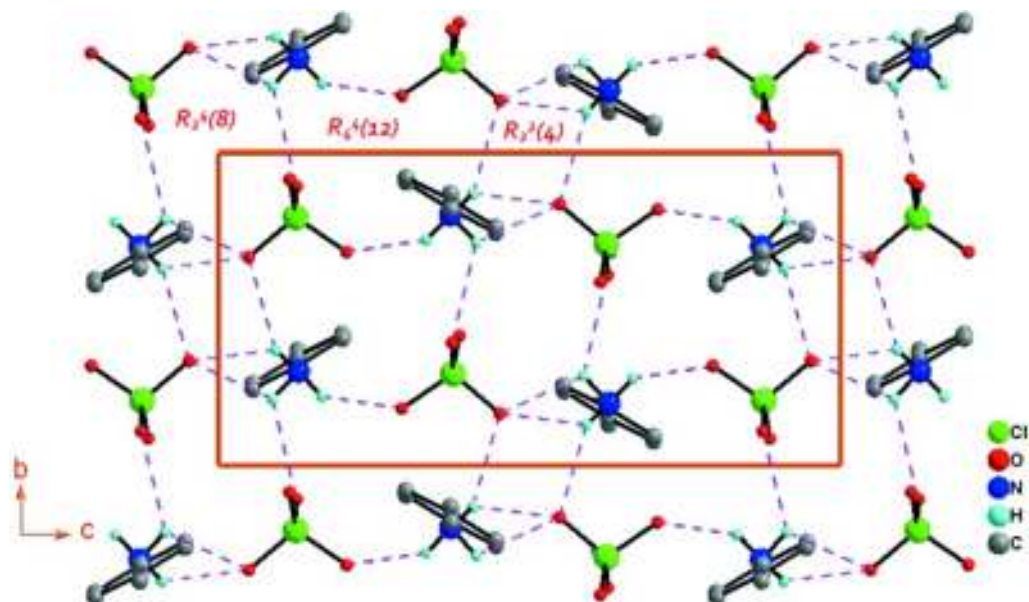


Figure 11 : Vue en perspective de la structure cristalline du composé (I) montrant les couches moléculaires parallèles au plan (100).

2-c. Caractérisations par DRX sur poudre, IR et UV-Vis : [32].

La diffraction des rayons X sur poudre, à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) du composé (I) a été effectuée au moyen d'un diffractomètre à deux cercles Bruker D8 Advance dans la gamme angulaire $8-70^\circ$ en 2θ avec un pas de comptage de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 1 seconde. Les diffractogrammes de poudre expérimental et calculé à l'aide du programme PowderCell (Kraus & Nolze, 1999) sont présentés dans la Fig. 12. La comparaison des deux diffractogrammes montre sans ambiguïté la préparation du composé $(C_7H_{10}N) [ClO_4]$ à l'état pur.

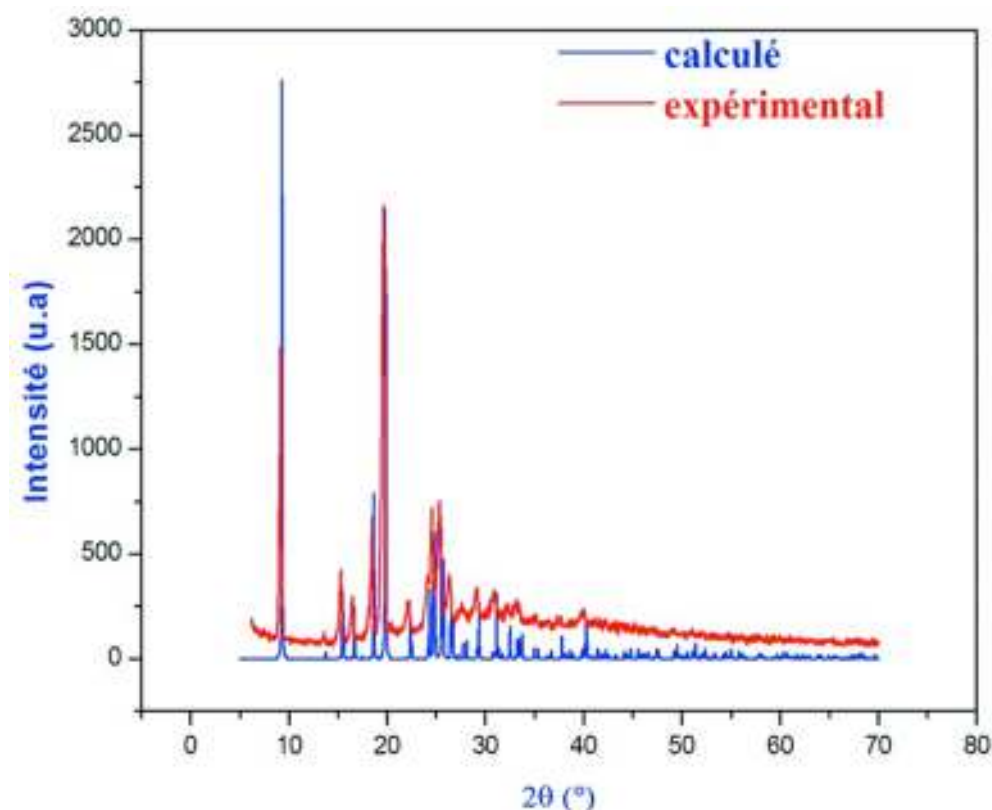


Figure12 : Diffractogrammes de poudre expérimental et calculé du composé (I).

En se basant sur des études IR faites sur des composés ayant des similitudes avec le composé $(C_7H_{10}N) [ClO_4]$ (Drozd & Dudzic, 2013; Anitha *et al.* 2014 ; Erdogdu *et al.* 2012), ainsi que les travaux de Nakamoto (Nakamoto, 1978), nous avons pu attribuer les bandes observées dans

le spectre IR représenté dans la **Fig13 a** qui a été enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} en utilisant un spectromètre Perkin–Elmer où l'échantillon est dilué dans la poudre de KBr. Le **Tableau 2** regroupe les résultats d'attribution et précise les activités en spectroscopie infrarouge du composé (I).

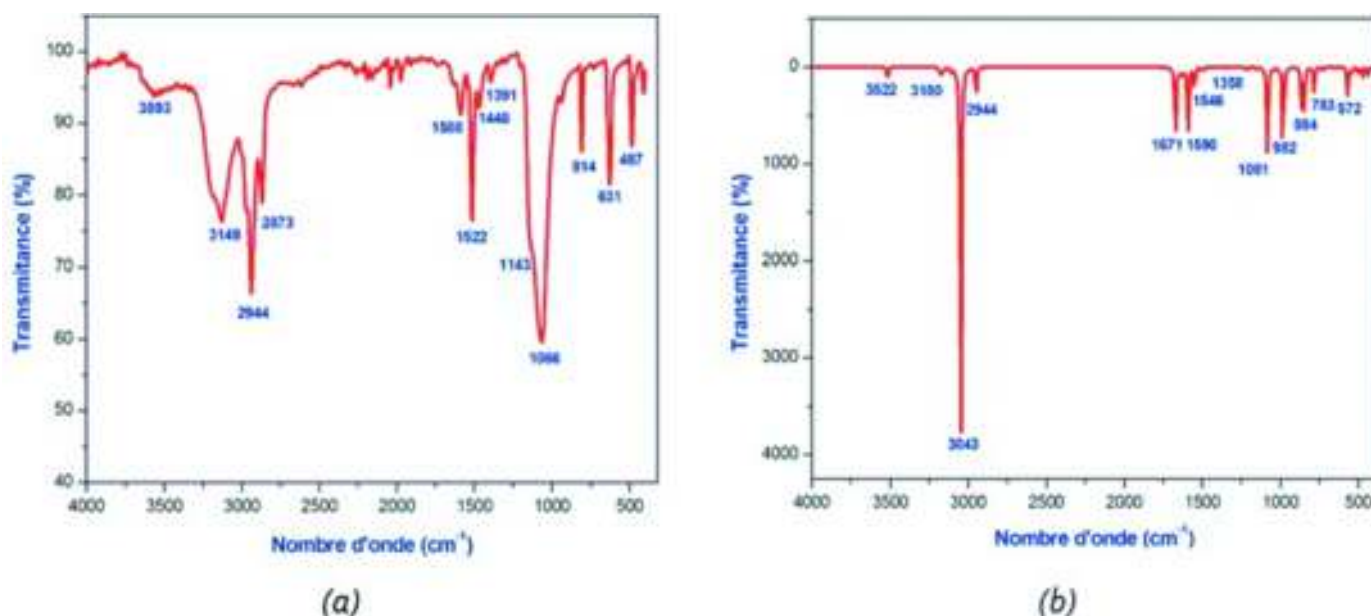


Figure 13 : Spectres infrarouge expérimental (a) et théorique (b) du composé (I).

Tableau 2 : Comparaison de quelques paramètres géométriques (\AA , $^\circ$) observés (X-ray) et calculés (DFT) du composé (I).

Paramètre	X-ray	B3LYP/6-311++G(d,p)	Paramètre	X-ray	B3LYP/6-311++G(d,p)
C11—O1	1,416 (4)	1,529	C1—C4	1,367 (7)	1,394
C11—O2	1,421 (4)	1,529	C2—C3	1,363 (7)	1,396
C11—O3	1,396 (4)	1,483	C2—C6	1,380 (8)	1,401
C11—O4	1,394 (5)	1,464	C2—C7	1,515 (7)	1,508

N1—C1	1,451 (6)	1,469	C3—C4	1,375 (7)	1,394
C1—C5	1,363 (7)	1,391	C5—C6	1,370 (8)	1,390
O4—C11—O3	110,6 (3)	112,69	C3—C2—C6	118,1 (5)	118,21
O3—C11—O2	110,1 (3)	108,72	C2—C3—C4	121,4 (5)	121,06
O1—C11—O2	105,3 (3)	105,94	C1—C4—C3	119,5 (5)	119,07
C5—C1—C4	120,1 (5)	121,54	C1—C5—C6	119,8 (5)	118,44
C5—C1—N1	119,3 (5)	118,67	C5—C6—C2	121,0 (5)	121,66

Les mesures UV–Visible ont été effectuées au moyen d’un spectrophotomètre UNICO 2802 UV/VIS en utilisant une solution diluée de concentration $C = 0,019 \text{ mol L}^{-1}$. Le spectre UV–Vis obtenu du composé (I) est enregistré dans le domaine 200-800 nm.

En utilisant l'eau comme solvant (Fig. 14). Il exhibe une seule bande d'absorption vers $\lambda_{\text{max}} = 244 \text{ nm}$ attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le cycle aromatique du cation *p*-toluidinium.

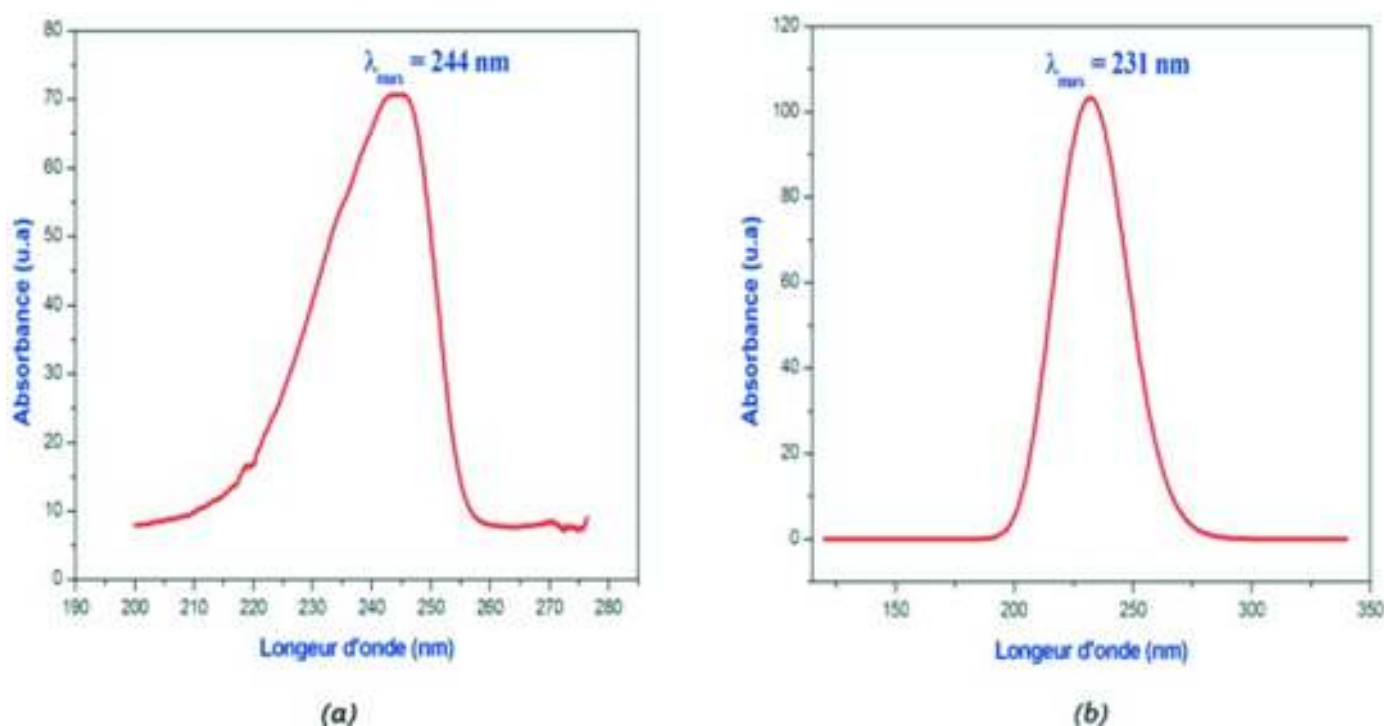


Figure 14 : Spectres UV-Vis expérimental (a) et théorique (b) du composé (I).

Calcul DFT :

Dans cette étude théorique, la fonctionnelle hybride B3LYP avec la base 6-311++G(d,p) (Becke, 1993) ont été utilisés dans tous les calculs faites par le programme Gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009). L'optimisation de la structure du composé étudié a été réalisée, à partir de la géométrie des rayons X. Une comparaison des résultats expérimentaux avec ceux théoriques (Tableau 2) révèle que la plupart des valeurs calculées de longueurs et d'angles de liaisons sont très proches de celles expérimentales ce qui montre que le choix de la base 6-311++G(d,p) est convenable pour cette étude théorique, néanmoins la légère différence observée peut être attribuée au environnement de la molécule étudiée, étant isolé en phase gazeuse pour l'étude théorique et soumise à des interactions intermoléculaires à l'état solide dans l'étude expérimentale. Le Spectre IR théorique du composé (I) est représenté dans la Fig. 13 dont les valeurs de fréquences de vibration calculées ont été multiplié par le facteur de correction 0,97 (Tableau 3). Les résultats obtenus avec la méthode DFT [B3LYP/6-311++G (d, p)] sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (Tableau 3).

Le spectre UV théorique du composé étudié supposé à l'état gazeux a été calculé en utilisant l'approche TD-DFT (Fig14). Il montre une seule bande d'absorption à λ_{\max} égale 231 nm correspondant la transition $\pi-\pi^*$. Le calcul théorique nous a permis aussi de calculer les énergies de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et de l'orbitale moléculaire non occupée la plus basse LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La distribution électronique des orbitales moléculaires HOMO et LUMO du composé étudié est représentée dans la Fig. 15. L'énergie de gap qui est la différence d'énergie des deux orbitales moléculaires précédentes ($E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) vaut 5,22 eV.

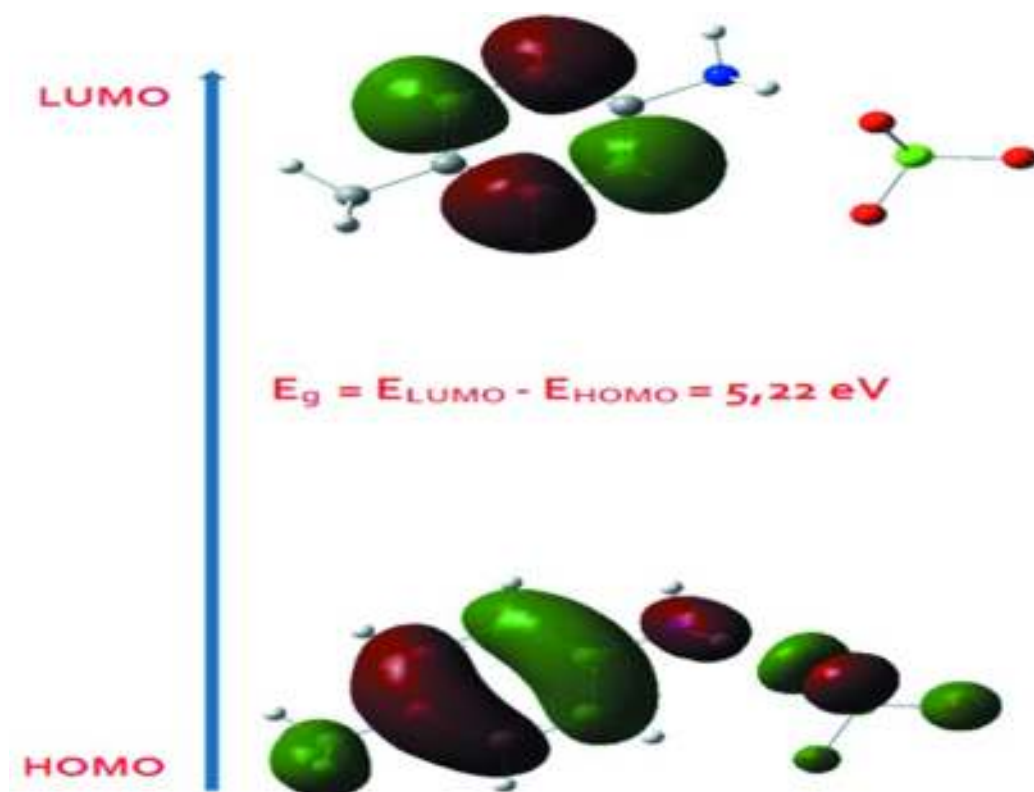


Figure 15 : Distribution électronique des orbitales moléculaires LUMO et HOMO du composé(I).

Table 3 : Comparaison des fréquences expérimentales et calculées (cm⁻¹) avec les attributions proposées du composé (I).

Fréquence expérimentale	Fréquence calculée	Attribution
3593; 3149	3416; 3084	$\nu_{as}(-\text{NH}_3^+)$; $\nu_s(-\text{NH}_3^+)$
2944 ; 2873	2942 ; 2855	$a_s(-\text{CH}_3)$; $u_s(-\text{CH}_3)$
1588 ; 1522	1620 ; 1542	$\delta_{as}(-\text{NH}_3^+)$; $\delta_s(-\text{NH}_3^+)$
1448	1499	$\delta(-\text{CH}_3)$
1391	1317	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1143; 1066	1048; 952	$\nu_{as}(\text{ClO}_4^-)$; $\nu_s(\text{ClO}_4^-)$
814	857	$\nu(\text{C}-\text{H})$
631; 487	728; 554	$\delta_{as}(\text{ClO}_4^-)$ + $\delta_s(\text{ClO}_4^-)$

2-d. Analyse de surface Hirsfeld :

Analyse de surface de Hirsfeld a été réalisée avec le logiciel Crystal Explorer. Il a été montré récemment que des outils basés sur les surfaces Hirsfeld [33] sont une méthode très efficace pour caractériser les interactions dans les cristaux moléculaires.

Une surface Hirsfeld est définie comme l'ensemble des points où le rapport entre la densité électronique pro moléculaire et la densité électronique du pro cristal est supérieur ou égal à 0,5 [34-35]. Elle est représentée en général pour un rapport égal à 0,5. Certaines propriétés peuvent être cartographiées sur une surface Hirsfeld telles que le d_i (la distance entre un point situé sur la surface et le plus proche noyau intérieur à la surface), d_e (la distance entre un point situé sur la surface et le plus proche noyau dehors de la surface) et le $dnorm$: la distance normalisée par rapport aux rayons de Van Der Waals des atomes [36-37].

$$dnorm = (d_i - r_{i\ vdw}) / (r_{i\ vdw}) + (d_e - r_{e\ vdw}) / r_{e\ vdw}$$

Si $dnorm$ est négatif, la somme $(d_i + d_e)$, c'est-à-dire la distance de contact, est plus courte que la somme des rayons de Van Der Waals des atomes, et inversement si $dnorm$ est positif [38-39].

Pour avoir un aperçu sur la présence de liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires dans la structure cristalline du composé (I), nous avons utilisé la surface Hirshfeld (Spackman & McKinnon, 2002 ; Spackman & Jayatilaka ; 2009) et ses empreintes digitales bidimensionnelles qui sont calculés à l'aide du programme *Crystal Explorer* (Wolff *et al*, 2012_). Les surfaces Hirshfeld en modes d_{norm} et d_e sont illustrées dans les Fig. 16 a et 16b. [32].

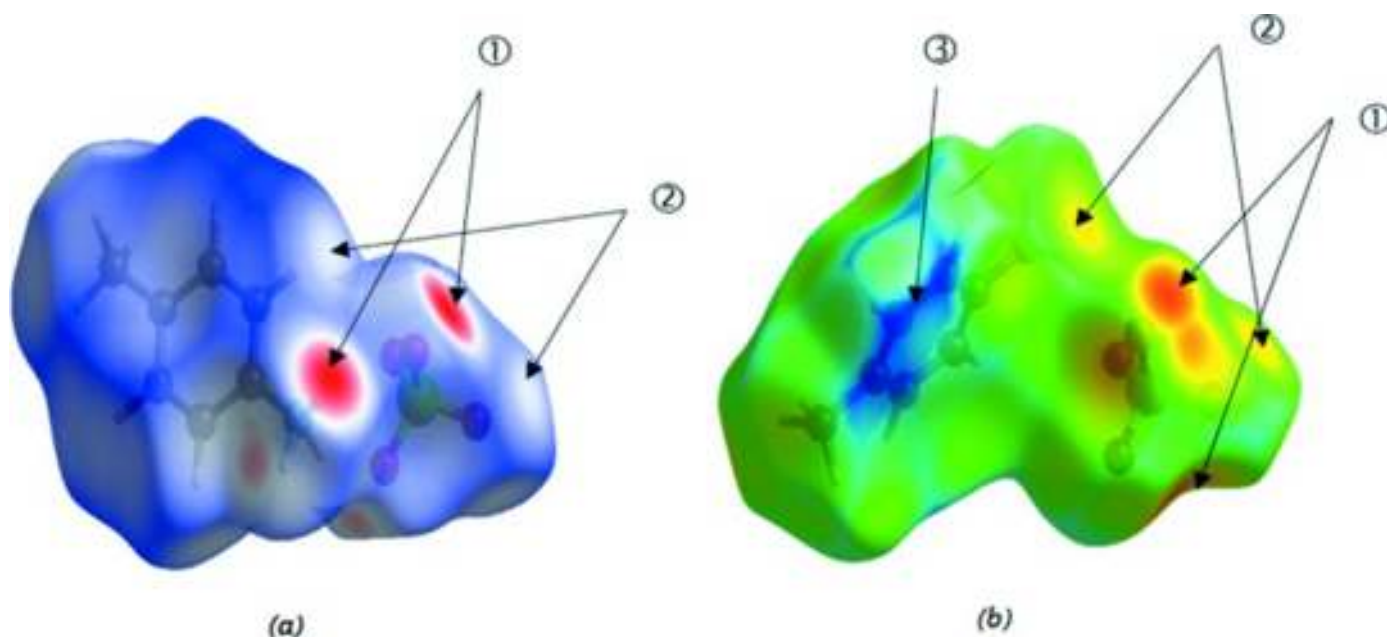


Fig. 16 a et 16b : Surfaces Hirshfeld en modes d_{norm} (a) et d_e (b) du composé (I).

Dans la Fig. 16 a les tâches rouges identifiées par l'étiquette 1 correspondent aux contacts rapprochés de type $H \cdots O$ qui sont dus aux **liaisons hydrogène $N-H \cdots O$** . Les zones blanches (étiquette 2) marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés, elles indiquent des **interactions de type $H \cdots H$** . Les **zones bleues** illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.

La surface Hirshfeld illustrée dans la Fig. 16 b est construite en employant d_e comme mode de représentation. Elle montre aussi **l'existence des liaisons hydrogène de type $N-H \cdots O$** et des **interactions $H \cdots H$** qui sont **représentées par des tâches rouges entourées par des couronnes jaunes** (étiquette 1) **et des tâches jaunes** (étiquette 2), **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'étiquette 3 indique que les contacts rapprochés dans cette région sont absents vu la grande distance intermoléculaire séparant les atomes voisins.

La Fig.17a illustre l'empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirsfeld représentée en mode d_{norm} . Le graphique exposé dans la Fig. 17 b représente les contacts $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur de la surface Hirsfeld et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en haut et à gauche et en bas à droite avec $d_e + d_i = 1,9 \text{ \AA}$ (étiquettes 1 et 2). Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Elles ont la contribution la plus importante à la surface Hirsfeld totale (54,2%).

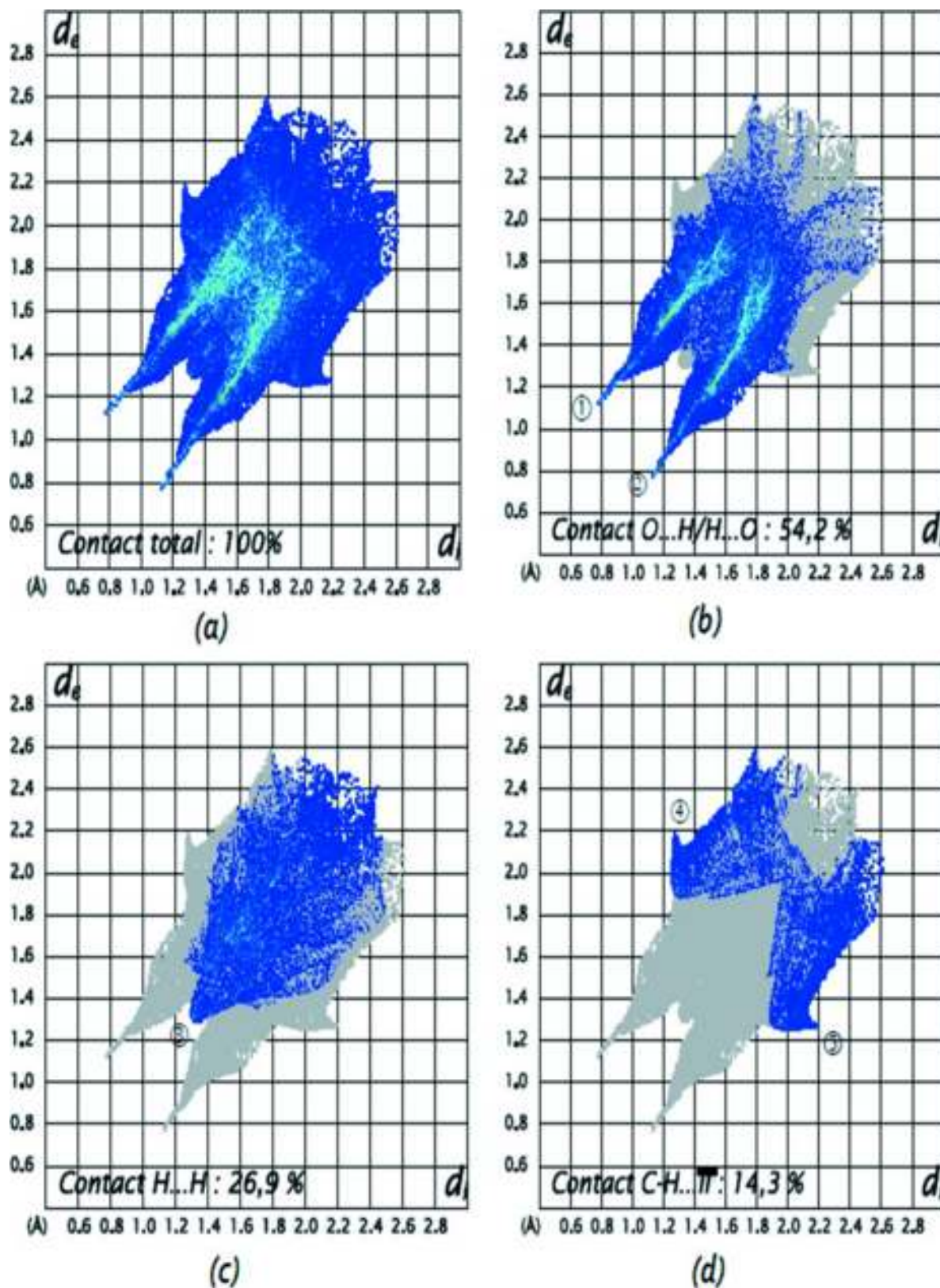


Figure 17 : Empreintes digitales bidimensionnelle du composé (I) : tous les contacts Intermoléculaires O...H/H...O (b), H...H (c) et C—H... π (d).

Le graphique représenté dans la Fig. 17 *c* illustre l’empreinte bidimensionnelle des points (d_i, d_e) associés aux atomes d’hydrogène ($r_{vdw} = 1,20 \text{ \AA}$). Il est caractérisé par une extrémité qui pointe vers l’origine et qui correspond à $d_i = d_e = 1,3 \text{ \AA}$ (étiquette 3), ce qui révèle la présence des contacts rapprochés $\text{H}\cdots\text{H}$ au sein du composé étudié. Ces contacts $\text{H}\cdots\text{H}$ représentent 26,9% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires.

Le graphique présenté à la Fig. 17 *d* illustre les contacts entre les atomes de carbone situés à l’intérieur de la surface et les atomes d’hydrogène situés à l’extérieur de la surface Hirschfeld et réciproquement. L’analyse de ce graphique montre deux ailes symétriques du côté gauche et droite (étiquettes 4 et 5). Ces données sont caractéristiques d’une interaction de **type C—H \cdots π (14,3%)**.

La décomposition de l’empreinte digitale bidimensionnelle montre aussi d’autres **contacts : O \cdots O (2,6%), C \cdots C (1%) et C \cdots O/O \cdots C (1%)**.

Synthèse et cristallisation : [32].

Le composé ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}$) [ClO_4] est obtenu en mélangeant dans l’eau, le *p*-toluidine $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ (pureté 99,6%, Sigma–Aldrich) et l’acide perchlorique (pureté 70%, Merck) selon les proportions molaire 1:1. Après agitation, la solution finale est laissée évaporer à température ambiante. Après cinq jours, des cristaux incolores sous forme de plaquettes commencent à apparaître. Ils ont une taille optimale pour une étude structurale.

Affinement :

Les données cristallographiques, les conditions de la collecte et les résultats de l’affinement de la structure du composé (I) sont regroupés dans le **Tableau 4**. Les atomes d’hydrogène liés aux atomes de carbone ont été fixés dans leurs positions géométriques calculés en appliquant les contraintes suivantes : C—H = 0,96 \AA pour le groupement $-\text{CH}_3$ avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$ et C—H = 0,93 \AA pour le groupement $-\text{CH}$ avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$. Les atomes d’hydrogène du groupement $-\text{NH}_3^+$ ont été déterminés par synthèses de Fourier-différence et en fixant la distance $d_{\text{N-H}} = 0,89 \text{ \AA}$ avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{N})$.

Le cristal est maclé par mériédrie avec un angle $\beta = 90.41^\circ$, émulant un système orthorhombique. Cette macle a été prise en compte en appliquant la matrice de macle $[1\ 0\ 0, 0\ \bar{1}\ 0, 0\ 0\ \bar{1}]$ durant l'affinement de la structure.

Table 4 : Détails expérimentaux :

Données cristallines	
Formule chimique	$C_7H_{10}N^+ \cdot ClO_4^-$
M_r	207.61
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, $P2_1/c$
Température (K)	293
a, b, c (Å)	9,513 (1), 7,196 (5), 14,297 (4)
β (°)	90,41 (2)
V (Å ³)	978,7 (7)
Z	4
Type de rayonnement	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0,37

Taille du cristal (mm)	0,6 × 0,5 × 0,1
Collecte de données	
Diffractomètre	Enraf–Nonius CAD-4
Correction d'absorption	ψ scan (North <i>et al.</i> , 1968 ▶)
T_{\min}, T_{\max}	0,882, 0,998
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [$I > 2\sigma(I)$] réflexions	3216, 2128, 1160
R_{int}	0,029
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (\AA^{-1})	0,638
Affinement	
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,067, 0,212, 1,02
Nombre de réflexions	2128
Nombre de paramètres	129

Nombre de restraints	3
Traitement des atomes d'hydrogène	Atomes d'hydrogène traité par un mélange d'affinement indépendant et contraint
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0,36, -0,21

Programmes informatiques: *CAD-4 EXPRESS* (Duisenberg, 1992 ; Macíček & Yordanov, 1992), *XCAD4* (Harms & Wocadlo, 1995), *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015), *DIAMOND* (Brandenburg, 2006), *WinGX* (Farrugia, 2012) et *publCIF* (Westrip, 2010).

Conclusion :

L'expérience de diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique kappa CCD dernière génération. Les données ont été enregistrées à basse température. La résolution structurale a été effectuée à l'aide du programme Shelxs, ce qui nous a permis de positionner les atomes dans la maille. Les méthodes directes ont été utilisées pour résoudre le problème de la phase. Ces positions atomiques ont été améliorées lors de l'affinement structural en utilisant le programme Shelxl.

Cette recherche directe est facilitée en calculant la Fourier différence avec les réflexions à bas θ (généralement pour $\sin\theta / \lambda < 0,5$) qui contiennent l'information des atomes d'hydrogène. Cette détection est d'autant plus précise que la liaison hydrogène est forte, donc les atomes d'hydrogène bien localisés (typiquement pour $U_{iso} < 0,04 \text{ \AA}^2$).

Il faut cependant confirmer la position trouvée pour l'hydrogène en observant son environnement.

- On observe généralement des distances O-H autour de 1Å. La liaison étant d'autant plus forte que cette distance est plus courte.

- On peut affiner les paramètres des atomes d'hydrogène, en tenant compte les considérations géométriques (liaisons et angles).

- La valeur du paramètre de déplacement atomique isotrope peut être affinée soit librement, soit en contraignant tous, ou une partie des atomes d'hydrogène à adopter une valeur identique ou encore en le fixant à une valeur correspondant à environ 1,3 fois le paramètre de déplacement atomique isotrope, équivalent de l'atome auquel il est lié.

La synthèse du perchlorate de p-toluidinium (nom systématique : 4-méthylanilinium perchlorate), $C_7H_{10}N^+ \cdot ClO_4^-$, a été réalisée à partir d'une réaction aqueuse d'acide perchlorique avec la p-toluidine. Ce composé a été caractérisé par spectroscopie XRD, IR et UV-Vis sur poudre.

- La structure a été confirmée par une étude de diffraction des rayons X monocristallin.

- La structure cristalline est formée d'une succession de couches moléculaires bidimensionnelles constituées d'anions perchlorate et de cations organiques parallèles au plan (100) et situées

en $x = 2n + \frac{1}{2}$ ($n \in Z$). Chaque couche mixte est formée de chaînes infinies $\{C_7H_{10}N^+ ClO_4^-\}_n$ parallèles à la direction [010] et se développant selon l'axe c, générant R^2_4 (8), R^2_2 (4) et R^4_4 (12) motifs d'ensemble de graphes. Les résultats d'une étude théorique utilisant la

méthode DFT au niveau B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) sont en bon accord avec les données expérimentales.

Les graphiques de surface et d'empreintes digitales de Hirshfeld révèlent que la structure est dominée par les contacts O \cdots H / H \cdots O (54,2%), H \cdots H (26,9%) et C-H \cdots π (14,3%). Le cristal étudié a été raffiné en tant que jumeau à deux composants.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : Pannetier, J., powder diffraction techniques. Neutron and synchrotron radiation for Condensed matter studies. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., SpringerVerlag207 (1994). Mémoire cristallographie et interactions interatomiques dans un composé abrase d'indium
- [2] :C.H. Görbitz, B55 (1999) Acta Cryst 1090-1098. SADABS
- [3] :Lien sur internet : Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines.http://culturesciencesphysique.enslyon.fr/XML/db/csphysique/metadata/LOM_CSP_Diffraction
- [4] :Lien sur internet : Production des RX (Bases physiques des rayons X). <http://www.imre.ucl.ac.be/rpr/RDGN3120/rayonsX.pdf>.
- [5] :Lien sur internet : ARX. <http://sb.epfl.ch/files/content/users/123314/files/ARx.pdf>
- [6] :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. <https://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/diffractxpdf.pdf>
- [7] :Lien sur internet : X section DTS en imagerie Médicale et radiologie thérapeutique. <http://forums.futura-sciences.com/orientation-apres-bac/71660-imagerie-medicale-therapeuth>
- [8] :Lien sur internet : Nature et propriétés des RX. <http://www.arnobio2.comArnaudDelahaye>.
- [9] :Lien sur internet : Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines.http://culturesciencesphysique.enslyon.fr/XML/db/csphysique/metadata/LOM_CSP_Diffraction
- [10] :Lamraoui H (2004).Mémoire de Magistère : Synthèse et caractérisation de nouveaux Composés hybrides à base d'acide nitrique. Oum el Bouaghi p 6.
- [11]:Nonius. (1998). KappaCCD Server Software. Nonius BV, Delft, the Netherlands.
- [12] : Lien sur internet : Rappels sur la détermination de structure par diffraction des rayons X 3. Chapitre. <http://bu.umc.edu.dz/theses/physique/HAM5002.pdf>
- [13]:Carter Jr & Sweet R. M. (1997). Methods in Enzymology. Macromolecular Crystallography. Part A. Vol. 276. pp. 307–326.
- [14] :b. rave au, proc. Indian acad. sci. (1986), chem. Sci. 96, 419-448
- [15] :J. Appl. Cryst. 36, (2003) 220-229.Eval-14.Mémoire Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux ligands ferrocéniques et leur complexation avec le palladium
- [16]:nonius (1998). Kappaccd server software. NoniusBv, delft, the Netherlands.
- [17]:z.otwinowski, &w. minor, (1997).Methods in enzymology, vol. 276, macromolecular

- [18] :Burla M. C, Caliendo R, Camalli.M, Carrozzini. B, Cascarano. G. L, De Caro. L, Giacovazzo. C, Polidori.G. (2005). *J. Appl. Cryst.* &Spagna, R 38, 381–388.
- [19] : Nardelli.M, (1999). *J.Appl. Crystallography.* 32, 563-571.
- [20]:Open A. G, (1980) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2509.
- [21]:Farrugia L. J, (1999). *J Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- [22]:Brandenburg K. & Berndt M, (2001). *Diamond. Version 3.1e.* Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [23]:Farrugia L. J, (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [24]: Giacovazzo, C. *Direct methods in crystallography*, Academic Press, London (1980).
- [25]:Sheldrick, G.M. *Acta.* A46, 467-473, (1990).Mémoire Etude structurale, vibrationnelle et thermique d'un nouveau composé organique, le C₁₈H₂₀O₃N₄S
- [26]: shelxs-97- program for crystal structure solution (release 97-2). g. m sheldrick, institut fur anorganische chemie der universität, tammanstrasse 4, d-3400 göttingen, germany, (1998).
- [27]: m. c burla, m.camalli, b.carrozzini, g.cascarano, giacovazzo, c., polidori, g. & spagna, r. (2003). *J. academic press.* L.
- [28]- Warren B.E, (1968). *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company.
- [29] :Dieter SC, Geravais C. (2006). *Cristallographie. Édition 2, Revue et augmentée.* Presses Polytechniques.
- [30]:Sheldrick, G. M., *SHELXL-97*, a program for crystal structure refinement; university of Gottingen, Germany, (2015).
- [31]:C.H. Görbitz, B55 (1999) *Acta Cryst* 1090-1098. SADABS
- [32] :Structure cristalline, caractérisation spectroscopique, calcul DFT et analyse de surface Hirschfeld du perchlorate de p-toluidinium
Mariam Ben Jo maa, a Hamm Ouda Chebbi, a, b , Noura Fakhra Bourguiba et Mohamed Faouzi Zida.
Université' de Tunis El Manar, Faculté' des Sciences de Tunis, Laboratoire de Matériaux, Cristallographie et Thermodynamique Appliquée, 2092 El Manar II, Tunis, Tunisia, et bInstitut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Tunis, Rue Jawaheer Lel Nehru, 1089 Mont Fleury, Tunis, Tunisia. *Correspondence e-mail: chebhamouda@yahoo.fr
- [33]: Hirschfeld, F. L. (1977). *TheoreticaChimicaActa.*44, 129-138. Mémoire Étude

structurale, vibrationnelle et propriétés optiques non-linéaires de C₁₉H₁₇Cl₂N₃O₂.

[34]: Spackman, M. A. & Byron, P. G. (1997). *Chem. Phys. Lett.* 267, 215-220.

[35] Spackman, M. A. & Jayatilaka, D. (2009). *Cryst. Eng. Comm.* 11, 19-32.

[36]: McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Mitchell, A. S. (2004). *Acta Cryst. B* 60, 627-66

[37]: McKinnon, J. J., Fabbiani, F. P. A. & Spackman, M. A. (2007). *Cryst. Growth Des.* 7, 755-769.

[38]: Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Wilson, C. C. (2007). *Cryst. Eng. Comm.* 9, 648-652.

[39]: Spackman, M. A. & McKinnon, J. J. (2002). *Cryst. Eng. Comm.* 4, 378-392.

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'étude présentée dans ce mémoire nous permet de connaître les méthodes classiques pour la détection des liaisons hydrogène, et les mesures des liaisons hydrogène par les nouvelles méthodes. Nous expliquons chaque élément mais pour une bonne compréhension, nous fournissons un exemple du composé perchlorate et p-toluidinium de formulation $(C_7H_{10}N)[ClO_4]$ (I). qui explique tout ça.

Ce composé a été caractérisé par spectroscopie XRD, IR et UV-Vis sur poudre. La structure a été confirmée par une étude de diffraction des rayons X monocristallin.

L'étude des structures cristallines est effectuée avec des échantillons monocristallins, par contre pour la caractérisation des matériaux, on utilise plus souvent des échantillons Polycristallins ou des poudres. Elle sert aussi à identifier et quantifier les différentes phases cristallisées contenues dans un échantillon de matière.

La structure cristalline du composé (I). Est formée d'une succession de couches moléculaires bidimensionnelles constituées d'anions perchlorate et de cations organiques parallèles au plan (100)

L'ébullition de la base 6-31G** pour aboutir à des résultats très proches de ceux obtenus expérimentalement à partir de la diffraction de rayon X.

Les longueurs des liaisons ainsi que les angles de valence obtenues par l'analyse structurale sont en bon accord avec les distances et les angles théoriques. Ceci témoigne de la qualité de la structure retenue.

L'étude des interactions inter- et intramoléculaires a été effectuée par l'analyse de surface d'Hirshfeld (HS). L'analyse HS et les tracés d'empreintes digitales sont un moyen unique de comprendre la contribution des différents types d'interactions dans la structure cristalline, de la surface Hirshfeld autour de ce composé a permis de mener une analyse détaillée afin de déterminer les différentes interactions intermoléculaires. Ainsi, la construction et la visualisation des différentes représentations et fonctions, caractéristiques de la surface Hirshfeld. Englobant ce matériau, ont révélé que ces derniers sont construits principalement d'interactions de type H-H, O-H / H-O, N-H...O et C-H... π .

Résumé :

Le but de ce travail est de découvrir et identifier la liaison hydrogène par les méthodes classiques et de connaître les méthodes modernes de mesure des liaisons hydrogène. Ce travail vise à étudier le réseau de liaisons hydrogène qui assurent la connexion de la structure cristalline, et pour le découvrir nous avons étudié ce composé perchlorate de p-toluidinium (nom systématique : 4-méthylanilinium perchlorate), $C_7H_{10}N^+ \cdot ClO_4^-$, a été réalisée à partir d'une réaction aqueuse d'acide perchlorique avec la p-toluidine. Ce composé a été caractérisé par spectroscopie XRD, IR et UV-Vis sur poudre. La structure a été confirmée par une étude de diffraction des rayons X monocristallin. La structure cristalline est formée d'une succession de couches moléculaires bidimensionnelles constituées d'anions perchlorate et de cations organiques parallèles au plan (100). Les résultats d'une étude théorique utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) sont en bon accord avec les données expérimentales.

L'établissement de la surface Hirshfeld autour de ces composés permis de mener une analyse détaillée afin de déterminer les différentes interactions intermoléculaires conventionnelles et non-conventionnelles entre les différentes molécules constitutives de ces dérivés. Ainsi, la construction et la visualisation des différentes représentations et fonctions. Les graphiques de surface et d'empreintes digitales de Hirshfeld révèlent que la structure est dominée par les contacts $O \cdots H / H \cdots O$ (54,2%), $H \cdots H$ (26,9%) et $C-H \cdots \pi$ (14,3%).

Mots-clés : structure cristalline, perchlorate organique, calculs DFT, surface d'Hirshfeld, Tracés d'empreintes digitales, les liaisons hydrogène.

Abstract:

The goal of this work is to discover and identify the hydrogen bond by classical methods and to know the modern methods of measuring hydrogen bonds.

This work aims to study the network of hydrogen bonds that ensure the connection of the crystal structure, and to discover it we have studied this compound p-toluidinium perchlorate (systematic name: 4-methylanilinium perchlorate), $C_7H_{10}N^+ \cdot ClO_4^-$, a was carried out from an aqueous reaction of per chloric acid with p-toluidine. This compound was characterized by XRD, IR and UV-Vis spectroscopy on powder. The structure was confirmed by a single crystal X-ray diffraction study. The crystal structure is formed by a succession of two-dimensional molecular layers made up of perchlorate anions and organic cations parallel to the (100) plane. The results of a theoretical study using the DFT method at the B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) level are in good agreement with the experimental data.

The establishment of the Herzfeld surface around these compounds enabled a detailed analysis to be carried out in order to determine the various conventional and unconventional intermolecular interactions between the various molecules that make up these derivatives. Thus, the construction and visualization of the different representations and functions. Herzfeld's surface and fingerprint graphs reveal that the structure is dominated by TheO \cdots H / H \cdots O (54, 2%), H \cdots H (26, 9%) et C-H \cdots π (14, 3%).

Keywords: Crystal structure, organdi perchlorate, DFT calculations, Herzfeld surface, fingerprint prints, hydrogen bonds.

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو اكتشاف وتحديد الرابطة الهيدروجينية بالطرق التقليدية ومعرفة الطرق الحديثة لقياس الروابط الهيدروجينية.

يهدف هذا العمل إلى دراسة شبكة الروابط الهيدروجينية التي تضمن اتصال التركيب البلوري، ولاكتشاف ذلك قمنا بدراسة هذا المركب p-toluidinium perchlorate (الاسم المنهجي: 4-methylanilinium perchlorate) $C_7H_{10}N + \cdot ClO_4$ ، تم إجراؤه من تفاعل مائي لحمض البير كلوريك مع p-toluidine. تميز هذا المركب بالتحليل الطيفي XRD و IR و UV-Vis على المسحوق. تم تأكيد الهيكل من خلال دراسة حيود الأشعة السينية البلورية. يتكون الهيكل البلوري من سلسلة من الطبقات الجزيئية ثنائية الأبعاد المكونة من أنيونات فوق كلورات وكاتيونات عضوية موازية للطائرة (100). نتائج الدراسة النظرية باستخدام طريقة DFT على مستوى B3LYP / 6-311 ++ G تتوافق جيداً مع البيانات التجريبية.

أتاح إنشاء سطح هير شفيدل حول هذه المركبات إجراء تحليل مفصل من أجل تحديد التفاعلات بين الجزيئات التقليدية وغير التقليدية المختلفة بين الجزيئات المختلفة التي تشكل هذه المشتقات. وبالتالي، بناء وتصوير التمثيلات والوظائف المختلفة.

تكشف مخططات سطح Hirschfeld وبصمات الأصابع أن الهيكل يسيطر عليه:

$O \cdots H / H \cdots O$ (54,2%), $H \cdots H$ (26,9%) et $C-H \cdots \pi$ (14,3%).

الكلمات المفتاحية: التركيب البلوري، البركلورات العضوية، حسابات DFT، سطح هير شفيدل، بصمات الأصابع روابط الهيدروجين