



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ « Abbès LAGHROUR » DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE



Département de SCIENCES DE LA MATIÈRE

N° de série :.....

Mémoire de fin d'étude

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

Spécialité : SCIENCES DE LA MATIÈRE

Option : Chimies Des Matériaux

Étude structurale par diffraction des rayons X des liaisons hydrogène des composés hybrides

Réalisé par : - Belaabed Meryem
- Soudani Nawal

Membres de jury :

Dr Takouachet Redhouane <i>Maitre-assistant à l'Université Abbes Laghrou de Khenchela.</i>	Président
Dr Athmani Hamza <i>Maitre-assistant à l'Université Abbes Laghrou de Khenchela.</i>	Encadreur
Dr Boughougal Amina <i>Maitre-assistant à l'Université Abbes Laghrou de Khenchela</i>	Examinateur

Présenté le :

Remerciements

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

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

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

Nos remerciements vont également au Dr Boughougal Amina, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie des membres de jury.

Nous remercions chaleureusement tous les enseignants du département de sciences de la matière de l'université Abbes Laghrour – Khenchela.

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

Je tiens à remercier ma famille.

À mon père, qui a toujours cru en moi en étant toujours à mes côtés et ma mère qui m'a toujours poussé et encouragé dans les moments de doute, son soutien et sa présence sont un immense capital qui me guide sur le bon chemin. Qu'ils sachent que je les aime profondément et j'espère toujours être à la hauteur de leur confiance.

*À mes frères et sœurs qui sont très proches de mon cœur **Karim, Terek, Marwan, Nassima, Mouna et Kenza** de leur énorme soutien,*

*À mon fiancé **BILAL**,*

À tous mes amis surtout Soumia, Mouchira, Souhila, Ndjah, Meriem et Sana, ils ont été toujours présents dans les moments les plus difficiles. Qu'ils trouvent dans ce document le témoignage de ma gratitude et de mon profond amour.

NAWAL



Je dédie ce travail :

*A mes très chères **parents**, les bougies qui allument mon chemin.*

*A mes frères : **KHALED ET SALAH**.*

A mes sœurs pour toute l'ambiance et toute la spontanéité et leur élan chaleureux.

A mes neveux, surtout Wassim

A mon fiancé Nacreddine

A tout ceux qui porte le nom « belaabed ».

A tous les membres de ma promotion.

A tous mes amis et toutes mes connaissances surtout Mouchira, Souhila, Sana, Amina, Nawal et Karima

A tous mes professeurs de département Sciences de la matière de l'université Abbes Laghrour – Khenchela.

MERIEM



Sommaire

Liste des tableaux	I
Liste des figures	II
Introduction générale	1

Chapitre I : Etat de l'art

I.1. Introduction	4
I.2. Définition des composés hybrides	5
I.2.1. Classification des composés hybrides	5
I.3. Les liaisons hydrogène	6
I.3.1. Les différents types des liaisons hydrogène	8
I.3.1.1. Liaisons hydrogène fortes	9
I.3.1.2. Liaisons hydrogène modérées	9
I.3.1.3. Liaisons hydrogène faibles	9
I.3.2. La méthode des graphes	9
I.5. Les hybrides à base de la mélamine	11
I.6. Conclusion	16
I.7. Références bibliographiques	17

Chapitre II : Diffraction des rayons X

Historique	19
II.1. La découverte des rayons X	20
II.2. Premières utilisations en imagerie médicale	22
II.3. Premières résolutions structurales par la diffraction des RX	22
II.4. Définition	23
II.5. Production des rayons X	24
II.5.1. Principe	24
II.5.2. Méthodes de production des rayons X	26
II.6. Interaction des rayons X avec matière	27
II.7. Diffraction des rayons X et détermination d'une distance interatomique	28
II.8. Déterminations de structures cristallographiques	30
II.8.1. Résolution de la structure	34
II.8.2. Affinement cristallographique	34

II.8.3. Tests de véracité du modèle construit	35
II.9. Les types des fichiers	37
II.9.1. Le fichier name.hkl	37
II.9.2. Le fichier name.ins	38
II.9.3. Le fichier CIF (Crystallographic Information File)	40
II.9.3.1. Les bases du fichier CIF	40
II.10. Références bibliographiques	42

Chapitre III : Etude structurale des composés à base de la Mélatamine

III.1. Introduction	44
III.2. Partie expérimentale	44
III.2.1. Préparation des cristaux	44
III.2.2. Enregistrement des intensités	45
III.2.3. Résolution et affinement	46
III.3. Etude cristallographique du composé <i>MeS</i>	47
III.3.1. L'unité asymétrique	47
III.3.2. Description de la structure cristalline	48
III.3.3. Entité cationique du composé <i>MeS</i>	48
III.3.4. Entité anionique du composé <i>MeS</i>	50
III.3.5. Les liaisons hydrogène	51
III.4. Etude cristallographique du composé <i>MeN</i>	53
III.4.1. L'unité asymétrique	53
III.4.2. Description de la structure cristalline	53
III.4.3. Entité cationique du composé <i>MeN</i>	54
III.4.4. Entité anionique du composé <i>MeN</i>	56
III.4.5. Les liaisons hydrogène	56
III.5. Conclusion	59
III.6. Références bibliographiques	60
Conclusion générale	61

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Propriétés des liaisons hydrogène	8
Tableau I.2: Données cristallographiques des structures melaminium sélectionnées déposées dans la CSD	12
Tableau II.1: Longueurs d'onde caractéristiques pour les principaux "matériaux sources" utilisés en radiocristallographie	26
Tableau II.2: Critères d'appréciation de la qualité de la structure d'un affinement atomique	37
Tableau III.1: Les données cristallographiques, et les conditions d'enregistrement	46
Tableau III.2: Résultats de l'affinement des structures <i>MeS</i> et <i>MeN</i>	47
Tableau III.3: Distances et angles dans le cation melaminium	49
Tableau III.4: Distances (Å) et angles (°) dans le groupement anionique	50
Tableau III.5: La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)	51
Tableau III.6: Distances et angles pour le cation	55
Tableau III.7: Les distances (Å) et les angles de liaisons (°) dans le groupement anionique	56
Tableau III.8: La géométrie des liaisons hydrogène (Å, °)	57

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: La nacre irisée à l'intérieur d'une coquille de Nautilus (Exemple d'un matériau hybride)	4
Figure I.2: (a) Liaisons Van der Waals et (b) Liaisons hydrogènes	5
Figure I.3: (a) Liaisons iono-covalentes et (b) Liaisons covalentes	6
Figure I.4: Illustration de deux molécules compatibles (principe clé-serrure)	6
Figure I.5: Représentation schématique de la liaison hydrogène	7
Figure I.7: Les quatre types d'indicateurs	10
Figure I.8: La mélamine	11
Figure I.9: Liaisons hydrogène type N—H···N inter mélamine dans le cas non protoné	13
Figure I.10: Liaisons hydrogène de type N—H···N et N—H...O dans le cas non protoné	13
Figure I.11: Liaisons hydrogène inter melaminium et melaminium-anion	14
Figure I.12: Liaisons hydrogène entre le cation melaminium et l'anion cyanurique	14
Figure I.13: Liaisons hydrogène entre les melaminium dans le cas di-protoné	15
Figure I.14: Liaisons hydrogène de type N—H···N et N—H···O dans le cas de protonation de groupement amine	15
Figure II.1: Appareil de Faraday	19
Figure II.2: Tube de Crookes (L'anode est en bas)	20
Figure II.4: La radiographie : une attraction foraine	22
Figure II.5: Spectre d'émission du tungstène pour deux tensions d'accélération : 50 kV et 90 kV	24
Figure II.6: Schéma d'un tube à rayons X	25
Figure II.7: Production par transition électronique	26
Figure II.8: Production par rayonnement de freinage	27
Figure II.9: Diffusion des rayons X par la matière	28
Figure II.10: Interférences constructives (à gauche) et destructives (à droite) dans le cristal	29
Figure II.11: diffraction des rayons X par une structure cristalline	29
Figure II.12: Pic de Patterson	31
Figure II.13: Contribution de l'atome lourd à la somme des facteurs de structures	32
Figure II.14: Processus d'affinement dans une détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal	35
Figure II.15: Fichier .hkl	38

Figure II.16: Fichier <i>.ins</i>	39
Figure II.17: Fichier <i>.cif</i>	41
Figure III.1: Des monocristaux de composés (a) <i>MeS</i> et (b) <i>MeN</i>	45
Figure III.2: L'unité asymétrique du composé melaminium sulfate	47
Figure III.3: L'arrangement des doubles couches cationiques et anioniques de <i>MeS</i>	48
Figure III.4: L'arrangement les couches cationiques dans <i>MeS</i> dans le plan (<i>ac</i>)	50
Figure III.5: Liaisons hydrogène dans le composé <i>MeS</i>	52
Figure III.6: L'unité asymétrique du composé <i>MeN</i>	53
Figure III.7: Empilement de la structure cristalline du composé <i>MeN</i> dans le plan (<i>ac</i>)	54
Figure III.8: Projection des entités cationiques suivant l'axe <i>a</i>	55
Figure III.9: Des couches en zigzag formées par les anions dans le plan (<i>bc</i>)	56
Figure III.10: Liaisons hydrogène dans le composé <i>MeN</i> : cycles de type $R_3^2(12)$, $R_3^3(12)$ et $R_2^2(8)$	58

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de nos investigations sur les composés hybrides à bases d'amine leurs synthèses, leurs structures par diffraction des Rayons X et la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques. L'objectif étant la détermination de la relation structure-propriétés de ces composés afin de mieux comprendre leurs mécanismes réactionnels à l'origine de leurs propriétés remarquables.

La cristallographie est la principale approche de nos caractérisations et c'est la méthode de choix pour la détermination structurale fine. C'est une science à l'interface de nombreuses disciplines comme la physique, la médecine, la chimie, la géologie, la biologie, l'informatique etc. L'analyse structurale permet d'une part l'identification de différentes composantes de la matière, leurs dispositions et arrangements spatial, et contribue également à la compréhension de leurs mécanismes réactionnels ainsi que leurs potentiels d'exploitation dans plusieurs domaines.

La recherche sur les composés hybrides organique-inorganiques fait l'objet d'un grand intérêt durant ces dernières décennies. Cette recherche est surtout stimulée par le transfert de charges entre les deux entités formant le matériau, à savoir la matrice organique et l'anion inorganique, ce qui leur confère de nombreuses applications tels que l'optique, magnétique, semi-conducteur, les propriétés électroluminescence [1-6]. En termes d'application, ces composés hybrides sont déjà très utilisés dans l'industrie, tel que l'élaboration de revêtements l'automobile [7], textile, la construction, l'isolation thermique hybrides, les cellules photovoltaïques [8-9], les médicaments, les cosmétiques, etc [10]. C'est l'intérêt et utilité de cette recherche qui nous ont conduit à travailler sur les composés hybrides et d'analyser l'architecture de ces structures par la diffraction des rayons X et étudier les différentes interactions dans les réseaux cristallins.

Dans ce travail, nous décrivons les différentes interactions des liaisons hydrogène, qui sont d'une grande importance en chimie et en biochimie. Elles sont particulièrement connues pour être responsable des types d'empilement, de la forme et de la symétrie des cristaux et par conséquent des propriétés remarquables de ces matériaux. C'est d'ailleurs lorsque les recherches découvrirent que c'est la liaison hydrogène qui couple les bases puriques (couples adénine-thymine et cytosine-

guanine), qu'ils se mirent sur la piste de la configuration en double hélice de l'ADN [11]. Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom « liaison de la vie ».

L'objet de ce travail est l'étude de l'organisation structurale à partir des mesures de diffraction des rayons X à basse température. Les composés étudiés ont été synthétisés à partir d'un composé organique aromatique contenant trois amines primaires et trois secondaires et des acides minéraux pour obtenir une série des composés dits "hybrides ou semi-organique". L'utilisation des acides forts laisse prévoir une libération complète des protons ce qui induit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le site susceptible d'accepter un proton. Dans le cadre de cette recherche, nous nous sommes intéressés aux composés à base de la mélamine, qui présente trois groupements NH_2 et trois sites imine favorisant la formation de liaisons hydrogène.

Pour atteindre l'objectif visé, le travail sera structuré autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente des notions relatives aux composés hybrides et son intérêt dans l'utilisation quotidienne ainsi que la classification de ces composés qui est basée sur les types d'interaction entre les entités. Une analyse détaillée des liaisons hydrogène pour des composés sélectionnés a été faite en utilisant la CSD.

- Le second chapitre traite la méthode utilisée pour caractériser les composés hybrides organiques-inorganiques, et en particulier les techniques de caractérisation par la DRX sur monocristal.

- Le dernier chapitre comporte la préparation de deux composés à base de la mélamine et leur caractérisation par la DRX à basse température, suivies par une étude cristallographique.

Nous terminons par une conclusion générale représentant un bilan des résultats obtenus qui souligne l'apport de notre travail et nous exposerons les perspectives que ce travail laisse envisager.

Références bibliographiques

- [1] R. P. Doyle, P. E. Kruger, M. Julve, F. Lloret & M. Nieuwenhuyzen. (2002). *Cryst. Eng. Comm.* 4, 13–16.
- [2] J. Zaccaro, & A. Ibanez. (2000). *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2, 515–524.
- [3] C. R. I. Chisholm & S. M. Haile. (2000). *Solid State Ionics*, 229, 136–137.
- [4] D. B. Mitzi. (2001). *Chem. Mater.* 13, 3283.
- [5] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui & S. Saito. (1994). *Appl. Phys. Lett.* 65, 676.
- [6] D. B. Mitzi. (1996). *Chem. Mater.* 8, 791.
- [7] A. Houel. (2011). « Revêtements polyesters hybrides organiques-inorganiques par voie sol-gel ». Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon (France).
- [8] F. Witt, M. Kruszynska, H. Borchert & J. R. Parisi. (2010). *J. Phys. Chem. Lett., Mater. & Interf.* 2, 2694.
- [9] J. J. Wang, Y. Q. Wang, F. F. Cao, Y. G. Guo & L. J. Wan. (2010). *J. Amer. Chem. Soc.* 132, 12218.
- [10] C. J. Besecker & W. A. Marritt. (1990). *Chem. Abstr.* 113, 134256.
- [11] S. Aruna, G. Bhagavannarayana, P. Sagayaraj. (2007). *Journal of Crystal Growth.* 304 (1), 184-190.

Chapitre I

Etat de l'art

I.1. Introduction

Au cours des derniers cinq cents millions d'années, la nature a produit des matériaux aux propriétés et aux caractéristiques remarquables telles que les structures sculptées que l'on trouve dans les radiolaires ou les diatomées [1].



Figure I.1: La nacre irisée à l'intérieur d'une coquille de Nautilus
(Exemple d'un matériau hybride) [2].

Une autre caractéristique remarquable de la nature est sa capacité à combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques permettant la construction des matériaux naturels intéressants qui ont trouvé un compromis entre les différentes propriétés ou fonctions (mécaniques, densité, perméabilité, couleur, ...). Un tel niveau d'intégration associe plusieurs aspects : la miniaturisation qui a pour but de loger un maximum de fonctions élémentaires dans un petit volume, l'optimisation des possibilités de l'hybridation entre composants inorganiques et organiques, des fonctions et une hiérarchie complémentaire [3].

Les composés hybrides organique-inorganiques ont été étudiés au cours de ces dernières décennies pour leurs propriétés spécifiques et leurs applications potentielles. Ces composés présentent une large gamme d'interactions moléculaires dans leurs réseaux tridimensionnels, de la forte liaison ionique ou hydrogène aux faibles contacts de Van Der Waals. La liaison hydrogène joue un rôle-clé dans le processus de l'association moléculaire, et par conséquent elle fournit une source de nouveaux matériaux avec des propriétés physico-chimiques et biologiques prometteuses. Les sels organiques-inorganiques à base d'acides aminés, d'amines et de leurs dérivés sont parmi les systèmes les plus étudiés en raison de leur utilisation en chimie pharmaceutique et dans des dispositifs d'optique non linéaire [4-6].

Aujourd'hui, les premières générations de matériaux hybrides trouvent déjà des applications dans les domaines associés à l'automobile [7], la construction et l'isolation, la micro-optique [8-9] et micro-électronique [10], les revêtements fonctionnels, le biomédicale

[11] et la cosmétique [12]. L'un des domaines très prometteurs associés aux matériaux hybrides et qui nécessite un fort investissement fondamental concerne l'imagerie biomédicale et les vecteurs thérapeutiques intelligents [13]. Leur utilisation comme couches diélectriques [14], isolants, et formateurs de nanostructures a largement débutée [15].

I.2. Définition des composés hybrides

Sanchez [16] a défini les composés hybrides comme des nano-composites à l'échelle moléculaire possédant au moins une composante organique et inorganique. L'assemblage de différentes entités procure au composé de nouvelles propriétés physiques et chimiques souhaitables [17]. Ces propriétés des matériaux hybrides ne résultent pas simplement de la somme des contributions individuelles de leurs composantes, mais aussi de la forte synergie créée par une interface hybride très étendue qui joue un rôle prépondérant sur la modulation d'un certain nombre de propriétés [18] (optiques, mécaniques, séparation, catalyse, stabilité aux sollicitations chimiques et thermiques, etc.).

I.2.1. Classification des composés hybrides

Selon la nature ou la force des interactions entre les différentes entités, Sanchez a classé ces composés en deux familles :

- **Les composés hybrides classe I** : sont des matériaux dans lesquels les interactions organiques/ inorganiques sont faibles (de type : liaisons hydrogènes, électrostatiques ou Van der Waals) (**Figure I.2**).

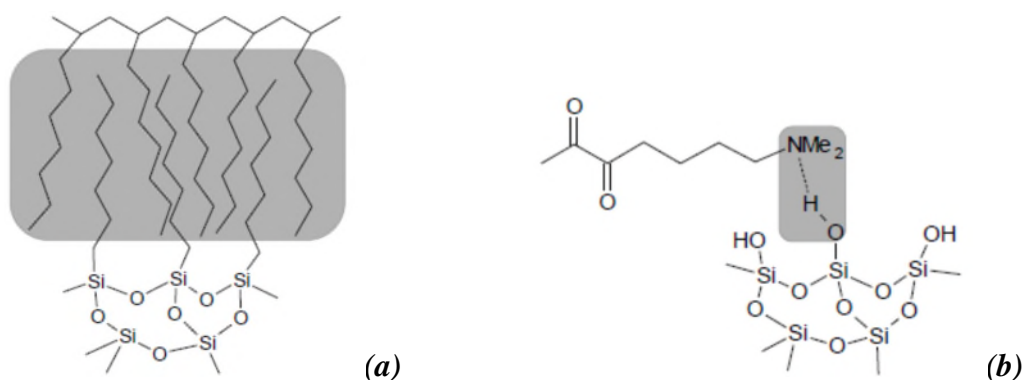


Figure I.2: (a) Liaisons Van der Waals et (b) Liaisons hydrogènes.

- **Les composés hybrides classe II** : sont des matériaux où les interactions organiques/ inorganiques sont fortes (de type iono-covalentes ou covalentes) (**Figure I.3**).

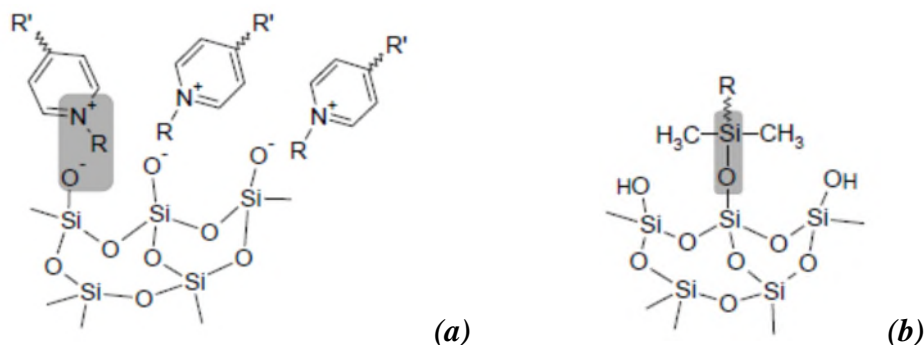


Figure I.3: (a) Liaisons iono-covalentes et (b) Liaisons covalentes.

I.3. Les liaisons hydrogène

Un des objectifs de ce travail de recherche est l'étude des composés à transfert de proton, la polarisation des atomes et l'analyse des liaisons hydrogène dans les réseaux cristallins. De nombreuses tentatives pour contrôler la structure à l'état solide se sont concentrées sur l'architecture du cristal via les interactions des liaisons hydrogène et les interactions électrostatiques, car ils possèdent des propriétés électroniques intéressantes telles que le comportement optique non linéaire, la conductivité et la supraconductivité [19]. La stabilité et la solubilité d'une matière solide dépendent de l'ensemble du système d'interactions inter et intramoléculaires parmi lesquelles plusieurs liaisons hydrogène jouent un rôle très important.

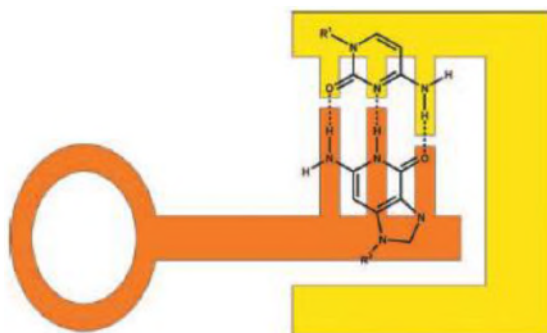


Figure I.4: Illustration de deux molécules compatibles (principe clé-serrure) [20].

La liaison hydrogène est une interaction attractive qui s'établit entre :

- 1) un atome d'hydrogène **H** lié à un atome électronégatif **D** (comme donneur) ;
- 2) un autre atome électronégatif **A** (comme accepteur).

Cette liaison est de nature électrostatique entre l'atome électronégatif $A^{\delta-}$, et l'atome d'hydrogène de charge partielle positive $H^{\delta+}$ ($D^{\delta-} - H^{\delta+} \dots A^{\delta-}$) (Figure I.5). Dans le cas de l'eau par exemple, les liaisons hydrogène sont fortes et découlent de l'interaction directe entre $H^{\delta+}$ et un doublet non liant de l'oxygène. L'axe de la liaison hydrogène est déterminé par

l'orientation du segment $A-H$ et s'il y a lieu, l'axe du doublet non liant de l'atome A . Il s'agit donc d'une liaison directionnelle. La liaison hydrogène est une liaison faible : le gain en énergie des électrons est de l'ordre de 0.1 eV par paires liées. Les atomes D et A sont séparés par 2 à 3 Å, soit à peine plus que dans le cas des liaisons faibles. L'interaction est toutefois suffisante pour que la distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur soit inférieure à l'interaction de Van Der Waals.

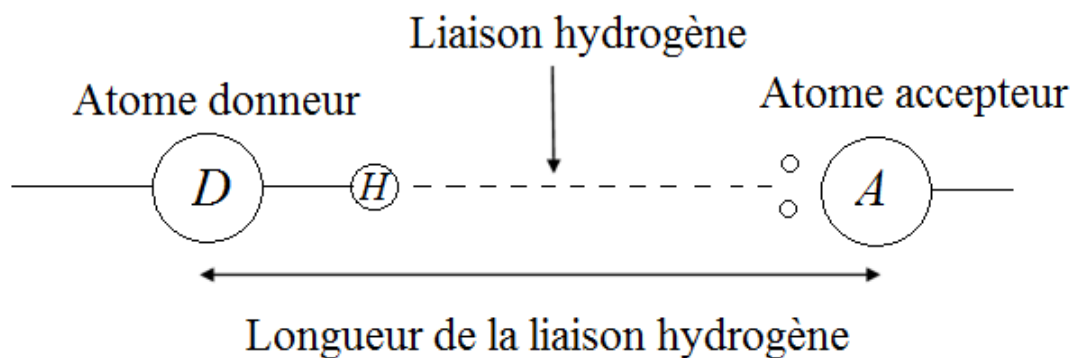


Figure I.5: Représentation schématique de la liaison hydrogène.

La plupart des molécules polaires, en particulier les molécules biologiques, peuvent donner des liaisons hydrogène et se lier entre elles ou avec d'autres molécules y compris les molécules d'eau ; qui est l'exemple idéal pour comprendre cette liaison [21].

Les liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires quand ils font parties de deux molécules différentes. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites homonucléaires et quand D et A sont différents, elles sont dites hétéronucléaires.

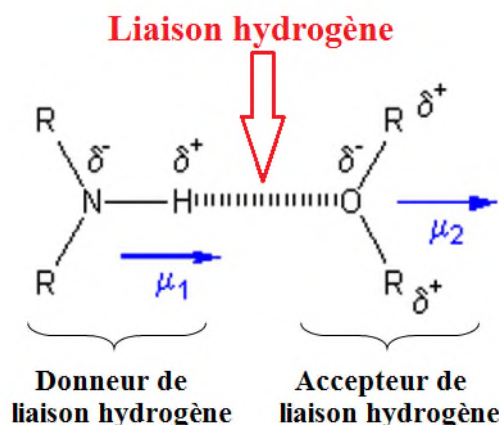
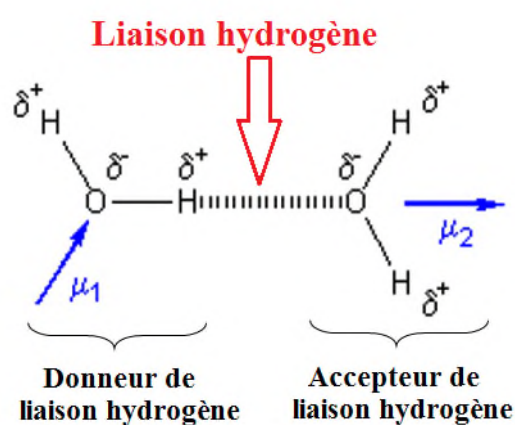
Cas 1: 2 molécules différentes**Cas 2: 2 molécules identiques**

Figure I.6: Les deux cas des liaisons hydrogène entre deux molécules différentes et entre deux molécules identiques [21].

I.3.1. Les différents types des liaisons hydrogène

La distance entre les deux atomes électronégatifs est proportionnelle avec la longueur de liaison, cette dernière est faible et tend vers l'interaction de Van Der Waals quand la distance est grande, tandis que la liaison hydrogène courte tend vers la liaison covalente. Les liaisons hydrogène peuvent être classées dans trois types différents : liaisons hydrogène fortes, liaisons hydrogène modérées et liaisons hydrogène faibles (**Tableau I.1**) [21].

Tableau I.1: Propriétés des liaisons hydrogène [21].

	Liaisons H fortes	Liaisons H modérées	Liaisons H faibles
Type d'interaction	Majoritairement Covalente	Majoritairement Électrostatique	Electrostatique
D—H...A			
Distances	D—H/H...A	D—H < H...A	D—H << H...A
H...A (Å)	~1.2-1.5	~ 1.5-2.2	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D—H...A (°)	175-180	130-180	90-150
Energie de la liaison (kcal. mol ⁻¹).	14-40	4-15	<4

I.3.1.1. Liaisons hydrogène fortes

Ces liaisons sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur. Les liaisons hydrogènes fortes sont aussi formées quand la conformation de la molécule est telle, qu'elle force les groupes donneurs et les groupes accepteurs neutres à se lier par le biais d'un atome d'hydrogène. Elles sont connues dans ce cas sous le nom de liaisons hydrogène fortes forcées [21].

I.3.1.2. Liaisons hydrogène modérées

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutre. L'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène est l'atome accepteur possède un doublet libre d'électrons. Ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature. On les considère comme des liaisons hydrogène normales [21].

I.3.1.3. Liaisons hydrogène faibles

L'énergie des liaisons hydrogène faibles est comparable à celle de l'interaction Van Der Waals, on distingue cette liaison par l'électronégativité de l'atome donneur par rapport à celle de l'hydrogène engagé dans une liaison covalente avec lui comme dans C-H ou Si-H. Les meilleurs exemples pour ce type de liaisons sont observés dans les phases gazeuses comme dans les réactions d'addition de HF, HCl, HBr et HCN avec N₂, CO, OCS et CO₂.

Dans certains cas l'atome accepteur participe avec des électrons δ comme dans un cycle aromatique [21].

I.3.2. La méthode des graphes

Pour caractériser les différents types d'interactions par pont hydrogène dans les composés étudiés nous avons utilisé la méthode des graphes [22-26] développée par J. Bernstein et son équipe [27]. Cette méthode permet de simplifier la description des réseaux complexes de liaisons hydrogène on les décomposant en modèles simples. On associe à chaque modèle simple un indicateur spécifique $G_a^d(n)$, où G représente le type de modèle, a et d représentent respectivement le nombre d'accepteurs et donneurs et n est le degré de modèle ou le nombre d'atome constituant le modèle.

Selon le type d'interaction on peut distinguer quatre modèles simples (**Figure I.7**) : les chaînes (C), les interactions intramoléculaires (S), les cycles (R) et (D) pour les modèles finis. La combinaison entre ces différents modèles constitue le graphe de liaisons hydrogène.

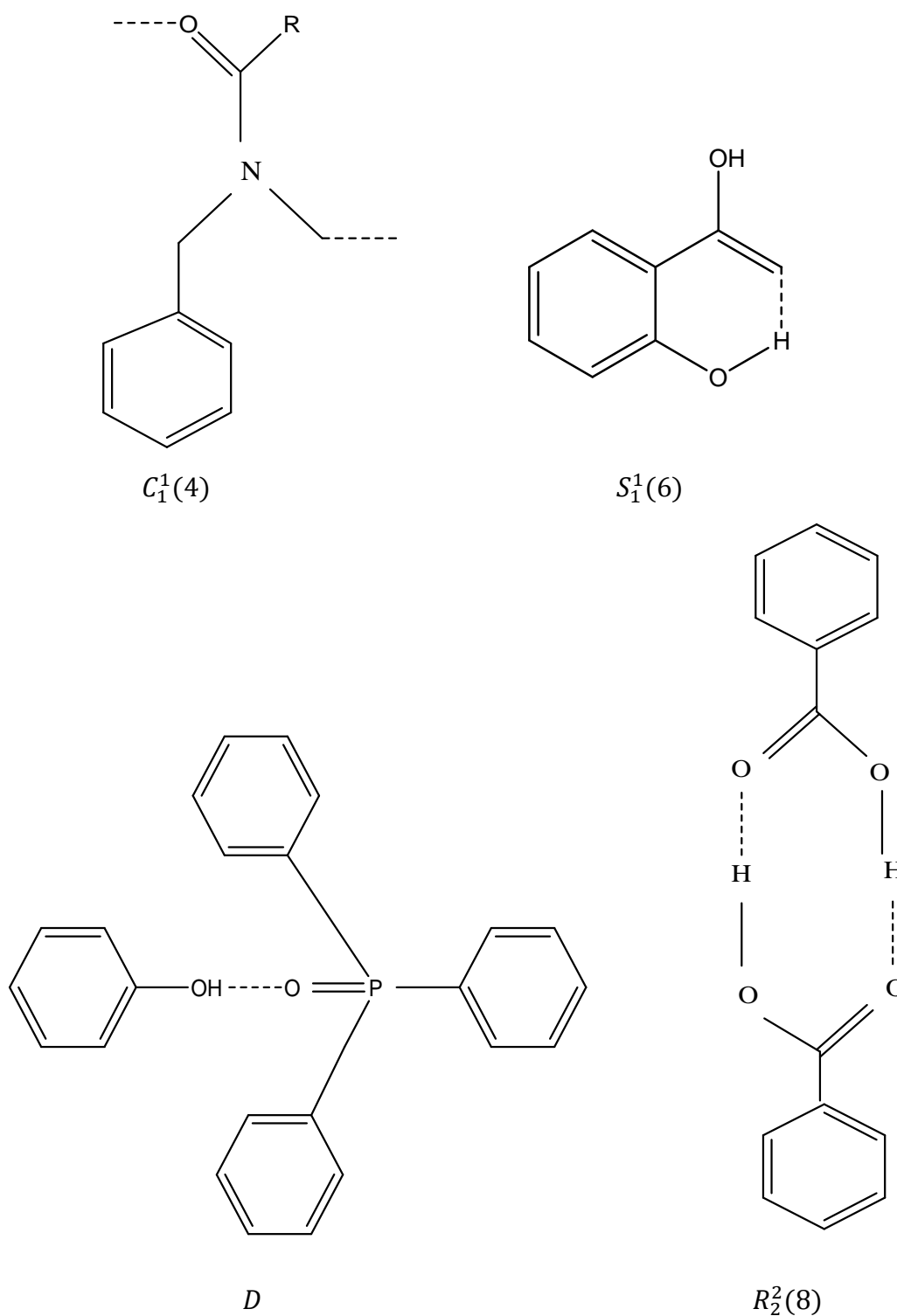


Figure I.7: Les quatre types d'indicateurs [28].

Afin de décrire d'une manière simple complète et sans ambiguïté les différents modèles d'interactions, la méthode des graphes utilise selon le type et le nombre de liaisons hydrogène plusieurs niveaux. Ces niveaux sont décrits par : $N_n(a, b, c, \dots)$ où n est le niveau (unitaire, binaire, ternaire, etc.) et a, b, c , dénotent les différents types de liaisons hydrogène. Le niveau

1, ou motif, $N_1(\mathbf{a})$ est défini comme étant le modèle qui contient un seul type de liaison hydrogène. Le niveau binaire $N_1(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ contient par définition deux types de liaisons hydrogène et le niveau ternaire $N_1(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ est constitué au moins par trois types de liaisons hydrogène.

I.5. Les hybrides à base de la mélamine

En 1834, Liebig [29] a réussi pour la première fois à synthétiser le composé 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (mélamine). La mélamine (cyanuramide, cyanurotriamine ou cyanurotriamide) est une poudre cristalline blanche qui possède une teneur élevée en azote (66% en masse) et de formule chimique $C_3H_6N_6$. Grâce à la présence de plusieurs groupements amines, la mélamine a un pK_b de 9 et un point de fusion qui atteint 345°C .

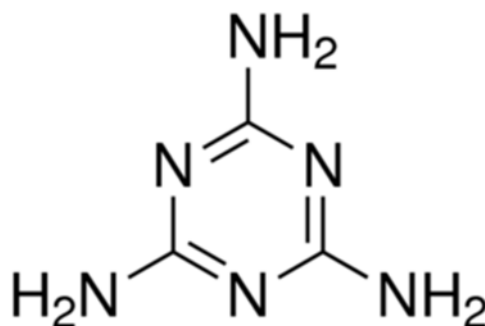


Figure I.8: La mélamine.

La molécule de la mélamine est constituée de trois atomes d'amine secondaires et trois atomes d'amine primaires (groupements $-\text{NH}_2$) qui lui permettent de s'impliquer dans plusieurs liaisons hydrogène comme donneur et accepteur. Sa structure fait également délocaliser des électrons au niveau du cycle aromatique rendant la molécule plane. Grâce à ces propriétés, la molécule de cyanuramide est impliquée dans différents types de liaisons hydrogène, ces derniers sont largement utilisés pour l'organisation des composants dans la conception d'un grand nombre et différents types d'architectures supramoléculaires comme des rubans, des tubes, des tiges et des cavités [30], ces types de liaisons sont très importants pour étudier la cristallisation, l'arrangement moléculaire et la stabilisation du composé.

La mélamine est rigide, plane, soluble dans nombreux acides organiques [31] et inorganiques [30] et sa molécule est tout à fait symétrique avec des liaisons hydrogène multiples [32-33]. Le composé mélamine phosphate est bien connu comme retardateur de flammes [34], de type additif en raison de sa stabilité thermique améliorée lorsqu'il est mélangé avec de nombreux polymères [35-36]. Gardant ce concept, on peut considérer la mélamine comme une

structure organique intéressante, à cause de l'aromaticité et la densité électronique qui est plus faible dans la moitié des amines primaires et secondaires.

Jusqu'à présent 239 composés préparés à base de la mélamine ont été répertoriés dans la Cambridge Structural Database (CSD, ConQuest Version 1.18, 2015) ce qui reflète l'étude intensive de cette amine avec différents réactifs. Parmi les 239 composés, 104 structures montrent un transfert de proton à partir d'un acide organique ou inorganique vers la mélamine. Ces structures présentent deux types de protonation sur les sites du cycle triazine : mono-protoné ou di-protoné tandis que le troisième type est concerné par la protonation d'un des groupements amine ($-\text{NH}_2$). Selon la CSD, on remarque que les structures à base de la mélamine sont riches en liaison hydrogène. Dans les figures qui suivent nous montrons quelques liaisons hydrogène formées par la molécule de la mélamine à partir des données de la base de données.

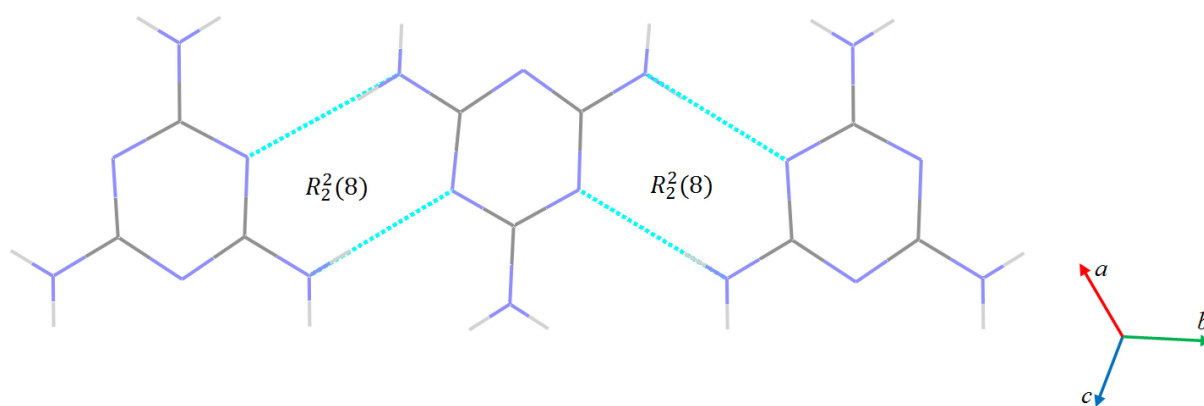
L'étude bibliographique nous a permis de classer les structures à base de la mélamine selon la protonation en : 38 structures non protonées, 91 structures monoprotonées, 10 structures diprotonées et 2 structures protonées sur l'un des groupements $-\text{NH}_2$ [Melaminium acetate et bis (Melaminium) sulfate dihydrate] et le reste sont des structures organométalliques.

Tableau I.2: Données cristallographiques des structures melaminium sélectionnées déposées dans la CSD (CSD, ConQuestVersion 1.18, 2015).

Code CCDC Ref	Groupe d'espace	Paramètres de la maille (\AA , $^\circ$, \AA^3)	Nom du composé La formule
CATNES	C 2/c	a= 49.276(10), b=12.123(2), c=23.01(5) $\alpha= 90$, $\beta= 100.85(3)$, $\gamma= 90$ V=13503.3, Z=4	1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine 2,4,6-tris(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine [37] $\text{C}_{18} \text{H}_{12} \text{N}_6, 1.33(\text{C}_3 \text{H}_6 \text{N}_6)$
REVVAQ	P 2 ₁ /c	a= 7.290(16), b=21.948(13), c=12.14(7) $\alpha= 90$, $\beta= 98.46(3)$, $\gamma= 90$ V=1922.62, Z=4	Melamine 6-(hydroxymethyl)uracil trihydrate [38] $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{N}_6, 2(\text{C}_5 \text{H}_6 \text{N}_2 \text{O}_3), 3(\text{H}_2 \text{O}) \text{H}$.
POLLIN	P -1	a= 4.733(1), b= 9.325(2), c= 10.405(2) $\alpha= 82.65(3)$, $\beta= 87.81(3)$, $\gamma= 84.34(3)$ V=453.081, Z=2	2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium dihydrogen arsenate [39] $\text{C}_3 \text{H}_7 \text{N}_6^+, \text{H}_2 \text{AsO}_4^-$
QACSUI0 1	I 2/m	a=14.815 (19), b=9.635(18), c=7.040(9) $\alpha= 90$, $\beta= 93.194(11)$, $\gamma= 90$ V=1003.46, Z=4	Melamine cyanuric acid [40] $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{N}_6, \text{C}_3 \text{H}_3 \text{N}_3 \text{O}_3$
MIWFOO	C 2/c	a=18.480(1), b=8.650(1), c=12.728(1) $\alpha= 90$, $\beta=130.21(1)$, $\gamma=90$ V=891.175, Z=8	Melaminium sulfate [41] $\text{C}_3 \text{H}_8 \text{N}_6^{2+}, \text{O}_4 \text{S}^{2-}$
KIXLIN	P-1	a=7.146(2), b=9.955(3), c=11.005(4) $\alpha= 86.040(7)$, $\beta=87.852(6)$, $\gamma=82.756(7)$ V=774.448, Z=2	bis(Melaminium) sulfate dehydrate [42] $2(\text{C}_3 \text{H}_7 \text{N}_6^+), \text{O}_4 \text{S}^{2-}, 2(\text{H}_2 \text{O})$

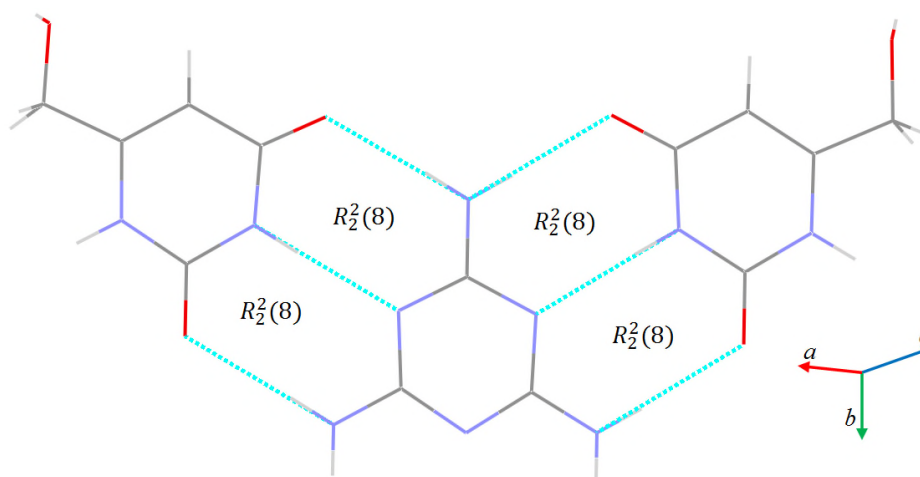
À partir de l'étude bibliographique, on constate que la mélamine joue un rôle comme donneur et accepteur via des liaisons hydrogène. Pour bien détailler, nous donnons un aperçu sur les liaisons hydrogène présentes dans les différentes structures de la mélamine.

Dans le cas non protoné, les liaisons hydrogène de type N—H···N assurent la cohésion entre les mélamines et forment des chaînes infinies (**Figure I.9**). D'autres structures de la mélamine non protonée montrent la présence d'un deuxième type des liaisons hydrogène N—H···O (**Figure I.10**), tandis qu'elles ne présentent pas des liaisons entre les mélamines dans la plupart des structures. Les deux types de liaisons hydrogène qui impliquent le cyanuramide forment toujours des cycles de type $R_2^2(8)$.



Melamine 2,4,6-tris(pyridin-2-yl)-1,3,5-triazine. Ref Code [CATNES]. Code couleur : C =gris, H =gris clair, N = bleu.

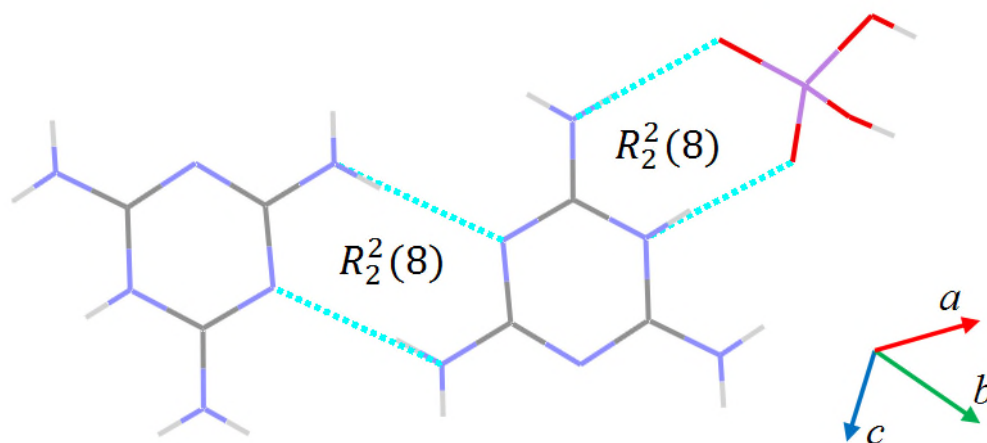
Figure I.9: Liaisons hydrogène type N—H···N inter mélamine dans le cas non protoné [37].



Melamine 6-(hydroxymethyl)uracil trihydrate. Ref Code [REVVAQ]. Code couleur : C =gris, H =gris clair, N = bleu, O = rouge.

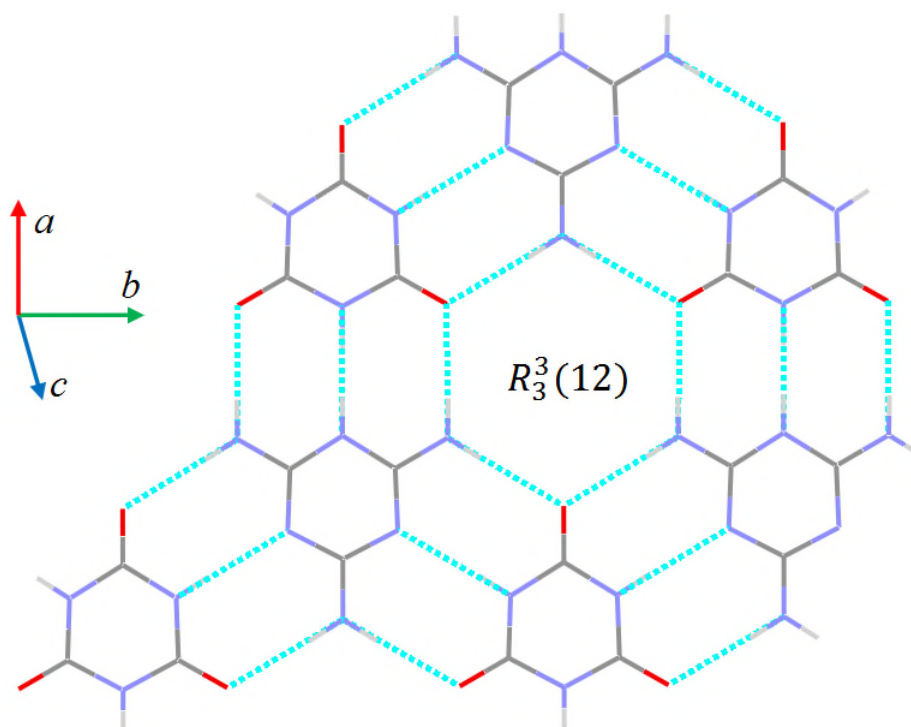
Figure I.10: Liaisons hydrogène de type N—H···N et N—H...O dans le cas non protoné [38].

Dans le cas de la mélamine mono protonée, les cations melaminium sont connectés entre eux via des liaisons hydrogène de type N—H···N et forment dans la plupart des structures le même type de cycle observé dans les composés contenant la mélamine non protonée (**Figure I.11 et I.12**).



2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium dihydrogen arsenate. Ref Code [POLLIN]. Code couleur :
C = gris, H = gris clair, N = bleu, O = rouge, P = violet.

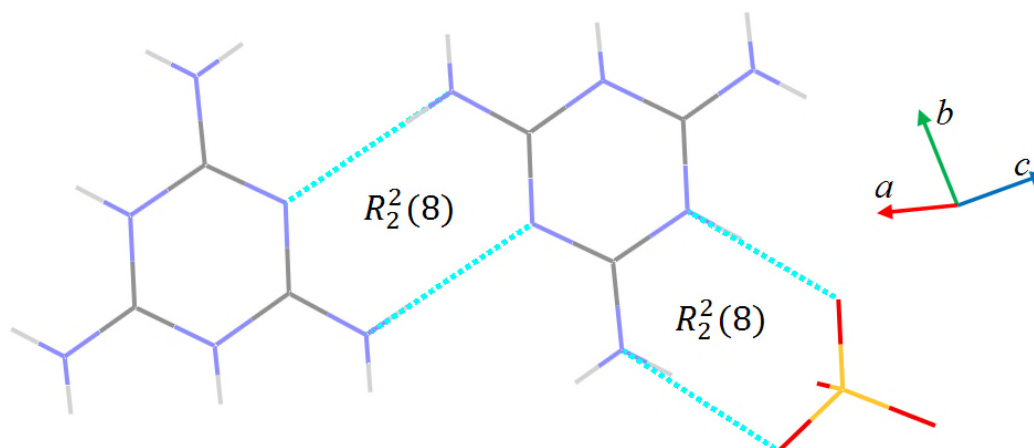
Figure I.11: Liaisons hydrogène inter melaminium et melaminium-anion [39].



Melaminium cyanuric acid. Ref Code [QACSU101]. Code couleur : C =gris, H =gris clair, N =
bleu, O = rouge.

Figure I.12: Liaisons hydrogène entre le cation melaminium et l'anion cyanurique [40].

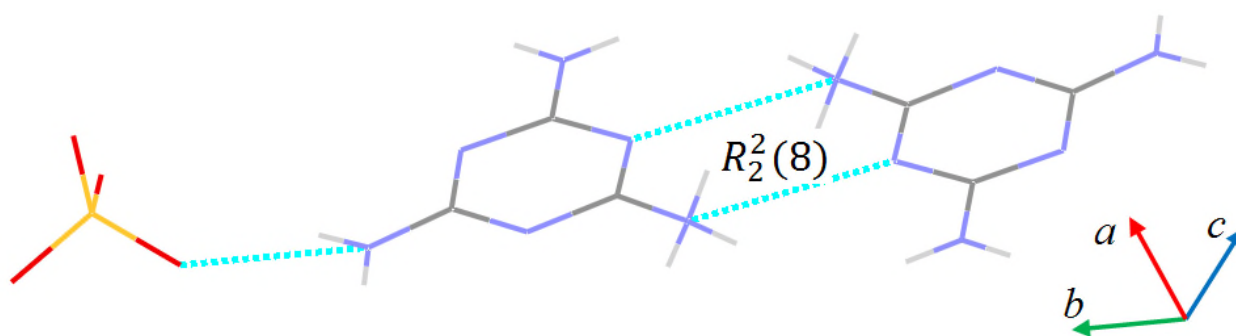
Dans tous les cas di-protonés enregistrés sur la CSD, on ne note aucune interaction entre les cations melaminium sauf pour les structures melaminium sulfate et Mellitic acid melaminium sulfate où les cations sont connectés entre eux via un seul type de liaison hydrogène de type N—H···N (**Figure I.13**).



Melaminium sulfate. Ref Code [MIWFOO]. Code couleur : C =gris, H =gris clair, N = bleu, O = rouge, S = jaune.

Figure I.13: Liaisons hydrogène entre les melaminium dans le cas di-protoné [41].

La protonation des groupements amine de la mélamine est observée dans les deux structures bis(melaminium) sulfate dihydrate et melaminium acetate où les cations de melaminium s'impliquent dans liaisons hydrogène de type N—H···O et N—H···N, cette dernière liaisons forme toujours le même cycle observé dans les différents cas de protonation (**Figure I.14**).



Bis (Melaminium) sulfate dihydrate. Ref Code [KIXLIN]. Code couleur : C =gris, H =gris clair, N = bleu, O = rouge, S = jaune.

Figure I.14: Liaisons hydrogène de type N—H···N et N—H···O dans le cas de protonation de groupement amine [42].

I.6. Conclusion

Cette partie est consacrée aux composés hybrides et les liaisons hydrogène. Nous avons essayé de révéler, à travers les édifices cristallins, l'importance fonctionnelle des matériaux hybrides. Ces composés organique-inorganiques présentent un intérêt croissant pour les chimistes, les physiciens et les biologistes en tirant partie des entités organiques et inorganiques. Les matériaux hybrides organique-inorganiques ne représentent pas seulement une alternative de créativité à la conception de nouvelles structures et composés pour la recherche académique mais aussi leurs caractéristiques améliorées ou inhabituelles permettent le développement d'applications industrielles innovantes [13]. Certains produits hybrides sont déjà entrés dans le domaine d'applications. Les exemples incluent un million de télévisions vendus chaque année par Toshiba, dont les écrans sont recouverts d'hybrides faits de colorants indigo intégrés dans une matrice de silice-zircone [43].

Nous avons effectué une étude sur les composés à base de mélamine qui possède trois groupements amine et trois imines présentent la partie fonctionnelle du composé étudié. Ce composé est susceptible d'accepter un ou deux protons sur les sites azotés. Le but du transfert de charge vers l'entité organique est la polarisation, ce qui permet d'obtenir des composés semi-organiques à l'état solide géré par un réseau tridimensionnel riche en liaisons hydrogène. Cette interaction est présente dans des structures de protéines ainsi que la liaison entre les différentes entités de composés hybrides.

I.7. Références bibliographiques

- [1] C. Sanchez, H. Arribart & M. M. Giraud-Guille, (2005). *Nature Mater.* 4, 277.
- [2] S. AHMAD. (2010). « Preparation and characterization of cyclopentadienyltitanium-based organic-inorganic hybrid materials ». Thèse de doctorat, Université bordeaux 1(France).
- [3] C. Sanchez, H. Arribart & M. M. Giraud-Guille, (2005). *Nature Mater.* 4, 277.
- [4] J. L. Bredas, C. Adant, P. Tackx & A. Persoons. (1994). *Chem. Rev.* 94, 243–278.
- [5] E. Yang, X.-Q. Wang. & Y.-Y. Qin., *Chin.* (2006). *J. Struct. Chem.* 11, 1365–1368.
- [6] H. Athmani, C. Kijatkin, R. Benali-Cherif, S. Pillet, D. Schaniel, M. Imlau, N. Benali-Cherif & Bendeif, E.-E. (2019). *Acta Crystallogr. Sect.A: Found. Adv.*, 75, 107.
- [7] T. Isaka, M. Ishioka, T. Shimada and T. Inoue. (1983). US Pat. No.4,413,066.
- [8] P. Dannberg, L. Erdmann, A. Krehl, C. Wachter and A. Brauer, *Mater.* (2000). *Sci. Semicond. Process.* 3, 437.
- [9] P. Dannberg, G. Mann, L. Wagner and A. Brauer. (2000). *SPIE Proc.*, 4179.
- [10] M. Popall, J. Kappel, M. Pilz and J. Schulz. (1992). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 264, 353.
- [11] H. Wolter and W. Storch. (1994). *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2, 93.
- [12] T. Itou and H. Matsuda. (1998). *Key Eng. Mater.* 67, 150.
- [13] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville and M. Popall. (2005). *J. Mater. Chem.*, 15, 3559–3592.
- [14] R. Houbertz, J. Schulz, L. Frohlich, G. Domann and M. Popall. (2003). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 769.
- [15] M. Popall, R. Buestrich, G. Semrau, G. Eichinger, M. Andrei, W. O. Parker, S. Skaarup and K. West. (2001). *Electrochim. Acta*, 46, 1499.
- [16] C. Sanchez & F. Ribot. (1994). *new journal of chemistry.* 18, 1007.
- [17] R. A. Vaia & J. F. Maguire. (2007). *Chem. Mater.* 19, 2736–2751.
- [18] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville & M. Popall. (2005). *J. Mater. Chem.* 15, 3559–3592.
- [19] X.-L. Zhang, B.-H. Ye, & X.-M. Chen, (2005). *Crystal Growth & Design*, 5 (4), 1609–1616.
- [20] M. Mayor, (2001). PNR « Matériaux fonctionnels supramoléculaires ». *Vision, le magazine suisse de la science et de l'innovation.* 52p.
- [21] A. Bensegueni. (2007). « Étude structurale par diffraction des rayons X établissement des graphes du modèle des liaisons hydrogéné de nouveaux composés hybride ». Thèse de magistère, Université Mentouri-Constantine.

- [22] M.C. Etter. (1990). *Chem. Res.* 23. 120-126.
- [23] M.C. Etter. (1990). *Acta Cryst.* 846. 256-62.
- [24] M.C. Etter, S.M. Reutzel, & G.M. Vojta. (1990). *J. Molec. Struct.* 237. 165-85.
- [25] M.C. Etter. (1991). *J.Phys.Chem.* 95. 4601-10.
- [26] J. Bernstein. (1991). *Acta Cryst.* 847. 1004-10.
- [27] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, & N.L. Chang. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 34. 1555-73.
- [28] El-E. BENDEIF. (2006). « Cristallographie à haute résolution des complexes acides minéraux bases azotées ou acides aminés : Etude des interactions intermoléculaires ». Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy (France).
- [29] J. Liebig. (1834). *Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.)*. 10, 10.
- [30] G.R. Desiraju (Ed.), (1996). *Perspectives in Supramolecular Chemistry: The Crystal as a Supramolecular Entity*, vol. 2, Wiley, Chichester.
- [31] A. Ranganathan, V. R. Pedireddi, & C. N. R. Rao. (1999). *J. Am. Chem. Soc.* 121, 1752-1753.
- [32] D. C. Sherrington & K. A. Taskinen, (2001). *Chem. Soc. Rev.* 30, 83.
- [33] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. Chin, M. Mammen & D. M. Gordon. (1995). *Acc. Chem. Res.* 28, 37.
- [34] S. Zhou, L. Song, Z. Wang, Y. Hu & W. Xing. (2008). *Polym. Degrad. Stab.* 93, 1799.
- [35] S. Jahromi, W. Gabrielse & A. Braam. (2003). *Polymer.* 44, 25.
- [36] J. G. Kersjes & R. H. M. Kierkels. (2003). *U. S. Pat.*, 6653474 B1.
- [37] S.J. Makowski, M. Lacher, C. Lermer & W. Schnick. (2012). *J.Mol.Struct.* 1013, 19.
- [38] H. Kooijman, A.L. Spek, F.H. Beijer, E.W. Meijer, (2007). *CSD Communication (Private Communication)*.
- [39] G. Anbalagan, M.K. Marchewka, K. Pawlus & N. Kanagathara. (2015). *J.Mol.Struct.* 1079.
- [40] T.J. Prior, J.A. Armstrong, D.M. Benoit & K.L. Marshall, (2013). *CrystEngComm.* 15, 5838.
- [41] A. Heine, K. Gloe, T. Doert & K. Gloe, (2008). *Z.Anorg.Allg.Chem.* 634, 452.
- [42] X.-H. Li, S.-Z. Yang, W.-D. Xiang & Q. Shi. (2007). *Struct.Chem.* 18, 661.
- [43] T. Itou & H. Matsuda. (1998). *Key Eng. Mater.* 67, 150.

Chapitre II

Diffraction des rayons

X

Historique

En 1838, le chimiste et physicien britannique Faraday s'intéresse aux décharges électriques dans les gaz raréfiés grâce à un dispositif (**Figure II.1**) : une anode et une cathode sont placées en vis-à-vis dans un tube en verre, la cathode est mise sous tension et si celle-ci est assez élevée cela déclenche une étincelle entre les deux électrodes. Si on diminue la pression du gaz dans l'ampoule, on constate que l'apparence de l'étincelle se change en une émanation violette. Faraday pense alors avoir découvert un quatrième état de la matière qu'il nomme « matière radiante ».



Figure II.1: Appareil de Faraday

Appareil pour étudier les décharges électriques dans les gaz. Image : collection du département Des sciences de la matière ENS Lyon.

Cette expérience fut reprise tout au long du dix-neuvième siècle en variant de nombreux paramètres (nature du gaz, forme du tube, pression dans l'ampoule...), mais la nature du phénomène observé restait incomprise. Les progrès techniques dans la conception des ampoules à vide et des pompes à vide permettent au physicien allemand Plücker d'observer que le vide poussé rend le tube très résistant au passage du courant : la haute tension ne provoque plus qu'une fluorescence verte sur certaines parois du tube en verre et en particulier en face de la cathode. En 1869, son élève Hittorf prouve que cette lueur est due à l'arrivée sur le verre de rayons qui se propagent en ligne droite depuis la cathode. Pour cela il dispose une croix métallique face à la cathode et observe l'ombre de cette croix sur la paroi du tube opposée à la cathode (**Figures II.2**). Ces rayons seront nommés « rayons cathodiques ». Il montre également que les rayons cathodiques peuvent être déviés par un aimant.

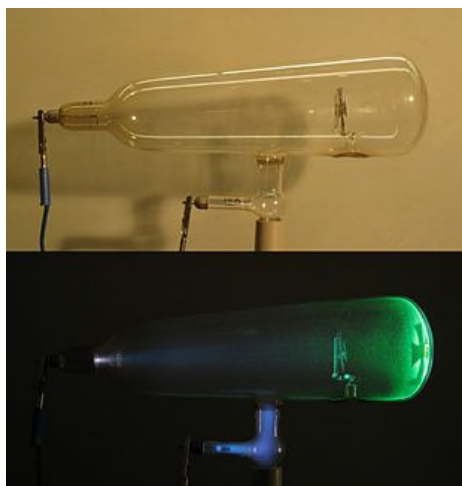


Figure II.2: Tube de Crookes (L'anode est en bas).

L'arrivée des rayons cathodiques sur la paroi du tube provoque la fluorescence du verre, la croix de malte fait obstacle à ces rayons, on en voit l'ombre sur la paroi du tube.

Image : The Cathode Ray Tube site [1].

Par la suite, le chimiste et physicien Crookes perfectionnera encore le dispositif en créant les tubes qui portent son nom. Au sein d'un tube de Crookes, la pression résiduelle est comprise entre 1 et 100 Pa et la cathode est concave pour concentrer le rayonnement. Ce sont ces tubes qui permettront au physicien anglais Thompson d'élucider la nature du rayonnement cathodique en découvrant l'électron en 1897 et à l'allemand Röntgen de découvrir les rayons X.

II.1. La découverte des rayons X

En 1895, le physicien allemand Wilhelm Röntgen alors âgé de 50 ans étudie le rayonnement cathodique avec des tubes de Crookes. Il s'intéresse plus précisément à la pénétration des rayons dans le verre. Il a déjà été constaté à l'époque que les rayons cathodiques peuvent franchir la paroi du tube et pénétrer de quelques centimètres dans l'air.

Dans la soirée du 8 novembre 1895, au cours de ses travaux préliminaires il décide de recouvrir le tube d'un cache en carton noir. Il constate alors qu'un écran recouvert d'une couche de platinocyanure de baryum placé fortuitement en face du tube devient fluorescent lors de la décharge. Or il sait qu'à cette distance, la fluorescence ne peut pas être due aux rayons cathodiques. Il éloigne encore l'écran et constate que la fluorescence persiste malgré l'augmentation de la couche d'air à traverser. Puis il intercale des objets entre l'ampoule et l'écran : une feuille de papier, une feuille d'aluminium, du bois, du verre et même un livre de

mille pages. À chaque fois la fluorescence persiste : il en conclut qu'il vient de découvrir un rayonnement distinct de celui émis par la cathode, très pénétrant puisqu'il est capable de traverser la matière. Ces rayons étant inconnus jusqu'alors, il les nomme « X » du nom de l'inconnue en mathématiques.

Il consacre les dernières semaines de 1895 à manipuler en solitaire et parvient à attribuer les caractéristiques suivantes aux rayons X :

- Ils sont faiblement absorbés par la matière. Mais cette absorption augmente avec la masse atomique des atomes absorbants : une fine couche de plomb suffit à stopper le rayonnement produit avec ses sources de rayons X.
- Ils sont diffusés par la matière. C'est l'origine du rayonnement de fluorescence.
- Ils impriment une plaque photographique.
- Ils déchargent les corps chargés électriquement.

Il montre également que les rayons ont pour origine la paroi du tube de verre à l'endroit où arrive le rayonnement cathodique (i.e. les électrons).

Dans sa première communication faite à la Société Physico-Médicale de Würzburg « sur un nouveau type de rayon » [2], il remarque que « si l'on met la main entre l'appareil à décharge et l'écran, on voit l'ombre plus sombre des os de la main dans la silhouette un peu moins sombre de celle-ci. » Röntgen décrit la première image radiographique. Il réalise également le premier cliché radiographique le 22 décembre 1895 en intercalant la main de son épouse entre le tube de Crookes et une plaque photographique (**Figure II.3**). Les parties les plus denses et épaisses sont les plus sombres sur la plaque : on distingue une bague sur le majeur.

Röntgen se verra attribuer le premier Prix Nobel de physique en 1901 en récompense « des services extraordinaires rendus possible par sa découverte des rayons remarquables qui portent son nom » [3].



Wilhelm Conrad Röntgen



Figure II.3: Premier cliché radiographique (Röntgen, 1895).

II.2. Premières utilisations en imagerie médicale

Les rayons X suscitent immédiatement un vif intérêt au sein du public : les premières radiographies font le tour du monde par voie de presse et il ne faut pas longtemps pour que la radioscopie (observation sans prise de cliché) et la radiographie deviennent des attractions de foire (**Figure II.4**).



Figure II.4: La radiographie : une attraction foraine.

II.3. Premières résolutions structurales par la diffraction des RX

Les premières structures cristallines résolues par diffraction des rayons X sont celles de NaCl [4], KCl [5], KBr et KI. À partir des clichés de diffraction, W. L. Bragg et M. Von Laue

ont déterminé les arrangements atomiques dans les mailles de ces différentes structures qui leur ont valu le prix Nobel en 1915 et en 1914, respectivement.



Depuis, la diffraction des rayons X a continué à progresser comme méthode de détermination structurale pour les phases condensées et tout particulièrement les cristaux.

II.4. Définition

Les rayons X sont, comme la lumière, une forme de rayonnement électromagnétique. 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 E et d'un champ magnétique 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 λ est la distance que parcourt l'onde pendant une période, soit :

$$\lambda = c \cdot T = \frac{c}{\nu}$$

En général, un rayonnement électromagnétique est constitué par la superposition de rayonnements de fréquences différentes. On appelle spectre du rayonnement, la distribution de l'intensité du rayonnement en fonction de la fréquence, de la longueur d'onde ou de l'énergie (**Figure II.5**).

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 ν du rayonnement par la relation de Planck-Einstein :

$$E = h\nu$$

h : est la constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s)

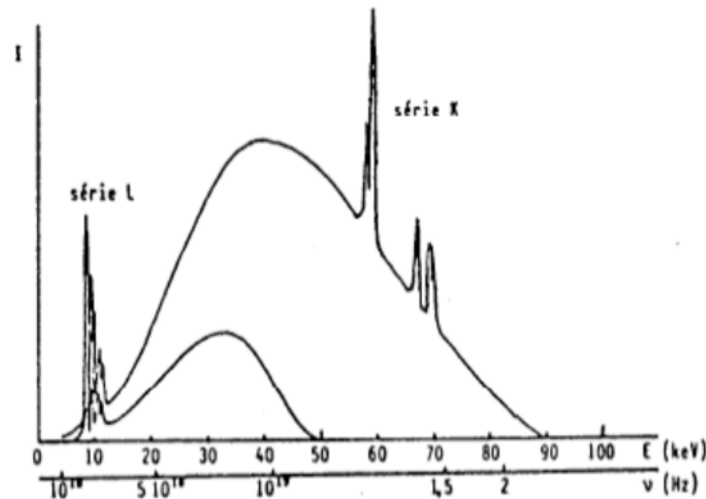


Figure II.5: Spectre d'émission du tungstène pour deux tensions d'accélération : 50 kV et 90 kV.

Les rayons X utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde comprises entre la limite du rayonnement γ (0,1 Å) et l'UV lointain (100Å). L'énergie radiante se manifeste selon les expériences sous l'un de ces deux aspects complémentaires [6] :

- **L'aspect corpusculaire :** un faisceau est assimilé à un ensemble de photons se propageant à la vitesse de la lumière, c . Chaque photon possède l'énergie $h.\nu=h.c /\lambda$. La fréquence des rayons X étant environ 1000 fois celle de rayons lumineux, le "photon X" possède une énergie bien plus grande que le photon de lumière.
- **L'aspect ondulatoire :** on considère ici des ondes caractérisées par leurs longueurs d'onde.

II.5. Production des rayons X

II.5.1. Principe

Les tubes à rayons X (**Figure II.6**) fonctionnent de la manière suivante. Dans une enceinte de verre où règne un vide poussé, des électrons sont émis par un filament dans lequel circule un courant électrique. Ceux-ci sont accélérés en direction d'une anode par un champ électrique créé par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 150 kV) entre le filament qui sert de cathode et l'anode. Ces électrons entrent en collision avec la cible que constitue le métal de l'anode. Des rayons X sont alors produits par deux mécanismes distincts. D'une part, les électrons, se déplaçant à une vitesse très élevée, ont une énergie cinétique suffisante pour perturber les couches électroniques internes des atomes de la cible. Ces atomes,

dans un état excité, vont alors émettre des rayons X en retournant à leur état fondamental. D'autre part, le ralentissement des électrons dans la matière produit un rayonnement de freinage comportant des rayons X [7].

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

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

Dans la relation précédente, e correspond à la charge électrique de l'électron ($e = -1,60210^{-19}$ C).

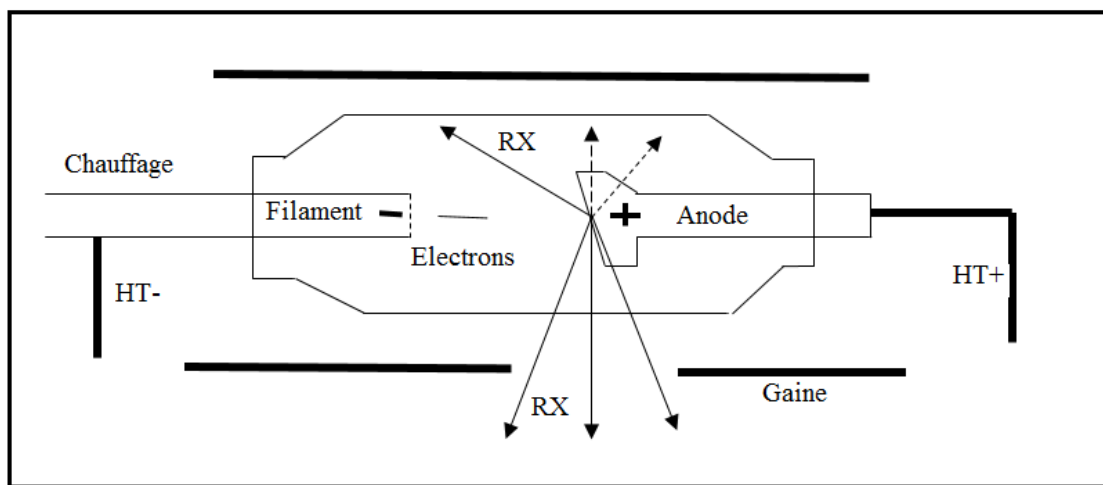


Figure II.6: Schéma d'un tube à rayons X.

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 ($= 1\%$) est rayonné hors de la substance sous forme de photons X.

La cible, formée de métal de numéro atomique élevé ($Z > 30$), la plupart du temps du tungstène (W), est enchâssée dans un bloc de cuivre pour faciliter son refroidissement. Selon la puissance du tube, une circulation forcée d'air ou d'eau assure l'évacuation de la chaleur.

Les longueurs d'onde caractéristiques des principales anticathodes utilisées en radiocristallographie sont indiquées dans le **tableau (II.1)** (La valeur retenue en métrologie pour la radiation $1K\alpha_1Cu$ est $1,540597415 \text{ \AA}$).

Tableau II.1: Longueurs d'onde caractéristiques pour les principaux "matériaux sources" utilisés en radiocristallographie [8].

Anticathode		Longueurs d'onde (Å)		Energie W_K (eV)
Nature	Z	$K_{\alpha 2} - K_{\alpha 1}$	K_{β}	
Chrome	24	2,2935-2,2896	2,0848	5990
Fer	26	1,9399-1,9360	1,7565	7110
Cobalt	27	1,7928-1,7889	1,6208	7710
Nickel	28	1,6616-1,6578	1,5001	8330
Cuivre	29	1,5443-1,5406	1,3922	8980
Molybdène	42	0,7135-0,7093	0,6323	20000
Tungstène	74	0,2138-0,2090	0,1844	69530

II.5.2. Méthodes de production des rayons X

Les rayons X peuvent être produits de deux manières :

✓ Par des transitions électroniques (**Figure II.7**) dans les couches internes du noyau atomique (un électron incident rentre en collision avec un électron d'une couche profonde et réussit à l'éjecter, un électron d'une couche supérieure retombe alors sur la couche avec une place vacante en émettant un rayonnement X).

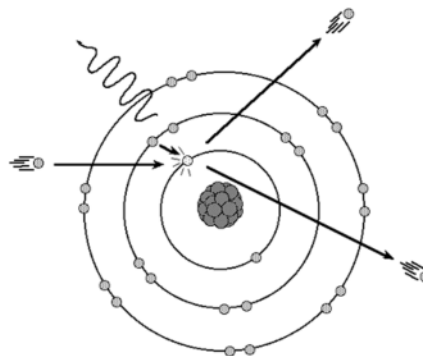


Figure II.7: Production par transition électronique.

✓ Par modification de la trajectoire d'un faisceau d'électrons. En passant à côté du noyau, les électrons monocinétiques subissent une force d'attraction coulombienne de la part du noyau qui les dévie de leur trajectoire rectiligne et les freine (apparition d'une accélération centripète). La perte d'énergie cinétique associée à ce freinage se retrouve dans l'émission d'un rayonnement de freinage ou *Bremstrahlung* (**Figure II.8**) dans le domaine des rayons X (1% de l'énergie perdue, le reste étant dissipé sous forme de chaleur). Plus l'électron passe près du

noyau et plus le rayonnement émis est énergétique. Avec un faisceau d'électrons, on obtient donc un spectre continu d'émission (car on a une grande gamme de distance e-/noyau).

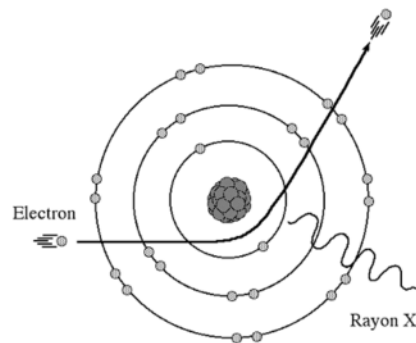


Figure II.8: Production par rayonnement de freinage.

II.6. Interaction des rayons X avec matière

Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un milieu matériel, il va interagir avec les particules chargées négativement (les électrons) [9]. Les intensités des ondes X sont affaiblies par la traversée de la matière. Pendant cette pénétration plusieurs effets peuvent se produire [9]:

- **L'effet photoélectrique** : cet effet se produit par l'absorption des rayons X et l'émission des électrons par le matériau irradié
- **L'effet Compton** : pendant la collision des RX avec un électron du matériau irradié, la diffusion sous l'angle 2θ le photon perd une partie de son énergie et le rayonnement diffusé est incohérent (la longueur d'onde diffusée λ' est plus grande que λ). Le mouvement de l'électron sera modifié à cause de la perte d'énergie.
- **L'effet Thomson (diffusion cohérente ou interaction élastique)** : après avoir traversé le cristal, le rayonnement incident pourra être diffusé par un atome sous l'angle 2θ et maintenir sa longueur d'onde ($\lambda'=\lambda$). Donc la diffusion cohérente donne le phénomène de diffraction sur un monocristal. Signalons que l'interaction des rayons X avec les protons des atomes est 1840 plus faible donc négligeable.

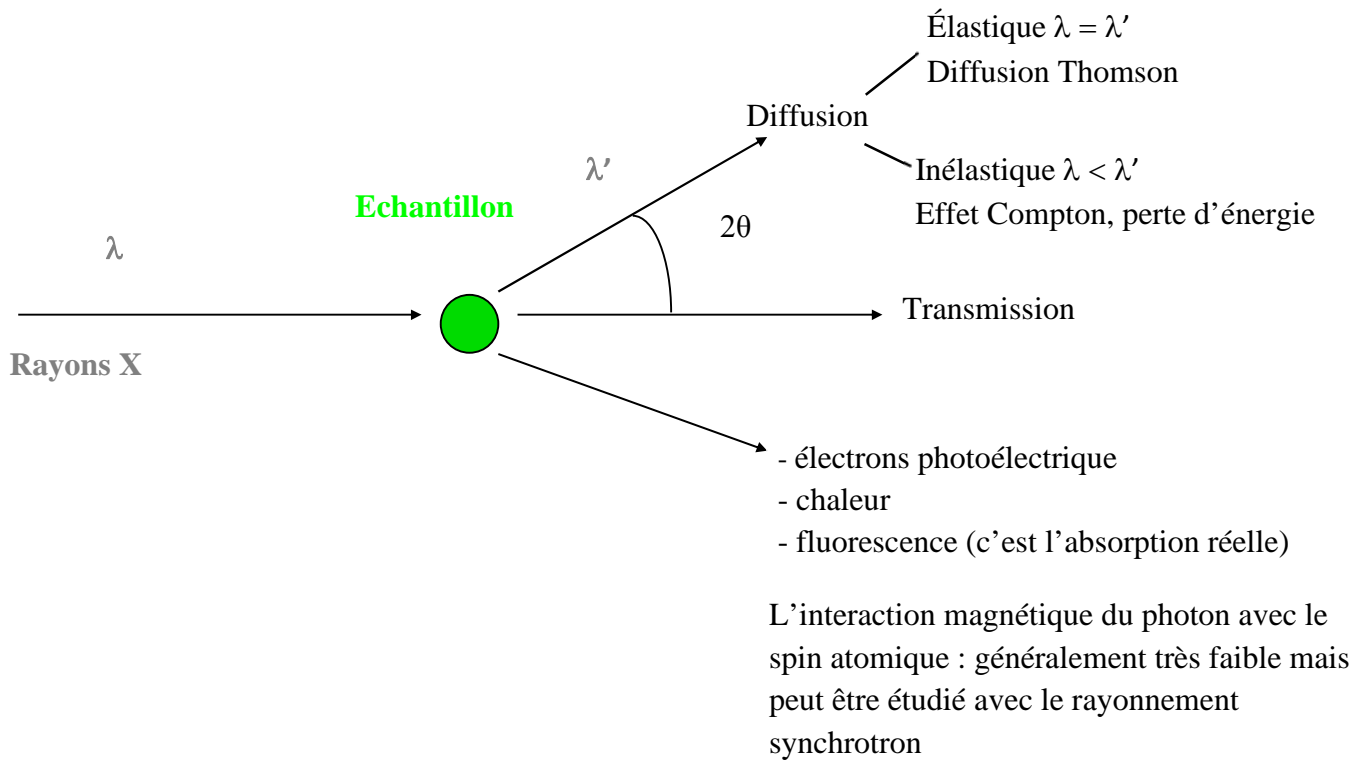


Figure II.9: Diffusion des rayons X par la matière.

II.7. Diffraction des rayons X et détermination d'une distance interatomique

La longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que la distance interatomique dans les cristaux. La structure régulière d'un cristal diffractera donc un faisceau de rayons X de même que les fentes équidistantes d'un réseau diffractent la lumière.

La diffraction par rayons X est un procédé très puissant pour déterminer la structure d'un cristal et la distance interatomique (cristallographie). Les atomes ou les molécules d'un cristal appartiennent à des familles de plans parallèles. Chaque ensemble de plans parallèles se caractérise par une distance d'entre les plans. Un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques tombant sur le cristal sera diffracté dans toutes les directions par chaque atome. Les ondes diffractées vont interférer constructivement dans certaines directions si elles sont en phase, c'est-à-dire si les différences des chemins parcourus sont toutes égales à un nombre entier de longueur d'onde.

On peut montrer que tout se passe comme si le faisceau de rayons X était réfléchi partiellement par chaque plan d'une famille (comme pour la réflexion de la lumière, l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence), avec la condition supplémentaire que les faisceaux

réfléchis par les plans parallèles doivent tous être en phase. Ceci n'est réalisé que dans certaines directions privilégiées dépendant de la distance d et de la longueur d'onde λ des rayons X [10].

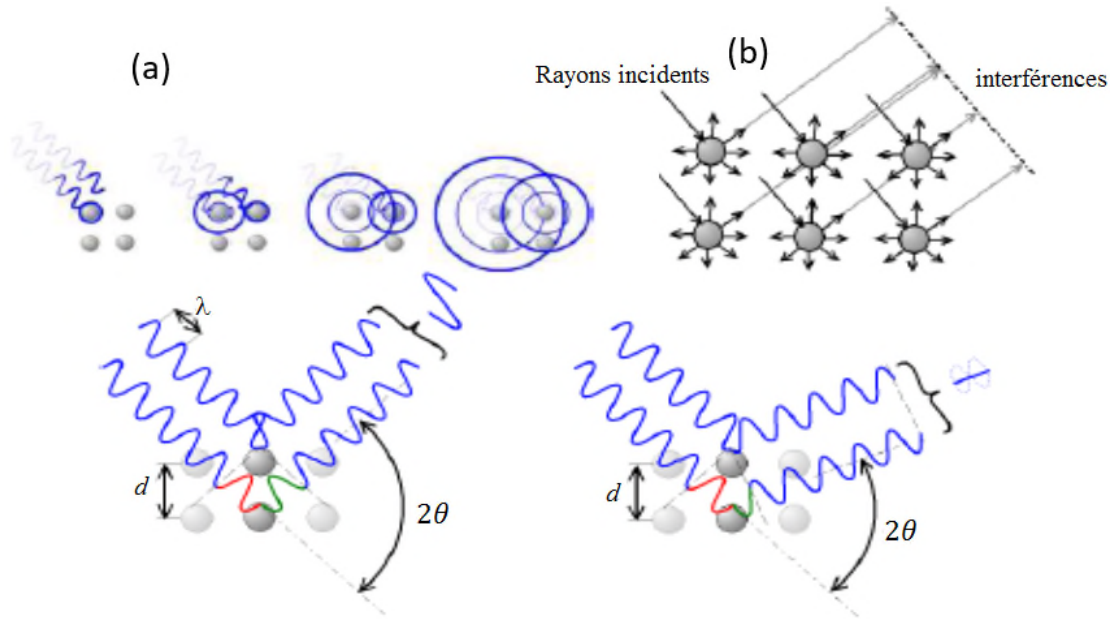


Figure II.10: Interférences constructives (à gauche) et destructives (à droite) dans le cristal.

D'après la **Figure (II.11)**, on constate qu'il y aura interférence constructive dans la direction donnée par l'angle θ si la différence δ entre les parcours des rayons 1 et 2 est égale à un nombre entier n de longueur d'onde λ . Il ressort de la figure que $\delta = 2d\sin\theta$, d'où la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Connaissant λ , il est possible de déterminer d par la mesure de l'angle θ .

La famille de plans atomiques séparés par la distance d diffracte le faisceau dans la direction θ' si cet angle satisfait la loi de Bragg.

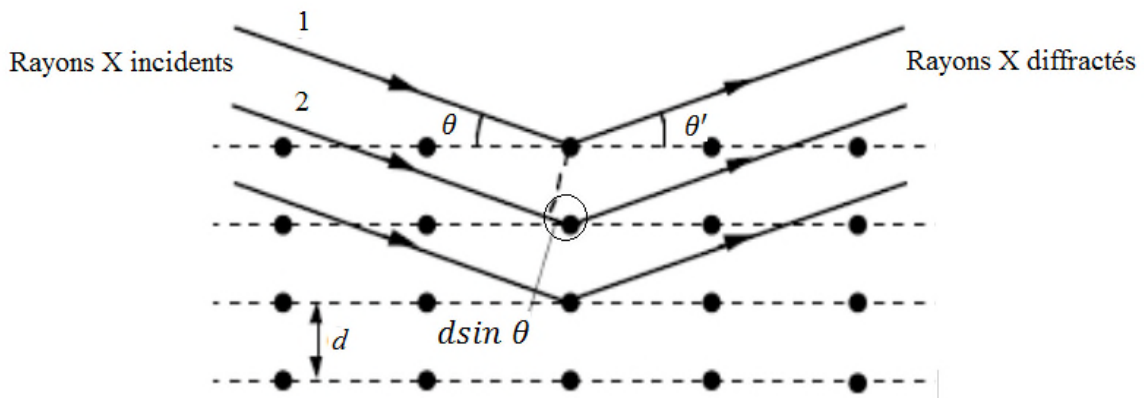


Figure II.11: diffraction des rayons X par une structure cristalline.

II.8. Déterminations de structures cristallographiques

À partir des intensités diffractées et de la relation inverse (réseau réciproque—réseau réel), il est possible, à partir d'une série d'images de diffraction, de déterminer l'arrangement tridimensionnel des atomes d'une structure cristalline [11].

À partir de figure de diffraction et à l'aide d'un logiciel (par exemple Denzo), il est possible de déterminer les axes et les centres de symétrie d'un cristal et de proposer le système cristallin le plus probable parmi les sept existants (triclinique, monoclinique, orthorhombique, trigonal, quadratique, hexagonal et cubique). C'est ensuite à l'utilisateur de choisir le groupe d'espace le plus approprié : le système choisi est généralement celui qui a la plus haute symétrie afin d'avoir la meilleure résolution (c'est généralement à la fin de l'analyse, lorsque toutes les positions atomiques sont déterminées que peut être précisé le groupe d'espace).

Le facteur de fiabilité R (reliability) permet de calculer le degré de fiabilité de la structure proposée par rapport à la structure cristalline réelle. Quand il atteint une valeur suffisamment faible cela signifie que le modèle est acceptable ; on peut alors passer à l'étape suivante c'est-à-dire l'intégration des intensités diffractées et l'affinement des paramètres de maille.

Les amplitudes diffractées sont caractéristiques de la nature et de la position des atomes, en fait de la densité électronique en tout point de la maille. Plus exactement, espace réel (de la structure cristalline) et réciproque (des directions de diffraction) sont liés par transformation de Fourier. Malheureusement, une partie importante de l'information est perdue lors de la collection des images de diffraction, puisque seule la norme des intensités complexes est mesurable par les détecteurs. Les phases, qui portent une part très importante de l'information structurale, sont perdues et doivent être déterminées (expérimentalement et/ou mathématiquement). Il est nécessaire d'intégrer un grand nombre de « taches », correspondant à l'intensité des réflexions sur le réseau cristallin [11].

Pour les petits composés (mailles contenant peu d'atomes), des procédures initiées ont été mises au point. Par contre, pour des composés de masse molaire (ou poids moléculaire) plus importante, on utilise des méthodes qui sont :

- a. **Méthode d'essais et d'erreurs** (très limitées) : cette méthode est appliquée pour les systèmes très simples 1 ou 2 atomes et ou des systèmes très symétries. Il faut que les atomes soient localisés sur des positions spéciales [4].

b. Méthode de Patterson : Son intérêt réside dans le fait qu'elle peut être calculée à partir des résultats expérimentaux ; le coefficient $|F_{hkl}|^2$ n'est autre que l'intensité observée. Mais contrairement à $\rho(xyz)$, elle ne conduit pas aux positions atomiques, mais aux distances interatomiques [12] (**Figure II.12**).

$$P(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

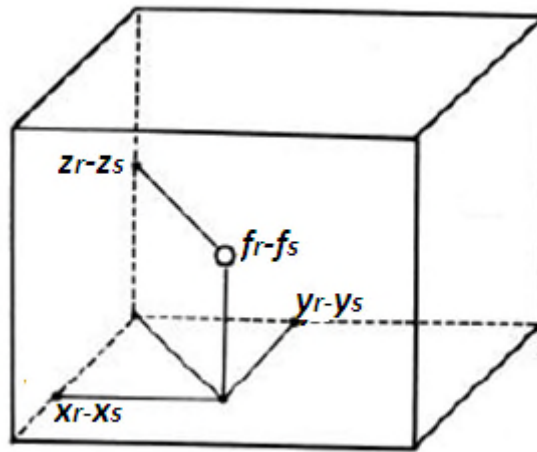


Figure II.12: Pic de Patterson.

La fonction de Patterson est donc proportionnelle à un développement en série de Fourier dans l'espace direct, développement dont les coefficients sont les intensités des faisceaux diffractés.

On notera bien la différence avec le développement similaire de la densité électronique :

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \sum_h F(h) e^{-i2\pi hx}$$

La fonction de Patterson n'est donc que la superposition de **n** images de la structure "**n=nombre d'atomes du motif**", obtenue en plaçant chacun des atomes à l'origine et en multipliant les poids de chacun des points par celui du point à l'origine.

Il est tout aussi facile de représenter la fonction de Patterson d'une densité électronique. On obtient en superposant autant de fois la fonction ρ qu'il y a d'élément de longueur dans la maille. Tous les éléments de longueur sont successivement amenés au diagramme de Patterson [13].

c. Méthode de l'atome lourd

Lorsque l'unité asymétrique contient un atome nettement plus lourd que les autres, la contribution de cet atome au facteur de structure est importante, et souvent déterminante.

Par exemple dans monobromobezéne C_6H_5Br , les nombres d'électrons des trois types d'atomes sont **6, 1, 35** respectivement [8].

Il est souvent possible de repérer les atomes lourds contenus dans la maille en raison de leur faible nombre. On utilise la méthode de Patterson. Parfois ces atomes occupent des positions spéciales et leur repérage peut être immédiat, à partir de la symétrie du groupe d'espace.

La figure (II.13) représente la somme des facteurs de diffusion d'un atome lourd (L) et les sept atomes légers (I), environ dix fois plus légers que L . la phase de l'atome lourd est α_L ; les phases des atomes légers sont variables. Il est alors clair que la phase α_{hkl} est en général, voisine de la phase α_L . Par conséquent il est possible d'attribuer au facteur de structure observée la phase α_L calculée pour la position de l'atome lourd et initier ainsi la synthèse de Fourier successive.

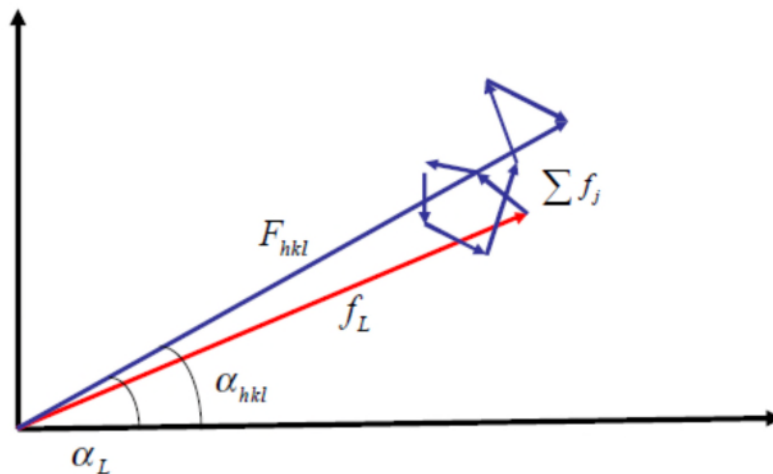


Figure II.13: Contribution de l'atome lourd à la somme des facteurs de structures.

Mais il n'est pas toujours nécessaire que l'atome lourd soit nettement plus lourd que les autres atomes. Cette méthode s'applique particulièrement bien dans le cas d'une structure centrosymétrique car les phases α_{hkl} ne peuvent prendre que les valeurs 0 ou π , ce qui revient à attribuer un signe au module du facteur de structure. Le jeu de signe déduit de la seule position de l'atome lourd est peu différent du jeu de signes engendré par l'ensemble des atomes de l'unité asymétrique.

La fonction de Patterson est bien adaptée au repérage de l'atome lourd car les pics correspondant aux distances interatomiques $L...L$ dominent par leur intensité, de plus, les plus intenses d'entre eux (multiplicité) sont situés sur les lignes ou dans de Harker qui correspondent au groupe d'espace de la structure.

Le cas simple d'un seul atome lourd dans l'unité asymétrique n'est pas limitatif et, s'il existe plusieurs atomes lourds (identiques ou non) cristallographiquement indépendants, il est souvent possible de les localiser à l'aide de la fonction de Patterson. L'addition de leurs contributions est nécessaire pour obtenir un jeu de phases suffisamment proche de la réalité pour démarrer le processus d'affinement-Fourier.

d. Les méthodes directes

Les méthodes de détermination des structures cristallines apportent des indications essentielles sur l'organisation de la matière à l'état cristallin. Une telle information est indispensable pour comprendre les propriétés physiques et chimiques d'un matériau.

Effectivement, la mesure donne une intensité alors que le facteur de structure caractérisant une réflexion est lui complexe. L'ingéniosité des cristallographes supplie à ce manque intrinsèque de données (l'information de phase). En trois-quarts de siècle, le "problème de phase" a été pratiquement résolu ; le développement des moyens de calcul a été le facteur essentiel de ce succès.

Afin de résoudre le problème de la phase, il existe plusieurs méthodes efficaces et rapides qui s'appuient sur un puissant arsenal mathématique [13] : les méthodes directes. Elles ont été proposées par Herbert Hauptman et Jérôme Karle qui ont reçu le prix Nobel de chimie, en 1985, pour leur contribution décisive à l'établissement des structures cristallines, notamment celles des matériaux biologiques.

En 1950, Karle et Hauptman [14] ont démontré que l'utilisation des inégalités peut restreindre la gamme de phases pour les structures non centrosymétriques.

Ils ont prouvé que la condition nécessaire et suffisante pour que la distribution de la densité électronique, dans un cristal, soit positive est la non-négativité d'un système infini de déterminants mettant en jeu des facteurs de structure :

$$\rho(r) \geq 0 \Leftrightarrow D_n = \begin{vmatrix} F_{000} & F_{-h_1} & F_{-h_2} & \dots & F_{-h_n} \\ F_{h_1} & F_{000} & F_{h_1-h_2} & \dots & F_{h_1-h_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{h_n} & F_{h_n-h_1} & F_{h_n-h_2} & \dots & F_{000} \end{vmatrix} \geq 0$$

Pour montrer que cette inégalité peut restreindre les valeurs de phases, on peut écrire le déterminant du troisième ordre $n = 2$ en fonction des facteurs de structure unitaires ou normalisés :

$$D_{h,k} = \begin{vmatrix} 1 & U_{-h} & U_{-k} \\ U_h & 1 & U_{h-k} \\ U_k & U_{k-h} & 1 \end{vmatrix} \geq 0$$

II.8.1. Résolution de la structure

À partir des intensités diffractées des RX, on peut déterminer le module du facteur de structure du composé, le problème épineux de la diffraction des RX est que lors de l'expérience on perd la phase (hkl). Ceci est connu dans la cristallographie par l'expression « problème de phase ». Depuis 1929, de nombreuses méthodes sont développées pour résoudre ce problème [15-19]. Sachant que la perte de cette phase rend théoriquement impossible la détermination de la densité électronique du composé analysé, donc la détermination de la structure est impossible mathématiquement. Pourtant les mesures DRX sur monocristal contiennent toutes les informations liées à la structure et aux atomes (positions, nature, agitation etc, ...).

Les méthodes directes utilisées actuellement ne donnent qu'une approximation des phases du cristal et les valeurs exactes seront déterminées lors de l'affinement de la structure. Ces méthodes sont basées sur la relation de Sayre [20] et sont développées par Giacovazzo [21-23], Wilson, Hauptman et Karle [24-25] (prix Nobel de chimie, 1985).

II.8.2. Affinement cristallographique

La résolution structurale est basée sur une estimation des valeurs réelles de la phase et du module du facteur structures. Au cours de l'affinement cristallographique les valeurs sont progressivement ajustées pour approcher de la phase et du module de facteur de structure [26].

Durant la détermination structurale nous vérifions l'évolution des opérations en nous basant sur des comparaisons périodiques de différents paramètres liés aux facteurs de structure observés et calculés. Lors des affinements le processus des moindres carrés est minimisé, la différence entre le module de facteur de structure observé et calculé est donnée comme suit :

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

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

w_{hkl} : pondération assignée à chaque réflexion ;

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

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

p : paramètres du modèle.

Le processus de l'affinement structural est résumé dans le diagramme de la figure (II.14).

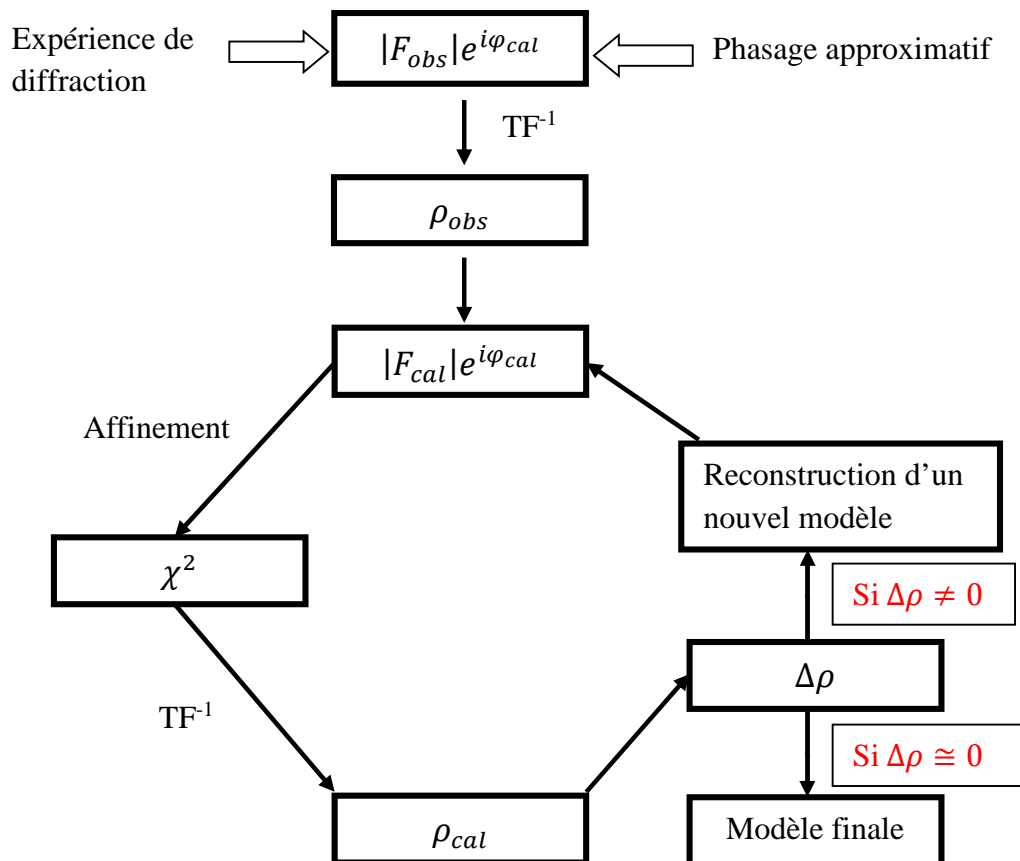


Figure II.14: Processus d'affinement dans une détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

II.8.3. Tests de véracité du modèle construit

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

Les facteurs utilisés sont [26] :

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

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

b. Le facteur d'accord (wR) :

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

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

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

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

N_{obs} : nombre de réflexions indépendantes mesurées.

N_p : nombre de paramètres du modèle.

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

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

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

Avec

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

a et b deux paramètres à affiner.

La qualité de l'affinement apparaît à travers les trois termes S , R (avec les données observées) et wR_2 (avec toutes les données). Le tableau suivant donne quelques références d'estimation.

Tableau II.2: Critères d’appréciation de la qualité de la structure d’un affinement atomique [26].

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

II.9. Les types des fichiers

La diffraction des rayons X sur monocristal constitue le meilleur outil, sans équivoque, pour l’investigation des architectures moléculaires (structures cristallines). Cette technique a connu actuellement un développement spectaculaire. Elle sera utilisée pour l’étude de la structure des solides organique-inorganique.

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 les méthodes directes (résolution des problèmes de phase des réflexions). Ceci conduit à un modèle partiel où complait qui sera affiné et complété en utilisant la méthode de moindres carrés.

Pour lancer l’affinement d’une structure cristalline on doit avoir un fichier primitif des réflexions *name.hkl* est un fichier qui contient les informations et les instructions nécessaires pour l’exécution des programmes. Après exécution il y a création de deux fichiers : *name.res* qui contient les résultats peut être édité ou renommé à *name.ins* pour le prochain affinement de structure en utilisant SHELXL ; *name.lst* où sont stockés les détails des différents cycles de l’affinement de la structure à la fin de l’affinement on crée un fichier *name.cif* où se trouvent toutes les informations bien détaillées.

II.9.1. Le fichier name.hkl

Toutes les données de réflexion mesurées sont enregistrées dans le fichier primitif *name.hkl*. Le fichier *name.hkl* se compose de réflexions aux rayons X liées aux plans de réflexion (hkl) du réseau cristallin. Chacun de ces plans respecte l'équation de Bragg. Les réflexions expérimentales sont caractérisées par les indices h k l, une intensité mesurée I et son erreur sigma (I). Pour afficher le fichier HKL avec l'éditeur de texte Notepad++. La figure (II.15) montre une partie du fichier ouvert avec Notepad++.

Line	h	k	l	I	sigma(I)	
7521	-1	-15	-7	773.588	463.935	6
7522	-1	-15	-7	595.711	431.101	4
7523	-1	-15	-8	57.1191	235.330	4
7524	-1	-15	-8	212.707	311.255	6
7525	-1	-15	-9	259.242	317.598	6
7526	-2	14	11	112.437	380.101	10
7527	2	-14	-10	2456.35	841.040	8
7528	2	-14	-10	3235.70	806.424	1
7529	-2	14	10	2242.03	916.692	10
7530	-2	14	9	679.255	571.465	10
7531	-2	14	9	25.8722	443.038	2
7532	2	-14	-9	562.760	421.574	8
7533	2	-14	-9	20.1942	233.703	1
7534	-2	14	8	1959.36	836.268	2
7535	2	-14	-8	1999.36	657.708	1
7536	-2	14	8	2511.45	985.573	10
7537	2	-14	-8	1803.80	718.118	8
7538	2	-14	-7	427.796	345.343	8
7539	2	-14	-7	1028.50	458.849	1
7540	-2	14	7	579.289	585.763	10
7541	-2	14	7	5.58989	411.160	2
7542	2	-14	-6	1226.53	594.100	8

Figure II.15: Fichier .hkl

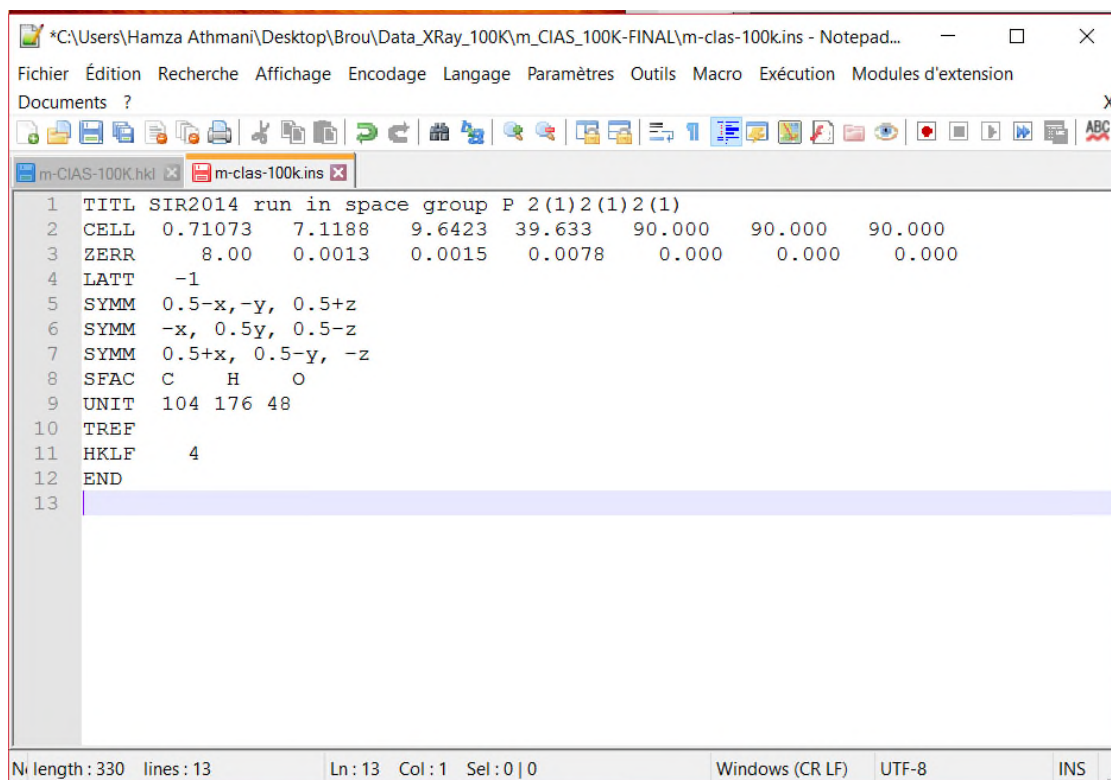
Chaque ligne correspond à une réflexion mesurée. Les trois premières colonnes contiennent les indices de Miller h, k et l, définissant ainsi le plan du réseau cristallin de la réflexion correspondante (voir ci-dessus). Les deux colonnes suivantes contiennent les intensités I des réflexions et les erreurs correspondantes sigma (I). Enfin, la dernière colonne montre dans quel « déroulement » de l'expérience la réflexion a été mesurée.

II.9.2. Le fichier name.ins

C'est un fichier d'instructions dans lequel sont respectées les conditions suivantes :

- Toutes les instructions débutent avec un mot de quatre caractères (ou moins).
- Les chiffres et toute autre information suivant un format libre.
- L'instruction désirée peut être écrite en majuscule ou en minuscule.
- Des interlignes peuvent être ajoutés pour améliorer la lisibilité.
- Tous les caractères après '!' ou '=' dans une ligne d'instruction sont ignorés.

Les instructions TITL, CELL, ZERR, LATT, SYMM, SFAC et UNIT doivent être données dans cet ordre ; et toutes les instructions complémentaires doivent être insérées entre UNIT et la dernière instruction, qui est toujours HKLF.



```
*C:\Users\Hamza Athmani\Desktop\Brou\Brou\Data_XRay_100K\m_CIAS_100K-FINAL\m-clas-100k.ins - Notepad...
Fichier Édition Recherche Affichage Encodage Langage Paramètres Outils Macro Exécution Modules d'extension
Documents ?
m-CIAS-100K.hkl m-clas-100k.ins
1 TITL SIR2014 run in space group P 2(1)2(1)2(1)
2 CELL 0.71073 7.1188 9.6423 39.633 90.000 90.000 90.000
3 ZERR 8.00 0.0013 0.0015 0.0078 0.000 0.000 0.000
4 LATT -1
5 SYMM 0.5-x, -y, 0.5+z
6 SYMM -x, 0.5y, 0.5-z
7 SYMM 0.5+x, 0.5-y, -z
8 SFAC C H O
9 UNIT 104 176 48
10 TREF
11 HKLF 4
12 END
13
Ln length : 330 lines : 13 Ln : 13 Col : 1 Sel : 0 | 0 Windows (CR LF) UTF-8 INS
```

Figure II.16: Fichier *.ins*

Le contenu du fichier texte INS *name.ins* s'affiche automatiquement, la première ligne est toujours le titre (TITL) de la structure : *name* dans le groupe d'espace $P 2_12_12_1$. Dans la ligne de définition de la maille (CELL), la longueur d'onde des rayons X est donnée en premier, puis les paramètres de la maille.

Dans la ligne suivante ZERR, la valeur Z ainsi que les erreurs (ERR) des paramètres de la maille respectifs sont répertoriées. LATT définit le type du réseau cristallin, 1 pour les mailles primitives. Si la structure est non-centrosymétrique, un moins précède le nombre. Ensuite, les opérateurs de symétrie appartenant au groupe spatial réel sont répertoriés dans les lignes SYMM. L'opérateur de base (x, y, z) n'est jamais donné, ni les opérateurs résultant d'une centrosymétrie éventuelle ou de réseaux centrés, car les programmes SHELX dérivent ces opérateurs du code LATT. Après SFAC, les atomes présumés présents sont indiqués. À partir des types d'atomes, les facteurs de diffusion atomique sont calculés, ils sont importants pour la résolution de la structure et le raffinement.

La ligne UNIT correspond à la liste des atomes, donnant le nombre d'atomes dans la maille. TREF spécifie la méthode de phasage pour la solution de structure.

HKLF4 est le format de fichier HKL standard, répertoriant les facteurs de structure au carré. FIN ferme généralement les instructions.

II.9.3. Le fichier CIF (Crystallographic Information File)

Le fichier CIF est un fichier qui permet d'archiver les données cristallographiques d'un composé, de les transmettre entre différents laboratoires ou d'un programme à un autre. Il est également utilisé pour soumettre de manière électronique un article à une revue scientifique (cas des revues de l'IUCr) ou de transférer les résultats de détermination structurale à une base de données. Ce fichier est automatiquement généré par les logiciels d'affinement tels que SHELXTL (XL), Mopro etc, ..., à la fin de chaque affinement.

II.9.3.1. Les bases du fichier CIF

Un fichier CIF est toujours en format ASCII « American Standard Code for Information Interchange » et chaque ligne contient au maximum 80 caractères. Seuls les caractères suivants sont permis : A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 ! @ # \$ % ^ & * () _ + " ~ < > ? | \ - = [] ; ' ` , / . Tous les autres caractères tels que : Å, °, é, Ø, ±, ≤, ∞, les indices et exposants, les symboles mathématiques, chimiques et les lettres grecques nécessitent l'utilisation des codes spéciaux présentés par Hall, Allen & Brown [25]. Les unités des grandeurs sont implicites dans ce fichier ; par exemple Å pour les distances et Å³ pour le volume, minute pour le temps.

La conversion d'un texte du format Word en format ASCII peut être effectuée à l'aide du logiciel PublCIF [27] et les logiciels tels que enCIFer [28] permettent d'éditer et de détecter les erreurs de syntaxe qu'il présente.

```

46 loop_
47 _space_group_symop_operation_xyz
48 'x, y, z'
49 '-x, y+1/2, -z+1/2'
50 '-x, -y, -z'
51 'x, -y-1/2, z-1/2'
52
53 _cell_length_a          17.0468 (12)
54 _cell_length_b          6.9254 (4)
55 _cell_length_c          7.9743 (7)
56 _cell_angle_alpha       90
57 _cell_angle_beta        97.207 (7)
58 _cell_angle_gamma       90
59 _cell_volume            933.98 (12)
60 _cell_formula_units_Z   4
61 _cell_measurement_temperature 293 (2)
62 _cell_measurement_reflns_used ?
63 _cell_measurement_theta_min ?
64 _cell_measurement_theta_max ?
65
66 _exptl_crystal_description ?
67 _exptl_crystal_colour ?
    
```

N: length : 628 433 lines : 18 459 Ln : 15 Col : 19 Sel : 0 | 0 Windows (CR LF) UTF-8 INS

Figure II.17: Fichier *.cif*

II.10. Références bibliographiques

- [1] Des photos de tubes de Crookes en ligne sur le site The Cathode Ray Tube site.
- [2] W. C. Röntgen, (1898). Reproduction in *Annalen der Physik und Chemie*, 64, 1.
- [3] R. A. Brown, (1979). *JCE*, 56, 191.
- [4] W. L. Bragg, (1913). *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 89, 248-277.
- [5] W. H. Zachariasen, (1929). *Z. Kristallogr.* 71, 501-516.
- [6] Centre SPIN, cours : les méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation-diffraction des rayons x, Axe Génie des Procédés, Ecole des mines de Saint Etienne.
- [7] J. Protas. (1999). *Diffraction des rayonnements introduction aux concepts et méthodes*, Dunod Editeur, Paris, Edition Septembre, p 8, 11, 181,229.
- [8] P. Gravereau. (2012). *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons x par les poudres*, p II-7, VI-19. Université bordeaux 1 (France).
- [9] C. Lecomte. (2012). *Initiative africaine de l'IUCr, Cours de Cristallographie Avancée, éléments de diffraction des rayons X par les cristaux*. CRM2, Université de Dschang (Cameroun).
- [10] Y. Bouznit. (2007). « Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane ». Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel.
- [11] W. Bouchelaghem. (2006), « Synthèse et Etude Structurale du monophosphate de molybdène $PbMo_3P_2O_{14}$ Et du diphosphate $Cd_2P_2O_7$ », thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba.
- [12] R. OUAHES. (1990). *Eléments de radiocristallographie*. Publisud 2^{ème} ed. Paris, p 14-17.
- [13] V. M. Maurice & J. Feneau-Dupont. (1984). *Introduction à la cristallographie à la chimie*. PEETERS, structural 3^e éd., p 618-634.
- [14] J. Karle & H. Hauptman. (1950). *Acta Cryst.* 3, 181-187.
- [15] M. Shiono & M. M. Woolfson. (1992). *Acta Cryst. A*, 48, 451-456.
- [16] G. Oszlányi & A. Süto, (2004). *Acta Cryst. A*, 60, 134–141.
- [17] W. Bragg, (1929). *Mathematical, Physical and Engineering Science*, 123, 537-559.
- [18] J. Feng, (2012). *Acta Cryst. A*68, Mar 2012.
- [19] G. M. Sheldrick, (2007). *Acta Cryst. A* 64, 112-122.
- [20] D. Sayre. (1952). *Acta Cryst.* 5, 60-65.
- [21] C. Giacovazzo, D. Siliqi & G. Zanotti. (1995). *Acta Cryst. A*51, 177-188.
- [22] C. Giacovazzo, (1980). *Direct methods in crystallography*. Academic Press, 1980, the University of California, 432P.

- [23] C. Giacovazzo, (1996). Direct methods. In International Tables for Crystallography, vol B. Edited by Shmueli U. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 201-229.
- [24] H. Hauptman, (1997). *Curr. Opin. Struct. Biol.* 7. 672-680.
- [25] S. R. HALL, F. H. ALLEN, I. D. BROWN, (1991). *Acta Cryst.*A47, 655-685.
- [26] PK, Tsobnang, (2014). « Synthèse, Caractérisation et Etude du Comportement à la Déshydratation par Diffraction des Rayons X sur Monocristal et Poudre, de Quelques Composés Supramoléculaires à base de Métallo-tectons Ioniques », thèse de doctorat, Université de Lorraine (FRANCE).
- [27] S. P. Westrip, (2010), *J. Appl. Cryst.*43, 920-925.
- [28] F. H. Allen, O. Johnson, G. P. Shields, B. R. Smith & M. Towler. (2004). *J. Appl. Cryst.*37, 335-338.

Chapitre III

Etude structurale des composés à base de la Mélamine

III.1. Introduction

Les investigations sur les nouveaux matériaux hybrides nous ont incités à étudier l'interaction des composés organiques azotés avec des composés inorganiques, en raison de leurs applications dans le domaine de la biologie. Nous présentons dans cette partie deux composés hybrides qui ont été synthétisés en milieu aqueux à base de mélamine et caractérisés par diffraction des rayons X à basse température (100K).

Dans ce chapitre, nous discutons les structures cristallines de complexes semi-organiques à base de la mélamine. Une étude sur la protonation de la mélamine montre tous les composés répertoriés dans la base de données (CCDC) (ConQuest version 1.18) sont protonés sur les atomes de triazine et non pas sur les groupements- NH_2 . En conséquence, les groupes amine du cycle triazine sont impliqués dans des liaisons hydrogène comme donneur et l'imine comme accepteur. Selon la théorie des graphes, les cations de melaminium forment des cycles de type $R_2^2(8)$ ou $R_4^4(12)$ $R_2^1(6)$ $R_1^2(4)$ $R_3^3(10)$ et $R_4^4(14)$ avec différents anions [1].

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Préparation des cristaux

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

L'étude expérimentale des composés et la description sont détaillées dans les étapes suivantes.

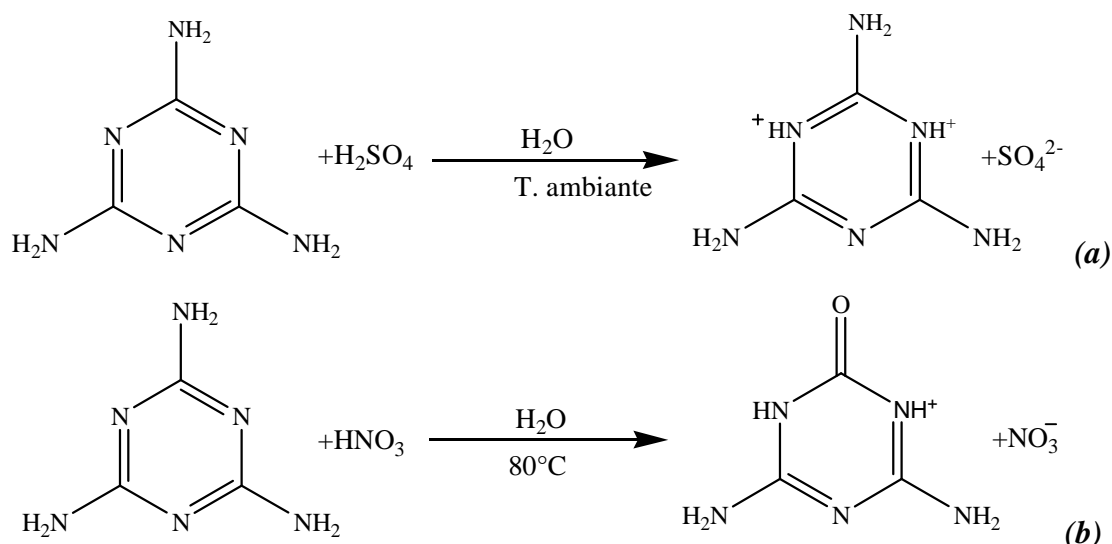


Schéma III.1: Schéma réactionnel des composés (a) *MeS* et (b) *MeN*.

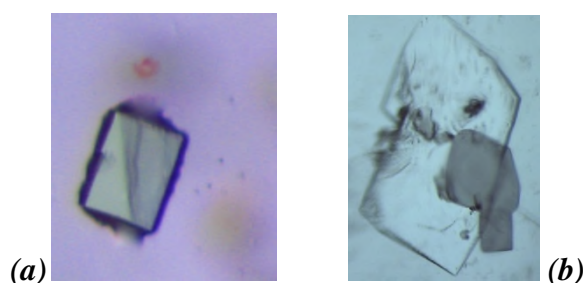


Figure III.1: Des monocristaux de composés (a) *MeS* et (b) *MeN*.

III.2.2. Enregistrement des intensités

Pour chaque composé, un monocristal a été choisi, collé sur une tige de silice et monté sur une tête goniométrique. L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé à basse température (100 K) sur un diffractomètre D8 Venture Bruker équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CMOS100, utilisant la radiation de molybdène $K\alpha$ -Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). La collecte des données a été faite en utilisant le programme APEX III [2], et la correction d'absorption a été effectuée par le programme ABSORB [3]. Les structures cristallines de composés *MeS* et *MeN* ont été affinés à partir de 198491 et 87675 réflexions mesurées. Les intensités ont été enregistrées jusqu'à la résolution 1.184 \AA^{-1} pour *MeS* et légèrement identique à celle du composé *MeN* 1.002 \AA^{-1} .

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont rapportées dans le **Tableau III.1**.

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

	<i>MeS</i>	<i>MeN</i>
Formule empirique	$C_3H_8N_6^{2+} \cdot SO_4^{2-}$	$C_3H_6N_5O^+ \cdot NO_3^-$
Masse molaire (g/mol)	224.21	190.14
Température (K)	100 (2)	100 (2)
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.71073
μ (mm ⁻¹)	0.42	0.15
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>C</i> _{2/c}	<i>P</i> _{21/c}
a(Å)	18.4709 (12)	9.2950 (6)
b(Å)	8.6581 (6)	6.2199 (4)
c(Å)	12.7112 (9)	13.4774 (9)
β (°)	130.343 (2)	107.999 (2)
Volume (Å ³)	1549.4 (2)	741.05 (8)
Z	8	4
Densité (g/cm ³)	1.922	1.704
F(000)	928	392
($\sin \theta/\lambda$) _{max} (Å ⁻¹)	1.184	1.002
θ (<i>min,max</i>)	2.8°, 57.3°	3.6°, 45.4°
<i>h</i> (<i>min,max</i>)	-42→43	-18→18
<i>k</i> (<i>min,max</i>)	-20→20	-12→12
<i>l</i> (<i>min,max</i>)	-30→30	-26→26
No. de réflexions mesurées	193771	87675
Réflexions avec [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	9215	5489
R _{int}	0.046	0.032

III.2.3. Résolution et affinement

Les structures cristallines ont été résolues par le biais de l'interface WinGX [4] utilisant les méthodes directes (SIR 2014 [5]) grâce auquel nous avons pu localiser tous les atomes des composés *MeS* et *MeN*. L'affinement des modèles structuraux proposés a été réalisé en utilisant le programme SHELXL 2014 [6]. Les atomes du (C, N, O, S) ont été affinés en mode anisotrope, alors que les atomes hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différence

et affinés avec une agitation thermique isotrope. Après plusieurs cycles d'affinement nous obtenons les facteurs de reliabilité suivants $R=0.025$ et $wR=0.070$ et $GoF=1.06$ pour le composé *MeS* et $R=0.031$, $wR=0.095$ et $GoF=1.08$ pour le composé *MeN*. Les cartes de Fourier différence finales ont conduit à une densité résiduelle négligeable montrant un bon affinement, dont les résultats sont consignés dans le **Tableau III.2**.

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

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

III.3. Etude cristallographique du composé *MeS*

III.3.1. L'unité asymétrique

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

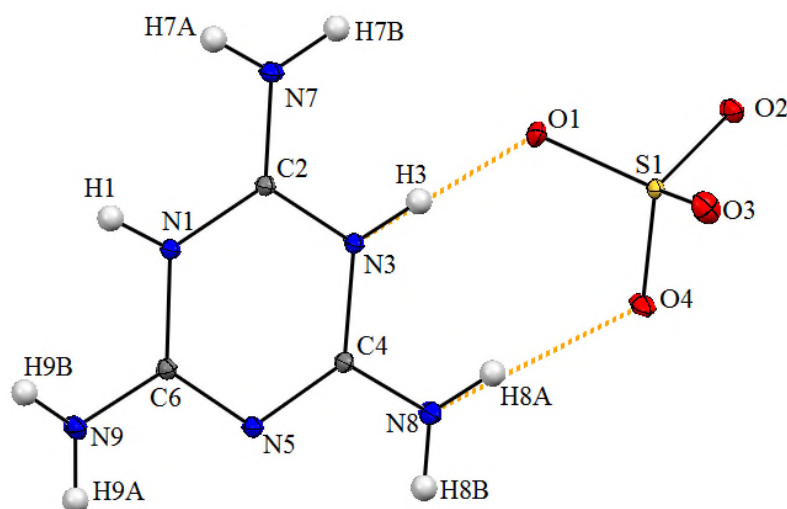


Figure III.2: L'unité asymétrique du composé melaminium sulfate.

III.3.2. Description de la structure cristalline

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

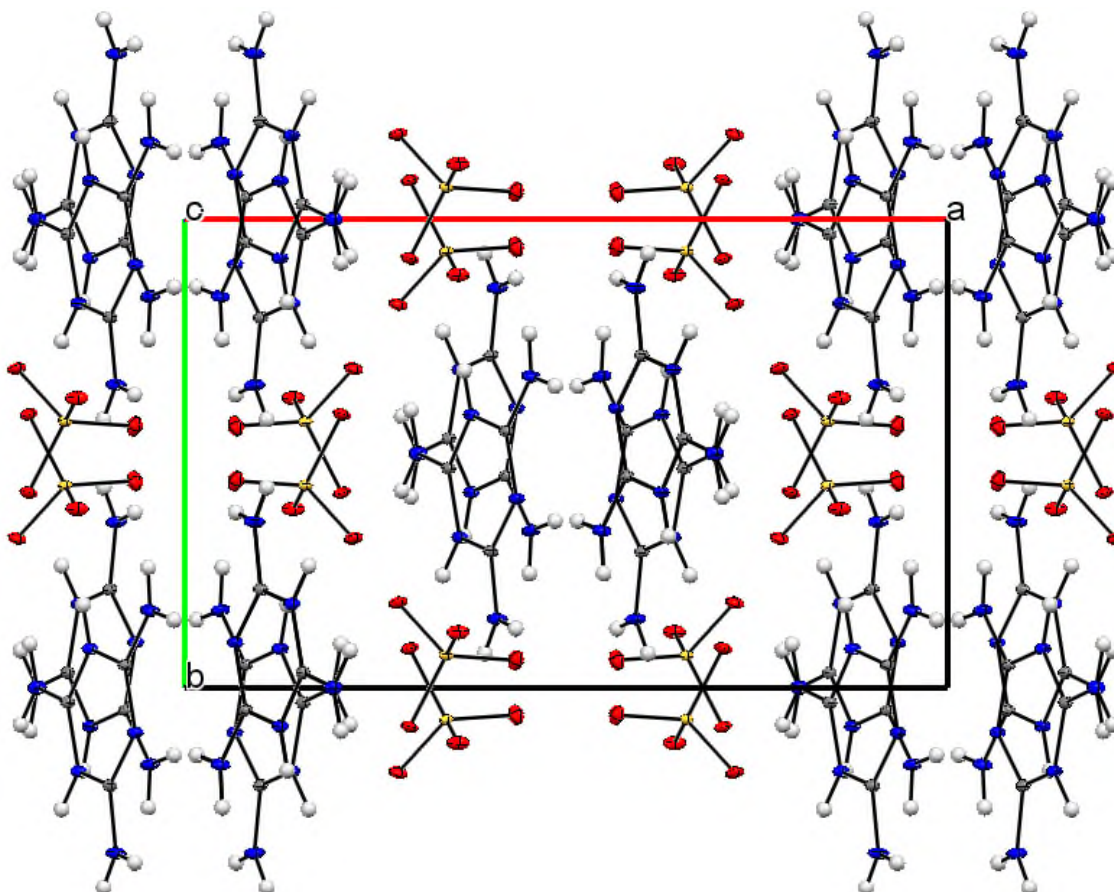


Figure III.3: L'arrangement des doubles couches cationiques et anioniques de *MeS*.

III.3.3. Entité cationique du composé *MeS*

L'interaction de l'acide sulfurique avec la mélatamine conduit à la protonation des sites azotés du cycle triazine [7], cette double protonation du cycle aromatique a été observée aussi dans 12 structures selon CSD.

La protonation du cycle aromatique de la mélatamine a modifié la géométrie des liaisons interatomiques (C—N) du cycle par rapport à la structure cristalline de la mélatamine neutre. Les distances interatomiques C—N du cycle triazine sont comprises entre 1.3332 (4) Å et 1.3743 (2) Å avec une valeur moyenne de $\langle 1.353(4) \text{ Å} \rangle$, lesquelles sont légèrement étendues par rapport à la structure de la mélatamine (entre 1.332 Å et 1.351 Å) [8]. Quant aux liaisons C—NH₂, la protonation de la triazine conduit à une contraction des liaisons entre le cycle triazine

et les groupements amine qui présentent des distances entre 1.3055 (4) Å et 1.3179 (4) Å. Les fonctions des groupements amines ne sont pas parfaitement dans le plan moyen du cycle aromatique (déviations maximales de 0.079 Å).

Les angles internes C—N—C sur les sites des amines protonés sont plus larges par rapport au site d'amine non protoné (120.32 (2)° et 120.20 (2)° vs 116.84 (2)°). Les mêmes caractéristiques sont observées pour les entités cationiques melaminium dans des différentes structures et peuvent s'expliquer par l'effet stérique résultant de la paire libre d'électrons d'azote et l'engagement de ces atomes dans des liaisons hydrogène fortes [9] (**Tableau III.3**). À la suite de la protonation du cycle aromatique de la mélatamine, l'angle interne N—C—N impliqué avec les atomes d'azote protonés (N1—C2—N3 (117.84 (2)°) est significativement plus petit que l'angle N—C—N impliqué avec les sites protoné et non-protoné (N3—C4—N5 (122.04 (3)°) et N1—C6—N5 (122.52 (3)°)).

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

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

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

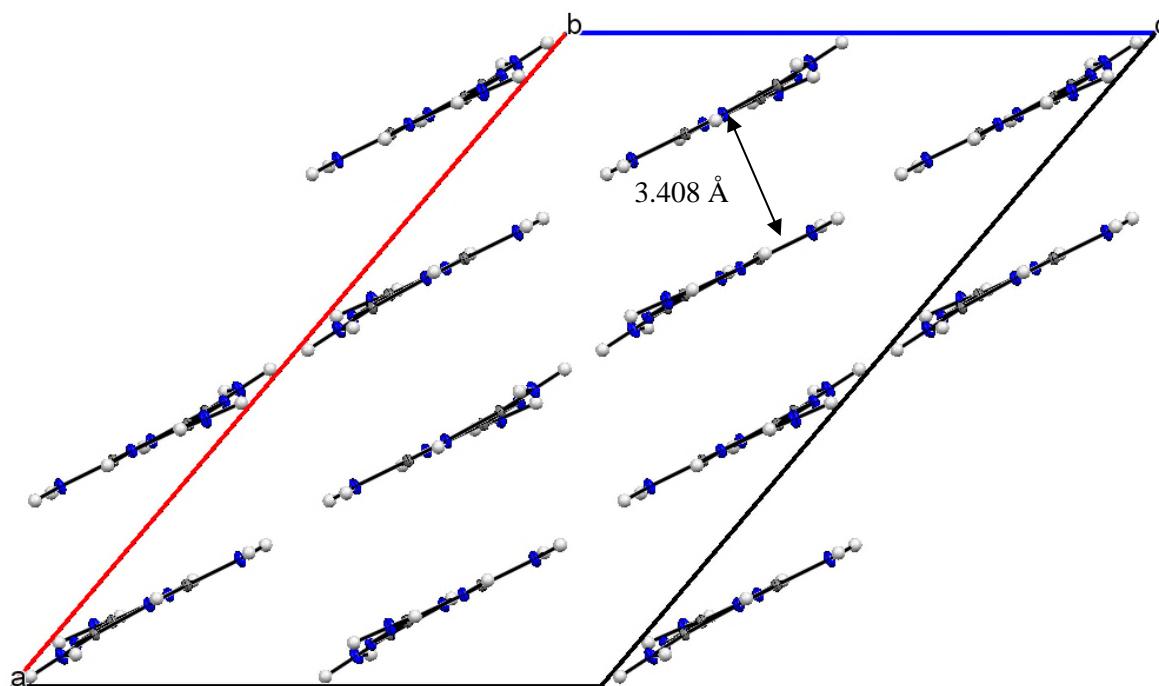


Figure III.4: L'arrangement des couches cationiques dans *MeS* dans le plan (*ac*).

III.3.4. Entité anionique du composé *MeS*

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

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

Tableau III.4: Distances (Å) et angles (°) dans le groupement anionique.

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

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

III.3.5. Les liaisons hydrogène

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

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

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

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

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

Le premier type de liaisons hydrogène lie une paire de cation melaminium voisin de la même couche via des interactions N—H···N entre les groupements amine ($-NH_2$) (N9) et les amines secondaires non protonés (N5) du cycle aromatique triazine. Ces interactions forment des clusters gérés par huit atomes selon la théorie des graphes (type $R_2^2(8)$). Les dimères cationiques apparaissent plats dans le même plan moyen moléculaire le long de la diagonale du plan [101] (**Figure III.5**).

Tous les groupements amine et imine sont impliqués dans des liaisons hydrogène avec les anions sulfate voisins. Chaque cation du melaminium est impliqué comme donneur de neuf liaisons hydrogène de type N—H···O avec six anions différents. Parmi ces interactions on note plusieurs valeurs des angles $D-H\cdots A$ (trois angles entre $117.8(8)^\circ$ et $132.9(8)^\circ$ et les autres angles sont entre $156.5(9)^\circ$ et $174.2(12)^\circ$, reflétant la force des liaisons hydrogène intermoléculaires dans ce système cristallin [10].

Chaque anion est accepteur de huit liaisons hydrogène émanant de six cations différents. Les entités anioniques sont liées aux dimères des cations de la même couche, ainsi qu'aux dimères au-dessus ou au-dessous de l'entité anionique (**Figure III.5**). Les distances de trois interactions N—H...O qui relient les différentes couches sont N9—H9B...O3: 2.8750 (4) Å et N8—H8B...O3: 2.9633 (4) Å, ces liaisons longues sont associées également à des angles plus petits [123.2 (8)° et 117.8 (8)°] respectivement, ajoutant la liaison moyenne N8—H8B...O3: 2.8575 (5) Å. Les interactions N—H...O sont importantes et contrôlent l'arrangement moléculaire des anions et des cations.

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

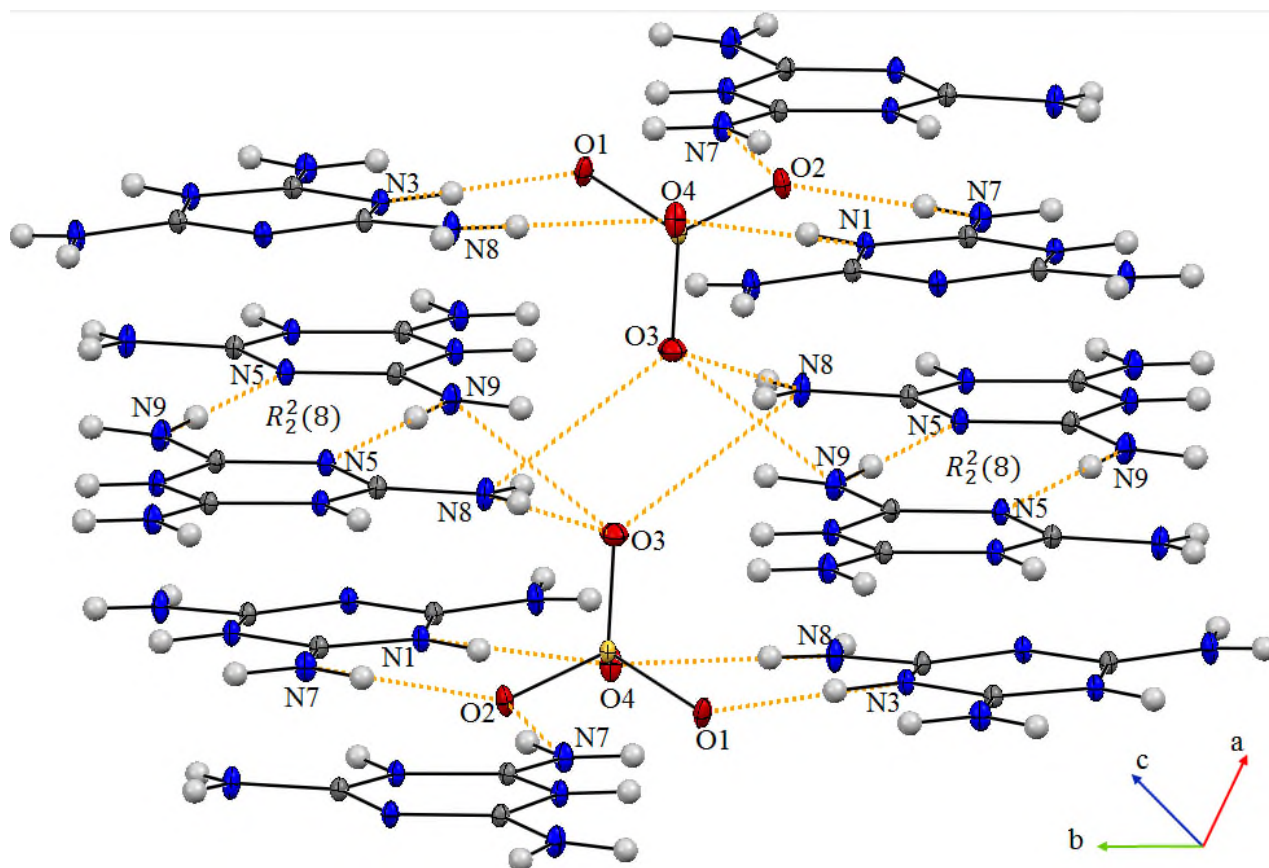


Figure III.5: Liaisons hydrogène dans le composé *MeS*.

III.4. Etude cristallographique du composé *MeN*

III.4.1. L'unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé *MeN* (**Figure III.6**) qui cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$, est constituée d'un anion minéral (NO_3^-) et d'un cation organique ($C_3H_6N_5O^+$). La substitution d'un groupement amine par un oxygène par rapport à la molécule de départ va modifier toutes les liaisons interatomiques, cette substitution a été observée dans les structures ammelinium bromide et ammelinium chloride [11]. La cohésion de l'unité asymétrique est assurée par les interactions entre le cation organique et l'anion minéral.

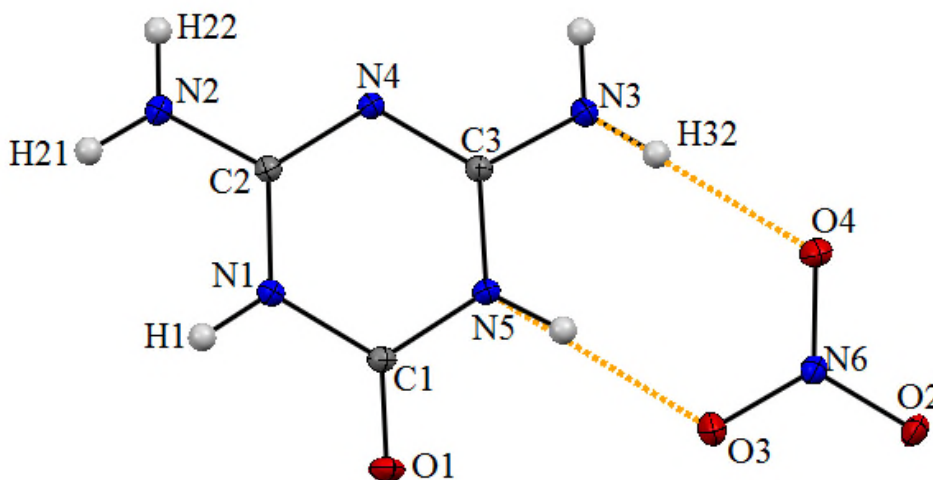


Figure III.6: L'unité asymétrique du composé *MeN*.

III.4.2. Description de la structure cristalline

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

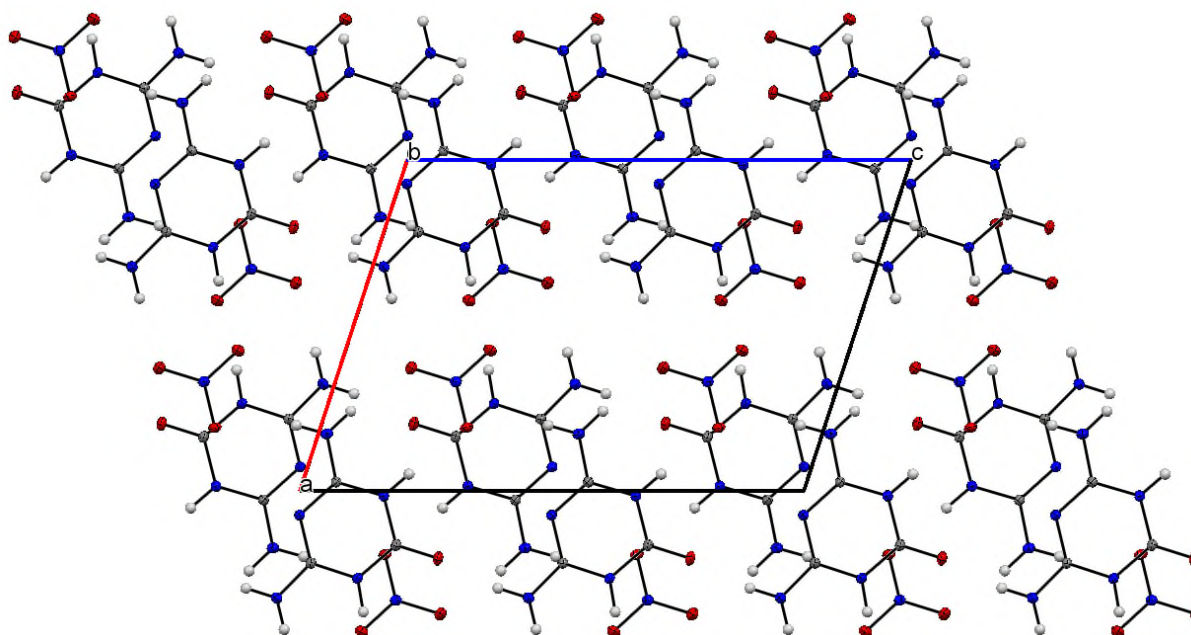


Figure III.7: Empilement de la structure cristalline du composé *MeN* dans le plan (ac).

III.4.3. Entité cationique du composé *MeN*

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

La valeur de la longueur de la liaison C1—O1 (1.2219 (4) Å) montre qu'on est en présence d'une double liaison C=O [12-13]. Les liaisons voisines au groupement carbonyle C1—N1/C1—N5 (1.3727 (5) Å) et (1.3711 (4) Å) sont légèrement plus longues que les liaisons N1—C2 (1.3702 (4) Å), N5—C3 (1.3693 (4) Å) et significativement plus longues que les liaisons C2—N4 et C3—N4 (1.3314 (4) Å), (1.3300 (4) Å) respectivement. Les liaisons C—NH₂ des groupements amines avec le cycle triazine C2—N2 (1.3198 (4) Å) et C3—N3, (1.3205 (5) Å) sont plus courtes que les liaisons C—N_{arom} par rapport à la structure de la mélatrine neutre (**Tableau III.6**).

Ainsi, la protonation de la matrice triazine permet une distribution égale de la charge positive sur les atomes N1 et N5, et le caractère de double liaison diminue pour les couples

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

Les entités cationiques se développent suivant l'axe c . Les plans moléculaires des cations adjacents dans le plan (100) sont inclinés l'un par rapport à l'autre et composent des chaînes cationiques qui permettent de créer des couches sous forme zigzag (**Figure III.8**). La distance entre deux couches est de 3.151 \AA .

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

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

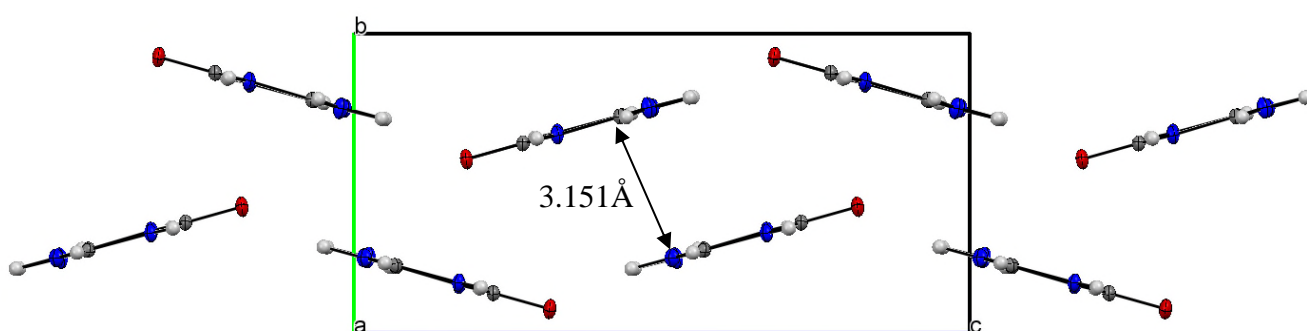


Figure III.8: Projection des entités cationiques suivant l'axe a .

III.4.4. Entité anionique du composé *MeN*

Le groupement nitrate (NO_3^-) présente une symétrie locale C_3 . Toutes les longueurs des liaisons N—O et les angles O—N—O sont comparables à celles observées dans des composés semi-organiques à base de la mélatrine et du nitrate [2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3-dium dinitrate [1] et melaminium nitrate [11]]. Toutes les liaisons et les angles de l'anion du composé sont indiqués dans le **tableau III.7**.

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

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

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

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

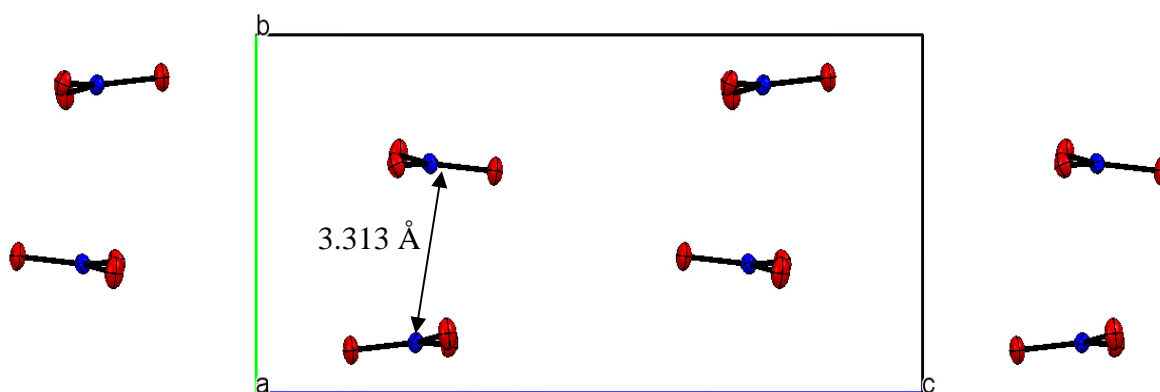


Figure III.9: Des couches en zigzag formées par les anions dans le plan (*bc*).

III.4.5. Les liaisons hydrogène

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

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

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

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

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

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

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

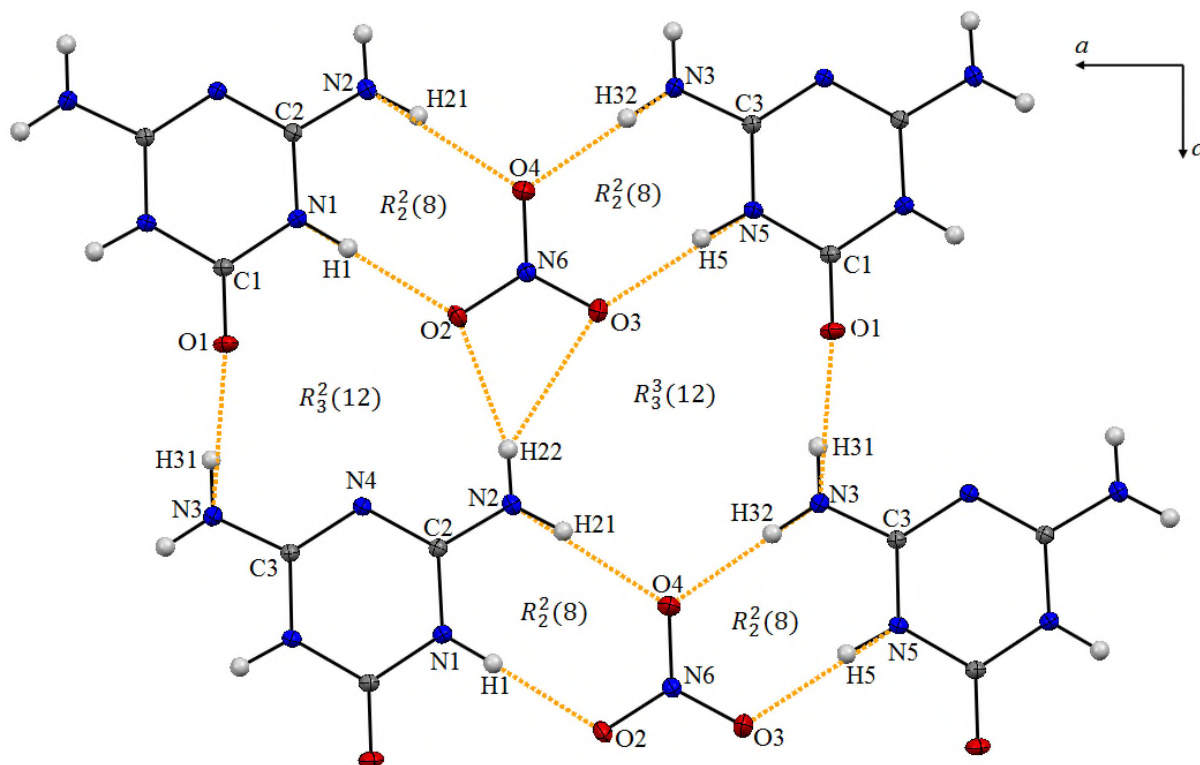


Figure III.10: Liaisons hydrogène dans le composé MeN : cycles de type $R_3^2(12)$, $R_3^3(12)$ et $R_2^2(8)$.

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

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

III.5. Conclusion

Dans cette partie nous avons effectué une étude cristallographique de deux complexes semi-organiques : melaminium sulfate ($C_3H_8N_6^{2+}.SO_4^{2-}$), ammelinium nitrate ($C_3H_6N_5^+.NO_3^-$). La résolution structurale de deux composés hybrides a été réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal. L'enregistrement des données cristallographiques à 100K a révélé que les deux composés ammelinium nitrate et melaminium sulfate cristallisent dans le système monoclinique avec des groupes d'espace centrosymétriques ($P2_1/c$ et $C2/c$). Elles présentent des empilements moléculaires différents, dont la cohésion est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

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

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

III.6. Références bibliographiques

- [1] L. Vella-Zarb, D. Braga, A. G. Orpen and U. Baisch, (2014). *CrystEngComm*. 16, 8147-8159.
- [2] Bruker (2015). APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA.
- [3] G. T. DeTitta, (1985). ABSORB: An Absorption Correction Program for Crystals Enclosed in Capillaries with Trapped Mother Liquor. *J. Appl. Cryst.* 18, 75-79
- [4] L. J. Farrugia, (2012). *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854.
- [5] M. C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone and G. Polidori, (2015). *J. Appl. Cryst.* 48, 306-309.
- [6] G. M. Sheldrick, (2015). *Acta Cryst.* C71, 3-8.
- [7] A. Heine, K. Gloe, T. Doert and K. Gloe, (2008). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634, 452—456.
- [8] P. Li, H.D. Arman, H. Wang, L. Weng, K. Alfooty, R.F. Angawi and B. Chen, (2015). *Cryst. Growth Des.* 15, 1871.
- [9] G.J. Perpetuo and J. Janczak, (2006). *Acta Cryst.* C62, o372-o375.
- [10] T. Steiner, (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 48—76.
- [11] V. L. Bettina & W. Schnick, (2006). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632, 1457-1464.
- [12] B. V. Lotsch & W. Schnick, (2005). *Chem. Mater.* 17, 3976.
- [13] B. V. Lotsch & W. Schnick, (2004). *Z. Naturforsch.* 59b, 1229.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux réalisés dans le cadre de ce projet de fin d'étude nous ont permis d'approfondir nos connaissances théoriques en résolution structurale et de comprendre certaines facettes des composés hybrides. Cette étude multidisciplinaire a été effectuée au sein du laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (**LASPI2A**), faculté des Sciences et Technologie de l'Université Abbes Laghrour-Khenchela. Elle s'appuie sur la caractérisation par diffraction des rayons X à basse température des composés hybrides préparés sur des matrices organiques qui sont susceptibles d'accepter un proton à partir d'un acide minéral.

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

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

Dans la continuité de cette étude, il serait encourageant de synthétiser des nouveaux composés hybrides et suivis par plusieurs méthodes de caractérisation. Donc

des efforts importants doivent être développés pour mieux identifier tous les paramètres intervenants dans la fabrication et l'étude de ces composés.