



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABBES LAGHROUR - KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département Sciences de la matière

N° de série :

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDE

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

Spécialité : Chimie des matériaux

**Le rôle des interactions électrostatiques (charge - charge)
dans le maintien des réseaux tridimensionnel
dans des composés à base d'amines**

Réalisé par : **Mehainaoui Aya Berkahoum**
Boufenara Hiba

Dirigé par : **Dr. R. Benali. Cherif**

Membres de jury : **Mme FALEK Wahiba**
Mme BESSEKINE Houda

Remerciements

*En premier lieu, on tient à remercier mon DIEU, notre créateur pour nous avoir donné la santé, la volonté, le courage, la patience et la force pour accomplir ce travail.
Nous avons eu l'honneur d'être parmi vos étudiantes et de bénéficier de votre riche enseignement.*

*Vos qualités pédagogiques et humaines sont un modèle pour nous
votre gentillesse, et votre disponibilité permanente font toujours
Suscité notre admiration.*

*Veillez bien Madame recevoir nos remerciements pour le grand honneur que vous
nous avez fait d'accepter l'encadrement de ce travail.*

À notre encadreur Dr. BENALI CHERIFE RIM

*Votre compétence, votre encadrement ont toujours suscité notre profond respect.
Nous vous remercions pour votre accueil et vos conseils.*

Aux membres du jury

*Mme FALEK Wahiba
Mme BESSEKINE Houda*

*Messieurs les jurys, vous nous faites un grand honneur en acceptant de juger et
d'évaluer notre travail.*

*S'adresse mes vifs remerciements à tous les enseignants du département
des Sciences de la Matière et à l'ensemble des étudiants de master II chimie des matériaux
promo 2021 Pour leurs qualités scientifiques et pédagogiques.*

*Nous adressons un grand merci à toutes les personnes de laboratoire de chimie
spécialement et surtout Mme Nedjwa pour leur soutien, leur encouragement
et leur aide et conseils précieux.*

*Nous présentons nos chaleureux remerciements à Tous ceux qui ont contribué
de près ou de loin par un geste, une parole, ou un conseil et leur soutien pour
l'aboutissement de ce travail.*

Aya et Fliba

Dédicaces

Je dédie ce travail à tous ceux qui ont participé à ma réussite.

Je tiens à remercier en premiers mes parents qui ont voué leur existence pour construire la mienne et qui sans doute, sans leurs précieux conseils, je n'aurais jamais été arrivée au bout de ce travail.

À toi ma mère, ta bonté, ta générosité et ta lucidité quand il s'agit de moments de faiblesses, et ta douceur quand il s'agit de moments de gaieté et j'en suis fière de vous.

*À mes frères : Moussa et Djamel
Avec tout ma reconnaissance pour les sacrifices consentis.*

*À mes Sœurs : Manel, Chahinez et Wafa,
Pour le soutien moral, les encouragements, la compréhension et l'aide que vous m'avez toujours apporté trouvent dans ce travail ma gratitude et mon grand amour.*

Sans oublier mes beaux-frères Mahdi et Hassan

À mes nièces Camillia et Lina

À mon neveu Fares.

À tous les membres de ma famille et toute personne qui porte le nom Mehainaoui

À ma très chère sœur, copine, binôme Hiba pour sa patience durant le travail et tous les bons moments passés ensemble merci énormément et encore je remercie beaucoup sa famille.

À mes professeurs de l'université Abess Laghrour Khenchela qui ont consacré leur temps et leur savoir-faire pour nous inculquer la science et les sentiers de la réussite.

*À tous mes amis de promotion de 2ème année Master en Chimie,
Toute personne qui occupe une place dans mon cœur*

À mes chères copines : Nada, Halla, Amina, Ikram, Sara, Oumaima , Ahlam, Siham, Amina, Lina et particulièrement DjamillaMille fois merci.

Aya

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, l'homme de ma vie, mon exemple éternel, ma source de tendresse, Merci de m'avoir appris à donner sans attendre, et pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

*Mon frère Abd El Rahman, et mes sœurs Nabila, Sara, Imen
Le mari et la fille de ma sœur Hamada et Assil, qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité*

Ma très chère sœur et binôme Aya pour les merveilleux moments que j'ai passés avec toi, et pour son soutien de la réalisation de ce travail

Mes très chères collègues, enseignants et personnels du département de science de la matière et surtout la spécialité Chimie des matériaux et mes amies de cœur.

Fliba

Liste des figures

Figure 1. Le spectre électromagnétique des longueurs d'ondes	6
Figure 2. Tube de Coolidge.....	8
Figure 3. L'anneau du synchrotron de l'ESRF à Grenoble	9
Figure 4. Effet photoélectrique.....	10
Figure 5. Diffusion Compton, collision d'un photon avec un électron de repos	11
Figure 6. Organisation tri périodique d'un cristal	12
Figure 7. Principe du microscope à lumière polarisée.....	16
Figure 8. Diffractomètre Kappa CCD.	17
Figure 9. Monocristal monté sur de la pâte à modeler sur le diffractomètre	18
Figure 10. Monocristal monté sur un lasso	18
Figure 11. Organigramme général de détermination structurale par WinGX.	20
Figure 12. Diffractomètre de poudre de l'école polytechnique de Constantine.	21
Figure 13. Schéma d'un diffractomètre à compteur.	22
Figure 14. Représentation schématique de la liaison hydrogène.....	25
Figure 15. Liaison hydrogène entre les bases de l'ADN	26
Figure 16. Liaison hydrogène à deux centres	29
Figure 17. Liaison hydrogène à trois centres.....	30
Figure 18. Liaison hydrogène chélate.	30
Figure 19. Liaison hydrogène bifurquée	31
Figure 20. Liaison hydrogène à quatre centres.....	32
Figure 21. Liaison d'hydrogène tandem.....	32
Figure 22. Graphe binaire de l' α -glycine	34
Figure 23. Echelle associées aux interactions fondamentales.	37
Figure 24. Attraction du pendule par une règle de charge positive.	41
Figure 25. Attraction du pendule par règle de charge négative.	42
Figure 26. Répulsion de pendule par une règle de charge négative	43
Figure 27. Répulsion de pendule par une règle de charge positive.	43
Figure 28. Représentation des forces d'interactions électrostatiques.....	45
Figure 29. Représentation des forces d'interaction gravitationnelle.	46
Figure 30. Carte de champ électrostatique créé par une particule chargée positivement et négativement.	48
Figure 31. Carte de champ de gravitation créé par une masse.	50
Figure 32. Interactions $\pi - \pi$	52
Figure 33. Interaction lone pair-lone pair.....	52
Figure 34. Interaction lone pair- π	53
Figure 35. Interaction π -hole.....	54

Figure 36. Structure de la cytosine.	57
Figure 37. Représentation de Lewis du Chlorure d'hydrogène.	59
Figure 38. Chlorure d'hydrogène Danger.	59
Figure 39. Représentation de Lewis du Bromure d'hydrogène.	61
Figure 40. Bromure d'hydrogène Danger.	62
Figure 41. Unité asymétrique du composé Cytosinium bromide.	64
Figure 42. Représentation de l'assemblage cristallin du sel cytosinium bromide.	66
Figure 43. Représentation des interactions intermoléculaires anion... π et π ... π se produisant dans la structure cytosinium bromide.	67
Figure 44. Unité asymétrique du composé Cytosinium chloride.	68
Figure 45. Motifs en dimères dans le cristal du composé chlorure de cytosinium.	70
Figure 46. Interactions de type π ... π entre les cycles cytosinium.	71

Liste des tableaux

Tableau 1. Propriétés des liaisons hydrogène.	27
Tableau 2. Les propriétés physiques de chlorure d'hydrogène.	60
Tableau 3. Les propriétés physiques de bromure d'hydrogène.	63
Tableau 4. Tableau des liaisons hydrogène du composé cytosinium bromide.	65

Liste des abréviations :

RX : Rayons X

I : Intensité diffractée

CCD : Charge Coupled Device

H₂O : Monoxyde de Dihydrogène (eau)

CO : Monoxyde de Carbone

ADN : Acide DésoxyriboNucléique

H : Hydrogène

F : Fluor

O : Oxygène

N : Azote

Cl : Clore

P : Phosphore

C : Carbone

Os : Osmium

HF : Fluorure d'Hydrogène

% : Pourcent

HCl : Chlorure d'Hydrogène

HBr : Bromure d'Hydrogène

HCN : Cyanure d'Hydrogène

N₂ : Diazote

CO₂ : Dioxyde de Carbone

Kcal/Mole : Kilocalorie par mole

q : Charge électrique

C : Unité de Coulomb

LP : Lone Pair

P_{ka} : Constante d'équilibre

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

g/cm³ : Gramme par Centimètre cube

UV : Ultraviolet (lumière noire)

°C : Degrée Celsius

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

DÉDICACES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE : 1

Chapitre I Diffraction des RX sur monocristal..... 4

.I.1 Généralité sur les rayons X : 4

.I.1.1 Historique : 4

.I.1.2 Nature des rayons X : 4

.I.1.3 Caractéristiques des rayons X : 6

.I.1.4 Production des rayons X : 6

.I.1.5 Les tubes à rayons X : 8

.I.1.6 Le rayonnement synchrotron : 8

.I.1.7 Interaction rayon X-matière : 9

.I.1.8 Diffraction des rayons X par un monocristal : 12

.I.1.9 Principe de la détermination structurale : 13

.I.1.10 Le diffractomètre : 17

.I.1.11 Enregistrement des données : 18

.I.1.12 Réduction des données et correction d'absorption : 19

.I.1.13 Résolution structurale : 19

.I.1.14 Affinement des structures : 20

.I.1.15 Diffraction des rayons X par poudre : 21

Chapitre II Généralité sur les liaisons Hydrogène 24

.II.1 Introduction : 24

.II.2 Définitions de la liaison hydrogène : 24

.II.3 Importance de la liaison hydrogène : 25

.II.4 Les conditions de la formation de la liaison hydrogène : 26

.II.5 Différentes catégories de la liaison hydrogène : 27

.II.5.1 Liaison hydrogène fortes :	28
.II.5.2 Liaisons hydrogène modérées :	28
.II.5.3 Liaison hydrogène faibles :	28
.II.6 Caractéristiques des liaisons hydrogène :	29
.II.6.1 Liaison hydrogène à deux centres :	29
.II.6.2 Liaison hydrogène à trois centres :	29
.II.6.3 Liaison hydrogène chélate :	30
.II.6.4 Liaison hydrogène bifurquée :	31
.II.6.5 Liaison d'hydrogène à quatre centres :	31
.II.6.6 Liaison d'hydrogène tandem :	32
.II.7 Construction des graphes des liaisons hydrogène (théorie de Bernstein) :	33
Chapitre III Les interactions électrostatiques (Charge - Charge)	36
.III.1 Introduction :	36
.III.2 Interactions fondamentales :	36
.III.3 Interaction électrostatique et gravitationnelle :	38
.III.3.1 L'interaction électrostatique :	38
.III.3.2 L'interaction gravitationnelle :	45
.III.4 Les champs de l'interaction électrostatique et gravitationnelle :	46
.III.4.1 Définition champ :	47
.III.4.2 Champ électrostatique :	47
.III.4.3 Champ de gravitation :	49
.III.5 Les interactions électrostatiques (charge - charge) :	51
Chapitre IV Étude structurale des composés cytosinium bromide et chloride	56
.IV.1 Introduction :	56
.IV.2 Définition et propriétés de cytosine (C ₄ H ₅ N ₃ O) :	56
.IV.3 Définition et propriétés Chlorure d'hydrogène (ou acide chlorhydrique) :	58
.IV.4 Définition et propriétés Bromure d'hydrogène (ou acide bromhydrique) :	61
.IV.5 Etude structurale du composé Cytosinium bromide :	64
.IV.6 Etude structurale du composé Cytosinium chloride :	68
.IV.7 Conclusion :	72

CONCLUSION GENERALE :	73
BIBLIOGRAPHIE	74
RÉSUMÉ	79

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale :

L'homme a sans cesse cherché à élaborer de nouveaux matériaux possédant de nouvelles Propriétés afin d'améliorer ses conditions de vie, par la synthèse de nouvelles molécules [1]

la cristallographie est une véritable science qui se consacre à l'étude des substances cristallines à l'échelle atomique, basée sur les principes de la mécanique chimique et sur les connaissances concernant la structure de la matière condensée, dont la plus grande partie est composée de cristaux : minéraux et minerais, métaux et alliages, céramiques et ciments, dents, os, pratiquement tous les produits chimiques inorganiques et organiques, vitamines, protéines, virus,...etc. et leur transformations où l'arrangement spatial des atomes est étroitement lié à ses propriétés.

Ces méthodes de recherche sont basées essentiellement sur les phénomènes de diffraction, que ce soit par rayon X, radiation synchrotrique, électrons ou neutrons. Les échantillons peuvent être sous forme de poudre ou de monocristaux [2].

Les rayons X sont utilisés pour déterminer la structure des cristaux, pour analyser les différentes phases en présence dans un matériau, pour évaluer les contraintes résiduelles présentes dans les cristaux et pour déterminer les textures des cristaux. Plus précisément on exploite la propriété qu'ont les cristaux de diffracter le rayonnement X [3].

La liaison hydrogène est l'une des forces non covalentes les plus polyvalentes en chimie supramoléculaire et de l'ingénierie de cristal [4, 5,6]. Par conséquent, dans ces dernières décennies, l'évaluation de motifs discrets de liaison hydrogène avait reçu une grande attention [7,8] en raison de sa large survenue dans les systèmes biologiques. La

liaison hydrogène domine la formation des structures secondaires des protéines, et son importance dans la structure et le fonctionnement des biomolécules a été soulignée [9].

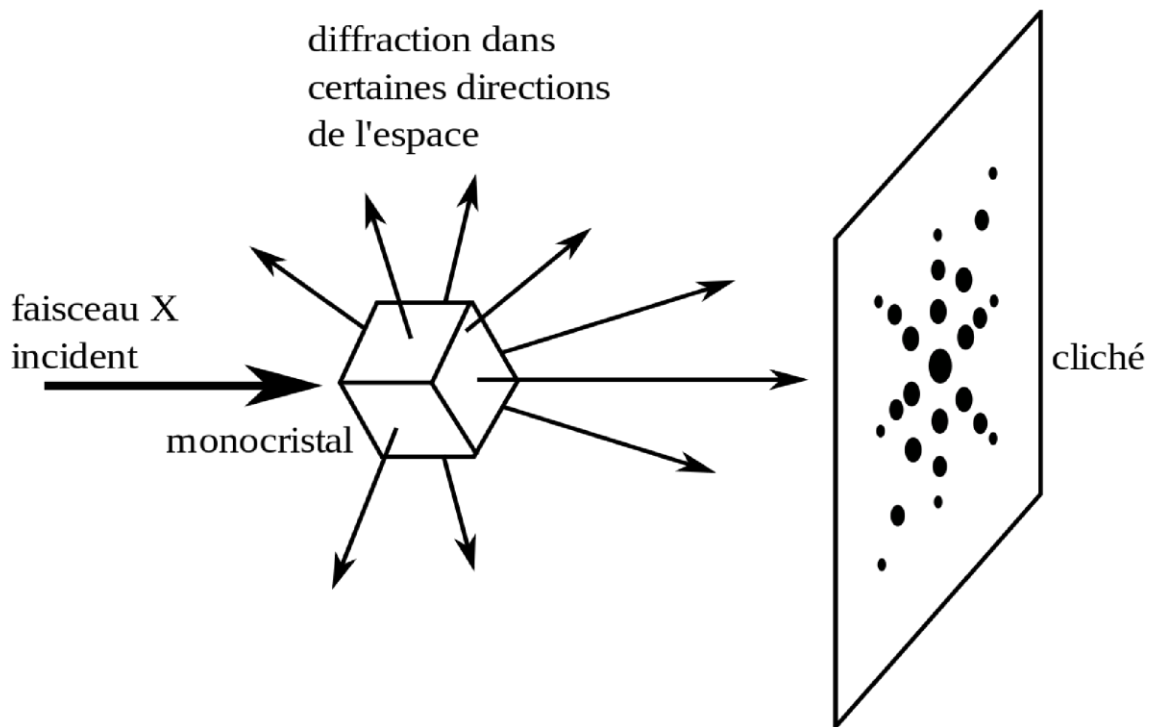
Le présent travail est plus particulièrement attaché à l'étude d'un composé hybride formé à base amine et d'acide chlorhydrique, acide bromhydrique d'une part par la synthèse et la caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal de ce composé original, et d'autre part par l'étude du réseau de liaisons hydrogènes ainsi former.

Le présent mémoire est constitué de quatre chapitres :

- 🧪 Le premier chapitre est consacré à quelques généralités sur les rayons X
- 🧪 Le second chapitre donne quelques notions sur les liaisons hydrogènes ; leur origine, leurs différentes catégories et la méthode utilisée pour décrire les structures cristallines qui se basent sur ces liaisons.
- 🧪 Le troisième chapitre est destiné aux interactions électrostatiques et gravitationnelles leurs propriétés et leurs utilités (Charge- charge).
- 🧪 Le quatrième chapitre est consacré à la partie expérimentale, nous avons présenté la synthèse, l'étude structurale et l'analyse des composés cytosinium bromide et ctosinium chloride, et enfin une conclusion générale

Chapitre I

Diffraction des RX sur monocristal



Chapitre I Diffraction des RX sur monocristal

.I.1 Généralité sur les rayons X :

.I.1.1 Historique :

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

En 1913, " William Lawrence Bragg " découvrit que des substances dont la forme macroscopique était cristalline donnaient des motifs caractéristiques de rayonnement X réfléchi, et tout à fait différents de ceux produits par des liquides. Dans des matériaux cristallins, pour certaines longueurs d'ondes et certaines directions incidentes définies avec précision, il observe des pics intenses de rayonnement diffracté [10].

C'est immédiatement après la découverte de la diffraction des rayons X par les solides, que l'importance de la diffraction est apparue. Son rôle dans l'identification des solides a constitué l'une des propriétés la plus utilisée dans les sciences de la matière cristallisée [11].

.I.1.2 Nature des rayons X :

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques transversales comme la lumière mais d'une longueur d'onde bien plus courte. Vers les grandes longueurs d'onde, les tubes à rayons X peuvent émettre des rayonnements identiques à de la lumière ultraviolette et,

à l'autre extrémité du spectre, des rayons semblables aux rayons émis par les corps radioactifs. Les rayons X utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde comprises dans l'intervalle $0,5\text{\AA}-2,5\text{\AA}$.

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

.I.1.2.1 L'aspect corpusculaire :

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

.I.1.2.2 L'aspect ondulatoire :

On considère ici des ondes caractérisées par leurs longueurs d'onde [12].

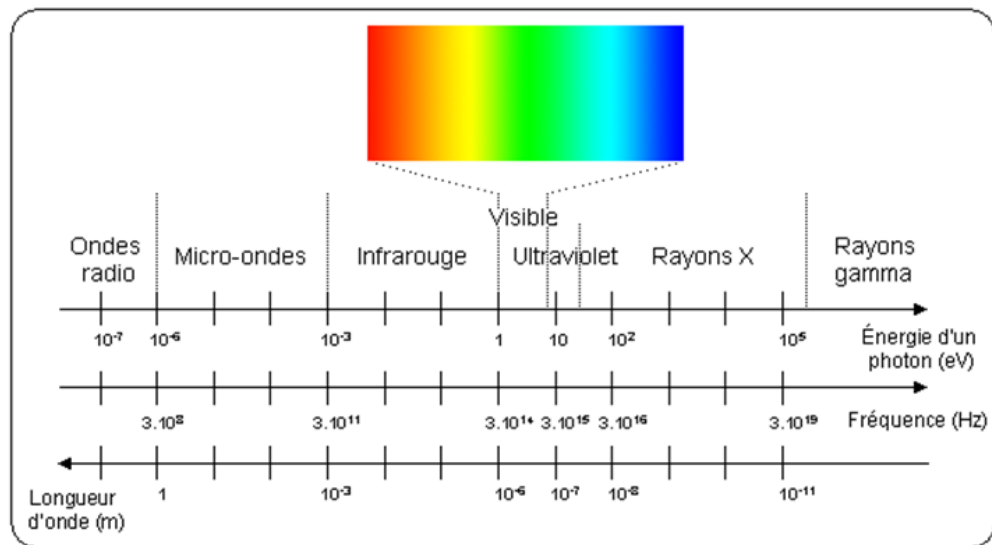


Figure 1. Le spectre électromagnétique des longueurs d'ondes

.I.1.3 Caractéristiques des rayons X :

- Invisibles, Inaudibles.
- Se déplacent à la vitesse de la lumière $3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$
- Se déplacent en ligne droite ; se caractérisent par une fréquence U exprimée en Hz ou s^{-1}
- Une période $T = 1/ U$ exprimée en s
- Une longueur d'onde λ représentant la distance parcourue en une période
- Transportent de l'énergie [13].

.I.1.4 Production des rayons X :

Dans l'étude des mécanismes de production des rayons X, il est important de préciser s'il s'agit de la production des rayons X à partir d'un tube à rayons X ou bien dans un

synchrotron. En effet, dans un tube à rayons X comme dans un synchrotron, il existe une distribution continue de longueurs d'ondes appelée "spectre continu". Dans le cas d'un tube à rayons X, il apparaît de plus un second type de rayonnement ou "spectre caractéristique".

.I.1.5 Les tubes à rayons X :

.I.1.5.1 Tube de Coolidge :

Ce type de tube a été utilisé pour le TP, la cathode est constituée un filament de tungstène chauffé par effet joule, ce filament émet des électrons (effet Edison) qui sont accélérés par champ électrique, et viennent bombarder l'anode qui émet des rayons X.

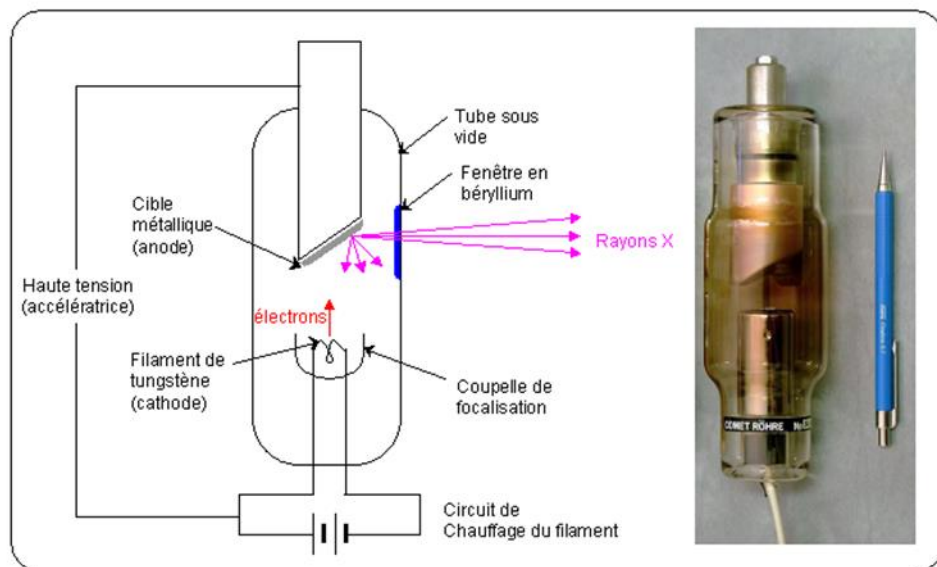


Figure 2. Tube de Coolidge

.I.1.6 Le rayonnement synchrotron :

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

(Hambourg, RFA), ESRF (Européen Synchrotron Radiation Facility-Grenoble, France)
...etc. [14]

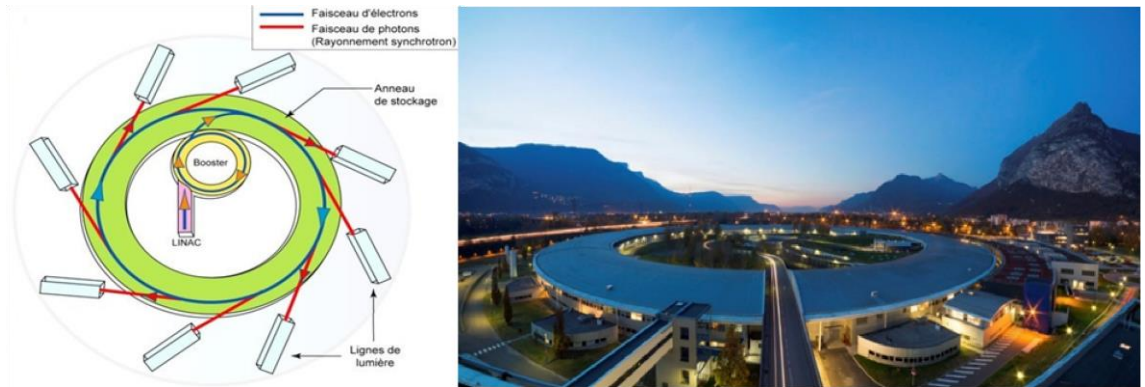


Figure 3. L'anneau du synchrotron de l'ESRF à Grenoble

.I.1.7 Interaction rayon X-matière :

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

.I.1.7.1 L'effet photoélectrique :

Le photon entre en collision avec un électron des couches interne de l'atome, l'énergie E du photon incident est transférée à l'électron qui est éjecté de sa couche. Une partie de cette énergie est utilisée pour extraire l'électron interne (énergie de liaison w). L'excédent d'énergie se retrouve sous forme d'énergie cinétique E_{cin} de l'électron éjecté, par conséquent « $E=W+E_{cin}$ », l'effet photoélectrique ne peut avoir lieu que si l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron.

L'énergie cinétique du photoélectron est finalement transférée au milieu lors d'ionisation ultérieures, le retour de l'atome à l'état fondamental s'accompagne d'une émission d'énergie sous forme d'un photon de fluorescence ou d'un électron Auger.

Lorsqu'un atome est bombardé par des rayonnements ionisants, un électron peut être retiré d'une couche interne atomique, laissant une place vacante, qu'un électron d'une couche de plus haute énergie peut venir remplir causant un dégagement d'énergie, cette énergie peut :

- Cause l'émission d'un photon : fluorescence X
- Être transmise à un électron atomique qui sera éjecté de l'atome : émission d'électron Auger.

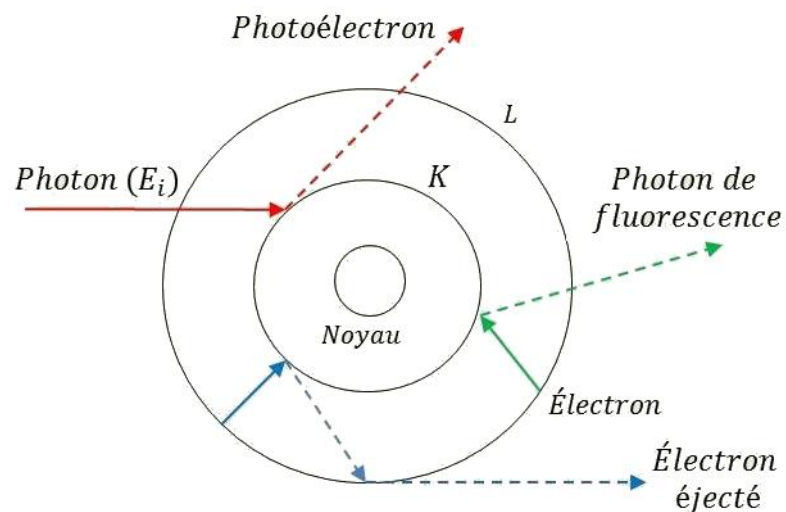


Figure 4. Effet photoélectrique.

.I.1.7.2 L'effet Compton :

Est un célèbre phénomène découvert en 1923 par le prix noble de physique Arthur-Compton montrant que la lumière est constituée de quanta d'énergie possédant une quantité de mouvement. Lors de la collision d'un photon énergétique, par exemple : un photon dans le domaine des rayons X avec une particule de matière, comme un électron, pouvant être considéré au repos. Cette collision s'accompagne d'un changement de longueur d'onde du photon après la collision, lorsque le photon après la collision a plus grande longueur d'onde (diminution de la fréquence), c'est-à-dire qu'il a cédé de l'énergie à l'électron, on est en présence de l'effet Compton proprement dit.

Le photon entre en collision avec un électron libre ou faiblement lié (cet électron est considéré au repos car son énergie cinétique est négligeable devant « $E=h\nu$ » de photon d'énergie plus faible) est diffusé dans une direction différente de la direction initiale (figure 5)

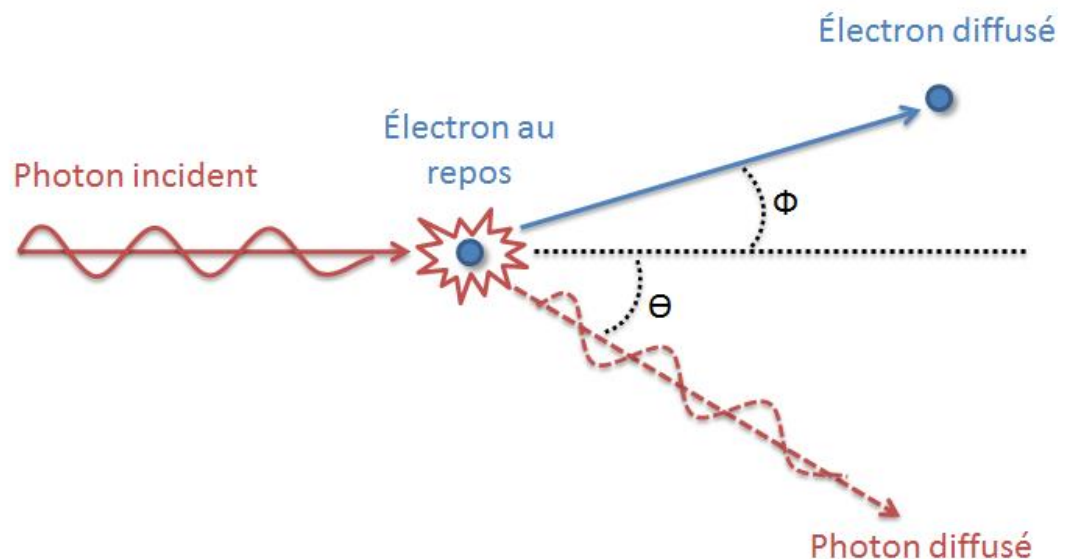


Figure 5. Diffusion Compton, collision d'un photon avec un électron de repos

.I.1.8 Diffraction des rayons X par un monocristal :

Un monocristal est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace. Les propriétés du cristal reflètent donc dans toutes les directions celles de l'édifice cristallin à l'échelle atomique. A la différence d'un polycristal, il n'est constitué que d'un seul bloc [15].

Dans un cristal les plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d_{hkl}) selon la nature du cristal et la famille de plans considérée. Dans ces plans les atomes sont associés à des nœuds, dans lesquels ils forment le réseau cristallin [11] (Figure 6).

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plans (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg [11].

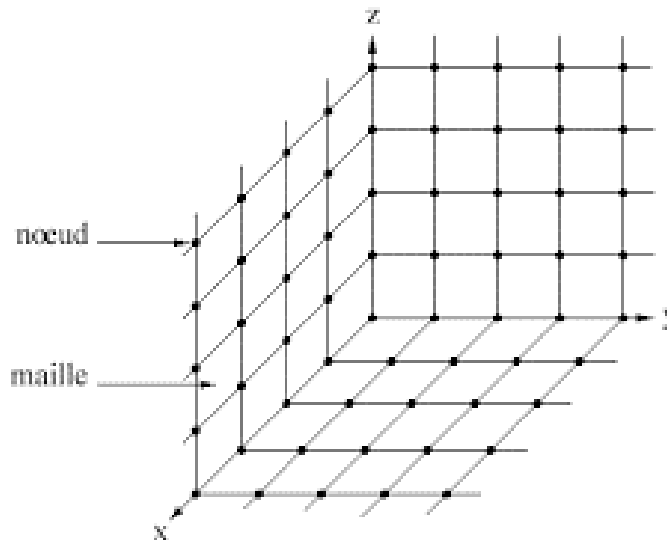


Figure 6. Organisation triperiodique d'un cristal.

Avec un monocristal, il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions (hkl) et, à partir de ces données, de déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal mais aussi les positions atomiques [16].

La diffraction des rayons X constitue un très puissant moyen d'analyse de la structure des solides. Le réseau des atomes d'un cristal agit sur les rayons X qui le traversent comme une série d'obstacles et d'ouvertures qui les diffractent. Les rayons déviés forment un schéma d'interférence qui sert à déterminer la distance entre les atomes dans le cristal.

La technique s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de RX incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante [15].

.I.1.9 Principe de la détermination structurale :

.I.1.9.1 Introduction :

Déterminer une structure cristalline, c'est pouvoir identifier la nature de chacun des atomes et fixer leurs coordonnées dans la maille élémentaire. Le problème serait simple si on pouvait connaître à la fois les modules des facteurs de structure et leurs phases, rapportées à une origine déterminée. Alors, il suffirait par transformation de Fourier, de calculer la fonction « densité électronique » dans tout le volume de la maille et de localiser chacun des maxima de la fonction. Malheureusement, la seule quantité directement observable est l'intensité diffractée $I(H)$. Par conséquent seuls les modules $|F(H)|$ sont connus, et l'information de phase a été perdue. Déterminer une structure reviendra donc à déterminer les phases des facteurs de structure dont les modules sont connus [12]. Contrairement à la méthode de Patterson qui vise à déterminer un modèle structural sans

passer par l'information de phase, les méthodes directes cherchent à retrouver la phase, ou plus exactement faire des restrictions sur les valeurs possibles de la phase, à partir des intensités mesurées. Les principes généraux de ces méthodes. Elles reposent sur deux propriétés importantes de la densité électronique :

- La densité électronique est positive en tous points (positivité).
- La structure est composée d'atomes discrets (atomicité) [17].

.I.1.9.2 Préparation du monocristal :

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

.I.1.9.3 Observation visuelle :

Elle se fait à l'aide de deux appareils :

a. Loupe binoculaire :

Une fois la synthèse effectuée, chaque manipulation a été systématiquement observée grâce à une loupe binoculaire grossissant jusqu'à 40 fois. Cette étude permet de déceler la présence éventuelle de cristaux dans la préparation et de déterminer leur aspect : couleur, opacité, morphologie et taille approximative. Les informations recueillies lors de cette première observation visuelle sont d'une importance primordiale, tout d'abord pour comparer aisément deux manipulations éloignées dans le temps. Plus

fondamentalement, elles permettent de se faire une idée rapide de la qualité d'une préparation, ce qui conditionne la suite de l'étude.

b. Microscope à lumière polarisé :

Ce microscope est muni de deux filtres pouvant polariser la lumière, c'est-à-dire pouvant sélectionner un seul plan de l'onde lumineuse. Le premier de ces filtres, appelé polariseur, est placé entre la source lumineuse et l'échantillon. Le deuxième filtre, appelé analyseur, est placé entre l'échantillon et l'oculaire, mais il est orienté perpendiculairement au premier filtre (figure 7).

Le système ainsi formé empêche le passage de la lumière en l'absence d'échantillon ou si l'échantillon est amorphe ou isotrope. Par exemple, il est isotrope quelle que soit l'orientation du cristal observé si son système est cubique, ou si le cristal est orienté perpendiculairement à l'axe z dans les systèmes hexagonaux ou quadratiques. En présence d'un échantillon cristallisé, le cristal va prendre une teinte de biréfringence caractéristique quand la lumière est déviée par les plans atomiques perpendiculaires à la lumière polarisée.

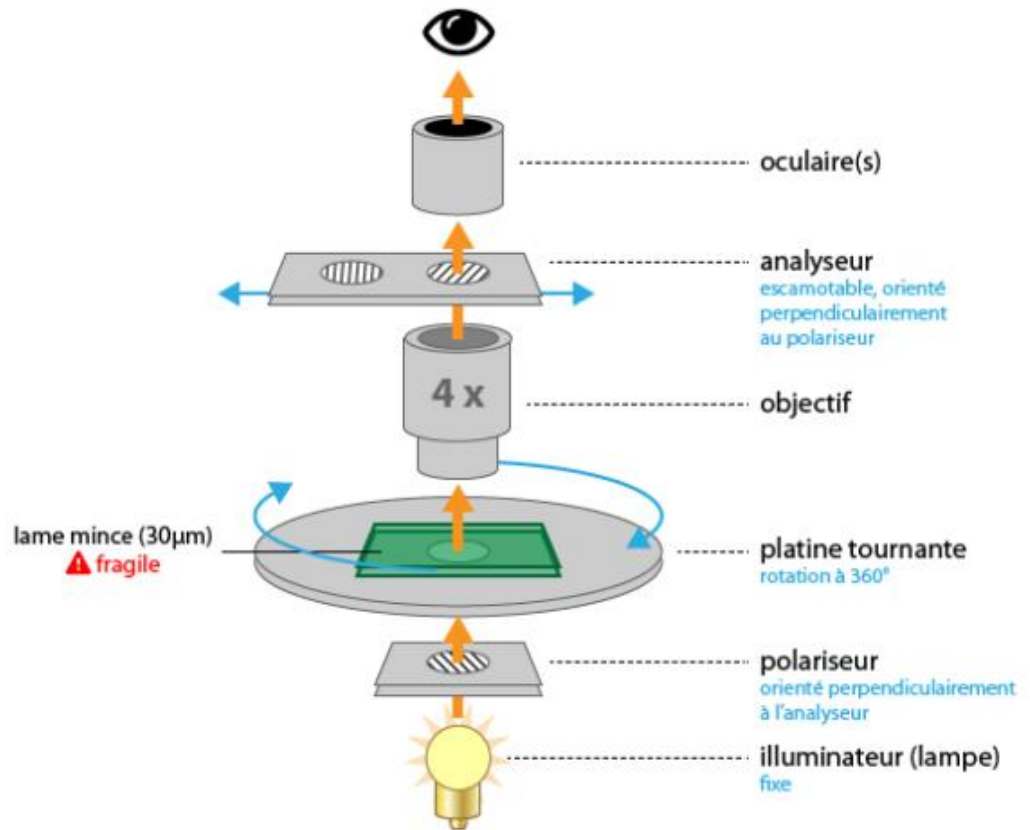


Figure 7. Principe du microscope à lumière polarisée.

.I.1.9.4 Choix du cristal :

Parmi les monocristaux de même taille présentant un intérêt, il reste à enregistrer celui qui présente les réflexions les plus ponctuelles et les plus intenses. En générale, il est donc recommandé de faire en sorte que le cristal choisi soit le plus gros possible, mais pas trop pour éviter les phénomènes d'absorption et pour qu'il soit entièrement baigné par le faisceau de RX [18].

.I.1.10 Le diffractomètre :

Le diffractomètre est un appareil permettant de mesurer la diffraction d'une onde sur une cible ou un échantillon. Le terme est utilisé exclusivement pour la diffraction de rayons X. Le diffractomètre est composé de cinq grands éléments :

1. Générateur de rayons X
2. Monochromateur
3. Collimateur
4. Ensemble Goniomètre
5. Détecteur.



Figure 8. Diffractomètre Kappa CCD.

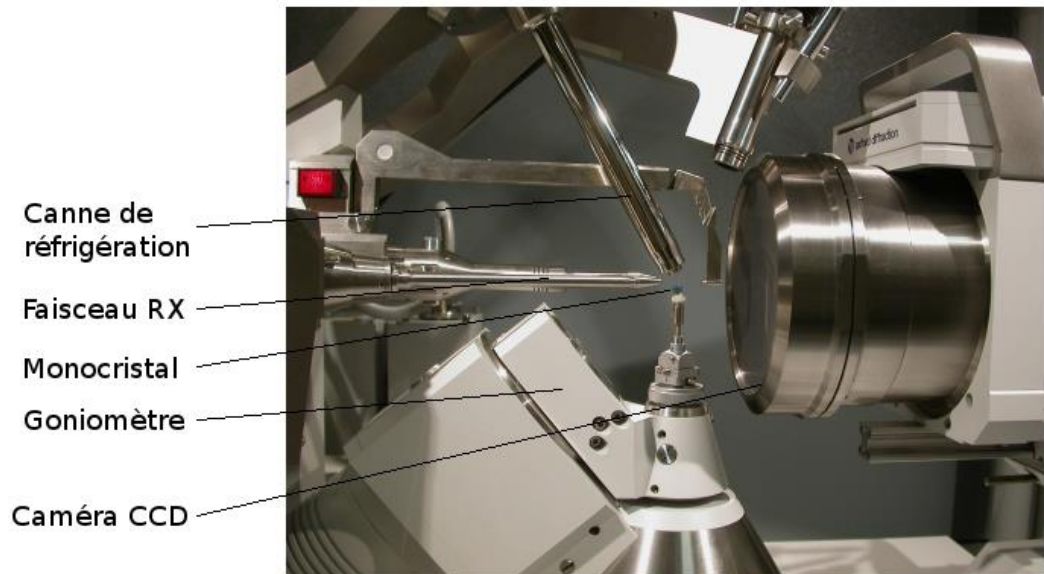


Figure 9. Monocristal monté sur de la pâte à modeler sur le diffractomètre

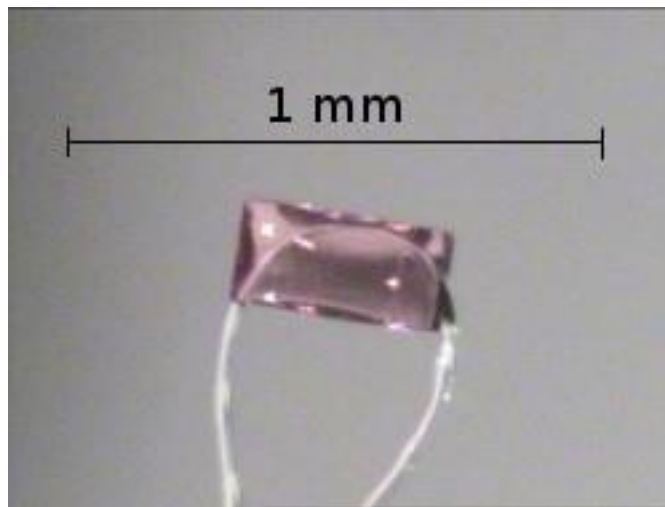


Figure 10. Monocristal monté sur un lasso

.I.1.11 Enregistrement des données :

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction a consisté à sélectionner un bon cristal, de faible mosaïcité, d'une taille convenable et possédant une

morphologie la plus isotrope possible. L'enregistrement des données a été effectué en deux temps, tout d'abord une mesure rapide a permis de déterminer la matrice d'orientation nécessaire pour l'acquisition globale de données, d'obtenir les paramètres de maille, d'apprécier la qualité du cristal et de déterminer les conditions optimales d'enregistrements des données. Ensuite on lance les mesures. Chaque image est enregistrée deux fois afin d'éliminer des rayonnements extérieurs à la mesure ou des décharges accidentelles accumulées sur plusieurs pixels successifs du CCD, et l'image résultante ne contient alors que les valeurs communes des deux images. [19]

.I.1.12 Réduction des données et correction d'absorption :

L'acquisition des données a été effectuée par l'intermédiaire du programme COLLECT [17]. Les intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont été réalisées par les deux programmes SCALEPACK et DENZO [17].

.I.1.13 Résolution structurale :

La structure cristalline de composé synthétisé a été résolue par les méthodes directes à l'aide de programme SIR 2002 [20] et SHELXS-97 ; Les différents paramètres structuraux : positions atomiques, paramètres de déplacement isotropes et les occupations statiques des sites cristallographiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure, à l'aide du programme SHELXL-97. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes Fourier différence et calculées géométriquement par l'intermédiaire des programmes CALC-OH [21] ou XHYDEX [22]. Tous ces programmes ont été utilisés par l'intermédiaire de l'interface WinGX [23] figure 7. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Diamond version 3.1 [24] et Ortep [25].

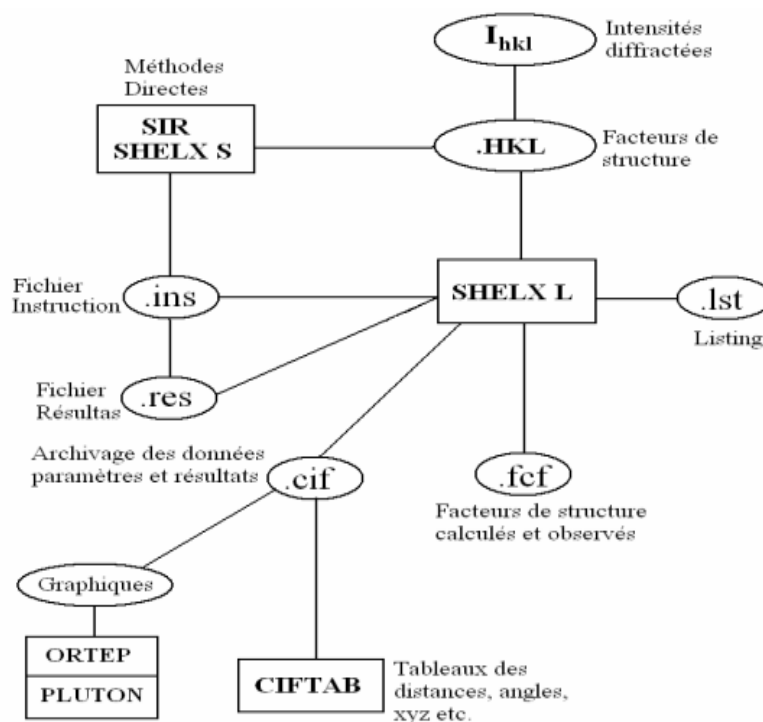


Figure 11. Organigramme général de détermination structurale par WinGX.

.I.1.14 Affinement des structures :

Au cours de l'affinement il est nécessaire d'analyser les résultats. Il faut vérifier que toutes les distances interatomiques et les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et conformes aux données de la stéréochimie. De même les ellipsoïdes d'agitation thermique doivent avoir des volumes compatibles avec ceux des atomes voisins. L'affinement est réalisé par le programme SHELXL97 [26] qui ajuste les carrés des facteurs $F(hkl)$ par la méthode des moindres carrés. Pour caractériser la confiance que l'on peut accorder à une hypothèse structurale, on utilise les facteurs de reliabilité R et R_w [27].

.I.1.15 Diffraction des rayons X par poudre :

La méthode des poudres consiste en l'étude de la diffraction des rayons X par des solides cristallisés à l'état de microcristaux ou poudre, orientées au hasard. Le faisceau de rayons X est monochromatique et il n'y aura diffraction que lorsque ce faisceau fait un angle θ (solution de la loi de Bragg) avec une famille de plans cristallins pouvant donner lieu à diffraction. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans $\{hkl\}$ donnant lieu à diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ [28].



Figure 12. Diffractomètre de poudre de l'école polytechnique de Constantine.

.I.1.15.1 Diffractomètre à compteur :

L'équipement entièrement automatisé comprend un goniomètre, un détecteur de rayonnement, un dispositif de comptage et des logiciels de traitement et de contrôle. Il permet l'enregistrement quantitatif des spectres de diffraction $I(\theta)$ des échantillons polycristallins. La face plane de l'échantillon contenant l'axe de rotation du goniomètre reçoit un faisceau de rayons X de faible divergence. Il y a pseudo-focalisation sur un cercle de rayon déterminé si l'angle d'incidence moyen est moitié de l'angle de diffraction.

On peut utiliser un goniomètre (θ - 2θ). Le détecteur se déplace le long du cercle de focalisation tandis que l'échantillon tourne à vitesse angulaire moitié [28] (Figure 13).

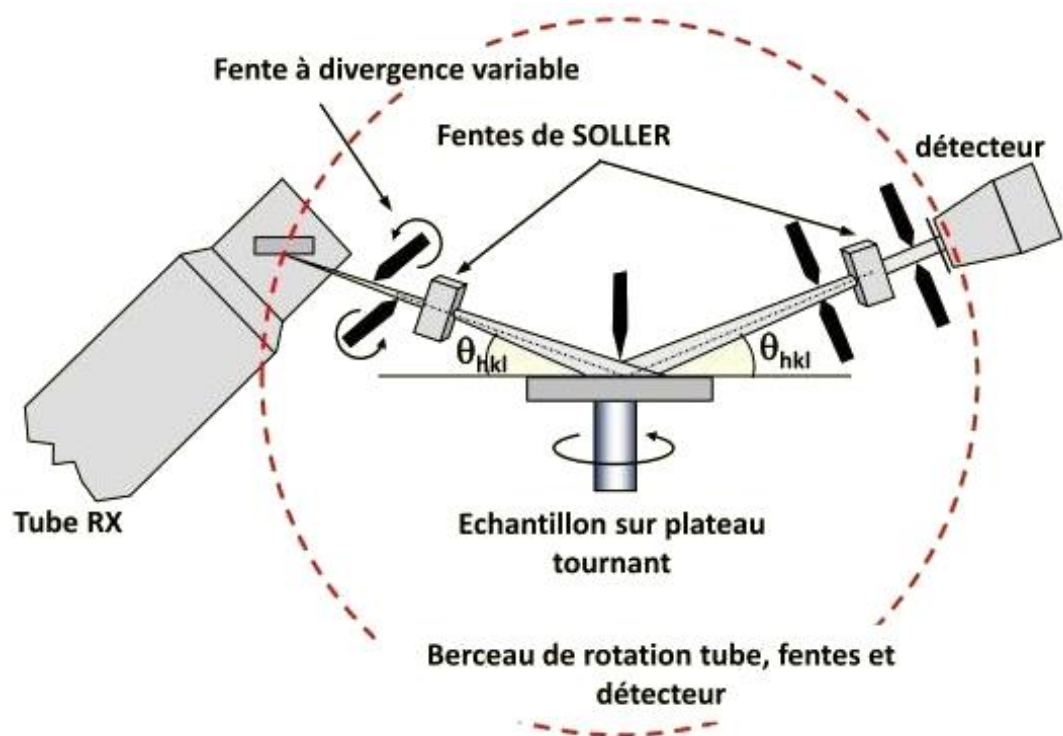
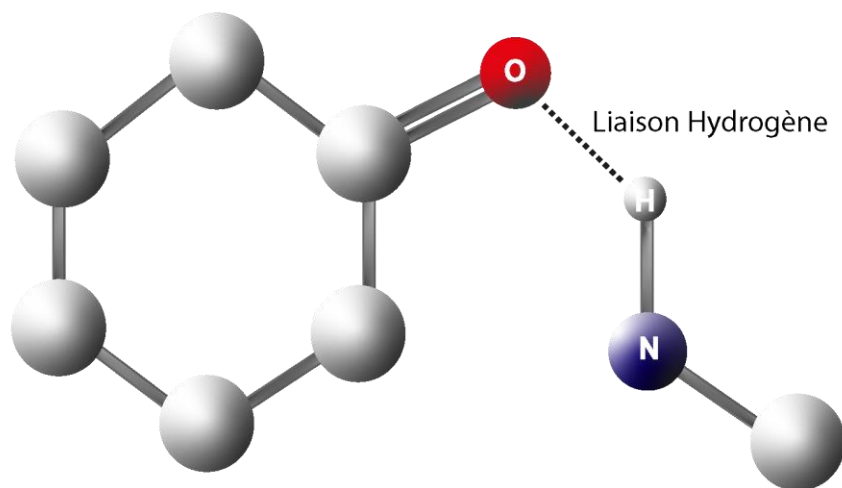


Figure 13. Schéma d'un diffractomètre à compteur.

Chapitre II

Généralité sur les liaisons Hydrogène



Chapitre II Généralité sur les liaisons Hydrogène

.II.1 Introduction :

Les liaisons hydrogène sont l'un des types de liaisons physiques très présentes dans le monde qui nous entoure. C'est grâce aux liaisons hydrogène que l'eau, constituée de toutes petites molécules de H₂O est liquide à température ambiante, C'est elle qui attire entre elles les molécules d'eau et explique la formation de la glace, alors que des molécules de taille similaire ou plus grandes mais sans liaisons hydrogène, comme par exemple celles du méthane, du CO, du propane... conduisent à des substances gazeuses à température ambiante. Les liaisons hydrogène apportent de la cohésion supplémentaire à un corps solide ou liquide, mais elles peuvent être dissociées par un facteur déclenchant comme la température. Vingt fois plus faible que la liaison covalente, mais plus forte que les liaisons de van der Waals. La liaison hydrogène est responsable de la formation des structures des protéines [29] surtout, des liaisons entre les paires de bases de l'ADN [30] ce qui a ouvert une nouvelle branche d'une science connue sous le nom de la biologie structurale. On peut donc la considérer comme la liaison chimique de la vie. Tout comme l'eau est la molécule de la vie. La liaison hydrogène possède un caractère de directivité semblable à celui de la liaison covalente.

.II.2 Définitions de la liaison hydrogène :

La liaison hydrogène est la plus intense des forces intermoléculaires : en effet, L'atome d'hydrogène étant très petit, il peut s'approcher tout près d'une autre molécule. Elle résulte d'une interaction entre un atome d'hydrogène H lié à un atome Électronégatif A et un atome électronégatif B porteur d'un doublet d'électrons libres ou bien des électrons π polarisables.

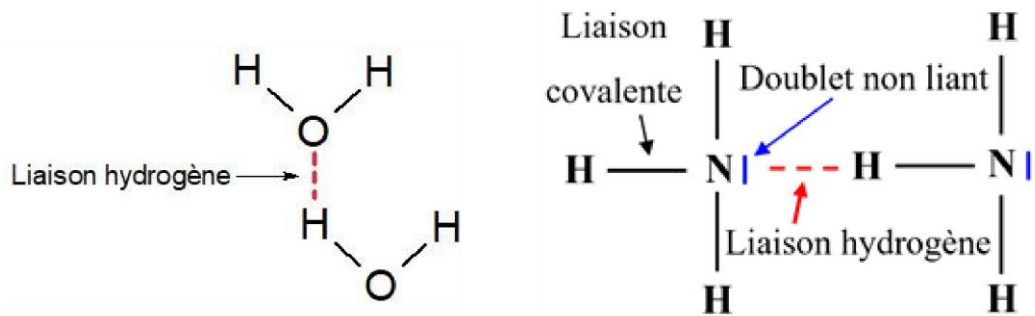


Figure 14. Représentation schématique de la liaison hydrogène.

Pimental et Maclellan en 1960 [31] ont utilisé la notation A et B respectivement pour les atomes donneurs et accepteurs, en suivant l’analogie faite avec l’acide de Bronsted-Lewis qui est un donneur de protons et la base qui est un accepteur de protons. Il y a cependant une distinction fondamentale entre le proton donneur et la liaison d’hydrogène comme l’a démontré Arnett et Mitchell en 1971[32].

La liaison hydrogène est formée lorsque l’électronégativité définie par Pauling [33] relatif à l’atome d’hydrogène dans une liaison covalente A-H. Malgré ce simple concept, comprendre la nature électronique des liaisons hydrogène paraît être plus ambiguë que pour les liaisons covalentes, ioniques et les forces de van der Waals. Ceci est parce que le terme de liaisons hydrogène implique un large spectre d’interactions.

Les liaisons d’hydrogène très fortes ressemblent à des liaisons covalentes, alors que les liaisons hydrogène faibles sont plus proches des forces de van der Waals.

.II.3 Importance de la liaison hydrogène :

La force d’une liaison hydrogène est d’autant plus grande que le donneur est plus électro-négatif. Les liaisons hydrogènes sont présentes dans de nombreux édifices

macromoléculaires dont elles assurent la stabilité. La cohésion de la structure en double hélice de l'ADN est assurée par les liaisons hydrogène (Figure 15). [34]

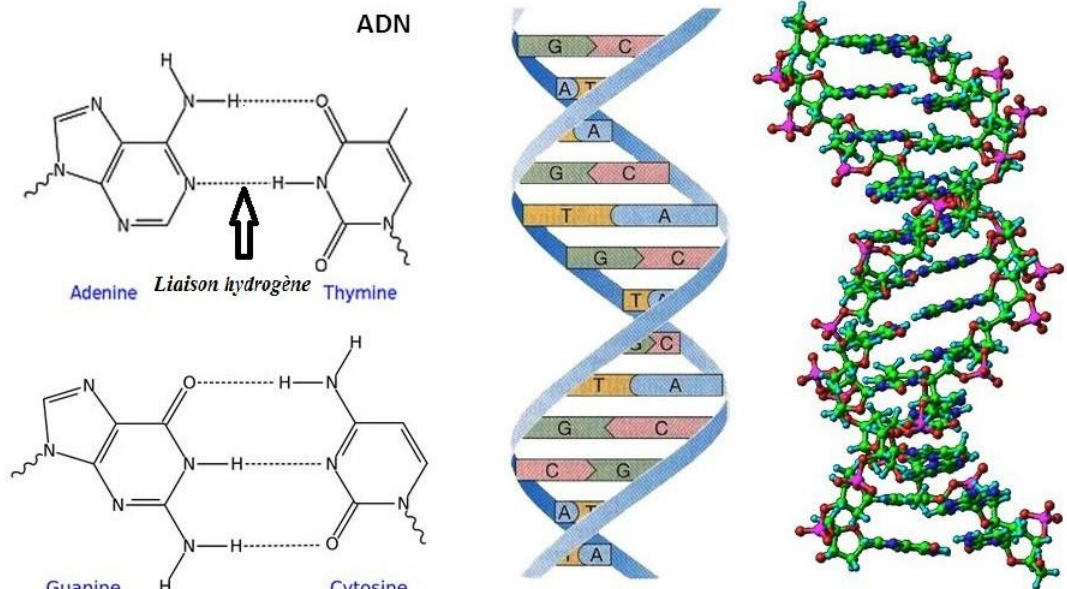


Figure 15. Liaison hydrogène entre les bases de l'ADN

.II.4 Les conditions de la formation de la liaison hydrogène :

L'atome d'hydrogène doit être lié à un atome très électronégatif tel que F, O ou N. Ainsi, quand l'électronégativité de l'atome porteur est grande, la force de la liaison hydrogène est grande. Par exemple, électronégativité de F, O et N, diminue de la façon $F > O > N$, par conséquent, les forces de liaisons H diminue dans le sens : $F - H \dots F > O - H \dots O > N - H \dots N$ [35].

Chapitre II Généralité sur les liaisons Hydrogène

La taille de l'atome électronégatif ne doit pas dépasser une certaine limite car la force d'attraction de l'atome diminue quand sa taille augmente. Par exemple N et Cl ont la même électronégativité mais la liaison hydrogène formée dans le cas de H-Cl est plus faible que celle formée dans le cas de N-H à cause de la grande taille de l'atome de Cl [36].

.II.5 Différentes catégories de la liaison hydrogène :

Suivant les valeurs des trois variables : D-H, H...A et D-H...A, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons moyennes ou modérées et liaisons faibles [37] (Tableau 1).

Tableau 1. Propriétés des liaisons hydrogène.

	Forte	Moyenne	Faible
Energie de liaison (Kcal/mol)	14-40	4-15	> 4
Liaison H	[N...H...N] +	O-H...C=O	C-H...O
Exemple	P-OH...O=P	O-H...O-H	Os-H...O
Vibration ν en IR (déplacement)	> 25 %	5-25 %	> 5 %
Longueur de liaison (Å°)	H-A D-H	H...A > D-H	H...A >> D-H
D-H	0.05-0.2	0.01-0.05	< Ou = 0.01
H...A	1.2-1.5	1.5-2.2	2.0-3.0
L'angle (D-H...A) (°)	175-180	130-180	90-180

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de van Der Waals et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente et une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction d type Van Der Waals [38].

.II.5.1 Liaison 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.

.II.5.2 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.

.II.5.3 Liaison 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 qui ont une énergie d'environ 3Kcal/Mole⁻¹ [39].

.II.6 Caractéristiques des liaisons hydrogène :

A l'état solide, l'empilement des molécules est déterminé par leur forme ainsi qu'une variété de forces intermoléculaires, dont les premiers sont les liaisons hydrogène [40].

On peut classer les liaisons hydrogène selon leurs attachements en six catégories :

.II.6.1 Liaison hydrogène à deux centres :

La liaison hydrogène forte est presque linéaire avec un seul atome accepteur, elle est dite à deux centres (Figure 16).

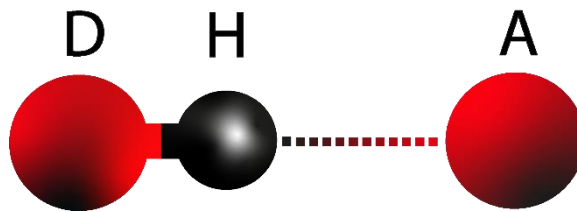


Figure 16. Liaison hydrogène à deux centres

.II.6.2 Liaison hydrogène à trois centres :

L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes avec une liaison covalente et deux liaisons hydrogènes, elle devrait être proche du plan de D, A1 et A2 ; et la somme des angles est proche de 360° . Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques ou r_1 différent de r_2 [32] (Figure 17).

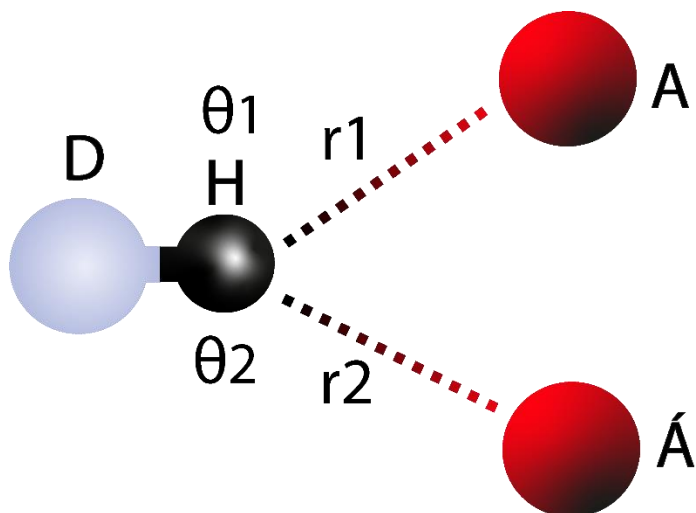


Figure 17. Liaison hydrogène à trois centres.

.II.6.3 Liaison hydrogène chélate :

L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes ; une liaison covalente et deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X [41] (Figure 18).

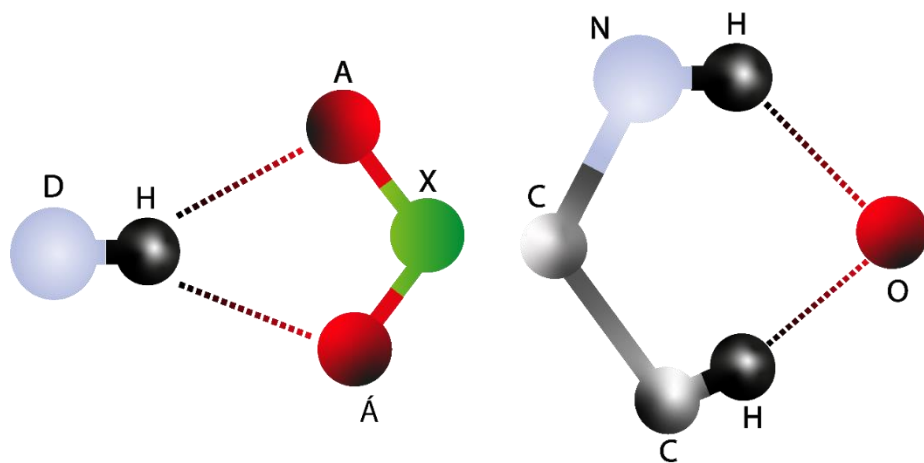


Figure 18. Liaison hydrogène chélate.

.II.6.4 Liaison hydrogène bifurquée :

La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration bifurquée, ou ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et font un angle de l'ordre de 50° [42] (Figure 19).

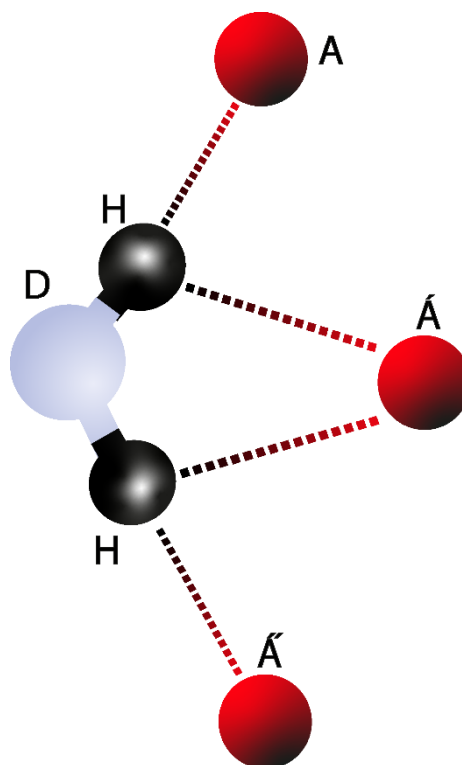


Figure 19. Liaison hydrogène bifurquée

.II.6.5 Liaison d'hydrogène à quatre centres :

Les liaisons à quatre centres (à trois groupements accepteurs), sont rarement observées dans les structures cristalline (<5%). Les distances H...A sont généralement plus longues que les liaisons d'hydrogène à trois centres et la somme des angles AH...Ai doivent être supérieurs à 90° (Figure 20) [43].

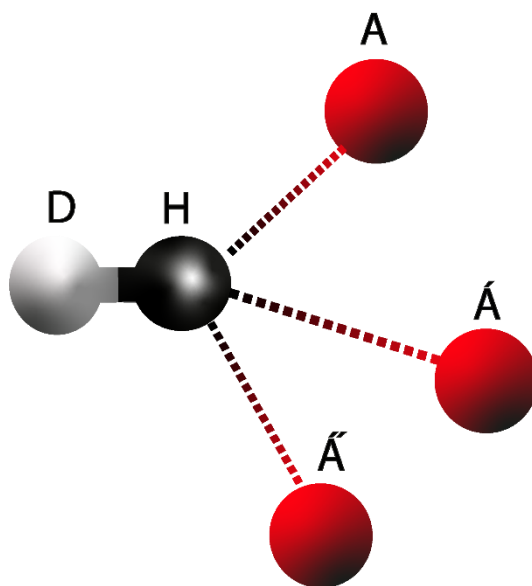


Figure 20. Liaison hydrogène à quatre centres.

.II.6.6 Liaison d'hydrogène tandem :

La liaison hydrogène tandem est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau ou les atomes d'hydrogène sont désordonnés [44] (Figure 21).

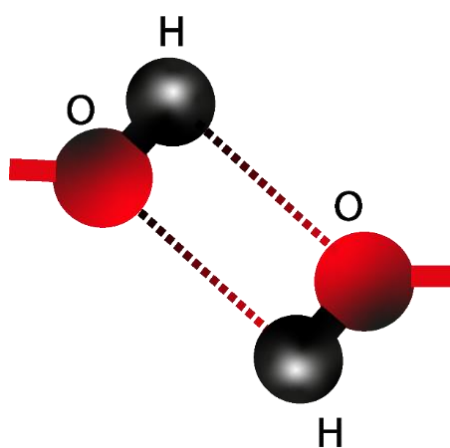


Figure 21. Liaison d'hydrogène tandem

.II.7 Construction des graphes des liaisons hydrogène (théorie de Bernstein) :

Le rôle des liaisons hydrogène dans l'empilement de motifs des molécules dans les cristaux, exige la compréhension de l'association des systèmes des liaisons hydrogène, c'est-à dire la structure des liaisons hydrogène. Etter a proposé une méthode d'établissement d'un graphe de ces liaisons, cette méthode a été décrite et développée par Ether-McDonald et Bernstein en 1990, puis par Etter et Bernstein en 1991 et enfin par Bernstein et ses collaborateurs en 1995 [45,46,47,48] la théorie des graphes (dite la théorie de Bernstein) permet de décrire les réseaux de liaison hydrogène présentes dans le cristal en utilisant des lettres et des chiffres [49]. La nomenclature et les principes de cette méthode sont :

Toutes les modèles de la liaison hydrogène sont désignés par :

- **C** pour les chaines, **R** pour les cycles, **D** pour les modèles finies et **S** pour les liaisons hydrogène intramoléculaires.
- Le nombre de donneurs et accepteurs de liaison hydrogène sont noté respectivement (**d**) et (**a**).
- Le nombre d'atome noté (**n**) est appelé le degré de modèle.
- Ces symboles sont combinés pour former un graphe qui s'écrit : $G_d^a(n)$ Ou G représente C, R, D ou S. [50] (figure 22) [51].

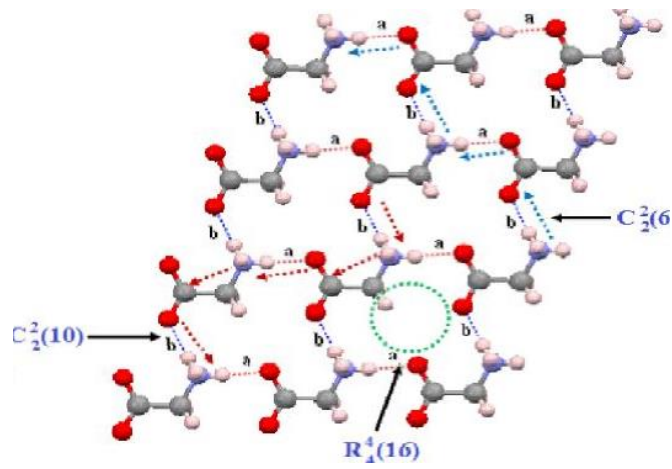
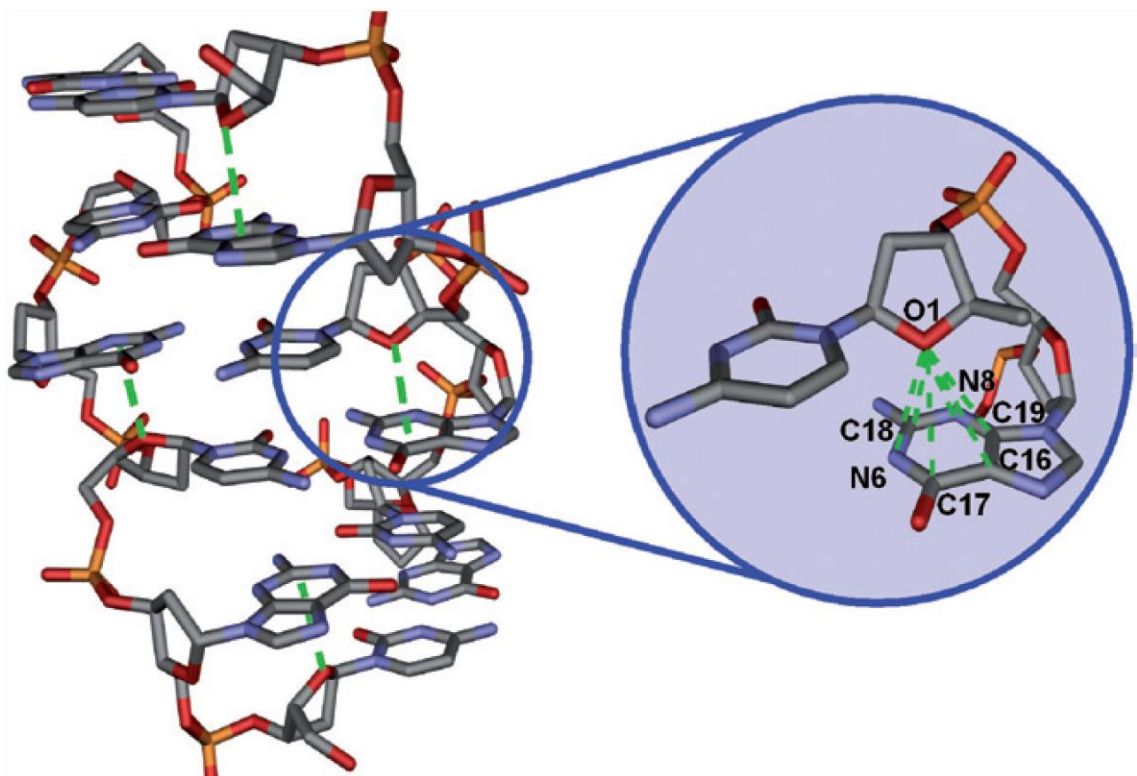


Figure 22. Graphe binaire de l' α -glycine

Chapitre III

Les interactions électrostatique
(Charge - Charge)



Chapitre III Les interactions électrostatiques (Charge - Charge)

.III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons entrer dans le domaine très large de la physique appelé la mécanique. La mécanique est l'étude du mouvement d'un système dans un référentiel donné. Nous proposons de définir et de décrire les quatre interactions de base, et de décrire plus précisément l'interaction gravitationnelle et de l'interaction électrostatique.

.III.2 Interactions fondamentales :

Dans l'univers, il existe quatre grandes interactions dites fondamentales, à l'origine de tous les phénomènes physiques que l'on peut observer :

- L'interaction gravitationnelle
- L'interaction électromagnétique
- L'interaction nucléaire forte
- L'interaction nucléaire faible

L'interaction nucléaire forte : est celle qui assure notamment la cohésion des nucléons au sein d'un noyau atomique.

L'interaction nucléaire faible : joue un rôle dans les réactions nucléaires. Le domaine de la radioactivité.

L'interaction gravitationnelle : est une interaction attractive qui existe entre deux corps dès qu'ils sont constitués de matière, donc ils possèdent une masse.

Chapitre III Les interactions électrostatiques (Charges – Charge)

L'interaction électromagnétique : est celle qui existe entre deux corps dès lors qu'ils possèdent une charge électrique. Cette interaction peut être attractive ou répulsive en fonction du signe de la charge des corps.

Toutes ces interactions ont une portée limitée. C'est-à-dire que selon l'échelle à laquelle on se situe, l'une ou l'autre de ces interactions prendra le pas sur les autres. [52]

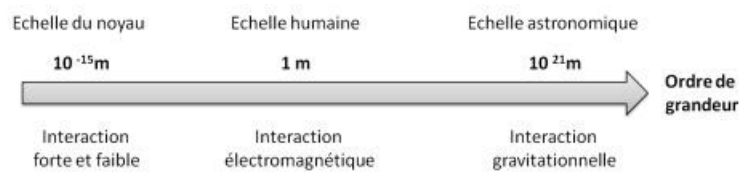


Figure 23. Echelle associées aux interactions fondamentales.

.III.3 Interaction électrostatique et gravitationnelle :

.III.3.1 L'interaction électrostatique :

.III.3.1.1 Définition

L'interaction électrostatique est l'une des interactions fondamentales simplifiée qui permet l'étude des phénomènes électriques pour des charges immobiles. Des phénomènes d'influence électrostatique entre deux corps sont observables après électrisation de l'un des deux corps par frottement. [53]

🔗 Charge électrique :

La charge électrique est une propriété fondamentale de la matière (au même titre que la masse) intervenant dans les phénomènes électromagnétiques.

À l'échelle atomique et dans le cadre de la Physique des basses énergies, on distingue trois types de particules :

- Les particules neutres, sans charge,
- Les électrons (e⁻) chargés négativement (-),
- Les protons (p⁺) chargés positivement (+).

🔗 Unité, dimension :

La charge électrique est une grandeur notée q dont l'unité est le coulomb (C) :

$$[q] = I.T \quad 1 \text{ C} = 1 \text{ A.S}$$

Chapitre III Les interactions électrostatiques (Charges – Charge)

La nature discrète (quantification) de la charge électrique a été mise en évidence par Millikan (1909). Les deux types de particules e^- et p^+ ont même charge en valeur absolue :

$$e = |e^-| = p^+ = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

On peut rencontrer des particules chargées sous forme d'ions (atomes ou molécules chargées). [54]

.III.3.1.2 Interaction électrostatique par contact (l'électrisation par frottement) :

Généralement, les corps sont électriquement neutres, mais ils sont composés d'atomes dont les électrons sont accessibles. Il est possible de réaliser un transfert d'électrons en frottant certains corps et ainsi de les électriser pendant une courte durée.

🔧 Les propriétés :


Lorsque l'on frotte deux corps l'un contre l'autre :

- Celui qui arrache des électrons à l'autre corps se charge négativement car il possède maintenant un excès de charges négatives ;
- Celui qui perd des électrons se charge positivement car il possède maintenant un défaut de charges négatives. [53].

Chapitre III Les interactions électrostatiques (Charges – Charge)

Le sens du transfert d'électrons dépend de la nature des deux corps.

Exemple 1 :

Se charge positivement	Peau humaine sèche Cuir Fourrure de lapin Verre Quartz Cheveux Nylon Laine Fourrure de chat Soie Aluminium	 <p>Transfer D'électron</p>
Demeurent généralement neutres	Papier Coton Acier Bois	
Se charge négativement	Ambre Cuivre Argent Or Platine Polystyrène Cellophane Pvc Silicone Téflon Caoutchouc de silicone	

A l'aide de ce tableau, on peut prévoir comment s'électrifieront des matériaux frottés ensemble : celui qui est le plus haut des deux dans la liste sera électrisé positivement, celui en dessous sera électrisé négativement. [53].

.III.3.1.3 Interaction électrostatique par influence :

On explique les phénomènes d'attraction et de répulsion entre deux corps chargés par la réorganisation des charges électriques dans un corps par influence électrostatique.

🧪 Propriété :

Lors d'une électrisation par influence, on observe que le pendule, électriquement neutre, se rapproche de la règle. Quelle que soit sa charge électrique.

Exemple 1 :

Dans les deux cas, cette attraction s'explique par le déplacement des électrons du pendule : ils sont soit attirés soit repoussés par la règle, ce qui fait que, dans les deux cas, c'est la force d'attraction qui l'emporte sur la force de répulsion.

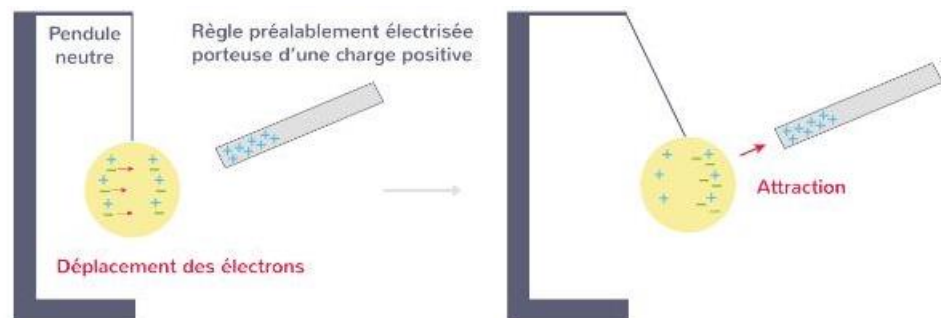


Figure 24. Attraction du pendule par une règle de charge positive.

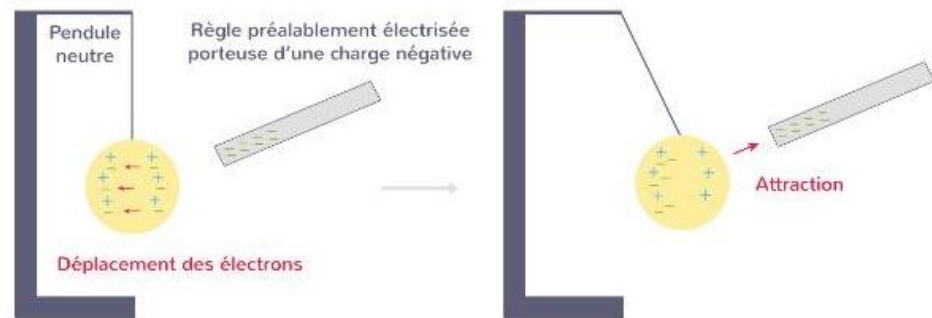


Figure 25. Attraction du pendule par règle de charge négative.

Lors d'une électrisation par contact, on observe qu'après le contact entre le pendule et la règle (qui peut avoir lieu après une électrisation par influence), le pendule est vivement repoussé par la règle, quelle que soit sa charge électrique. Ce phénomène s'explique par un transfert des électrons.

Exemple 2 :

Si la règle porte une charge négative, elle transfère une partie de ses électrons en excès au pendule, qui se charge alors lui aussi négativement.

Alors, les deux corps chargés négativement se repoussent.

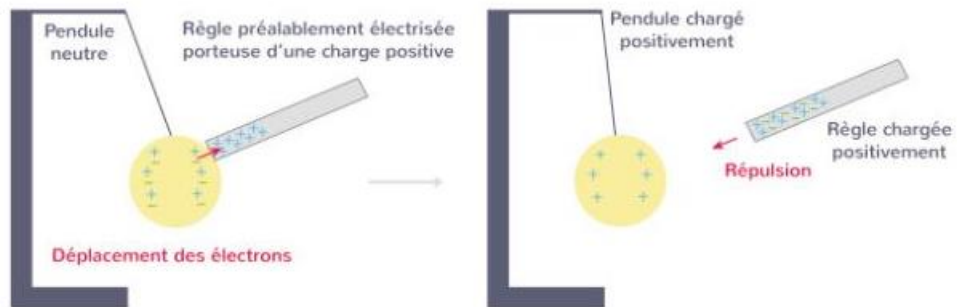


Figure 26. Répulsion de pendule par une règle de charge négative

Si la règle porte une charge positive, c'est le pendule qui lui transfère une partie de ses électrons et qui se charge alors lui aussi positivement.

Alors, les deux corps chargés positivement se repoussent. [53]

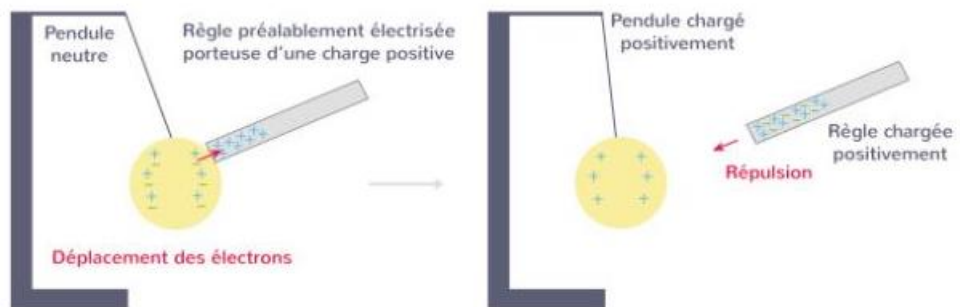


Figure 27. Répulsion de pendule par une règle de charge positive.

.III.3.1.4 L'interaction électrostatique-Loi de Coulomb :

Coulomb (ingénieur et physicien français 1736-1806) a étudié expérimentalement les forces entre des petites sphères chargées électriquement, au moyen d'une balance de torsion. Il en a déduit que cette force décroît comme l'inverse du carré de la distance entre

Chapitre III Les interactions électrostatiques (Charges – Charge)

les sphères (comme la loi de gravitation de Newton), et qu'elle est proportionnelle à la quantité de charge portée par chacune des sphères.

Cette loi a depuis été confirmée à l'échelle microscopique, et même à l'échelle de l'atome. Dans sa formulation moderne, on l'énonce pour des charges ponctuelles. En pratique, une charge est ponctuelle si sa taille est négligeable par rapport aux dimensions du système étudié.

Par exemple, les électrons sont si petits qu'on peut les considérer comme ponctuels, même à l'échelle de l'atome. [55]

Voici l'énoncé de la loi de Coulomb, pour deux charges ponctuelles, immobiles dans le référentiel, situées aux points **A** et **B** de charge électrique respectives q_A et q_B , séparés par la distance **d**, s'attirent ou se repoussent mutuellement du fait de l'interaction électrostatique.

Cette interaction est modélisée par des forces $\vec{F}_{\text{él } A/B}$ et $\vec{F}_{\text{él } B/A}$ ayant :

- La même droite d'action : celle des droites joignant les centres de gravité de A et de B.
- Des sens opposés : les forces sont attractives si les charges sont de signes opposés. Sinon elles sont répulsives.
- La même valeur : $\vec{F}_{\text{él } A/B} \text{ (N)} = \vec{F}_{\text{él } B/A} \text{ (N)} = K \times \frac{|q_{A(C)} \times q_{B(C)}|}{(d_{AB})^2_{(m)}}$

Ou K est la constante de Coulomb : $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9,0 \times 10^9 \text{ N.m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$ (dans l'air et dans le vide).

Chapitre III Les interactions électrostatiques (Charges – Charge)

Et $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$

Où d_{AB} est la distance entre les deux charges, et : $\vec{d}_{AB} = \frac{\overrightarrow{AB}}{\|\overrightarrow{AB}\|}$

Est le vecteur unitaire dirigé de A vers B. [53]

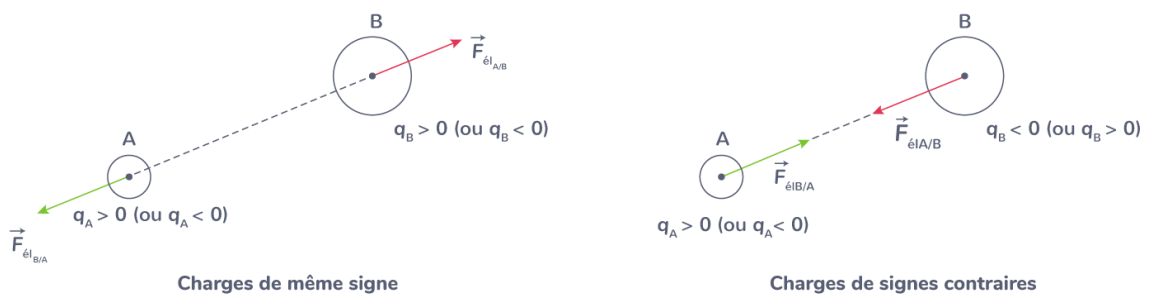


Figure 28. Représentation des forces d'interactions électrostatiques.

.III.3.2 L'interaction gravitationnelle :

.III.3.2.1 Définition

L'interaction gravitationnelle est celle qui intervient entre deux corps possédant une masse, cette interaction est toujours attractive puisque par définition une masse est toujours positive. [52]

.III.3.2.2 Loi d'attraction gravitationnelle de Newton :

Deux corps A et B de masse respectives m_A et m_B , séparés par la distance \mathbf{d} , s'attirent mutuellement du fait de l'interaction gravitationnelle.

Chapitre III Les interactions électrostatiques (Charges – Charge)

Cette interaction est modélisée par des forces attractive $\vec{F}_{g A/B}$ et $\vec{F}_{g B/A}$ ayant :

- La même droite d'action : celle de la droite joignant les centres de gravité de A et de B.
- Des sens opposés : de B vers A pour $\vec{F}_{g A/B}$ et de A vers B pour $\vec{F}_{g B/A}$.
- La même valeur : $F_{g A/B} \text{ (N)} = G \times \frac{m_A(\text{kg}) \times m_B(\text{kg})}{(d_{AB})^2(\text{m})}$

Où G est la constante de gravitation universelle : $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ N.m}^2. \text{kg}^{-2}$. [53]

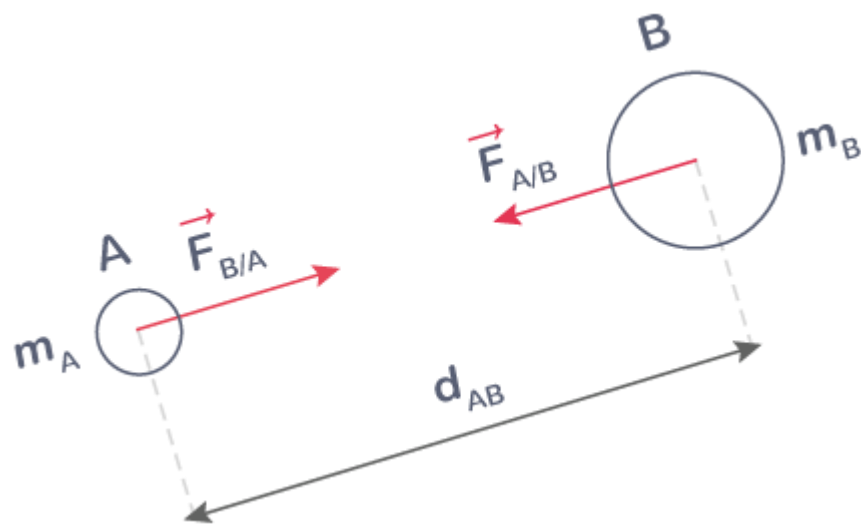


Figure 29. Représentation des forces d'interaction gravitationnelle.

.III.4 Les champs de l'interaction électrostatique et gravitationnelle :

Les champs électrique et gravitationnelle sont des espaces vectoriels dans lesquels il est possible d'interpréter l'interaction entre deux corps.

La notion de champ permet de comprendre et de représenter plus facilement l'effet d'une source (électrique ou gravitationnelle) sur l'espace autour d'elle.

.III.4.1 Définition champ :

Un champ est une grandeur physique associée à chaque point de l'espace.

On distingue alors deux champs :

- Les champs scalaires pour lesquels est associée une valeur algébrique à un point de l'espace. Exemple : la température.
- Les champs vectoriels pour lesquels est associé un vecteur à un point de l'espace. Exemple : le vent.

Si un champ est constant quel que soit le lieu de l'espace, on dit alors qu'il est uniforme, Pour symboliser un champ, on utilise une ligne de champ.

Une ligne de champ vectoriel est une ligne tangente en chacun de ses points au vecteur champ. Elle est orientée dans le même sens que le champ. [56]

.III.4.2 Champ électrostatique :

Le champ électrostatique est créé par un corps chargé électriquement. Il induit sur un autre corps chargé une force attraction ou répulsive.

.III.4.2.1 Le champ électrostatique crée par une particule chargée :

Un champ chargé crée autour de lui un champ électrostatique, avec lequel un autre corps chargé peut interagir.

 **Propriété :**

Une charge ponctuelle Q crée autour d'elle, en un point situé à une distance d , un champ électrostatique \vec{E} :

- Dirigé vers la charge qui l'a créé ;
- Orienté vers la charge qui l'a créé si elle est négative, ou dans l'autre sens si elle est positive ;
- De valeur E , qui s'exprime en $V.m^{-1}$: $E_{V.m^{-1}} = k \times \frac{|Q_{(c)}|}{(d_{AB})^2_{(m)}}$ [56].

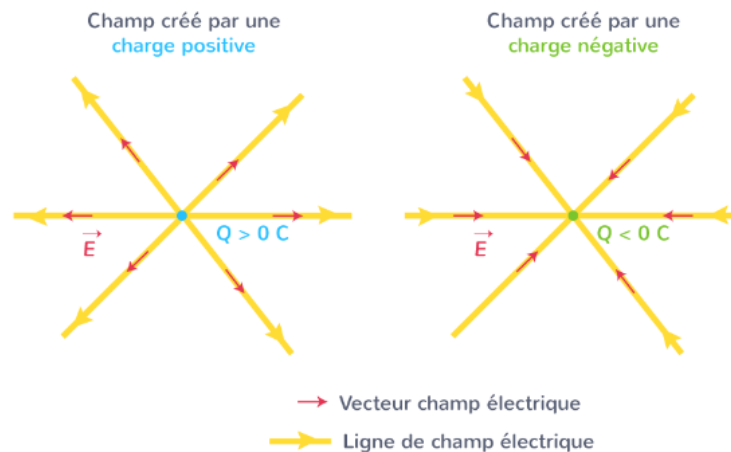


Figure 30. Carte de champ électrostatique créé par une particule chargée positivement et négativement.

.III.4.2.2 La force subie par une particule chargée dans un champ électrostatique

:

Une particule chargée placée dans un champ électrostatique subit une force qui dépend de sa charge électrique.

🔧 Formule de la force électrique :

La force électrique que subit une particule portant une charge électrique q placée dans un champ électrostatique \vec{E} a pour expression : $\vec{F} = q \times \vec{E}$

Ainsi :

- Sa direction est celle du vecteur \vec{E} ;
- Son sens dépend du signe de sa charge : \vec{F} est orientée dans le même sens que \vec{E} pour une particule chargée positivement et dans le sens opposé pour une particule chargée négativement ;
- Sa valeur est : $F_{(N)} = |q_{(C)}| \times E_{(V.m^{-1})}$.

.III.4.3 Champ de gravitation :

Le champ de gravitation est créé par un corps massif et induit sur un autre corps massif une force d'attraction.

.III.4.3.1 Le champ de gravitation créé par une masse :

Un corps ayant une masse crée autour de lui un champ de gravitation avec lequel un autre corps massif peut interagir.

Propriété :

Un corps de masse M crée autour de lui. En un point situé à une distance d . un champ de gravitation $\vec{\psi}$:

- De valeur $\psi_{(N.kg^{-1})} = G \times \frac{M_{(kg)}}{d^2_{(m)}}$, ou G est la constante de gravitation universelle : $G = 6,71 \cdot 10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$.
- Dirigé et orienté vers le centre du corps massique qui le crée.

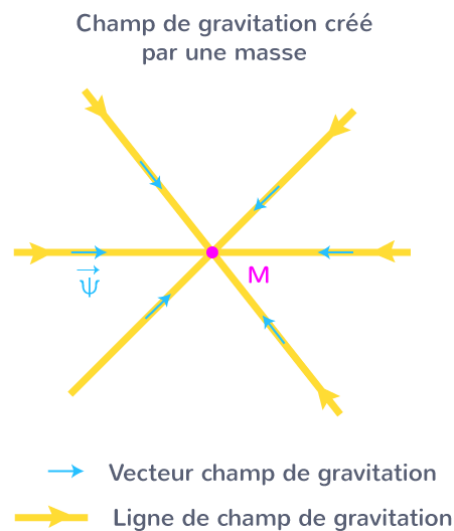


Figure 31. Carte de champ de gravitation créé par une masse.

.III.4.3.2 La force subie par une particule chargée dans un champ gravitation :

Un corps massique placé dans un champ de gravitation subit une force qui dépend de sa masse.

🔔 Formule de la force de gravitation :

La force de gravitation que subit un corps de masse m placé dans un champ de gravitation a pour expression : $\vec{F} = m \times \vec{\psi}$

Ainsi :

- Sa direction et son sens sont identiques à ceux du vecteur $(\psi) \rightarrow$ (car la masse m ne peut être que positive ;
- Sa valeur est : $F_{(N)} = m_{(kg)} \times \psi_{(N.kg^{-1})}$. [56]

.III.5 Les interactions électrostatiques (charge - charge) :

.III.5.1.1 Les interactions $\pi - \pi$:

Les interactions $\pi - \pi$ sont des forces non covalentes faibles qui jouent un rôle essentiel dans le repliement des protéines, dans la structure de l'ADN ainsi que dans ses interactions avec les petites molécules. Ils sont largement utilisés en chimie supramoléculaire et sont des forces de liaison très importantes qui déterminent l'emballage de molécules organiques dans les cristaux. Ils sont également utilisés dans le cristal ingénierie pour la conception de matériaux fonctionnels.

Les interactions de type π - π participent à la stabilité du réseau cristallin entre les centroïdes des cycles de la partie organique. [67]

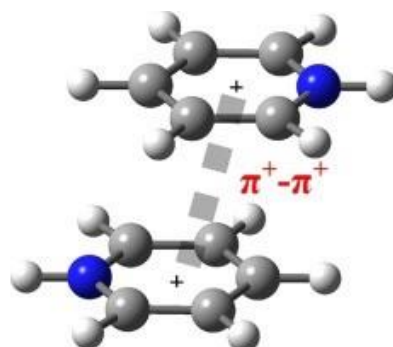


Figure 32. Interactions $\pi - \pi$.

.III.5.1.2 Interaction lone pair-lone pair :

En chimie, une paire seule est une paire d'électrons de valence qui n'est pas partagée avec un autre atome et parfois appelée paire sans liaison. Des paires isolées se retrouvent dans la coque électron externe des atomes. Ils peuvent être identifiés en utilisant une structure de Lewis.

L'interaction entre des paires isolées adjacentes à un sujet d'intérêt depuis de nombreuses années a été invoquée pour expliquer de nombreuses structures et réactivité phénomènes.

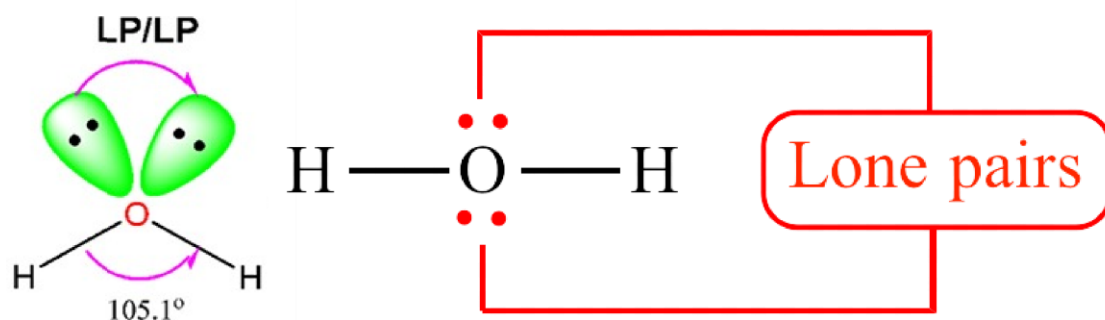


Figure 33. Interaction lone pair-lone pair.

.III.5.1.3 Interaction lone pair- π :

La liaison lone pair- π est une interaction stabilisatrice, participe à la stabilité des molécules biologiques, entre une paire d'électrons isolée (LP) et le système π .

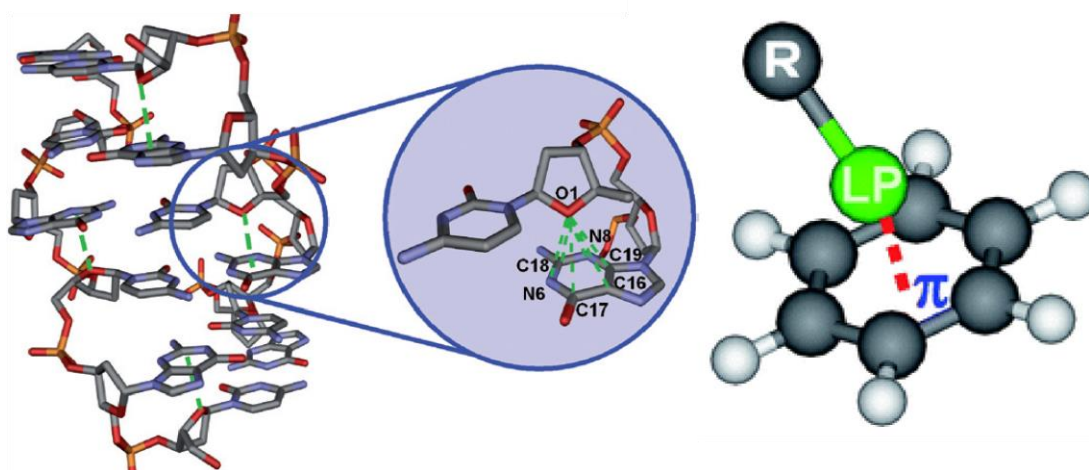


Figure 34. Interaction lone pair- π .

.III.5.1.4 Interaction π -hole :

Un π -hole positif est une région d'électrostatique positive, région de faible densité électronique [58] perpendiculaire à un atome d'une molécule plane ou à une partie plane d'une molécule. [59]

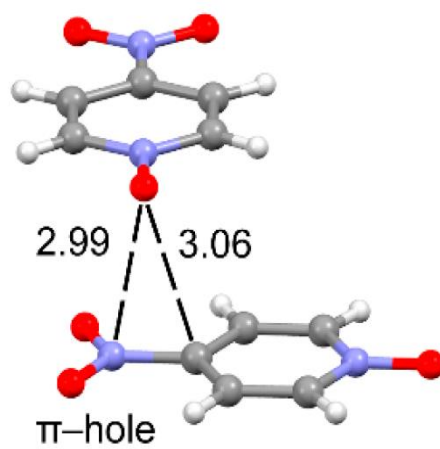
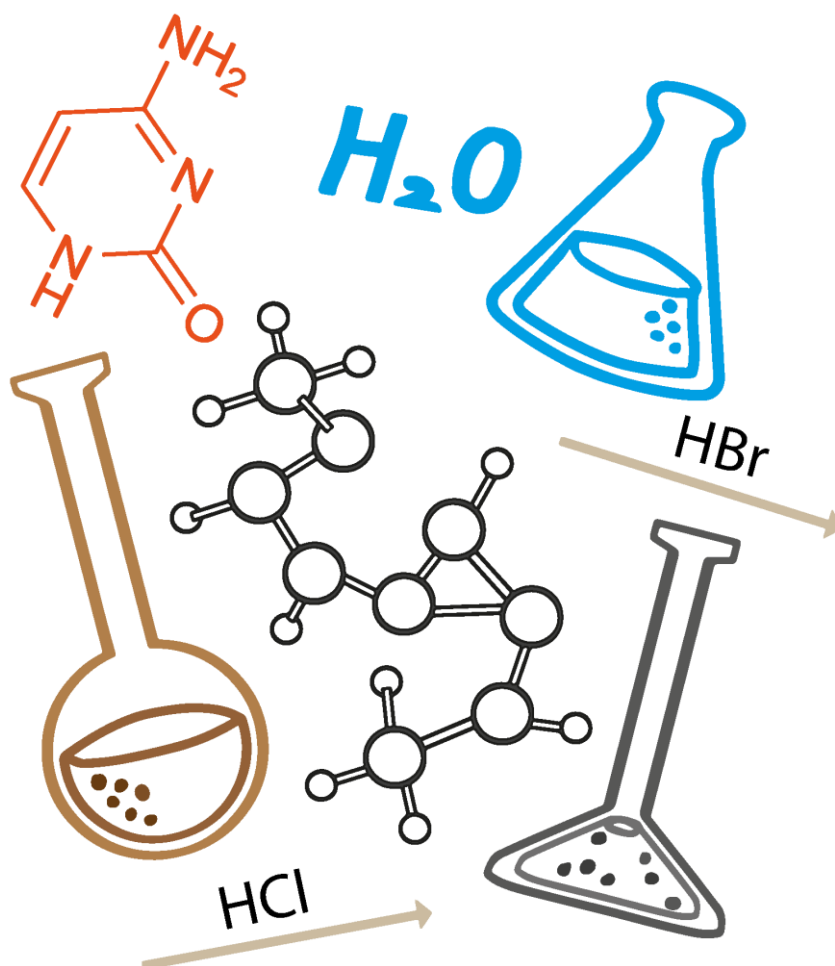


Figure 35. Interaction π -hole.

Chapitre IV

Etude structurale des composés
cytosinium bromide et cytosinium chloride



Chapitre IV Étude structurale des composés cytosinium bromide et chloride

.IV.1 Introduction :

Les nucléobases sont des composés chimiques naturels qui, avec l'acide phosphorique et les sucres, constituent les acides nucléiques, les principales molécules porteuses d'information de la cellule qui, en dirigeant la synthèse des protéines, déterminent les caractéristiques héritées de chaque organisme vivant. Cependant, ils sont également nécessaires pour de nombreuses autres fonctions importantes au sein de la cellule, telles que la catalyse de réactions biologiques ou la détection et la transmission de réponses aux signaux cellulaires. En raison de leurs rôles cruciaux, les nucléobases ont suscité un intérêt scientifique considérable depuis leur découverte (Avery et al. 1944 [60] ; Watson & Crick, 1953a, b [61-62]). De nombreux rapports concernant les interactions non covalentes des nucléobases (en général, les liaisons hydrogène et les interactions d'empilement entre les bases et les interactions cations-anions avec les molécules environnantes) créent un domaine de recherche en constante expansion dans la communauté scientifique. Nous présentons dans ce qui suit l'analyse structurale de deux composés hybrides organiques-inorganiques à base de la cytosine à savoir : cytosinium chloride [63] et Cytosinium bromide [64-65].

.IV.2 Définition et propriétés de cytosine (C₄H₅N₃O) :

.IV.2.1.1 Définition :

La cytosine a été isolée d'acide nucléique du tissu du thymus de veau en 1894. On lui a suggéré une structure qui a été confirmée dans la même année où cette base a été synthétisée dans le laboratoire en 1903 [66].

Chapitre IV Étude structurale des composés cytosinium bromide et cytosinium chloride

La cytosine est une base azotée de formule chimique $C_4H_5N_3O$, entrant dans la composition des acides nucléiques. Elle est l'une des cinq bases azotées qui font partie des acides nucléiques (ADN et ARN) et le code génétique est représenté par la lettre C. Les quatre autres bases sont l'adénine, la guanine, la thymine et l'uracile. Elle appartient à la famille des bases azotées connues sous le nom de pyrimidines, qui ont un cycle simple [67].

La cytosine est constituée d'un noyau pyrimidine dont le carbone 4 est substitué par une fonction amine et le carbone 2 par une fonction cétone [68].

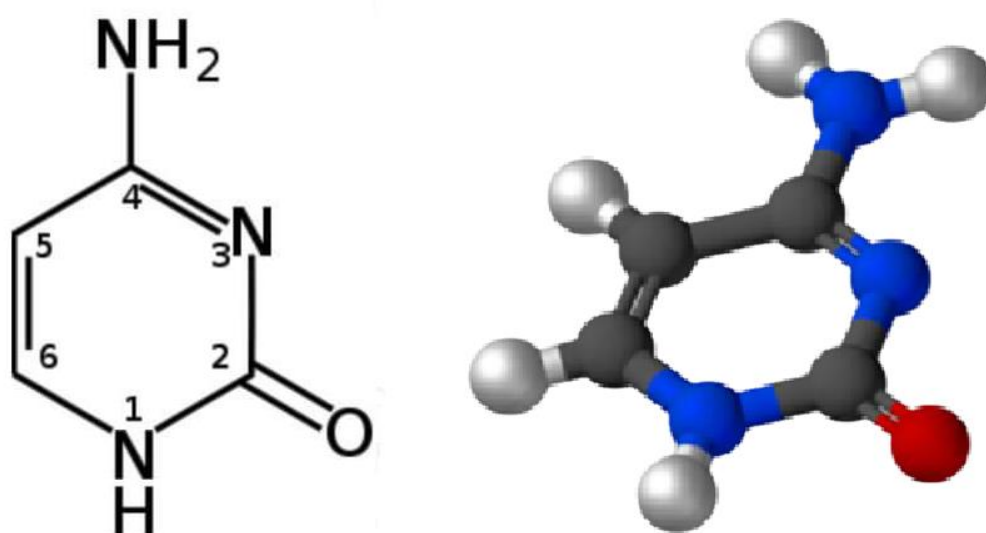


Figure 36. Structure de la cytosine.

.IV.2.1.2 Les propriétés physico-chimiques de cytosine :

- Nom IUPAC : 4- Amino-3H-pyrimidin-2-one.
- Formule brute : $C_4H_5N_3O$.
- Masse moléculaire : 111.1020 g/mol.
- Densité : 1.55 g/cm³.
- Pka= 1.6 (base forte).
- Absorption de la lumière : La cytosine absorbe très fortement dans l'UV (du fait de doubles liaisons conjuguées dans la structure).
- Indice de réfraction (n_D^{25}) = 1.499. [69]
- La cytosine forme des plaquettes incolores dont le point de fusion est supérieur à 300 °C.
- Elle se dissout modérément dans l'eau bouillante et l'éthanol, il est insoluble dans l'éther diéthylique.
- La cytosine est tautomère avec la forme 1H prédominante en raison de son instabilité chimique.
- La cytosine peut se réduire en uracile. [67]

.IV.3 Définition et propriétés Chlorure d'hydrogène (ou acide chlorhydrique) :

.IV.3.1.1 Définition :

L'acide chlorhydrique, autrefois appelé acide muriatique, est une solution aqueuse incolore de chlorure d'hydrogène (gaz de formule chimique HCl). On l'obtient par dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau, mais il est également sécrété naturellement par les cellules de l'estomac pour faciliter la digestion de protéines. Il est en outre le principal constituant des acides gastriques. Acide fort et particulièrement corrosif, l'acide chlorhydrique s'avère très dangereux, voire mortel, dès qu'il est inhalé, ingéré ou en contact avec les yeux et la peau. [70]



Figure 37. Représentation de Lewis du Chlorure d'hydrogène.

Étiquette du flacon d'HCl :



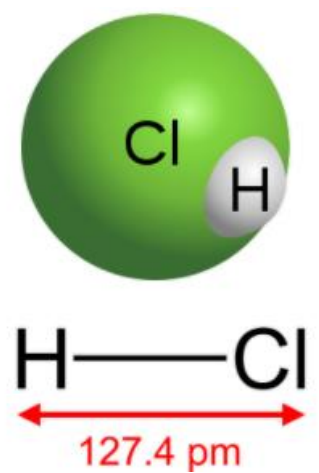
Figure 38. Chlorure d'hydrogène Danger.

.IV.3.1.2 Les propriétés physiques :

- Le chlorure d'hydrogène anhydre est un gaz incolore, d'odeur âcre et irritante, facilement liquéfiable (sous pression atmosphérique, il se liquéfie entre - 94 et - 85 °C).
- Il est très soluble dans l'eau : pour 100 g d'eau, 82,3 g de chlorure d'hydrogène à 0 °C, 67,3 g HCl à 30 °C ou 56,1 g HCl à 60 °C. La dissolution s'accompagne d'un très grand dégagement de chaleur.
- Il est également soluble dans de nombreux solvants organiques (méthanol, éthanol, propanol, oxyde de diéthyle, diméthylformamide, dioxane, tétrahydrofurane, acétate d'éthyle...).

Chapitre IV Étude structurale des composés cytosinium bromide et cytosinium chloride

Tableau 2. Les propriétés physiques de chlorure d'hydrogène.

NOME substance	Détails	
<p>Chlorure d'hydrogène</p> 	N°CAS	7647-01-0
	Etat physique	Gaz
	Masse molaire	36.46
	Point de fusion	-114,2 °C
	Point d'ébullition	-84,9 °C
	Densité	1,045 g/cm ³ à -55°C
	Densité gaz / vapeur	1,268B
	Pression de vapeur	4.220 KPa à 20 °C
	Point critique	Pression : 8,3.10 ³ KPa Température : 51,5 °C

.IV.3.1.3 Propriétés chimiques :

- Le chlorure d'hydrogène anhydre est un gaz stable thermiquement. Il ne se dissocie en hydrogène et chlore qu'à température élevée : 0,10 % est dissocié à 600 °C, environ 5 % à 2 000 °C. En contact avec l'air, il émet des fumées corrosives.
- Le chlorure d'hydrogène (ou l'acide chlorhydrique) est un acide fort totalement dissocié en protons et ions chlorures dans l'eau.

- Le chlorure d'hydrogène anhydre n'attaque pas les métaux usuels. Mais en présence d'humidité, il est corrosif pour la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène, gaz très inflammable et explosible.[71]

.IV.4 Définition et propriétés Bromure d'hydrogène (ou acide bromhydrique) :

.IV.4.1.1 Définition :

Le bromure d'hydrogène, de symbole chimique HBr, est un gaz incolore toxique et hautement corrosif, qui forme des fumées blanches au contact de l'humidité. Ces fumées sont constituées d'acide bromhydrique, qui se forme lorsque le bromure d'hydrogène est dissous dans l'eau. Le bromure d'hydrogène est un produit chimique assez utilisé en chimie, dans l'industrie ou dans les laboratoires. Le nom HBr se réfère parfois de manière impropre à l'acide bromhydrique au lieu du bromure d'hydrogène gazeux. Les chimistes parlent également d'acide bromhydrique gazeux ou anhydre pour se référer au bromure d'hydrogène.[72]

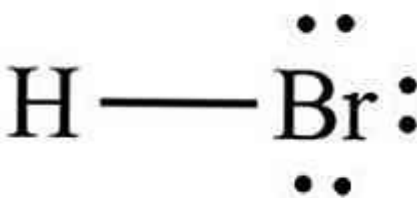


Figure 39. Représentation de Lewis du Bromure d'hydrogène.

Étiquette du flacon d'HBr :

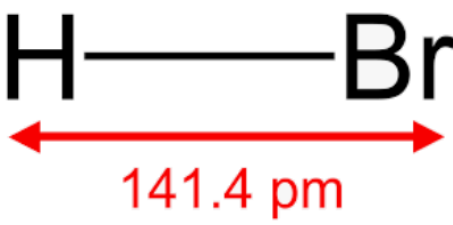


Figure 40. Bromure d'hydrogène Danger.

.IV.4.1.2 Les propriétés physiques :

- Le bromure d'hydrogène est un gaz incolore, fumant à l'air humide, d'odeur irritante, facilement liquéfiable.
- Il est très soluble dans l'eau : pour 100 g d'eau, 204 g de bromure d'hydrogène à 15 °C et 221 g à 0°C. La dissolution s'accompagne d'un très grand dégagement de chaleur.
- Il est également soluble dans de nombreux solvants organiques comme l'éthanol, l'hexane et le toluène.
- La masse volumique de la phase liquide est de 2,205 g/cm³ au point d'ébullition.

Tableau 3. Les propriétés physiques de bromure d'hydrogène.

Nome substance	Détails	
<p align="center">Bromure d'hydrogène</p> 	N°CAS	10035-10-6
	Etat physique	Gaz
	Masse molaire	80,92
	Point de fusion	-88,5 à -86 °C
	Point d'ébullition	-67 à -66 °C
	Pression de vapeur	De 133Pa à -138,8°C jusqu'à 2198 KPa à 20 °C
	Point critique	Pression : 8,5.10 ³ KPa Température : 89,9 °C

.IV.4.1.3 Propriétés chimiques :

- Le bromure d'hydrogène est un gaz stable thermiquement. Il ne se dissocie en hydrogène et brome qu'à température élevée (à partir de 700°C).
- L'acide bromhydrique, résultant de la dissolution du bromure d'hydrogène dans l'eau, est un acide fort très réactif, totalement dissocié en protons et ions bromures.
- Le bromure d'hydrogène et l'acide bromhydrique peuvent être à l'origine de réactions dangereuses. Ils réagissent vigoureusement avec les oxydants (comme les acides sulfurique et nitrique concentrés ou l'ozone) en libérant du brome ; la réaction exothermique de l'acide bromhydrique avec les bases peut être violente.
- L'acide bromhydrique est stable. La plupart des métaux sont attaqués par l'acide bromhydrique avec formation d'hydrogène.[73]

IV.5 Étude structurale du composé Cytosinium bromide :

Le composé Cytosinium bromide cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/n$ avec ion cytosinium et un ion bromure par unité asymétrique (Fig. 41). La formation de la paire d'ions se produit en raison de la protonation de l'azote N3.

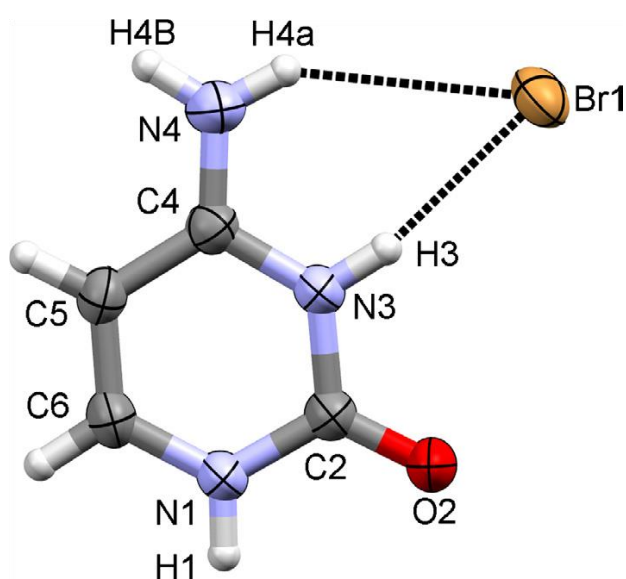


Figure 41. Unité asymétrique du composé Cytosinium bromide.

L'analyse structurale composé cytosinium bromide montre un comportement intéressant lié au cycle cytosine protoné et à l'assemblage cristallin stabilisé par les contacts intermoléculaires (Tableau 4).

Chapitre IV Étude structurale des composés cytosinium bromide et cytosinium chloride

Tableau 4. Tableau des liaisons hydrogène du composé cytosinium bromide.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1...O2 ^a	0.86	1.937(2)	2.792(4)	172.37(19)
N4—H4A...Br1 ^b	0.86	2.793(0)	3.531(3)	144.81(19)
N3—H3...Br1 ^b	0.86	2.356(0)	3.190(3)	163.68(17)
N4—H4B...Br1 ^c	0.86	2.600(0)	3.417(3)	159.00(19)
C5—H5...Br1 ^c	0.93	2.873(0)	3.649(3)	141.68(20)
C6—H6...O2 ^d	0.93	2.489(2)	3.241(4)	138.01(20)
Centroids	Distance	Angle		
Cg1...Cg2 ^e	3.862(2)	30.79		
Cg1...Br1 ^e	3.5564(4)	14.69		

Symmetry code: ^a $-x+1, -y+2, -z$; ^b $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; ^c $x+1, y, z$; ^d $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; ^e $-x+1, -y+1, -z$.

Sur la figure 42a, une chaîne 1-D est observée, montrant l'anion bromure agissant comme un double accepteur de liaison hydrogène pour les groupes imine et amine. Le cycle cytosine agit comme donneur de liaison hydrogène au bromure selon un schéma bifurqué, formant des interactions N3-H3...Br- et N4-H4...Br-.

Simultanément, l'atome H4B, qui n'est pas impliqué dans la liaison hydrogène bifurquée, interagit avec un autre anion bromure adjacent via un axe hélicoïdal 2_1 , résultant en des chaînes unidimensionnelles le long de la direction [101]. De même, l'analyse 1-D montre la formation de dimères centrosymétriques avec un motif R_2^2R22 (8), similaire à celui trouvé dans la structure Cytosinium + HCl. L'interaction responsable de la formation de ces dimères est une forte liaison hydrogène N1AH1 O2. Par conséquent, la conformation supramoléculaire 1-D est fondamentalement une chaîne

infinie, construite par des dimères de cytosine cationiques qui sont connectés par des liaisons hydrogènes de type N-H...Br.

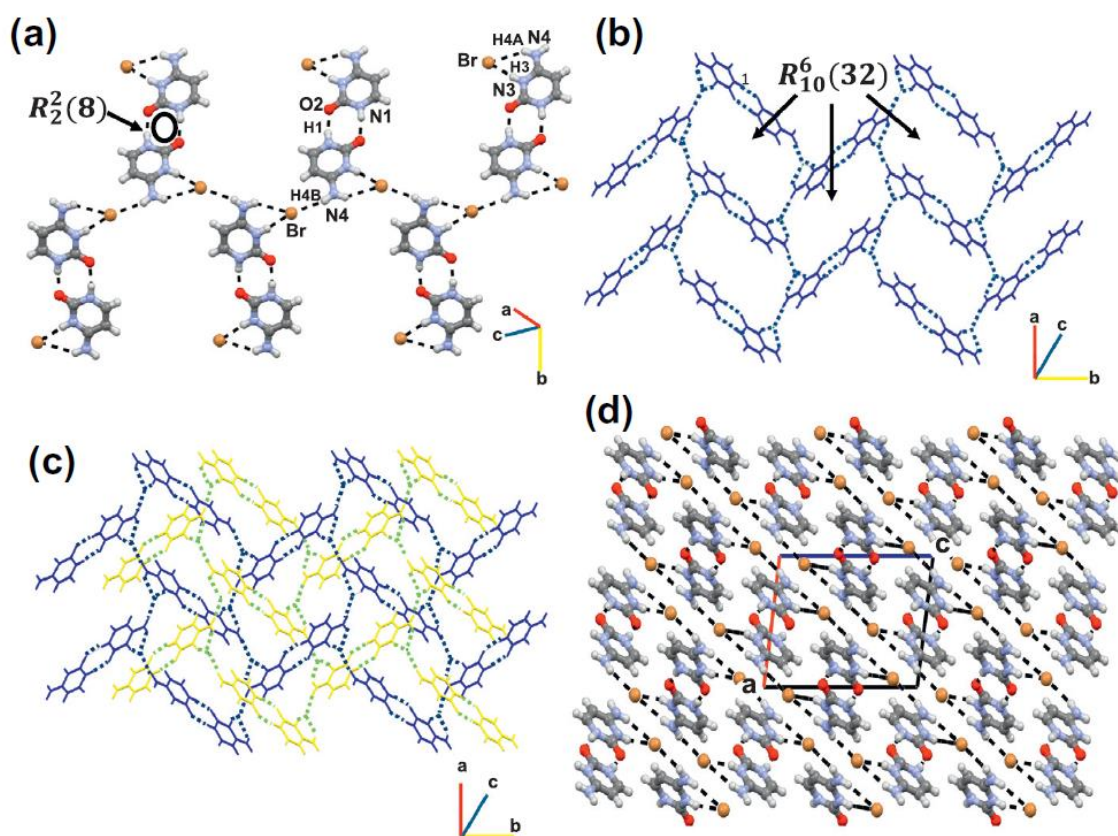


Figure 42. Représentation de l'assemblage cristallin du sel cytosinium bromide.

(a) Brins infinis de paires ioniques qui à leur tour sont liées par des dimères centrosymétriques. (b) Conformation des couches en zigzag et présence de creux dus à la formation de macro-anneaux. (c) Entrelacement de couches en zigzag et tassement à travers les creux des macro-anneaux. (d) Emballage cristallin le long de l'axe b.

Chapitre IV Étude structurale des composés cytosinium bromide et cytosinium chloride

Sur la figure 42c est représentée la structure 3D montrant un chevauchement de couches le long de l'axe c. Les couches sont empilées en π par trois feuilles pliées disposées dans un plan moléculaire parallèle à la direction [101] (Fig. 42d). Cet assemblage moléculaire est stabilisé par des interactions π - π , se produisant entre les anneaux de cytosine (Fig. 43). Les centroïdes Cg1 et Cg2 sont séparés par 3,862(2) Å et la distance interplanaire est de 3,3108(1) Å.

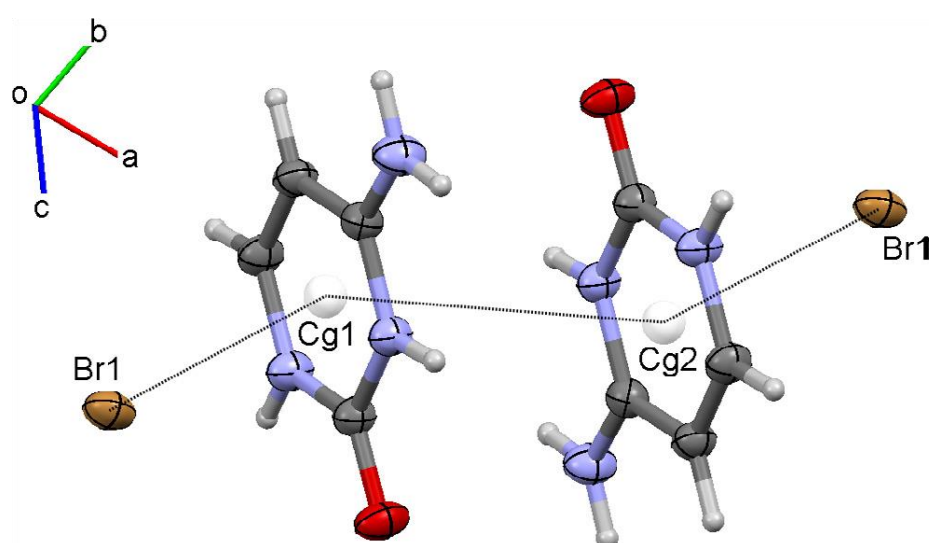


Figure 43. Représentation des interactions intermoléculaires anion... π et π ... π se produisant dans la structure cytosinium bromide.

En plus de l'interaction π ... π , la structure cristalline montre également des interactions anion- π , dont le rôle est de connecter des plans moléculaires parallèles. Dans le système moléculaire rapporté ici, l'interaction anion... π est établie entre l'anion Br d'une couche parallèle et un cycle aromatique déficient en électrons d'une unité cytosine adjacente.

Chapitre IV Étude structurale des composés cytosinium bromide et cytosinium chloride

Les interactions π (C-H... π , π ... π et anion... π) sont donc cruciales pour la stabilisation de l'édifice cristallin. Ces interactions faibles sont en grande partie responsables de la stabilité thermodynamique du système cristallin.

IV.6 Etude structurale du composé Cytosinium chloride :

Le composé cytosinium chloride cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ avec un cation 1H,3H-cytosinium et un anion chlorure dans l'unité asymétrique.

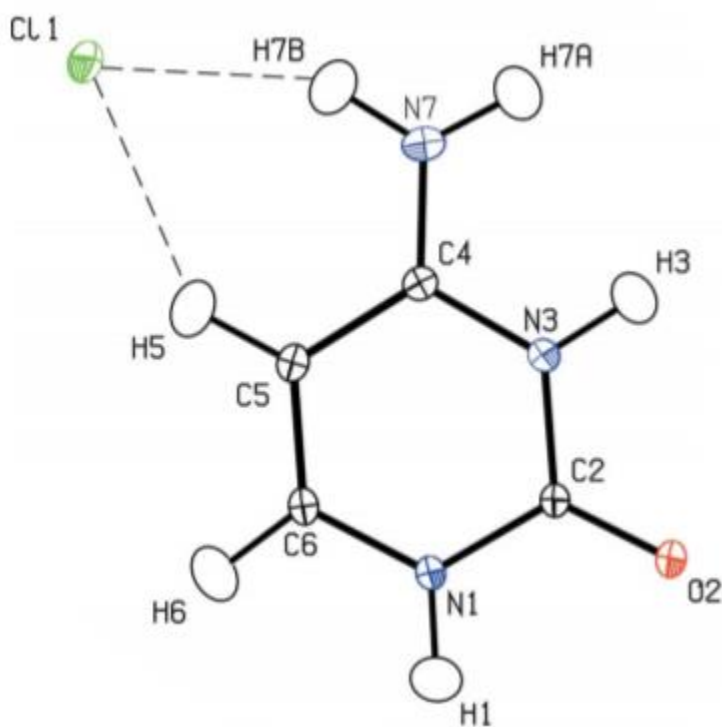


Figure 44. Unité asymétrique du composé Cytosinium chloride.

Chapitre IV Étude structurale des composés cytosinium bromide et cytosinium chloride

Malgré leur interaction probablement répulsive en raison de leurs charges formelles, les deux cations cytosinium sont disposés en une paire de bases centrosymétriques liée par deux liaisons hydrogène N1-H1...O2 [voir dimère AA1 sur la Fig. 42(a)].

Les dimères AA1 forment un ruban unidimensionnel infini, maintenu ensemble par deux anions chlorure interagissant avec les bords Hoogsteen des cations cytosinium via des liaisons hydrogène N7-H7B...Cl1 et C5-H5...Cl1 d'un côté du chlorure anions (dimères AB1) et par une liaison N7-H7B...Cl1 de l'autre côté des anions (dimères AB2, Fig. 42a).

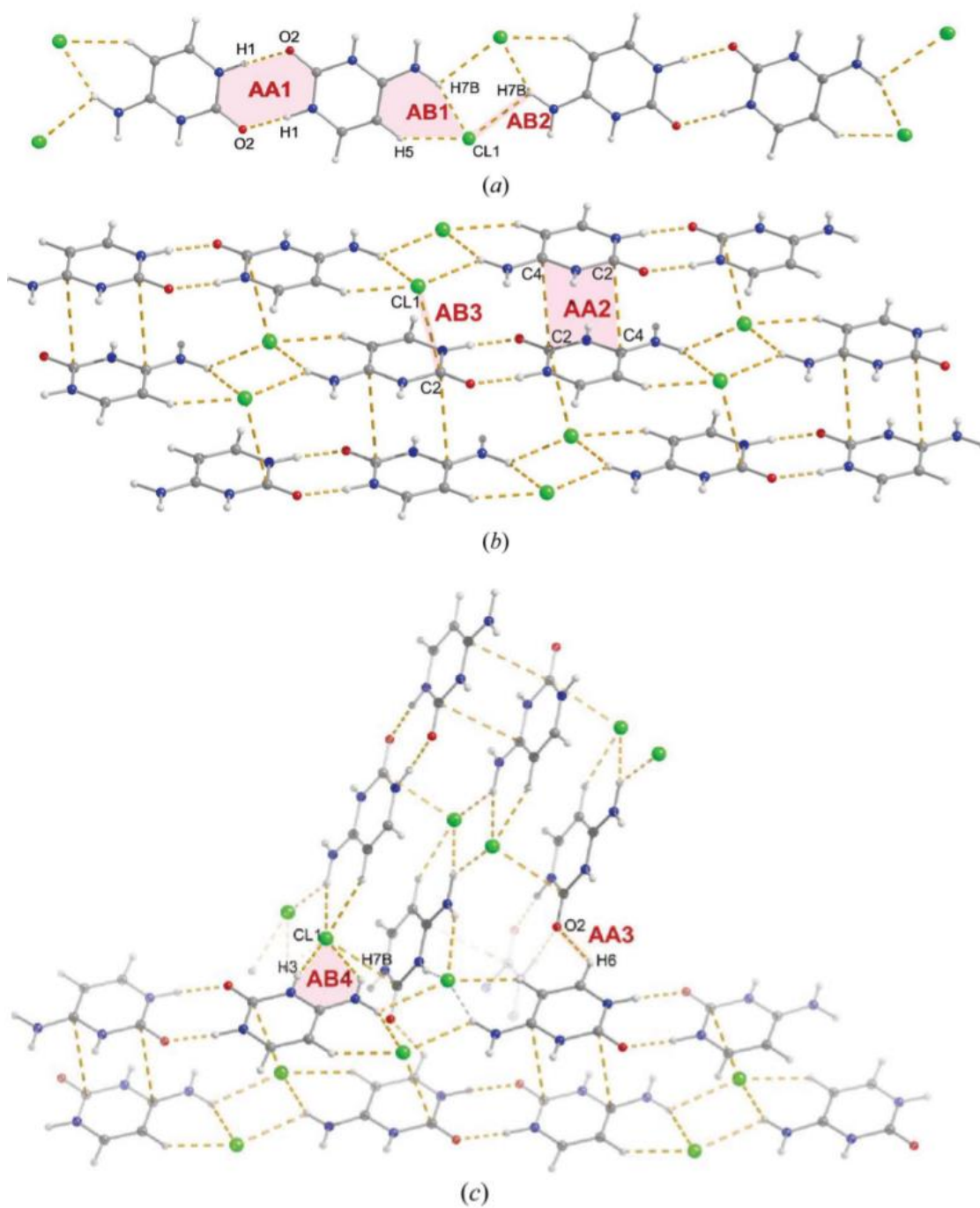


Figure 45. Motifs en dimères dans le cristal du composé chlorure de cytosinium.

Chapitre IV Étude structurale des composés cytosinium bromide et cytosinium chloride

L'orientation relative des rubans dans un empilement est probablement liée à l'optimisation de la distribution des molécules de charge opposée : le centre d'un cation cytosinium dans un ruban se trouve presque exactement au-dessus d'un anion chlorure dans un autre ruban, permettant ainsi des contacts Cl \cdots π (dimers AB3). De plus, les interactions répulsives cation-cation entre les rubans sont, vraisemblablement, partiellement contre balancées par les interactions d'empilement entre deux anneaux de cytosinium (dimères AA2).

De plus des interactions de type C \cdots C ou $\pi\cdots\pi$ (Figure 46) sont observées entre les cycles cytosinium de deux couches différentes. Ces interactions électrostatiques jouent un rôle primordial dans la stabilisation de l'édifice cristallin.

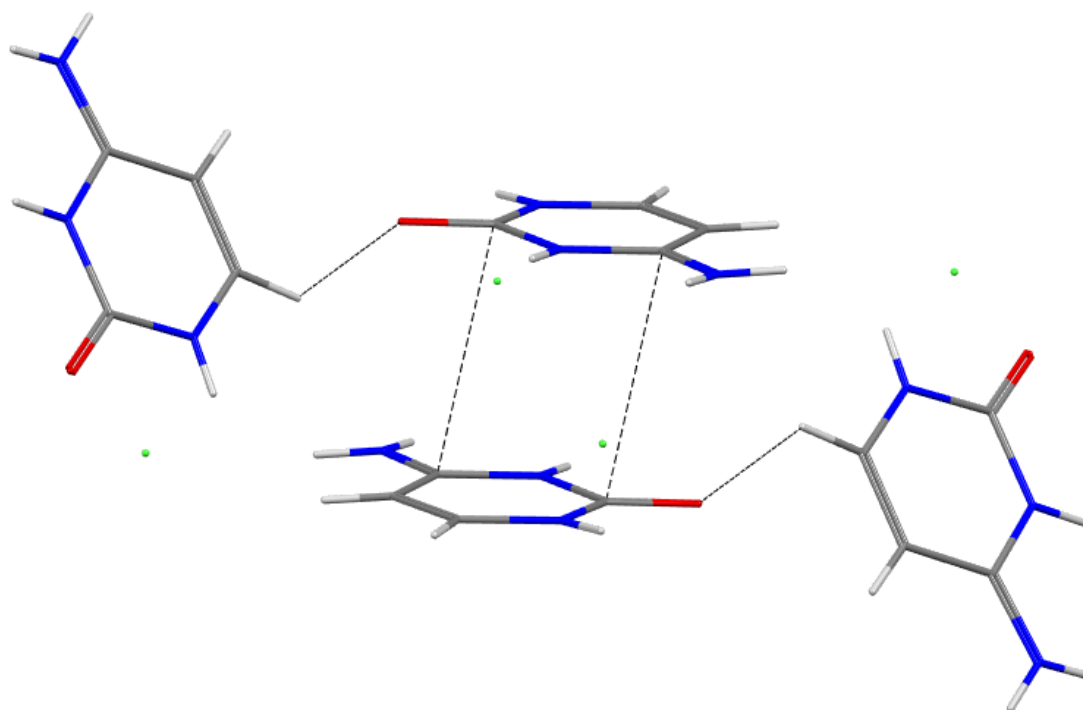


Figure 46. Interactions de type $\pi\cdots\pi$ entre les cycles cytosinium

.IV.7 Conclusion :

Dans cette partie nous avons présentés l'étude structurale de deux composés hybrides à base du cation cytosinium lié aux anions chlorure et bromure. Nous avons pu montrer le rôle des interactions électrostatiques (charge- charge) de type $\pi \dots \pi$ dans le maintien des édifices cristallin.

Conclusion générale :

Le travail de recherche réalisé au cours de ce mémoire sur le rôle des interactions électrostatiques (charge-charge) dans le maintien des réseaux tridimensionnel dans des composés hybrides à base d'amines, nous a permis de synthétiser et de caractériser par diffraction des RX de nouveaux composés très riches en interactions intermoléculaires.

Nous avons également, découvert le monde fascinant des liaisons hydrogènes qui bien que considérées comme des interactions faibles par rapport aux liaisons covalentes, leur rôle primordial dans le maintien de la cohésion de l'édifice cristallin et par la suite sur l'interaction électrostatique (charge-charge).

Mon travail porte l'étude des caractérisations structurales et interaction interatomique des composés cytosinium bromide et cytosinium chloride.

- 🔍 Le premier composé est cytosinium bromide de formule $C_4H_6BrN_3O$, Il cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/n$ avec formation des interactions $N3-H3...Br^-$ et $N4-H4...Br^-$, La structure est stabilisée par des interactions $\pi-\pi$.
- 🔍 Le deuxième composé est cytosinium chloride de formule $C_4H_6ClN_3O$, cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$, Les caractéristiques de la structure comprennent des couches de molécules reliées par des liaisons hydrogène $N-H...O$ à travers les centres de symétrie, et des contacts $N-H...Cl$ entre ces dimères, L'interaction électrostatique joue un rôle majeur dans la stabilisation de la structure cristalline.

La cohésion dans le réseau cristallin est assurée par des interactions intermoléculaires : cation-anion. Ces liaisons hydrogènes se trouvent avec un motif de liaison linéaire noté D.

Bibliographie

- [1] F. Wohler, Poggendorf Ann Phys., vol. 12, p. 253, 1928.
- [2] Bensliman. M, étude structurale des composés à base d'étain et de complexes organométalliques au cobalt et au manganèse, université mentouri Constantine, 2004.
- [3] Bousseboua. M, influence de la géométrie de l'anion sur le réseau de liaisons hydrogène dans de nouveaux composés hybrides, université mentouri constantine, 2010.
- [4] Zimmerman, S. C. & Corbin, P. S. (2000). Struct. Bond. 96, P 63–94.
- [5] Brunsveld, L., Folmer, B. J. B., Meijer, E. W. & Sijbesma, R. P. (2001). Chem. Rev. 101, P 4071–4097.
- [6] Desiraju, G. R. (2002). Acc. Chem. Res. 35, P 565–573.
- [7] Steiner, T. (2002). Angew. Chem. Int. Ed. 41, P 48–76.
- [8] Desiraju, G. R. & Steiner, T. (1999). The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, New York : Oxford University Press, P 507.
- [9] G. A. Jeffrey and W. Saenger. (1991). Springer-Verlag, New York, P 569
- [10] Neil. W.A; David. N. M, (2002). Physique des solides, Traduit par Franck. B ; Hamid. K, Edition EDP. Sciences - Paris. France. P 112
- [11] C. Trifa, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).
- [12] Lien sur internet : Axe « génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des mines de Saint Etienne-Cours sur les méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation ; diffraction des rayons. <https://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/diffractxpdf.pdf>
- [13] El-Atra BOUZGHAIA, Thèse de Master, Université Oum El Bouaghi, (2013) P : 4
- [14] Protas. J, (1999). Diffraction des rayonnements introduction aux concepts et méthodes, Edition Dunod, Belgique. P 8, 11, 181,229.
- [15] A. Bouhali, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).
- [16] Lesley Smart ; Elaine Moore, Introduction à la chimie du solide, (1997).
- [17] Lien sur internet : Rappels sur la détermination de structure par diffraction des rayons X 3. Chapitre I. <http://bu.umc.edu.dz/theses/physique/HAM5002.pdf> Carter Jr & Sweet R. M. (1997). Methods in Enzymol
- [18] BOUDRAA ISSAM, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2010).

- [19] Amari.S, cristalochimie et interactions interatomiques des composés hybrides à base de fluorures, université constantine1, 2014.
- [20] Burla M. C, Caliendo R, Camalli.M, Carrozzini. B, Cascarano. G. L, De Caro. L, Giacovazzo. C, Polidori.G.(2005). *J. Appl. Cryst. & Spagna*, R 38, 381–388.
- [21] Nardelli.M, (1999). *J.Appl. Crystallography*. 32, 563-571.
- [22] Orpen A. G, (1980) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2509.
- [23] Farrugia L. J, (1999). *J Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- [24] Brandenburg K. & Berndt M, (2001). *Diamond. Version 3.1e. Crystal Impact*, Bonn, Germany.
- [25] Farrugia L. J, (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [26] Blessig R. (1995). *Acta Cryst.* A51, 33-38.
- [27] Casellato U, Ettore R & Graziani R. (1993). *Acta Cryst.*C49. 956-957.
- [28] Jean Barralis et Gérard Maeder, *Métallurgie ; élaboration, structures propriétés, normalisation*, (1999).
- [29] Rich A. (1955). *Crick the structure of collagen*, nature 176 : 915-916.
- [30] Sponer J. Leszczynski J. and Hobza P. (1996). *Structures and energies of hydrogenbonded DNA base pairs. A nonempirical study with inclusion of electron correlation*, *Phys. J. chem.* 100 :1965-1974.
- [31] Pimental, G C. &McClellan A. L, *the hydrogen bond*. sanfrancisco: freeman. 1960
- [32] Arnett, E. M. &Mitchell E. J. *Hydrogen bonding VI. à dramatic between proton transfer and hydrogen bonding*. *j am chemsoc* 93: 4052-53. 1971.
- [33] Pauling.L, *the nature of the chemical bond*.ithaca, ny : cornelluniversity press. 1939.
- [34] Myers J.K, Pace C.N. (1996). *Hydrogén Bonding Stabilizes Globular Proteins*. *Biophys. J.* 71, 2033-2039.
- [35] Czapik.A, Konowalska.H, and Gdaniec.M,*ActaCryst.* C66, o128-o132.2010.
- [36] Boukerma.H, *synthèse et caractérisation structurale de phosphates métalliques à charpente organique*, universitémentourconstantine. 2011.
- [37] Desiraju G.R, and Steiner T. (1999). *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*. Oxford University Press. P. 13.
- [38] Desiraju G.R. (2002). *Hydrogen Bridges in crystal Engineering : Interactions without Borders*. *Acc. Chem. Res.*35. 565-573

- [39] Legon, A.C. and D.J. Millen, Gas phase spectroscopy and the properties of hydrogenbonded dimmers :HCN-HF as the spectroscopic prototype. *Chem. Rev.* 86 : 635-57. 1993.
- [40] Albrecht G and Corey R.B. (1939). The crystal structure analysis of glycine. *J Am chem soc* 61 :108-13.
- [41] Bagieu-Beucher. M, *Acta Cryst.* C46, 238-240. 1990.
- [42] Balis. M.E, *antagonists and nucleic acids.* New york. americanelservier 1968.
- [43] Desiraju G.R, and Steiner T. (1999) . The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology. Oxford University Press. P. 13.
- [44] Pace. N.C, Shirley. B.A, McNutt. M & K. Gajiwala. Forces contributing to the conformational stability of proteins. *faseb. j.* 10, 75-83. 1996.
- [45] Téter M.C. (1990). *Acc. Chem. Res.* 23, 120-126.
- [46] Etter M.C, Mac Donald J.C and Bernstein J. (1990). *Acta Cryst.* B46, 256-262.
- [47] Etter M.C. (1991). Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. *J. Phys. Chem.* 95, 4601-4610.
- [48] Bernstein J. (1991). Polymorphism of L-glutamic acid. Decoding the α - β phase. Relationships using graph-set analysis. *Acta Cryst.* B47, 1004-1010.
- [49] Bernstein J and Davis R.E. (1999). Graphe set analysis of hydrogen-bond motifs : Implications of molecular and materials structure for new technologies. (Eds. J.A.K. Howard et al.). Kluwar academic publishers : Netherlands. pp. 275-290.
- [50] Bernstein J, Etter M.C and leiserowitz L. (1994). The role of the hydrogen bonding in molecular assemblies ; structure correlation. (Eds. H.-B. Burgi and J.D. Dunitz). Volume 2. VCH : Weinheim. pp.431-507.
- [51] Davis R.E and Bernstein J. (1998). Graph Set analysis of hydrogen-bond patterns in molecular crystals. *American cristallographic accociation.* 33,7-19.

[52] Lien sur internet :

https://www.lyceedadultes.fr/sitepedagogique/documents/PC/PC1Spe/florian_poison/C_hapit_8_Interactions_et_champs.pdf.

[53] Lien sur internet :

<https://www.kartable.fr/ressources/physique-chimie/cours/les-interactions-fondamentales-1/54471>.

[54] Lien sur internet :

http://www.ext.imPMC.upmc.fr/~menguy/PDFs/LP203_Cours/LP203_2014_C1.pdf.

[55] Lien sur internet

: <https://www.f-legrand.fr/scidoc/srcdoc/sciphys/electmag/electrostat/electrostat-pdf.pdf>.

[56] Lien sur internet :

<https://www.google.com/search?q=champ+scalaire&oq=champ+scalaire&aqs=chrome.0.017j0i22i3013.5933j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8>.

[57] Lien sur internet :

<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.200600343>.

[58] article sur internet : <https://sci-hub.se/10.1007/s00894-011-1089-1>

[59] Lien sur internet :

<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.201402876>.

[60] Avery, O., Macleod, C. & McCarty, M. (1944). *J. Exp. Med.* 79, 137–158.

[61] Watson, J. D. & Crick, F. H. C. (1953a). *Nature*, 171, 737–738.

[62] Watson, J. D. & Crick, F. H. C. (1953b). *Nature*, 171, 964–967.

[63] P. Kumar, M.K.Cabaj, A.Pazio, P.M.Dominiak, *IUCrJ* (2018), 5, 449–469.

[64] S.R.Perumalla, V.R.Pedireddi, C.C.Sun, *Cryst.Growth Des.* (2013), 13, 429.

[65] J.C.Tenorio, R.S.Correa, A.A.Batista, J.Ellena, *J.Mol.Struct.* (2013), 1048, 274.

[66] Sinden, R. R., (1994) *DNA Structure and Fonction* (Academic Press, San Diego)

[67] lien sur internet : <https://www.aquaportail.com/definition-10883-cytosine.html>

[68] lien sur internet : http://thesis.univ-biskra.dz/259/1/hydr_m4_2014.pdf

[69] Chahwan R, Wontakal S.N and Roa S. (2010). Cross talk between genetic and epigenetic information through cytosine deamination. Trends in Genetics 26, 443–448

[70] lien sur internet : <https://sante-medecine.journaldesfemmes.fr/faq/17187-acide-chlorhydrique-définition>.

[71] Lien sur internet :

https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_13§ion=caracteristiques

[72] Site sur internet : <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Bromure-d-hydrogene.html>

[73] Site sur internet :

https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_311

RÉSUMÉ

Ce travail a été consacré à la synthèse de nouveaux matériaux hybrides à base de deux anions chlorure et bromure avec des matrices organiques à base du cation cytosinium. L'étude structurale et la caractérisation physico-chimique de ces composés ont été réalisées en utilisant la technique de la diffraction des rayons X sur monocristal. La méthode de préparation utilisée au cours de ce travail est la synthèse par voie aqueuse. Ces investigations sur ce type de composés hybrides a conduit à la préparation de nouveaux composés à base d'HCl et d'HBr à savoir : cytosinium bromide et cytosinium chloride. Le but principal de ce travail est de mener des investigations systématiques sur de nouveaux composés hybrides organiques- inorganiques afin de préparer de nouveaux produits doués de propriétés intéressantes associées aux parties minérales et organiques.

Mots-Clés : Composés hybrides Diffraction des rayons X La liaison hydrogène Les interactions électrostatiques (charge - charge) Cytosinium bromide et chloride

ABSTRACT

The purpose of this works is the synthesis of new hybrid materials formed of two anion compounds chloride and bromide with organic matrices based on the cytosinium cation. These investigations on this type of hybrid compounds led to the preparation of new compounds based on HCl and HBr, namely: cytosinium bromide and cytosinium chloride. The most important goal of this work is initiation of a systematic investigation of new organic-inorganic hybrid compounds in order to benefit of properties of the mineral part and the organic matrix.

Keywords:

Hybrid compounds-X-ray diffraction-Hydrogen bond-Electrostatic interactions -Cytosinium bromide-Cytosinium chloride