

Université ABBES LAGHROUR Khenchela

Faculté des Sciences de la matière

Département de chimie

جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية علوم المادة

قسم الكيمياء



N° Série :

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

THEME

Composés hybrides à base d'acides aminés : mode de représentation des liaisons et interactions interatomique

Réalisé par :

KHEMISSA Hanane

TALBI Arige

Soutenu le / /2022 Devant le jury composé de :

Dr. FALEK Wahiba	Président	Université Abbes Laghrou-Khenchela
Dr. BENALI CHERIF Rim	Encadreur	Université Abbes Laghrou-Khenchela
Dr. ALLOUCHE Fatima	Examineur	Université Abbes Laghrou-Khenchela

Promotion 2021/2022

Remerciements

Nous remercions tout d'abord le grand puissant Dieu qui nous a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (LASPI2A), Faculté des Sciences et Technologie de Université Abbes Laghrour-Khenchela.

Je voudrais exprimer ma gratitude à mon directeur de mémoire " Dr. Rim Benali-Cherif " qui n'a cessé de nous conseiller et de nous aider à faire ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches

Nos remerciements madame FALK WAHIBA, docteur à l'Université ABBES LAGHROUR KHENCHELA, d'avoir bien voulu juger ce travail.

Nos remerciements madame ALOUCHE FATIMA, docteur à l'université ABBES LAGHROUR KHENCHELA, d'avoir bien voulu juger ce travail.

Nous tenons à remercier également l'enseignant ABD ELNOUR AFS AHMED pour son aide dans ce travail.

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

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail : A mes chers parents,

*A mon frère et mes sœurs : Lotfi, Khawla, Abir, Nihad
et Ritadje,*

A mon amie, et mon binôme : « Arige »,

Tous ceux qui m'ont aidé, encouragé et soutenu

Hanane

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail: A mes chers parents,

*A mes frères et ma sœur : aya, Aymen, anis,
Ahmed, et Bachir*

A mon amie, et mon binôme : « Hanane,»

Tous ceux qui m'ont aidé, encouragé et soutenu.

Arige

Sommaire

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux	
Introduction général.....	0
Introduction générale:.....	1
BIBLIOGRAPHIE :.....	3
I.1 Introduction :.....	5
I . Introduction.....	5
II. Historique.....	5
III. Définition.....	5
IV. Structure générale.....	6
V .1. Propriétés physiques.....	6
V .1.1. Stéréochimie.....	6
V .1.2. Solubilité.....	7
V .1.3 Acido-basique.....	7
V .2. Propriétés chimiques.....	8
VI. Acides aminés essentiels et non-essentiels.....	10
VI.2 Les acides aminés non-essentiels.....	11
VI.3 Les acides semi-essentiels.....	11
VII. Classifications des acides aminés.....	11
VII.1.2. Acides aminés polaires non chargés.....	11
VII.1.3. Acides aminés acides.....	12
VII.1.4. Acides aminés basiques.....	12
VII.2. Classification chimique.....	13
VIII . Utilisation des acides aminés :.....	15
VIII.1. Utilisation des acides aminés en alimentation :.....	15
VIII.2. Utilisation des acides aminés en alimentation humaine :.....	15
VIII.2. Utilisation des acides aminés en alimentation animale :.....	16
VIII.3. Utilisation biologique des acides aminés :.....	16
IV. Conclusion.....	17

BIBLIOGRAPHIE :	18
I . Introduction.....	20
II. Les nombres quantiques.....	21
III.1. Les orbitales s.....	23
III.3. Les orbitales d.....	24
IV. Remplissage des orbitales	25
IV.1. Règle de Hund	26
V. Les hybridations des orbitales atomiques.....	26
VI. Les types de l'hybridation.....	26
VI.1. Hybridation sp ³	26
VI.2. Hybridation sp ²	27
VI.3. Hybridation sp.....	27
VII. Les orbitales moléculaires :	28
VIII. Construction d'orbitales moléculaires.....	28
VIII.1. L'orbitale moléculaire σ	30
VIII.2. L'orbitale moléculaire π	30
IX. Les orbitales moléculaires liante et anti-liante.....	30
X. Diagramme d'énergie d'orbitale moléculaire.....	31
XI. Conclusion.....	32
BIBLIOGRAPHIE :	33
I . Introduction.....	35
II . Les liaisons chimiques.....	35
III. Représentation de Lewis	37
IV. Le schéma moléculaire de Lewis.....	37
IV.1. Construction du schéma de Lewis moléculaire	38
IV.1.1 Règle de l'octet	38
IV.1.2 Méthode générale d'écriture d'une formule de Lewis.....	38
V. Représentation des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)	39
VI. Représentation de Bernstein.....	41
VI.1 Méthodes des graphes	41
VII. Représentation de surface de Hirshfeld.....	43
VII.1. Analyse de la surface de Hirshfeld.....	43

VII.2. La surface de Hirshfeld	44
VII.1.1. Propriétés des surfaces de et di	46
VIII. Techniques de caractérisations	47
VIII.1. Diffraction des rayons x sur monocristal.	47
VIII.2. Principe de la diffraction des rayons X.	47
IX. Conclusion.....	50
BIBLIOGRAPHIE :	51
Cytosinium hydrogène sélénite (100K).....	53
. I Introduction.....	53
Conclusion générale.....	63
Conclusion générale	64
RESUME	66

Liste des figures

Chapitre I : les acides aminés

Figure 1 : configuration des acides α -aminés et β -aminés et γ -aminés	6
Figure 2. Structure générale des acides α -aminé	6
Figure 3. Les deux configurations des acides aminés	6
Figure 4. Caractère amphotère des acides aminés	7
Figure 5. Classification des acides aminés basée sur la nature de leur groupe "R	12

Chapitre II . Les orbitales atomiques et moléculaires

Figure1. La différence entre les orbitales 1 et 2	22
Figure 2. Forme des orbitale p	23
Figure 3. Forme des orbitales d	23
Figure4. Le principe de Klechkowski	24
Figure5. La configuration sp^3 tétraédrique.	24
Figure 6. sp^2 trigonale plane.	25
Figure7. Hybridation sp linéaire	25
Figure.8. combinaison entre deux orbitales 1s pour former une liaison OM liante et une anti-liante	26 26
Figure.9. Diagramme d'orbitales moléculaires de l'hydrogène	27
Figure.10. : Structure de l'éthylène que forment les liaisons.	27
Figure.11 Diagramme de niveaux d'énergie d'orbitale	29

Figure 1. Représentation schématique de la liaison covalente (Cl ₂)	32
Figure 2. Représentation schématique de la liaison ionique (le sel de cuisine NaCl)	33
Figure 3. Représentation schématique de la liaison hydrogène	34
Figure 4. Structure de Lewis à HBr	35
Figure 5. La représentation de Lewis d'une molécule	35
Figure 6. Exemple de modèle de liaisons hydrogène dans la cellulose	38
Figure 7. Surface Hirshfeld autour du benzène	39
Figure 8. Les couleurs appropriées à d_{norm} dans la SH	40
Figure 9. Représentation d_{norm} de la Surface de Hirshfeld du composé anilinium hydrogène sélénite monohydrate	41
Figure 10. Empreintes digitales du composé anilinium hydrogène sélénite monohydrate	41
Figure 11. Les distances d_i et d_e	42
Figure 12. Schéma illustrant la loi de Bragg. Interférence constructive quand la différence de marche entre les rayons diffractés est un multiple entier de λ .	43
Figure 13. Cliché de diffraction.	43
Figure 14. Diffractomètre à rayons-X double micro source Cu-Mo Super Nova (Oxford diffraction).	44

Figure 1. Représentation schématique de la liaison covalente (Cl ₂)	32
Figure 2. Représentation schématique de la liaison ionique (le sel de cuisine NaCl)	33
Figure 3. Représentation schématique de la liaison hydrogène	34
Figure 4. Structure de Lewis à HBr	35
Figure 5. La représentation de Lewis d'une molécule	35
Figure 6. Exemple de modèle de liaisons hydrogène dans la cellulose	38
Figure 7. Surface Hirshfeld autour du benzène	39
Figure 8. Les couleurs appropriées à d_{norm} dans la SH	40
Figure 9. Représentation d_{norm} de la Surface de Hirshfeld du composé anilinium hydrogène sélénite monohydrate	41
Figure 10. Empreintes digitales du composé anilinium hydrogène sélénite monohydrate	41
Figure 11. Les distances d_i et d_e	42
Figure 12. Schéma illustrant la loi de Bragg. Interférence constructive quand la différence de marche entre les rayons diffractés est un multiple entier de λ .	43
Figure 13. Cliché de diffraction.	43
Figure 14. Diffractomètre à rayons-X double micro source Cu-Mo Super Nova (Oxford diffraction).	44

Chapitre IV. Etude structurale et analyse de la surface de *Hirshfeld* du nouveau composé : Cytosinium hydrogène sélénite.

Figure .1. Bases pyrimidiques et puriques.	47
Figure .2. Chaîne en double hélice de l'ADN.	48
Figure .3. Site courant de protonation de la cytosine	50
Figure .4. L'unité asymétrique du composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO3) ⁻]	50
Figure .5. Vue de la structure du composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO3) ⁻] suivant l'axe b.	51
Figure .6. Empilement des anions et des cations dans la structure cristalline du composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO3) ⁻].	51
Figure .7. Surfaces <i>dnorm</i> autour du composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO3) ⁻]	53
Figure .8. Attribution des interactions interatomiques de la représentation <i>dnorm</i> de la SH englobant le composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO3) ⁻].	54
Figure .9. Graphiques 2D montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la SH entourant le composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO3) ⁻].	55

Schéma 1. Réaction de protonation du composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO3) ⁻].	48
---	-----------

Liste des tableaux

Chapitre . Les acides aminés

Tableau 1: Les S-2-aminoacides naturels les plus courants	8
Tableau.2. Principales utilisations des acides aminés	16

Chapitre II. Les orbitales atomiques et moléculaires

Tableau.1. Relation entre n, l et ml	21
---	-----------

Chapitre III. Les représentations chimiques

Tableau 1. La géométrie de quelques ions et molécules	22
--	-----------

Chapitre IV. Etude structurale et analyse de la surface de *Hirshfeld* du nouveau composé : Cytosinium hydrogène sélénite

Tableau 1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé [(Cyt) ⁺ , (HSeO3) ⁻].	49
---	-----------

Listes des abréviations et symboles

AA	Acide aminés
COOH	Acide carboxylique
NH ₂	Group amine
CH ₃	Méthyle
SH	Sulphydrile
OH	Hydroxyle
OA	Orbitale atomique
OM	Orbitale moléculaire
VdW	van der Waals
VSEPR	Valence Shell Electron Pair Repulsion
SH	Surface de Hirshfeld
Å	Angstrom (10 ⁻¹⁰ m)

Introduction général

Introduction générale

Introduction générale:

Science de la matière aux possibilités multiples et science des substances situées aux limites du règne vivant, la chimie est aussi une science de transfert qui applique les méthodes rigoureuses de la physique aux problèmes de la biologie, et qui assure les liens et les interactions entre la recherche fondamentale et ses applications industrielles. Longtemps scindée en chimie générale, chimie minérale et chimie organique, la chimie d'aujourd'hui s'articule autour de quatre principaux secteurs : chimie moléculaire et biologique, chimie des matériaux, chimie des interfaces, outils et méthodes pour la chimie.

Elle est reposée sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc).

Un matériau hybride "organique-inorganique" est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. Certains hybrides, les plus représentatifs, sont issus et dérivent de l'industrie des peintures et des polymères, où des pigments inorganiques ou des agents de charge sont dispersés dans des composants organiques (solvants, tensioactifs, polymères) afin d'améliorer les propriétés optiques et mécaniques. Cependant le concept de matériaux hybrides "organique-inorganique" est apparu seulement très récemment avec la naissance de la chimie douce qui a décalé la recherche vers des nano composites plus sophistiqués et des structures originales. C'est dans ce cadre que s'inscrit la synthèse de matériaux hybrides "organique-inorganique". On peut citer, par exemple, l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'opto-électronique [1], les systèmes catalytiques, le domaine médical ou pharmaceutique. [2]

Les applications de ces matériaux "nouveaux" couvrent des champs aussi variés que les propriétés de résistance mécanique, l'optique, l'électronique du solide [3,4]. Les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire, ils interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène et peuvent servir de modèles expliquant certains mécanismes bio inorganiques.

La liaison hydrogène joue un rôle important dans les propriétés physiques des composés organiques (point de fusion et d'ébullition, solubilités) mais également sur leur réactivité (acidité par exemple). La liaison hydrogène est essentielle en biologie.

Introduction générale

Au cours de notre investigation dans ce travail de master , nous nous sommes intéressés aux composés hybrides à base d'acide aminés en tant que matrice organique.

Ce travail est constitué de trois chapitres :

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique sur les propriétés physico-chimiques, la Structure et quelques utilisations des acides aminés.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur l'hybridation des orbitales atomique et moléculaire.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents types de la liaison chimique, détermination et étude de la représentation de la géométrie des atomes d'une molécule et des ions par méthode de Lewiss, Bernstein, Gillespie et Hirshfeld

Nous terminons ce travail par une conclusion générale où nous allons résumés les principaux résultats de ce travail.

Introduction générale

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] O. Trindade; N. Brian; L. Pickett, Chem. Mater.13, 3843-63858, (2001).
- [2] M. C. Daniel, D. Astruc. Chem. Rev, 104, 293-346, (2004).
- [3] Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. (1999). Science, 286, 945-947.
- [4] Hill, C. L. (1998). Chem. Rev.98, 1-2.

Chapitre I:

Les acides aminés

I.1 Introduction :

I . Introduction

Chez l'homme, ainsi que chez de nombreuses espèces, il existe 20 différents acides aminés ou aminoacides qui se distinguent par la nature de leur chaîne latérale. Ces chaînes latérales contiennent différents groupements chimiques leur conférant différentes propriétés physico-chimiques. Certaines chaînes sont hydrophobes alors que d'autres sont polaires. Certaines sont aussi chargées à pH physiologique, Les acides aminés qui composent les protéines sont les acides α -aminés. Pour les acides aminés naturels, la configuration stéréochimique de ce centre chiral est en général L (dans la nomenclature de Fischer) et les formes D des acides aminés sont extrêmement rares. Ils peuvent être synthétisés par tous les organismes vivants, les plantes et les animaux, cependant, sont déficients dans leur capacité à synthétiser tous les acides aminés dont ils ont besoin pour leurs protéines [1].

II. Historique

Les premiers acides aminés ont été découverts au début du 19e siècle. En 1806, les chimistes français Louis-Nicolas Vauquelin et pierre Jean Robiquet isolent un composé d'asperges qui sera par la suit nommé asparagine, le premier acide aminé découvert. Un autre acide aminé qui a été découvert au début du 19e siècle était la cystine, en 1810, bien que son monomère, la cystéine, ait été découvert beaucoup plus tard, en 1884. La glycine et la leucine ont également été découvertes à cette époque, en 1820 [2].

Les acides aminés sont les éléments constitutifs des protéines qu'elles soient végétales ou animales, elles occupent dans le monde vivant une place importante. Ceux-ci sont de connaissance relativement récente, les vingt plus importants n'ont été caractérisés qu'entre 1820 et 1935 [3].

III. Définition

Les acides aminées ou aminoacides sont des molécules chimiques, leurs formules générales est : $RCH(NH_2)COOH$, qui possède deux fonctions, une fonction acide et une fonction amine primaire. En effet, les acides aminés sont des composés organiques bifonctionnels qui contiennent un group amine basique ($-NH_2$) et un acide carboxylique ($-COOH$), dont l'enchainement compose les protéines : on dit qu'une protéine est un polymère d'acides aminés (les monomères). Dans la nature, il existe 20 acides aminés différente, et qui possèdent des fonctions et propriétés diverses en fonction de la nature de la chaine latérale R. Par exemple, dans l'alanine, la chaine latérale R est (CH_3), alors que, dans la cystéine, elle est (CH_2-SH), il existe plusieurs familles d'acides aminée (les acides α -aminés, les acides β -aminés, les acides γ -aminés). (**Figure 1**).

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{C}_\gamma-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
<p>Figure.1. Configuration des acides α-aminés et β-aminés et γ-aminés</p>		

IV. Structure générale

Les acides aminés se différencient les uns des autres par leur radical, les fonctions amine et carboxyle sont donc tenues par le même atome de carbone α , ce carbone est lié à quatre group divers[4], un groupe aliphatique (H, CH₃...), une fonction supplémentaire (OH : hydroxyle ou SH : sulfhydryle), une deuxième fonction acide (COOH) ou une deuxième fonction amine (NH₂), il peut contenir aussi un noyau aromatique (le cas de la phénylalanine et la tyrosine) ou un hétérocycle (le cas du tryptophane et l’histidine) [5].

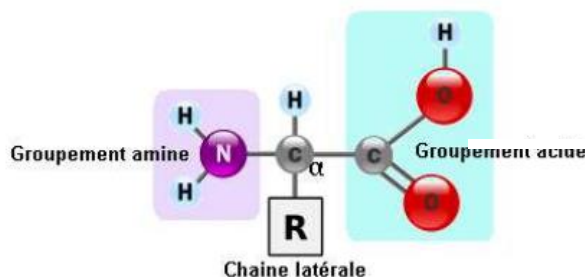


Figure.2. Structure générale des acides α -aminés.

V.1. Propriétés physiques

V .1.1. Stéréochimie

Le carbone alpha portant quatre groupements différents, ce carbone est asymétrique. Les acides aminés sont donc des molécules chirales. On a deux isomères possibles : l'un de la série D l'autre de la série L. Il existe une exception : la glycine [6].

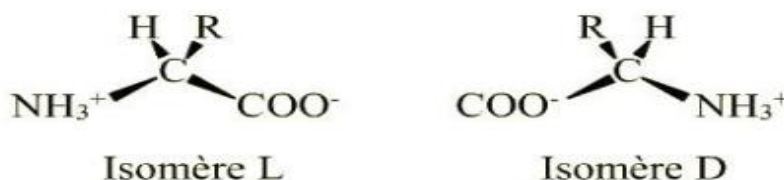


FIGURE.3. Les deux configurations des acides aminés

- Point isoélectrique (pHi)

On appelle pH isoélectrique (pHi) la valeur du pH de la solution dans laquelle la charge totale nette moyenne de la molécule est nulle (elle porte autant de charges positives que de charges négatives). Le pHi se calcule en faisant la moyenne des pKa autour de la forme zwitterion $pHi = (pK1 + pK2) / 2$

- ✓ pour un pH inférieur à la valeur du pHi, la charge nette moyenne de l'acide aminé est positive.
- ✓ pour un pH supérieur à la valeur du pHi, la charge nette moyenne de l'acide aminé est négative.
- ✓ pour un pH égal à la valeur du pHi, la charge nette moyenne de l'acide aminé est nulle.

V.2. Propriétés chimiques

Les propriétés des acides aminés, conjuguent la somme des propriétés de fonctions différentes qu'ils portent.

Le caractère original des acides aminés est le résultat de la présence deux fonctions, fonction acide (-COOH) et fonction basique (-NH₂), pareillement à certains composé minéraux, Comme les hydroxydes d'aluminium ou de zinc, les acides aminé sont des amphotères, ce qui leur permet de former des sels aussi bien avec les acides qu'avec les bases.

Les groupes α -amine ainsi que les groupes α -carboxyle de tous les acides aminés ont presque les mêmes réactivités chimiques. Ils participent à tous les réactions simples communes à ces fonctions. Ainsi avec l'ammoniac ou les amines primaires, elle conduit respectivement à la formation d'amides ou d'amides substitués, et aux esters ou aux chlorures acides avec les alcools et l'acide chlorhydrique.

Le groupement amine de ces molécules (-NH₂) réagit avec les aldéhydes pour donner des bases de Schiff (R₁R₂C=NR₃) et peut être acylé par des anhydrides d'acide ou par des chlorures d'acide [8].

Tableau 1: Les S-2-aminoacides naturels les plus courants [9].

Nom	Code à 3 lettres	Code à une lettre	Pka du COOH	Pka du ⁺ NH ₃ _{enα}	Pka de la fonction acide de R	Pi
Glycine	Gly	G	2.3	9.6	—	6.0

Avec un group alkyle						
Alanine	Ala	A	2.3	9.7	–	6.0
Valine	Val	V	2.3	9.6	–	6.0
Leucine	Leu	L	2.4	9.6	–	6.0
Isoleucine	Ile	I	2.4	9.6	–	6.0
Phénylalanine	Phe	F	1.8	9.1	–	5.5
Proline	Pro	P	2.0	10.6	–	6.3
Avec fonction hydroxyle						
Sérine	Ser	S	2.2	9.2	–	5.7
Thréonine	Thr	T	2.1	9.1	–	5.6
Thyrosine	Tyr	Y	2.2	9.1	10.1	5.7

Nom	Code à 3 lettres	Code à une lettre	Pka du COOH	Pka du +NH ₃ ^{en} α	Pka de la fonction acide de R	Pi
Avec fonction amino						
Asparagine	Asn	N	2.0	8.8	–	5.4

Glutamine	Gln	Q	2.2	9.1	–	5.7
Lysine	Lys	K	2.2	9.0	10.5 ^c	9.7
Arginine	Arg	R	2.2	9.0	12.5 ^c	10.8
Tryptophane	Trp	W	2.8	9.4	–	5.9
Histidine	His	H	108	9.2	6.1	7.6
Avec fonction mercapto ou sulfure						
Cysteine	Cys	C	2.0	10.3	8.2	5.1
Methionine	Met	M	2.3	9.2		5.7
Avec fonction carboxylique						
Acide Aspartique	ASP	D	1.9	9.6	3.7	2.8
Acide glutamique	GLU	E	2.2	9.7	3.4	3.2

VI. Acides aminés essentiels et non-essentiels

On distingue trois groupes d'acides aminés :

VI .1. Les acides aminés essentiels

Ils sont indispensables et ne peuvent être synthétisés par l'organisme par manque de précurseur ou d'enzyme de synthèse. L'alimentation est la seule source d'apport. Ils sont au nombre de huit : l'isoleucine, la leucine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la thréonine, le tryptophane et la valine [10].

VI.2 Les acides aminés non-essentiels

Les acides aminés non essentiels sont l'arginine, l'alanine, l'acide aspartique, l'asparagine, la tyrosine, la proline, la glycine, la sérine, l'acide glutamique, la glutamine, la cystéine, l'histidine. Ils peuvent être synthétisés de novo par l'organisme et à partir des acides aminés essentiels.

VI.3 Les acides semi-essentiels

Deux acides aminés, l'histidine et l'arginine, sont dits semi-essentiels car seuls les nourrissons ont besoin d'un apport exogène (on les trouve dans le lait maternel) [11].

VII. Classifications des acides aminés

Il existe plusieurs classifications des acides aminés, Les acides aminés peuvent être groupés en fonction de la nature de leurs chaînes latérales [12]:

- Chargées positivement à pH neutre
- Chargées négativement à pH neutre
- Non chargées à pH neutre mais polaire
- Non chargées à pH neutre mais apolaire (ou hydrophobe)

VII.1.1. Acides aminés non polaires ou hydrophobes

La chaîne latérale de ces acides est un groupement non polaire. On distingue ceux dont la chaîne latérale est un alkyl (l'alanine, la valine, la leucine et l'isoleucine), ceux renfermant un hétéroatome (la méthionine, qui renferme un atome de soufre) et ceux dont la chaîne contient un cycle (proline, phénylalanine et tryptophane). La proline contient une structure cyclique peu commune car l'amine est secondaire et fait partie du cycle. La phénylalanine et le tryptophane contiennent des cycles aromatiques. Le tryptophane reste un cas limite dans ce groupe car il peut former des liaisons avec l'eau par l'intermédiaire de N-H du noyau.

L'alanine est considérée comme étant la substance mère de tous les acides aminés par substitution d'un hydrogène du groupe méthyle. [13]

VII.1.2. Acides aminés polaires non chargés

La chaîne latérale de ce groupe peut former des liaisons hydrogène avec l'eau, à l'exception du glycolle. Ces acides aminés sont plus solubles dans l'eau que les acides aminés non polaires à l'exception de la tyrosine dont la solubilité est de 0,45 g/l à 25°C. Parmi eux on cite : la glycine ou glycolle (le plus simple acide aminé ne possédant pas de carbone asymétrique), la proline (grande solubilité dans l'eau), la sérine, la glutamine, l'asparagine et la tyrosine (dont le groupe hydroxyde devient polaire à pH élevé).

VII.1.3. Acides aminés acides

Ils ont une chaîne latérale contenant un groupe carboxylique (-COOH). C'est le cas de l'acide aspartique et l'acide glutamique.

Ces groupes carboxyliques sont plus faibles que ceux des groupes carboxyliques liés au carbone α , mais suffisamment acides pour exister sous la forme carboxylate (-COO⁻) à pH neutre.

VII.1.4. Acides aminés basiques

Ce groupe comprend trois composés : il s'agit de l'histidine, l'arginine et la lysine, à pH neutre, ils ont une charge positive nette. Un azote du groupe imidazole de l'histidine est protoné (groupe imidazolium) ainsi que celui du groupe guanido de l'arginine (groupe guanidinium) et l'amine de la chaîne latérale de la lysine. La chaîne latérale de ces deux derniers est complètement protonée à pH=7, alors que, à ce même pH, l'histidine (pKa de la chaîne latérale est de 6,0) n'est protonée qu'à 10% [14]. Avec un pKa voisin de la neutralité, la chaîne latérale de l'histidine joue un rôle de donneur ou d'accepteur de proton.

Les trois acides aminés de ce groupe sont, parfois désignés sous le terme de bases hexoniques car ils comportent six atomes de carbones.

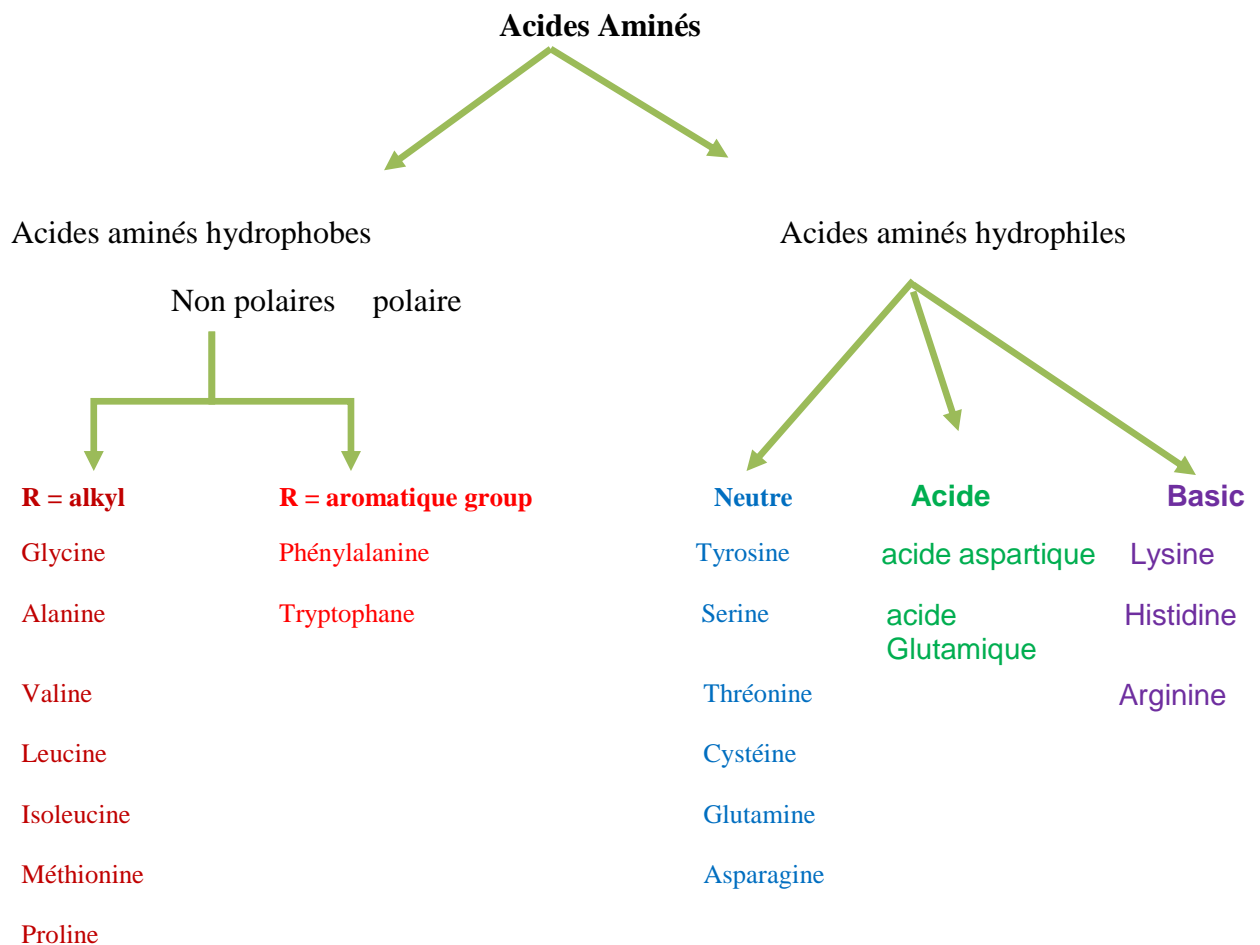


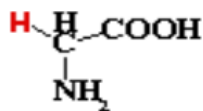
Figure.5. Classification des acides aminés basé sur la nature de leur groupe "R"

VII.2. Classification chimique

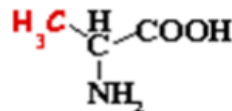
Il existe plusieurs types de classifications chimiques des acides aminés, Basée sur les group-R (la nature de leurs chaînes latérales) :

- **Acides aminés simples** : Ceux-ci n'ont pas de groupe fonctionnel dans leur coté chaîne

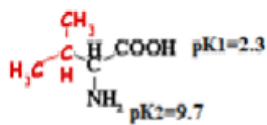
Exemple: glycine, valine, alanine, leucine, isoleucine



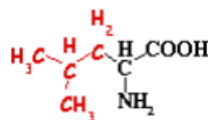
Glycine (Gly)



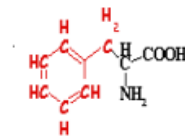
Alanine (Ala)



Valine (Val)



Leucine (Leu)

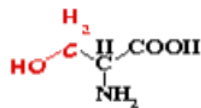


Isoleucine (Ile)

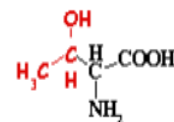
côté chaîne

eur

Exemple: serine, thréonine



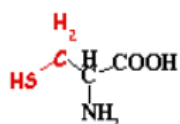
Sérine (Ser)



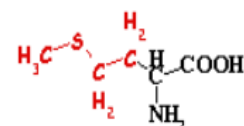
Thréonine (Thr)

- **Acides aminés sulfurés** : La chaîne latérale contient un atome de soufre

Exemple:
cystéine,
méthionine



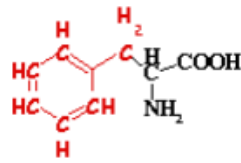
Cystéine (Cys)



Méthionine (Met)

- **Acides aminés aromatiques** : Ont du soufre dans leur chaîne latérale, structure cyclique à 6 électrons délocalisés

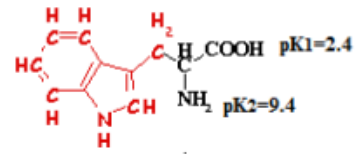
Exemple: phénylalanine, tyrosine, Tryptophane (Trp)



Phénylalanine (Phe)



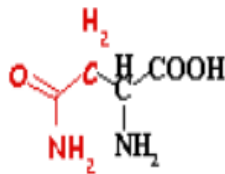
Tyrosine (Tyr)



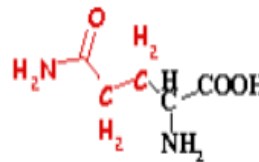
Tryptophane (Trp)

- **Acides aminés amide** : dérivés d'acides aminés dans les quels l'un des groupes carboxyle a été transformé dans un groupe amide

Exemple: Asparagine, glutamine



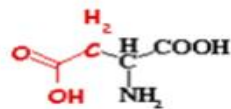
Asparagine (Asn)



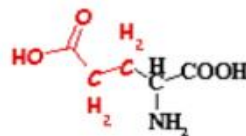
Glutamine (Gln)

- **Acides aminés acides**: La chaîne latérale contient un groupement carbonyle libre.

Exemple : Acide aspartique (Asp), Acide glutamique



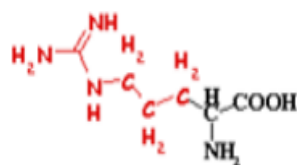
Acide aspartique (Asp)



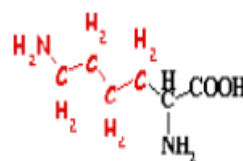
Acide glutamique (Glu)

- **Acides aminés basiques**: La chaîne latérale contient une fonction amine qui porte sous la forme acide conjuguée une charge positive.

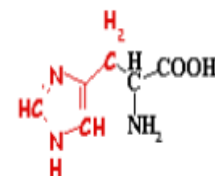
Exemple : Arginine (Arg), Lysine (Lys), Histidine (His)



Arginine (Arg)



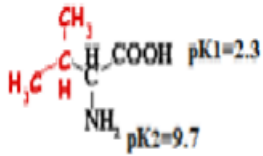
Lysine (Lys)



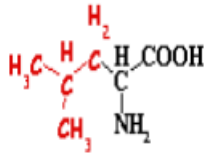
Histidine (His)

- **Acides aminés à chaîne ramifiée :** Un acide aminé à chaîne ramifiée (BCAA) est un acide aminé ayant des chaînes latérales aliphatiques avec une branche

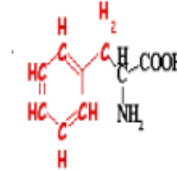
Exemple : leucine, isoleucine, valine



Valine (Val)



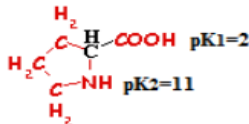
Leucine (Leu)



Isoleucine (Ile)

- **Amine secondaire:** Acides aminés contenant une amine secondaire groupée

Exemple : Proline (Pro,p)



Proline (Pro, P)

VIII . Utilisation des acides aminés :

Les acides aminés ont trois aires majeures d'utilisation : Alimentation, médecine et comme matières premières dans l'industrie chimique, comme ils peuvent aussi être utilisés dans le domaine de cosmétologie.

VIII.1. Utilisation des acides aminés en alimentation :

Un apport quotidien d'acides aminés est indispensable pour couvrir les besoins des organismes humains et animaux.

VIII.2. Utilisation des acides aminés en alimentation humaine :

Le besoin nutritionnel quotidien est estimé selon les «Recommended Daily Allowance » (RDA) entre 44 et 56 grammes par jour pour l'ensemble des acides aminés, ce besoin doit être considéré comme un minimum, car l'organisme a un besoin continu en acides aminés, pour fabriquer chaque seconde environ 2.5 millions de globules rouges, pour remplacer tous les quatre jours environ les plaquettes, les entérocytes, et huit ou dix jours pour renouveler la plus part des leucocytes, c'est-à-dire que la synthèse protéique est incessante et donc que les apports en acides aminés doivent être suffisants, en ce qui concerne surtout les acides aminés essentiels.

Les acides aminés donnent du goût, ils sont largement utilisés en alimentations, certains sont utilisés comme exhausteur de goût.

D'autres acides aminés sont utilisés pour rehausser la valeur nutritive de certains aliments, tel que les protéines végétales, il s'agit principalement de la lysine et de la méthionine (ANONYME, a 2003). [15]

VIII.2. Utilisation des acides aminés en alimentation animale :

L'utilisation de la lysine en alimentation animale a connu un développement considérable ces dernières années.

La méthionine et la lysine sont ajoutés aux mélanges de fourrages, afin d'améliorer la qualité nutritionnelle de leur protéine.

Les niveaux de supplémentations en lysine que l'on peut rencontrer en pratique selon les espèces animales, les secteurs porcins et volailles de chair constituent le principal débouché de l'utilisation actuelle de lysine, mais des applications diverses telles que l'alimentation du lapin, du veau de boucherie sont loin d'être négligeable. Les applications chez les chiens et les chats se développent actuellement.

VIII.3. Utilisation biologique des acides aminés :

Les acides aminés sont les composants de base des protéines qui occupent dans le monde du vivant une place particulièrement importante et possèdent un rôle crucial dans le métabolisme et la physiologie de la cellule. Ce sont les précurseurs de nombreux composés biochimique, telle que les hormones, les neurotransmetteurs, molécules servant de messagers aux cellules nerveuses, ou encore les pigments de votre peau. Les acides aminés accomplissent beaucoup de rôle ou fonctions vitales :

- Structurel : peau, muscles.
- Enzymatique.
- Hormonal : glucagon, insuline.
- Transporteur : hémoglobine
- Défense : immunoglobuline.
- Stockage de matériel : ferritine.

Tableau.2. Principales utilisations des acides aminés [16]

Aires d'application	Application	Acides aminés
Alimentation animale	Supplémentarité des fourrages	Méthionine, lysine

Industries alimentaires	<ul style="list-style-type: none"> • Agent d’aromatisation • Supplémentarité des aliments • Agents édulcorants 	<ul style="list-style-type: none"> • Acide glutamique • Glycine • Lysine
Médecine	<ul style="list-style-type: none"> • Solution d’infusion • Application thérapeutique 	<ul style="list-style-type: none"> • Acides aminés essentiels et non essentiel.
Industrie chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Agent tensioactifs et détergents • Polymères 	<ul style="list-style-type: none"> • Acide aminoacyls • Polyamination-acides

IV. Conclusion

La connaissance des acides aminés est importante, car ils sont à la base de la construction des protéines, classe majeure parmi les macromolécules du vivant. Cependant, les propriétés individuelles peuvent être plus ou moins fortement modifiées en fonction de leur environnement. A l’extrême, les fonctions acides carboxyliques et amine portées par le carbone alpha sont presque toutes mobilisées par les liaisons peptidiques. D’une façon plus subtile, l’histidine peut voir sa charge varier en fonction de son micro environnement, son pHi étant proche du pH physiologique, d’où son utilisation au niveau du site actif de certaines enzymes. Il existe également de nombreux exemple de modification chimique se déroulant après la traduction et modifiant de fait les propriétés décrites. S’il est donc essentiel de connaître le répertoire en acides aminés pour comprendre la biochimie, cette connaissance ne saurait dispenser de l’étude des nombreux cas particuliers que constituent les polymères de ces molécules, à savoir les peptides et les protéines.

BIBIOGRAPHIE :

- [1]. Tahar M Synthèse et caractérisation de résines fonctionnalisées et étude de leur affinité vis-à-vis de l'albumine humaine, Sétif: Université Ferhat Abbas 1, 2015,144p
- [2] L.N Vauquelin et P.J. Robiquet, «The discovery of a new plant principle in Asparagus sativus», Annales de chimie, vol. 57, n° 2, 1806.
- [3] PLUISOT. Biochimie générale et médicale. Edition SIMEP, 1980.
- [4] Matière et énergie dans les systèmes: manuel de chimie-biochimie Pierre Goudet, Philippe-José Yindoula 2008.
- [5] Chimie organique; Jonathan Clayden, Stuart Warren, Nick, Greeves 2002.
- [6] Djarmouni Meriem, "COURS DE BIOCHIMIE STRUCTURALE", UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SETIF 1, 2016/2017.
- [7] BOUGHERRA Hadda, ép. BERRADJ," Synthèse et caractérisation de complexes du cuivre(II) avec la diméthylglyoxime, une série d'acides aminés, les bases puriques et l'orthophénylènediamine. Application biologique" THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU.
- [8] Djilali MEKHATRIA,"synthèse de nouveaux matériaux à porosité contrôlée" THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE d'Oron,2011 /2012
- [9] Garrett H R, Grisham C M, Biochimie. 2^{ème} édition, 2000, p 82
- [10] Ricquier D. Métabolisme des acides aminés et cycle de l'urée. Chimie biochimie et biochimie moléculaire, 1^{ère} année santé, 2^{ème} édition. Omnisciences. 2010, pp 407-428
- [11] Garrett H R, Grisham C M, biochimie2eme édition, 2000, p 96.
- [12] Garrett H R, Grisham C M, Biochimie. 2^{ème} édition, 2000, p86.
- [13] Yahiaoui Sofiane, Zitouni Kamel" Synthèse et Caractérisation par UV et IR de quelques Benzamides chiraux par la réaction de L- acides aminés avec l'acide gallique" Mémoire de Master, Université LARBI BEN MEHIDI Oum EL Bouaghi, 11 / 06 / 2018.
- [14] Garrett H R, Grisham C M, Biochimie. 2^{ème} édition, 2000, p86
- [15] P A LESSARD. ET A SINSKEY. Amino acids. In : Encyclopedia of genetics. Academie press, London, 2003
- [16] PLACHY J. (1984). Amino acids. In: Modern biotechnology. Edited by: KRUMPHANZI, p. 667-717

**Chapitre II:
Les orbitales
atomique et
moléculaires**

I . Introduction

L'hybridation des orbitales est le concept de mélange des orbitales atomiques en de nouveaux et différents types d'orbitales hybrides. Les orbitales atomiques des atomes peuvent fusionner et former des orbitales hybrides qui ont des formes et des structures complètement différentes de celles des orbitales atomiques ordinaires. Le concept de l'hybridation des orbitales a aidé les chimistes à comprendre pourquoi des molécules comme le méthane ont quatre liaisons covalentes carbone-hydrogène bien que les atomes de carbone ne possèdent que deux électrons non appariés (électrons célibataires) dans la sous-couche p. Cela a également aidé les chimistes à comprendre pourquoi les liaisons carbone-carbone sont si différentes dans des molécules comme l'éthène et l'éthyne et pourquoi les géométries moléculaires semblent être inextricablement liées au nombre de liaisons carbone-carbone sigma (σ) et pi (π) dans les composés organiques.

Linus Pauling a été le pionnier d'une grande partie des premiers travaux décrivant l'hybridation et le recouvrement de différents types d'orbitales liantes lorsqu'il a publié, dans la première moitié du 20^e siècle, des articles marquants sur le sujet de la théorie de la liaison de valence. Son travail décrit comment le concept des orbitales atomiques et des orbitales liantes hybrides peut être utilisé pour expliquer avec précision les caractéristiques des liaisons de presque toutes les molécules, y compris des molécules diatomiques simples telles que le dihydrogène et des composés organiques plus complexes tels que le cyanure d'acétyle. Son travail est incroyablement intéressant, mais il est complexe, et il est important que nous comprenions d'abord les idées de base des orbitales atomiques avant d'essayer de comprendre comment les orbitales peuvent s'hybrider et former des liaisons avec d'autres atomes adjacents.

II. Les orbitales atomiques

L'orbitale atomique est la **région et l'espace énergétique qui se trouvent autour du l'atome est de 95%, et dans lesquels il y a une plus grande probabilité de trouver un électron** qui effectue des mouvements ondulatoires.

Il ne faut pas oublier que les atomes sont constitués de protons et de neutrons, ainsi que d'un nuage électronique (zone extranucléaire), où il y a une plus grande probabilité de trouver des électrons en orbite autour du noyau de l'atome, car ils occupent des orbitales qui se trouvent à différents niveaux de énergie.

Par conséquent, l'atome est considéré comme un nuage diffus, mais avec une densité d'électrons élevée dans laquelle il y a un pourcentage élevé de recherche d'électrons et de détermination dans quelle région. [1]

II. Les nombres quantiques

- a) **Le nombre quantique principal** : C'est le nombre quantique principal, noté n , qui détermine le niveau principal d'énergie E_n de l'atome et définit les couches énergétiques. C'est un entier strictement positif (donc non nul).

On appelle niveau (ou couche) l'ensemble des électrons correspondants à une valeur de n :

- Le niveau K correspond à $n=1$
- Le niveau L correspond à $n=2$
- Le niveau M correspond à $n=3$
- Un niveau n peut contenir jusqu'à $2n^2$ électrons :
- Pour le niveau $n=1$, le nombre maximum d'électrons est de 2
- Pour le niveau $n=2$, le nombre maximum d'électrons est de 8
- Pour le niveau $n=3$, le nombre maximum d'électrons est de 18
- Pour le niveau $n=4$, le nombre maximum d'électrons est de 32

- b) **Le nombre quantique secondaire, avec $l = 0, 1, \dots, n-1$** :

Le nombre quantique secondaire, noté l (lettre L minuscule (l)), définit la notion de sous-couches. Il peut prendre n valeurs, de 0 à $n - 1$, et détermine la géométrie des orbitales atomiques de sorte que la lettre attribuée à la sous-couche et à l'orbitale est la même. On a donc :

- Orbitale s pour $l = 0$;
- Orbitale p pour $l = 1$;
- Orbitale d pour $l = 2$;
- Orbitale f pour $l = 3$.

c) Le nombre quantique magnétique, m_l , avec $m \in [-\ell, +\ell]$:

Le nombre quantique magnétique (ou tertiaire), noté m , est un entier relatif compris entre $-\ell$ et $+\ell$. Ce nombre décrit l'orientation de l'électron dans le champ magnétique des autres charges. Autrement dit, m détermine l'orientation de l'orbitale.

Exemple n°1: pour $\ell = 1$, on peut avoir $m = -1, 0$ ou 1

. **Exemple n°2:** pour $\ell = 3$, on peut avoir $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

Il y a donc $2\ell + 1$ valeurs possibles de m .

Tableau.1. Relation entre n, l et m_l

Nombre quantique	Valeurs	remarques
n Nombre quantique principal	$n \geq 1$, entier positif non nul, $n = 1$ ou $n = 2$ ou $n = 3$ et ainsi de suite...	distance noyau – électron, définit une couche électronique: $n = 1$ à couche K $n = 2$ à couche L $n = 3$ à couche M et ainsi de suite...
l Nombre quantique secondaire (ou azimutal)	$0 \leq l \leq n - 1$, entier positif n valeur (s): $l = 0$ ou $l = 1$ ou ... jusqu'à	Définit une sous-couche: $l = 0$ à sous couche s $l = 1$ à sous couche p $l = 2$ à sous couche d $l = 3$ à sous couche f Il définit la forme et

	$l = (n - 1)$	Lasymétrie OA (orbitales s, p, d, f, etc...)
MI Nombre quantique tertiaire (ou magnétique)	$-l \leq m_l \leq +l$, entier $(2l + 1)$ valeur (s): $-l, (-l + 1), (-l + 2), \dots, 0, \dots, (l - 2), (l - 1), +l$	Permet de savoir le nombre de cases quantiques pour une OA donnée
s Nombre quantique de Spin	$S = 1/2$ pour l'électron	
m_s Nombre quantique magnétique de spin	$m_s = +1/2$ ou $-1/2$	

d) Nombre magnétique de spin

Le nombre quantique quaternaire dit « nombre de spin » est noté s . Il est nécessaire pour que l'électron soit complètement décrit par la fonction d'onde; pour autant, elle n'en dépend pas. Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs : $+1/2$ ou $-1/2$. Il définit l'orientation de l'électron dans le champ magnétique. Ce quatrième nombre quantique est lié au spin de l'électron qui est de valeur $s = 1/2$: c'est une caractéristique intrinsèque de l'électron. [2]

III. Les types des orbitales

Il existe de nombreux types d'orbitales atomiques, mais les quatre orbitales les plus pertinentes pour la chimie actuelle sont les orbitales s, p, d et f.

III.1. Les orbitales s

Une orbitale s a une forme sphérique. La taille d'une orbitale s dépend de la valeur de son nombre quantique principal. Les orbitales s sont relativement petites lorsqu'elles ont un

nombre quantique principal faible, et elles sont larges lorsqu'elles ont un nombre quantique principal élevé. Les orbitales s ont un nombre quantique azimutal égal à zéro ($l=0$).

Exemple pour les orbitales s :

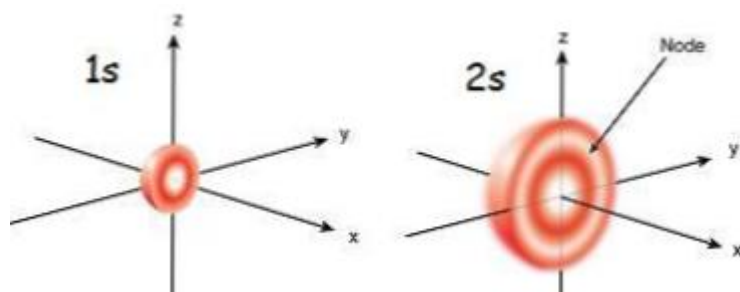


Figure.1. La différence entre les orbitales 1 et 2

III.2. Les orbitales p

Les orbitales atomiques de type p ont des formes plus complexes. Toutes les sous-couches de type p peuvent contenir un total de six électrons, car elles sont composés de trois orbitales atomiques et chaque orbitale atomique peut contenir deux électrons.

Exemple pour les orbitales p :

Figure. 2. Forme des orbitale p

III.3. Les orbitales d

Chaque sous-couche de type d contient cinq orbitales atomiques. Les sous-couches d peuvent toutes contenir jusqu'à dix électrons, car elles sont composées de cinq orbitales atomiques. Quatre des orbitales d peuvent être décrites comme ressemblant à un trèfle à quatre feuilles, et la cinquième orbitale *d* peut être décrite comme ressemblant à un beignet avec des lobes de chaque côté. [3]

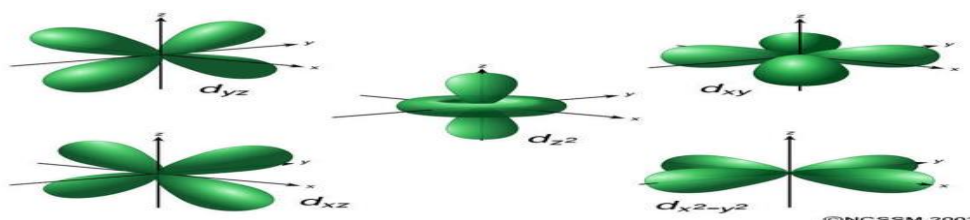


Figure. 2. Forme des orbitales d

IV. Remplissage des orbitales

L'ordre de remplissage des sous-couches électronique des atomes électriquement neutres à l'état fondamental rangés par numéro atomique croissant et donc 1s ,puis 2s, puis 2p, puis3s, puis 3p, puis 4s, puis3d,...etc.

D'après **La règle de Klechkowski** qui indique le classement énergétique des différentes sous-couches électroniques d'un atome. D'après cette règle, l'énergie des sous-couches augmente en premier lieu avec la valeur de $n + 1$, et avec la valeur de n , à $n + 1$ constant. La règle de Klechkowsky peut être illustrée par un schéma qui permet de retrouver rapidement et sans risque d'erreur l'ordre de remplissage. [4]

Pour bien comprendre ce schéma, on [trace](#) une diagonale et l'on constate que la somme $n + 1$ est égale au plus grand n .

Pour la diagonale choisie on lit **5s, 4p** et 3d dont la somme $n + 1 = 5 + 0 = 5$ pour 5s
 $n + 1 = 4 + 1 = 5$ pour **4p** et $n + 1 = 3 + 2 = 5$ pour 3d.

On remplit donc l'orbitale de n plus petit en premier, soit 3d puis 4p et 5s.

Ce raisonnement s'applique à toutes les diagonales. [5]

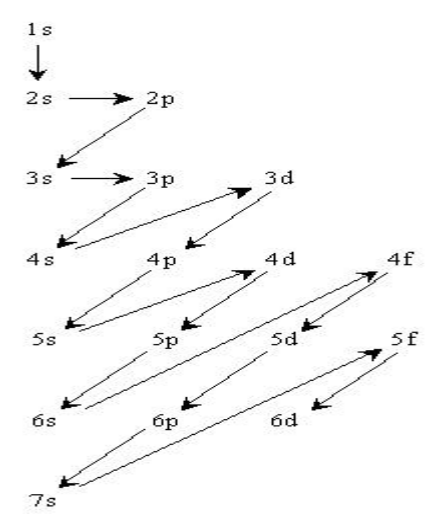


Figure.4. Le principe de Klechkowski

Lors du remplissage, on doit également respecter la **règle de Hund** selon laquelle : les électrons occupent un maximum d'orbitales définies par le nombre quantique (L) avant de les compléter par un second électron de spin opposé.

IV.1. Règle de Hund

pour une sous-couche donnée, la configuration électronique de plus basse énergie est obtenue en plaçant un maximum d'électrons de même spin dans des orbitales différentes, avant d'apparier des électrons de spins opposés. [4]

Exemple:



- ✓ il faut utiliser le plus grand nombre possible d'orbitales dans une sous-couche
- ✓ il faut que les arrangements comportent le plus grand nombre de spins parallèles.

V. Les hybridations des orbitales atomiques

L'hybridation des orbitales est le concept de mélange des orbitales atomiques en de nouveaux et différents types d'orbitales hybrides. Le processus d'hybridation se produit lorsque l'un des deux électrons de la sous-couche 2s de l'atome de carbone de la liaison est promu (excité) dans une orbitale atomique vide 2p_z. L'atome de carbone de la liaison a alors quatre électrons célibataires dans quatre orbitales de sous-couches qui peuvent fusionner et former quatre orbitales liantes hybrides de type sp³ qui ont toutes la même énergie et sont toutes également capables de former des liaisons covalentes.

VI. Les types de l'hybridation

VI.1. Hybridation sp³

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec 3 orbitales p d'un même atome. Pour décrire une molécule tétraédrique telle que CH₄, pyramidale avec une paire non liante comme NH₃ ou angulaire avec deux paires non liantes comme H₂O.

Exemple CH₄ : 6C 1s² 2s² 2p²

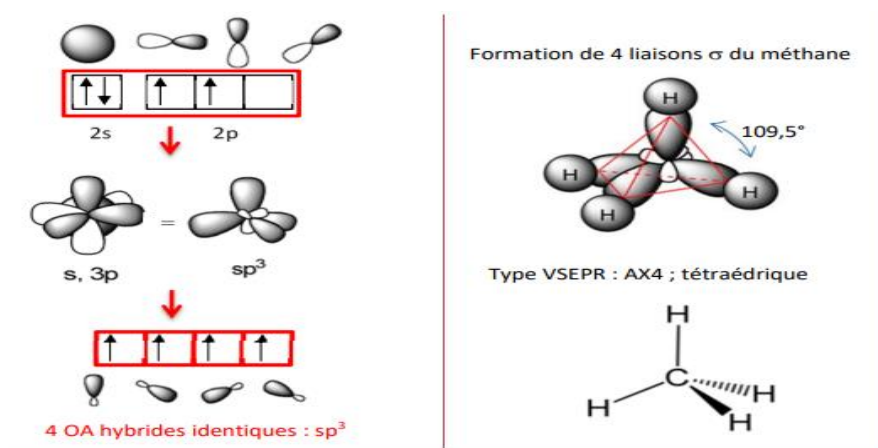


Figure.5. La configuration sp^3 tétraédrique.

VI.2. Hybridation sp^2

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec 2 orbitales p d'un même atome. Pour décrire une molécule trigonale telle que BH_3 , l'autre orbitale p est inchangée et sera à l'origine de la liaison π de l'éthylène.

Exemple: C_2H_4

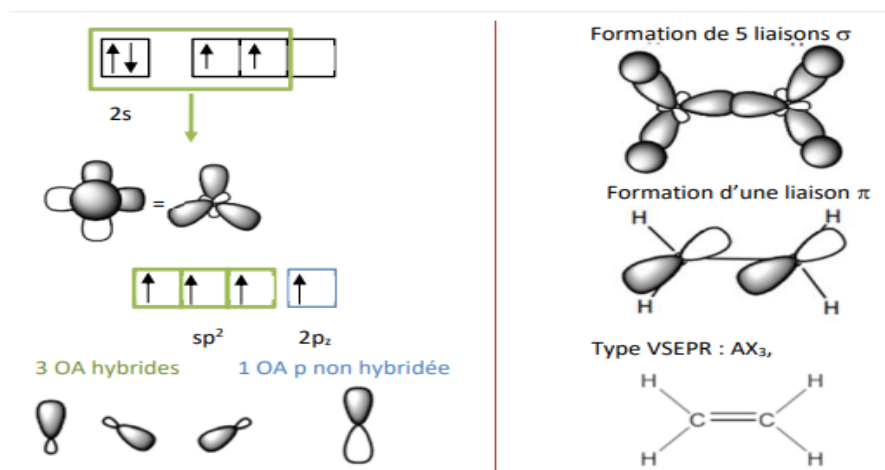


Figure 6. sp^2 trigonale plane.

VI.3. Hybridation sp

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec une orbitale p d'un même atome. Pour décrire une molécule linéaire telle que BeH_2 ; les deux autres orbitales p sont inchangées et seront à l'origine, par exemple, des deux liaisons π dans l'acétylène.

Exemple : C_2H_2 .

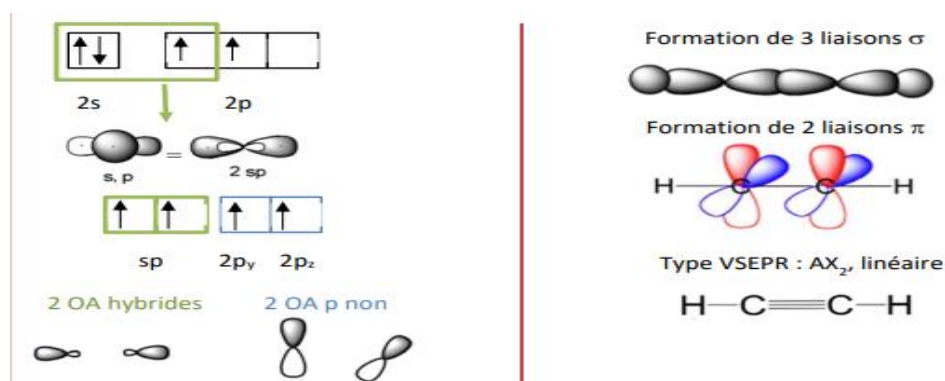


Figure.7. Hybridation sp linéaire

VII. Les orbitales moléculaires :

Les orbitales moléculaires se forment lorsque deux ou plusieurs atomes se rapprochent. Dans le premier cas, une énergie de liaison apparaît entre les atomes, et nous sommes en présence d'une liaison chimique. On parle alors de liaison orbitale. Dans le second cas, la soustraction produit une anti-orbitale et la molécule ne peut pas se former.

VIII. Construction d'orbitales moléculaires

Exemple : l'atome de l'H :

Pour construire les O.M. il suffit de faire une combinaison linéaire d'OA. Prenons par exemple la liaison des molécules diatomiques homonucléaires - molécules de la forme A_2 : la molécule la plus simple de ce modèle est le dihydrogène H_2 . Chaque atome d'hydrogène dans H_2 possède une seule orbitale 1s. Les fonctions d'onde atomiques peuvent avoir des phases soit positive ou négative : il y a deux façons d'ajouter des fonctions d'onde, soit en phase (soit + avec + ou - avec -) ou hors-phase (+ avec -): [6]

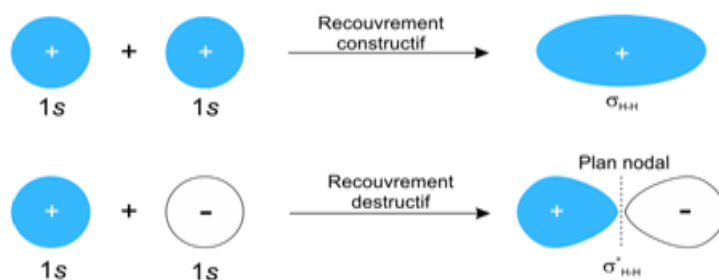


Figure.8. Combinaison entre deux orbitales 1s pour former une liaison OM liante et une anti-liante

Le recouvrement résultant de la combinaison en phase (+ et +) conduit à la formation OM, dite liante, et appelée sigma ($\sigma_{\text{H-H}}$). Cette OM est stabilisée. A contrario, le recouvrement résultant de la combinaison hors-phase conduit à la formation d'une OM anti-liante $\sigma^*_{\text{H-H}}$ et elle est déstabilisée (plus que la stabilisation de l'OM sigma). D'où le diagramme d'OM de l'hydrogène : [6]

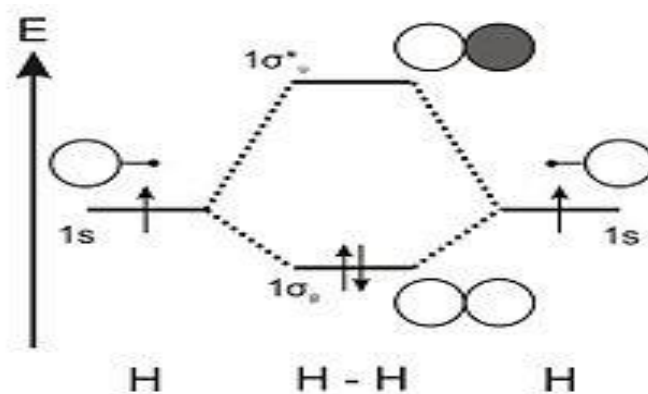


Figure.9. Diagramme d'orbitales moléculaires de l'hydrogène

Les liaisons résultant d'un recouvrement selon l'axe internucléaire sont appelées **liaisons σ** celles qui proviennent d'un recouvrement des orbitales des orbitales p, perpendiculairement à l'axe internucléaire, sont appelées **liaisons π** .

VIII.1. L'orbitale moléculaire σ

Une [liaison \$\sigma\$](#) résulte de la combinaison de deux orbitales atomiques **s** ou de deux orbitales **p**. ou à partir d'une orbitale atomique **s** et d'une orbitale atomique **p**, Elle s'étend le long de l'axe passant par les deux noyaux atomiques, avec une symétrie axiale autour de cet axe.

VIII.2. L'orbitale moléculaire π

Une orbitale π est formée à partir de deux orbitales atomiques **p** se recouvrant latéralement. La liaison résultante est appelée liaison π .

Par exemple l'acétylène ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$),

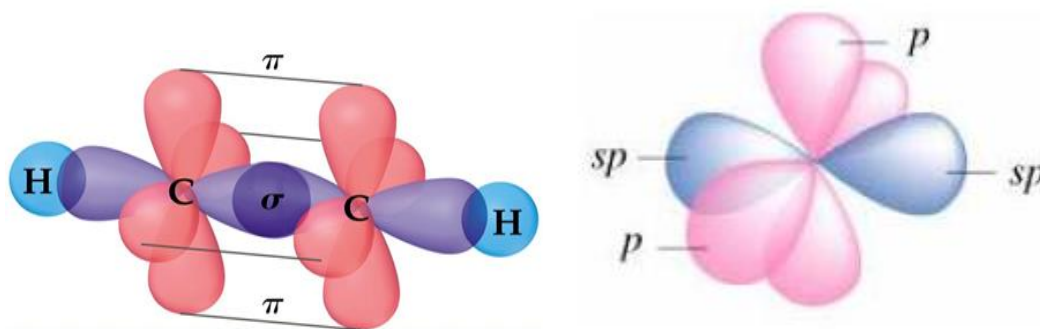


Figure.10. Structure de l'éthylène que forment les liaisons.

La liaison acétylénique résulte du recouvrement longitudinal des orbitales hybrides s_p des deux atomes de carbone, formant une orbitale moléculaire liante de symétrie σ , et du recouvrement latéral des deux couples d'orbitales p_y et p_z formant deux orbitales moléculaires liantes de symétrie π_y et π_z . Cet ensemble de trois orbitales moléculaires (σ , π_y , π_z) présente une symétrie cylindrique, de révolution autour de l'axe nucléaire qui est l'axe de symétrie de la molécule dans le cas de l'acétylène. L'alignement des noyaux des deux carbones acétyléniques et des deux atomes qui leur sont respectivement liés est une propriété structurale caractéristique de l'enchaînement acétylénique. [7]

IX. Les orbitales moléculaires liante et anti-liante

a) L'orbitale moléculaire liante

Les orbitales liantes ont toujours un niveau d'énergie inférieur à ceux des orbitales atomiques dont elles sont issues, ce qui explique qu'un doublet liant soit toujours plus stable que les

orbitales atomiques individuelles. Et la densité de probabilité de présence des électrons d'un orbital liant est maximum entre les noyaux atomiques

b) L'orbitale moléculaire anti-liante

L'énergie de ces orbitales est supérieure à celles des atomes de départ, la densité électronique entre les deux atomes est diminuée, elles conduisent donc à un système déstabilisé [8]

X. Diagramme d'énergie d'orbitale moléculaire

Un diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires, ou diagramme d'orbitales moléculaires, est un outil qualitatif fondé sur la théorie des orbitales moléculaires et en particulier sur la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques [9]. D'après ces théories, lorsque des atomes se lient pour former une molécule, un certain nombre d'orbitales atomiques se combinent pour former le même nombre d'orbitales moléculaires. Un diagramme d'orbitales moléculaires représente les niveaux d'énergie de ces orbitales moléculaires.

Cet outil est particulièrement approprié à la description des molécules diatomiques. Il peut permettre par exemple d'expliquer pourquoi des molécules existent dans la nature et d'autres non, la force relative de liaisons chimiques ainsi que l'origine de certaines propriétés physiques comme le moment dipolaire et le diamagnétisme ou le paramagnétisme de molécules. Dans cet article, OM est utilisé pour Orbitale Moléculaire et OA pour Orbitale Atomique.

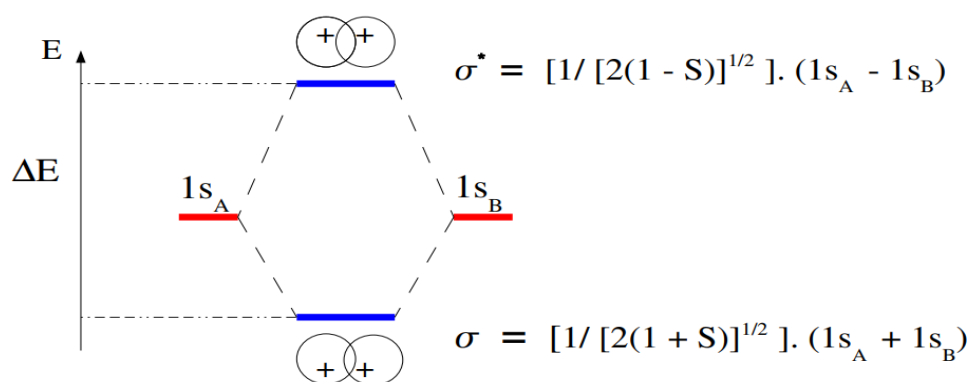


Figure.11.Diagramme de niveaux d'énergie d'orbitale.

✓ Représentation

L'axe énergétique est vertical, orienté vers le haut. Les niveaux d'énergies des OM sont représentés par de courtes lignes horizontales au centre du diagramme, flanqués de part et d'autre par les niveaux d'énergie des OA combinées. Des lignes, souvent en pointillés, connectent les niveaux d'énergies des OM avec les niveaux d'énergie des OA à partir desquelles elles sont formées. Les orbitales peuvent être représentées schématiquement à côté de leur niveau énergétique. [10]

XI. Conclusion

Le modèle des orbitales hybrides permet de simuler la déformation des orbitales. Il consiste à exprimer les orbitales atomiques déformées comme des combinaisons

linéaires des orbitales atomiques de valence appartenant à des sous-couches différentes (pour un même atome).

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] [https://www.nagwa.com/fr/explainers/384125736467/text=L'hybridation des orbitales est, atomique](https://www.nagwa.com/fr/explainers/384125736467/text=L'hybridation_des_orbitales_est_atomique)
- [2] Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Prentice Hall, 2^e édition, 2005, p. 29-33.
- [3] Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Prentice Hall, 2^e édition, 2005, p. 29-33.
- [4] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/alcyne/1-structure-electronique-de-la-liaison-acetylenique/>
- [5] [Peter Atkins](#) et Julio de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford, Oxford University Press, 2002, 1149 p. ([ISBN 0-19-879285-9](#)), chap. 14 (« Molecular Structure »), p. 417-438
- [6] <file:///C:/Users/horizon/Documents/OMA2de h2.pdf>
- [7] [universalis.fr/encyclopedie/alcyne/1-structure-electronique-de-la-liaison-acetylenique/](https://www.universalis.fr/encyclopedie/alcyne/1-structure-electronique-de-la-liaison-acetylenique/)
- [8] Paule CASTAN, Reine DONATY-TURPIN, *Atome & liaisons chimiques*, p54.
- [9] [Peter Atkins](#) et Julio de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford, Oxford University Press, 2002, 1149 p. ([ISBN 0-19-879285-9](#)), chap. 14 (« Molecular Structure »), p. 417-438
- [10] [https://www.wikiwand.com/fr/Diagramme d'orbitales_mol%C3%A9culaires](https://www.wikiwand.com/fr/Diagramme_d'orbitales_mol%C3%A9culaires)

Chapitre III:

Les représentations chimique

I . Introduction

La structure des matériaux est entièrement déterminée par les liaisons s'établissant entre atomes. Ces liaisons sont connus les liaisons chimiques sont une manifestation d'interactions attractives entre atomes ou est une toute interaction attractive qui maintient des atomes à courte distance. Cette interaction peut être directionnelle comme la liaison entre deux atomes au sein d'une molécule, dont l'origine est soit électrostatique (liaison ionique, liaison hydrogène), soit purement quantique (liaisons covalente et métallique, liaisons de type Van der Waals).

II . Les liaisons chimiques**1) Définition**

Une liaison chimique est une interaction entre plusieurs atomes, ions ou molécules, les atomes peuvent soit gagner ou perdre des électrons pour former des ions ou former des liaisons chimiques par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, qui sont appelées doublets de liaisons,

Les atomes sont liés les uns aux autres pour former des molécules dont l'énergie est plus faible que celle des atomes qui les constituent. La molécule est le résultat d'un assemblage d'atomes (2 ou plusieurs), liés entre eux par des liaisons chimiques. [1]

2) Les types des liaisons chimiques

Les liaisons se classent en différents types.

a) Liaisons fortes :

- **La liaison covalente**

La liaison covalente entre 2 atomes A et B non métalliques est la mise en commun de deux électrons. Chaque atome fournit un électron de valence. Dans les liaisons covalentes les atomes "mettent en commun" des électrons de leur couche électronique la plus externe.

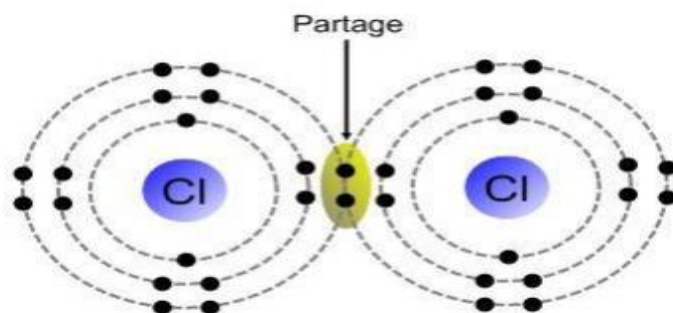


Figure .1. Représentation schématique de la liaison covalente (Cl_2)

- **La liaison ionique**

Dans les liaisons ioniques, ce sont des ions qui interagissent. Les atomes ont cédé ou capté un ou plusieurs électrons et sont donc chargés électriquement (ions). Il y a donc transfert d'électrons entre les atomes.

On a alors une interaction électromagnétique entre les ions qui portent des charges électriques de signe opposés.

Oxydation : l'atome perd des électrons.

Réduction : l'atome gagne des électrons.

En raison de leurs charges opposées, les cations et les anions s'attirent l'un l'autre dans ce qui s'appelle une liaison ionique. [2]

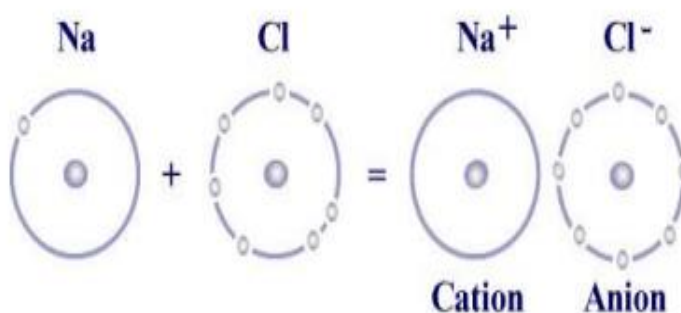


Figure .2. Représentation schématique de la liaison ionique (le sel de cuisine NaCl)

- **La liaison métallique**

C'est la mise en commun dans le métal de tous les électrons de valence. On obtient alors une bande de conduction. C'est la raison pour laquelle, un métal est capable de transporter de l'énergie électrique.

b) Liaisons faibles :

- **Liaison hydrogène**

La liaison hydrogène ou pont hydrogène est une force intermoléculaire ou intramoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote et le fluor. L'intensité d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des forces de van der Waals.

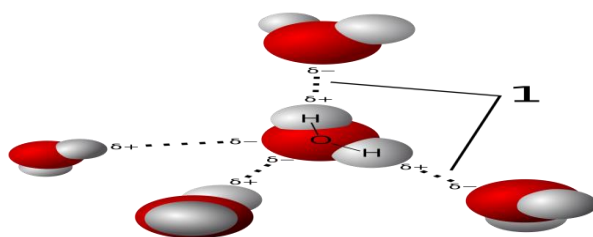


Figure.3. Représentation schématique de la liaison hydrogène

III. Représentation de Lewis

La structure de Lewis consiste à définir la localisation des électrons sur ou entre les atomes de la molécule. Seuls les électrons de valence sont considérés. On obtient ainsi une certaine vision de la structure électronique de la molécule par ses doublets libres, ses doublets liants (liaisons σ et π), ses lacunes et ses éventuels électrons célibataires (dans le cas des radicaux).

[3]

IV. Le schéma moléculaire de Lewis

Le schéma d'une molécule de Lewis correspond à la représentation des atomes qui constituent la molécule et de leurs doublets liants et non liants. On représente un doublet liant par un tiret entre les deux atomes liés, et un doublet non liant par un tiret à côté de l'atome. [4]

IV.1. Construction du schéma de Lewis moléculaire

IV.1.1 Règle de l'octet

Les atomes d'une molécule échangent autant de doublets d'électrons que nécessaire pour réaliser leur octet (une configuration électronique en $ns^2 np^2$).

Le nombre maximal de liaisons que peut former un atome est : $x = 8 - N_v$

N_v : nombre d'électrons de valence.

Ceci est valable pour la deuxième et la troisième période du tableau.

- Exception pour l'hydrogène : ($x = 2 - 1 = 1$ liaison maximum)
- Exceptions pour $n \geq 4$ [5]

IV.1.2 Méthode générale d'écriture d'une formule de Lewis

Représenter chacune des liaisons covalentes par deux électrons appariés. En veillant à attribuer au plus grand nombre d'atome possible un entourage électronique réalisant l'octet, sauf pour l'hydrogène qui ne nécessite qu'un doublet. S'assurer que le nombre d'électrons employés soit exactement le nombre comptabilisé au niveau de la règle 2. Les éléments situés à droite dans le tableau périodique peuvent avoir des électrons de valence ne participant pas à des liaisons, aussi appelés « paires électroniques libres » ou simplement « paires libres ».

Considérons par exemple, le bromure d'hydrogène. La paire électronique mise en commun permet à l'hydrogène d'être entouré d'un doublet et au brome de réaliser l'octet, parce que le brome possède en outre trois paires électroniques libres. [6]



Figure.4. Structure de Lewis à HBr

Figure.5. La représentation de Lewis d'une

V. Représentation des molécules par la méthode de Gillespie (VSEPR)

1) Principe:

La méthode de Gillespie ou VSEPR exprime que les doublets liants et non liants autour de l'atome central se disposent de telle façon que leurs répulsions mutuelles soient minimales (donc distances maximales), donc les doublets électroniques sont les plus éloignés possibles et ainsi diminuer l'énergie d'interaction et conférer à la molécule plus de stabilité.

2) Géométrie des molécules

Le modèle de Gillespie (VESPR) est une méthode empirique très simple pour prévoir à quel type de structure appartient une molécule. À partir de la structure de Lewis d'une molécule, on détermine :

- Le nombre **m** de paires liantes entre l'atome central (**A**) et les atomes liés (**X**).
- Le nombre **n** de paires non liantes (**E**) de l'atome central.
- La formule du composé est donc **AX_mE_n** et sa géométrie va dépendre des (**m+n**)

Paires électroniques.

A partir de trois atomes ont va pouvoir obtenir plusieurs géométries différentes selon les angles que feront les liaisons entre elles. Cette méthode mise au point par Gillespie permet de prévoir très simplement la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis moléculaire

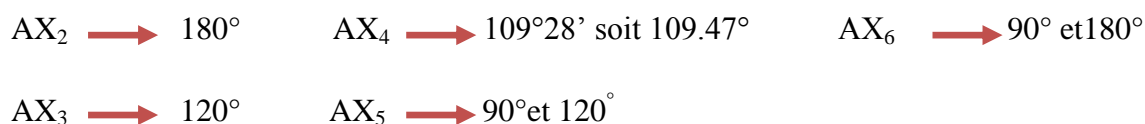
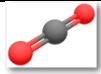
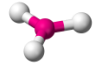
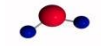
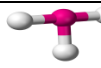
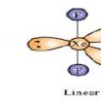


Tableau 1. La géométrie de quelques ions et molécules

Type de molécule	Nombre totale de doublets	Nombre de liaison	Figure de réplétion	Géométrie de la molécule	Forme de la molécule	Exemple
AX_2E_0	2	2	Droite		Linéaire	CO_2
AX_3E_0	3	3	Triangle		Triangulaire	$AlCl_3$
AX_3E_1	4	3	Tétraèdre		Pyramide trigonale	H_2O
AX_3E_2	5	2	Bipyramide trigonale		En T	ClF_3
AX_4E_2	6	4	Octaèdre		Plan carré	XeF_2

3) Règles de Gillespie

- a) Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau.

Exemple : CH_4



- b) Les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont situés aussi loin que possible les uns des autres).

Exemple : H_2O



VI. Représentation de Bernstein

Est une méthode permet de simplifier la description des réseaux complexes de liaisons hydrogène on les décomposant en modèles simples. On associe à chaque modèle simple un indicateur spécifique $G^a_d(n)$, où G représente le type de modèle. La nomenclature et les principes de cette méthode sont [7,8] :

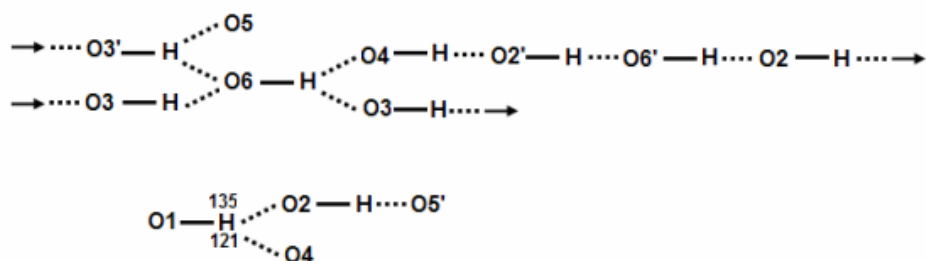
- Tous les modèles de liaison hydrogène sont désignés par : **C** pour les chaînes, **R** pour les cycles, **D** pour les complexes ou modèles finie et **S** pour les liaisons hydrogène intramoléculaires.
- Le nombre de donneurs et accepteurs de liaison hydrogène sont notés respectivement (d) et (a).
- Le nombre d'atome noté (n) est appelé le degré du modèle

VI.1 Méthodes des graphes

Pour caractériser les différents types d'interactions par pont hydrogène dans les composés étudiés nous avons utilisé la méthode des graphes développée par Bernstein, Dans le cas d'un graphe formé par les mêmes liaisons hydrogène avec deux degrés différents, on utilise les termes basique et complexe pour décrire respectivement le graphe avec le degré le plus bas et le degré le plus haut.

Il est important de signaler que les structures centro-symétriques contiennent en majorité, le motif R. [9]

L'utilisation de la méthode préconisée par Etter et par Bernstein, nécessite la connaissance et la compréhension de la coopération du système de liaisons hydrogène dans la structure cristalline, c'est-à-dire la structure des liaisons hydrogène dans le cristal. Afin d'établir cette structure on doit tout d'abord passer par la connectivité puis aller à la géométrie. On fait référence à la connectivité en parlant du modèle des liaisons hydrogène dans un cristal (hydrogen bonding pattern).



Cette méthode permet l'identification du type particulier de la structure des liaisons hydrogène dans le cristal en utilisant des lettres et des chiffres :

- 1- Tous les modèles de liaisons hydrogène peuvent être décrits sous forme de chaînes (C), cycles (R), chaînes finies (D), et liaisons hydrogène intramoléculaires(S).
- 2- Le nombre de donneurs (d) et d'accepteurs (a) peut être déterminé et le nombre de liaisons hydrogène symétriquement indépendantes dans le modèle peut être dénombré (n).
- 3- La combinaison de ces symboles forme le graphe des liaisons hydrogène G_d^a (où G = C, R, D ou S).

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

- 1- Repérage des différentes liaisons hydrogène symétriquement indépendantes.
- 2- Identification du motif de chaque liaison en utilisant les notations décrites ci-dessus.
- 3- Détermination du graphe unitaire du modèle des liaisons hydrogène.
- 4- Détermination du graphe binaire ou deuxième niveau du modèle des liaisons hydrogène en combinant les différentes liaisons. Le graphe binaire de base est celui mettant en jeu le plus petit degré et le graphe binaire complexe est celui mettant en jeu le plus grand degré.

Cette méthode d'étude des liaisons hydrogène dans un empilement cristallin permet de décrire

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

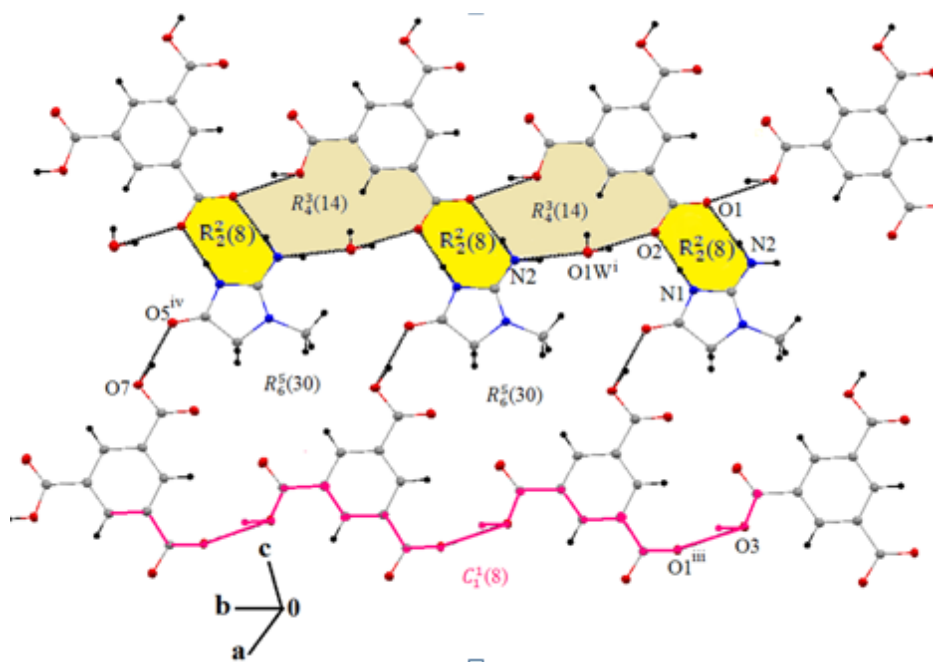


Figure.6. Illustrant les graphes de Bernstein de type chaîne infinie (C) et cycle (R). [10]

VII. Représentation de surface de Hirshfeld

Parmi les buts principaux de ce travail l'étude des interactions intermoléculaires dans les structures cristallographiques des composés à transfert de protons et des complexes de coordination. Pour ce, une méthode consacrée à l'étude de ces dernières sur la base des calculs de surfaces moléculaires à partir de la partition de Hirshfeld [11], a été adoptée. De ce fait, les différentes représentations des surfaces (SH) seront analysées afin d'identifier l'ensemble des contacts intermoléculaires ayant lieu au sein de ces cristaux.

VII.1. Analyse de la surface de Hirshfeld

L'analyse de surface Hirshfeld a été réalisée pour identifier les types et les régions d'interactions intermoléculaires faibles et les proportions de ces interactions [12]. La surface moléculaire de Hirshfeld dans la structure cristalline est construite à partir de la distribution électronique, calculée comme la somme des densités électroniques à répartition sphérique des

atomes [13], [14]. L'identification des contacts étroits est rendue possible via la distance de contact normalisée (d_{norm}) relative aux distances de la surface au noyau le plus proche à l'intérieur et à l'extérieur de la surface (respectivement d_i et d_e) et les rayons de van der Waals (vdW) de l'atome.

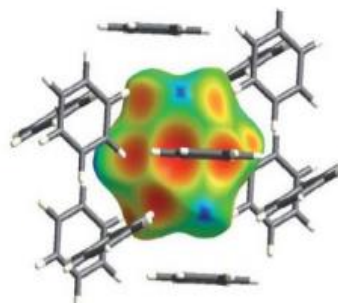


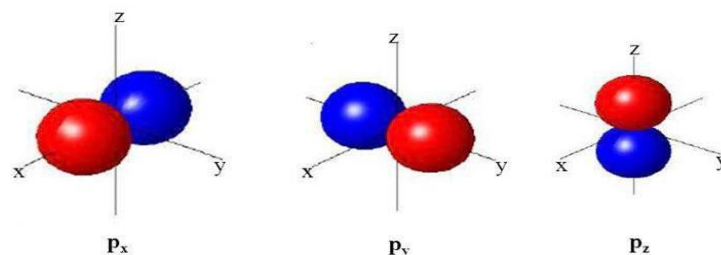
Figure .7. Surface de Hirshfeld autour du benzène

VII.2. La surface de Hirshfeld

La surface de Hirshfeld (SH) du composé est générée par le programme Crystal Explorer [15]. L'analyse de la SH, fournit des informations sur toutes les interactions existantes dans la structure d'un composé et aide à comprendre son empilement cristallin, en identifiant les interactions intermoléculaires y compris les contacts H ... H, O ... H et C... H. Lorsque les fichiers CIF sont lus dans le programme Crystal Explorer, toutes les longueurs de liaisons hydrogène sont normalisées automatiquement et remplacées par les valeurs obtenues par diffraction des neutrons (C-H=1.083Å, N-H =1.009 Å and O-H =0.983 Å). Les images de la SH sont construites en utilisant la distance de contact normalisé (d_{norm}) qui est calculée en utilisant l'équation suivante

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}}$$

où d_e est la distance de la SH vers le noyau le plus proche à l'extérieur de la surface, d_i est la distance de la SH vers le noyau le plus proche à l'intérieur de la surface et d_{norm} est définie en termes de d_e , d_i et des rayons de van der Waals (vdW) des atomes, permettant une identification basée sur le calcul de la distribution électronique comme étant la somme des densités électroniques des atomes sphériques. (enabling identification based on the electron distribution calculated as the sum of spherical atom electron densities). Les images tridimensionnelles (3D) de la SH sont une représentation graphique de la valeur d_{norm} , où les nuances de couleurs sont les suivantes



- ✚ **rouge:** Lorsque les atomes forment des contacts intermoléculaires plus courts que de la somme de leurs rayons de Van der Waals.
- ✚ **blanc:** Les contacts aux environs de la somme des rayons de Van der Waals dans la surface dnorm.
- ✚ **bleu:** Les contacts les plus longs de la somme des rayons de Van der Waals

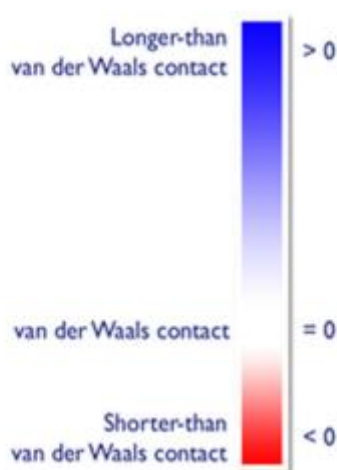


Figure.8. Les couleurs appropriées à d_{norm} dans la SH

La surface tridimensionnelle (3D) de Hirshfeld peut être traduite en image bidimensionnel (2D) appelé « empreintes digitales » résultant de la distribution des couples (d_i , d_e), qui représentent l'analyse de tous les contacts intermoléculaires et donnent en même temps un résumé quantitative de la nature et du type des contacts intermoléculaires présents dans la structure cristalline.

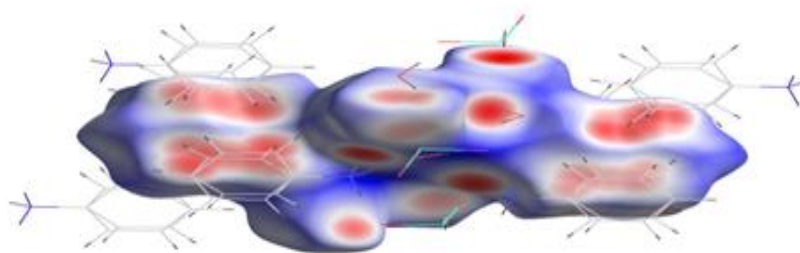


Figure.9. Représentation d_{norm} de la Surface de Hirshfeld du composé anilinium hydrogène sélénite monohydrate [16]

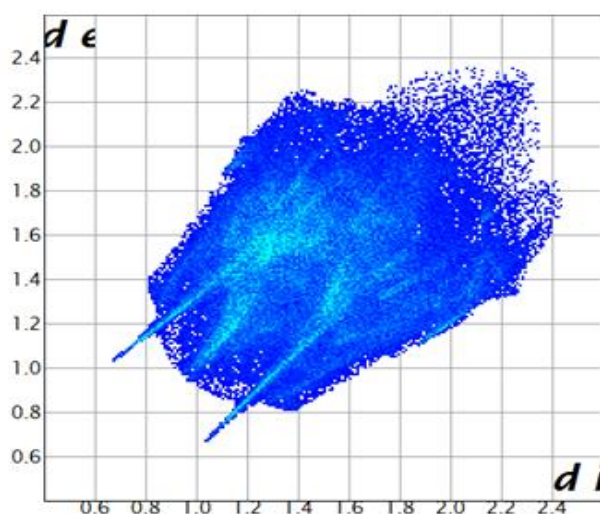


Figure.10. Empreintes digitales du composé anilinium hydrogène sélénite monohydrate

VII.1.1. Propriétés des surfaces d_e et d_i

La propriété la plus simple et la plus immédiatement utile pour cartographier la surface est la distance entre la surface et le noyau le plus proche externe à la surface, que nous appelons d_e . Cette propriété fournit une image immédiate de la nature des contacts intermoléculaires dans le cristal.

Le terme d_e correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur de cette surface. Quant à lui, le terme d_i correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de la surface [17]. Lorsque la surface d_e est utilisé pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations quant à la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal [18]

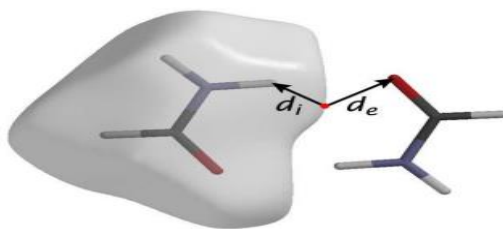


Figure.11. Les distances d_i et d_e

VIII. Techniques de caractérisations

VIII.1. Diffraction des rayons x sur monocristal.

Les rayons X comme toutes les ondes électromagnétiques, peuvent interagir avec la matière de différentes façons dont les principales sont l'absorption et la diffusion (élastique ou inélastique). Dans les expériences de diffraction, nous nous intéressons essentiellement à la diffusion élastique Thomson, c'est-à-dire à la diffusion sans changement d'énergie entre le faisceau incident et le faisceau diffuse. Les calculs se feront dans l'approximation cinématique de la diffraction, en considérant le détecteur loin du cristal, avec conservation de l'énergie du faisceau incident et sans diffusion multiple. Les méthodes de détermination des structures cristallines apportent des indications essentielles sur l'organisation de la matière à l'état cristallin. Une telle information est indispensable pour comprendre les propriétés physiques et chimiques du matériau étudié. La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité de déterminer avec précision leur composition chimique. La diffraction des rayons X présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive et s'accommode avec des petits échantillons sous diverses formes (monocristalline, polycristalline, couches minces).

VIII.2. Principe de la diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X est une méthode expérimentale permettant de déterminer la structure d'un échantillon cristallin. Le principe de l'expérience consiste à envoyer un faisceau de rayons X, monochromatique en général, sur un cristal et de détecter l'intensité des rayons diffractés par celui-ci. Les rayons X ont une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances interatomiques et permettent ainsi d'obtenir des informations structurales sur le composé étudié. Si un faisceau de rayons X est envoyé sur un cristal, les électrons de ce dernier commencent à osciller et sont soumis à une accélération. Par conséquent chaque

électron émet des ondes électromagnétiques de même énergie, qui interfèrent soit de manière constructive, soit de manière destructive. Les atomes du cristal étant arrangés périodiquement les rayons transmis sortent du cristal dans des directions privilégiées et leurs intensités sont amplifiées. La condition pour l'observation d'un rayon diffracté dans un certain angle par rapport au rayon incident est donnée par la loi de Bragg (Figure 3).

$$n.\lambda = 2d.\sin(\theta)$$

où

n est l'ordre de la diffraction,

λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d la distance entre deux plans réticulaires et

θ l'angle d'incidence des rayons X.

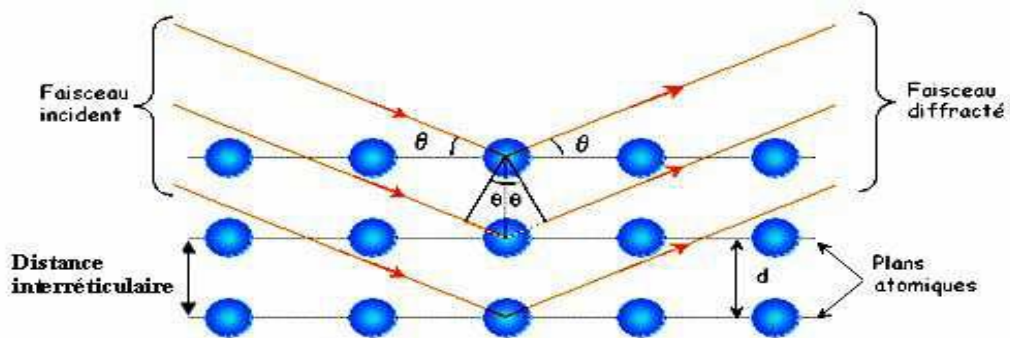


Figure.12. Schéma illustrant la loi de Bragg. Interférence constructive quand la différence de marche entre les rayons diffractés est un multiple entier de λ .

Les rayons diffractés sont détectés sur un cliché de diffraction (Figure 4) qui est constitué de taches ou pics de Bragg. Le cliché de diffraction contient plusieurs informations. La position des pics de Bragg est caractéristique des paramètres de la maille du cristal tandis que leur intensité est fonction des atomes qui constituent le plan diffractant

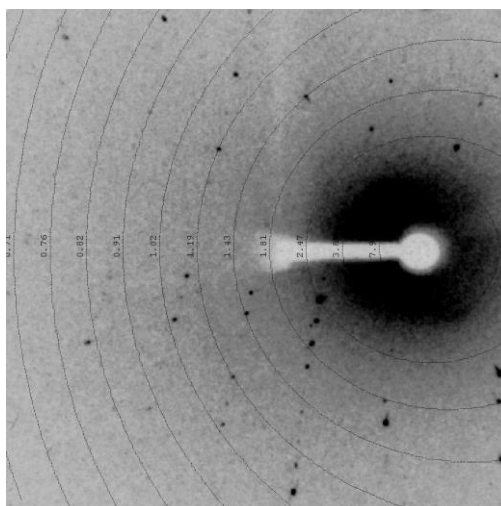


Figure.13.Cliché de diffraction.

✓ **Appareillage.**

Pour l'acquisition des données utilisées dans les affinements structuraux, nous avons utilisés un diffractomètre 4 cercles haute résolution (SuperNova de oxford diffraction) équipé de deux micro-sources de rayons X *Mo* et *Cu*, avec d'un détecteur bidimensionnel ATLAS (Figure 5). Le système est également équipé d'un dispositif de refroidissement à jet d'azote gazeux (soufflette d'azote) permettant de travailler de 90K à 500K. Le diffractomètre est piloté par un PC fonctionnant sous le système d'exploitation Windows. A noté que toutes les données de diffraction ont été enregistrées avec la longueur d'onde du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

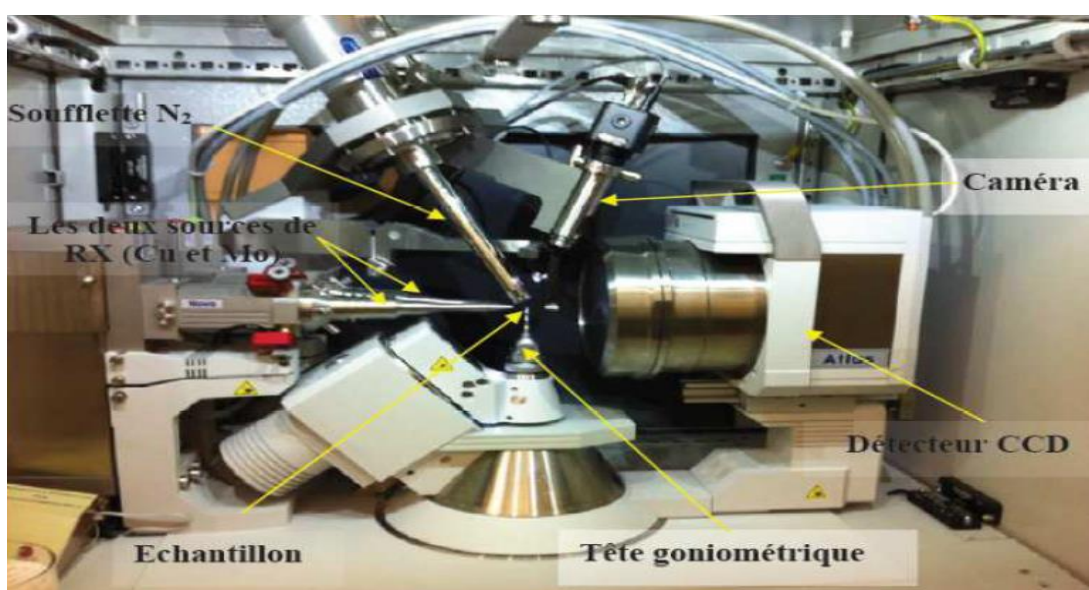


Figure .14. Diffractomètre à rayons-X double microsource Cu-Mo SuperNova

(Oxford diffraction).

IX. Conclusion

L'attraction électrostatique est à l'origine de la constitution des liaisons chimiques. L'association d'atomes à l'aide de liaisons chimiques, conduit à la formation de composés des structures uniques constituées d'au moins deux atomes. La composition basique d'un composé est indiquée par sa formule brute.

Dans cette partie nous avons présenté les différents types des liaisons chimiques ainsi que la géométrie des molécules.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] <file:///C:/Users/horizon/Documents/Nouveau> liaison chimique
- [2] <https://www.infirmiers.com/etudiants-en-ifsu/cours/cours-ifsu-biologie-fondamentale-les-liaisons-chimiques.html>
- [3] <https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/fuster/LC101/structures>
- [4] <https://www.maxicours.com/se/cours/etablir-le-schema-de-lewis-et-la-geometrie-d-une-molecule>
- [5] file:///C:/Users/horizon/Documents/Nouveau
- [6] Vollhardt, K. P. C., & Schore, N. E. (2004). *Traité de chimie organique*. De Boeck Supérieur. P14/15
- [7] Etter, M.C., MacDonald, J.C., Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* 846. 256-62
- [8] Etter, M.C., Reutzel, S.M. & Vojta, G.M. (1990). *Molec. Struct.* 237. 165-85
- [9] Bernstein, J. (1991). *Acta Cryst.* 847. 1004-10
- [10] Thèse Doctorat, Falek Wahiba, Composés à transfert de protons, Février 2020.
- [11] Hirshfeld, F. L. (1977). *Theoretica Chimica Acta.* 44, 129-138.
- [12] F. Krichen, S. Walha, J. Lhoste, A. Bulou, A. Kabadou, and F. Goutenoire, "Supramolecular architecture based on [Fe(CN)₆] 3- metallotectons and melaminium synthons" *J. Mol. Struct.*, 2017
- [13] F. L. Hirshfeld, "Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities" *Theor. Chem. Acc. Theory Comput. Model. Theor. Chim. Acta*, vol. 44, no. 2, pp. 129–138, 1977.
- [14] M. A. Spackman and D. Jayatilaka, "Hirshfeld surface analysis" *CrystEngComm*, vol. 11, no. 1, pp. 19–32, 2009
- [15] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A.

Spackman, CrystalExplorer (Version 3.0), University of Western Australia, 2012.

[16] R.Takouachet , thèse de doctorat ‘composés hybrides et complexes organométalliques à base d’amines et de bases azotées’, 2016

[17] Spackman, A. McKinnon, J. Fingerprinting Intermolecular Interactions In Molecular Crystals. Cryst Eng Comm, 4, 2002, 378–392.

[18] McKinnon, J. Mitchel, A. Spackm, M. Hirshfeld Surfaces A new tool for visualising And exploring molecular crystals. Chemistry A European Journal, 4, 1998, 2136-2141

Chapitre IV: étude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld du nouveau composé : Cytosinium hydrogène sélénite

Cytosinium hydrogène sélénite (100K)

I .Introduction

Parmi les centaines de molécules à propriétés basiques contenant de l'azote que l'on rencontre chez les êtres vivants, cinq jouent un rôle déterminant dans la structure des acides nucléiques (ADN et ARN), support du message héréditaire, et se trouvent ainsi impliquées dans ses altérations rencontrées au cours de certaines maladies (cancers). Elles sont aussi la cible de médicaments anticancéreux qui agissent sur leur synthèse et bloquent la multiplication anarchique des cellules. Les bases azotées, dites nucléobases, qui entrent dans la constitution des nucléotides, sont des bases organiques complexes dérivant de deux noyaux fondamentaux, la pyrimidine et la purine. Le plus simple de ces deux noyaux est la pyrimidine, qui comporte deux atomes d'azote et quatre atomes de carbone, le tout formant un hétérocycle de six atomes. Le noyau de la purine est un hétérocycle comportant en tout neuf atomes : cinq (05) carbones et quatre (04) azote. Les nucléobases puriques sont l'**adénine** (A) et la **guanine** (G), les nucléobases pyrimidiques sont **la cytosine** (C), l'**uracile** (U) (dans l'ARN) et la **thymine** (T) (dans l'ADN) (Figure 1)

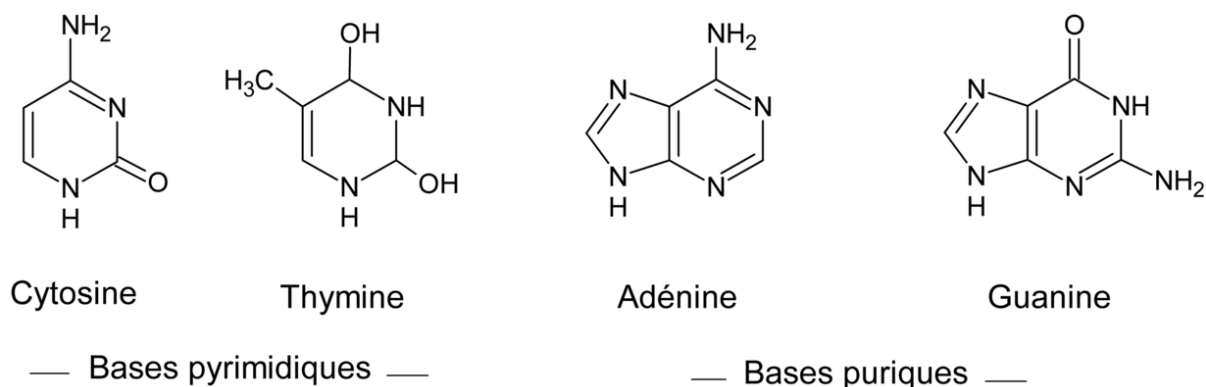


Figure 1. Bases pyrimidiques et puriques.

L'ADN comprend quatre de ces bases azotées, dont l'enchaînement définit le code génétique. L'adénine (A) et la guanine (G) constituent les bases puriques et la thymine (T) et la cytosine (C) constituent les bases pyrimidiques. La transmission des caractères héréditaires d'une génération à une autre repose sur la transmission de cette molécule unique, présente dans toutes les formes du règne vivant, l'acide désoxyribonucléique (ADN).

Chapitre IV: étude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld du nouveau composé : Cytosinium hydrogène sélénite

La structure en double hélice de l'ADN est élucidée par Watson et Crick en 1953[1] [Watson, J. D. & Crick, F. H. C. (1953). Nature (London). 171, 737-738] sur un diagramme de diffraction des rayons X (Figure 2) où on remarque une croix centrale (due à la structure hélicoïdale et les traits épais externes viennent de l'empilement régulier des bases.

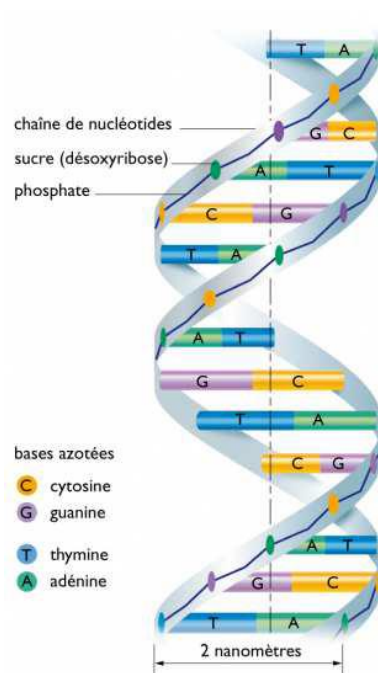


Figure 2.Chaîne en double hélice de l'ADN.

I. Synthèse.

Le composé cytosinium hydrogène sélénite $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$ a été synthétisé en ajoutant des quantités stoechiométriques d'acide sélénieux à une solution aqueuse de cytosine. La réaction est maintenue sous agitation à une température de 30° et à pH contrôlé durant quinze minutes. Les monocristaux de taille appréciable et de couleur transparente sont apparus après une semaine d'évaporation de la solution à température ambiante.

Chapitre IV: étude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld du nouveau composé : Cytosinium hydrogène sélénite

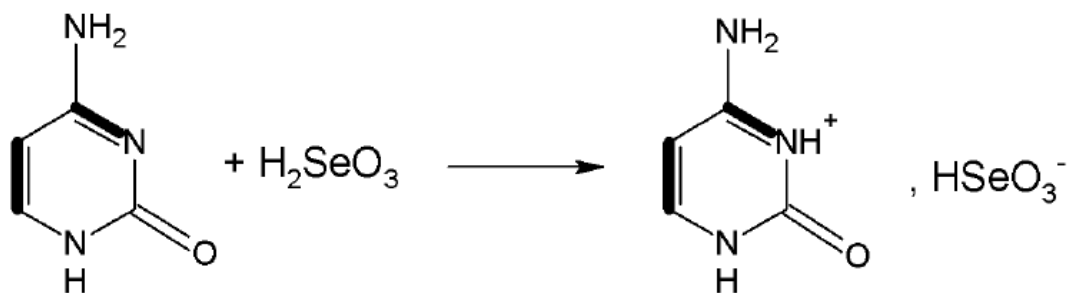


Schéma 1. Réaction de protonation du composé [(Cyt)⁺, (HSeO₃)⁻].

II. Conditions d'enregistrement et affinement de la structure.

L'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal de couleur transparent et de dimension (0.20 × 0.15 × 0.10 mm) ont été réalisés sur un diffractomètre 4 cercles haute résolution (SuperNova d'oxford diffraction), en utilisant la radiation K α du molybdène. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau suivant (tableau 1).

Tableau 1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé [(Cyt)⁺, (HSeO₃)⁻].

Cytosinium Hydrogène Sélénite	
Formule chimique	C ₄ H ₆ N ₃ O ⁺ . HSeO ₃ ⁻
Unité asymétrique	C ₄ H ₆ N ₃ O ⁺ . HSeO ₃ ⁻
Masse molaire(g.mol ⁻¹)	240.09
Température (k)	100 (2)
Longueur d'onde des RX (Mo k α)(Å)	0.71073
Système cristallin. Groupe d'espace	Orthorhombique. Pca2 ₁
Paramètres de maille	a= 7.0051(3) Å. b= 8.6342 (2) Å. c= 12.7131 (3) Å

Chapitre IV: étude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld du nouveau composé : Cytosinium hydrogène sélénite

Volume Å ³	768.93 (4) Å ³
Z	4

III. Protonation du cation organique.

L'utilisation de l'acide sélénieux laisse prévoir une libération plus ou moins complète des protons ce qui induit par conséquent à une éventuelle protonation de la matrice organique sur le site susceptible d'accepter un proton à savoir l'atome d'azote N2.

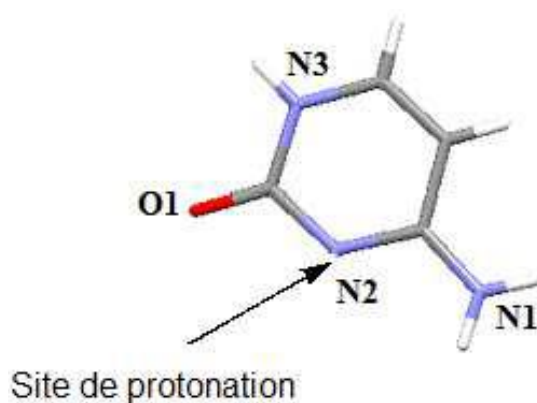


Figure 3. Site courant de protonation de la cytosine.

IV. L'unité asymétrique.

L'unité asymétrique est constituée d'un cation cytosinium et d'un anion hydrogène sélénite (HSeO₃⁻) (Figure 4). On ne note aucune interaction intra unité asymétrique entre les parties organique et inorganiques.

Chapitre IV: étude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld du nouveau composé : Cytosinium hydrogène sélénite

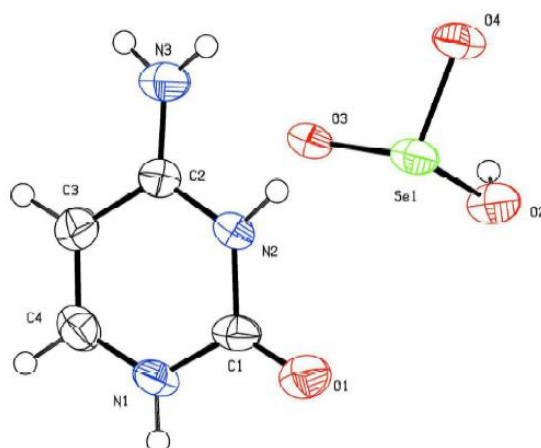


Figure 4. L'unité asymétrique du composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$.

V. Description de la structure.

L'empilement cristallin de la structure suivant le plan (ac) est représenté dans la (Figure 5). On remarque que les ions et les cations s'enchaînent le long de l'axe c pour former des plans d'anions et des plans de cations le long de la direction a. Les plans s'alternent en zigzag le long de l'axe c formant ainsi des chaises se déployant le long de cet axe.

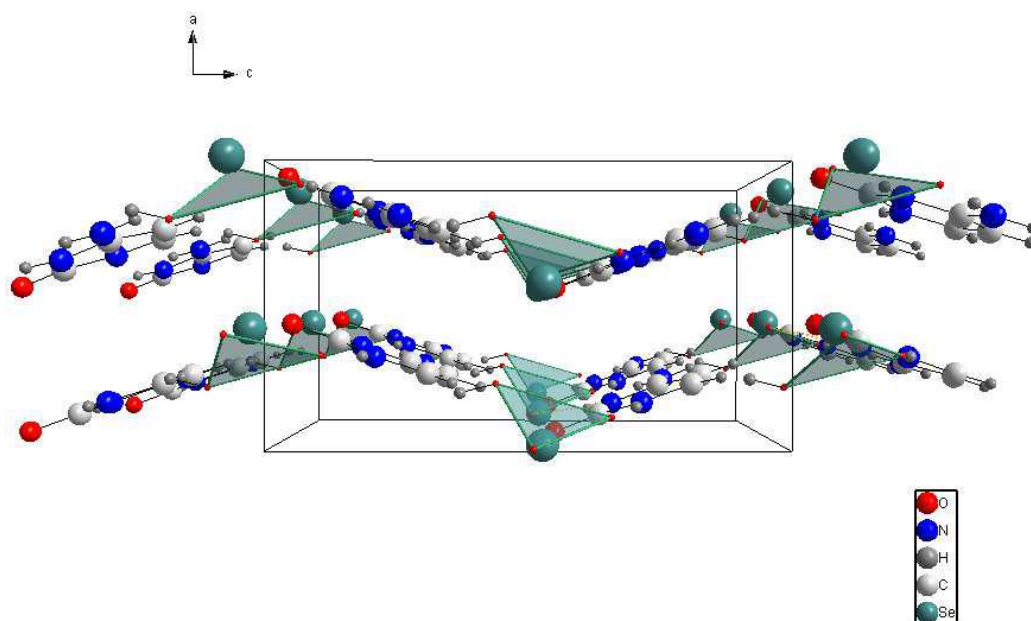


Figure 5. Vue de la structure du composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$ suivant l'axe b.

Chaque chaîne anionique ou cationique résulte de la répétition périodique en forme de zig-zag de dimères cationiques (ou anioniques) suivant le plan (bc).

Chapitre IV: étude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld du nouveau composé : Cytosinium hydrogène sélénite

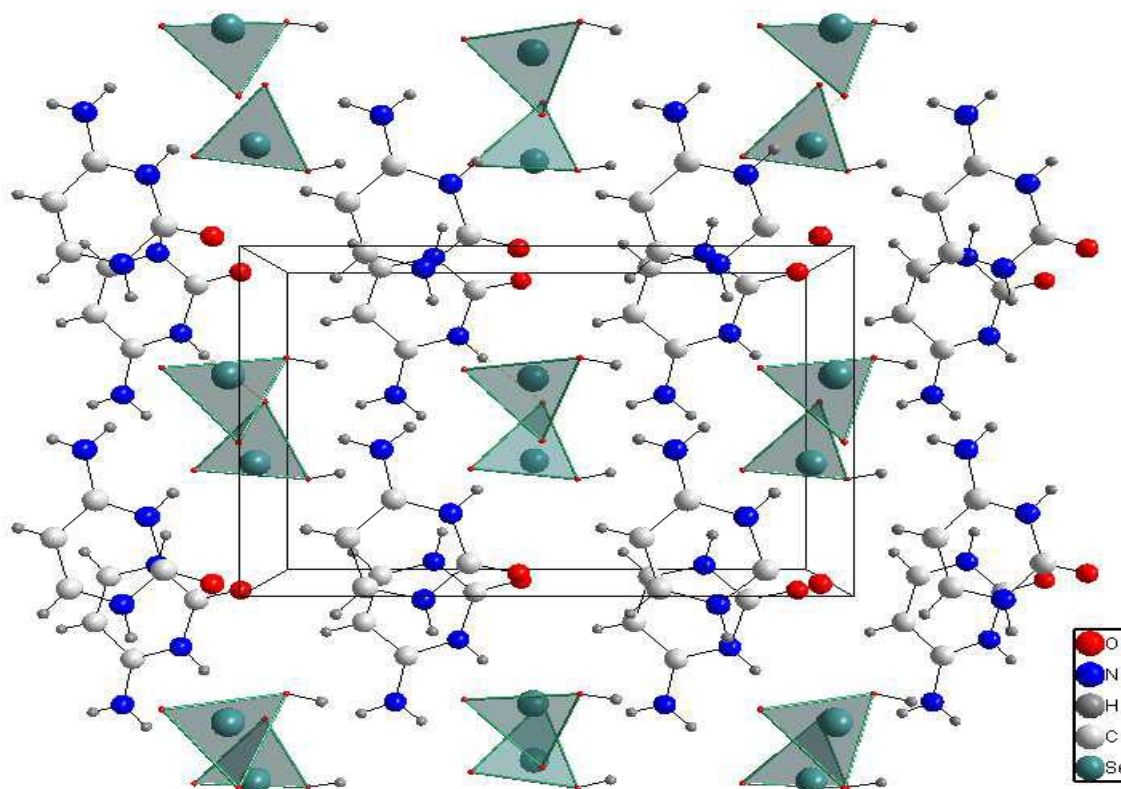


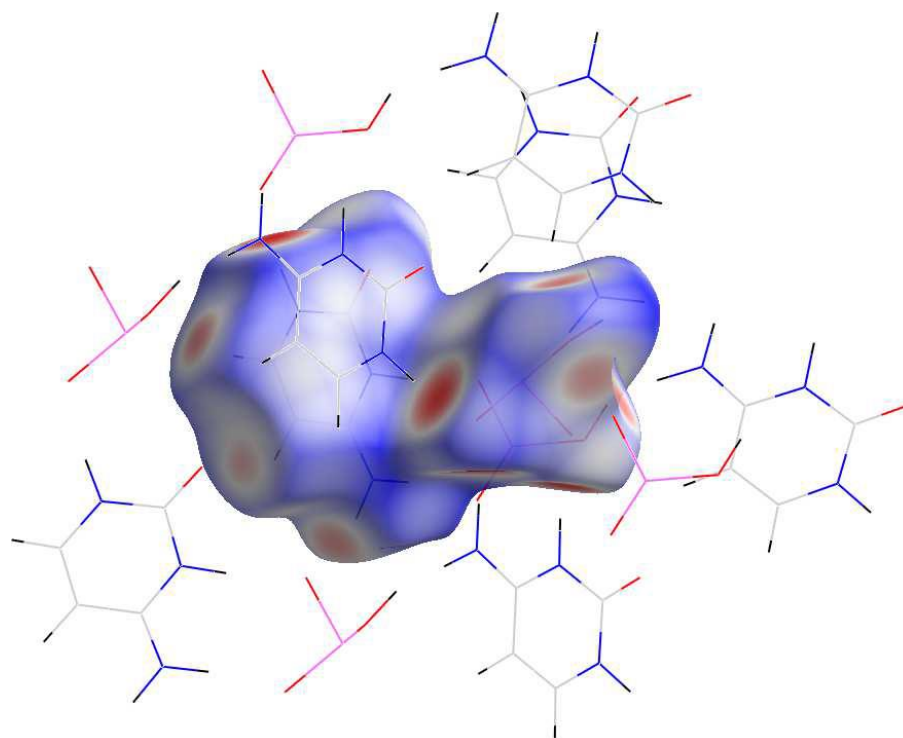
Figure 6. Empilement des anions et des cations dans la structure cristalline du composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$.

VI. Analyse de la surface de Hirshfeld.

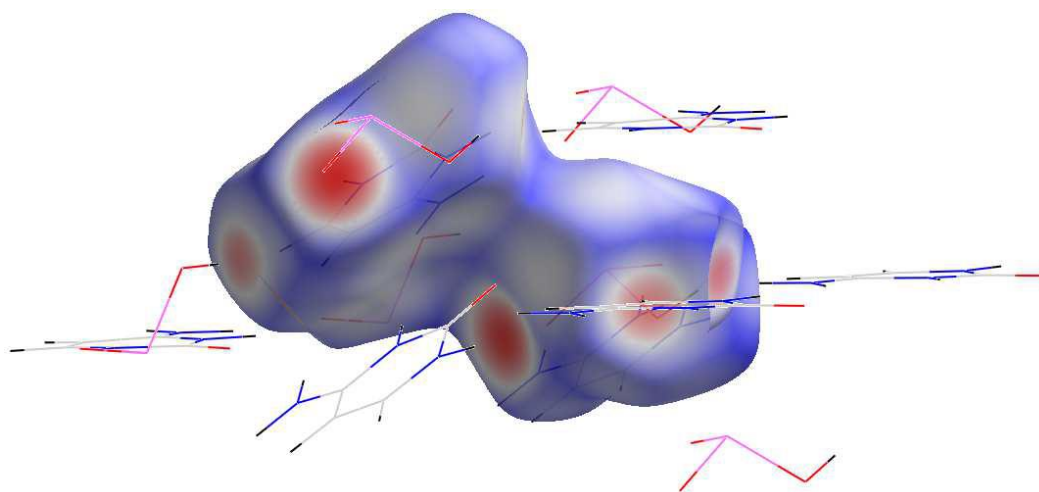
Les surfaces de Hirshfeld sont utiles pour obtenir des informations sur les différentes interactions intermoléculaires, et d'identifier et de quantifier ces interactions. La surface de Hirshfeld permet de décrire les caractéristiques de surface des molécules. Elle représente la zone où les molécules entrent en contact, par conséquent, son analyse donne la possibilité d'obtenir des informations supplémentaires sur les interactions intermoléculaires à l'état cristallin.

À l'aide du diagramme de la surface de Hirshfeld représenté dans la (Figure 7) suivant différentes orientations, nous avons pu identifier plusieurs interactions intermoléculaires représentées avec des taches rouges d'autres plus lumineuses que d'autres résultant de l'environnement moléculaire contribuant à la stabilité de la structure cristalline du composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$.

Chapitre IV: étude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld du nouveau composé : Cytosinium hydrogène sélénite



(a)



(b)

Figure 7. Surfaces d_{norm} autour du composé $[(Cyt)^+, (HSeO_3)^-]$

Les principaux contacts H...O/H...O, H...H, O...O attribuée aux taches rouges présentes sur la SH dont la position indique des donneurs ou accepteurs d'hydrogène sont illustrés dans la (Figure 8).

Chapitre IV: étude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld du nouveau composé : Cytosinium hydrogène sélénite

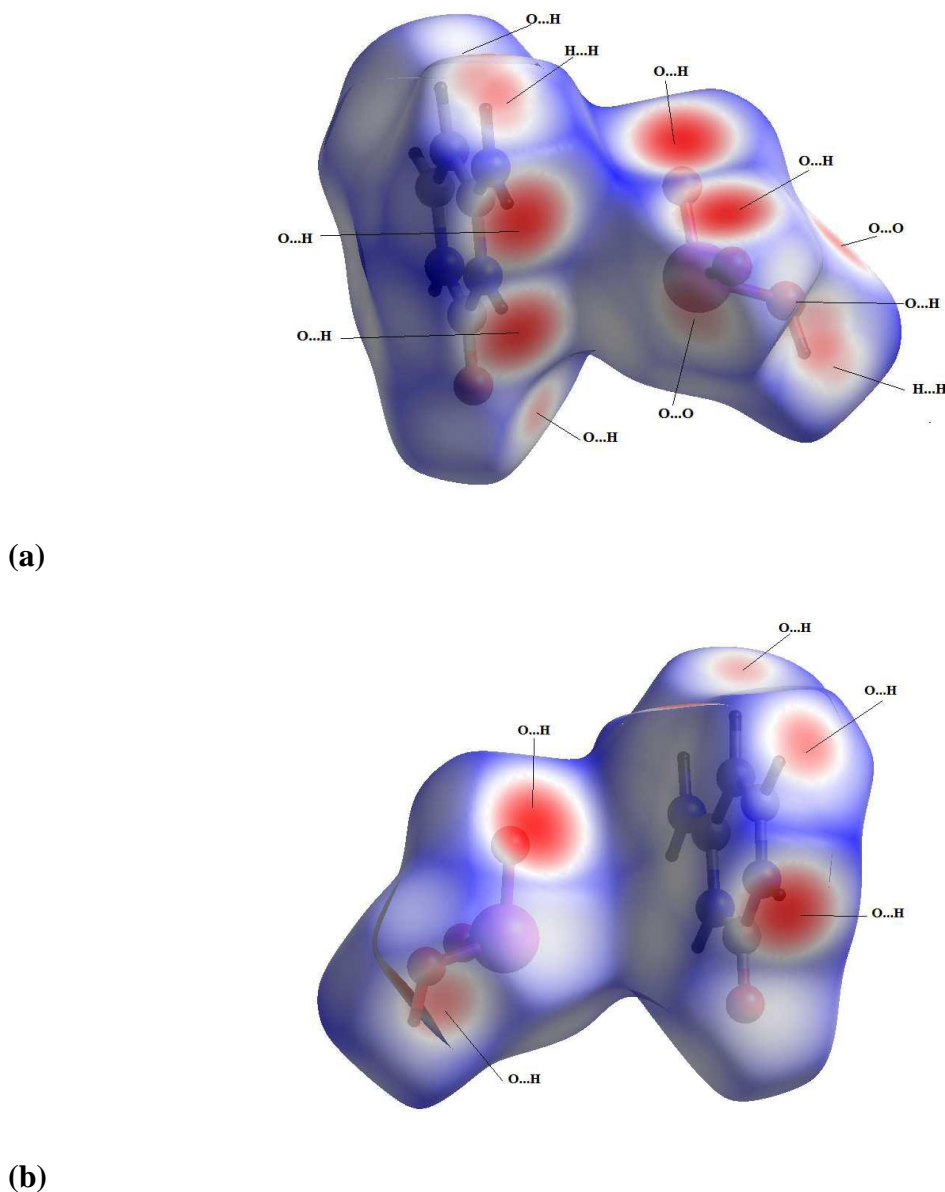


Figure 8. Attribution des interactions interatomiques de la représentation *dnorm* de la *SH* englobant le composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$.

Afin d'analyser la proportion des diverses interactions, des figures de proportionnalité ($de = f(di)$) sont présentés ci-dessous. La illustre le graphique 2D issu de tous les contacts qui contribuent à la *SH* autour des entités anionique et cationique dans le composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$. Les deux pics pointus de la (Figure 21.b) désignent les contacts de type $\text{O}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{O}$ qui représentent quasiment la moitié de la participation totale (49,7%) à la *SH*

Chapitre IV: étude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld du nouveau composé : Cytosinium hydrogène sélénite

autour du composé.

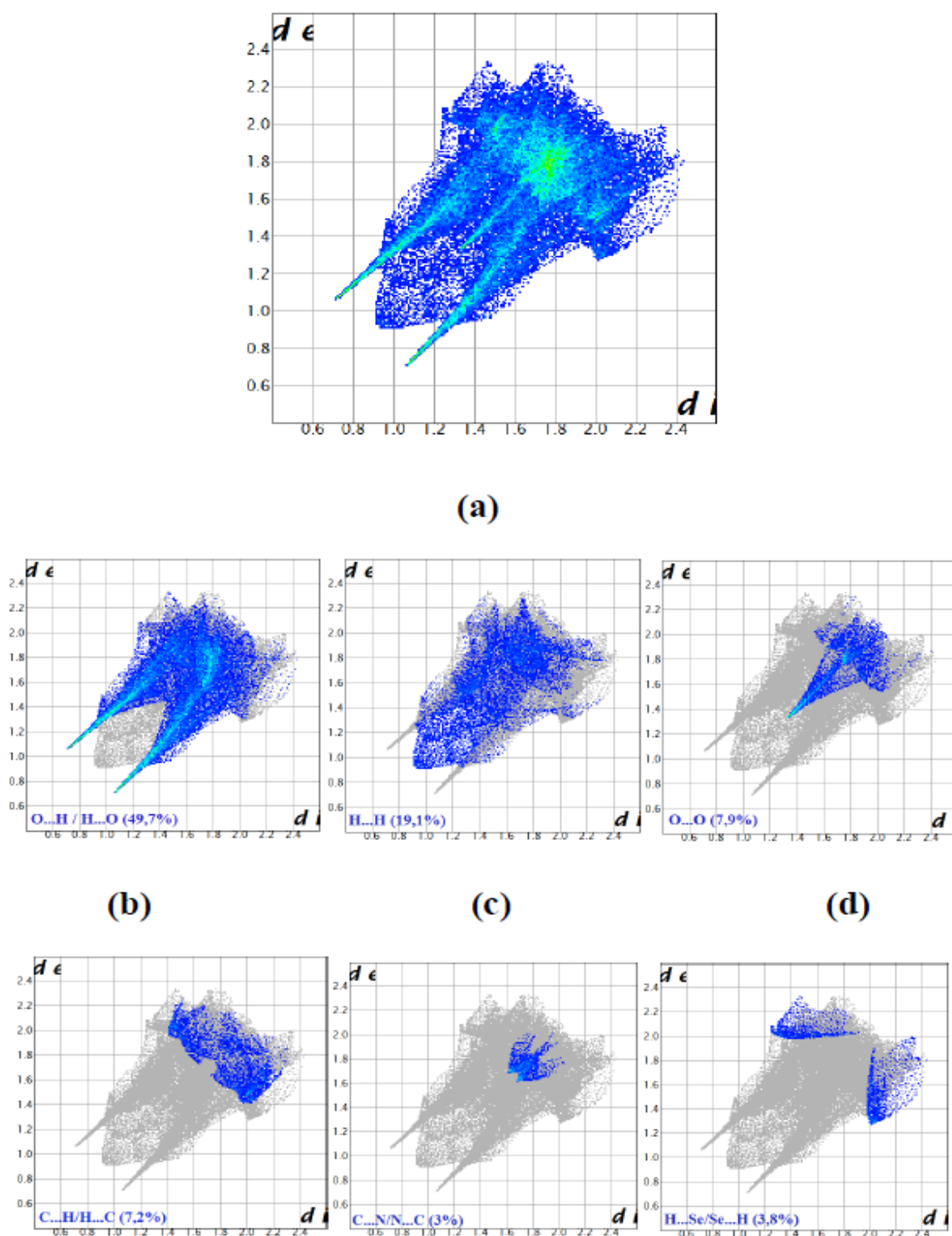


Figure 9. Graphiques 2D montrant la contribution des différentes interactions intermoléculaires à la SH entourant le composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$.

VII. Conclusion

Chapitre IV: étude structurale et analyse de la surface de Hirshfeld du nouveau composé : Cytosinium hydrogène sélénite

Nous avons étudié dans ce chapitre, la structure cristalline d'un nouveau composé hybride à base de cytosine et d'acide sélénieux le $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$. L'affinement structural a été effectué à partir de données de diffraction des RX sur monocristaux et à basse température (100 K). Ce composé cristallise dans le groupe d'espace Pca21 du système Orthorhombique.

L'empilement cristallin est construit d'un enchaînement de cations et d'anions le long de l'axe c en formant des plans cationiques et des plans anioniques le long de la direction a. Les plans s'alternent en zigzag le long de l'axe c formant ainsi des chaises se déployant le long de cet axe. Un réseau de liaisons hydrogène assure la cohésion de l'édifice cristallin et la jonction des différentes entités cristallines.

L'unité asymétrique est constituée d'un cation cytosinium et d'un anion hydrogène sélénite (HSeO_3^-) avec l'absence d'interactions intra unité asymétrique entre les parties organique et inorganiques. Les interactions intermoléculaires ont été mises en évidence en bâtissant des surfaces de Hirshfeld autour du composé $[(\text{Cyt})^+, (\text{HSeO}_3)^-]$ ainsi qu'autour des entités qui le constituent. Une analyse plus détaillée des différentes interactions intermoléculaires a été effectuée en dessinant des surfaces de Hirshfeld autour du composé ainsi qu'autour des différentes entités qui le constituent, a mis en évidence le caractère majoritaire des contacts O...H/H...O qui représente 34,8% de la totalité des contacts intermoléculaires suivis des contacts H...H et N...H/H...N avec une contribution de 26,5% et 14,7%, respectivement.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a été réalisé au laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Inter Atomique (LASPI2A), Faculté des Sciences et Technologie de Université Abbes Laghrour-Khenchela, et rentre dans le cadre d'une étude sur les composés hybrides à base d'amines et de bases azotées comme matrice organiques, et de l'acide sélénieux comme source minérale de protons.

Le choix de cette matrice inorganique s'inscrit dans l'axe de recherche sur les nouvelles molécules biologiquement actives, associée à la chimie particulièrement attractive du sélénium, en raison des applications très nombreuses de ses dérivés dans les domaines thérapeutique et biologique. Les matériaux hybrides organique/inorganique présentent la possibilité de réunir, au sein d'un même composé, les propriétés initiales des constituants organiques (solubilité, flexibilité) et inorganiques (propriétés électroniques, optiques, magnétiques) voire de posséder des propriétés nouvelles supérieures à la simple somme des propriétés initiales. Le domaine des composés hybrides à base des acides minéraux et des matrices organiques prend beaucoup plus d'importance de jour en jour.

Aujourd'hui, les premières générations de matériaux hybrides trouvent déjà des applications dans les domaines associés à l'automobile, la construction et l'isolation, la micro-optique et micro-électronique, les revêtements fonctionnels, le biomédical et la cosmétique. L'un des domaines très prometteurs associés aux matériaux hybrides et qui nécessite un fort investissement fondamental concerne l'imagerie biomédicale et les vecteurs thérapeutiques intelligents.

Nous avons tout d'abord étudié les acides aminés, leurs définitions, leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que leurs classifications. Puis on a présenté les orbitales atomiques et moléculaires ainsi que les représentations chimique de(Lewis, Bernstein, Gillespie et Hirshfeld).

Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous avons présenté les méthodes expérimentales qui constituent l'ossature de ce travail, et en particulier les techniques de synthèse et de diffraction des RX sur monocristaux, la collecte des données à haute résolution; leur traitement, les déterminations structurales ont été menées avec rigueur selon les standards de l'Union Internationale de Cristallographie (IUCR) .Dans ce chapitre on a caractérisé par diffraction des RX sur monocristaux la structure d'un composé hybride constitué d'une base azotée «cytosine». L'empilement cristallin est un enchainement de cations et d'anions le long

Conclusion générale

de l'axe c en formant des plans cationiques et des plans anioniques le long de la direction a. Les plans s'alternent en zigzag le long de l'axe c formant ainsi des chaises se déployant le long de cet axe. Une analyse détaillée des différentes interactions intermoléculaires a été effectuée en dessinant des surfaces de Hirshfeld autour de ces composés ainsi qu' autour des différentes entités qui les constituent, a mis en évidence le caractère majoritaire des contacts de type O...H/H...O, H...H et N...H/H...N dans le composé à base de cytosine. Le composé à base du cation anilinium est dominé par des contacts de type H...H, représentant presque la moitié des interactions intermoléculaires, suivis de ceux de type O...H/H...O et C...H/H...C. Tandis que le composé à base de mélamine est dominé par ceux de type O...H/H...O suivis des contacts H...H et N...H/H...N.

RESUME

Résumé

Résumé :

Vue l'utilité et la grande importance de la chimie dans notre vie quotidienne, on a conçu ce modeste travail qui est consacré à l'étude des molécules, leurs caractéristiques, structures et leurs utilisations quotidienne. Ce travail est aussi consacré à l'étude des différents types d'orbitaux hybrides.

Nous avons également étudié les atomes et les différents types de liaisons chimiques qui s'établissent entre eux avec la manière dont ils sont représentés par représentant (Lewis, Gillespie, Bernstein, et Hirshfeld...)

Mots clés : liaisons chimiques, acides aminés, molécules,

Abstract:

Given the usefulness and the great importance of chemistry in our daily life, we have designed this modest work which is dedicated to the study of molecules, their characteristics, structures and their daily uses. This work is also devoted to the study of the different types of hybrid orbitals.

We also studied atoms and the different types of chemical bonds that arise between them in the way represented by the representative (Lewis, Gillespie, Bernstein, and Hirshfeld...)

Keywords: chemical bonds, amino acid, molecules,

ملخص

نظرا لما تتميز به الكيمياء من دور و أهمية كبيرة في حياتنا فقد خصصنا العمل الحالي لدراسة الجزيئات تحديدا بدراسة خواصها بنيتها واهم استعمالتها وأيضا الأنواع المختلفة من المدارات الهجينة كذلك قمنا بدراسة الذرات و الأنواع المختلفة من الروابط الكيميائية التي تحدث بينها مع كيفية تمثيلها عن طريق تمثيل لويس-جيسبي-بيرنشتاين وهيرشفلد).

الكلمات المفتاحية : الروابط الكيميائية -الحمض الأمية-الجزيئات