



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



Département Sciences de la matière

N° de série :.....

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE
Pour l'obtention du diplôme de

Master (L.M.D)

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Des Matériaux

*Composés semi-organiques à base des
dérivés de l'acide aminobenzoïque:
synthèse et étude structurale*

Réalisé par :

- **ADJALI MOUNIRA**
- **GHARBI NOURA**

Dirigé par :
Dr. DIREM Amani (MCB)

Membres de jury :

- **M^{elle}. BOUTTOBA Zina (MAA)**
- **Dr. ATHMAN hamza (MCB)**

Présenté le : 13 /09/2020



Remerciements

*Nous remercions **ALLAH** le Tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Un merci tout particulier à **Dr. DJREM AMANI** pour avoir encadré notre travail et pour tous ses efforts et son travail acharné avec nous pour accomplir ce travail.*

*Un grand merci également aux **membres du Jury** **Dr. AÏHMANI** Hamza et **Melle. BOUJOBBA** Zina pour l'honneur d'accepter de juger ce Travail.*

*A la fin, un merci spécial à nos **parents**, à tous nos **amis** et à tous ceux qui nous ont aidés à terminer ce travail.*

Dédicace

Je dédie cet mémoire :

*D'abord à mes parents **Lakhder et Nouara**
qui sont restés à mes côtés toute ma vie et
qui m'ont encouragé à avancer et réussir.*

*À mes sœurs **Fatima et sa fille Sakwa**, à
Liela Sana et Weaam à mes frères
Mouhamed et Alaa addine.*

*À mes ami(e)s **Soumia, Amine, Dounia,**
Imene, Manel, Souhila et à tous mes
collègues.*

MOUNIRA

Dédicace

Je dédie cet mémoire :

*À mes parents **Abd al karim** et **Djemaa***

*À mes sœurs **Rabab** et **Asma** et à mon frère **Abd al madjid**.*

NOURA

Liste des Figures et des Tableaux

A. Liste des Figures

Chapitre 1 : généralité sur les acides aminés		
Figures	Titres	N° de page
Figure : 1	Formule générale des acides α -aminés	03
Figure : 2	Réaction de formation d'une liaison peptidique	11
Chapitre 2 : 4-(ammoniométhyl) benzoate hydraté (<i>4AMBH</i>)		
Figures	Titres	N° de page
Figure : 1	Réaction de formation des formes zwitterion des acides α -aminés.	20
Figure : 2	Migration du proton de la fonction acide carboxylique vers la fonction amine.	21
Figure : 3	Zwitterion de 4-(ammoniométhyl) benzoate hydraté (<i>4AMBH</i>).	21
Figure : 4	Ortep de l'unité asymétrique de la structure du cristal (<i>4AMBH</i>).	24
Figure : 5	L'empilement de la structure du composé (<i>4AMBH</i>) suivant le plan (<i>ab</i>).	25
Figure : 6	Les molécules du composé (<i>4AMBH</i>) entourées chacune par six autres molécules.	26
Figure : 7	Projection en perspective visualisant les liaisons hydrogène dans la structure cristalline de (<i>4AMBH</i>).	28
Figure : 8	(<i>a</i>) Liaisons hydrogène et (<i>b</i>) les anneaux de benzène parallèle.	28_29
Figure : 9	Feuillets des molécules de (<i>4AMBH</i>) dans le plan (<i>ac</i>) liés par des liaisons hydrogène N—H...O.	29
Chapitre 3 : nitrate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène (<i>N4AMCB</i>)		
Figures	Titres	N° de page
Figure : 1	Spectre FTIR du composé (<i>N4AMCB</i>).	32
Figure : 2	Représentation <i>ORTEP</i> de l'unité asymétrique de la structure du cristal (<i>N4AMCB</i>).	37
Figure : 3	Empilement de la structure cristalline suivant le plan (<i>ab</i>) visualisant les couches quaternaires superposées dans la structure de (<i>N4AMCB</i>).	37
Figure : 4	Multicouches formées à partir de la superposition des anions A, B, C et D dans le plan (<i>ab</i>).	40
Figure : 5	Projection en perspective visualisant les liaisons hydrogène dans la structure cristalline de (<i>N4AMCB</i>).	41
Figure : 6	<i>a</i>) Interaction cation-cation et <i>b</i>) formation de chaînes infinies à partir de la liaison <i>NI-H1A...O2</i> .	42
Figure : 7	<i>a</i>) Liaisons hydrogène formées autour des cations de (<i>N4AMCB</i>), <i>b</i>) Feuillettes en forme de zig-zag construits à partir des chaînes infinies, et reliés par l'interaction <i>O1-</i>	43

Liste des Figures et des Tableaux

Figure : 8	<i>H1...O5</i> . Combinaison des liaisons <i>N1-H1B...O4</i> et <i>N1-H1C...O3</i> produisant des couches bidimensionnelles parallèles au plan (100).	44
Chapitre 4 : Perchlorate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène (<i>P4AMCB</i>)		
Figures	Titres	N° de page
Figure : 1	Spectre infrarouge du composé (<i>P4AMCB</i>).	47
Figure : 2	Représentation <i>Ortep</i> de l'unité asymétrique du cristal (<i>P4AMCB</i>).	52
Figure : 3	Doubles couches cationiques et anioniques formées à partir des cations et des anions cristallographiquement indépendants dans le cristal (<i>P4AMCB</i>).	53
Figure : 4	Projection des cations A et des cations B dans le plan (<i>bc</i>).	54
Figure : 5	Projection des doubles chaînes anioniques sur le plan (<i>bc</i>).	57
Figure : 6	Réseaux des liaisons hydrogène observés dans le cristal (<i>P4AMCB</i>).	58
Figure : 7	Auto-assemblage des fonctions acides carboxyliques.	59
Figure : 8	Environnement anionique autour <i>a</i>) des cations A et <i>b</i>) des cations B.	60

B. Liste des Tableaux

Chapitre 1 : généralité sur les acides aminés		
Tableau : 1	Codage des acides aminés.	04
Chapitre 2 : 4-(ammoniométhyl) benzoate hydraté (<i>4AMBH</i>)		
Tableau : 1	Données cristallographiques et conditions d'enregistrements de (<i>4AMBH</i>).	23
Tableau : 1	Paramètres et résultats de l'affinement du composé (<i>4AMBH</i>).	23
Tableau : 3	Longueurs des liaisons en (Å) du composé (<i>4AMBH</i>).	26
Tableau : 4	Angles des liaisons en (°) du composé (<i>4AMBH</i>).	27
Tableau : 5	Liaisons hydrogène de type <i>N-H...O</i> dans le cristal (<i>4AMBH</i>).	27
Chapitre 3 : nitrate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène (<i>N4AMCB</i>)		
Tableau : 1	Fréquences des bandes d'absorption mesurées à partir du spectre FTIR du composé (<i>N4AMCB</i>).	34
Tableau : 2	Données structurales et conditions d'enregistrement pour le composé (<i>N4AMCB</i>).	35
Tableau : 3	Résultats d'affinement les plus pertinents du composé (<i>N4AMCB</i>).	36

Liste des Figures et des Tableaux

Tableau : 4	Longueurs des liaisons cationiques en (Å) du composé (<i>N4AMCB</i>).	38
Tableau : 5	Angles des liaisons cationiques en (°) du composé (<i>N4AMCB</i>).	39
Tableau : 6	Angles de torsion cationique en (°) du composé (<i>N4AMCB</i>).	39
Tableau : 7	Longueurs des liaisons N–O (♦) autour des nitrates constitutifs de (<i>N4AMCB</i>) et quelques dérivés à base de nitrate.	40
Tableau : 8	Angles des liaisons anioniques en (°) du composé (<i>N4AMCB</i>).	40
Tableau : 9	Liaisons hydrogène de type cation-cation et cation-anion dans le cristal (<i>N4AMCB</i>).	41
Chapitre 4 : Perchlorate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène (<i>P4AMCB</i>)		
Tableau : 2	Fréquences des bandes d'absorption mesurées à partir du spectre infrarouge du composé (<i>P4AMCB</i>).	49
Tableau : 3	Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du cristal (<i>P4AMCB</i>).	50
Tableau : 3	Paramètres et résultats d'affinement du composé (<i>P4AMCB</i>).	51
Tableau : 4	Longueurs des liaisons (Å) cationiques au sein du composé (<i>P4AMCB</i>).	54
Tableau : 5	Angles de liaisons (°) cationiques au sein du composé (<i>P4AMCB</i>).	55
Tableau : 6	Angles de torsion (°) cationiques au sein du composé (<i>P4AMCB</i>).	56
Tableau : 7	Distances des liaisons (♦) autour des tétraèdres de perchlorate dans (<i>P4AMCB</i>).	56
Tableau: 8	Angles de liaisons anioniques (°) au sein du composé (<i>P4AMCB</i>).	57
Tableau: 9	Liaisons hydrogène observées dans le composé (<i>P4AMCB</i>) et leurs distances et angles.	58

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Dédicace

Liste des figures et tableaux.....(i), (ii), etc...

Introduction général.....02

Chapitre 1 : Généralités sur les acides aminés.....03

I. INTRODUCTION.....03

II. STRUCTURE DES ACIDES AMINÉS.....03

II.1. structure générale des acides aminés.....03

II.2. codage des acides α -aminés.....04

II.3. classification des acides α -aminés.....05

II.3. a. Structure des acides α -aminés à chaînes latérale aliphatique.....05

II.3.b. Structure des acides α -aminés à chaînes latérales hydroxylées sulfurées ou hydrophiles.....06

II.3.c. Structure des acides α -aminés à chaîne latérale cyclique.....07

II.3.d. Structure des acides α -aminés à chaînes latérales aromatiques.....08

II.3.e. Structure des acides α -aminés à chaînes latérales chargées positivement.....09

II.3.f. Structure des acides α -aminés à chaînes latérales chargées négativement.....09

II.3.g. acides α -aminés rare.....10

III. ACIDE AMINÉ ESSENTIELS ET NON ESSENTIELS.....10

III.1. Acides aminés essentiels.....10

III.2. Acides aminés non essentiels.....10

IV. LA LAISON PEPTIDIQUE.....11

V. DÉFINITION DES DÉRIVÉS DES ACIDES AMINÉS.....12

V.1. ACIDE HIPPIURIQUE.....12

V.2. PHOSPHOSÉRINE.....12

V.3. HOMOSÉRINE.....13

V.4. AMINES (I).....13

V.5. AMINES (II).....14

V.6. SOUFRÉS.....15

V.7. EXTRÉMITÉS.....15

V.8. ORNITHINE.....16

V.9. AMIDINES.....	16
V.10. HYDROXYPROLINE.....	17
V.11. PHÉNYLPYRUVATE.....	18
V.12. IODOTYROSINES.....	18
Chapitre 2 : 4-(ammoniométhyle)benzoate hydraté.....	20
I. INTRODUCTION.....	20
II. SYNTHÈSE ET CRISTALLISATION.....	22
III. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE.....	22
III.1. Enregistrement des intensités.....	22
III.2. Résolution et affinement.....	23
III.3. Programmes de visualisation de la structure.....	24
III.4. Unité asymétrique.....	24
III.5. Description de la structure.....	25
III.6. Liaisons hydrogène.....	27
Chapitre 3 : nitrate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène.....	31
I. INTRODUCTION.....	31
II. SYNTHÈSE.....	32
III. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	32
III. 1. Modes de vibration du groupement ammonium.....	33
III. 2. Modes de vibration du groupement carboxyle.....	33
III. 3. Modes de vibration du cycle aromatique et du groupement méthylène.....	33
III. 4. Modes de vibration de l'anion nitrate.....	33
IV. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE.....	34
IV.1. Enregistrement des intensités.....	35
IV.2. Résolution et affinement.....	36
IV.3. Programmes de visualisation de la structure.....	36
IV.4. Unité asymétrique.....	37

IV.5.	Description de la structure.....	37
IV.5.a.	Entités cationiques.....	38
IV.5.b.	Entités anioniques.....	39
IV.6.	Liaisons hydrogène.....	41
IV.6.a.	Liaisons cation-cation.....	42
IV.6.b.	Liaisons cation-anion.....	42
Chapitre 4 : perchlorate de 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène		46
I.	INTRODUCTION.....	46
II.	SYNTHÈSE.....	47
III.	CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIEIR.....	47
III.1.	Modes de vibration du groupement ammonium.....	48
III.2.	Modes de vibration du groupement carboxyle.....	48
III.3.	Modes de vibration du cycle aromatique et du groupement méthylène.....	48
III.4.	Modes de vibration de l'anion perchlorate.....	48
IV.	ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE.....	49
IV.1.	Enregistrement des intensités.....	50
IV.2.	Résolution et affinement.....	51
IV.3.	Programmes de visualisation structurale.....	52
IV.4.	Unité asymétrique.....	52
IV.5.	Description de la structure.....	52
IV.5.a.	Entité cationiques.....	53
IV.5.b.	Entité anioniques.....	56
IV.6.	Liaisons hydrogène.....	57
IV.6.a.	Liaisons cation-cation.....	59
IV.6.b.	Liaisons cation-anion.....	59
Conclusion générale.....		61
Références bibliographiques		
Annexe 1		
Annexe 2		
Annexe 3		
Résumé		

Introduction générale

Introduction générale

La chimie est une science pluridisciplinaire qui applique les méthodes rigoureuses de la physique aux problèmes de la biologie et qui assure les liens entre la recherche fondamentale et ses applications industrielles. La synthèse de nouveaux composés, comme les composés semi-organiques par exemple, joue un rôle principal dans l'étude de la chimie des matériaux. Les applications de ces composés couvrent des champs de recherche très variés tels que les propriétés électriques [1,2], magnétiques [3,4], de résistance mécanique et l'électronique du solide [5,6], d'optique non linéaire [7,8], d'électroluminescence [9] et des propriétés ioniques [10,11].

La combinaison des composés organiques plus particulièrement les acides aminés avec les acides minéraux donne naissance à de nouveaux cristaux semi-organiques présentant des propriétés physiques très larges en l'occurrence des propriétés optiques non linéaires [12].

L'intérêt de la synthèse de ces composés semi-organiques est directement lié à l'émergence des liaisons hydrogène [13] du fait que la liaison hydrogène joue un rôle important dans les propriétés physiques des composés organiques (points de fusion et d'ébullition, solubilités). La liaison hydrogène domine aussi la formation des structures secondaires des protéines et son importance dans la structure et le fonctionnement des biomolécules a été soulignée.

L'objectif de notre travail de fin d'étude est la synthèse de nouveaux composés semi-organiques à base des dérivés de l'acide aminobenzoïque.

➤ Notre travail est composé de quatre chapitres :

- Chapitre 1 : C'est un chapitre théorique dédié principalement aux généralités sur les acides aminés, leur structure, la liaison peptidique et les dérivés d'acides aminés.

- Chapitre 2 : Ce chapitre est consacré à l'étude de la structure cristalline du *zwitterion* 4-(ammoniométhyl) benzoate hydraté obtenu de l'acide 4-aminométhylbenzoïque.

- Chapitre 3 : Ce chapitre est dédié à la caractérisation spectroscopique par infrarouge ainsi que l'étude cristallographique du composé semi-organique le nitrate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène, dérivé de l'acide 4-aminométhylbenzoïque en plus d'étudier les liaisons hydrogène assurant la cohésion de sa structure.

- Chapitre 4 : Ce chapitre concerne la caractérisation spectroscopique par FTIR ainsi que l'étude cristallographique du perchlorate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène, un autre dérivé de l'acide 4-aminométhylbenzoïque, et la description de ses réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène.

¹Parabakaran, P., Murugesan, S., Muthiah, P. T., Bocelli, G ; & Righi, L. (2001). *Acta Cryst.* E57, o933-o936.

²Neil, S. M., (1977). *Acta Cryst.* B33, 1079-1082.

³Cherouana, A., Benali-Cherif, N & Bendjeddou, L. (2003). *Acta Cryst.* E59, o180-o182.

⁴Casellato, U., Ettore, R. & Graziani, R., (1993). *Acta Cryst.* C49, 956-957.

⁵Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. (1999). *Science*, 286, 945-947.

⁶Hill, C. L. (1998). *Chem. Rev.* 98, 1-2.

⁷Bourne, P. E. & Taylor, M. R. (1983). *Acta Cryst.* C39, 430-432.

⁸Ogawa, K., Nishitani, K., Fujiwara, T., Shirotake, S. & Tomita, K.-L. (1979) *Acta Cryst.* B35, 965-967.

⁹Fujinami, F., Ogawa, K., Arakawa, Y., Shirotake, S., Fujii, S. & Tomita, K.-I (1979). *Acta Cryst.* B35, 968-970.

¹⁰Bagieu-Beucher, M. (1990). *Acta Cryst.* C46, 238-240.

¹¹Bouacida, S., Merazig, H., Bghidja, A., Bghidja, C. (2005). *Acta Cryst.* E61, m2072-m2074.

¹²Dreyfus, M., Bensaude O., Dodin G. & Dubois J. E. (1976), *Journal of the American Chemical Society* 98(20), 6338-6349.

¹³Moreau, Wong *et al.*, *J.A.C.S.* 123, 1509, 2001.

CHAPITRE 01 :

Généralité sur les acides aminés

GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIDES AMINÉS

I. INTRODUCTION :

La production industrielle d'acides aminés est une activité mondiale importante. Le premier rapport de la production commerciale d'un acide aminé remonte à 1908 [1].

Les protéines sont principalement constituées d'acides aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques. Chaque acide aminé confère des propriétés chimiques à la protéine et leur ordre d'assemblage lui donne une fonction précise. En plus du rôle de la synthèse protéique, les acides aminés ont un autre rôle qui est la synthèse énergétique. A la différence des sucres et des acides gras, les acides aminés en excès ne sont pas stockés leur dégradation représente une source d'énergie [2,3,4].

II. STRUCTURE DES ACIDES AMINÉS :

II.1. structure générale des acides aminés :

Chez l'homme, ainsi que chez de nombreuses espèces, il existe vingt acides aminés différents qui composent les protéines. Un acide aminé est une substance organique contenant un carbone tétraédrique central (α) sur lequel sont fixés une fonction amine, une fonction acide carboxylique, un hydrogène et un groupement variable appelé chaîne latérale (R) [5].

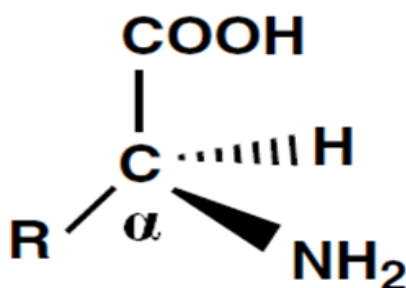


Figure1 : Formule générale des acides α -aminés.

¹<https://www.britannica.com/science/amino-acid>.

²Borg Jacques, Reeber André. Biochimie métabolique. Les cours du PCEM. Ellipses. Décembre 2004, pp3-47.

³Derache Philippe. Métabolisme des acides aminés. Université Victor Segalen, cours 1^{ère} Année. 2007 pp1-10.

⁴Berg J, Tymoczko JL, Stryer L. Biochimie, 6^{ème} édition. Medecine-sciences.2007 pp649-672.

⁵ C. Branden, J. Tooze, Introduction to protein structure, second edition, Garland Publishing, New-York, 1999.

La chaîne latérale (-R) peut être simple (comme dans le cas de l'alanine), ramifiée (c'est le cas de la leucine, l'isoleucine et la valine), hydroxylée (Sérine, Thréonine) soufrée (Cystéine, Méthionine), dicarboxylique (asparagine, aspartate, glutamate), avec un groupement amine supplémentaire (glutamine, lysine, arginine), aromatique (phénylalanine, tyrosine, tryptophane) ou avec un groupement imine (histidine et proline). La glycine est l'acide aminé le plus simple avec un atome d'hydrogène pour substituant latéral [6].

II.2. Codage des acides α -aminés :

Il existe un code de trois lettres et un code d'une lettre qui permettent de nommer les acides α -aminés de façon synthétique [7] (Tableau 1).

Tableau 1 : codes à une et trois lettres des acides α -aminés.

acide α -aminé	Code à une Lettre	Code à trois lettres
Alanine	A	Ala
Arginine	R	Arg
Acide Aspartique	D	Asp
Asparagine	N	Asn
Cystéine	C	Cys
Glutamine	Q	Gln
Acide Glutamique	E	Glu
Glycine	G	Gly
Histidine	H	His
Isoleucine	I	Ile
Leucine	L	Leu
Lysine	K	Lys
Méthionine	M	Met
Phénylalanine	F	Phe
Proline	P	Pro
Sérine	S	Ser
Thréonine	T	Thr
Tryptophane	W	Trp
Tyrosine	Y	Tyr
Valine	V	Val

⁶Borg Jacques, Reeber André. Biochimie métabolique. Les cours du PCEM. Ellipses. Décembre 2004, pp3-47.

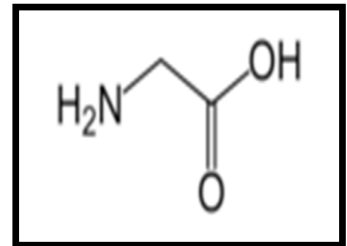
⁷.Garrett H R, Grisham C M, Biochimie. 2^{ème} édition, 2000, p 82.

II.3. Classification des acides α -aminés :

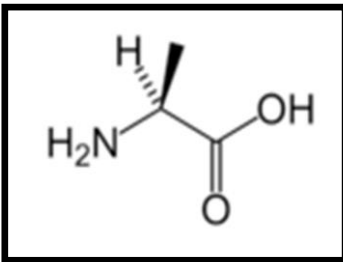
II.3. a. Acides α -aminés à chaîne latérale aliphatique :

- la glycine contient la chaîne latérale la plus simple ; un hydrogène
- elle ne contient aucun carbone asymétrique.
- cet acide aminé ayant la plus petite masse moléculaire

Glycine (G ou GLY)

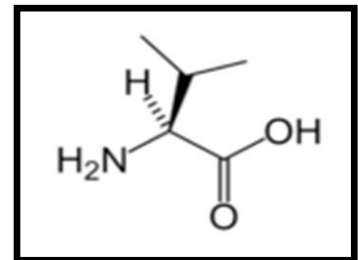


Alanine (A ou ALA)



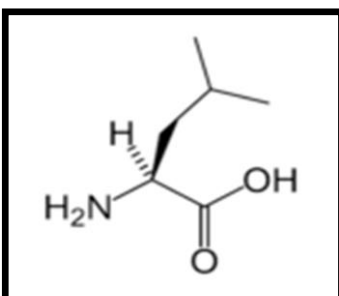
- Sa chaîne latérale est un méthyle.

Valine (V ou VAL)



- sa chaîne latérale est l'isopropyle
- cet acide aminé est généralement présent dans les protéines solubles dans l'eau ou dans les hélices membranaires en contact avec les lipides

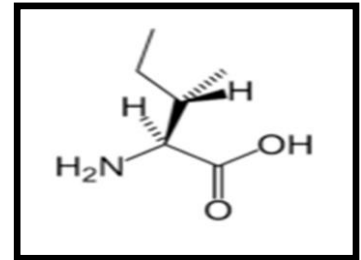
Leucine (L ou LEU)



- dans la leucine, la chaîne latérale est l'isobutyle
- cet acide aminé est généralement présent dans les protéines solubles dans l'eau ou dans les hélices membranaires en contact avec les lipides

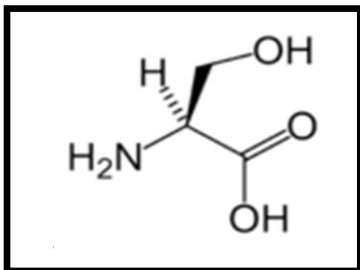
Isoleucine (I ou ILE)

- c'est l'isomère de la Leucine (même formule chimique)
- l'isoleucine présente l'existence d'un carbone asymétrique sur la chaîne latérale mais seule la forme 2S-3S est rencontrée dans la nature.
- cet acide aminé est généralement présent dans les protéines solubles dans l'eau ou dans les hélices membranaires en contact avec les lipides.



II.3.b. Acides α -aminés à chaînes latérales hydroxylées, sulfurées ou hydrophiles :

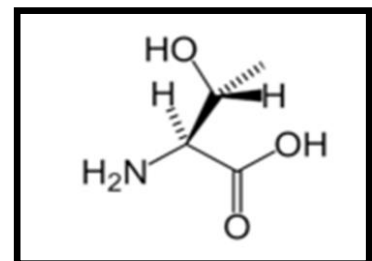
Sérine (S ou SER)



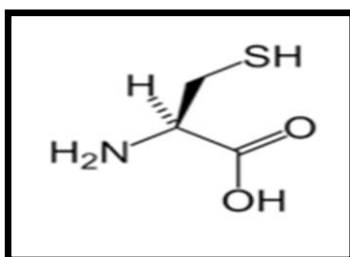
- elle présente une chaîne latérale avec groupement hydroxyle (alcool)
- Site de phosphorylation dans de nombreuses protéines
- Acide aminé généralement retrouvé dans les protéines, en contact avec le solvant et dans les sites catalytiques d'enzymes

- la thréonine contient une chaîne latérale avec groupement hydroxyle (alcool)
- Site de phosphorylation dans de nombreuses protéines
- elle présente deux carbones asymétriques.

Thréonine (T ou THR)



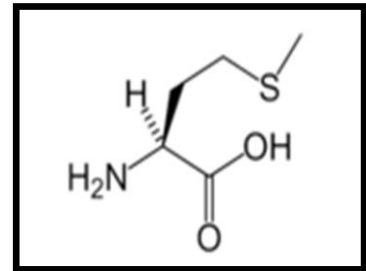
Cystéine (C ou CYS)



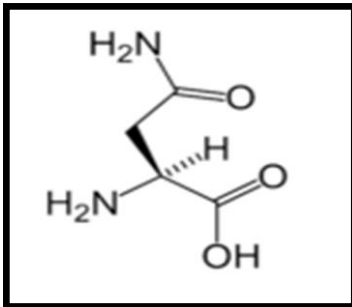
- elle contient une chaîne latérale avec groupement (Thiol) ionisable
- elle présente la possibilité de participer à des réactions d'oxydo-réduction dans les protéines
- c'est un acide aminé formant des ponts disulfures, retrouvé sous forme réduite dans les sites catalytiques d'enzymes et impliqué dans la coordination de métaux dans les métalloprotéines.

Méthionine (M ou MET)

- elle présente une chaîne latérale avec groupement thioéther
- c'est un précurseur métabolique de la S-adénosyl méthionine, donneur de méthyle
- cet acide aminé est important dans la synthèse protéique.



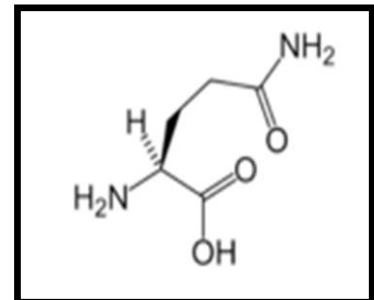
Asparagine (N ou ASN)



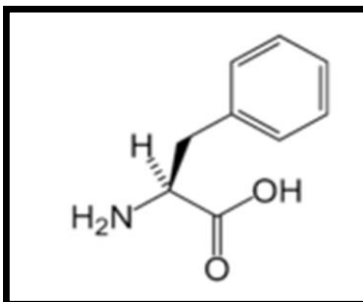
- sa chaîne latérale contient un groupement amide.

Glutamine (Q ou GLN)

- sa chaîne latérale contient elle aussi un groupement amide.
- c'est l'acide aminé le plus abondant dans le sang.



II.3.c. Acides α -aminés à chaîne latérale cyclique :

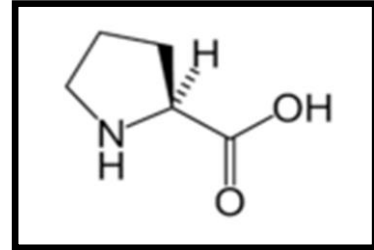


- sa chaîne latérale est cyclisée (pyrolidine).
- cet acide aminé est formé par oxydation cyclique, l'hydroxyproline est retrouvé en grande quantité dans certaines protéines comme le collagène.
- il est peu fréquent dans les protéines.

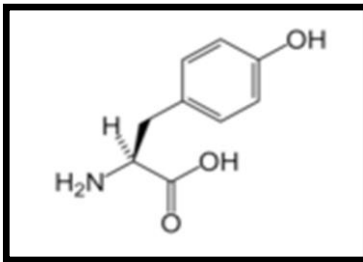
II.3.d. Acides α -aminés à chaîne latérale aromatique :

- Elle a une chaîne latérale aromatique (Phénol) ionisable à pH élevé.
- elle absorbe dans l'UV vers 280nm.
- c'est un site de phosphorylation dans de nombreuses protéines.
- c'est un acide aminé généralement présent dans les protéines solubles dans l'eau ou dans les hélices membranaires, en contact avec les lipides.

Phénylalanine (F ou PHE)

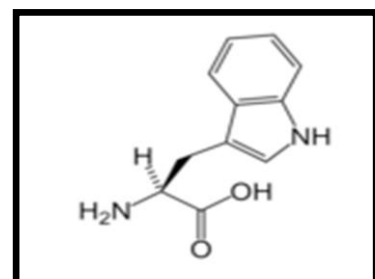


Tyrosine (Y ou TYR)



- sa chaîne latérale est un cycle aromatique (Phénol) ionisable à pH élevé.
- elle absorbe dans l'UV vers 280nm.
- Site de phosphorylation dans de nombreuses protéines.
- c'est un acide aminé généralement existant dans des protéines solubles dans l'eau ou dans les hélices membranaires, en contact avec les lipides.

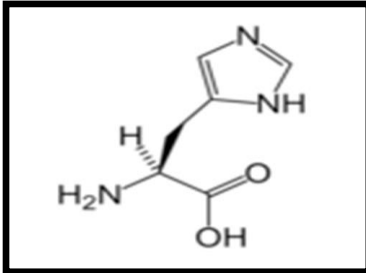
Tryptophane (W ou TRP)



- sa chaîne latérale est aussi aromatique (Indol)
- Absorption dans l'UV vers 280 nm
- Acide aminé généralement constitutif des protéines solubles Dans l'eau ou dans les hélices membranaires, en contact avec les lipides
- Précurseur du métabolisme de la sérotonine (hormone et neuromédiateur)

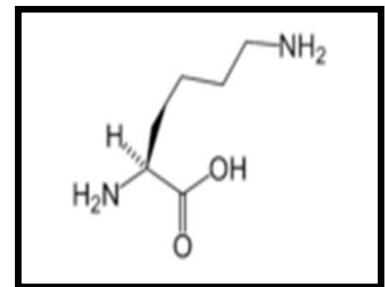
II.3.e. Acides α -aminés à chaînes latérales chargées positivement :

Histidine (H ou HIS)



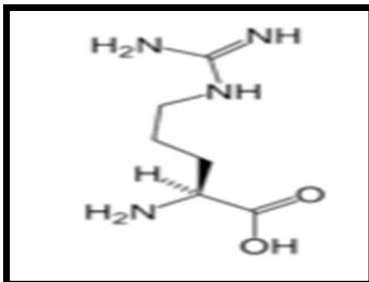
- Csa chaîne latérale est l'imidazole
- Le pKa de sa chaîne latérale est légèrement acide (pKa=6,0) pour des milieux physiologiques (à pH=7,5). Son pHi est neutre à 7,47.

Lysine (K ou LYS)



- Chaîne latérale aminée, ionisable à pH acide

Arginine (R ou ARG)

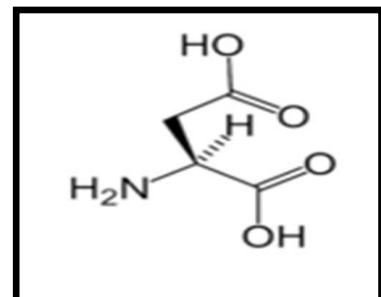


- Chaîne latérale avec groupement guanidinium.
- Ionisable, toujours chargée aux pH physiologiques.
- Acide aminé le plus basique et le plus hydrophile.
- Impliquée dans le cycle de l'urée et donc dans le contrôle des composés azotés de l'organisme.

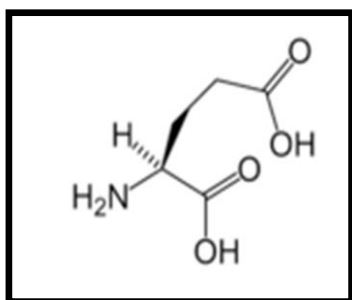
II.3.f. Acides α -aminés à chaînes latérales chargées négativement :

Acide Aspartique (D ou ASP)

- Sa chaîne latérale est un acide, ionisable à pH basique



Acide Glutamique (E ou GLU)

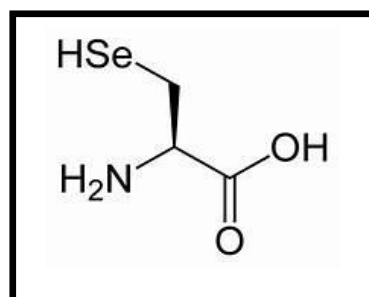


- Chaîne latérale acide, ionisable à pH basique
- Aussi un neuromédiateur, ainsi que le GABA (Acide γ -aminobutyrique) qui en dérive

II.3.g. Acides α -aminés rare :

- Acide aminé rare, formé à partir de la sérine
- Incorporé dans les protéines par traduction du codon UGA, qui est normalement un codon stop [8].

La Sélénocystéine (U ou SEC)



III. ACIDES α -AMINÉS ESSENTIELS ET NON ESSENTIELS :

III.1. Acides α -aminés essentiels :

Les **acides aminés essentiels** ou indispensables ne peuvent être synthétisés *de novo* 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.

III.2. Acides α -aminés non essentiels :

Les **acides aminés non-essentiels** sont des acides aminés synthétisés dans l'organisme et dont l'apport ne dépend pas uniquement de l'alimentation. Il s'agit de : l'alanine, l'arginine, l'asparagine, l'aspartate, la cystéine, la glutamine, le glutamate, la glycine, l'histidine, la proline, la sérine et la tyrosine.

⁸Professeur MICHEL SIVE, Cours les acides aminés Structures, Université Joseph Fourier Grenoble, 2011/2012.

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) [9].

IV. LA LAISON PEPTIDIQUE :

La liaison entre deux acides aminés, appelée liaison peptidique, est représentée sur la Figure 3. Elle se forme par une réaction de condensation entre le groupe α -carboxyle d'un acide aminé et le groupe α -amine d'un autre acide aminé donnant lieu à une liaison amide. Il en résulte une chaîne d'acides aminés constituant des peptides ou des protéines suivant le nombre d'acides aminés impliqués [10].

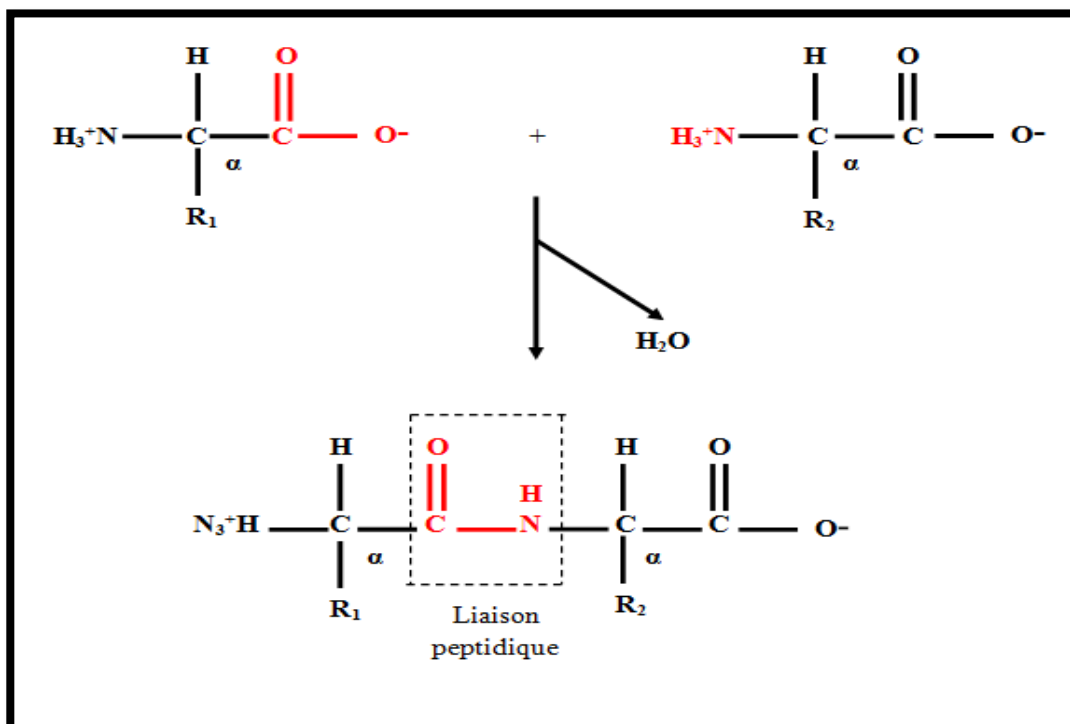


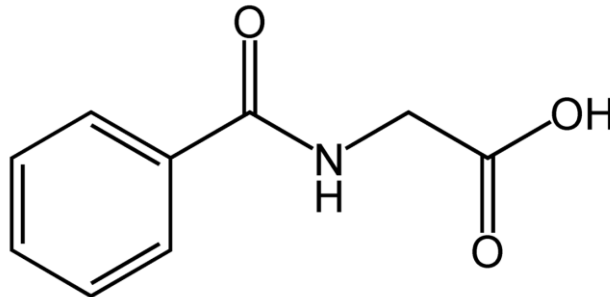
Figure 3 : réaction de formation d'une liaison peptidique.

⁹.Garrett H R, Grisham C M, Biochimie. 2 éme édition, 2000, p 82.

¹⁰C. Branden, J. Tooze, Introduction to protein structure, second edition, Garland Publishing, New-York, 1999.

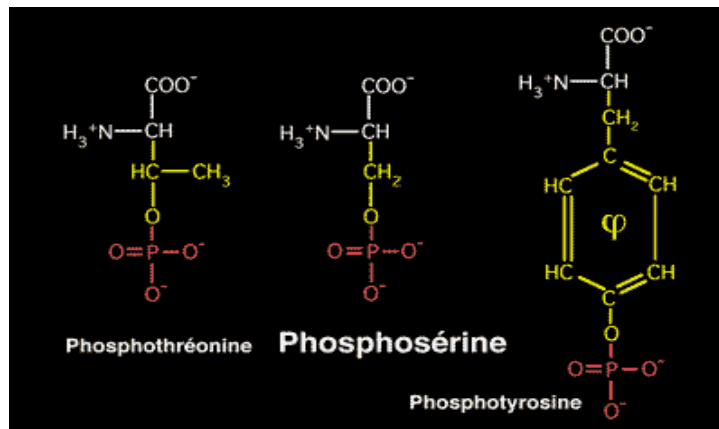
V. DÉFINITION DES DÉRIVÉS DES ACIDES α -AMINÉS :

V.1. ACIDE HIPPIRIQUE



- L'acide hippurique est un dérivé d'acide aminé issu de l'acide benzoïque et du glycolle.
- Il est présent en grande quantité dans l'urine des herbivores (son nom vient de l'urine de cheval). Il existe en petite quantité dans l'urine humaine.
- L'acide benzoïque est un produit de l'élimination des noyaux benzéniques dans le métabolisme. Il est éliminé dans l'urine après conjugaison avec un acide aminé : le glycolle.

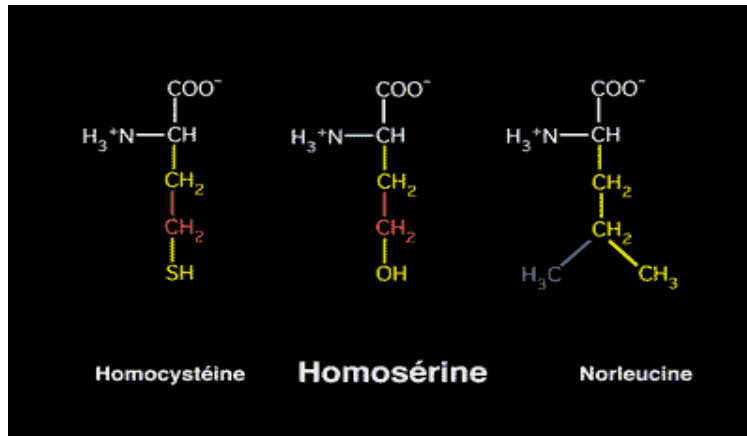
V.2 PHOSPHOSÉRINE



- La phosphorylation des protéines est une modification de la structure des protéines qui permet la régulation des fonctions de ces protéines : pour les activer ou pour les inhiber.
- Cette phosphorylation se fait par transfert d'une molécule d'acide phosphorique sur la fonction alcool primaire d'une sérine le plus souvent, mais aussi sur la fonction alcool secondaire d'une thréonine ou sur la fonction phénol d'une tyrosine.

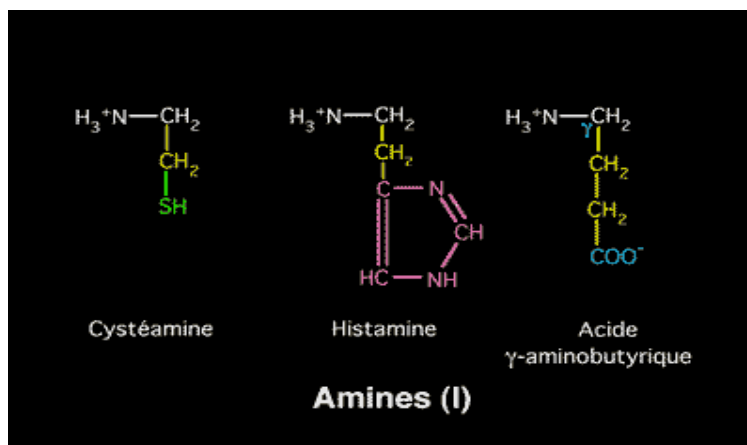
- Les radicaux d'acides aminés phosphorylés peuvent être ensuite hydrolysés en libérant la fonction alcool ou phénol. La protéine déphosphorylée cesse d'être activée ou inhibée.

V.3 HOMOSÉRINE



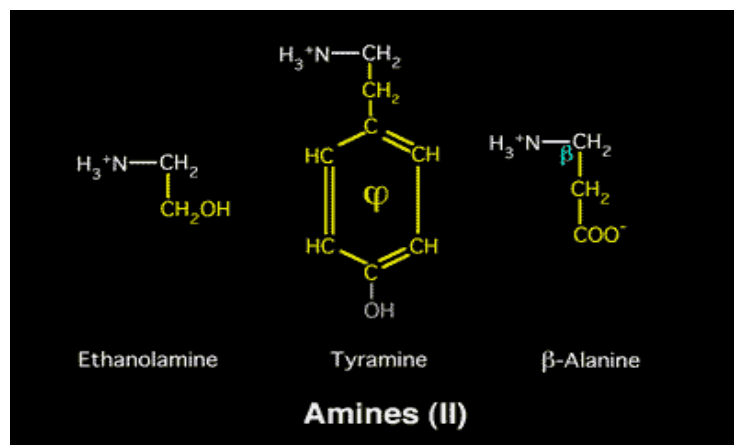
- Des dérivés d'acides aminés dont la chaîne carbonée est plus longue ou plus courte que certains acides aminés constitutifs des protéines peuvent être observés.
- On appelle homologue supérieur un composé d'une série aliphatique dont la chaîne carbonée est plus longue d'un carbone. Ainsi, on rencontre dans notre métabolisme l'homologue supérieur de la sérine (homosérine) ou de la cystéine (homocystéine).
- On désigne avec le préfixe nor- un composé chimique qui diffère d'un autre parce qu'il lui manque un radical méthyle. La norleucine par exemple est identique à la leucine sauf un des méthyles du bout du radical. La noradrénaline a la structure de l'adrénaline sauf un radical méthyle.

V.4. AMINES (I)



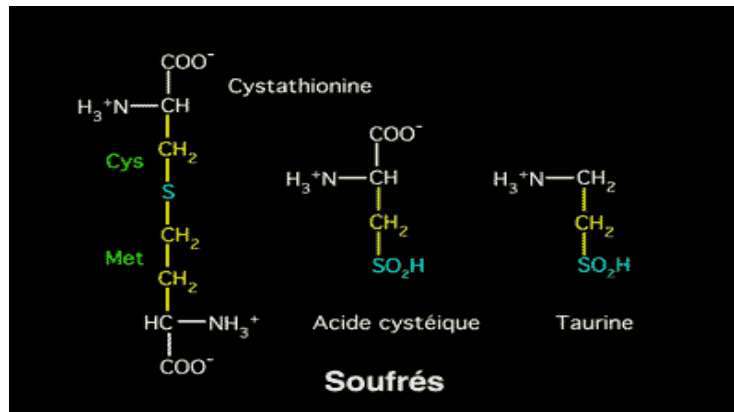
- De nombreuses molécules, dérivés des acides aminés sont le résultat de la décarboxylation des acides aminés.
- Ainsi la cystéamine, qui fait partie de la structure du coenzyme A, correspond à la cystéine décarboxylée.
- L'histamine, molécule libérée au cours des réactions allergiques, résulte de la décarboxylation de l'histidine.
- L'acide γ -aminobutyrique, neurotransmetteur du système nerveux central, est issu de la décarboxylation de l'acide glutamique.

V.5- AMINES (II)



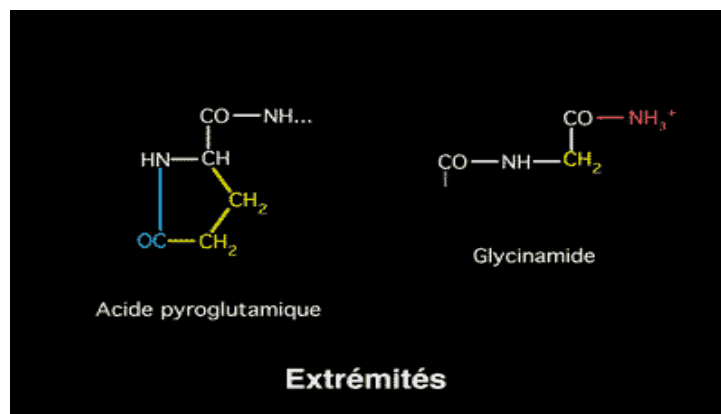
- La tyramine est un dérivé de décarboxylation de la tyrosine qu'on trouve dans les fromages. Quelquefois mal supportée par l'organisme elle donne des accès d'hypertension artérielle.
- L'éthanolamine est un alcool aminé que nous rencontrons dans la structure des lipides. Elle est produite par décarboxylation de la sérine.
- La β -alanine, isomère de l'alanine, qui fait partie de la structure du coenzyme A, correspond à la décarboxylation de l'acide aspartique.

V.6. SOUFRÉS



- Le métabolisme du soufre contenu dans la méthionine et dans la cystéine conduit à plusieurs dérivés soufrés :
- La cystathionine est un produit de condensation entre la méthionine et la serine, intermédiaire du métabolisme des acides aminés soufrés.
- Ultérieurement le soufre est oxydé, et se rencontre dans l'acide cystéique et enfin dans la taurine. La taurine est un acide sulfonique qui se conjugue aux acides biliaires dans la bile pour faciliter leur excrétion.

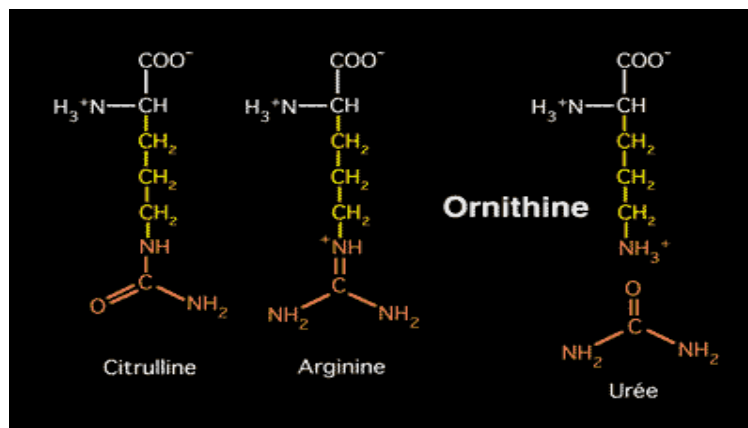
V.7. EXTRÉMITÉS



- Les acides aminés qui sont situés aux extrémités NH₂-terminale et COOH-terminale d'une protéine sont susceptibles d'être hydrolysés par des enzymes dont la fonction est de digérer les protéines.
- Pour protéger les protéines contre l'action des protéases en particulier dans le plasma sanguin, les acides aminés des extrémités subissent des modifications pour faire disparaître ou dissimuler les fonctions NH₂-terminale ou COOH-terminale.

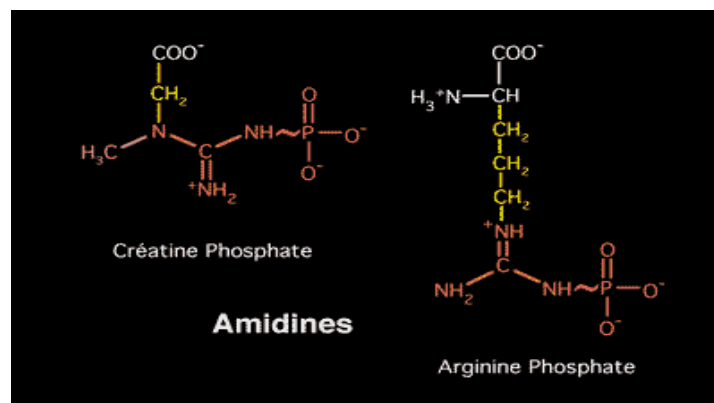
- Ainsi, lorsque l'acide aminé NH₂-terminal est un acide glutamique, il se forme une liaison amide entre la fonction acide du radical et la fonction amine terminale (acide pyroglutamique), ce qui soustrait cette dernière à l'action des enzymes (aminopeptidases).
- A l'autre extrémité, lorsque l'acide aminé COOH-terminal est un glycolle, la fonction COOH terminale peut être amidifiée par une molécule d'ammoniaque pour ne pas être reconnue par les enzymes (carboxypeptidases).

V.8. ORNITHINE



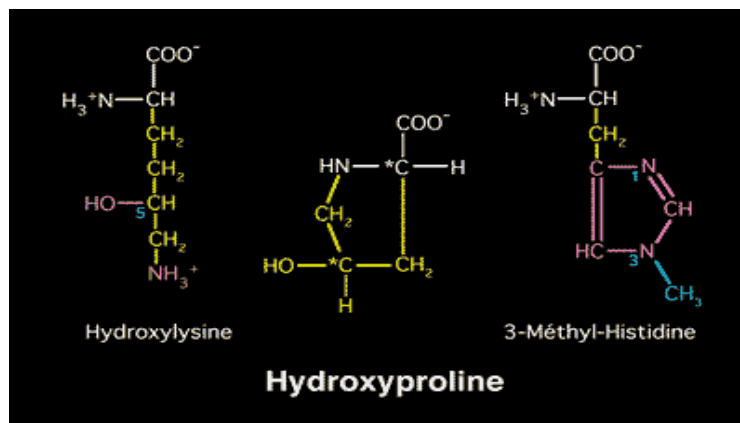
- Le métabolisme hépatique permet la synthèse de l'urée à partir de l'arginine, en passant par des intermédiaires dérivés de cet acide aminé.
- L'ornithine est l'homologue inférieur (un -CH₂- de moins) de la lysine.
- La citrulline est un dérivé uréidé de l'ornithine, auquel il faut encore ajouter une fonction amine pour retrouver l'arginine.

V.9. AMIDINES



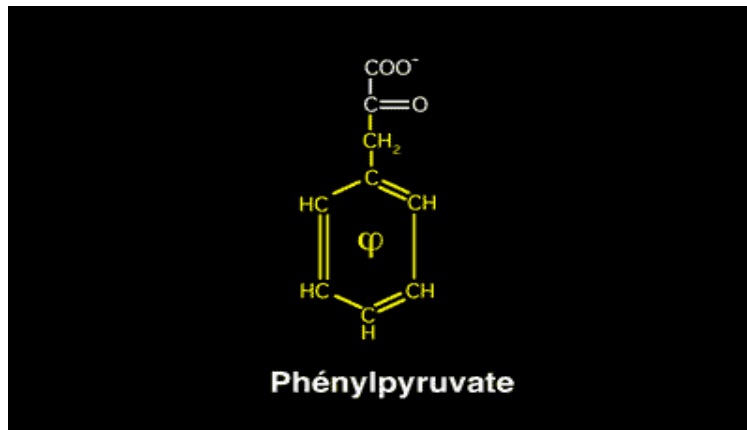
- Les réserves énergétiques des muscles se font sous plusieurs formes parmi lesquelles il y a des molécules riches en énergie du type phosphoamidine.
- La créatine-phosphate (phosphate de créatine) est un dérivé du glycolle sur lequel on a condensé le méthyle de la méthionine et le noyau guanidinium de l'arginine. Un acide phosphorique lié par une liaison riche en énergie complète la molécule.
- Dans les muscles des invertébrés, c'est l'arginine-phosphate qui sert de réserve d'énergie.

V.10. HYDROXYPROLINE



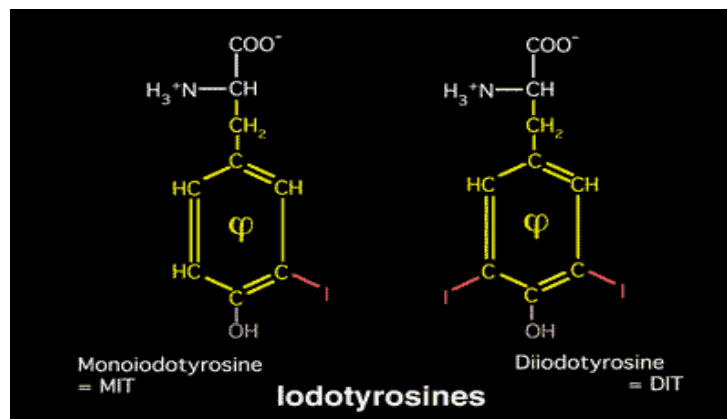
- Les protéines fibrillaires (en particulier le collagène) contiennent des acides aminés spéciaux qui résultent de l'oxydation de quelques acides aminés de leur structure primaire :
- L'hydroxyproline est une proline dont le noyau pyrrole est oxydé sur le carbone 4, de telle façon que l'oxhydrile de cette fonction alcool secondaire soit orienté à l'opposé du carboxyle de la fonction acide.
- L'hydroxylysine est un dérivé de la lysine avec une fonction alcool secondaire sur le carbone 5.
- Les modifications peuvent aussi être des méthylations, en particulier sur l'azote 1 et 3 du noyau imidazole de l'histidine : 1-méthylhistidine et 3-méthylhistidine.

V.11. PHÉNYLPYRUVATE



- Le métabolisme du pyruvate commence par la soustraction de la fonction amine, ce qui donne le phénylpyruvate.
- Le phénylpyruvate se trouve en quantité dans l'urine des nouveaux-nés atteints de phénylcétonurie, maladie congénitale qui doit être dépistée très tôt en recherchant le phénylpyruvate dans les urines.

V.12. IODOTYROSINES



- Le métabolisme de la glande thyroïde, conduisant aux hormones thyroïdiennes, se fait à partir de dérivés iodés de la tyrosine.
- La monoiodotyrosine est une tyrosine substituée sur le carbone 5 par un atome d'iode. La diiodotyrosine est une tyrosine substituée sur les carbones 3 et 5 par deux atomes d'iode [11].

¹¹ <http://www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.12.5.html>

CHAPITRE 02 : Zwitterion 4-(ammoniométhyle) Benzoate Monohydrate

LE ZWITTERION 4-(AMMONIOMÉTHYL) BENZOATE MONOHYDRATE

I. INTRODUCTION :

Un *zwitterion* est une molécule avec des groupements fonctionnels, dont l'un a une charge électrique positive et l'autre une charge électrique négative. La charge nette de la molécule entière est par conséquent nulle.

Les acides aminés sont les exemples les plus connus des *zwitterions*. Ils contiennent un groupe amine (basique) et un groupe carboxylique (acide). Le groupe -NH_2 est la base la plus forte, et donc il capte le proton H^+ du groupement carboxylique -COOH pour donner un *zwitterion* : c'est-à-dire que le groupe amine déprotone le groupement acide carboxylique [¹].

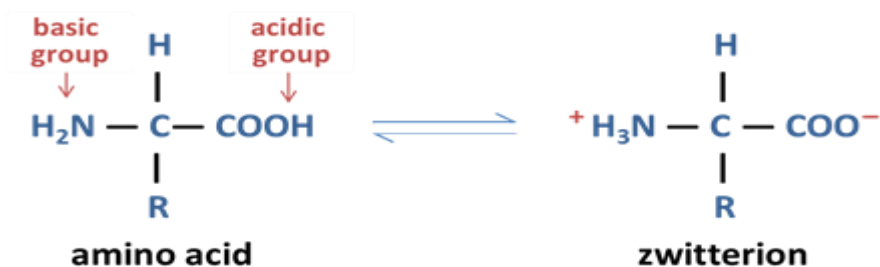


Figure 1 : Réaction de formation des formes zwitterion des acides α -aminés.

¹ J.P.Biron, R.Pascal .J .Am .Chem .Soc.2004,126, 9198_9199.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la structure cristalline du *zwitterion* 4-(ammoniométhyl)benzoate hydraté [2] (**4AMBH**) obtenu de l'acide 4-(aminométhyl)benzoïque (**A4AMB**) par la migration du proton de la fonction acide carboxylique vers la fonction amine de l'acide aminé (schéma ci-dessous).

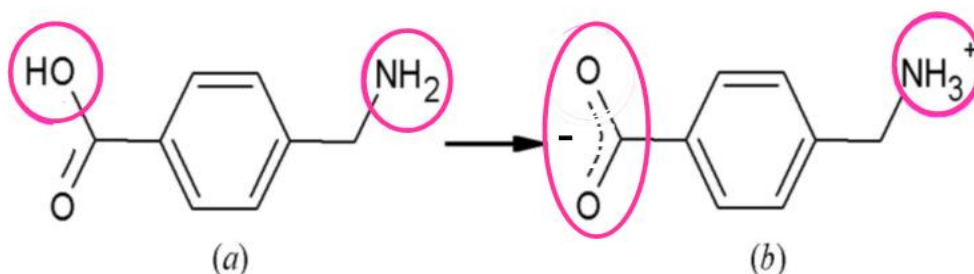


Figure 2 : migration du proton de la fonction acide carboxylique vers la fonction amine.

Le *zwitterion* (**4AMBH**) cristallise avec une molécule d'eau désordonnée (Figure 2) sur trois sites avec un taux d'occupation (0,50: 0,35: 0,15).

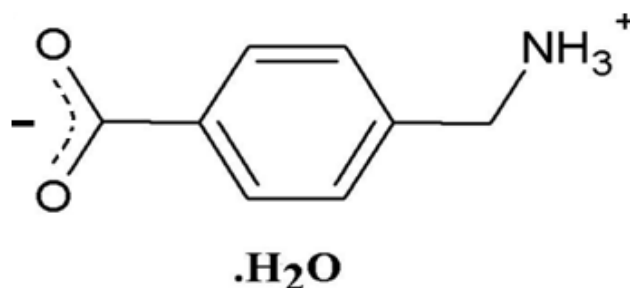


Figure 3 : Zwitterion de 4-(ammoniométhyl) benzoate hydraté (**4AMBH**).

Il est à noter qu'une recherche au niveau de la base de données Cambridge Structural Data Base (CSD, version 5.35, mise à jour en mai 2014; [3]) de certains dérivés de l'acide aminobenzoïque, en particulier ceux de l'acide 4-(aminométhyl)benzoïque n'a révélé la présence d'aucune entrée sauf celle figurant dans ce manuscrit.

²Ana Maria Atria, Maria Teresa Garland and Ricardo Baggio. Acta Cryst. E .70, 385–388.

³Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014). Angew. Chem. Int. Ed. 53, 662–671.

II. SYNTHÈSE ET CRISTALLISATION:

Le composé *zwitterion* sujet de ce chapitre résulte d'une tentative de formation d'un complexe dérivé de l'acide 4-(aminométhyl)benzoïque, en suivant le mode opératoire donnée ci-après.

À une solution aqueuse de **A4AMB** (1 mmol, 0,15116 g) ont été ajoutées une solution aqueuse de $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol, 0,49816 g) et une solution éthanolique de diaminopurine (1 mmol, 0,15009 g). Le mélange résultant a été ensuite porté au reflux pendant 4 h et laissé refroidir et s'évaporer à température ambiante. Après quelques jours d'évaporation lente, des cristaux incolores adaptés à la diffraction des rayons X sur monocristaux du *zwitterion* (**4AMBH**) sont apparus [4].

III. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE :

L'expérience de diffraction des rayons X sur un monocristal incolore, de dimensions (0.48 x 0.30 x 0.22 mm³) a révélé que le composé (**4AMBH**) cristallise dans le groupe d'espace *Fdd2* avec les paramètres de maille : $a = 13.743$ (3) Å, $b = 38.302$ (7) Å et $c = 6.2686$ (11) Å.

III.1. Enregistrement des intensités:

L'enregistrement des données a été réalisé à température ambiante, sur un diffractomètre Bruker muni d'un détecteur SMART CCD, utilisant la radiation K_{α} du molybdène ($\lambda = 0.71073$ Å) dans un domaine angulaire allant de (3.1 à, 26.1°) en θ .

Les paramètres de la maille ont été obtenus avec le programme *SAINT* [5]. Sur les 1827 réflexions enregistrées dans le domaine ($h : -16 \rightarrow 18$, $k : -48 \rightarrow 47$, $l : -8 \rightarrow 8$), 1555 avec $I > 2\sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution de la structure. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le Tableau 1. La stratégie de l'acquisition des données ainsi que les paramètres de l'affinement ont été rapportés dans le Tableau 2.

⁴Ana Maria Atria, Maria Teresa Garland and Ricardo Baggio . Acta Cryst. E .70, 385–388.

⁵Bruker (2002). SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Tableau 1 : données cristallographiques et conditions d'enregistrements de (4AMBH).

Donnée cristallographique	(4AMBH)
Formule Chimique	C ₈ H ₉ NO ₂ · H ₂ O
Masse molaire (g/mol)	169.18
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Fdd2</i>
<i>a</i> (Å)	13.743 (3)
<i>b</i> (Å)	38.302 (7)
<i>c</i> (Å)	6.2686 (11)
<i>V</i> (Å ³)	3299.7 (11)
<i>Z</i>	16
Dimension du cristal (mm)	0.48 × 0.30 × 0.22
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	diffractomètre Bruker muni d'un détecteur SMART CCD
Réflexions mesurées	6720
Réflexions indépendantes	1827
Réflexions avec [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1555
<i>R</i> _{int}	0.021
θ _{min} (°), θ _{max} (°)	3.1°, 26.1°

III.2. Résolution et affinement :

La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes au moyen du programme *SHELXS97* [6] inclus dans la chaîne des logiciels *WinGX* [7]. Le modèle structural a été ensuite affiné à l'aide du programme *SHELXL2014* [8] avec, une estimée de la variance de 1. Aucun pic significatif n'a été obtenu en effectuant une dernière Fourier différence ($\Delta\rho_{\max} = 0.21 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0.18 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$) Les données relatives à l'affinement du composé sont rapportées dans le Tableau 2.

Tableau 1. Paramètres et résultats de l'affinement du composé (4AMBH).

Affinement en <i>F</i> ²	(4AMBH)
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.046
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.137
<i>S</i>	1.04
Nombre de réflexions	1827
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.21, - 0.18

⁶Sheldrick, G. M. (2008). Acta Cryst. A64, 112–122.

⁷Farrugia, L. J. (2012). J. Appl. Cryst. 45, 849–854.

⁸Sheldrick, G. M. (2015). ActaCryst. C71, 3-8.

Tous les atomes d'hydrogène, sauf ceux liés à la molécule d'eau, ont été localisés en calculant des cartes tridimensionnelles de Fourier différence et ensuite fixés en appliquant des contraintes géométriques sur les distances C–H de 0.93 Å pour les hydrogènes liés aux carbones aromatiques et de 0.98 Å pour ceux liés au groupement méthylène, avec des facteurs d'agitation thermique définis comme étant isotropes de $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. Les distances N–H entre les hydrogènes et l'azote du groupement ammonium quant à elles sont égales à 1.07 Å approximativement.

III.3. Programmes de visualisation de la structure :

Les illustrations graphiques, les représentations structurales ainsi que l'analyse des différentes interactions ont été faites à l'aide du programme *Mercury 3.3.1* [9].

III.4. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé (**4AMBH**) est construite d'un *zwitterion* 4-(ammoniométhyle)benzoate et d'une molécule d'eau désordonnée (Figure 3). La molécule (**4AMBH**) présente deux phénomènes de désordre dont l'un concerne les oxygènes du groupement carboxylate situés sur deux positions avec un taux d'occupation de 0.912/0.088. Le deuxième désordre est observé au niveau de la molécule d'eau qui oscille sur trois positions en ayant un taux d'occupation de 0.50:0.35:0.15.

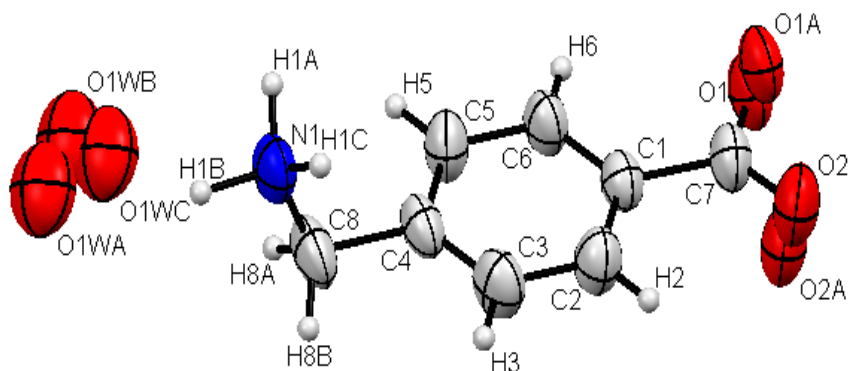


Figure 4 : Ortep de l'unité asymétrique de la structure du cristal (**4AMBH**).

⁹Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389-397.

III.5. Description de la structure :

Le cycle benzénique est essentiellement planaire avec un écart maximal de 0,005(3) Å pour le carbone C8, et forme des angles dièdres de 6,8(2)° et 83,9(2)° avec les plans du groupement carboxylate $-C-CO_2^-$ et celui de la fonction ammonium $C-CN$, respectivement. Les longueurs et les angles de liaison sont normaux, avec les longueurs de liaison C-O du groupe carboxylate presque égales, indiquant une délocalisation électronique étendue sur la fonction [C7-O1 = 1.266(4) Å et C7-O2 = 1.262(4) Å].

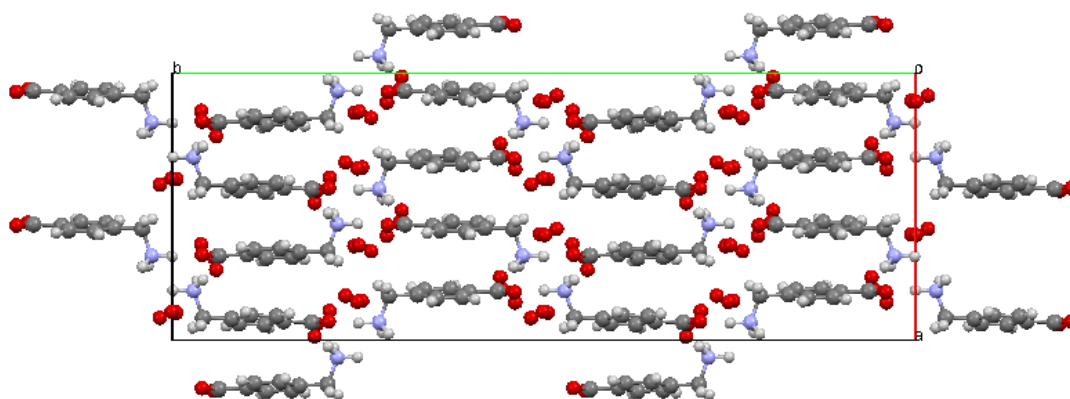


Figure 5 : l'empilement de la structure du composé (*4AMBH*) suivant le plan (*ab*).

Une vue en perspective de cet empilement est donnée dans la **Figure 4** qui montre une projection le long de la direction cristallographique [001] et révèle la présence de feuillets ondulés constitués de chaînes en zigzag de molécules *zwitterions* liées de façon tête-à-queue et empilées parallèlement à l'axe *a*. Les feuillets adjacents sont interconnectés le long de la direction [010] *via* des liaisons hydrogène.

Chaque molécule *zwitterion* du composé (*4AMBH*) est ainsi entourée de six autres molécules (Figure 5).

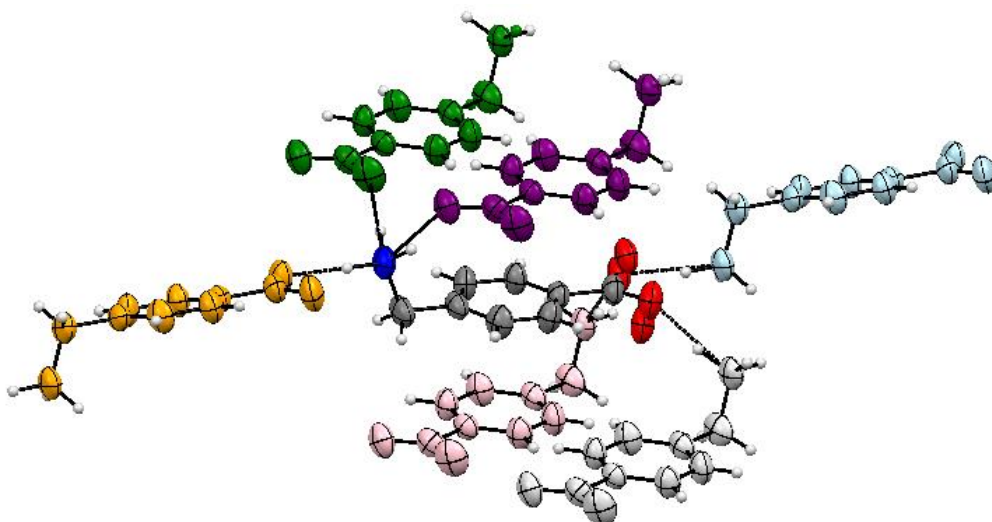


Figure 6 : les molécules du composé (*4AMBH*) entourées chacune par six autres molécules.

Toutes les distances et angles de liaisons du composé (*4AMBH*) sont consignés dans les Tableaux 3 et 4.

Tableau 3 : Longueurs des liaisons en (Å) du composé (*4AMBH*).

liaison	longueur	liaison	longueur
O1—C7	1.266 (4)	C4—C5	1.377 (4)
O2—C7	1.262 (4)	C4—C8	1.521 (4)
O1A—C7	1.259 (13)	C5—C6	1.390 (4)
O2A—C7	1.256 (13)	C5—H5	0.9300
C1—C6	1.378 (4)	C6—H6	0.9300
C1—C2	1.379 (4)	C8—N1	1.472 (4)
C1—C7	1.509 (4)	C8—H8A	0.9700
C2—C3	1.382 (4)	C8—H8B	0.9700
C2—H2	0.9300	N1—H1A	1.07 (3)
C3—C4	1.376 (5)	N1—H1B	1.07 (3)
C3—H3	0.9300	N1—H1C	1.07 (3)

Tableau 4 : Angles des liaisons en (°) du composé (4AMBH).

Angle	valeur	Angle	valeur
C6—C1—C2	119.1 (2)	O2A—C7—O1A	126.0 (16)
C6—C1—C7	121.4 (2)	O2—C7—O1	124.2 (3)
C2—C1—C7	119.5 (3)	O2A—C7—C1	111.0 (15)
C1—C2—C3	120.6 (3)	O1A—C7—C1	123.0 (14)
C1—C2—H2	119.7	O2—C7—C1	118.0 (3)
C3—C2—H2	119.7	O1—C7—C1	117.8 (3)
C4—C3—C2	120.6 (3)	N1—C8—C4	111.1 (2)
C4—C3—H3	119.7	N1—C8—H8A	109.4
C2—C3—H3	119.7	C4—C8—H8A	109.4
C3—C4—C5	119.0 (2)	N1—C8—H8B	109.4
C3—C4—C8	120.5 (3)	C4—C8—H8B	109.4
C5—C4—C8	120.5 (3)	H8A—C8—H8B	108.0
C4—C5—C6	120.7 (3)	C8—N1—H1A	111.9 (15)
C4—C5—H5	119.6	C8—N1—H1B	110.8 (15)
C6—C5—H5	119.6	H1A—N1—H1B	109 (4)
C1—C6—C5	120.1 (3)	C8—N1—H1C	111.6 (16)
C1—C6—H6	120.0	H1A—N1—H1C	107 (2)
C5—C6—H6	120.0	H1B—N1—H1C	107 (2)

Le composé d'eau est il existe sous forme Cristallisée désordonné entouré par les atomes C7 et C1.

III.6. Liaisons hydrogène :

Dans la structure cristalline du composé (4AMBH), les liaisons hydrogène de type N- H...O avec les empilements $\pi \dots \pi$ des anneaux benzéniques [distance centroïde-centroïde = 3.8602(18) Å] forment ensemble une structure tridimensionnelle compacte fortement liée (Figure 6 et Tableau 5).

Tableau 5. Liaisons hydrogène de type N-H...O dans le cristal (4AMBH).

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
N1—H1A...O2(i)	1.07 (3)	1.75 (3)	2.804 (4)	170 (3)
N1—H1B...O1(ii)	1.07 (3)	1.73 (4)	2.768 (3)	162 (4)
N1—H1C...O1(iii)	1.07 (3)	1.87 (3)	2.901 (6)	161 (3)

Codes de symétrie :

$$(i): (x - \frac{1}{4}, -y + \frac{7}{4}, z - \frac{3}{4}); (ii): (-x + \frac{5}{4}, y - \frac{1}{4}, z - \frac{1}{4}); (iii): (x - \frac{1}{4}, -y + \frac{7}{4}, z + \frac{1}{4})$$

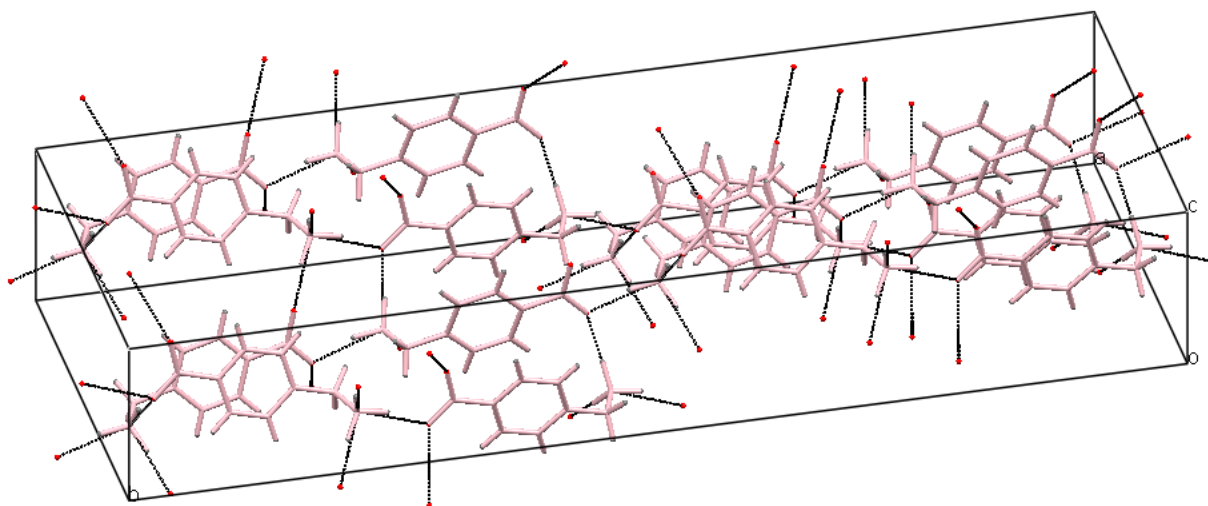
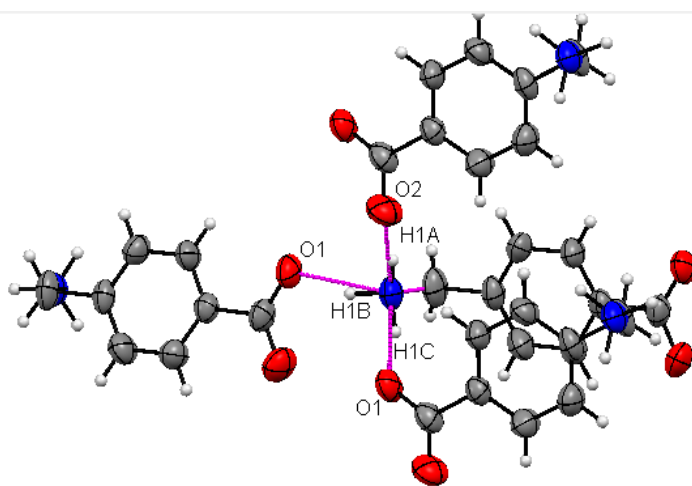
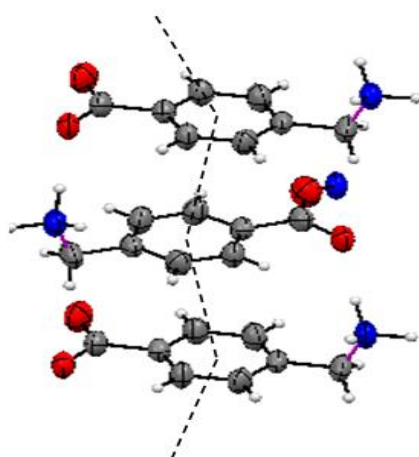


Figure 7 : *Projection en perspective visualisant les liaisons hydrogène dans la structure cristalline de (4AMBH).*

Chaque groupe ammonium est lié par des liaisons hydrogène de type N—H O avec trois molécules différentes de (4AMBH), avec les atomes d'oxygène du groupement carboxylate comme accepteurs (Fig. 7a). De plus, les anneaux de benzène s'empilent presque parallèlement les uns aux autres en feuillets inclinés (Fig. 7b).



(a)



(b)

Figure 8 : (a) Liaisons hydrogène et (b) les anneaux de benzène parallèle.

La figure 8 montrant que la structure de composé (**4AMBH**) suivant l'axe *b*, apparaitre sous forme des Feuilletes parallèles liée par des liaisons hydrogène de type N—H...O.

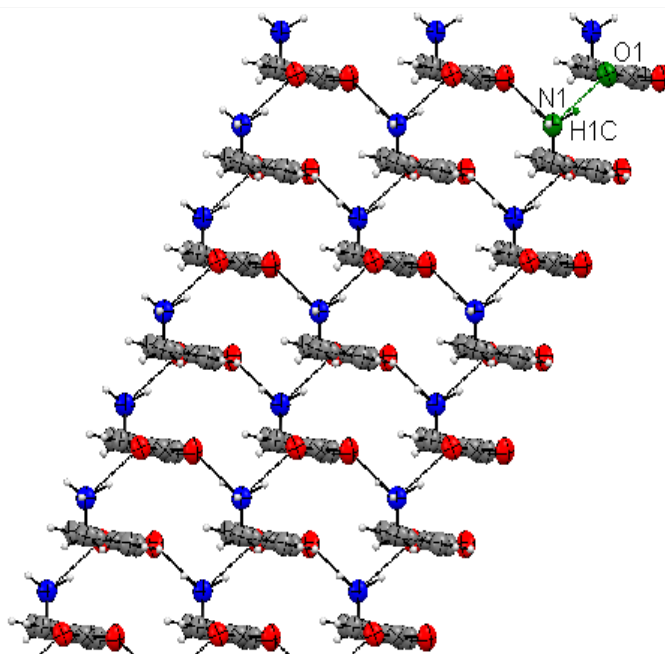


Figure 9 : Feuilletes des molécules de (**4AMBH**) dans le plan (*ac*) liés par des liaisons hydrogène N—H...O.

CHAPITR 03 :
Nitrate de -4-(ammoniométhyl)
Carboxybenzène

NITRATE DE 4-(AMMONIOMÉTHYL) CARBOXYBENZÈNE

I. INTRODUCTION :

Les caractéristiques structurales des acides aminés sont dus à la protonation intramoléculaire du groupement amine par le groupement acide carboxylique en menant à la formation de zwitterion (présence de groupements -NH_3^+ et -COO^- à la fois).

Le dérivé nitrate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène (*N4AMCB*) étudié dans ce chapitre, est un dérivé de l'acide 4-aminométhylbenzoïque résultant du transfert du proton de l'acide nitrique vers l'acide 4-aminométhylbenzoïque (*4AMB*).

Dans ce chapitre nous allons présenter la synthèse, la caractérisation spectroscopique, l'étude cristallographique et les liaisons hydrogène du composé nitrate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène (*N4AMCB*).

II. SYNTHÈSE :

La préparation de (*N4AMCB*) est réalisée à partir d'excès d'acide nitrique ajouté à 10 ml de solution éthanolique d'acide (*4AMB*), après une heure d'agitation et de chauffage à 60 °C, la solution résultante a été ensuite filtrée et laissée évaporer à température ambiante pendant quelque jours. Des cristaux incolores sous forme de plaquettes se sont alors formés. Le schéma de la synthèse du composé (*N4AMCB*) est présenté ci-dessous :



III. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

L'étude spectroscopique du composé (*N4AMCB*) est réalisée en examinant son spectre FTIR enregistré dans le domaine 4000-400 cm⁻¹ en utilisant des pastilles de KBr à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Perkin-Elmer à température ambiante (Figure 1).

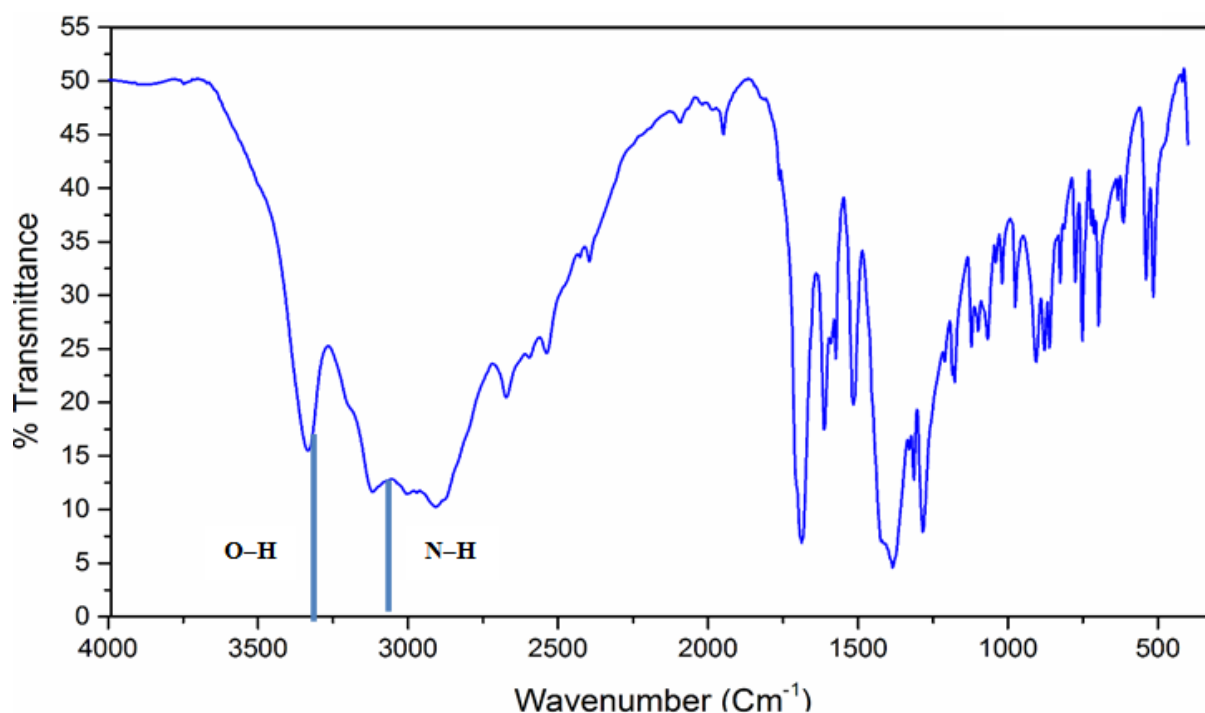


Figure 1 : Spectre FTIR du composé (*N4AMCB*).

Les modes de vibration du composé (*N4AMCB*) sont :

III. 1. Modes de vibration du groupement ammonium :

Le spectre infrarouge du composé (*N4AMB*) montre deux bandes situées entre 3119 et 1516 cm^{-1} . Ces deux bandes concernent une vibration d'élongation $\nu(\text{N-H})$ et une vibration de déformation $\delta(\text{N-H})$ du groupe ammonium des cations 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène.

III. 2. Modes de vibration du groupement carboxyle :

Pour le groupement carboxyle, au même spectre ont été observées deux bandes représentant des vibrations d'élongation de la fonction acide carboxylique à 3338 cm^{-1} (O-H) et à 1688 cm^{-1} (C=O). Basé sur les observations pour les acides carboxyliques, en plus de ceci, le spectre présente deux autres bandes à 1312 et 1420 cm^{-1} , appartenant à l'élongation et la déformation des liaisons (C-O) et (O-H) respectivement. A 906 cm^{-1} , une bande large et d'intensité moyenne caractérisant la déformation hors du plan de la fonction (O-H) a été observée. Cette interprétation prouve la présence d'aucune déprotonation du groupement carboxyle et que l'acide aminé n'est pas sous forme *zwitterion*.

III. 3. Modes de vibration du cycle aromatique et du groupement méthylène :

Pour le groupement méthylène, le mode de vibration d'élongation des (C-H) aromatique est situé à 1613 cm^{-1} , deux autres bandes observées à 2910 et 2875 cm^{-1} représentent les modes de vibration d'élongation asymétrique et symétrique respectivement. De plus, deux modes de balancement (*wagging*) $\omega(\text{CH}_2)$ et (*rocking*) $\rho(\text{CH}_2)$ du méthylène sont représentés par les bandes situées à 1177 et 751 cm^{-1} . Pour le cycle benzénique, l'élongation de la liaison (C=C) a été à l'origine de l'apparition d'une bande à 1613 cm^{-1} .

III. 4. Modes de vibration de l'anion nitrate :

Pour l'anion nitrate, deux bandes sont observées à 1385 et 1019 cm^{-1} , ces bandes sont associées aux élongations asymétrique et symétrique. Aussi les modes de déformation hors du plan et dans le plan sont observés vers 824 et 690 cm^{-1} , respectivement.

Les fréquences des principaux modes de vibration apparaissant dans le spectre FTIR du composé (*N4AMCB*) mesurées dans le domaine (4000-400 cm^{-1}) sont consignées dans le (Tableau 1).

Tableau 1: Fréquences des bandes d'absorption mesurées à partir du spectre FTIR du composé (*N4AMCB*).

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3338F	v(O-H)	1312m	v(C-O)
3119FL	v(N-H)	1283F	δ(C-H) _{Ar}
3006FL	v(C-H) _{Ar}	1185f	v _{as} (C-N)
2910FL	v _{as} (C-H) _{CH2}	1177f	ω(C-H) _{CH2}
2875FL	v _s (C-H) _{CH2}	1123f	v _s (C-N)
2669m, 2541f, 2396f	Overtones	1068f	ρ(N-H)
1688F	v(C=O)	1019f	v _s (N-O)
1613m	v(C=C)	975f	γ(C-H) _{Ar}
1592f	δ _{as} (N-H)	906m	γ(O-H)
1574f	δ(C-H) _{CH2}	824f	γ(N-O) + γ(C-H) _{Ar}
1516m	δ(N-H)	751m	ρ(C-H) _{CH2}
1420L	δ(O-H)	690m	δ(N-O)
1385FL	v _{as} (N-O)	615f	δPh

F : Forte ; m : moyenne ; f : faible; L: Large; v : stretching; δ : déformation dans le plan; γ : déformation hors du plan; ρ : rocking; ω : wagging; as : asymétrique; s : symétrique.

IV. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE :

Après la synthèse du composé (*N4AMCB*), nous avons fait une expérience de diffraction des rayons X sur un cristal incolore, sous forme de plaquette et de dimensions 0.10 x 0.3 x 0.35 (mm³) les résultats obtenus ont montré que le composé (*N4AMCB*) cristallise dans le groupe d'espace *C* 2/c, avec les paramètres de maille : *a* = 13.3114(10) Å, *b* = 6.0032(4) Å, *c* = 24.1094(15) Å et β = 101.854(5) °.

IV.1. Enregistrement des intensités:

Les données de diffraction ont été enregistrées, à température ambiante, sur un diffractomètre Bruker Nonius à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K_{α} du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), dans un domaine angulaire allant de 5.117 à 27.501° en θ . L'acquisition des données a été réalisée à l'aide du programme *COLLECT* [1]. Le programme *EVAL* [2,3] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction. De plus les paramètres de la maille ont été obtenus avec le programme *DIRAX* [4,5]. Sur les 10974 réflexions enregistrées dans le domaine ($h : -17 \rightarrow 17, k : -7 \rightarrow 7, l : -31 \rightarrow 29$), 1379 avec $I > 2\sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution de la structure. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le (Tableau 2).

Tableau 2. *Données structurales et conditions d'enregistrement pour le composé (N4AMCB).*

Données cristallographiques	(N4AMCB)
Formule Chimique	$C_8H_{10}NO_2^+ \cdot NO_3^-$
Masse molaire	214.18
Système cristallin	Monoclinique
Grouped'espace	$C2/c$
$a(\text{\AA})$	13.3114(10)
$b(\text{\AA})$	6.0032(4)
$c(\text{\AA})$	24.1094(15)
$\beta(^{\circ})$	101.854(5)
$V(\text{\AA}^3)$	1885.5(2)
Z	8
Dimension du cristal (mm)	$0.1 \times 0.3 \times 0.35$
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Bruker-Nonius KappaCCD
Réflexions mesurées	10974
Réflexions indépendantes	2146
Réflexions avec [$I > 2\sigma(I)$]	1379
R_{int}	0.073
$\theta_{min}(^{\circ}), \theta_{max}(^{\circ})$	5.117, 27.501

¹Nonius (2002). COLLECT and EVAL. Nonius BV, Delft, The Netherlands.

²Nonius (2002). COLLECT and EVAL. Nonius BV, Delft, The Netherlands.

³ Duisenberg, A. J. M., Kroon-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 220–229.

⁴ Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.

⁵ Duisenberg, A. J. M., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 893–898.

IV.2. Résolution et affinement :

Pour la résolution de la structure cristalline du composé (*N4AMCB*), nous avons utilisé le programme *SIR2014* [6], inclus dans l'interface *WinGX* [7], qui nous a permis de localiser tous les atomes de ce composé. Après affinement du modèle obtenu à l'aide du programme *SHELXL2014* [8] et considération des facteurs d'agitation anisotropes des atomes non-hydrogène, nous avons obtenu les facteurs d'accord suivant : $R = 4.82\%$ et $wR = 13.00\%$ avec un GoF de 1.013. La Fourier différence finale a conduit à une densité résiduelle de ($\Delta\rho_{\max} = 0.241 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0.230 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). Les résultats de l'affinement sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Résultats d'affinement les plus pertinents du composé (*N4AMCB*).

Affinement en F^2	(<i>N4AMB</i>)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0482
$wR(F^2)$	0.130
S	1.013
Nombre de réflexions	2146
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e}\text{\AA}^{-3})$	0.241, -0.230

Pour localiser les atomes d'hydrogène, des cartes de Fourier différence tridimensionnelles ont été calculées. Ces derniers ont été ensuite fixés en appliquant des contraintes géométriques sur les distances N–H et O–H (0.89 Å et 0.82 Å).

Les distances C–H entre les hydrogènes et leurs atomes parents appartenant au cycle benzénique et au groupement méthylène ont été fixées à 0.93 Å et 0.97 Å, respectivement, avec pour paramètre d'agitation thermique $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$.

IV.3. Programmes de visualisation de la structure :

Nous avons utilisé le logiciel *Mercury 3.3.1* [9] pour toutes les représentations graphiques, les études cristallographiques et l'analyse des différentes interactions présentées dans ce chapitre.

⁶Burla, M. C., Caliendo, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 306-309.

⁷Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

⁸Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3-8.

⁹Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389-397.

IV.4. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé (*N4AMCB*) contient un cation 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène et un anion nitrate (Figure 2).

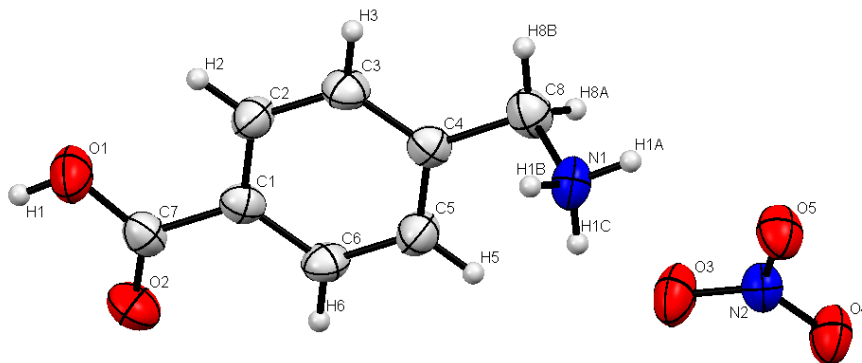


Figure 2 : Représentation ORTEP de l'unité asymétrique de la structure du cristal (*N4AMCB*).

IV.5. Description de la structure :

La Figure 3 présente l'empilement de la structure cristalline du composé (*N4AMCB*), qui peut être décrite comme une alternance de réseaux anioniques et de réseaux cationiques suivant l'axe cristallographique *c*.

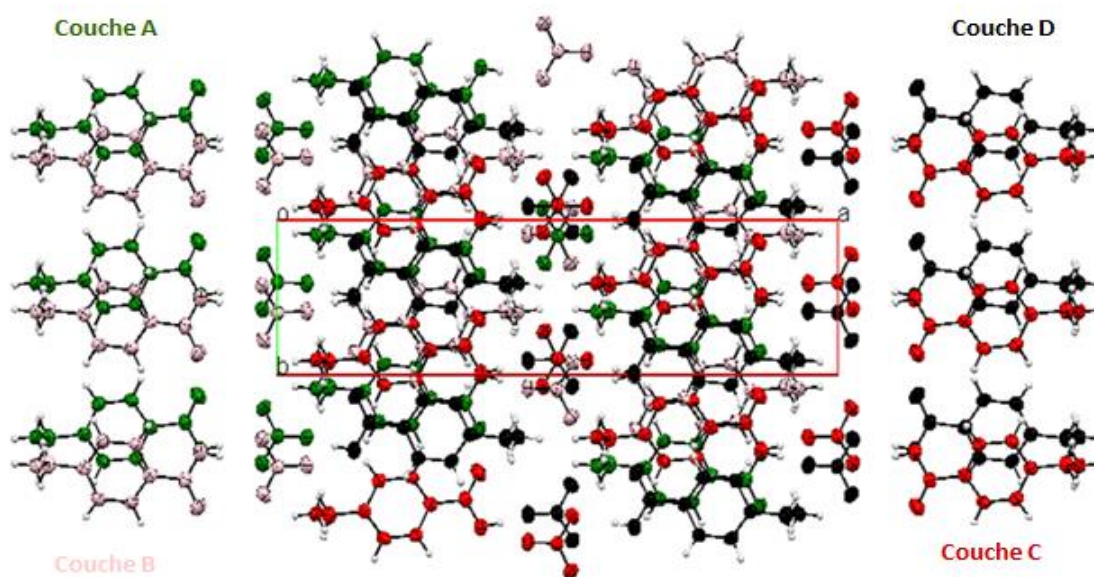


Figure 3 : Empilement de la structure cristalline suivant le plan (*ab*) visualisant les couches Quaternaires superposées dans la structure de (*N4AMCB*).

IV.5.a. Entités cationiques:

La liaison $C_{\text{Aromatique}}-C_{\text{Carboxyle}}$, entre le groupement carboxyle et le carbone C1 du noyau benzénique de 1.487(3) Å, est légèrement plus courte par rapport à 1.509(4) Å, la valeur mesurée pour le *zwitterion* 4-(ammoniométhyl)benzoate (**4AMB**), indiquant ainsi que la déprotonation du groupement carboxyle n'a pas eu lieu dans le cristal (**N4AMCB**).

La liaison C8–N1 entre le carbone du méthylène et le groupement ammonium du composé (**N4AMCB**) d'une longueur de 1.486(3) Å est plus longue que la liaison correspondante du (**4AMB**) de longueur 1.472(4) Å. Cela justifie que l'ammonium dans le dérivé nitraté soit engagé dans la formation d'un nombre plus important de liaisons hydrogène fortes en comparaison avec la forme *zwitterion*. Les cations de (**N4AMCB**) présentent un noyau aromatique essentiellement planaire avec une déviation maximale de 0.009 Å mesurée pour l'atome C1 par rapport au plan moyen. L'angle dièdre entre le plan moyen du cycle aromatique et le plan moyen formé par les atomes de la fonction carboxylique C–CO₂ est de 3.95°. Cependant la valeur qui correspond au même angle pour (**4AMB**) est de 6.86°. Tous les distances, angles de liaison et angles de torsion dans le composé (**N4AMCB**) sont consignés dans les Tableaux 4, 5 et 6.

Tableau 4. Longueurs des liaisons cationiques en (Å) du composé (**N4AMCB**).

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
O5—N2	1.251 (2)	N1—C8	1.486 (3)
O2—C7	1.213 (3)	N1—H1A	0.89
C1—C6	1.386 (3)	N1—H1B	0.89
C1—C2	1.386 (3)	N1—H1C	0.89
C1—C7	1.485 (3)	C5—C6	1.385 (3)
O4—N2	1.244 (2)	C5—C4	1.385 (3)
N2—O3	1.243 (2)	C5—H5	0.93
C3—C4	1.383 (3)	C6—H6	0.93
C3—C2	1.383 (3)	C4—C8	1.505 (3)
C3—H3	0.93	C8—H8A	0.97
O1—C7	1.311 (3)	C8—H8B	0.97
O1—H1	0.82	C2—H2	0.93

Tableau 5. Angles des liaisons cationiques en (°) du composé (*N4AMCB*).

Angle	Valeur	Angle	Valeur
C6—C1—C2	119.37 (18)	C5—C6—C1	120.07 (19)
C6—C1—C7	119.44 (18)	C5—C6—H6	120
C2—C1—C7	121.19 (19)	C1—C6—H6	120
C4—C3—C2	121.05 (19)	O2—C7—O1	123.28 (19)
C4—C3—H3	119.5	O2—C7—C1	122.9 (2)
C2—C3—H3	119.5	O1—C7—C1	113.85 (18)
C7—O1—H1	109.5	N1—C8—C4	112.12 (18)
C8—N1—H1A	109.5	N1—C8—H8A	109.2
C8—N1—H1B	109.5	C4—C8—H8A	109.2
H1A—N1—H1B	109.5	N1—C8—H8B	109.2
C8—N1—H1C	109.5	C4—C8—H8B	109.2
H1A—N1—H1C	109.5	H8A—C8—H8B	107.9
H1B—N1—H1C	109.5	C3—C2—C1	120.02 (19)
C6—C5—C4	120.9 (2)	C3—C2—H2	120
C6—C5—H5	119.6	C1—C2—H2	120
C4—C5—H5	119.6		

Tableau 6. Angles de torsion cationique en (°) du composé (*N4AMCB*).

Angle de torsion	Valeur	Angle de torsion	Valeur
C2—C3—C4—C5	-0.5 (3)	C6—C1—C7—O2	-3.5 (3)
C2—C3—C4—C8	179.05 (18)	C2—C1—C7—O1	-2.1 (3)
C6—C5—C4—C3	0.8 (3)	C6—C1—C7—O1	178.18 (18)
C6—C5—C4—C8	-178.72 (19)	C3—C4—C8—N1	114.5 (2)
C4—C5—C6—C1	0.1 (3)	C5—C4—C8—N1	-65.9 (3)
C2—C1—C6—C5	-1.4 (3)	C4—C3—C2—C1	-0.8 (3)
C7—C1—C6—C5	178.38 (18)	C6—C1—C2—C3	1.7 (3)
C2—C1—C7—O2	176.3 (2)	C7—C1—C2—C3	-178.06 (19)

IV.5.b. Entités anioniques :

Les distances N—O et des angles de liaisons O—N—O représenté dans les anions nitrate il peut être comparé au quelque composé semi-organique, le nitrate de 2,5-Diméthylanilinium(*NDMA*) [10], le nitrate de mélaminium(*NDM*) [11] et le nitrate de 2-Amino-5-cyanopyridinium (*NACP*) [12].

¹⁰Smirani, W. &Rzaigui, M. (2009). ActaCryst. E65, o1917.

¹¹Tanbug, R., Kirschbaum, K. & Pinkerton, A. A. (1999). J. Chem. Cryst. 29(1), 45-55.

¹²Dai, J. (2008). Acta Cryst. E64, o1899.

Les longueurs des liaisons N–O ainsi que la valeur moyenne relatives à ces composés comparables et les angles des liaisons au composé (*N4AMCB*) sont indiquées dans les Tableaux 7 et 8.

Tableau 7 : Longueurs des liaisons N–O Å autour des nitrates constitutifs de (*N4AMCB*) et quelques dérivés à base de nitrate.

	(<i>N4AMCB</i>)	(<i>NDMA</i>) [33]	(<i>NDM</i>) [34]	(<i>NACP</i>) [35]
N2–O3	1.242(2)	1.216(2)	1.244(2)	1.239(2)
N2–O4	1.243(2)	1.2525(14)	1.245(2)	1.239(2)
N2–O5	1.255(2)	1.2525(14)	1.250(2)	1.249(2)
<N2–O>	1.246(2)	1.240(1)	1.246(2)	1.242(2)

Tableau 8 : Angles des liaisons anionique en (°) du composé (*N4AMCB*).

Angle	Valour
O3–N2–O4	121.15 (18)
O3–N2–O5	119.01 (17)
O4–N2–O5	119.83 (16)

Les anions comme les cations s’empilent dans le plan (*ab*) pour former des doubles couches sous forme de zig-zag parallèlement à la direction [100], les doubles couches sont séparées d’une distance de 3.306 Å. Ces multicouche sont représentées par les lettres A, B, C et D. A et B sont les anions dessinés en vert et en rose, alors que C et D sont ceux représentés en rouge et en noir (Figure 4).

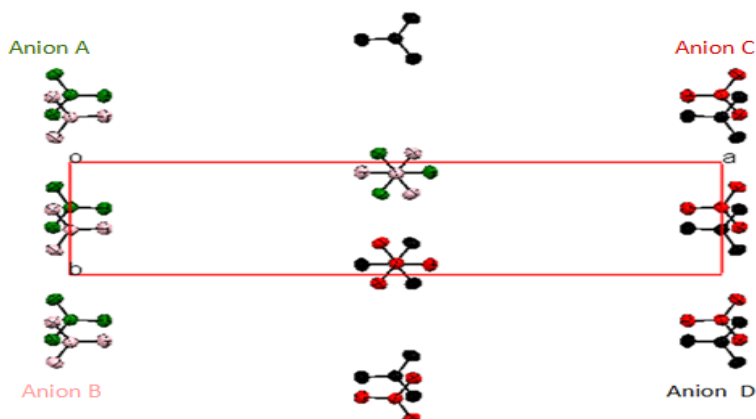


Figure : 4 Multicouches formées à partir de la superposition des anions A, B, C et D dans le plan (*ab*).

IV.6. Liaisons hydrogène :

La structure tridimensionnelle du composé (*N4AMCB*) présente un total de cinq liaisons hydrogène faisant interagir tous les hétéro-atomes jouant le rôle de donneurs d'hydrogène. Les différentes entités anioniques et cationiques forment ainsi des interactions de type cation-anion et cation-cation (Figure 5 et Tableau 9).

Tableau 9 : *Liaisons hydrogène de type cation-cation et cation-anion dans le cristal (N4AMCB).*

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D—H...A</i>
O1—H1...O5 ⁱ	0.82	1.87	2.681 (2)	168
O1—H1...N2 ⁱ	0.82	2.63	3.362 (2)	149
N1—H1A...O5	0.89	2.47	2.993 (2)	118
N1—H1A...O4 ⁱⁱ	0.89	2.23	2.907 (3)	132
N1—H1B...O2 ⁱⁱⁱ	0.89	1.98	2.806 (2)	154
N1—H1B...O3 ⁱⁱ	0.89	2.64	3.087 (3)	112
N1—H1C...O3	0.89	2.36	3.010 (3)	129
C8—H8A...O5 ^{iv}	0.97	2.58	3.524 (3)	164
C8—H8B...O4 ^v	0.97	2.65	3.451 (3)	140
C8—H8B...O3 ⁱⁱ	0.97	2.65	3.285 (3)	123

Codes de symétrie :

(i): $(x, -y+1/2, z+1/2)$; (ii): $(-x+2, y+1/2, -z+3/2)$; (iii): $(x, y+1, z)$; (iv): $(-x+3/2, y, -z+1)$

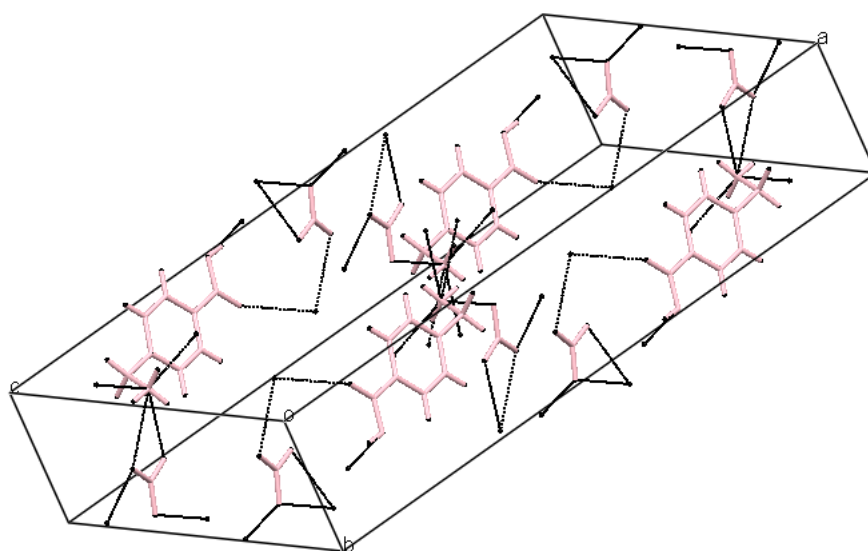
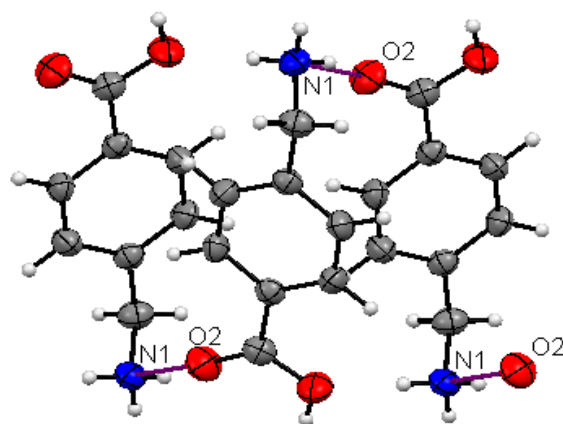


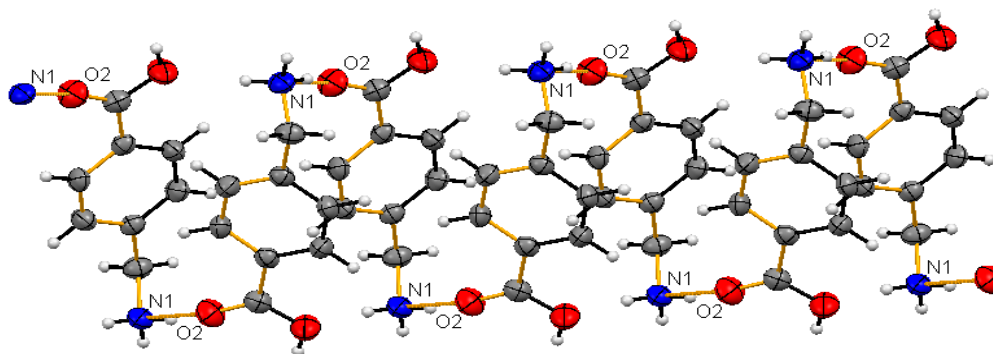
Figure 5 : *Projection en perspective visualisant les liaisons hydrogène dans la structure cristalline de (N4AMCB).*

IV.6.a. Liaisons cation-cation:

Chaque cation 4-(Ammoniométhyl)carboxybenzène est entouré de deux autres cations (Figure 6.a) auxquels il est connecté par le biais de la liaison hydrogène N1–H1A...O2 [2.806(2) Å] qui s’auto-assemble pour engendrer des chaînes infinies en forme de zig-zag le long de la direction [010] . (Figure 6.b).



(a)



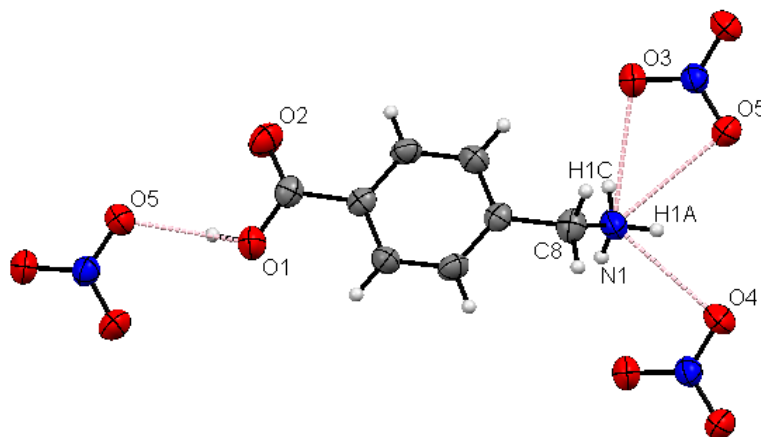
(b)

Figure 6 : a) Interaction cation-cation et b) formation de chaînes infinies à partir de la liaison N1–H1A...O2.

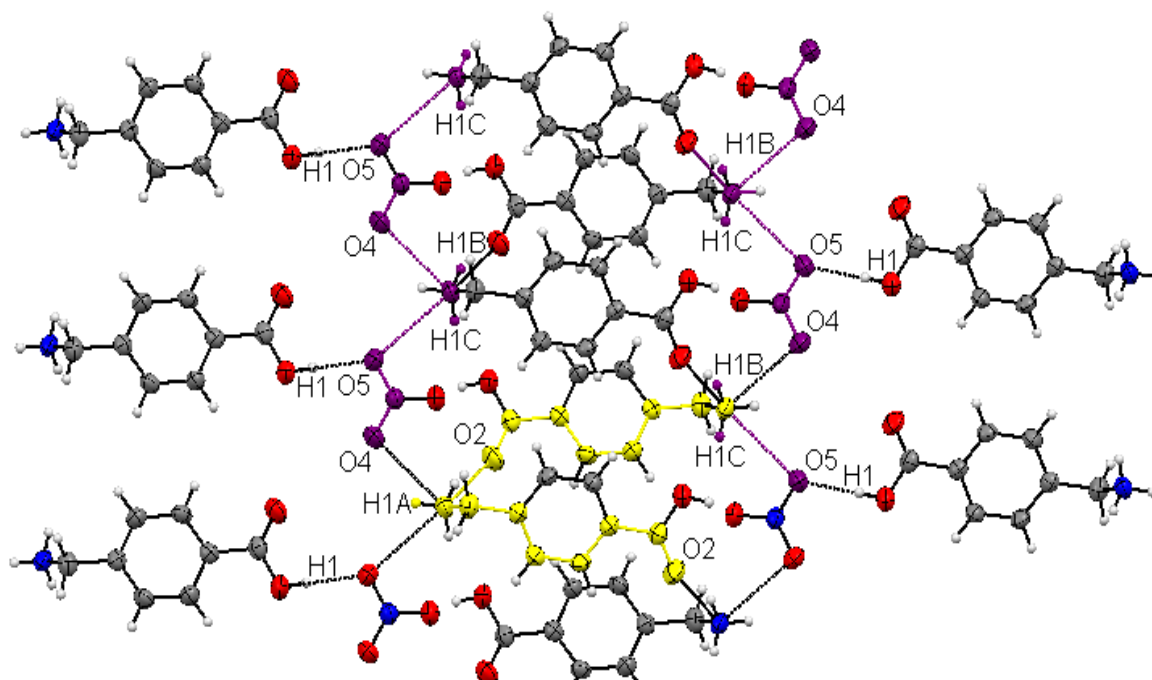
IV.6.b. Liaisons cation-anion:

Il y a quatre liaisons hydrogène autour des cations. Une de type O–H...O et trois de type N–H...O, avec trois anions nitrate situés à (x, y, z) , $(x, -y+1/2, z+1/2)$ et $(x, y+1, z)$ (Figure 7.a). La combinaison des deux interactions cation-anion N1–H1C...O5 [2.994(2) Å] et N1–H1B...O4

[2.907(2) Å] est une chaîne infinie qui s'étale suivant la direction [010]. Ces chaînes infinies s'associent avec les chaînes résultant de l'auto-assemblage cationique par l'intermédiaire de la liaison hydrogène O1–H1...O5 [2.681(2) Å], en établissant ainsi des couches infinies parallèles au plan (*bc*) (Figure 7.b).



(a)



(b)

Figure 7. a) Liaisons hydrogène formées autour des cations de (N4AMCB), b) Feuillettes en forme de zig-zag construits à partir des chaînes infinies, et reliés par l'interaction O1–H1...O5.

Il en est de même pour les deux liaisons N1–H1B...O4 et N1–H1C...O3 [3.009(2) Å], qui s'assemblent en produisant ainsi des chaînes infinies parallèles à la direction [010]. De plus, la liaison hydrogène O1–H1...O5 unit ces chaînes ensemble afin de former des cycles, qui par conséquent créent à leur tour des couches bidimensionnelles parallèles au plan (100).

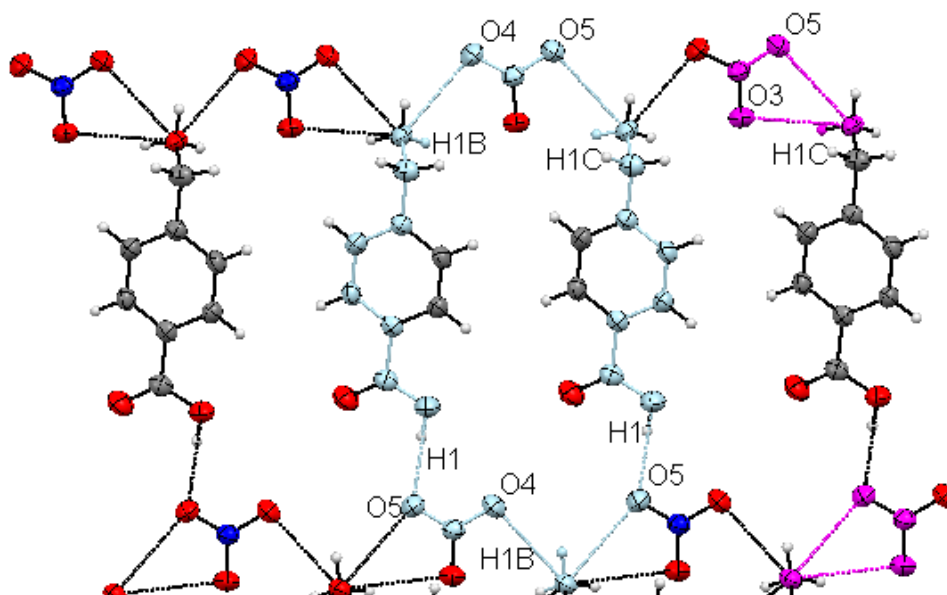


Figure 8 : combinaison des liaisons N1–H1B...O4 et N1–H1C...O3 produisant des couches bidimensionnelles parallèles au plan (100).

CHAPITRE 04 :
Perchlorate de 4-(ammoniométhyl)
Carboxybenzène

PERCHLORATE DE 4-(AMMONIOMÉTHYL) CARBOXYBENZÈNE

I. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous avons présenté un nouveau composé dérivé de l'acide aminométhylbenzoïque, c'est un composé semi-organique à base d'acide 4-aminométhylbenzoïque (*4AMB*) et d'acide perchlorique : le perchlorate de 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène (*P4AMCB*). Nous avons détaillé la synthèse, la caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur monocristal et par spectroscopie infrarouge et la description de ses réseaux de liaisons hydrogène.

II. SYNTHÈSE :

Pour la formation du composé (*P4AMCB*), un excès d'acide perchlorique a été ajouté à une solution aqueuse d'acide 4-aminométhylbenzoïque en mélangeant à 60°C. La solution a été ensuite filtrée et laissée pour s'évaporer lentement. Après quelques jours, des cristaux incolores se sont formés. Le schéma réactionnel suivant présente la synthèse de ce composé :



III. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIEIR :

L'étude spectroscopique du composé (*P4AMCB*) est réalisée en examinant son spectre FTIR enregistré dans le domaine 4000-400 cm⁻¹ en utilisant des pastilles de KBr à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Perkin-Elmer GX 2000 à température ambiante.

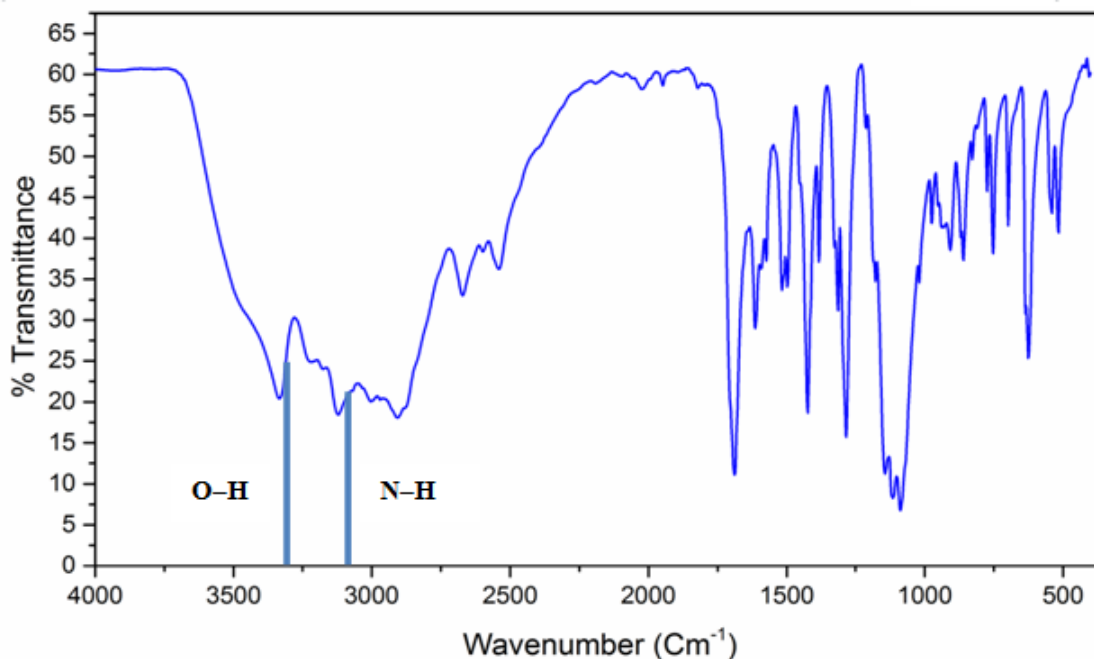


Figure 1. Spectre infrarouge du composé (*P4AMCB*).

III. 1. Modes de vibration du groupement ammonium :

Dans le spectre infrarouge du composé (**P4AMCB**), deux bandes de vibrations situées entre 3118 et 1514 cm^{-1} résultent de l'élongation $\nu(\text{N-H})$ et de la déformation $\delta(\text{N-H})$. Ces deux vibrations prouvent la protonation de la fonction amine.

III. 2. Modes de vibration du groupement carboxyle :

Les vibrations d'élongation et de déformation de la fonction (O-H) sont représentées par deux bandes de forte intensité à 3337 et 1423 cm^{-1} , dans le spectre du composé (**P4AMCB**). Ces vibrations confirment que l'acide aminé n'a pas subi une déprotonation au niveau du groupement carboxyle et qu'il n'est pas sous forme *zwitterion*.

La bande située à 907 cm^{-1} est responsable de la déformation hors du plan de la liaison $\gamma(\text{O-H})$. De plus, deux bandes d'absorption aux alentours de 1689 et 1317 cm^{-1} sont relative aux élongations $\nu(\text{C=O})$ et $\nu(\text{C-C-O})$ du groupement carboxyle.

III. 3. Modes de vibration du cycle aromatique et du groupement méthylène :

La bande observée à 1614 cm^{-1} est à l'origine de l'apparition du mode de vibration d'élongation des (C=C) aromatique. Deux autres bandes situées à 3004 cm^{-1} et 1290 cm^{-1} sont associées à l'élongation $\nu(\text{C-H})$ et la déformation $\delta(\text{C-H})$ des liaisons (C-H) du cycle benzénique. Les déformations hors du plan $\gamma(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ont été observées vers 824 cm^{-1} . Les bandes d'absorption associées aux élongations asymétrique et symétrique des liaisons (C-H) sont situées entre 2915 et 2874 cm^{-1} successivement, avec des modes de déformation relatifs aux balancements (*wagging*) $\omega(\text{CH}_2)$ et (*rocking*) $\rho(\text{CH}_2)$ des mêmes liaisons suite à la présence des bandes situées à 1144 et 753 cm^{-1} .

III. 4. Modes de vibration de l'anion perchlorate :

Dans le spectre infrarouge, deux bandes situées à 1115 et 932 cm^{-1} sont associées à l'élongation asymétrique et symétrique des ClO_4^- . Il montre également deux modes de vibration des anions perchlorate relatives aux déformations hors du plan $\gamma(\text{Cl-O})$ et dans le plan $\delta(\text{Cl-O})$ apparaissant à 615 et 471 cm^{-1} .

Les principales bandes d'absorption apparaissant sur le spectre infrarouge du composé (**P4AMCB**), ainsi que leurs attributions aux modes de vibration relatifs à chaque fonction sont représentées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Fréquences des bandes d'absorption mesurées à partir du spectre infrarouge du composé (**P4AMCB**).

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3337F	v(O-H)	1317m	v(C-O)
3118mL	v(N-H)	1290F	δ(C-H) _{Ar}
3004mL	v(C-H) _{Ar}	1185m	v _{as} (C-N)
2915FL	v _{as} (C-H) _{CH2}	1144f	ω(C-H) _{CH2}
2874FL	v _s (C-H) _{CH2}	1115F	v _{as} (Cl-O) + v _s (C-N)
2674f	Overtone	1086F	ρ(N-H)
2540f	Overtone	972f	γ(C-H) _{Ar}
2396f	Overtone	932f	v _s (Cl-O)
1689F	v(C=O)	907m	γ(O-H)
1614m	v(C=C)	824f	γ(C-H) _{Ar}
1592f	δ _{as} (N-H)	774f	Ring breath
1573f	δ(C-H) _{CH2}	753m	ρ(C-H) _{CH2}
1514m	δ(N-H)	699m	δPh
1423F	δ(O-H)	615f	γ(Cl-O)
1383m	ω(C-H) _{CH2}	471	δ(Cl-O)

F : Forte ; m : moyenne ; f : faible ; L : Large ; v : stretching ; δ : in-plane deformation ; γ : out-of-plane deformation ; ρ : rocking ; ω : wagging ; as : asymmetric ; s : symmetric.

IV. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE :

Après la synthèse de composé (**P4AMCB**) nous avons fait une expérience de diffraction des rayons X sur un monocristal incolore, sous forme prismatique et de dimensions 0.05 × 0.125 × 0.25 (mm³), les résultats obtenus sont prouvent que le composé (**P4AMCB**) cristallise dans le groupe d'espace *P*-1, avec les paramètres de la maille : : $a = 4.9634(4) \text{ \AA}$, $b = 12.9992(11) \text{ \AA}$, $c = 16.5405(17) \text{ \AA}$, $\alpha = 75.125(8)^\circ$, $\beta = 88.907(7)^\circ$ et $\gamma = 87.706(6)^\circ$.

IV.1. Enregistrement des intensités:

L'analyse cristalline du composé (**P4AMCB**) a été réalisée en utilisant un diffractomètre automatique de type Bruker Nonius (λ (K_{α}) = 0,71073 Å) équipé d'un détecteur Kappa CCD, dans un domaine de 5.164° à 27.506° en θ . La collecte des intensités diffractées ont été faites à l'aide du logiciel *COLLECT* [1]. Quant à la réduction des intensités et la détermination des paramètres de la maille, elles ont été réalisées en utilisant les programmes *EVAL* [2,3] et *DIRAX* [4,5], respectivement. Le Tableau 2 représente les résultats et les conditions d'enregistrement de ce composé.

Tableau 2. *Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du cristal (P4AMCB).*

Données cristallographiques	(P4AMCB).
Formule Chimique	C ₈ H ₁₀ NO ₂ ⁺ ·ClO ₄ ⁻
Masse molaire	251.62
Système cristallin	Triclinique
Grouped'espace	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	4.9634(4)
<i>b</i> (Å)	12.9992(11)
<i>c</i> (Å)	16.5405(17)
α (°)	75.125(8)
β (°)	88.907(7)
γ (°)	87.706(6)
<i>V</i> (Å ³)	1030.56(16)
<i>Z</i>	4
Dimension du cristal (mm ³)	0.05 × 0.125 × 0.25
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Bruker-Nonius KappaCCD
Réflexions mesurées	30848
Réflexions indépendantes	4751
Réflexions avec [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2918
<i>R</i> _{int}	0.1314
θ_{\min} (°), θ_{\max} (°)	5.088, 27.495

¹Nonius (2002). COLLECT and EVAL. Nonius BV, Delft, The Netherlands.

²Nonius (2002). COLLECT and EVAL. Nonius BV, Delft, The Netherlands.

³Duisenberg, A. J. M., Kroon-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 220–229.

⁴Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.

⁵Duisenberg, A. J. M., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 893–898.

IV.2. Résolution et affinement :

Pour la résolution de la structure cristalline du composé (**P4AMCB**) nous avons utilisé les méthodes directes au moyen du programme *SIR2014* [6] inclu dans la chaîne des logiciels *WinGX* [7]. Ensuite, l'affinement de la structure a été réalisé à l'aide du programme *SHELXL2014* [8] avec des facteurs de confiance R et R_w de 5.46 et 11.80%, respectivement, et une estimée de la variance de 1.008. Aucun pic significatif n'a été obtenu en effectuant une dernière Fourier différence ($\Delta\rho_{\max} = 0.322 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0.327 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$).

Les résultats de l'affinement du composé (**P4AMCB**) sont représentés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Paramètres et résultats d'affinement du composé (**P4AMCB**).

Affinement en F^2	(P4AMCB).
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0546
$wR(F^2)$	0.118
S	1.008
Nombre de réflexions	4751
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e}\text{\AA}^{-3})$	0.322, -0.327

Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés en tenant compte de leur agitation thermique anisotrope. Les positions des atomes d'hydrogène ont été localisées sur une carte de Tous les atomes Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés en tenant compte de leur agitation thermique anisotrope. Les positions des atomes d'hydrogène ont été localisées sur une carte de Fourier différence et ensuite affinées en modèle rigide avec *SHELXL2014* [9] en fixant les distances N–H et O–H à 0.89 Å et 0.82 Å, respectivement, avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{N}, \text{O})$. Cependant, les hydrogènes du cycle aromatique et du groupement méthylène ont été fixés à des distances C–H respectives de 0.93 Å et 0.97 Å, en leurs attribuant un facteur d'agitation thermique égal à 1,2 fois celui de l'atome de carbone porteur

⁶Burla, M. C., Caliendo, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* 48, 306-309.

⁷Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854.

⁸Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* C71, 3-8.

⁹Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* C71, 3-8.

IV.3. Programmes de visualisation structurale :

Nous avons utilisé le logiciel *Mercury 3.3.1* [10] pour toutes les illustrations graphiques, les représentations structurales, les études cristallographiques et l'analyse des différentes interactions présentées dans ce chapitre.

IV.4. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du cristal (*P4AMCB*) contient deux cations 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène et deux anions perchlorate cristallographiquement indépendants (Figure 2).

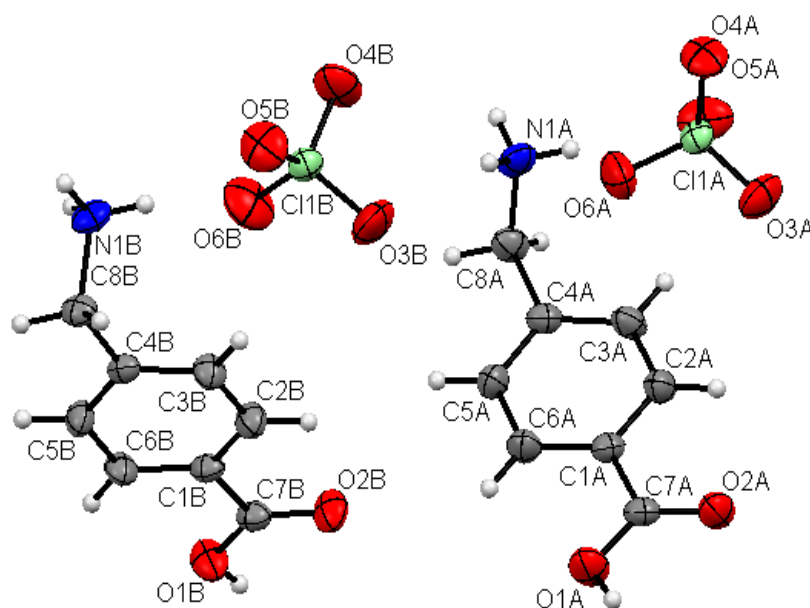


Figure 2. Représentation Ortep de l'unité asymétrique du cristal (*P4AMCB*).

IV.5. Description de la structure :

On peut dire que la structure du composé (*P4AMCB*) est formée d'un regroupement en dimères sous forme de doubles couches cationiques et de doubles couches anioniques alternées parallèlement au plan (*bc*) à $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$. Les doubles couches cationiques et anioniques sont construites à partir de deux types de cations et d'anions cristallographiquement indépendants (Figure 3).

¹⁰Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* B58, 389-397.

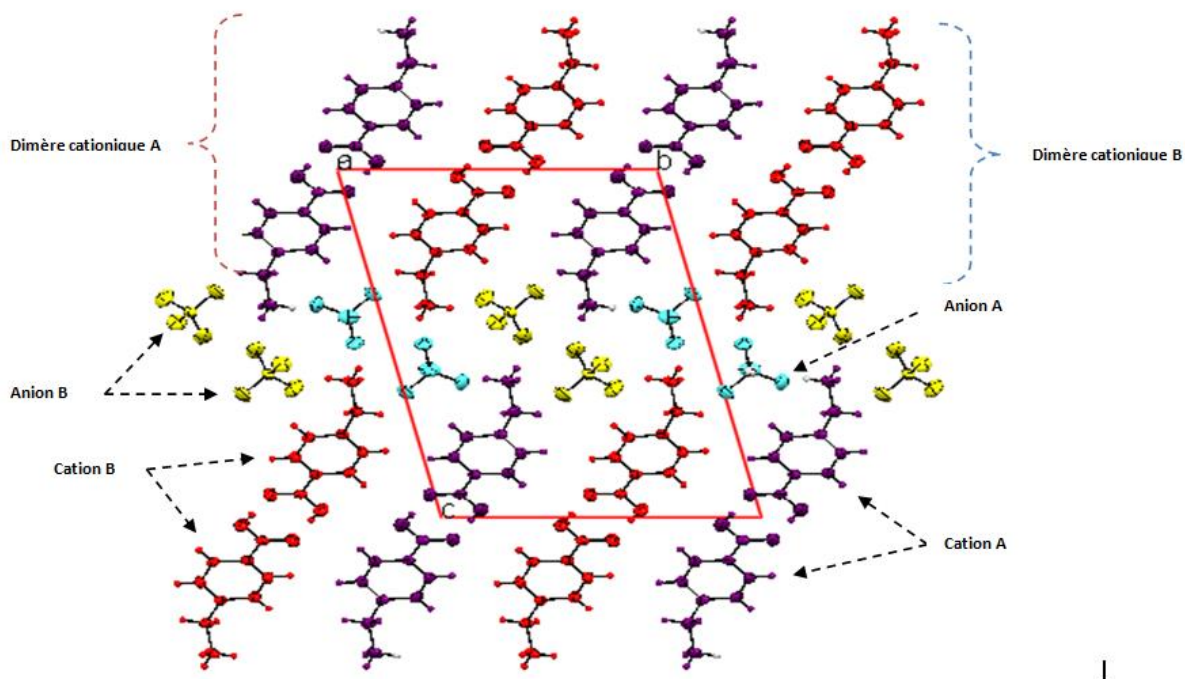


Figure 3. Doubles couches cationiques et anioniques formées à partir des cations et des anions cristallographiquement indépendants dans le cristal (**P4AMCB**).

IV.5.a. Entité cationiques :

Pour les deux cations A et B, les longueurs des liaisons C–C sont comprises entre 1.380(4) et 1.395(4) Å et entre 1.381(4) et 1.392(4) Å, respectivement, avec une valeur moyenne de $\langle 1.386(4) \text{Å} \rangle$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées dans le dérivé nitraté (**P4AMCB**) et la forme *zwitterion* (**4AMB**) qui présentent les valeurs respectives $\langle 1.384(3) \text{Å} \rangle$ et $\langle 1.380(4) \text{Å} \rangle$.

La fonction acide carboxylique des cations 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène est légèrement incliné, par rapport au cycle aromatique, d'un angle dièdre entre les deux plans moyens C–CO₂ et celui contenant le cycle benzénique variant de 4.78 à 5.08°. Les liaisons C–OH et C=O ont pour longueurs respectives [1.302(4) Å, 1.297(4) Å] et [1.241(4) Å, 1.246(4) Å], dénotant clairement leurs caractères respectivement simples et doubles.

La liaison C1–C7 entre le carboxyle et le noyau aromatique $\langle 1.494(4) \text{Å} \rangle$, est légèrement plus courte que celle mesurée pour (**4AMB**) de valeur égale à 1.509(4) Å, confirmant que les groupements carboxyle appartenant aux cations A et B du composé (**P4AMCB**) ne sont pas déprotonés. D'autre part, la longueur moyenne de la liaison C8–N1 entre le méthylène et l'ammonium de 1.498(4) Å, est significativement plus longue que celles relevées dans le cas de (**4AMB**) et du dérivé (**N4AMCB**), [1.472(4) Å et 1.486(3) Å, respectivement].

Les cations A et B se répètent alternativement suivant [010] à $y = 0$ et $y = \frac{1}{2}$ en formant des dimères A (dessinés en Violet) et des dimères B (représentés en rouge) générés par l'effet du centre de symétrie. Des doubles chaînes infinies se sont ainsi formées parallèlement à la direction [001] dans le plan (bc) et sont illustrées à la Figure 4.

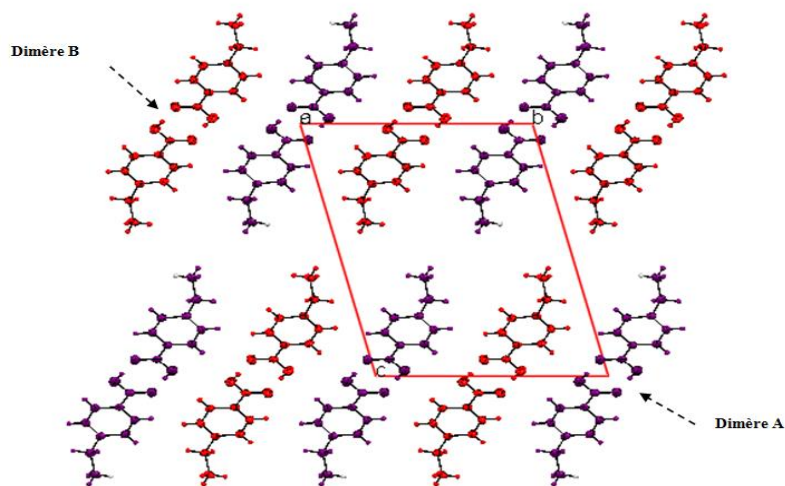


Figure 4. Projection des cations A et des cations B dans le plan (bc).

Tous les paramètres géométriques cationiques (distances et angles de liaison ainsi que les angles de torsion) du composé (**P4AMCB**), sont rapportés dans les Tableaux 4, 5 et 6.

Tableau 4. Longueurs des liaisons(Å) cationiques au sein du composé (**P4AMCB**).

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
O2B—C7B	1.246 (4)	C6A—C5A	1.392 (4)
O1B—C7B	1.297 (4)	C6A—H6A	0.9300
O1B—H1B	0.8200	C8A—H8A1	0.9700
O2A—C7A	1.241 (4)	C8A—H8A2	0.9700
O1A—C7A	1.302 (4)	C8B—C4B	1.513 (4)
O1A—H1A	0.8200	C8B—H8B1	0.9700
N1B—C8B	1.497 (4)	C8B—H8B2	0.9700
N1B—H1B1	0.8900	C4B—C5B	1.386 (4)
N1B—H1B2	0.8900	C4B—C3B	1.391 (4)
N1B—H1B3	0.8900	C3A—C2A	1.382 (4)
C1B—C2B	1.382 (4)	C3A—H3A	0.9300
C1B—C6B	1.392 (4)	C3B—C2B	1.381 (4)
C1B—C7B	1.494 (4)	C3B—H3B	0.9300
N1A—C8A	1.499 (4)	C2A—H2A	0.9300
N1A—H1A1	0.8900	C5B—H5B	0.9300
N1A—H1A2	0.8900	C2B—H2B	0.9300
N1A—H1A3	0.8900	C5A—H5A	0.9300

Tableau 5. Angles de liaisons (°) cationiques au sein du composé (**P4AMCB**).

Angle	Valeur	Angle	Valeur
C7B—O1B—H1B	109.5	H8B1—C8B—H8B2	108.1
C7A—O1A—H1A	109.5	C5B—C4B—C3B	119.1 (3)
C8B—N1B—H1B1	109.5	C5B—C4B—C8B	121.0 (3)
C8B—N1B—H1B2	109.5	C3B—C4B—C8B	119.9 (3)
H1B1—N1B—H1B2	109.5	C2A—C3A—C4A	119.9 (3)
C8B—N1B—H1B3	109.5	C2A—C3A—H3A	120.1
H1B1—N1B—H1B3	109.5	C4A—C3A—H3A	120.1
H1B2—N1B—H1B3	109.5	C2B—C3B—C4B	120.4 (3)
C2B—C1B—C6B	119.9 (3)	C2B—C3B—H3B	119.8
C2B—C1B—C7B	118.9 (3)	C4B—C3B—H3B	119.8
C6B—C1B—C7B	121.3 (3)	O2B—C7B—O1B	123.5 (3)
C8A—N1A—H1A1	109.5	O2B—C7B—C1B	120.6 (3)
C8A—N1A—H1A2	109.5	O1B—C7B—C1B	115.8 (3)
H1A1—N1A—H1A2	109.5	C3A—C2A—C1A	120.6 (3)
C8A—N1A—H1A3	109.5	C3A—C2A—H2A	119.7
H1A1—N1A—H1A3	109.5	C1A—C2A—H2A	119.7
H1A2—N1A—H1A3	109.5	C4B—C5B—C6B	120.8 (3)
C5B—C6B—C1B	119.4 (3)	C4B—C5B—H5B	119.6
C5B—C6B—H6B	120.3	C6B—C5B—H5B	119.6
C1B—C6B—H6B	120.3	C3B—C2B—C1B	120.3 (3)
C6A—C1A—C2A	119.8 (3)	C3B—C2B—H2B	119.8
C6A—C1A—C7A	120.9 (3)	C1B—C2B—H2B	119.8
C2A—C1A—C7A	119.3 (3)	O2A—C7A—O1A	123.7 (3)
C5A—C4A—C3A	119.3 (3)	O2A—C7A—C1A	120.9 (3)
C5A—C4A—C8A	121.1 (3)	O1A—C7A—C1A	115.3 (3)
C3A—C4A—C8A	119.6 (3)	C4A—C5A—C6A	120.9 (3)
C1A—C6A—C5A	119.5 (3)	C4A—C5A—H5A	119.6
C1A—C6A—H6A	120.2	C6A—C5A—H5A	119.6

Tableau 6. Angles de torsion ($^{\circ}$) cationiques au sein du composé (**P4AMCB**).

Angle de torsion	Valeur	Angle de torsion	Valeur
C2B—C1B—C6B—C5B	2.9 (5)	C4A—C3A—C2A—C1A	-1.0 (5)
C7B—C1B—C6B—C5B	-175.8 (3)	C6A—C1A—C2A—C3A	-2.0 (5)
C2A—C1A—C6A—C5A	2.5 (5)	C7A—C1A—C2A—C3A	175.7 (3)
C7A—C1A—C6A—C5A	-175.2 (3)	C3B—C4B—C5B—C6B	-2.5 (5)
C5A—C4A—C8A—N1A	-111.2 (3)	C8B—C4B—C5B—C6B	176.8 (3)
C3A—C4A—C8A—N1A	68.4 (4)	C1B—C6B—C5B—C4B	-0.5 (5)
N1B—C8B—C4B—C5B	-109.3 (3)	C4B—C3B—C2B—C1B	-0.7 (5)
N1B—C8B—C4B—C3B	69.9 (3)	C6B—C1B—C2B—C3B	-2.3 (5)
C5A—C4A—C3A—C2A	3.6 (5)	C7B—C1B—C2B—C3B	176.4 (3)
C8A—C4A—C3A—C2A	-176.0 (3)	C6A—C1A—C7A—O2A	176.9 (3)
C5B—C4B—C3B—C2B	3.1 (5)	C2A—C1A—C7A—O2A	-0.8 (4)
C8B—C4B—C3B—C2B	-176.2 (3)	C6A—C1A—C7A—O1A	-2.7 (4)
C2B—C1B—C7B—O2B	-2.2 (5)	C2A—C1A—C7A—O1A	179.6 (3)
C6B—C1B—C7B—O2B	176.5 (3)	C3A—C4A—C5A—C6A	-3.1 (5)
C2B—C1B—C7B—O1B	179.0 (3)	C8A—C4A—C5A—C6A	176.5 (3)
C6B—C1B—C7B—O1B	-2.3 (4)	C1A—C6A—C5A—C4A	0.1 (5)

IV.5.b. Entité anioniques :

Les distances autour des anions perchlorate varient de 1.426(3)/1.421(3) Å à 1.436(2)/1.437(3) Å pour les anions A et B respectivement, avec une valeur moyenne de 1.431(2)/1.427(2) Å. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles retrouvées dans la bibliographie, à savoir le perchlorate de 4-acétyl-pyridinium (**P4AP**) [11] et le perchlorate de 4-Ethoxyanilinium (**PEA**) [12]. Les résultants sont représentés dans le tableau suivant. De plus, les angles de liaison autour des molécules constituant le composé (**P4AMCB**), sont rapportés dans le Tableau 8

Tableau 7. Distances des liaisons (Å) autour des tétraèdres de perchlorate dans(**P4AMCB**).

	Anions A	Anions B	<Cl—O> _{A/B} (P3)	(P4AP) [32]	(PEA) [33]
Cl—O(3)	1.436(2)	1.437(3)	1.436(3)	1.437(4)	1.4426(19)
Cl—O(4)	1.433(2)	1.427(2)	1.430(2)	1.427(3)	1.4358(19)
Cl—O(5)	1.430(2)	1.424(2)	1.427(2)	1.427(3)	1.422(2)
Cl—O(6)	1.426(3)	1.421(3)	1.423(3)	1.421(3)	1.408(2)
<Cl—O>	1.431(2)	1.427(2)	1.429(3)	1.428(3)	1.427(19)

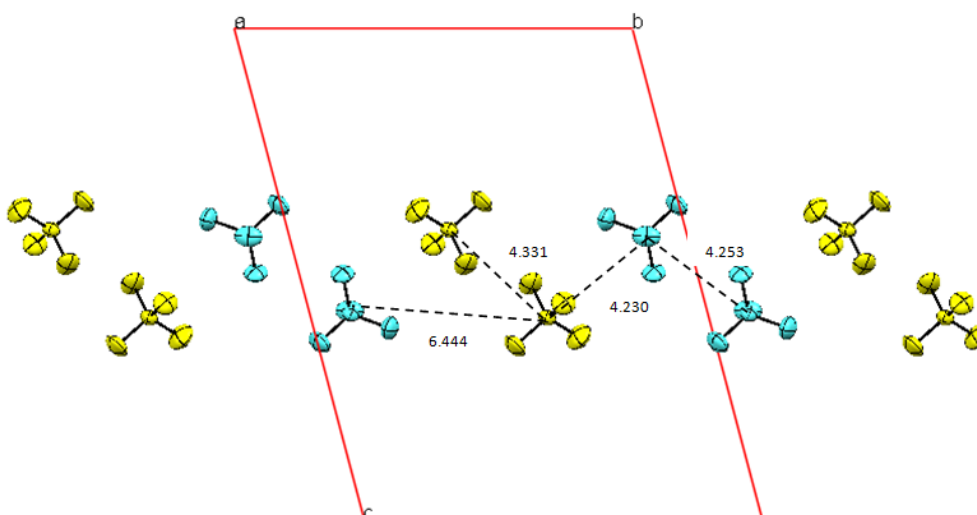
¹¹ Fu, X.-Q. (2009). Acta Cryst. E65, o1804.

¹² Fu, X.-Q. (2009). Acta Cryst. E65, o2345.

Tableau 8. Angles de liaisons anioniques (°) au sein du composé (*P4AMCB*).

Angle	Valeur	Angle	Valeur
O6A—C11A—O3A	109.51 (17)	O6B—C11B—O5B	109.23 (18)
O6A—C11A—O4A	109.77 (16)	O6B—C11B—O3B	109.78 (19)
O3A—C11A—O4A	110.47 (16)	O5B—C11B—O3B	109 (11)
O6A—C11A—O5A	109.44 (17)	O6B—C11B—O4B	110.38 (17)
O3A—C11A—O5A	109.14 (15)	O5B—C11B—O4B	109.99 (18)
O4A—C11A—O5A	108.48 (15)	O3B—C11B—O4B	108.07 (16)

La Figure 5 montre la structure des chaînes doubles du perchlorate de type A (de couleur jaune) le long de l'axe *b* à $z = \frac{1}{2}$. En outre, il y a eu formation de couches mixtes parallèles au plan (*bc*) en insérant les doubles chaînes de type B (de couleur bleu) entre la série A à $y = \frac{1}{2}$ et $z = \frac{1}{2}$. La distance entre les dimères appariés A et B atteint 4.331 Å et 4.253 Å, respectivement, tandis que la distance correspondante aux doubles chaînes mixtes atteint 6.444 Å.


Figure 5. Projection des doubles chaînes anioniques sur le plan (*bc*).

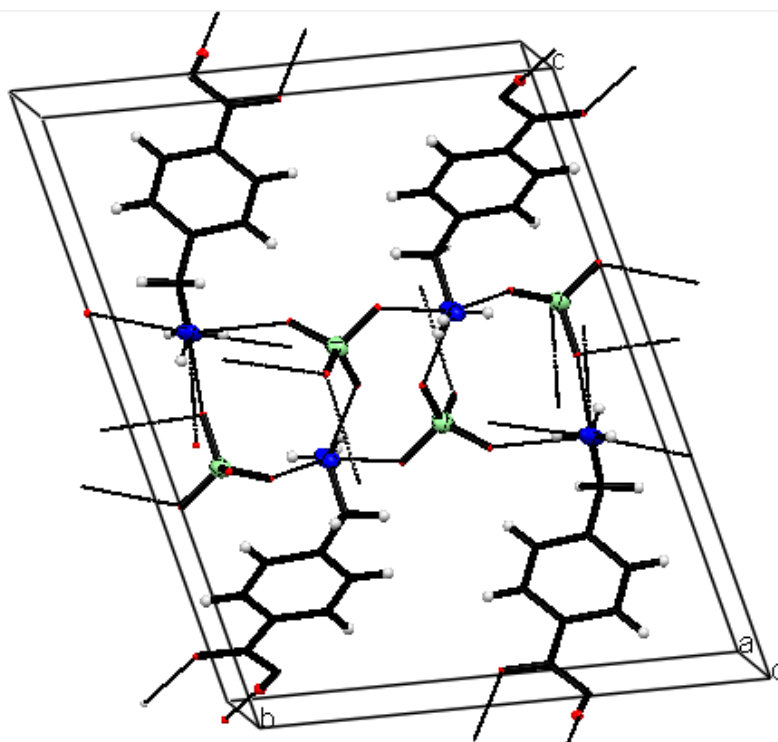
IV.6. Liaisons hydrogène :

Les liaisons hydrogène de type O—H...O et N—H...O sont hautement distribuées et reliant les anions et les cations ensemble dans la structure cristalline du composé (*P4AMCB*). En outre, des liaisons hydrogène O—H...O assurant la jonction entre les différents cations, afin de générer des dimères A et B, ont été également observées (Figure 6 et Tableau 9).

Tableau 9. Liaisons hydrogène observées dans le composé (**P4AMCB**) et leurs distances et angles.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
$O1B-H1B\cdots O2B^i$	0.82	1.83	2.647 (3)	171
$O1A-H1A\cdots O2A^{ii}$	0.82	1.83	2.644 (3)	172
$N1B-H1B1\cdots O4A$	0.89	2.08	2.885 (3)	149
$N1B-H1B2\cdots O5B^{iii}$	0.89	2.22	3.067 (4)	158
$N1B-H1B2\cdots O6B$	0.89	2.53	3.037 (4)	117
$N1B-H1B3\cdots O3A^{iv}$	0.89	2.21	2.950 (4)	140
$N1B-H1B3\cdots O4A^{iii}$	0.89	2.55	3.228 (4)	133
$N1A-H1A1\cdots O4B$	0.89	2.00	2.873 (4)	166
$N1A-H1A2\cdots O5A^{iii}$	0.89	2.44	3.315 (4)	168
$N1A-H1A3\cdots O3B^v$	0.89	2.29	3.045 (4)	142
$C8A-H8A2\cdots O6A$	0.97	2.41	3.070 (4)	125
$C8B-H8B2\cdots O6B$	0.97	2.47	3.097 (4)	122

Codes de symétrie :

 (i) : $(-x-1, -y+1, -z)$; (ii) : $(-x-1, -y, -z+2)$; (iii) : $(x-1, y, z)$; (iv) : $(-x+1, -y, -z+1)$; (v) : $(-x+1, -y+1, -z+1)$

Figure 6. Réseaux des liaisons hydrogène observés dans le cristal (**P4AMCB**).

IV.6.a. Liaisons cation-cation :

La structure du composé (*P4AMCB*) illustre la formation de dimères à partir de l'auto-assemblage des fonctions acides carboxyliques. Les dimères cationiques de type A (dessinés en vert) sont associés ensemble *via* la liaison hydrogène O1A–H1A...O2 A [2.644(3) Å] et le même pour les dimères B (dessinés en bleu) qui sont associés *via* la liaison O1B–H1B...O2B [2.647(3) Å] (Figure 7).

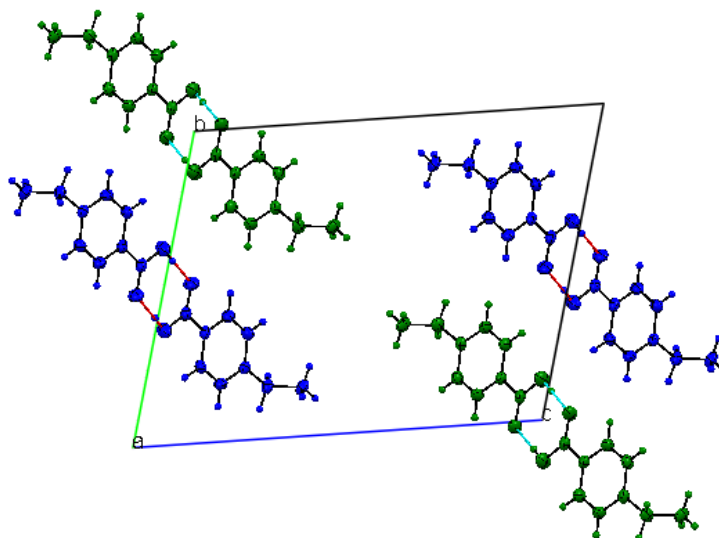
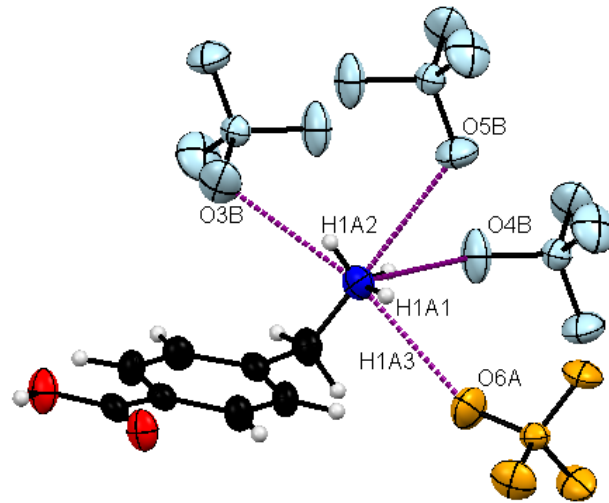


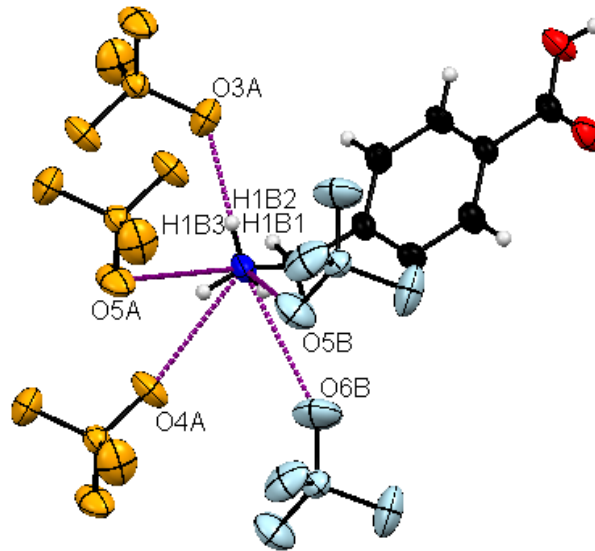
Figure 7. Auto-assemblage des fonctions acides carboxyliques.

IV.6.b. Liaisons cation-anion:

Les atomes d'oxygène anioniques de type A et B sont tous considérés comme accepteurs de liaisons hydrogène. De plus trois anions de type B et un anion de type A entourent les cations A, en formant des interactions intermoléculaires de type N–H...O (Figure 8.a). D'autre part, les cations B ont pour environnement anionique trois anions A et deux anions B (Figure 8.b).



(a)



(b)

Figure 8. Environnement anionique autour a) des cations A et b) des cations B.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail de fin d'étude est dédié à l'étude structurale de trois composés semi-organiques à base des dérivés de l'acide aminobenzoïque.

Le premier composé est le *zwitterion* **4-(ammoniométhyl) benzoate monohydrate** de formule $C_8H_9NO_2 \cdot H_2O$. ce composé cristallise dans le groupe d'espace *Fdd2* du système orthorhombique et son unité asymétrique est formée d'un *zwitterion* 4-(ammoniométhyle)benzoate et d'une molécule d'eau désordonnée. L'étude de la structure cristalline de ce composé a révélé la présence de feuillettes ondulées constituées de chaînes en zigzag formées de molécules *zwitterion* liées de façon tête-à-queue par des liaisons hydrogène de type $N-H \cdots O$ et empilées le long de l'axe *a*.

Le deuxième composé est le **nitrate de 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène** de formule $C_8H_{10}NO_2^+ \cdot NO_3^-$, cristallisant dans le groupe d'espace *C2/c* du système monoclinique. La structure cristalline de ce composé peut être décrite comme une alternance de réseaux anioniques et de réseaux cationiques parallèlement à la direction [001]. De plus, la structure est maintenue par la présence de liaison hydrogène de type $C-H \cdots O$, $O-H \cdots O$ et $N-H \cdots O$. L'étude spectroscopique par FTIR de ce composé nous a permis d'attribuer les bandes d'absorption à leurs modes de vibration correspondant.

Le troisième composé, le **perchlorate de 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène (P4AMCB)**, est de formule $C_8H_{10}NO_2^+ \cdot ClO_4^-$. L'étude spectroscopique de ce composé a permis l'attribution des bandes d'absorption mesurées dans le spectre infrarouge aux vibrations des liaisons correspondantes et la confirmation des résultats des RX. **(P4AMCB)** cristallise dans le groupe *P-1* d'espace u système triclinique. La structure cristalline de ce composé est décrite comme une alternance de doubles couches cationiques et de doubles couches anioniques parallèlement au plan (*bc*) liées par des liaisons hydrogène de type $C-H \cdots O$, $O-H \cdots O$ et $N-H \cdots O$.

Références bibliographiques

- [1] : <https://www.britannica.com/science/amino-acid>.
- [2] : Borg Jacques, Reeber André. Biochimie métabolique. Les cours du PCEM. Ellipses. Décembre 2004, pp3-47.
- [3] : Derache Philippe. Métabolisme des acides aminés. Université Victor Segalen, cours 1^{ère} Année. 2007 pp1-10.
- [4] : Berg J, Tymoczko JL, Stryer L. Biochimie, 6^{ème} édition. Medecine-sciences.2007 pp649-672.
- [5] : C. Branden, J. Tooze, Introduction to protein structure, second edition, Garland Publishing, New-York, 1999.
- [6] : Garrett H R, Grisham C M, Biochimie. 2^{ème} édition, 2000, p 82.
- [7] : Professeur MICHEL SIVE, Cours les acides aminés structures, Université Joseph Fourier Grenoble, 2011/2012.
- [8] : C. Branden, J. Tooze, Introduction to protein structure, second edition, Garland Publishing, New-York, 1999
- [9] : <http://www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.12.5.html>.
- [10] : <https://jcp.edpsciences.org/articles/jcp/abs/1995/01/jcp199592p1025/jcp199592p1025.html>.
- [11]: Ana Mari´ Atria, Maria Teresa Garlandb and Ricardo Baggio . Acta Cryst. ISSN 1600-5368.
- [12] : Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014).). Angew. Chem. Int. Ed. 53, 662–671.
- [13]: Bruker (2002). SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [14]: Sheldrick, G. M. (2008). Acta Cryst. A64, 112–122.
- [15] : Farrugia, L. J. (2012). J. Appl. Cryst. 45, 849–854.
- [16] : Sheldrick, G. M. (2015). Acta Cryst. C71, 3-8.
- [17]: Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). Acta Cryst. B58, 389-397.
- [18]: Nonius (2002). COLLECT and EVAL. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [19]: Duisenberg, A. J. M., Kroon-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). J. Appl. Cryst. 36, 220–229.
- [20]: Duisenberg, A. J. M. (1992). J. Appl. Cryst. 25, 92–96.
- [21]: Duisenberg, A. J. M., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). J. Appl. Cryst. 33, 893–898.
- [22]: Burla, M. C., Caliandro, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). J. Appl. Cryst. 48, 306-309.
- [23]: Acta Cryst. Smirani, W. & Rzaigui, M. E65, o1917, (2009).
- [24]: Tanbug, R., Kirschbaum, K. & Pinkerton, A. A. (1999). J. Chem. Cryst. 29(1), 45-55.
- [25]: Dai, J. (2008). Acta Cryst. E64, o1899.
- [26]: Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). Acta Cryst. B58, 389-397.
- [27]: Fu, X.-Q. (2009). Acta Cryst. E65, o1804.
- [28]: Fu, X.-Q. (2009). Acta Cryst. E65, o2345.
-

ANNEXE

Annexe 1**Tableau 1 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.**

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
O1	0.6801 (4)	0.96039 (6)	0.9009 (5)	0.0628 (10)
O2	0.6899 (4)	0.94439 (9)	1.2429 (5)	0.0759 (12)
O1A	0.641 (3)	0.9615 (6)	0.946 (6)	0.0628 (10)
O2A	0.736 (3)	0.9413 (8)	1.210 (5)	0.0759 (12)
C1	0.67898 (18)	0.89967 (7)	0.9810 (4)	0.0461 (6)
C2	0.6919 (2)	0.87399 (7)	1.1326 (5)	0.0579 (7)
H2	0.7033	0.8802	1.2738	0.069*
C3	0.6881 (2)	0.83912 (7)	1.0764 (6)	0.0620 (8)
H3	0.6974	0.8221	1.1800	0.074*
C4	0.6705 (2)	0.82944 (6)	0.8686 (5)	0.0507 (7)
C5	0.6570 (2)	0.85503 (7)	0.7172 (5)	0.0584 (7)
H5	0.6449	0.8488	0.5764	0.070*
C6	0.6612 (2)	0.89013 (7)	0.7727 (5)	0.0538 (7)
H6	0.6521	0.9072	0.6691	0.065*
C7	0.68372 (16)	0.93753 (7)	1.0465 (5)	0.0546 (7)
C8	0.6665 (2)	0.79104 (7)	0.8069 (7)	0.0653 (9)
H8A	0.6956	0.7880	0.6672	0.078*
H8B	0.7040	0.7775	0.9085	0.078*
N1	0.5655 (2)	0.77823 (6)	0.8030 (5)	0.0576 (6)
H1A	0.524 (2)	0.7907 (12)	0.682 (7)	0.131 (18)*
H1B	0.5636 (19)	0.7506 (9)	0.776 (8)	0.119 (16)*
H1C	0.529 (2)	0.7830 (10)	0.951 (6)	0.16 (2)*
O1WA	0.6665 (7)	0.73276 (19)	0.2872 (17)	0.100 (2)
O1WB	0.6438 (12)	0.7488 (3)	0.244 (3)	0.100 (2)
O1WC	0.647 (2)	0.7552 (7)	0.323 (5)	0.100 (2)

Tableau 2: Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	<i>U</i> 11	<i>U</i> 22	<i>U</i> 33	<i>U</i> 12	<i>U</i> 13	<i>U</i> 23
O1	0.088 (3)	0.0314 (9)	0.0690 (15)	-0.0019(11)	0.0092 (15)	-0.0041 (10)
O2	0.107 (3)	0.0553 (14)	0.0655 (15)	-0.0144 (17)	-0.0026 (16)	-0.0195 (12)
O1A	0.088 (3)	0.0314 (9)	0.0690 (15)	-0.0019 (11)	0.0092 (15)	-0.0041 (10)
O2A	0.107 (3)	0.0553 (14)	0.0655 (15)	-0.0144 (17)	-0.0026 (16)	-0.0195 (12)
C1	0.0553 (14)	0.0333 (12)	0.0537 (15)	-0.0039 (9)	0.0023 (11)	-0.0037 (10)
C2	0.0784 (19)	0.0426 (14)	0.0526 (16)	-0.0071 (13)	-0.0054 (16)	-0.0023 (12)
C3	0.0843 (19)	0.0379 (13)	0.0638 (19)	-0.0031 (14)	-0.0036 (14)	0.0076 (13)
C4	0.0527 (13)	0.0296 (11)	0.0697 (17)	-0.0005 (10)	0.0082 (12)	-0.0056 (12)
C5	0.083 (2)	0.0411 (14)	0.0511 (15)	-0.0050 (13)	0.0033 (14)	-0.0103 (12)
C6	0.0757 (18)	0.0318 (12)	0.0538 (16)	-0.0001 (11)	-0.0040 (13)	-0.0002 (11)
C7	0.0639 (16)	0.0372 (13)	0.0626 (18)	-0.0062 (11)	0.0025 (13)	-0.0113 (13)
C8	0.0710 (18)	0.0320 (12)	0.093 (2)	0.0035 (12)	0.0091 (17)	-0.0108 (14)
N1	0.0777 (15)	0.0303 (10)	0.0648 (15)	-0.0039 (10)	-0.0015 (12)	-0.0033 (11)
O1WA	0.102 (4)	0.086 (5)	0.110 (6)	-0.028 (5)	0.013 (4)	-0.009 (5)
O1WB	0.102 (4)	0.086 (5)	0.110 (6)	-0.028 (5)	0.013 (4)	-0.009 (5)
O1WC	0.102 (4)	0.086 (5)	0.110 (6)	-0.028 (5)	0.013 (4)	-0.009 (5)

Annexe 2**Tableau 1 : Fréquences des bandes d'absorption mesurées à partir du spectre infrarouge.**

Atome	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
O5	0.88315 (13)	0.0791 (2)	0.47340 (6)	0.0495 (4)
O4	0.88508 (13)	-0.2807 (3)	0.47615 (6)	0.0526 (4)
C1	0.87993 (14)	0.3437 (3)	0.77345 (8)	0.0336 (4)
O2	0.92232 (13)	0.1378 (3)	0.85910 (6)	0.0550 (4)
N2	0.88443 (13)	-0.0990 (3)	0.50077 (7)	0.0389 (4)
O3	0.88691 (14)	-0.0893 (3)	0.55249 (6)	0.0580 (5)
O1	0.87779 (14)	0.4931 (3)	0.86312 (6)	0.0555 (5)
H1	0.8844	0.4646	0.8969	0.083*
C3	0.82712 (16)	0.5651 (3)	0.68980 (8)	0.0398 (5)
H3	0.8027	0.6995	0.6731	0.048*
N1	0.91937 (13)	0.4039 (3)	0.56965 (7)	0.0418 (4)
H1A	0.9696	0.4763	0.5927	0.063*
H1B	0.9084	0.4664	0.5355	0.063*
H1C	0.9373	0.2621	0.5670	0.063*
C5	0.88235 (16)	0.1920 (3)	0.68162 (8)	0.0407 (5)
H5	0.8958	0.0733	0.6594	0.049*
C4	0.84524 (15)	0.3900 (3)	0.65592 (8)	0.0345 (4)
C6	0.89978 (15)	0.1682 (3)	0.73996 (8)	0.0378 (5)
H6	0.9248	0.0343	0.7567	0.045*
C7	0.89645 (15)	0.3133 (3)	0.83586 (8)	0.0378 (5)
C8	0.82403 (16)	0.4157 (4)	0.59254 (8)	0.0432 (5)
H8A	0.7774	0.2991	0.5754	0.052*
H8B	0.7907	0.5579	0.5823	0.052*
C2	0.84474 (16)	0.5435 (3)	0.74810 (8)	0.0382 (5)
H2	0.8329	0.6635	0.7703	0.046*

Tableau 2: Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O5	0.0683 (11)	0.0415 (8)	0.0379 (7)	-0.0013 (7)	0.0094 (7)	0.0050 (6)
O4	0.0735 (11)	0.0415 (9)	0.0424 (8)	-0.0072 (8)	0.0113 (7)	-0.0107 (7)
C1	0.0288 (10)	0.0355 (10)	0.0370 (10)	0.0001 (8)	0.0081 (8)	0.0036 (8)
O2	0.0630 (11)	0.0540 (10)	0.0447 (8)	0.0119 (8)	0.0036 (7)	0.0148 (7)
N2	0.0421 (10)	0.0417 (10)	0.0326 (8)	-0.0034 (8)	0.0070 (7)	-0.0033 (8)
O3	0.0922 (13)	0.0508 (9)	0.0352 (8)	-0.0002 (9)	0.0227 (8)	-0.0022 (7)
O1	0.0829 (12)	0.0502 (9)	0.0333 (7)	0.0053 (9)	0.0117 (8)	-0.0010 (7)
C3	0.0458 (12)	0.0330 (10)	0.0409 (10)	0.0070 (9)	0.0094 (9)	0.0081 (9)
N1	0.0524 (11)	0.0412 (9)	0.0331 (8)	-0.0058 (8)	0.0117 (7)	-0.0074 (7)
C5	0.0466 (12)	0.0372 (11)	0.0395 (10)	0.0041 (9)	0.0117 (9)	-0.0029 (9)
C4	0.0309 (10)	0.0372 (10)	0.0359 (9)	-0.0012 (8)	0.0082 (7)	0.0021 (8)
C6	0.0412 (12)	0.0293 (10)	0.0434 (11)	0.0060 (8)	0.0094 (9)	0.0047 (8)
C7	0.0329 (10)	0.0438 (11)	0.0356 (10)	-0.0008 (9)	0.0045 (8)	0.0034 (9)
C8	0.0405 (11)	0.0520 (13)	0.0368 (10)	-0.0024 (10)	0.0074 (8)	0.0019 (9)
C2	0.0435 (11)	0.0338 (10)	0.0393 (10)	0.0053 (9)	0.0134 (8)	-0.0005 (8)

Tableau 3. Angles de torsion cationique en (°) du composé (N4AMCB).

Angle de torsion	Valeur	Angle de torsion	Valeur
C2—C3—C4—C5	-0.5 (3)	C6—C1—C7—O2	-3.5 (3)
C2—C3—C4—C8	179.05 (18)	C2—C1—C7—O1	-2.1 (3)
C6—C5—C4—C3	0.8 (3)	C6—C1—C7—O1	178.18 (18)
C6—C5—C4—C8	-178.72 (19)	C3—C4—C8—N1	114.5 (2)
C4—C5—C6—C1	0.1 (3)	C5—C4—C8—N1	-65.9 (3)
C2—C1—C6—C5	-1.4 (3)	C4—C3—C2—C1	-0.8 (3)
C7—C1—C6—C5	178.38 (18)	C6—C1—C2—C3	1.7 (3)
C2—C1—C7—O2	176.3 (2)	C7—C1—C2—C3	-178.06 (19)

Annexe 3**Tableau 1. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.**

Atome	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Cl1A	0.99712 (14)	0.10192 (6)	0.58213 (5)	0.0301 (2)
Cl1B	0.95503 (14)	0.40584 (6)	0.41075 (5)	0.0315 (2)
O2B	-0.2601 (4)	0.51342 (17)	0.06557 (15)	0.0419 (6)
O1B	-0.3445 (4)	0.36876 (18)	0.02148 (15)	0.0429 (6)
H1B	-0.4542	0.4102	-0.0076	0.064*
O2A	-0.2515 (4)	-0.01529 (17)	0.93540 (15)	0.0403 (6)
O1A	-0.3609 (5)	0.13082 (18)	0.97905 (15)	0.0449 (6)
H1A	-0.4690	0.0908	1.0080	0.067*
N1B	0.4350 (5)	0.1573 (2)	0.39003 (16)	0.0358 (6)
H1B1	0.5486	0.1186	0.4278	0.054*
H1B2	0.4114	0.2220	0.3985	0.054*
H1B3	0.2772	0.1260	0.3949	0.054*
C1B	-0.0069 (6)	0.3526 (2)	0.12364 (18)	0.0274 (6)
N1A	0.4226 (5)	0.3349 (2)	0.61052 (17)	0.0381 (7)
H1A1	0.5328	0.3733	0.5724	0.057*
H1A2	0.4135	0.2699	0.6026	0.057*
H1A3	0.2589	0.3663	0.6056	0.057*
C6B	0.0354 (6)	0.2445 (2)	0.12906 (19)	0.0313 (7)
H6B	-0.0579	0.2125	0.0944	0.038*
O3A	0.9194 (5)	0.00566 (19)	0.64015 (17)	0.0537 (7)
C1A	-0.0141 (6)	0.1429 (2)	0.87739 (19)	0.0281 (7)
O4A	0.8904 (5)	0.1087 (2)	0.50093 (16)	0.0495 (6)
C4A	0.3440 (6)	0.2618 (2)	0.76253 (19)	0.0289 (7)
C6A	0.0120 (6)	0.2499 (2)	0.8726 (2)	0.0347 (7)
H6A	-0.0898	0.2823	0.9076	0.042*
C8A	0.5282 (6)	0.3269 (3)	0.6963 (2)	0.0355 (7)
H8A1	0.5407	0.3977	0.7047	0.043*
H8A2	0.7077	0.2936	0.7015	0.043*
C8B	0.5487 (6)	0.1665 (2)	0.30411 (19)	0.0310 (7)
H8B1	0.5770	0.0959	0.2952	0.037*
H8B2	0.7220	0.1997	0.2991	0.037*
C4B	0.3603 (5)	0.2320 (2)	0.23820 (18)	0.0265 (6)
O3B	0.9994 (6)	0.5061 (2)	0.35287 (18)	0.0643 (8)
O5A	1.2861 (4)	0.1025 (2)	0.57574 (16)	0.0529 (7)
C3A	0.3263 (6)	0.1529 (2)	0.7704 (2)	0.0336 (7)

H3A	0.4352	0.1196	0.7376	0.040*
C3B	0.3250 (6)	0.3411 (2)	0.2293 (2)	0.0318 (7)
H3B	0.4255	0.3741	0.2616	0.038*
C7B	-0.2151 (6)	0.4180 (2)	0.06681 (19)	0.0301 (7)
C2A	0.1464 (6)	0.0945 (2)	0.8271 (2)	0.0340 (7)
H2A	0.1327	0.0221	0.8316	0.041*
C5B	0.2184 (6)	0.1849 (2)	0.1867 (2)	0.0326 (7)
H5B	0.2461	0.1126	0.1907	0.039*
C2B	0.1416 (6)	0.4005 (2)	0.1727 (2)	0.0336 (7)
H2B	0.1178	0.4732	0.1676	0.040*
O5B	1.2079 (5)	0.3556 (2)	0.43975 (18)	0.0575 (7)
C7A	-0.2203 (6)	0.0795 (2)	0.93370 (19)	0.0298 (7)
C5A	0.1918 (6)	0.3088 (2)	0.8150 (2)	0.0343 (7)
H5A	0.2095	0.3807	0.8117	0.041*
O6B	0.8154 (6)	0.3395 (2)	0.37080 (19)	0.0664 (8)
O4B	0.7983 (5)	0.4251 (2)	0.47970 (17)	0.0595 (8)
O6A	0.9002 (6)	0.1911 (2)	0.61098 (18)	0.0596 (7)

Tableau 2. Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cl1A	0.0270 (4)	0.0321 (4)	0.0294 (4)	0.0010 (3)	-0.0023 (3)	-0.0048 (3)
Cl1B	0.0287 (4)	0.0336 (4)	0.0308 (4)	-0.0048 (3)	0.0027 (3)	-0.0053 (3)
O2B	0.0449 (13)	0.0343 (13)	0.0445 (15)	0.0110 (10)	-0.0162 (11)	-0.0075 (11)
O1B	0.0443 (13)	0.0448 (14)	0.0425 (15)	0.0128 (10)	-0.0215 (11)	-0.0169 (11)
O2A	0.0462 (13)	0.0366 (13)	0.0389 (14)	-0.0141 (10)	0.0131 (10)	-0.0106 (11)
O1A	0.0465 (14)	0.0452 (14)	0.0452 (15)	-0.0140 (11)	0.0208 (11)	-0.0152 (12)
N1B	0.0338 (14)	0.0409 (15)	0.0275 (15)	-0.0007 (11)	-0.0086 (11)	0.0014 (12)
C1B	0.0264 (15)	0.0336 (16)	0.0203 (16)	0.0028 (12)	-0.0024 (12)	-0.0039 (12)
N1A	0.0390 (15)	0.0383 (15)	0.0315 (16)	-0.0037 (12)	0.0101 (12)	0.0008 (12)
C6B	0.0374 (17)	0.0319 (17)	0.0270 (17)	0.0005 (13)	-0.0095 (13)	-0.0116 (13)
O3A	0.0601 (16)	0.0427 (14)	0.0501 (17)	-0.0156 (12)	0.0025 (13)	0.0051 (12)
C1A	0.0301 (15)	0.0318 (16)	0.0211 (16)	-0.0031 (12)	0.0000 (12)	-0.0043 (12)
O4A	0.0467 (14)	0.0633 (16)	0.0386 (15)	0.0086 (12)	-0.0206 (11)	-0.0131 (12)
C4A	0.0271 (15)	0.0366 (17)	0.0229 (16)	-0.0053 (12)	0.0004 (12)	-0.0070 (13)
C6A	0.0393 (17)	0.0331 (17)	0.0318 (19)	-0.0028 (13)	0.0110 (14)	-0.0092 (14)
C8A	0.0341 (17)	0.0394 (18)	0.0341 (19)	-0.0106 (14)	0.0091 (14)	-0.0110 (15)
C8B	0.0293 (15)	0.0360 (17)	0.0259 (17)	0.0044 (12)	-0.0058 (13)	-0.0052 (13)
C4B	0.0245 (14)	0.0317 (16)	0.0213 (15)	0.0018 (11)	0.0009 (11)	-0.0037 (12)
O3B	0.084 (2)	0.0414 (15)	0.0540 (19)	-0.0007 (13)	0.0197 (15)	0.0106 (13)
O5A	0.0247 (12)	0.0839 (19)	0.0465 (16)	-0.0056 (11)	-0.0008 (11)	-0.0093 (14)

C3A	0.0346 (16)	0.0384 (18)	0.0304 (18)	-0.0025 (13)	0.0076 (13)	-0.0138 (14)
C3B	0.0330 (16)	0.0325 (17)	0.0319 (18)	-0.0011 (13)	-0.0086 (13)	-0.0112 (14)
C7B	0.0305 (16)	0.0356 (18)	0.0226 (16)	0.0031 (13)	-0.0027 (12)	-0.0052 (13)
C2A	0.0424 (18)	0.0300 (16)	0.0310 (18)	-0.0068 (13)	0.0059 (14)	-0.0097 (14)
C5B	0.0392 (17)	0.0239 (15)	0.0337 (18)	0.0031 (12)	-0.0068 (14)	-0.0055 (13)
C2B	0.0384 (17)	0.0284 (16)	0.0335 (19)	0.0063 (13)	-0.0083 (14)	-0.0076 (14)
O5B	0.0406 (14)	0.0689 (18)	0.0626 (19)	0.0146 (12)	-0.0161 (13)	-0.0174 (14)
C7A	0.0314 (16)	0.0367 (18)	0.0207 (16)	-0.0031 (13)	0.0004 (12)	-0.0059 (13)
C5A	0.0419 (18)	0.0271 (16)	0.0334 (19)	-0.0055 (13)	0.0047 (14)	-0.0070 (14)
O6B	0.0624 (18)	0.079 (2)	0.071 (2)	-0.0199 (15)	-0.0096 (15)	-0.0397 (17)
O4B	0.0611 (17)	0.0658 (18)	0.0572 (19)	-0.0222 (13)	0.0349 (14)	-0.0256 (15)
O6A	0.0776 (19)	0.0453 (15)	0.0605 (19)	0.0146 (13)	-0.0001 (15)	-0.0243 (13)

Tableau 3. Angles de torsion (°) cationiques au sein du composé (P4AMCB).

Angle de torsion	Valeur	Angle de torsion	Valeur
C2B—C1B—C6B—C5B	2.9 (5)	C4A—C3A—C2A—C1A	-1.0 (5)
C7B—C1B—C6B—C5B	-175.8 (3)	C6A—C1A—C2A—C3A	-2.0 (5)
C2A—C1A—C6A—C5A	2.5 (5)	C7A—C1A—C2A—C3A	175.7 (3)
C7A—C1A—C6A—C5A	-175.2 (3)	C3B—C4B—C5B—C6B	-2.5 (5)
C5A—C4A—C8A—N1A	-111.2 (3)	C8B—C4B—C5B—C6B	176.8 (3)
C3A—C4A—C8A—N1A	68.4 (4)	C1B—C6B—C5B—C4B	-0.5 (5)
N1B—C8B—C4B—C5B	-109.3 (3)	C4B—C3B—C2B—C1B	-0.7 (5)
N1B—C8B—C4B—C3B	69.9 (3)	C6B—C1B—C2B—C3B	-2.3 (5)
C5A—C4A—C3A—C2A	3.6 (5)	C7B—C1B—C2B—C3B	176.4 (3)
C8A—C4A—C3A—C2A	-176.0 (3)	C6A—C1A—C7A—O2A	176.9 (3)
C5B—C4B—C3B—C2B	3.1 (5)	C2A—C1A—C7A—O2A	-0.8 (4)
C8B—C4B—C3B—C2B	-176.2 (3)	C6A—C1A—C7A—O1A	-2.7 (4)
C2B—C1B—C7B—O2B	-2.2 (5)	C2A—C1A—C7A—O1A	179.6 (3)
C6B—C1B—C7B—O2B	176.5 (3)	C3A—C4A—C5A—C6A	-3.1 (5)
C2B—C1B—C7B—O1B	179.0 (3)	C8A—C4A—C5A—C6A	176.5 (3)
C6B—C1B—C7B—O1B	-2.3 (4)	C1A—C6A—C5A—C4A	0.1 (5)

Résumé

Ce travail est consacré à l'étude de nouveaux composés semi-organiques issus de l'acide 4-aminométhylbenzoïque. Nous nous sommes proposé d'en étudier trois qui sont : le dérivé *zwitterion* de l'acide aminé en question : le 4-(ammoniométhyle) benzoate monohydrate, le nitrate de 4-(ammoniométhyle) carboxybenzène et le perchlorate de 4-(ammoniométhyle) carboxybenzène.

Nous avons détaillé dans ce mémoire la préparation, la caractérisation spectroscopique par FTIR et la détermination structurale par diffraction des RX sur monocristal de ces trois composés. L'étude structurale de ces trois dérivés a mis en évidence l'existence de réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène spécifique à chaque composé constitués principalement par des interactions de type C–H...O, O–H...O et N–H...O.

Mots-Clés : Composés semi-organiques, diffraction des RX sur monocristal, spectroscopie FTIR, liaisons hydrogène.

Abstract

This work is devoted to the study of new semi-organic compounds derived from 4-aminomethylbenzoic acid. We proposed to study three of them which are : the *zwitterion* derivative of the amino acid subject of this study : 4-(ammoniomethyl) benzoate monohydrate, 4-(ammoniomethyl)carboxybenzene nitrate and 4-(ammoniomethyl) carboxybenzene perchlorate.

We have described in detail in this report the preparation, the investigation by means of FTIR spectroscopy and the structural determination by single-crystal X-ray diffraction of these three compounds. The structural study of these three derivatives has shown the presence of three-dimensional networks of hydrogen bonds specific to each compound ; which mainly consist of interactions of C–H...O, O–H...O and N–H...O types.

Key-words : Semi-organic compounds, single-crystal X-ray diffraction, FTIR spectroscopy hydrogen bonds.

ملخص

تم تخصيص هذا العمل لدراسة المركبات الجديدة شبه العضوية المشتقة من حمض 4-أمينوميثيل بنزويك. اقترحنا دراسة ثلاثة منها وهي: 4-(ammoniométhyle) benzoate monohydrate, 4-(ammoniométhyle) carboxybenzène nitrate و 4-(ammoniométhyle) carboxybenzène perchlorate. أظهرت الدراسة الهيكلية لهذه المشتقات الثلاثة وجود شبكات ثلاثية الأبعاد من الروابط الهيدروجينية الخاصة بكل مركب تتكون أساساً من روابط من نوع C–H...O, O–H...O و N–H...O.

الكلمات المفتاحية : مركبات شبه عضوية, حيود الأشعة السينية على بلورة واحدة, التوصيفات الطيفية بواسطة FTIR, روابط هيدروجينية.
