



**République Algérienne Démocratique
Et Populaire**
**Ministre de l'Enseignement Supérieur et
De la Recherche Scientifique**
Université ABBES LAGHROUR KHENCHELA
Faculté des Sciences et Technologies
Département des Sciences de la Matière
MEMOIRE

Présentée pour l'obtention du diplôme de Master LMD
en chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux
Intitulée :

**Etude structurale d'un nouveau
composé hybride**

Présenté par :
Ferroudj marwa.
Guebli fatima.

Dirigé par :
Dr.wahiba FALEK.

Devant le jury :

Benali-cherif	MAA	U. Abbes Laghrour Khenchela	Examinatrice
Boussekine	MAA	U. Abbes Laghrour Khenchela	présidente
FALEK Wahiba	MCB	U. Abbes LaghrourKhenchela	Encadreur

Année universitaire : 2020-2021

DÉDICACES

Je dédie ce travail :

*À mes parents, FERROUDJ HACCEN et FERROUDJ SALIMA qu'ils sachent
combien je les aime.*

À ma famille. La lumière de ma vie.

Mes frère BADRO, ASSIL et mes sœurs SAFA, GHINA, WISSAL.

À mon grand-père TAYEB et ma grand-mère BELDIYA.

*À mes oncles HICHEM, MOUHAMED, DJAMEL, HAKIM, et ZINOUE et leurs
femmes.*

À mes tantes, et à tous leurs enfants.

*À mes très chères amies, pour avoir toujours été à mon côté pendant ces années,
Vous êtes toujours dans mon cœur. Je ne vous oublierai jamais.*

À toute la promotion de CHIMIE DES MATERIAUX 2021.

Ferroudj marwa.

DÉDICACES

Je dédie ce travail :

À mes parents, GUEBLI BRAHIM et GUEBLI BAHYA qu'ils sachent

Combien je les aime.

À ma famille. La lumière de ma vie.

Mes frères HAKIM, KARIM et mes sœurs MINA, RIMA.

À mon oncle KHELIFA et leur femme WASILA

Et ses filles MARWA, TOUTA.

A tous les familles GUEBLI.

À mes très chères amies, pour avoir toujours été à mon côté pendant ces années,

Vous êtes toujours dans mon cœur. Je ne vous oublierai jamais.

À toute la promotion de CHIMIE DES MATERIAUX 2021.

Guebli fatima.

REMERCIEMENT

Avant tout merci à Dieu qui nous a donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail de mémoire.

C'est un grand plaisir d'exprimer nos gratitudee à notre encadreur, Dr. Falek Wahiba maître de conférences, à l'université de khenchela, C'est grâce à elle, que nous avons pu, en effet, découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur le plan scientifique et humain.

Nous tenons à remercier BENALI-CHERIF maître de conférences, à l'université de khenchela, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury.

Nous tenons à remercier BOUSSEKINE maître de conférences, à l'université de khenchela, d'avoir acceptée de faire de ce jury et d'examiner ce travail.

Nous remercions aussi tous le personnel de département science de la matière et le personnel administratif.

Enfin, nous remercions nos familles pour le soutien qu'elles nous avaient apporté durant toute la période de réalisation de ce travail.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I.

Partie 01 :

Figure 1 : Liaison hydrogène entre les bases de L'ADN.....	6
Figure 2 : Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.....	7
Figure 3 : Les liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires.....	8
Figure 4 : La liaison hydrogène à trois centres.....	10
Figure 5 : La liaison hydrogène chélate.....	10
Figure 6 : La liaison hydrogène bifurquée.....	10
Figure 7 : Liaison d'hydrogène à quatre centres.....	11
Figure 8 : La liaison hydrogène Tandem.....	11
Figure 9 : Les liaisons hydrogène.....	12
Figure 10 : Graphe montrant le niveau binaire de la α -glycine.....	14

Partie 02 :

Figure 1 : Arrangement des atomes dans un cristal.....	20
Figure 2 : Les nœuds.....	21
Figure 3 : Motif cristallin.....	21
Figure 4 : Le réseau cristallin.....	22
Figure 5 : Représentation à 2 dimensions : réseau, motif et structure cristalline (cristal).....	23
Figure 6 : Maille cristalline (a, b, c, α , β , γ).....	24

Chapitre II.

Figure 1: Spectre électromagnétique des longueurs d'ondes.....	34
Figure 2 : Tube à rayons X.....	35
Figure 3: L'anneau du synchrotron de l'ESRF à Grenoble.....	36
Figure 4: L'effet photoélectrique.....	36
Figure 5: Effet Compton.....	37
Figure 6: Effet de production de paire.....	37

Figure 7: Schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont Constructrices	39
Figure 8: Monocristal monté sur de la pâte à modeler sur le diffractomètre	40
Figure 9: Sphère d'Ewald et vecteur diffusion	40
Figure 10: Structure complète d'une molécule de type résorcinol complexant un picolinium	42
Figure 11: Fenêtre de WINGX	43
Figure 12 : Exemple sur la détermination du groupe d'espace par le logiciel WING X	45
Figure 13 : Le programme SHELXL-97 dans la fenêtre de WINGX	46
Figure 14 : Exemple sur un fichier d'instruction d'une molécule	48
Figure 15 : Le programme d'une résolution structurale par WINGX	48
Figure 16 : (a) Fichier final, (b) figure final ORTEP, obtenu après la résolution	49
Figure 17 : Fenêtre de MERCURY	50
Figure 18 : Exemple de présentation de la morphologie cristalline théorique du BFDH	52

Chapitre III.

Figure 1 : L'acide nitrique	65
Figure 2 : L'aniline	66
Figure 3: Réaction de protonation du composé nitrate d'anilinium	67
Figure 4: l'unité asymétrique du composé(NA)	69
Figure 5: L'empilement cristallin du composé (NA)	70
Figure 6: Vue en Perspective de la maille (NA) suivant le plan (ac)	71
Figure 7: Vue en Perspective de la maille (NA) suivant le plan (bc)	71
Figure 8 : Vue en Perspective de la maille (NA) suivant le plan (ab)	72
Figure 9 : les liaisons hydrogène N—H ... O représentées en pointillés dans le composé (NA)	73
Figure 10: Le réseau de liaisons hydrogène dans nitrate d'aluminium suivant l'axe b	73
Figure 11: La distance C-N dans le cation	75
Figure 12: Distances inter atomiques (a) en Å et (b) angles de liaisons dans le cation	76
Figure 13: Projection de l'entité cationique suivant l'axe c	77
Figure 14: Projection de l'entité cationique suivant l'axe a	77

Figure 15: Projection de l'entité cationique suivant l'axe b.....	78
Figure 16: Les distances et les angles de liaisons N—O dans l'anion du composé (NA).....	78
Figure 17: Les anions dans la maille du composé (NA).....	79
Figure 18: Projection des couches anioniques suivant l'axe b.....	80
Figure 19: Projection des couches anioniques suivant l'axe a.....	80
Figure 20: Projection des couches anioniques suivant l'axe c.....	81
Figure 21: Environnement du cation dans le composé (NA).....	82
Figure 22: Environnement de l'anion dans le composé (NA).....	82
Figure 23: Les modèles des liaisons hydrogène du composé (NA).....	83
Figure 24 : chaîne infinie de la liaison (a, d).....	84
Figure 25: Chaîne finie $R_1^2(5)$ des liaisons (a, b), et (b, e).....	84
Figure 26 : Cycle $R_5^6(16)$ formés par les liaisons a, c et d.....	85
Figure 27 : L'interconnexion entre les cycles dans le composé (NA).....	85

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I.

Partie 01 :

Tableau 01 : Type des liaisons hydrogène.....8

Partie 02 :

Tableau 01: Les 7 systèmes cristallins.....26

Tableau02 : Les 14 réseaux de Bravais.....27

Chapitre II.

Tableau 01 : les instructions dans le fichier "nom.ins"47

Chapitre III.

Tableau01 : Quelques acides minéraux.....64

Tableau02: Les propriétés de l'acide nitrique.....65

Tableau03 : Les propriétés de l'aniline66

Tableau04 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement68

Tableau05: Affinement de la structure de nitrate d'anilinium (NA).....69

Tableau06: Liaisons hydrogène (Å) et angles (°) du composé.....74

Tableau 07: Distances et angles de liaisons dans le cation.....75

Tableau 08: Distances N-O (Å) et Angles de liaisons O-N-O (°) de l'anion nitrate.....79

SOMMAIRE

Dédicaces.

Remerciements.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction générale.	1
Reference.	3
Chapitre I : La liaison hydrogène et les graphes de Bernstein.	4
I. Introduction.	5
II. Définition de la liaison hydrogène.	6
III. Les différents types de liaisons hydrogène.	8
III-1- Les liaisons hydrogène fortes.	9
III-2- Les liaisons hydrogène modérées.	9
III-3- Les liaisons hydrogènes faibles.	9
IV. Caractéristiques des liaisons hydrogènes.	9
IV-1- Liaison hydrogène à trois centres.	9
IV-2- liaison hydrogène chélate.	10
IV-3- Liaison hydrogène bifurquée.	10
IV-4- Liaison d'hydrogène à quatre centres.	11
IV-5- Liaison hydrogène Tandem.	11
V. Les propriétés de la liaison hydrogène.	12
VI. La nature de liaison hydrogène.	12
VII. L'importance de la liaison hydrogène.	12
VIII. Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène.	13
I. Définition de la Cristallographie.	15
II. Définition d'un cristal.	15

III. Notions de cristallographie.	15
III-1-Les nœuds.	15
III-2-Les motifs.	16
III-3-Le réseau.	17
III-4-La structure cristalline.	17
III-5-La maille.	18
III-5-1-Maille simple ou primitive.	19
III-5-2-Maille multiple.	19
a) Maille multiple centrée.	19
b) Maille multiple à faces centrées.	19
c) Mailles multiples à faces centrées.	20
d) Choix de la maille élémentaire.	20
III-6-Multiplicité.	21
III-7-Compacité.	21
III-8-Masse volumique.	21
VI. Les Systèmes cristallins : 14 réseaux de Bravais.	21
V. Choix d'un cristal.	23
VI. Conclusion.	24
Référence.	25
Chapitre II.	28
I. Introduction.	29
II. Diffraction des rayons X.	30
II-1- Historique des rayons X.	30
II-2- Définition des rayons X.	30
II-3- Propriété du rayonnement.	31

II-4- Production de rayons X.	32
II-5- Le rayonnement synchrotron.	32
III. Interaction des RX avec la matière.	33
III-1- L'effet photoélectrique.	33
III-2- Effet Compton.	34
III-3- Effet de production de paire.	34
IV. Diffraction des rayons X sur un monocristal.	35
IV-1- Diffraction –RX.	35
IV-2- Loi de Bragg.	35
IV-3- Détermination structurale dans le cas d'un monocristal.	36
V. Logiciel WINGX.	40
V-1- Définition et utilisation.	40
V-2- Installation de WINGX.	41
VI. Les étapes de la résolution complète d'une structure.	41
VI-1- Recherche des paramètres de la maille.	41
VI-2- Détermination du Groupe d'Espace.	42
VI-3- Démarche de la résolution structurale.	43
VI-3-1- Programme SHELXS.	43
VI-3-2- Description de SHELLX97.	43
VII. Logiciel MERCURY.	47
VII-1- Définition et utilisation.	47
VII-2- Description de logiciel.	47
VII-3- Installation de logiciel Mercury.	47
VII-4- Présentation de l'interface de mercury.	47
VII-5- Des informations simples sur mercury.	49

VIII. Conclusion.	57
Référence.	58
Chapitre III.	60
I. Introduction.	61
II. Partie expérimentale.	64
II-1- Synthèse de composé.	64
III. Etude Cristallographique.	64
III-1- Conditions d'enregistrement des intensités.	64
III-2- Résolution et affinement de la structure du (NA).	65
III-3- Unité asymétrique.	66
III-4- Description de la structure.	69
III-5- L'empilement des différentes entités.	71
III-5-1- Partie cationique ($C_6H_8N^+$).	71
. Liaison C-C.	71
. Liaison C-N.	71
III-5-2- Partie anionique (NO_3^-).	75
III-6- Environnement des différentes entités.	78
III-6-1- Environnement du cation ($C_6H_8O^+$).	78
III-6-2- Environnement de L'anion (NO_3^-).	79
III-7- Graphes et Motifs des liaisons hydrogènes du composé (NA).	80
• La chaîne infinie.	80
• Les cycles.	81
IV. Conclusion.	83
Référence.	84
Conclusion Générale.	86

Résumé.	
----------------	--

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

La chimie est la science qui étudie la formation atomique, moléculaire des corps, ainsi que leurs interactions et transformations chimiques à l'état libre. Elle applique les méthodes rigoureuses de la physique aux problèmes biologiques, pour assurer les liens et les interactions entre la recherche fondamentale et ses applications industrielles.

Au fil du temps, la chimie est devenue une science omniprésente est partout dans notre environnement; Tout ce qui est fabriqué, que ce soit en plastique, en tissu synthétique, en alliages, etc., est le résultat de mélanges basés sur une étude chimique de plusieurs composants qui conduisent à des réactions et à l'utilisation de leur produit. La chimie existe dans de nombreux : domaines médecine et santé : fabrication de médicaments, ...

Énergie et électricité : piles électriques, centrales nucléaires, ...

Cosmétique : parfum, rouge à lèvres, maquillage, ...

Agriculture : engrais, pesticides, ...

Agroalimentaire : arômes de synthèse, ...

Divers : colle, peinture, savon, ...

Dans votre corps : rien qu'en respirant, vous faites de la chimie.

Un monde privé de chimie serait un monde sans matières synthétiques, et donc sans téléphone, sans ordinateur, sans cinéma, sans tissus synthétiques. Ce serait aussi un monde sans aspirine, savon, shampoing, dentifrice, cosmétiques et pilules contraceptives, sans papier, sans journaux ni livres, sans colle, sans peintures.

La chimie organique s'est étendue aujourd'hui aux molécules biologiques, aux molécules inorganiques et aux macromolécules. Ils créent des structures plus ou moins complexes jusqu'à ce qu'une chaîne supramoléculaire se développe sur la base de différentes interactions entre molécules et expliquent leurs propriétés.

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent des espèces organiques et inorganiques. Le caractère hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés

Introduction Générale

Intermédiaires entre le minéral et l'organique, mais leur confère également de nouveaux comportements.¹

Dans le domaine des composés hybrides, un pas important a été franchi avec l'apparition de composés hybrides organiques-inorganiques auto-organisés par la liaison hydrogène.

Les liaisons hydrogène sont d'une importance capitale pour les processus biologiques, elles sont énergétiquement plus faibles que les liaisons covalentes, leur effet cumulatif renforce la forme tridimensionnelle des macromolécules et maintient leur structure. La faiblesse de ces liaisons responsable de la souplesse et de la dynamique qui sont nécessaires à la flexibilité des biomolécules.

Dans les dernières années, des nouveaux types de liaisons hydrogènes ont été réalisés par des réactions de transfert de proton^{2,3} entre les acides carboxyliques et des bases qui contiennent de l'azote, donnant parfois naissance à des nouveaux composants, appelé la protonation et elle s'agit d'une réaction chimique durant laquelle un proton(H) est ajouté à un atome, une molécule ou un ion. Le produit issu de cette réaction est nommé acide conjugué du réactif de départ. Ce qui a incité les nombreuses études de la liaison hydrogène dans les petites molécules biologiques qui composent ces macromolécules.

Le travail que nous présenterons dans ce mémoire dépend d'une étude de synthèse de nouveaux matériaux hybride à base d'acides minéral, de bases azotées. Il est divisé en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre présente un rappel sur la liaison hydrogène et leur caractéristique et la théorie des graphes.

Le deuxième chapitre est focalisé sur l'étude générale des logiciels WINGX et MERCURY qui ils ont une grande importance dans l'étude de la structure moléculaire, la technique d'analyse et l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal.

Le troisième chapitre basé sur la Synthèse et l'étude structurale d'un composé hybride, nitrate d'anilinium ($C_6H_8N^+$, NO_3^-) (NA).

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

¹ J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry 18 (1988), p 259

² A.A. Jahubar, S. Thangarasu, S. Athimoolam, B. Sridhar and S. AsathBahadur, Arch. Phy. Res, 3 (5)(2012) 354-362.

³ V. Thayanithi, P. PraveenKumar, B. Gunasekaran, IUCrData 1, (2016) p. x160989.

Référence.

1. J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry 18 (1988), p 259
2. A.A. Jahubar, S. Thangarasu, S. Athimoolam, B. Sridhar and S.AsathBahadur, Arch. Phy. Res, 3(5) (2012) 354-362.
3. V. Thayanithi, P. PraveenKumar, B. Gunasekaran, IUCrData 1, (2016) p. x160989.

CHAPITRE I.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA LIAISON HYDROGÈNE ET LA CRISTALLOGRAPHIE

I. Introduction.

La liaison hydrogène est une liaison physique non covalente, de type dipôle-dipôle. C'est une faible intensité (vingt fois inférieure à la liaison covalente) et relie les molécules en impliquant un atome d'hydrogène. Ils ont supposé que le proton de cet atome était divisé entre les molécules liées¹, par conséquent, que cette liaison d'hydrogène était quasi-covalente, elle est actuellement connue sous le nom d'une liaison électrostatique².

Les composés hydrogènes, c'est une connexion intermoléculaire entre des molécules identiques d'un corps pur ou entre différentes molécules d'un mélange.

La liaison hydrogène joue un rôle central dans les processus biologiques au niveau moléculaire, mais seulement par sa participation aux propriétés de l'eau, qui est le solvant biologique universel³. Elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques. La force d'une liaison hydrogène est aussi grande que le donneur est plus électronégatif⁴.

Les liaisons d'hydrogène ont été observées par diffraction des rayons X ainsi que l'absorption infrarouge. C'est dans les trois états classiques du matériau: solide, liquide et gaz, principalement pour les cristaux moléculaires ou les liquides organiques⁵.

La liaison hydrogène a une architecture moléculaire très bien définie, comme dans la glace, dans l'eau ou dans les molécules biologiques telles que les protéines l'ADN⁶ (**figure1**).

¹Alain Gerschel, Liaisons intermoléculaires, les forces en jeu dans la matière condensée, EDP Sciences Editions, (1995) 12.

²T. W. Martin & Zygmunt S. Derewenda, The name is bond — H bond, Nature Structural Biology, 6(1999)403 – 406

³A.D.Buckingham The hydrogen bond an electrostatic interaction Theoretical treatments of hydrogen bonding, D.Hadži Ed. (1997)1-12.

⁴Myers, J. K. Pace, C.N, Hydrogen Bonding Stabilizes Globular Proteins. Biophys. J, 71 (1996) 2033-2039.

⁵Frédéric Élie, juin août(2004) p6-15, <http://fred.elie.free.fr>.

⁶http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-11cg2/liaison_hydrogene.htm phosphate désoxyribose.

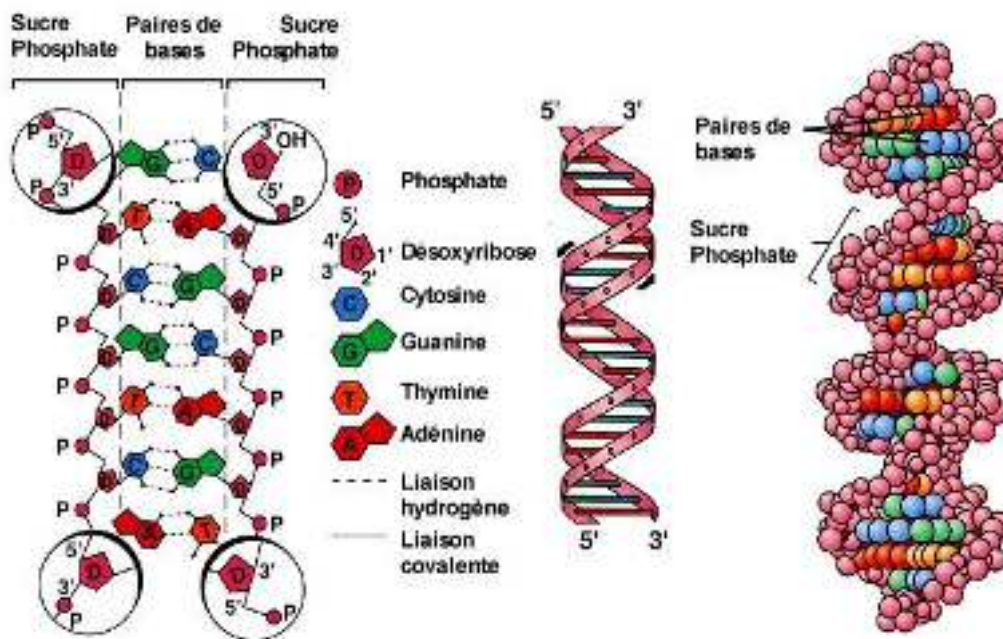


Figure 1 : Liaison hydrogène entre les bases de L'ADN.

Nous sommes basés dans notre recherche sur l'étude de la liaison hydrogène.

II. Définition de la liaison hydrogène.

La liaison à l'hydrogène ou le pont d'hydrogène est une interaction entre deux atomes électroniques appelés donneur D, et accepteur A, est donc défini par la distance entre les deux atomes qui forment la connexion covalente de type D-H, la longueur de l'interaction H... A et angle D-H ...A⁷.

La liaison hydrogène est une liaison physique non covalente, type Dipôle-Dipôle⁸, Elle est formée lorsque l'électronégativité définie par Pauling (1939) de l'atome A relatif à l'atome d'hydrogène dans une liaison covalente A-B incomplet⁹.

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : A-H
- La distance Hydrogène-accepteur : H...B
- l'angle donneur-hydrogène-accepte A-H...B Plus l'interaction H...B est forte plus l'angle A-H...B est grande et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit⁸.

⁷Pauling, L. The nature of the chemical bond. CornellUniversityPress, Ithaca: NY. pp. 2-3, (1939) p.29.

⁸p http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-11cg2/liaison_hydrogene.htm phosphate désoxyribose) Pr Robert Valls robert.valls@univ-amu.fr.

⁹Pauling, L. The nature of the chemicalbond.Application of resultsobtainedfrom the quantum mechanics and fromtheory of paramagneticsusceptibility to the structure of molecules.J.Am.Chem.Soc.57 (1931) 1367-1400.

Elle se forme entre un atome H lié (par liaison covalente) à un atome très électronégatif (N, O, F) et un atome électronégatif ayant au moins un doublet électronique libre (N, O, F, Cl, etc.).

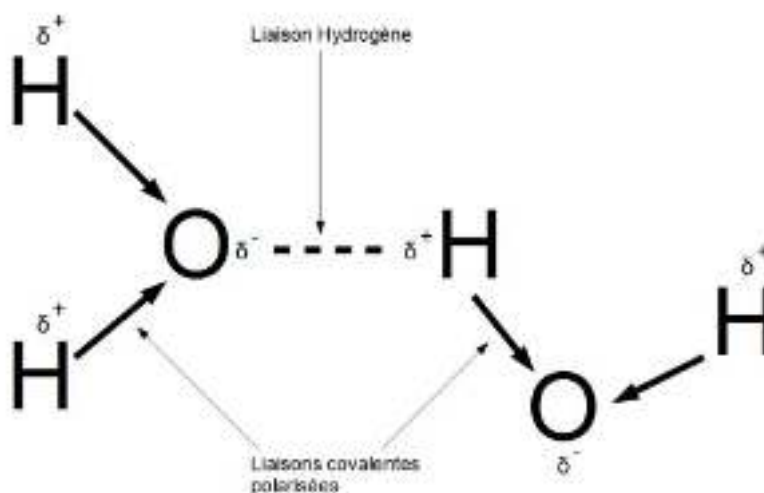


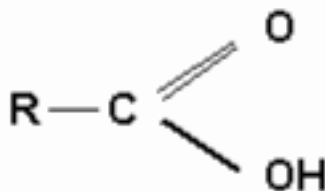
Figure 2 : Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.

La liaison hydrogène s'établit à la présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur :

- le donneur est un composé à H acide, c'est-à-dire un hétéroatome (azote, oxygène, fluor) porteur d'un atome hydrogène
(Comme dans les amines, alcools, thiols).
- l'accepteur est un hétéroatome (uniquement azote, oxygène ou fluor) porteur de doublets libres.

Lorsqu'une liaison hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance d'environ 200 pm. Les liaisons hydrogènes sont souvent intermoléculaires. Elles peuvent être intramoléculaires si la nature des atomes et la géométrie de la molécule le permettent

Dans les composés organiques la liaison hydrogène intervient de façon très marquée entre les monoacides carboxyliques de la formule suivante¹⁰.



¹⁰Frédéric Élie, juin août(2004) page 5-15- <http://fred.elie.free.fr>.

III. Les différents types de liaisons hydrogène.

Les liaisons d'hydrogène peuvent être classées en trois catégories différentes: liaison forts, liaison modérés et liaison faibles. Les liaisons d'hydrogène peuvent être intramoléculaires lorsque le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes.

Lorsque D et A sont identiques, des liaisons d'hydrogène sont dits homonucléaires et lorsque D et A sont différents, il est dit hétéronucléaire(**figure 3**).



Figure 3: Les liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires.

Tableau01: Type des liaisons hydrogène¹¹.

	forte	Moyenne	Faible
Energie de liaison (Kcal/mol)	15-40	4-15	>4
Liaison H	[N...H...N] +	O-H...O=C	C-H...O
Exemple	P-OH...O=P	O-H...O-H	Os-H...O
Vibration de ν en IR (déplacement)	> 25 %	5-25 %	> 5 %
Longueurs de liaison (Å°)	H-A D-H	H...A > D-H	H...A >> D-H
D-H	0.05-0.2	0.01-0.05	< ou = 0.01
D... A	2.2-2.5	2.5-3.2	3.0-4.0
H...A	1.2-1.5	1.5-2.2	2.0-3.0
L'angle (D-H...A) (°)	175-180	130-180	90-180

¹¹Inca.George, Jeffrey, An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press(1997).

III-1-Les liaisons hydrogène fortes.

Les liaisons d'hydrogène fortes font partie de la catégorie la plus intrigante des liens d'hydrogène, elles sont formées entre des ions et des molécules en cas de pénurie de densité électronique pour le groupe des donateurs ou une densité électronique excédentaire pour le groupe d'accepteurs, même ces connexions sont formées. Quand il y a un manque d'électrons dans l'excès de donneur ou d'électrons au niveau de l'accepteur.

III-2-Les liaisons hydrogène modérées.

Les liaisons hydrogènes modérées sont formées entre des groupes de donneurs neutres d'A-H et des atomes contenant une paire électronique gratuite. C'est le plus dominant dans les structures biologiques. Le donneur d'atome est relativement plus d'électricité que l'atome d'hydrogène est l'atome d'accepteur dispose d'un double de tous les électrons. Ce sont les liens les plus fréquents en chimie et la nature. Ils sont considérés comme des liaisons d'hydrogènes normaux.

III-3-Les liaisons hydrogènes faibles.

Les liaisons hydrogène faibles sont formées lorsque l'atome d'hydrogène est liée à un atome légèrement plus électronique, tel que le carbone (CH... A), est destiné à un atome légèrement plus électronique. L'énergie des composés de basse d'hydrogène est comparable à celle de l'interaction Van der Waal, on distingue cette liaison par l'électronégativité de l'atome donneur par rapport à celle de l'hydrogène engagé dans une liaison covalente avec lui comme dans C-H ou Si-H¹².

IV. Caractéristiques des liaisons hydrogènes.

A l'état solide, l'empilement des molécules est déterminé par leur forme ainsi qu'une variété de forces intermoléculaires, dont les premiers sont les liaisons hydrogène¹³. Les liaisons d'hydrogène peuvent être classées en fonction de leurs pièces jointes dans cinq catégories :

IV-1- Liaison hydrogène à trois centres.

L'atome d'hydrogène est lié à trois atomes, Avec une liaison covalente et deux liaisons d'hydrogène, Du fait que ce sont des forces attractives, l'hydrogène devrait être proche du plan de D, A1 et A2 dans ce cas la somme des angles est proche de 360° ($\theta_1 + \theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$).

Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où $r_1 \neq r_2$ ¹⁴ (figure 4).

¹²Legon, A.C. and D.J.Millen Gas phase spectroscopy and the properties(1993).

¹³ Albrecht, G. and R. B. Corey. The crystal structure analysis of glycine. J Am Chem Soc 61(1939)1087-103.

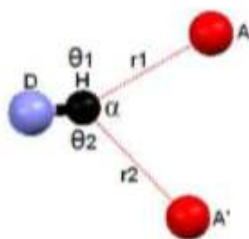


Figure 4: La liaison hydrogène à trois centres.

IV-2- liaison hydrogène chélate.

La liaison d'hydrogène chélate est une liaison de trois centres, dans laquelle l'atome d'hydrogène est liée à trois atomes: l'une d'une liaison covalente et deux avec deux liaisons d'hydrogène avec deux atomes d'accepteurs liés qui sont liés au même atome X une liaison covalente et deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X ¹⁵(figure 5).

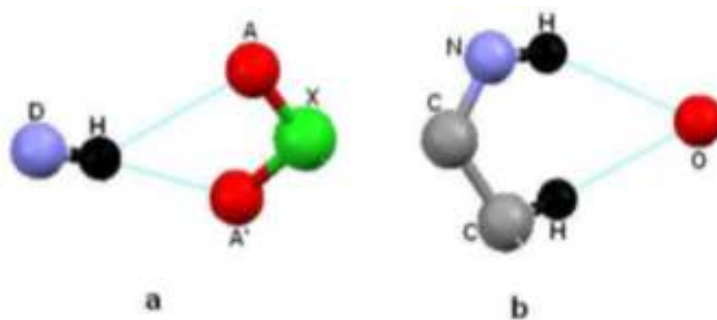


Figure 5 : La liaison hydrogène chélate.

IV-3- Liaison hydrogène bifurquée.

La combinaison de deux réglages avec trois centres conduit à une configuration bifurquée ou à ces liaisons vers trois centres ne doit pas couvrir et faire un angle de l'ordre de 50° ¹⁶(figure 6).

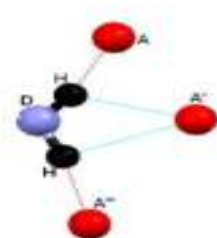


Figure 6 : La liaison hydrogène bifurquée.

¹⁴Arnett, E. M. and E. J. Mitchell. Hydrogenbonding VI. A dramaticbetween proton transfer and hydrogenbonding. J Am Chem Soc 93(1971)4052-53.

¹⁵Bagieu-Beucher, M,Acta Cryst,C46(1990) 238-240.

¹⁶Balis, M.E. Antagonists and Nucleicacids. New York: American Elservier(1968).

IV-4- Liaison d'hydrogène à quatre centres.

Lorsque l'atome d'hydrogène établit trois liaisons d'hydrogène avec trois atomes d'acceptation différents, cette configuration est ladite liaison d'hydrogène à quatre centres, Ce type de liaison d'hydrogène est rarement observé dans des structures cristallines (1%). Elle est principalement observée dans la structure de la molécule d'eau où les atomes d'hydrogène sont désordonnés ¹⁷.

(figure 7).

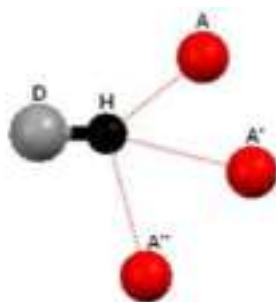


Figure 7 : Liaison d'hydrogène à quatre centres.

IV-5- Liaison hydrogène Tandem.

Il y a une corrélation entre les liaisons et les angles, plus l'angle est large plus la liaison est courte. Par conséquent, les distances H...O peuvent varier de 1.6 à 3.0 Å ¹⁸ (figure 8).

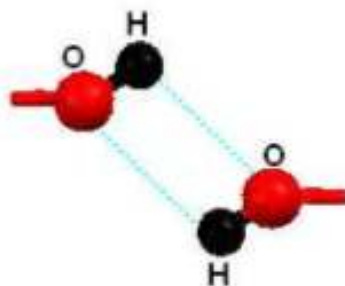


Figure 8 : La liaison hydrogène Tandem.

¹⁷Desiraju, G. R. & Steiner, T, The WeakHydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology.OxfordUniversityPress. pp.2-3 (1999) p. 24.

¹⁸Pace, C. N., Shirley, B. A., McNutt, M. &Gajiwala, K. Forces Contributing to the ConformationalStability of Proteins. FASEB J, 10 (1996)75-83.

V. Les propriétés de la liaison hydrogène.

La liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux. Sans elle, ceux-ci seraient inertes et la vie ne serait pas possible, car les molécules biologiques doivent en permanence réagir pour rester actives. On soupçonne que ce sont les molécules H_2O qui autorisent ces transferts d'ions H^+ en établissant certaines liaisons hydrogène spécifiques¹⁹.

VI. La nature de liaison hydrogène.

Elle consiste essentiellement dans l'interaction entre deux molécules :

1 molécule possédant un atome donneur d'électrons (O, N, F)

1 molécule possédant un atome H accepteur d'électrons (OH, NH_2)

La liaison résulte d'un transfert partiel d'un e- célibataire sur le groupement H.

Les composés hydrogéniques peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires²⁰.

Exemples de liaisons hydrogène (**figure 9**).



Figure 9 : Les liaisons hydrogène.

VII. L'importance de la liaison hydrogène.

La liaison hydrogène est très importante en chimie et en biochimie. Elle joue un rôle d'un stabilisateur d'une structure macromolécules.

Entre 27 et 37°C la majorité des liaisons hydrogènes s'établissent. Sous ces températures qu'elles sont les plus flexibles, elles peuvent se tordre, se rompre mais également se restaurer et évoluer en

¹⁹<http://sagascience.cnrs.fr/doseau/decouv/proprie/liaisonHydrophile>

²⁰http://untori2.crihan.fr/unspf/2009_Strasbourg_Pigault_ForcesIntermoléculaires/co/12_Contentu_FI.html

fonction de la température ou de la pression, ce que ne peuvent pas réaliser les liaisons covalentes, qui sont beaucoup trop énergétiques et rigides dans les mêmes conditions.

Les liaisons hydrogènes sont en grande partie responsables des associations entre les divers bases fondamentales entrant dans l'édification des acides nucléique ainsi qu'entre les protéines pour constituer les tissus vivants²¹.

VIII. Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène.

Cette méthode a été décrite et développée par Etter-McDonald et Bernstein en 1990,²²

Puis cela a été fait par Etter²³ et Bernstein en 1991²⁴ et enfin par Bernstein et ses collaborateurs en 1995.²⁵ La théorie des graphes permet de décrire les réseaux de communication l'hydrogène est présent dans un cristal en utilisant des lettres et des chiffres²⁶. La nomenclature et les principes de cette méthode sont:

- Tous les modèles de liaisons hydrogène sont attribués: (C) pour les chaînes, (R) pour cours. (D) Pour les complexes ou modèles finis et (S) pour les liens l'hydrogène à l'intérieur de la molécule.
- Le nombre de donneurs (D), le suivant (A) et le plus petit peuvent être déterminés

Le nombre de liaisons hydrogène pour déterminer la forme (n).

- La combinaison de ces symboles forme le graphique des liaisons hydrogène $Gda(n)$ (Ou $G = C, R, D$ ou S).

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

- 1- Repérage de différentes liaisons hydrogènes symétriquement indépendantes.
- 2- Identification du motif de chaque liaison en utilisant les notations décrites ci-dessus.
- 3- Détermination du graphe unitaire du modèle des liaisons hydrogènes.
- 4- Détermination du graphe binaire ou deuxième niveau du modèle des liaisons hydrogénée combinant les différentes liaisons.

²¹ F. ZAOUATINE. Caractérisation structurale par diffraction des rayons x. Univ Oum El Bouaghi. (2015) for new technologies. (Eds. J.A.K.Howard et al.). Kluwer academicpublishers / Netherlands, (1999).

²² Etter M. C, MacDonald J. C, and Bernstein, J. Acta Cryst. B 46(1990) 256-262

²³ Etter, M.C, J. Phys. Chem, 95(1991) 4610-10.

²⁴ Bernstein, J, Acta Cryst B 74(1991)1004-10.

²⁵ Bernstein, J., R., E. Davis, L. Shimon, and N-L. Chang, Angew Chem Ind. Ed. Engl. 34 (1995) 1555-73.

²⁶ J. BEMSTREIN, R. E. DAVIS. Graph set analysis of hydrogen-bond motifs: Implications of molecular and materials structure.

Cette méthode d'étude des liaisons hydrogène dans un empilement cristallin permet de décrire les réseaux plutôt compliqués d'une façon sténographique, facilitant ainsi la comparaison des différents composés et leur catalogage dans des banques de données²⁷.

Pour éviter les ambiguïtés dues à l'application de cette approche simple sur les modèles de liaison hydrogène, des niveaux plus hauts doivent être obtenus en combinant les différentes liaisons. Ces niveaux sont définis par des symboles : N_n (a,b,c...) où n est le niveau et a, b, c dénotent les différents types des liaisons hydrogène²⁸ (figure 10).



Figure(10) : Graphe montrant le niveau binaire de la α -glycine²⁹.

²⁷ N. BEN SALEM. Caractérisation structurale et liaisons hydrogène dans un composé hybride à base de pipérazine. Département de chimie. Faculté des sciences Exactes Université Oum EL Bouaghi (2013).

²⁸ Bernstein, J., Etter, M. C. and Leiserowitz, L. The role of the hydrogen bonding in molecular assemblies. In: Structure Correlation. (Eds. H.-B. Burgi and J.D. Dunitz). Volume 2. VCH : Weinheim, (1994) 431-507.

²⁹ R. E. Davis, and J. Bernstein. Graph Set Analysis of Hydrogen-Bond Patterns in Molecular Crystals. American Crystallographic Association, 33(1998) 7-19.

La Cristallographie.

I. Définition de la Cristallographie.

La cristallographie est la science consacrée à l'étude des matériaux cristallins à l'échelle atomique. Les propriétés physiques et chimiques du cristal sont étroitement liées à la disposition spatiale des atomes dans la substance. L'état cristallin est spécifié par un caractère périodique et est disposé au niveau atomique ou moléculaire³⁰.

La cristallographie permet de représenter la structure cristalline d'un minéral selon l'arrangement tridimensionnel de ses atomes et classe les cristaux selon des règles géométriques³¹, et elle calcule la dépendance mutuelle de ces formes dans toutes les variétés qu'une même substance peut offrir.

II. Définition d'un cristal.

Un cristal est un solide polyédrique, de structure régulière et périodique, constitué d'un un groupe ordonné d'un grand nombre d'atomes (**figure 1**), de molécules ou d'ions. Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules. Il peut être décrit par la translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base appelée la maille la description d'un cristal nécessite une connaissance du réseau et du motif.

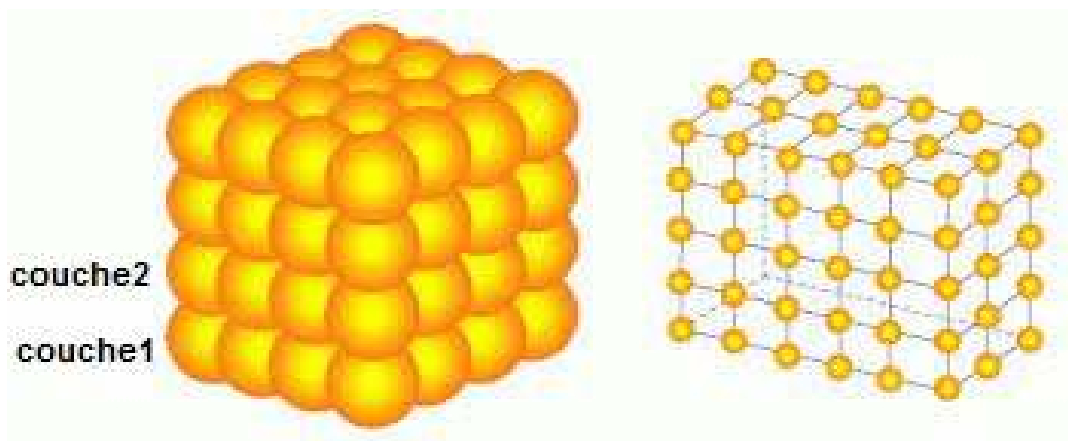


Figure 1 : Arrangement des atomes dans un cristal.

III. Notions de cristallographie.

III-1- Les nœuds.

³⁰Schwarzenbach Dieter, Chapis Gervais Cristallographie. 2^{ème} édition-revue et augmentée. PPUR presses polytechniques, p344, (2006).

³¹ Parriaux Aurèle Géologie: bases pour l'ingénieur. 2^{ème} édition-revue et augmentée. PPUR presses polytechniques, , p 565(2009).

Sont des points régulièrement disposés constituant la structure du cristal, Ils correspondent au sommet d'un parallélépipède construit à partir des trois vecteurs de base.

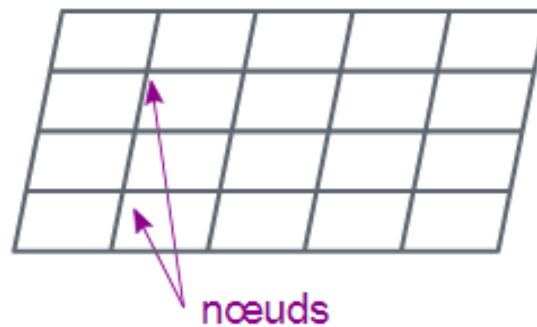


Figure 2 : Les nœuds.

III-2- Les motifs.

Un motif est un atome (ion ou molécule) ou un groupe d'atomes de même nature ou de nature différente qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et régulièrement pour décrire un cristal. C'est ce qu'on appelle le réseau qui est un ensemble de nœuds compatibles.

La distance entre deux nœuds successifs de la plage est appelée paramètre de période ou de ligne.

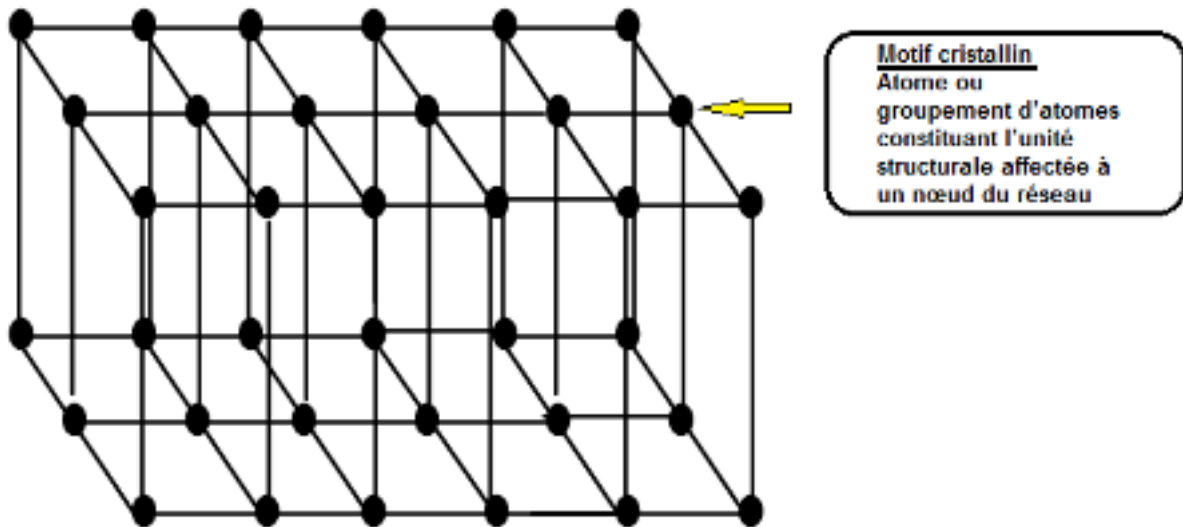


Figure 3 : Motif cristallin.

III-3- Le réseau.

Le réseau cristallin est constitué d'un assemblage infini triplement périodique de points géométriques se déduisant les uns des autres par des translations du type : $u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, où a, b, c sont trois vecteurs non coplanaires et u, v, w sont des entiers. Chaque point du réseau est appelé nœud³².

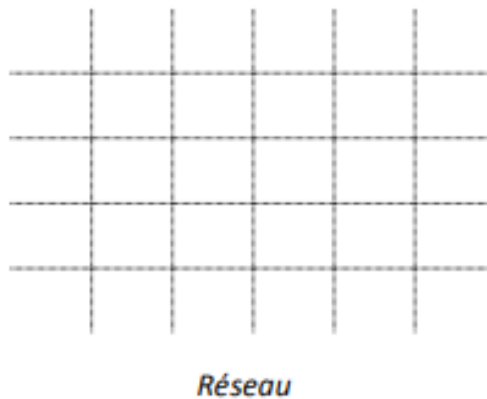


Figure 4 : Le réseau cristallin.

III-4- La structure cristalline.

L'ensemble formé par le réseau cristallin et le motif définit la structure cristalline, qui complétée par la connaissance des vecteurs fondamentaux donne une description complète du cristal.

$$\textit{Structure cristalline} = \textit{Réseau} + \textit{Motif}.$$

³² P. Bordet Institut Néel, CNRS-UJF, Grenoble Cedex 9, France BP. 166, 38042.

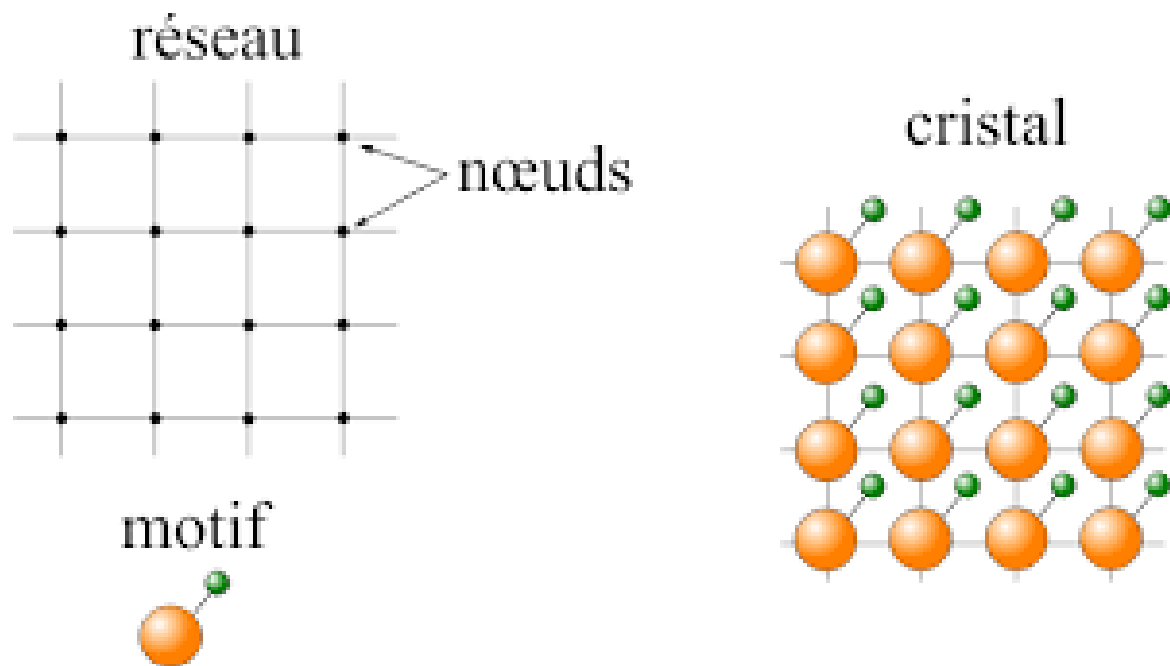


Figure 5 : Représentation à 2 dimensions : réseau, motif et structure cristalline (cristal).

La notion de réseau est née en géologie, avant que l'on ne connaisse les atomes ; Haüy³³ et Bravais³⁴, en étudiant la symétrie extérieure de certains cristaux et notamment le fait que le clivage se fasse selon certains plans, en déduisirent que "l'organisation interne" de la matière devait avoir les mêmes symétries.

III-5- La maille.

On appelle une maille un volume de l'espace qui permet de reconstituer, par translation, l'ensemble du réseau. On dit qu'un atome ou un nœud appartient à une maille si la totalité de son volume est inclus dans le volume de la maille. Est la plus petite représentation tridimensionnelle pouvant engendrer par périodicité tout le cristal et conservant toutes ses propriétés géométriques et physiques.

La maille élémentaire doit être suffisamment grande pour contenir un nombre entier de formules unités. Chaque nœud de la maille doit être identique, **c.a.d.**, avoir un environnement similaire.

³³Abbé René-Just Haüy, botaniste et physicien français (1743-1822).

³⁴ Auguste Bravais, physicien français (1811-1863).

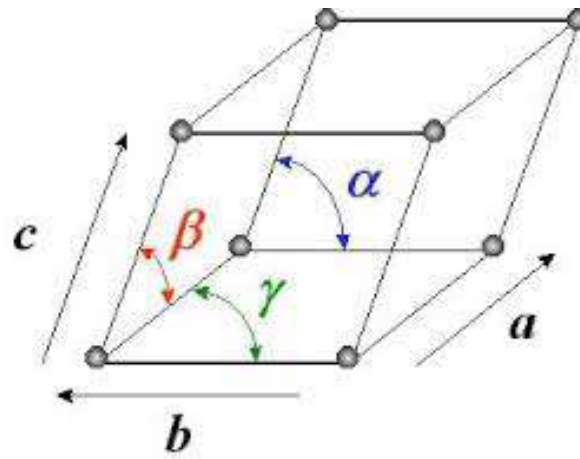


Figure 6 : Maille cristalline (a, b, c, α, β, γ).

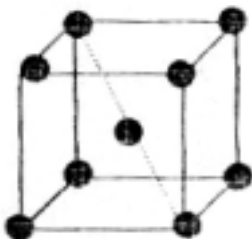
Elle contient deux éléments : la maille simple ou primitive et la maille multiple

III-5-1- Maille simple ou primitive : qui contient 1 nœud en propre.

III-5-2- Maille multiple : contient plusieurs nœuds dans le volume ou sur les faces, d'où l'on distingue :

a) Maille multiple centrée.

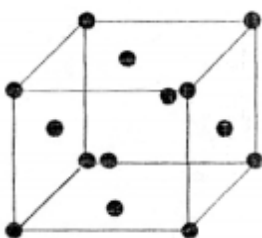
Elle est désignée par l'abréviation I, s'affiche sur les nœuds aux sommets et un nœud au centre du parallélépipède, (une maille double).



Sommets :
 $8 \times \frac{1}{8} = 1$
 et 1 au centre
 au total $1 + 1 = 2$ nœuds

b) Maille multiple à faces centrées.

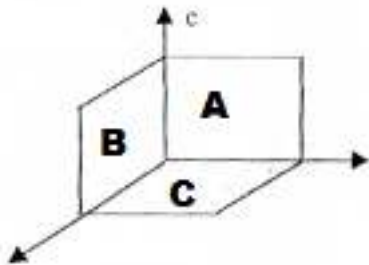
Elle est désignée par l'abréviation F, et a huit nœuds dans les sommets et six dans les centres des faces, (une maille quadruple).



$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$
 nœuds au total.
 Les nœuds des faces
 comptent pour $\frac{1}{2}$.

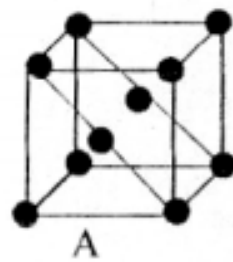
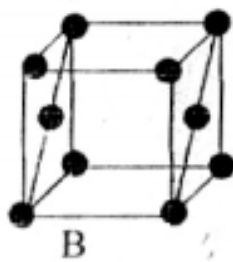
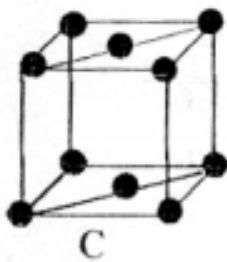
c) Mailles multiples à faces centrées.

Elle contient des nœuds aux sommets et sur l'une des espèces de bases A, B ou C, (une maille double).



$$8 \times 1/8 + 2 \times 1/2 = 2$$

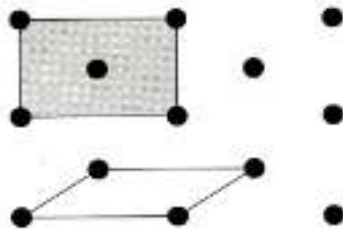
nœuds au total



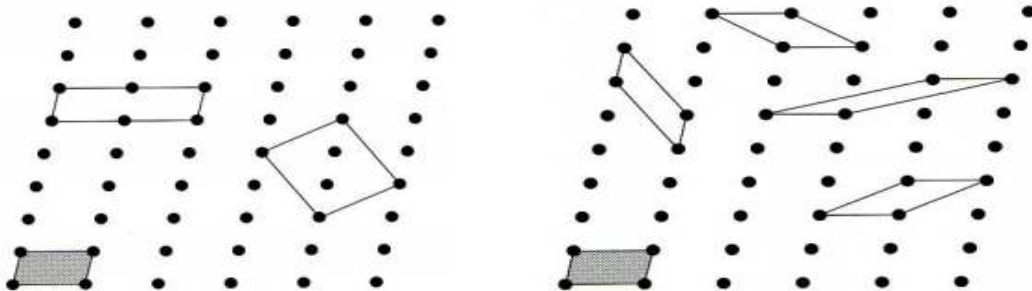
d) Choix de la maille élémentaire.

Il y a quelques règles pour une sélection correcte d'une maille

- Chaque nœud doit avoir un environnement identique
- La nombre de formules unités par maille doit être entier



- Lorsque plusieurs mailles sont possibles on choisira celle qui présente le plus de symétrie, et/ou le plus petit volume, et/ou le moins de distorsion



III-6- Multiplicité.

Nombre de motifs par maille, un motif appartenant équitablement à n mailles compte pour 1/n.

III-7- Compacité. $C = \frac{\text{volume occupé par les motif}}{\text{volume de la maille}}$

III-8- Masse volumique. $\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{\text{multiplicité masse molaire}}{V \cdot N_A}$

IV. Les Systèmes cristallins : 14 réseaux de Bravais.



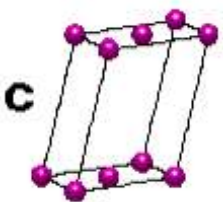
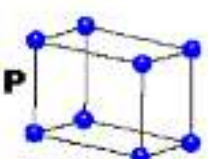
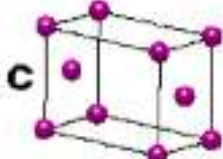
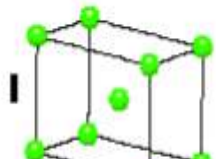
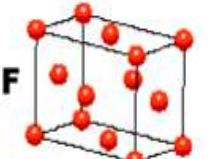

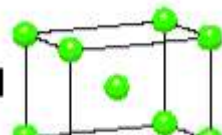

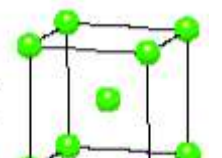
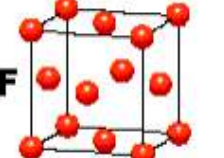
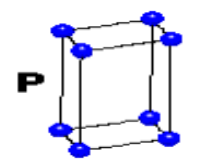
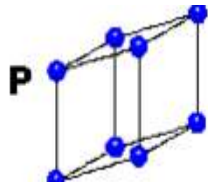
A partir de la maille cristalline élémentaire, on peut décrire de façon simple les systèmes cristallins existant dans la nature. En combinant les différentes relations entre les paramètres a, b, c et les angles α , β , γ du trièdre de référence, ce qui nous donne 7 systèmes cristallins.

Selon le mode de réseau, les 7 systèmes cristallins précédents donnent naissance à 14 réseaux de Bravais.

Tableau 01: Les 7 systèmes cristallins.

Système cristallin	Paramètres
Triclinique	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinique	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal (rhomboédrique)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ; < 120^\circ$
Tétragonal- Quadratique	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Cubique	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tableau02 : Les 14 réseaux de Bravais.

Multiplicité	m=1	m=2	m=2	m=4
Type de réseau	P	C	I	F
Triclinique				
Monoclinique				
Orthorhombique				
Quadratique				
Cubique				
Hexagonal Maille simple losange				
Trigonal (Rhomboédrique)				

V. Choix d'un cristal.

Nous prenons un cristal qui semble unique.

Nous devons couper au bistouri s'il ne l'est pas.

Le cristal est collé avec de l'époxy, de la silicone ou enrobé d'huile haute viscosité à base de téflon (pour les basses températures).

Le cristal mesure idéalement 0.40* 0.20* 0.20 mm.

L'intensité de diffraction dépend aussi d'autres facteurs³⁵.



³⁵Daniel Fortin, Copyright Université de Sherbrooke, (2007).

VI. Conclusion

Graca à nos recherche sur la liaison hydrogène nous pouvons dire que La liaison hydrogène est une liaison dont peu de monde soupçonnait l'importance Il y a plusieurs années. Cependant, on peut la baptiser « la liaison de la vie », en le même titre que l'on peut baptiser H₂O « molécule de vie».

La liaison hydrogène joue un rôle structurel très important, malgré sa faible énergie, car elle assure la cohésion pour les molécules et dans les processus biologiques au niveau moléculaire. Cette faiblesse de ces liaisons responsable de la souplesse et de la dynamique qui sont nécessaires à la flexibilité des biomolécules. C'est ce qui lui donne des spécificités très élevées.

Pour la cristallographie, nous avons pu apprendre différents notions qui est lie au cristal, le quel est le résultat d'un arrangement régulier d'atomes ou molécules suivant un schéma tri périodique.

C'est notion (la maille, le réseau, le motif et d'autres...) sont très importantes et surtout les systèmes cristallins différents et les 14 réseaux de Bravais afin de choisir un cristal parfait et pour une étude correcte et précise.

Référence.

1. Alain Gerschel, Liaisons intermoléculaires, les forces en jeu dans la matière condensée, EDP Sciences Editions, (1995) 12.
2. T. W. Martin & Zygmunt S. Derewenda, The name is bond — H bond, Nature Structural Biology 6 (1999) 403 – 406.
3. A.D. Buckingham The hydrogen bond : an electrostatic interaction Theoretical treatments of hydrogen bonding, D. Hadži Ed (1997) 1-12.
4. Myers, J. K. Pace, C.N, Hydrogen Bonding Stabilizes Globular Proteins. Biophys. J, 71 (1996) 2033-2039.
5. Frédéric Élie, juin août (2004) 6-15, <http://fred.elie.free.fr>.
6. http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-11cg2/liaison_hydrogene.htm (phosphate désoxyribose).
7. Pauling, L The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca: NY. pp. 2-3 (1939) p29.
8. http://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-11cg2/liaison_hydrogene.htm (phosphate désoxyribose) Pr Robert Valls robert.valls@univ-amu.fr.
9. Pauling, L The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from the theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. J. Am. Chem. Soc, 57 (1931) 1367-1400.
10. Frédéric Élie, juin août (2004) page 5-15, <http://fred.elie.free.fr>.
11. Inc A. George, Jeffrey, An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press (1997).
12. Legon, A.C. and D.J. Millen, Gas phase spectroscopy and the properties (1993).
13. Albrecht, G. and R. B. Corey. The crystal structure analysis of glycine. J Am Chem Soc 61 (1939) 1087-103.
14. Arnett, E. M. and E. J. Mitchell. Hydrogen bonding VI. A dramatic between proton transfer and hydrogen bonding. J Am Chem Soc 93 (1971) 4052-53.

15. Bagieu-Beucher, M. Acta Cryst. C 46(1990)238-240.
16. Balis, M.E. Antagonists and Nucleicacids. New York: American Elsevier(1968).
17. Desiraju, G. R. & Steiner, T. The WeakHydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. OxfordUniversityPress. pp.2-3(1999)p. 24.
18. Pace, C. N., Shirley, B. A., McNutt, M. &Gajiwala, K. Forces Contributing to the ConformationalStability of Proteins. FASEB J. 10 (1996)75-83.
- 19.<http://sagascience.cnrs.fr/doseau/decouv/proprie/liaisonHydrophile>
- 20.http://untori2.crihan.fr/unspf/2009_Strasbourg_Pigault_ForcesIntermoleculaires/co/12_Contentu_FI.html.
21. F. ZAOUATINE. Caractérisation structurale par diffraction des rayons x. Univ Oum ElBouaghi(2015) for new technologies. (Eds. J.A.K.Howard et al.). Kluwer academicpublishers/ Netherlands. (1999).
22. Etter M. C,MacDonald J. C, and Bernstein, J. Acta Cryst. B 46(1990)256-262
23. Etter,M.C, J.Phys.Chem, 95(1991)4610-10.
24. Bernstein,J, Acta Cryst B, 74 (1991)1004-10.
25. Bernstein,J., R.,E. Davis, L.Shimoni, and N-L.Chang, AngewChemInd. Ed.Engl. 34 (1995) 1555-73.
26. J. BEMSTREIN, R. E. DAVIS. Graph set analysis of hydrogen-bond motifs: Implicationsof molecular and materials structure.
27. N. BEN SALEM. Caractérisation structurale et liaisons hydrogène dans un composehybride à base de pipérazine Département de chimie .Faculté des sciences Exactes UniversitéOum EL Bouaghi. (2013).
28. Bernstein, J.,Etter, M. C. and Leiserowitz, L. The role of the hydrogenBonding in MolecularAssemblies. In: Structure Correlation.(Eds. H.-B. Burgi and J.D. Dunitz). Volume 2. VCH : Weinheim.pp.(1994)431-507.
29. R. E. Davis, and J. BernsteinGraph Set Analysis of Hydrogen-Bond Patterns in MolecularCrystals. American CristallographicAccociation. 33 (1998)7-19.

30. Schwarzenbach Dieter, Chapuis Gervais Cristallographie. 2^{ème} édition-revue et augmentée. PPUR presses polytechniques, p344, **(2006)**.
31. Parriaux Aurèle Géologie: bases pour l'ingénieur. 2^{ème} édition-revue et augmentée. PPUR presses polytechniques, p 565 **(2009)**.
32. P. Bordet Institut Néel, CNRS-UJF Grenoble Cedex 9, France, BP. 166, 38042.
33. Abbé René-Just Haüy, botaniste et physicien français (1743-1822).
34. Auguste Bravais, physicien français (1811-1863).
35. Daniel Fortin, Copyright Université de Sherbrooke, **(2007)**.

CHAPITRE II: MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET LOGICIELS.

I. Introduction.

La cristallographie est une branche des sciences exactes dédiée à l'étude de la structure de la matière au niveau atomique, identifier, classer et interpréter les structures formes géométriques des solides, en particulier des cristaux ¹.

En fait, cette méthode ne s'applique qu'aux des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles, etc.) sont fournis caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique ordonné et intérieur plans de réseau 3d des atomes constituants. Les atomes sont donc organisés en plans rétinien plus ou moins intenses qui sont déterminés par leurs coordonnées (h, k, l) en système de suivi de l'espace².

Pour une étude structurale précise de n'importe quel molécule, il existe de nombreux logiciels parmi eux WINGX ; SHELX, MERCURY. Le WINGX est un logiciel MS-Windows utilisé pour analyser, affiner les données de diffraction des rayons X d'un cristal de petites molécules³.

D'autre part, le MERCURY a été lancé pour la première fois en 2001 par le Cambridge Cristallographique Data Center (CCDC) est un outil de visualisation des structures cristallines.

¹R. Bousseboua, Influence de la géométrie de l'anion sur le réseau de liaisons hydrogène dans de nouveaux composés hybrides, Mémoire de Magistère, Université Mentouri-Constantine, (2010).

²J. J. Rousseau. Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie (2000).

³ L. J. Farrugia, J. Appl, Cryst, 45 (2012) 849-854.

II. Diffraction des rayons X.

II-1- Historique des rayons X.

Après la découverte des rayons x par röntgen en 1895, ce furent les premières applications pour étudier les cristaux parce que nous espérons faire ressortir les atomes les particules constitutives confirment ainsi l'exactitude du nombre d'Avogadro.

En 1912, le physicien la u a déterminé la longueur d'onde à l'aide d'un réseau cristallin les rayons x, permettant ainsi de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces rayons eux-mêmes. La plupart des savants sont au tournant du siècle c'est pourquoi pasteur a utilisé les rayons x pour étudier les corps cristallisés².

Depuis ce temps, l'utilisation de la diffraction des rayons x s'est développée elle est désormais considérée comme l'une des technologies les plus puissantes et les plus flexibles analytique pour l'identification et l'identification des phases cristallines échantillons de solides et de poudre⁴.

II-2- Définition des rayons X.

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique, tout comme lumière visible, rayons ultra-violets, rayons infrarouges, micro-ondes, ondes ou rayons radio gamma. Les ondes électromagnétiques sont classées et nommées en fonction de leur champ fréquence (**figure 1**). Bien qu'elles soient de même nature, les ondes sont d'un domaine de fréquence à l'autre correspondent à des mécanismes d'émission différents et exigent des techniques.

On appelle rayons X les ondes électromagnétiques dont les fréquences sont comprises entre 10^{16} Hz et 10^{20} Hz. Les longueurs d'ondes sont de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-12} m, et les énergies des photons X sont comprises entre 40 et $4 \cdot 10^5$ eV. Ces énergies sont de l'ordre de grandeur des énergies de liaison des électrons des couches internes des atomes (de l'ordre du KeV). Le domaine des rayons X se situe entre l'ultra-violet et les rayons gamma⁵.

⁴M. Fransen. Faster X-ray powder diffraction measurements, (2002).

⁵ I. Boudraa. Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de phosphates Mixtes des métaux à valences II, III et V, UnivMentouri Constantine,(2010).

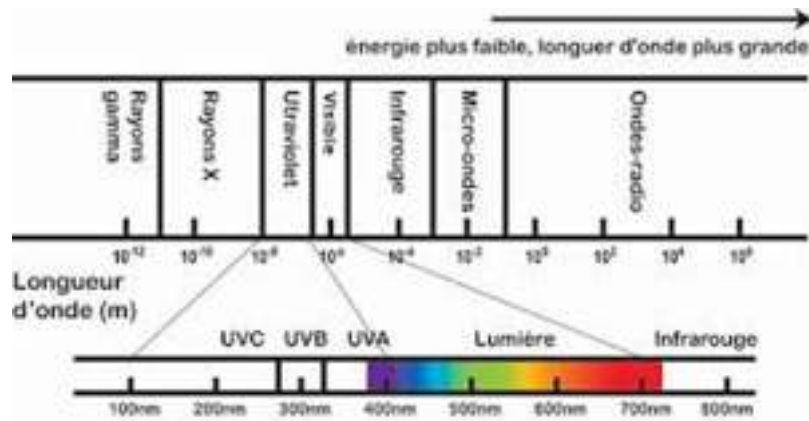


Figure 1: Spectre électromagnétique des longueurs d'ondes.

Tout rayonnement électromagnétique a une nature commune de base. Ce qui les distingue dans leur interaction avec la substance est le paramètre qui les distingue chacun: longueur d'onde λ ou énergie d'un photon E . Un photon est une particule d'une masse nulle, non chargée, se déplace à la vitesse de la lumière c et transporte une quantité de l'énergie pliée. Il a la fréquence ν des rayons X (et donc de la longueur d'onde dans le vide $\lambda = c / \nu$), on connecte le photon d'énergie: ici, h correspond à la constante générale Planck ($h = 6\,626,10^{-34}$ J.s) et λ en mètres⁶.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c$$

II-3- Propriété du rayonnement.

Les principales propriétés de ce rayonnement sont les suivantes:

- Comme tout photon (une particule sans charge), les rayons «X» se propagent sur Internet certes, à la vitesse de la lumière "C" (dans le vide) et ne s'en écarte pas champs électriques et champs magnétiques.
- Ils pénètrent facilement la matière molle (matière peu dense composée d'atomes légers comme le Carbone, l'oxygène ou l'azote) et sont efficacement absorbés par la matière « dure » (matière dense composée d'éléments lourds), c'est pourquoi ils sont très utilisés en imagerie médicale (radiographie) car ils traversent les tissus et sont stoppés par les Os.
- Du fait de leur grande énergie, ils peuvent provoquer des ionisations dans la matière qu'ils traversent, ce qui les classe parmi les rayonnements ionisants⁷.

⁶ R. Benredoune. Influence des méthodes d'affinement cristallographique sur l'identification- optimisation- quantification- paramétrique des structures cristallines. Université des frères Mentouri de Constantine, (2018).

⁷ M. Ben abdallah. Production des rayons X, master 2 SIM, (2013).

II-4- Production de rayons X.

Les rayons X sont produits dans les tubes à rayons X que les tubes Coolidge émettent également (**figure 2**). Le principe est le suivant: les électrons émis par la cathode (filament, plus souvent en tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique) accéléré par une différence de tension élevée (10 à 150 kV) vers une cible constituée de l'anode métal (cuivre, Mo, W, Ag, fer). Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes⁸:

- le freinage des électrons par les atomes cibles crée un rayonnement continu (Rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung), une partie de celui-ci sur le terrain rayons X.
- Les électrons en accélération ont assez d'énergie pour exciter certains atomes cible, en perturbant ses couches électroniques internes. Ces atomes excités sont émis rayons X pour revenir à son état d'origine. Une petite fraction, environ 1% de l'énergie cinétique perdue par les électrons, est rayonnée sous forme de rayons X, les 99% restants sont convertis en énergie thermique.

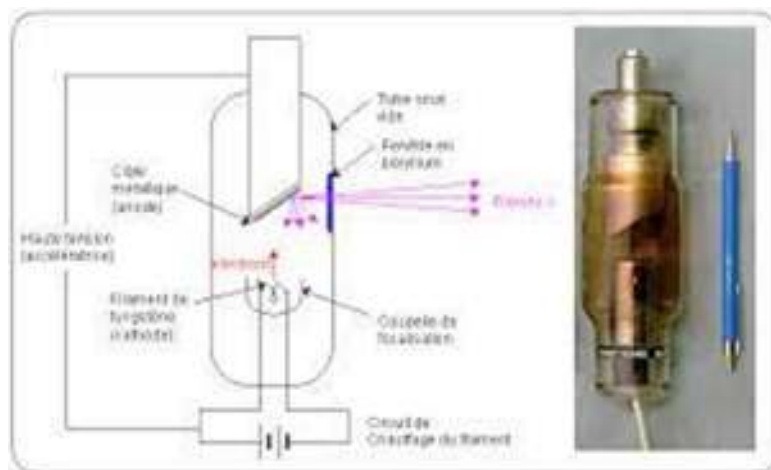


Figure 2 : Tube à rayons X.

II-5- Le rayonnement synchrotron.

Le rayonnement synchrotron est un autre exemple du champ électromagnétique rayonné par une particule accélératrice. Dans ce cas, les rayons X sont obtenus à partir d'électrons ou les positons sont soumis à une accélération gravitationnelle dans le champ magnétique d'un anneau de stockage. Ces équipements d'un coût très élevé sont peu répandus. Ils sont considérés comme de très grands instruments et dédiés à une utilisation collective, souvent internationale. Citons en Europe : DCI

⁸ D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, De Boeck. « Principes d'analyse instrumentale »(2003).

(Orsay, France), DORIS (Hambourg, RFA), ESRF (Européen Synchrotron radiation Facility- Grenoble, France)...etc. (figure 6)⁹.



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

III. Interaction des RX avec la matière¹⁰.

L'interaction des photons (X et rayons) avec la matière Les photons sont des rayonnements électromagnétiques, ils sont pénètrent grandement dans la matière. Dans le domaine énergétique qui nous intéresse (environnement médical), le photon interagit dans la matière selon trois processus principaux:

III-1- L'effet photoélectrique.

L'effet photoélectrique est l'interaction du photon avec un électron fortement lié de l'atome constituant la matière voire (figure 4), l'électron éjecté emporte une énergie cinétique.

$$E_{cin} = h\nu - E_l.$$

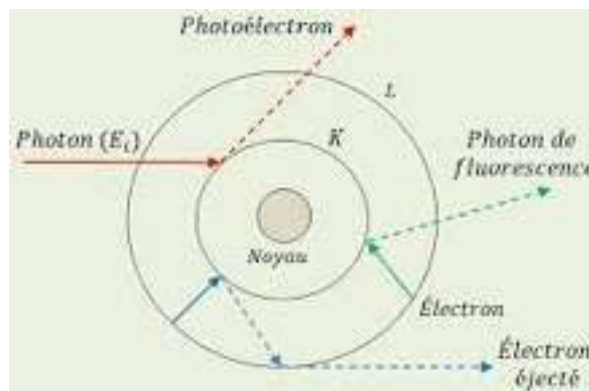


Figure 4:L'effet photoélectrique.

⁹ J. Protas, diffraction des rayonnements introduction aux concepts et méthodes, Belgique, Edition Septembre (1999).

¹⁰ Benali Abdel-Hai, Interaction Rayonnement El-Oued University Faculté de SNV, EHLU, November (2016).

III-2- Effet Compton.

Ce phénomène, appelé diffusion Compton, elle représente l'interaction du photon avec les électrons des couches périphériques (électron quasi libres). Le photon transmet une partie de son énergie à l'électron cible considéré comme libre.

Conservation de l'énergie : $h\nu = h\nu' + E_{cin}$.

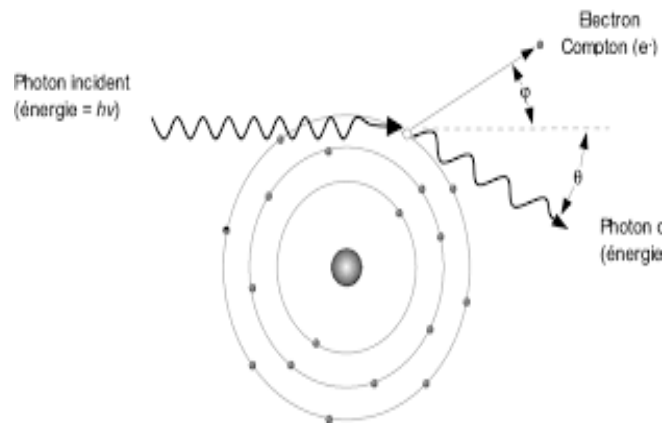


Figure 5: Effet Compton.

III-3- Effet de production de paire.

L'effet de production de paire ou matérialisation consiste en la création d'une paire électron-positon lorsqu'un photon pénètre dans le champ coulombien d'un noyau. Le photon disparaît et donne naissance à un positon et un électron (négaton). L'énergie seuil de cette réaction est $2 m_0c^2 = 1.022 \text{ MeV}$.

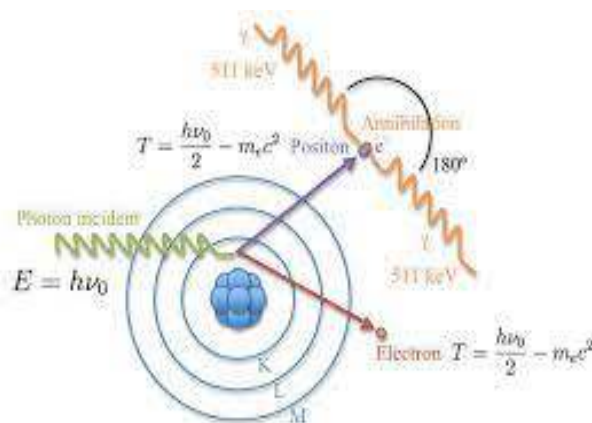


Figure 6: Effet de production de paire.

IV. Diffraction des rayons X sur un monocristal.

IV-1- Diffraction –RX.

La diffraction des RX la découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide.

La diffraction des rayons X consiste à applique un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénétrée cristal¹¹, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans les toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

IV-2- Loi de Bragg.

Si nous calculons les directions dans lesquelles nous avons le signal, nous voyons que nous obtenons une loi très simple : si on trace des plans imaginaires parallèles passant par des atomes, et sila distance entre ces plans (ou "espace inter-rétinien") est appelée d , alors l'intervention est constructive si (**figure 7**).

$$2 d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

n est l'ordre de la diffraction.

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

d la distance entre deux plans réticulaires (hkl) Chaque cristal est caractérisé par la distance d plans atomiques de sa maille principale.

θ l'angle d'incidence des rayons X.

Cette relation montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer Dimensions et

¹¹ O. Klein et Y. Nishina. Über die streuningvonstrahlungdurchfreielektronennachderne un relativistisichenquantendynamikvondirac .Z .physics, (1928).

forme d'une maille cristalline, où d_{hkl} est la distance des plans réticulé λ , est la longueur d'onde des rayons X et n est un entier appelé « ordreRéflexion »^{12,13}.

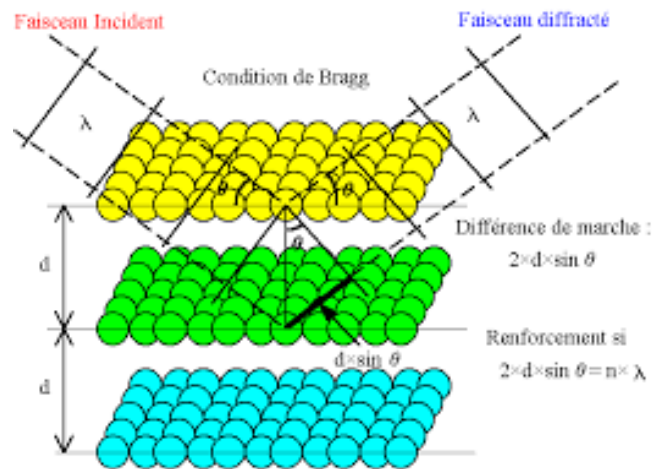


Figure 7: Schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont Constructrices.

De la loi de Bragg, on peut observer que les dimensions de l'échantillon ne sont pas prises en compte. Il suffit de faire varier l'angle incident θ des rayons X et leur longueur d'onde λ pour sonder un échantillon.

IV-3- Détermination structurale dans le cas d'un monocristal.

Le cristal sélectionné est monté sur un diffractomètre, soit avec un lasso, soit avec un utiliser de la pâte à modeler pour les plus gros monocristaux (pour cm). Le groupe fixé sur la tête du goniométrique, permettant au cristal de tourner à moins de 3Les dimensions et donc l'angle θ varient. Si le cristal est sensible à l'air, il est inséré dans un tube capillaire rempli de sa solution mère. Cela empêche le contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air. Il est également possible d'envoyer un flux d'azote liquide grâce à la tige de refroidissement travaillé à basse température et en atmosphère inerte (**figure 8**).

¹² O. Klein et Y. Nishina. Über die streuningvonstrahlungdurchfreielektronennachderne un relativistisichenquantendynamikvondirac .Z .physics, (1928).

¹³ Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda. X- Ray diffraction crystallography. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1ère édition, (2011).

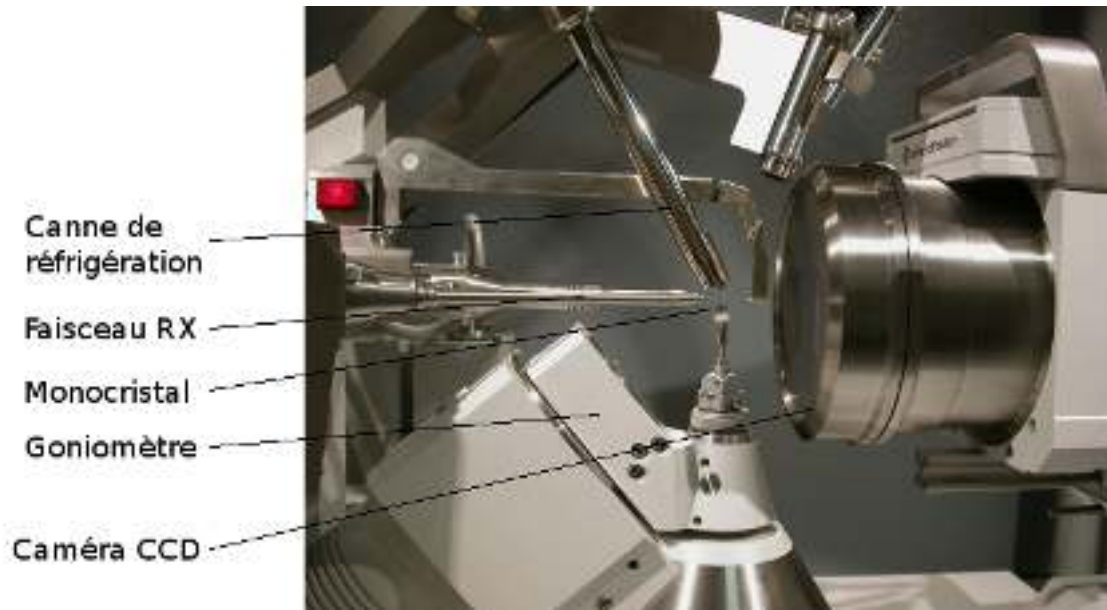


Figure 8: Monocristal monté sur de la pâte à modeler sur le diffractomètre.

Les taches de diffraction observées correspondent à toutes les directions les vecteurs K' remplissent les conditions de Laue. On définit dans l'espace du réseau mutuel, une sphère de rayon $1/\lambda$ centrée autour du cristal, appelée sphère d'Ewald. Selon la direction diffraction Par rapport au réseau cristallin, la boule d'Ewald intercepte les différents nœuds de réseau réciproque. En toute coïncidence, le vecteur de diffusion K est égal à un alors le vecteur n^* du réseau réciproque et la tache de diffraction sont formés dans la direction entretien (**figure 9**).

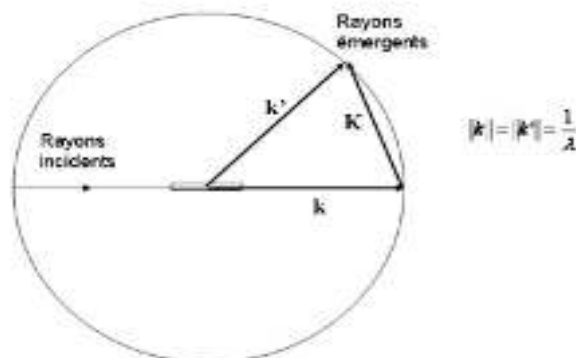


Figure 9: Sphère d'Ewald et vecteur diffusion.

Le traitement numérique des positions observées des taches de diffraction et l'intensité permet un retour à la structure complète de la molécule. Il faut donc s'inscrire grand nombre de spots pour couvrir au maximum toutes les directions de diffraction

La distribution des taches de diffraction permet de déterminer la nature du système cristallin (**a, b, c, α, β, γ**). De l'intensité des différentes taches lumineuses, on déduit le module du facteur de structure $F_{\text{calc, hkl}}$ ce qui permet de remonter à la structure du motif de diffraction.

L'intensité du signal lumineux diffracté est importante à analyser. En effet, elle dépend de la nature des atomes et de leurs positions suivant le facteur de structure :

$$F_{\text{calc, hkl}} = \sum_{\text{atomes } j} f_j (\sin\theta / \lambda) e^{-B_j(\sin\theta/\lambda)^2} e^{2(hx_j + ky_j + lz_j)}.$$

Avec x_j, y_j, z_j , coordonnées de l'atome j dans la grille, $f_j (\sin\theta / \lambda)$, facteur de forme L'atome j et B_j est le facteur d'agitation thermique. Ce dernier réduit la consistance diffraction entre atomes équivalents dans différentes cellules. Le facteur $f_j (\sin\theta/\lambda)$ diffère en fonction d'angle de Bragg θ ; Il est égal au numéro atomique Z de l'atome lorsque le faisceau de rayons X n'est pas dévié ($\theta = 0$), car tout le processus électronique de l'atome est participe à la diffraction. Lorsque θ augmente, il diminue, en raison de la perte de cohérence entre ondes dispersées par différentes parties de l'atome. Pour chaque élément chimique la Variation de la fonction $f (\sin\theta/\lambda)$ similaire à la superposition de quatre accélérer¹⁴.

$$f (\sin\theta/\lambda) = \alpha_1 e^{-b^1 (\sin\theta/\lambda)^2} + \alpha_2 e^{-b^2 (\sin\theta/\lambda)^2} + \alpha_3 e^{-b^3 (\sin\theta/\lambda)^2} + \alpha_4 e^{-b^4 (\sin\theta/\lambda)^2} + C$$

La densité mesurée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure et il permet de déterminer la nature atomique des éléments chimiques et leur position dans le réseau. Par conséquent, il est possible de caractériser complètement l'unité cristalline.

Nous effectuons donc une conversion inverse par rapport à la formule précédente qui exprimer $F_{\text{calc, hkl}}$ comme la somme des facteurs $f_j (\sin\theta/\lambda)$. Cependant, l'information relative à la phase du nombre complexe $F_{\text{calc, hkl}}$ est pratiquement inaccessible, c'est ce qu'on appelle problème des phases. Dans le cas de petites particules, la quantité d'informations est mesurée (intensité et position des taches) suffit à pallier ce problème par des calculs méthode directe ou la méthode de Patterson. . Ces modes de traitements permettent d'associer aux figures de diffraction observées, la nature des atomes présents dans la maille et leurs positions respectives.

L'exemple ci-après montre comment on peut ainsi dessiner en trois dimensions la structure d'une molécule constituant un motif cristallin.

¹⁴ E. Jeanneau. Diffraction des rayons X Techniques et études des structures cristallines. Laboratoire de Chimie, École supérieure de Lyon. **28/10/2009**.

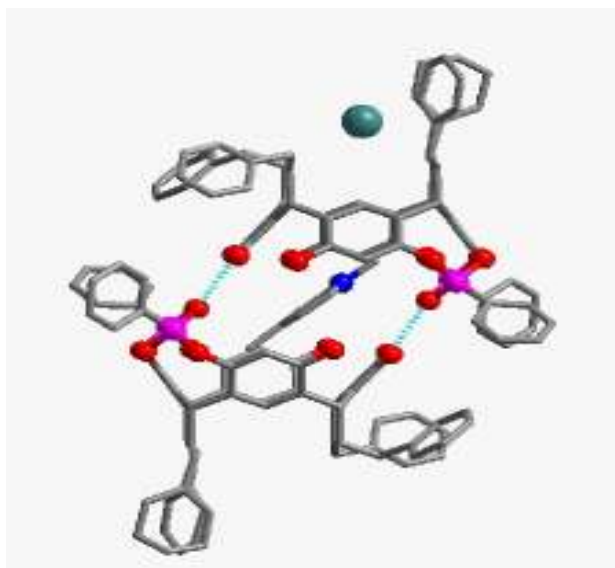


Figure 10: Structure complète d'une molécule de type résorcinol complexant un picolinium.

Il est alors nécessaire d'obtenir un avis critique sur la qualité de la mesure en comparant les facteurs de la structure observée (F_0) et calculés (F_C).

$$R(F) = \sum \|F_0\| - \|F_C\| / \sum \|F_0\|$$

$$Rw(F) = [w (F_0^2 - F_C^2) / \sum w F_0^2]$$

Nous essayons de minimiser les écarts qui devraient être d'environ 5% et de maximiser le facteur La qualité d'adéquation qui doit être le plus proche.

Bien sûr, il faut toujours garder le sens « chimique » pour discuter la vraisemblance des agencements de la structure déterminée.

Les étapes pour une solution complète à la structure sont les suivantes :

- Sélectionner un cristal de bonne qualité ;
- Centrer le cristal pour pouvoir explorer toutes les directions de l'espace ;
- Déterminer la maille élémentaire en enregistrant environ 10 images ;
- Acquérir les données complètes ;
- Traiter numériquement les mesures ;
- Générer le fichier des informations cristallines (Cristallographique Informations File, appelé fichier CIF).

V. Logiciel wingx.

V-1- Définition et utilisation.

WinGX est un système MS-Windows™ de programmes pour résoudre, affiner et analyser les données de diffraction des rayons X ou des neutrons sur un monocristal. Le système a été conçu pour fournir une interface cohérente et conviviale aux meilleurs programmes cristallographiques accessibles au public. De nombreux programmes bien connus sont inclus, ainsi que des interfaces vers des programmes populaires tels que SHELX, SIRWARE (97/2002/2004). Ce programme a demandé beaucoup d'efforts, sur plusieurs années, à produire. Il est licencié gratuitement pour les utilisateurs universitaires, scientifiques et éducatifs, mais en raison de restrictions de licence, il n'est pas disponible pour les utilisateurs commerciaux¹⁵.

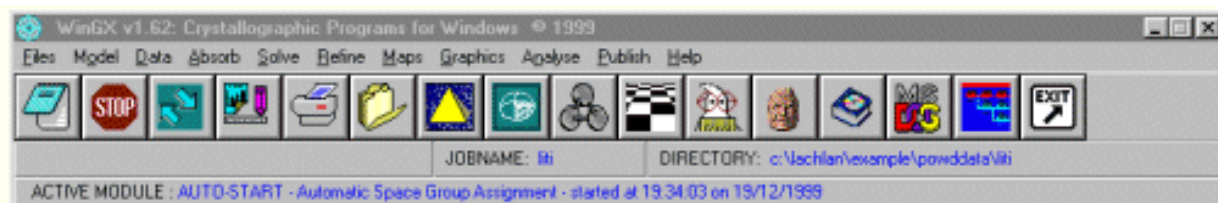


Figure 11: Fenêtre de WINGX.

File : éditeur de texte et de fichier.

Model : logiciels d'analyse de la qualité des données (plot de Wilson).

Data : logiciels de traitement des données (symétrie, profil, groupe d'espace...).

Absorb : logiciels de correction d'absorption.

Solve : logiciels de résolution des structures (SHELXS-...).

Refine : logiciels d'affinement (SHELXL-97...).

Maps : calcul de la synthèse de Fourier.

Graphics : logiciels de dessin.

Analyse : calcul géométriques des distances ; angles ; polyèdres,...

Publish : crée le fichier xxxx.cif nécessaire pour la publication dans Acta Cryst.

Help : aide des logiciels¹⁶.

¹⁵ L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst., 32 (1999) 837-838.

¹⁶ G. S. Pawley, J. Appl. Cryst., 14 (1981) 357.

V-2- Installation de WINGX.

Le programme est fourni sous forme de fichier ZIP d'archive (WGX_180.ZIP) qui contient le fichier SETUP.EXE. Pour installer le programme, exécutez SETUP et suivez les instructions. Le programme et les fichiers système associés peuvent être installés sur n'importe quel lecteur et devraient également fonctionner sur les réseaux - WinGX est installé à Glasgow sur un réseau UNIX et aucun problème de réseau n'a été rencontré. Le répertoire de base par défaut est c: \ wingx. Les termes dossier et répertoire sont utilisés de manière interchangeable dans ce document.

Avant de démarrer une installation, vous devez supprimer les anciennes versions de WINGX · si vous rencontrez une erreur en essayant d'écraser le fichier SALFLIBC · DLL, puis interrompre l'installation, fermer tous les programmes et supprimer manuellement.

L'installation créera les sous directives suivants de {App}:

- {App} \ for – prg (pour les exécutable system) ·
- {App} \ files (pour les fichiers système vous pouvez faire lire cet annuaire uniquement) ·
- {App} \ help (pour installation d'aide HTML) ·
- {App} \ manuels (pour les documentations Ms-Word, PDF et ps ·
- {App} \ docs (pour les applications externes) ·
- Ou {App} EST répertoire choisi pour l'installation.¹⁷

VI. Les étapes de la résolution complète d'une structure.

VI-1- Recherche des paramètres de la maille.

L'analyse par diffraction des rayons X d'un monocristal a donné un système cristallin Pour la maille (monoclinique, ...) avec les paramètres suivants : a, b, c (Å) et α, β, γ (°).

Le nombre de molécules par maille (Z) est calculé par l'expression suivante :

$$Z = \frac{\text{la masse de la maille} \cdot \rho \cdot V \cdot N}{\text{la masse de la molécule} \cdot M}$$

M: Masse Moléculaire.

V: Volume de la maille.

N: Nombre d'Avogadro.

P : Masse volumique.

¹⁷ Author : Lowis J · Farrugia · Departement of chemistry Joseph Black Building, univercity of Glasgow G 12 8QQ ·

Le volume de la maille est donné par :

$$V = a b c \sqrt{(1 + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma)}$$

VI-2- Détermination du Groupe d'Espace.

Le groupe d'espace peut être déterminé directement par le logiciel WING X.

Dans la fenêtre WINGX cliquer sur le menu **DATA** puis **HKL TOOL** ensuite sur **Space Group** (groupe d'espace).

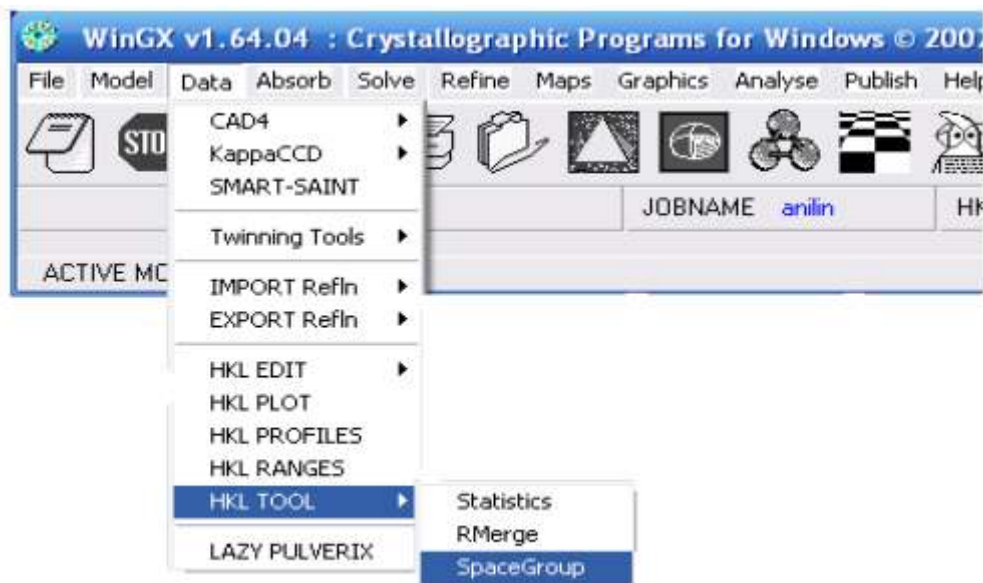


Figure12 : Exemple sur la détermination du groupe d'espace par le logiciel WING X.

On voit bien que le groupe d'espace P6₃ est vérifié par le programme.

VI-3- Démarche de la résolution structurale¹⁸.

VI-3-1- Programme SHELXS.

SHELX est un logiciel pour la résolution, l'analyse et l'affinement des structures. Il utilise les données expérimentales de la diffraction des rayons x ou des neutrons, par les monocristaux, les cristaux maclés et des poudres cristallines. Les algorithmes et leurs améliorations sont bien sûr rigoureusement corrects et conformes avec les méthodes modernes de pratiques cristallographiques.

SHELX est largement utilisé et peut aussi servir comme une interface à d'autres programmes.

VI-3-2- Description de SHELXL97.

SHELXL-97 comprend les cinq programmes exécutables suivants:

SHELXS: Pour la résolution structurale par la fonction de Patterson et par les Méthodes directes

SHELXL: Pour l'affinement des structures (SHELXH pour l'affinement des trop larges structures).

CIFTAB: Pour l'affichage des résultats dans le format CIF.

SHELXA: Pour la correction d'absorption. SHELXPRO: Programme d'interface pour les protéines.

SHELXS et SHELXL sont les plus importants, pour leur exécution seulement deux fichiers d'entrée standards de sorte que des fichiers d'entrée peuvent être facilement transférés entre différents ordinateurs. Un fichier des réflexions (name.hkl) est un fichier qui contient les informations et les instructions nécessaires pour l'exécution des programmes.

Avant de commencer l'analyse de la structure, il faut créer un fichier d'instruction fichier «ins» (input file) et « nom. hkl » contenant la réflexion hkl, le facteur de structure observé et son écart-type.

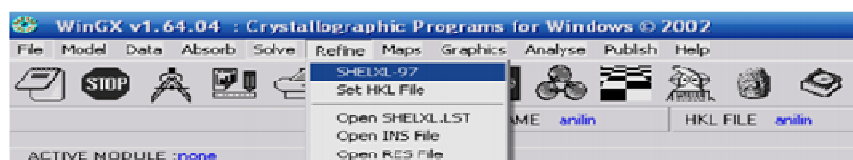


Figure 13 : Le programme SHELXL-97 dans la fenêtre de WINGX.

¹⁸ A. Dadi, Etude Structurale De L'aniline, Mémoire de Master, université Dr Moulay Tahar, Saida, (2014).

Le fichier « nom.ins » présenté sur la figure (15) qui contient les instructions suivantes:

Tableau01 : les instructions dans le fichier "nom.ins".

TITL	Titre de 76 caractères tout au plus. Ce titre inclut la formule chimique et le groupe d'espace du composé à étudier.
CELL	λ a b c α β γ λ : représente la longueur d'onde de la radiation utilisée
a, b, c, α, β, γ	γ sont les paramètres de la maille cristalline
ZERR	Z $\sigma(a)$ $\sigma(b)$ $\sigma(c)$ $\sigma(\alpha)$ $\sigma(\beta)$ $\sigma(\gamma)$ Z représente le nombre de molécules dans la maille. $\sigma(a)$, $\sigma(b)$, $\sigma(c)$, $\sigma(\alpha)$, $\sigma(\beta)$, $\sigma(\gamma)$ sont les écart-types sur les paramètres de la maille.
LATT	N cette instruction définit le mode de réseau du système cristallin suivant les valeurs N. En effet, +N pour les groupes Centro symétriques et -N pour les groupes Centro symétriques :
SYMM	L'instruction SYMM définit les positions équivalentes suivant la table internationale de cristallographie et sont séparées par des virgules les opérations de symétrie peuvent être écrites avec des décimaux ou des fractions.
SFAC	cette instruction définit les symboles des différents atomes constituant le composé.
UNIT	n1, n2, n3.... L'instruction UNIT définit le nombre de chaque espèce atomique dans la maille et suivant l'ordre des éléments atomiques défini par la carte SFAC.
OMIT	supprimer les mauvaises réflexions
TREF	Np Par cette instruction, on définit le nombre (np) de fois que les méthodes directe a été utilisée dans la résolution structure.
HKLF	lire les paramètres h, k, l, F ₀

```

File Edit Search Help
|-----|
|TITL SIR2011 run in space group P 21/c
CELL 0.71073 5.8997 21.7947 7.8782 90.000 90.345 90.000
ZERR 4.00 0.0007 0.0021 0.0010 0.000 0.012 0.000
LATT 1
SYMM - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC C H N O
UNIT 32 44 12 20
MERG 2
FMAP 2
PLAN 10
ACTA
BOND 58
CONF
LIST 4
WGHT 0.06740 0.50130
L.S. 6
TEMP 25.00
FVAR 5.09877

```

Figure 14: Exemple sur un fichier d'instruction d'une molécule.

La procédure pour lancer le programme de la résolution structurale est la suivante :

Dans la fenêtre de WINGX, cliquer sur les menus suivants :

-SOLVE

-SHELXS-97

-DIRECT

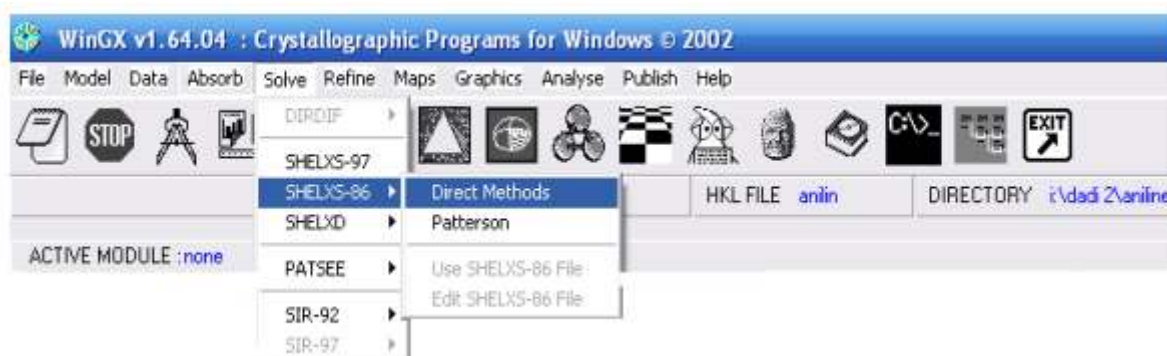
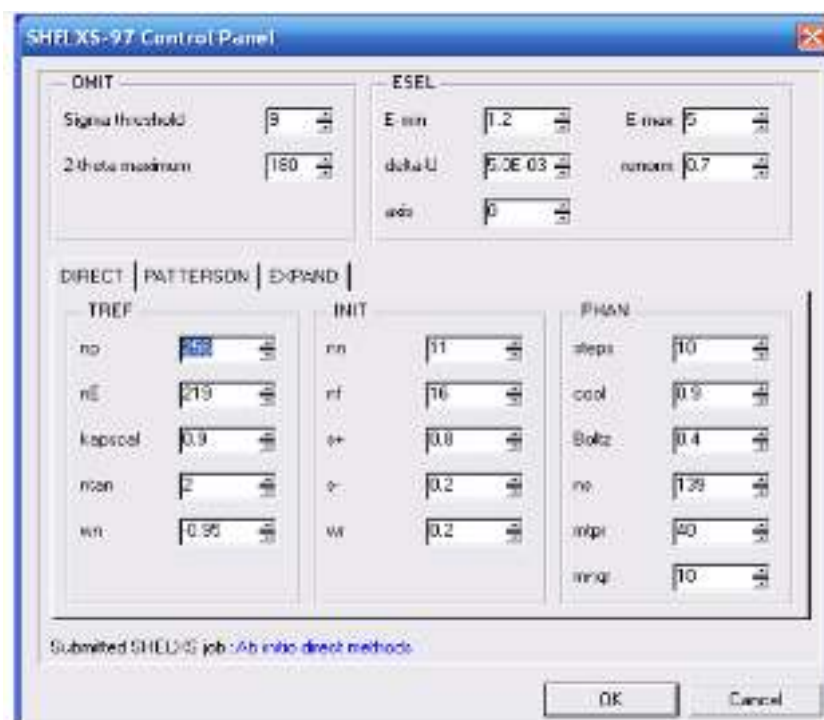


Figure 15: Le programme d'une résolution structurale par WINGX.



À la fin, les différents atomes sont trouvés simplement en examinant les pics créés dans le fichier de sortie en fonction de la formule structurale suggérée ci-dessus. L'élimination des crêtes parasites dépend des distances et des angles de liaison. Ainsi, terminer le processus de localisation des positions atomiques et de les supprimer en dehors de la structure conduit au fichier final "file.res" qui contient tous les atomes qui forment une structure conforme à la formule chimique brute. Ensuite, nous passons à la définition des pics. Chaque pic de condensat représente un atome qui est positionné en fonction de sa position dans la formule brute. Ci-dessous le fichier final obtenu avec le diagramme moléculaire.

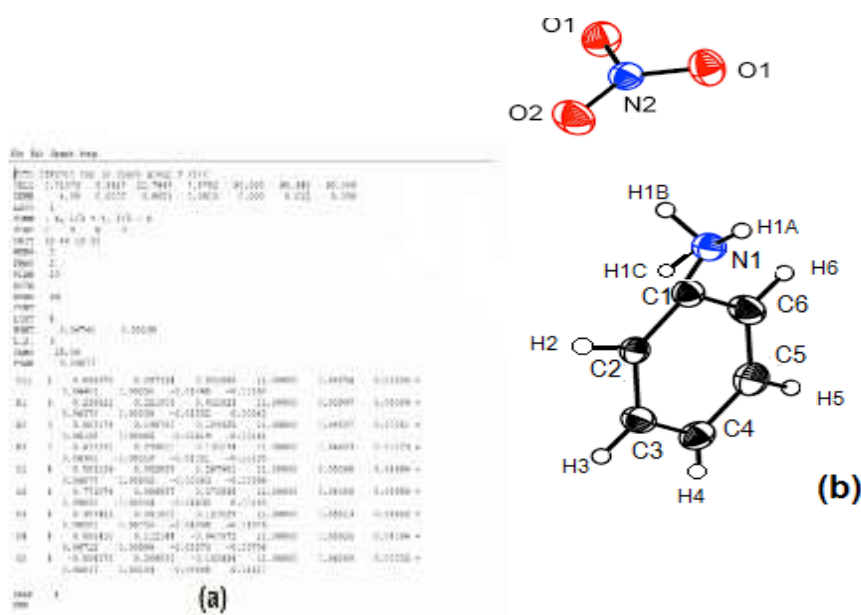


Figure 16: (a) Fichier final, (b) figure final ORTEP, obtenu après la résolution.

VII. Logiciel MERCURY.

VII-1- Définition et utilisation.

MERCURY est un utilitaire portable qui vous permet d'améliorer rapidement et aisément et le performances de votre processeur en fonction des taches qui tourne sur votre système après avoir MERCURY , notez que le programme se lance dans la zone de modification et fonctionne en tache de fond-de logiciel ne bénéficie pas d'interface graphique depuis laquelle vous pouvez configurer vos paramètre ·il vous faut donc cliquer droit sur d'icône pour accéder à l'ensemble des options qui vous sont proposées ·

Les paramètres supplémentaires permettent à MERCURY de générer des infos bulles concernant les ressources utilisées les différents programmes ouverts sur votre ordinateur et la façon dont vous pouvez optimiser l'utilisation du processeur.

VII-2- Description de logiciel.

La suite fonctionne avec des modèles 3D de structures avec des éléments d'emballage en cristal. Les visualise en fonction des paramètres définis ·l'utilitaire charge les données structurales à partir de documents externes et génère automatiquement un modèle avec plusieurs options pour personnaliser les résultats ·

VII-3- Installation de logiciel MERCURY.

Pour l'installation du programme, vous trouverez habituellement les fichiers d'installation sous les noms suivants : Mercury.exe, Mercury-stats· Mercury-Main, Merc-oad.exe ·

Notre antivirus a analyse de téléchargement, il est garanti 100% sécurise · dans notre logithèque, vous trouverez ce logiciel dans communication et plus précisément messagerie instantanée¹⁹.

VII-4- Présentation de l'interface de MERCURY.

L'interface mercury différera légèrement selon que le programme est actif ou pas.



Figure17 : Fenêtre de MERCURY.

¹⁹ freedownloadmanager.org-tous droits réservés (2006-2021).

L'interface Mercury comprend les éléments suivants:

- Menu de niveau supérieur.
- Barre d'outils contenant des options de base courante, par ex. pour définir les styles d'affichage, les couleurs, modes de cueillette, afficher les directions.
- Zone d'affichage pour montrer les structures 3D.
- Navigateur de structure, contenant les fichiers et bases de données chargés dans le programme. Cliquer sur une structure de cette liste la fait apparaître à l'écran
- Zone d'options contenant quelques options courantes.
- Liste de contacts contenant une liste de différents types de contacts non liés pouvant être affichée ou non à l'aide des cases à cocher
- Barre d'état pour afficher les messages d'aide.²⁰

Mercury propose un ensemble complet d'outils permettant de visualiser des structures 3D et d'explorer l'empilement cristallin, est disponible en téléchargement gratuit avec les fonctionnalités Mercury.

Cette version gratuite de Mercury propose un grand nombre d'options pour personnaliser les paramètres d'affichage et est largement utilisée pour créer des images de qualité supérieure. Style Manager contient un certain nombre de styles d'affichage prédéfinis pour le travail, la publication et la présentation et offre également la possibilité de conserver et de partager des paramètres d'affichage personnalisés. De superbes images 3D créées avec Mercury peuvent être exportées dans une variété de formats populaires. De plus, il est possible de rendre des images de haute qualité avec la technologie de lancer de rayons en utilisant POV-Ray.

Mercury est capable de charger des données structurales à partir d'une variété de formats et fournit un large éventail d'options pour faciliter l'étude et l'analyse des structures cristallines. Il a aussi une caractéristique principale unique est la capacité d'identifier et d'afficher les liaisons hydrogène, les contacts courts non liés et les types de contact définis par l'utilisateur, par exemple les contacts chlore.

En construisant et en explorant des réseaux de communications intermoléculaires, vous comprendrez les interactions clés qui conduisent à l'emballage cristallin²¹.

²⁰ Mercury User Guide and Tutorials 2018 CSD Release Copyright Cambridge Crystallographic Data Centre Registered Charity No 800579 (2017).

²¹ <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/freemercury/>

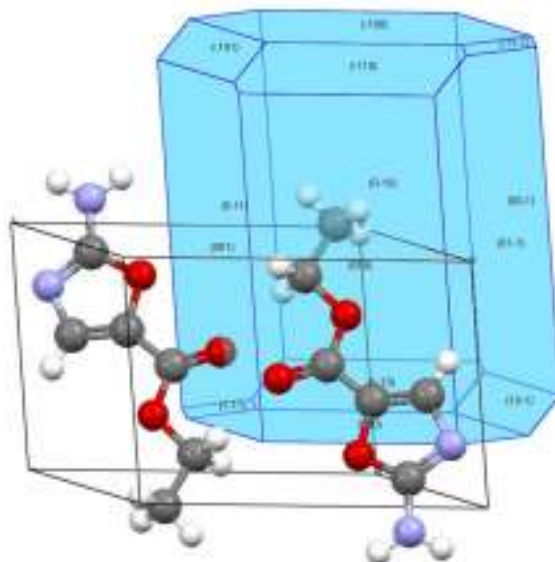
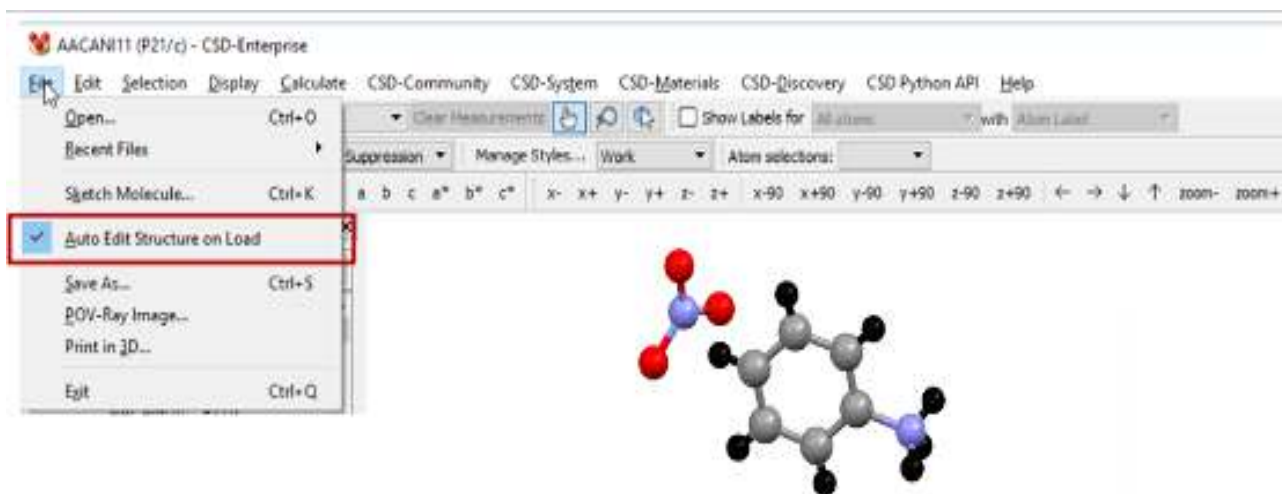


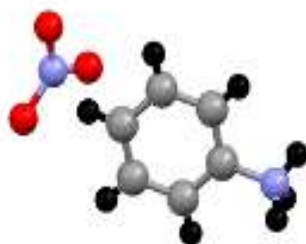
Figure 18: Exemple de présentation de la morphologie cristalline théorique du BFDH.

VII-5- Des informations simples sur MERCURY.

Télécharger des fichiers cif dans Mercury.



Regarder les molécules chirales

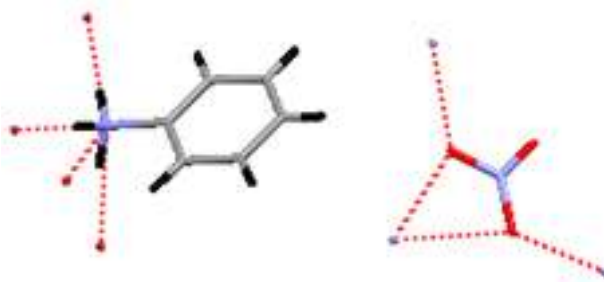
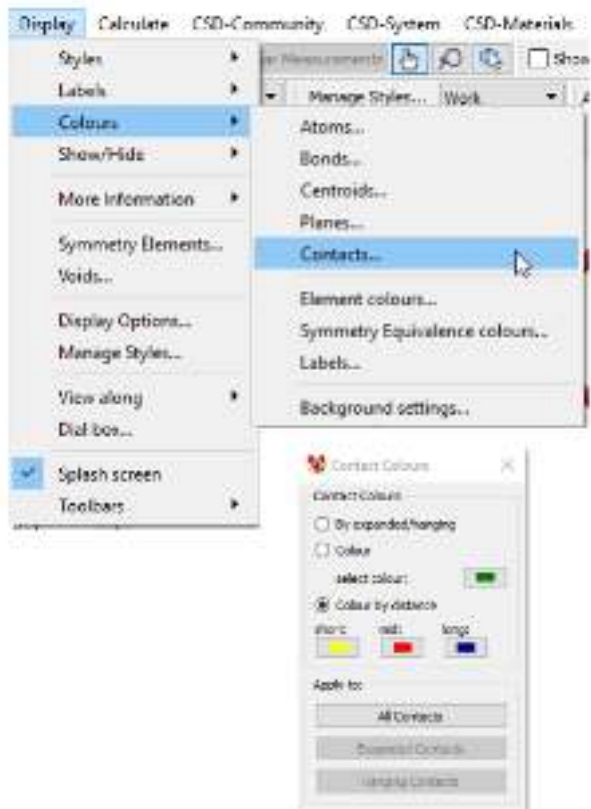


Sélectionner les parties de molécules (pour modifier les styles d'affichage des exemples)

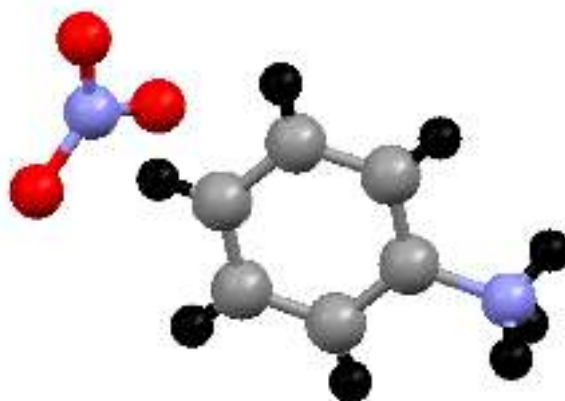
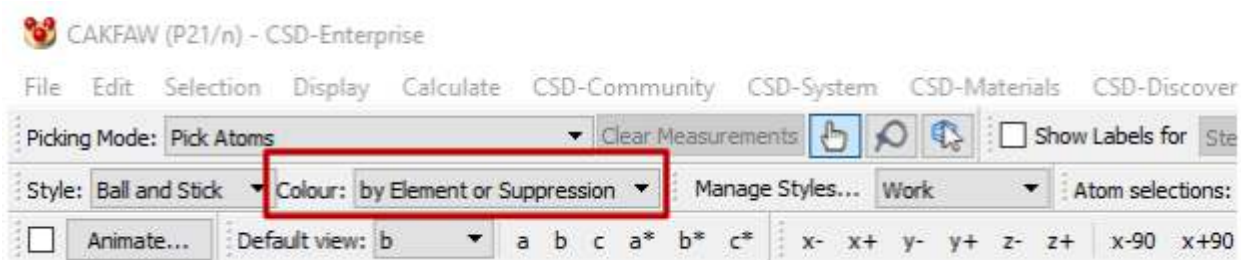
- Le bouton Alt-Gauche de la souris invoque la sélection au lasso

Sélectionner les liaisons hydrogène

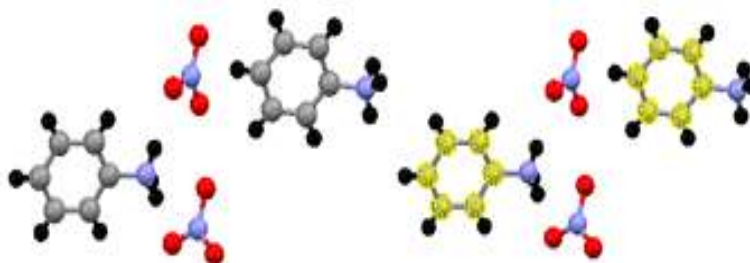
- Couleur par distance



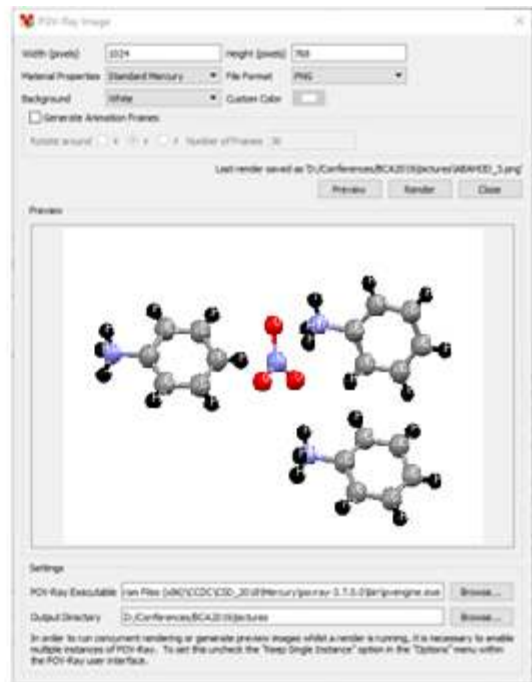
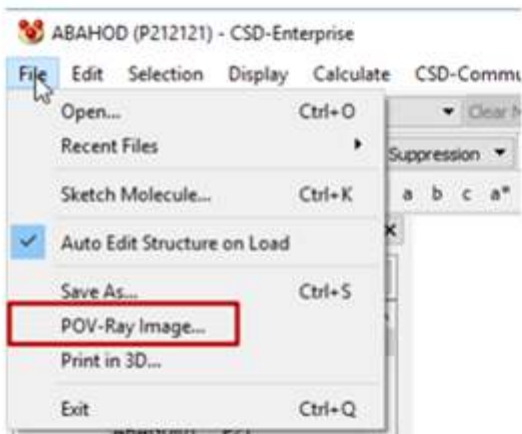
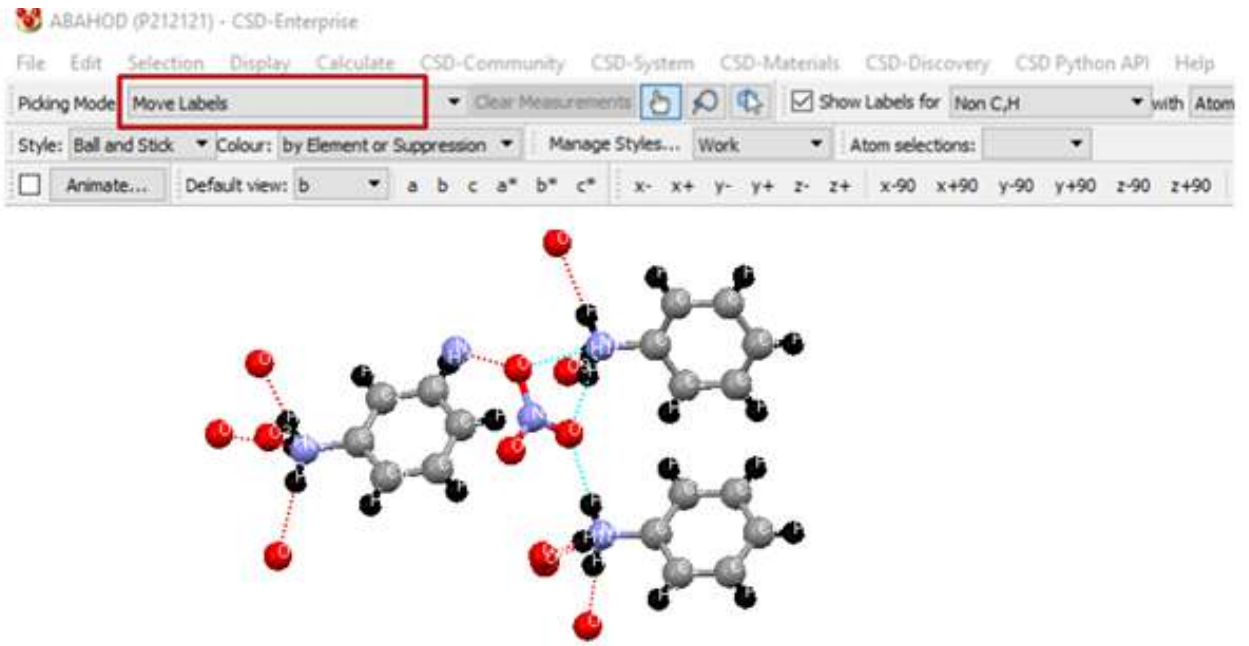
Les structures turbulentes.



Sélection par SMARTS.



Faire des photos pour des flyers ou des diapositives.

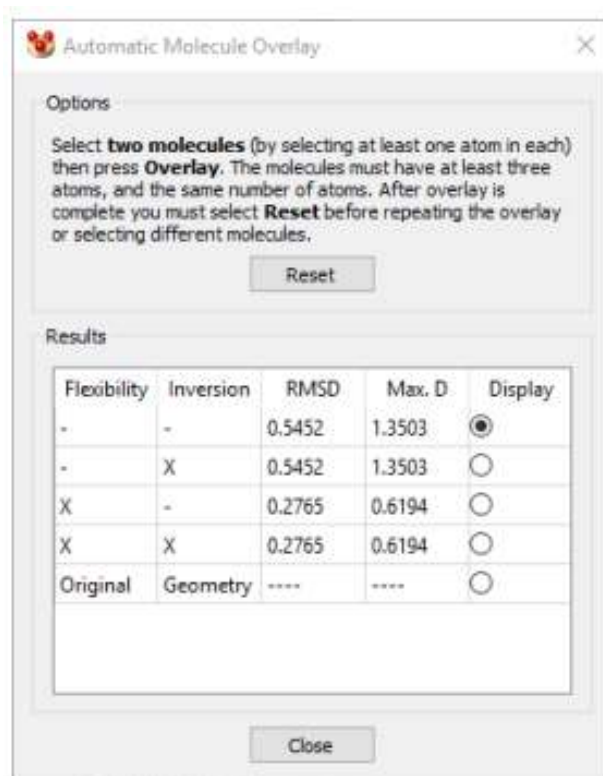


Travailler avec des métaux des coordinations.

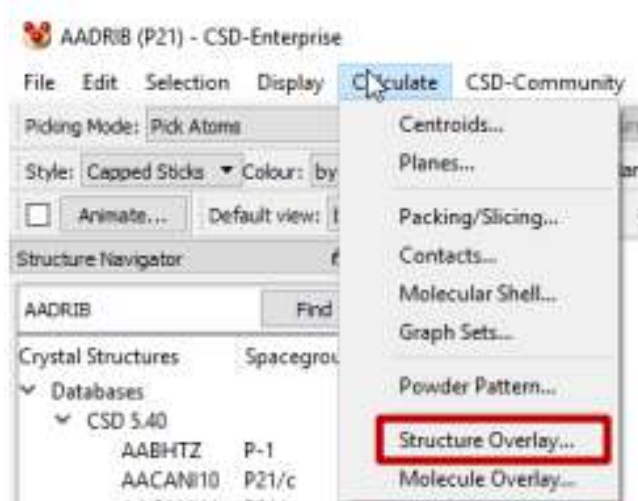


Superpositions de molécules.

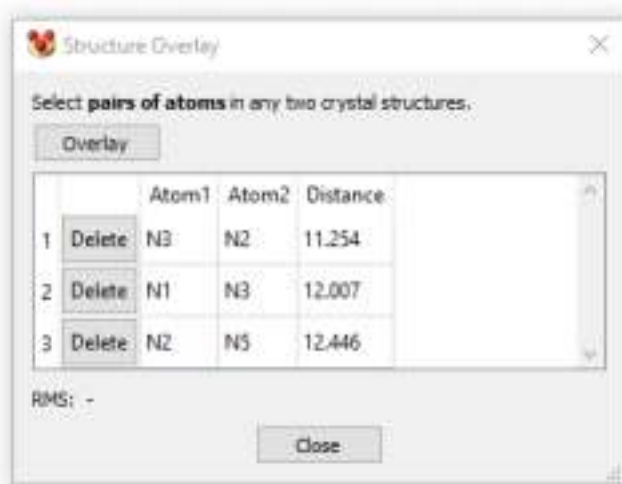
- 2 molécules dans l'unité asymétrique et la comparaison pour correspondre.



Superposer plus de deux structures.



La dernière molécule a été identifiée c'est lui qui en mouvement.

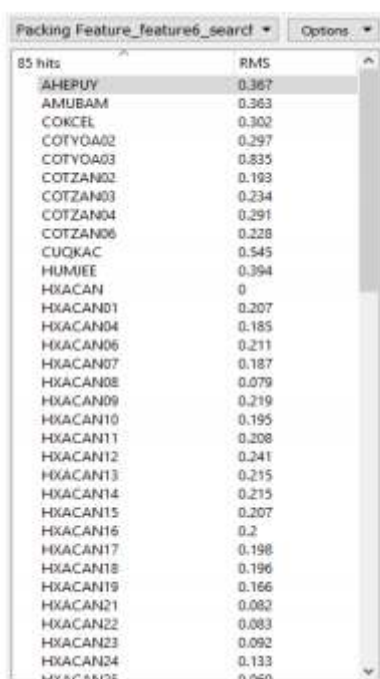
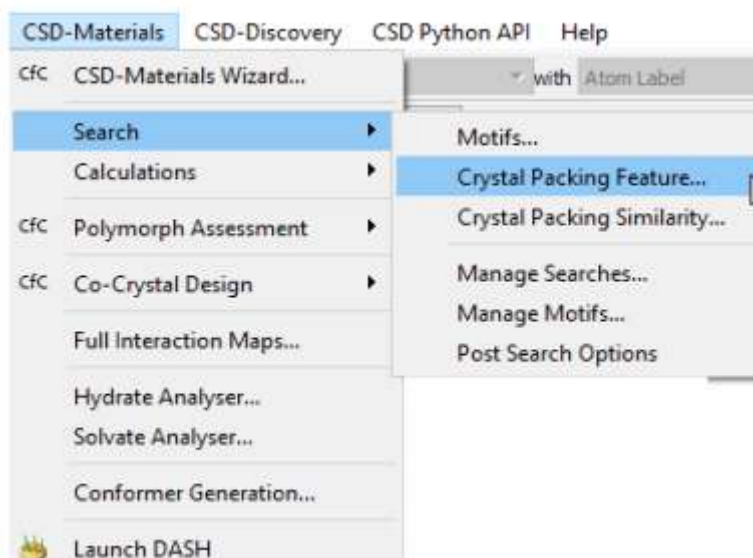


Superposer des molécules de structures différentes (sans utilisé la superposition de structure)

Sélectionnez la structure.

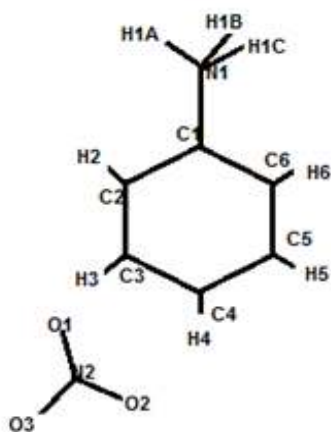
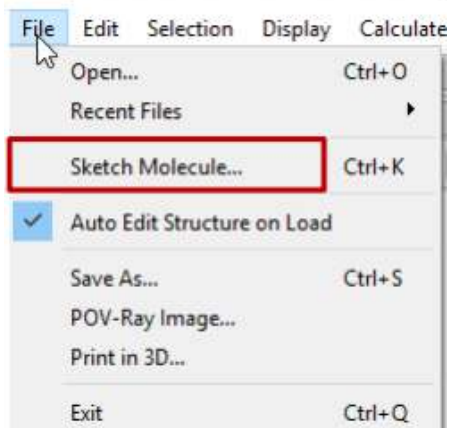


Trouver toutes les structures cristallines qui contiennent un certain élément bateau.



Hit	RMS
AHPEUY	0.367
AMUBAM	0.363
COKCEL	0.302
COTYOA02	0.297
COTYOA03	0.835
COTZAN02	0.193
COTZAN03	0.234
COTZAN04	0.291
COTZAN06	0.228
CUQKAC	0.545
HUMIEE	0.394
HXACAN	0
HXACAN01	0.207
HXACAN04	0.185
HXACAN06	0.211
HXACAN07	0.187
HXACAN08	0.079
HXACAN09	0.219
HXACAN10	0.195
HXACAN11	0.208
HXACAN12	0.241
HXACAN13	0.215
HXACAN14	0.215
HXACAN15	0.207
HXACAN16	0.2
HXACAN17	0.198
HXACAN18	0.196
HXACAN19	0.166
HXACAN21	0.082
HXACAN22	0.083
HXACAN23	0.092
HXACAN24	0.133
HXACAN25	0.060

Dessiner la molécule et établir une conformation.



Esquisse



mercury

VIII. Conclusion.

Nous concluons de cette recherche que ces logiciels jouent un rôle très important en facilitant le travail des chimistes, ainsi que les rayons X qui sont des rayonnements électromagnétiques.

Le rôle de ces logiciels réside dans l'analyse de la structure cristalline d'une molécule, WINGX s'efforce de fournir une interface claire et facile à utiliser pour améliorer la cristallographie pour l'utilisateur et surtout SHELX C'est le programme de purification le plus utilisé pour les petites particules. Aussi pour le logiciel MERCURY qui a son tour est important dans le traitement et la facilitation des tâches.

Référence

1. R. Bousseboua, Influence de la géométrie de l'anion sur le réseau de liaisons hydrogène dans de nouveaux composés .hybrides, Mémoire de Magistère, Université Mentouri-Constantine(2010).
2. J. Rousseau. Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie (2000).
3. L. J. Farrugia, J. Appl, Cryst, 45 (2012) 849-854.
4. M. Fransen. Faster X-ray powder diffraction measurements(2002).
5. I. Boudraa. Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de phosphates Mixtes des métaux à valences II, III et V, UnivMentouri Constantine(2010).
6. R. Benredoune. Influence des méthodes d'affinement cristallographique sur l'identification-optimisation-quantification- paramétrique des structures cristallines. Université des frères Mentouri de Constantine(2018).
7. M. Ben abdallâh. Production des rayons X, master 2 SIM(2013).
8. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, De Boeck. « Principes d'analyse instrumentale »(2003).
9. J. Protas, diffraction des rayonnements introduction aux concepts et méthodes, Belgique, Edition Septembre (1999).
10. Benali Abdel-Hai, Interaction Rayonnement El-Oued University Faculté de SNV, EHLU, November(2016).
11. M. W. Buerger, In X-R Crystallography, J. Wilen and Sons New York, INC(1958).
12. O. Klein et Y. Nishina. Uber die streuningvonstrahlungdurchfreielektronennachderne un relativistisichenquantendynamikvondirac .Z .physics(1928).
13. Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda. X- Ray diffraction crystallography. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1ère edition(2011).
14. E. Jeanneau. Diffraction des rayons X Techniques et études des structures cristallines. Laboratoire de Chimie, École supérieure de Lyon. 28/10/2009.
15. L. J. Farrugia, J. Appl, Cryst, 32 (1999) 837-838.
16. G .S pawley .J .AppL .cryst, 14 (1981) 357.

17. Author : Lowis J · Farrugia ·Departement of chemistry Joseph Black Building, univercity of Glasgow G 12 8QQ
18. A. Dadi, Etude Structurale De L'aniline, Mémoire de Master, université Dr Moulay Tahar, Saida(2014).
19. freedownloadmanager.org-tous droits réservés (2006-2021).
20. Mercury User Guide and Tutorials 2018 CSD Release Copyright Cambridge Crystallographic Data CentreRegisteredCharity No 800579 (2017).
- 21.<https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/freemercury/>

CHAPITRE III :

ETUDE STRUCTURALE DU COMPOSÉ NITRATE D'ANILINIUM (NA).

I. Introduction.

En chimie, le terme acide est très général c'est une espèce qui peut libérer en solution aqueuse, un proton. Les acides minéraux ne possèdent pas de carbone dans leur structure.

Chapitre III Etude structurale du composé nitrate d'anilinium (NA).

Un acide minéral est un composé, formé d'hydrogène et d'un ou de plusieurs autres, qui se dissocie ou se décompose pour donner des ions hydrogène par dissolution dans l'eau ou dans d'autres solvants. La solution ainsi obtenue présente certaines caractéristiques telles que l'aptitude à neutraliser des bases. Les acides minéraux sont souvent aussi appelés acides inorganiques. La forme anhydre peut être à l'état gazeux ou solide.

Tableau01 : Quelques acides minéraux.

Acide minéral	Anhydre	Formule	pK _a	Remarque, nom commun
Fluoroborique	fluoroborate d'hydrogène	HF ₄		liquide incolore
Bromeux	bromite d'hydrogène	HBrO ₂		instable si T > -400C
Perbromique	Perbromate d'hydrogène			
Chlorehydrique	chlorure d'hydrogène	HCl	- 7	acides muriatiques, esprit de sel, incolore
Perchlorique	perchlorate d'hydrogène	HClO ₄	-10	liquide incolore huileux
bromhydrique	bromure d'hydrogène	HBr	-9	
perchlorique	perchlorate d'hydrogène	HClO ₄	-10	liquide incolore huileux
Fluorosulfurique	fluorosulfate d'hydrogène	HFSO ₃	-10	liquide incolore
nitreux	nitrite d'hydrogène	HNO ₂	3.3	
nitrique	nitrate d'hydrogène	HNO₃	-1.4	eau forte, liquide incolore, engrais, explosif
sélénhydrique	sélénure d'hydrogène	H ₂ Se	3.9	gaz, instable à l'air humide
phosphorique	phosphate d'hydrogène	H ₃ PO ₄	2.12	cristaux instable ou liquide sirupeux

L'acide nitrique pur, c'est un liquide incolore (fumant à 99,67 %), à une odeur nitreuse, c'est un corps peu stable qui se décompose sous l'action de la chaleur et de la lumière solaire. Aussi c'est un oxydant peut détruire les matières organiques¹. L'acide nitrique, appelé parfois acide azotique de formule brute HNO₃ et d'une masse molaire 63,02 g.mol⁻¹.

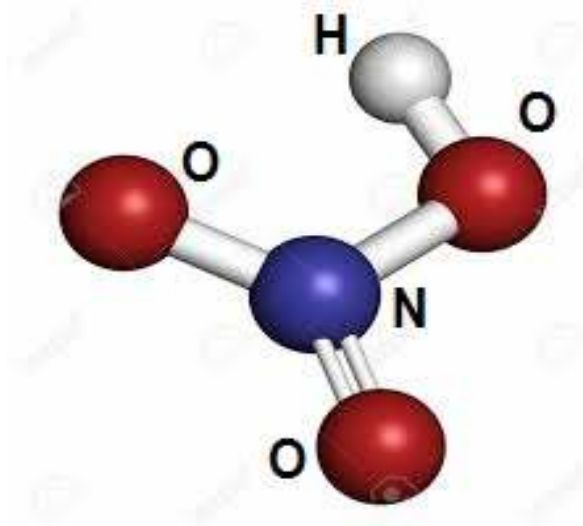


Figure 1 :L'acide nitrique.

Propriétés de l'acide nitrique : L'acide nitrique anhydre pur est peu maniable, très instable, ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau suivant².

Tableau02:Les propriétés de l'acide nitrique.

Formule	HNO ₃
Etat Physique	Liquide
Masse molaire	63,02
Point de fusion	- 41,6 °C (acide à 100%)
Point d'ébullition	4 °C (acide à 100%) 112,1 °C (solution à 80%) 118,2 °C (solution à 60%)
Densité	Relative à 20°C (eau = 1) : 1,51 (acide à 100 %) 1,45 (solution à 80 %) 1,36 (solution à 60 %)
Densité gaz / vapeur	2,2
Pression de vapeur	6,4 kPa à 20 °C 18 kPa à 50 °C

L'aniline : Appelée aminobenzène ou phénylamine, c'est une molécule organique basique, de formule C₆ H₅-NH₂ (ou C₆H₇ N); elle se présente sous forme d'un liquide incolore huileux, qui

¹Handbook of chemistry and physics 69th edition, ed. C. press, 1988-1989.

²M. Masson, Nouveau traité de chimie minérale, paris (1956).

brunit à l'air ; elle est caractérisée par une odeur assez agréable, c'est l'odeur d'amine. Son point de fusion -8°C , son point d'ébullition $+184^{\circ}\text{C}$ et elle est peu soluble dans l'eau (36 g/l) mais très soluble dans l'alcool, l'éther sulfurique et l'éthanol. Le pH est de 8,8. On la prépare assez souvent par réduction du nitrobenzène.

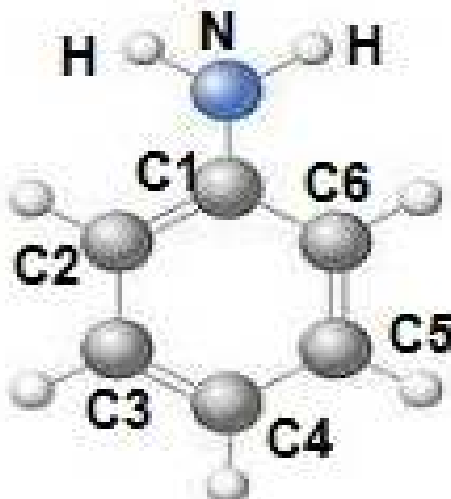


Figure 2 :L'aniline.

Tableau03 : Les propriétés de l'aniline³.

Formule	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$
Etat Physique	Liquide
Masse molaire	93,13
Point de fusion	$-6,2^{\circ}\text{C}$
Densité	1,022
Densité gaz / vapeur	3,3
Pression de vapeur	$0,4 \text{ hPa à } 20^{\circ}$
Viscosité	4,4 mPa.s
Température d'auto-inflammation	615 à 630°C (selon les sources)
d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	limite inférieure : 1,2 à 1,3% limite supérieure : 11%

³Aniline - Edition : Mise à jour (2010) Page 2 / 11 www.inrs.fr/fichetox.

Les méthodes de synthèse jouent un rôle important dans le cadre de l'élaboration de nouveaux matériaux. Notre travail concerne l'étude cristalline d'un nouveau composé hybride, qui a été déjà synthétisé, le nitrate d'anilinium ($C_6H_8N^+, NO_3^-$).

II. Partie expérimentale⁴.

II-1- Synthèse de composé.

Le nitrate d'anilinium a été préparé par addition goutte à goutte d'une solution aqueuse d'acide nitrique concentré (70%) à une solution d'aniline (99%). Des monocristaux de bonne qualité ont été obtenus par recristallisation à température ambiante suivant la réaction suivante.

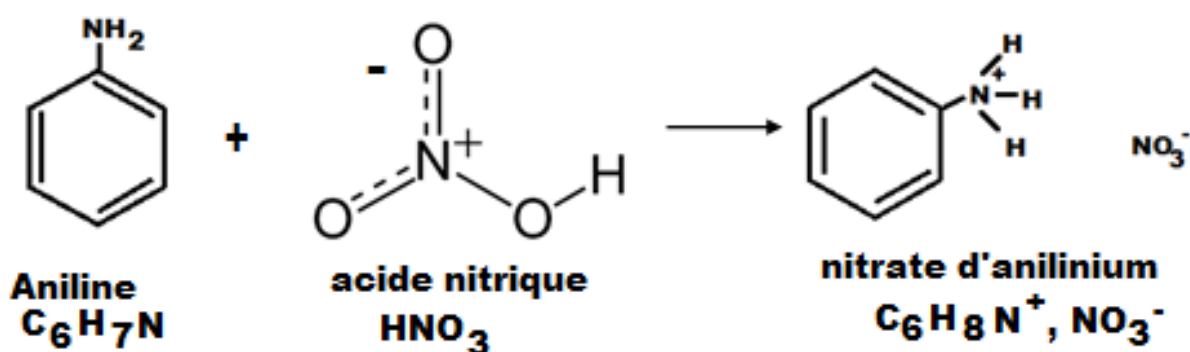


Figure 3: Réaction de protonation du composé nitrate d'anilinium.

III. Etude Cristallographique.

III-1- Conditions d'enregistrement des intensités.

Un cristal marron clair, de dimension ($0.40 \times 0.20 \times 0.20$ mm), est diffracté par des rayons X. L'enregistrement des intensités a été fait, à température 293K, utilisant la radiation $K\alpha$. Cette étude révèle que ce composé cristallise dans le groupe d'espace Orthorhombique, avec les paramètres de la maille : $a = 9.255(4)$ Å, $b = 10.161(4)$ Å, $c = 16.188(5)$ Å. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont tabulées dans le (tableau 4) suivant.

⁴ Melanie Rademeyer ($C_6H_8N^+, NO_3^-$) Acta Cryst. (2004). E60, o958-o960.

Tableau04 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

<u>Données cristallographiques</u>	<u>(NA)</u>
Formule chimique	C ₆ H ₈ N ⁺ , NO ₃ ⁻
Masse molaire (g/mol)	156.14
Température (K)	293(2) K
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, Pbca
a, b, c (Å)	9.255(4), 10.161(4), 16.188(5)
V(Å ³)	1522.4(10)
Z	8
D _x Mg m ⁻³	1.369
μ (mm ⁻¹)	0.11
θ	2_31°
T	293(2)
Taille du cristal (mm)	0.40*0.20*0.20
<u>Conditions d'enregistrement</u>	
réflexions mesurées,	13740
réflexions indépendantes	2485
réflexions avec I > 2σ(I)	1306
R _{int}	0.042
θ _{max}	34.4°

III-2- Résolution et affinement de la structure du (NA).

La résolution structurale et les calculs d'affinement, du composé (NA), ont été effectués en réalisant le traitement des données de diffraction à l'aide des différents programmes disponibles dans le package WINGX. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes, dans le système orthorhombique avec un groupe d'espace **Pbca**, à l'aide du programme SIR2004.

Le programme utilisé pour affiner la structure est SHELXL97⁵. L'affinement final de la structure a été faite à l'aide du logiciel MERCURY⁶ a conduit aux facteurs de réalisabilité suivants: R = 0.055 et R_w = 0.172 avec une estimée de la variance S = 1.06. Les principaux résultats de l'affinement sont mentionnés dans le (Tableau 5).

⁵Sheldrick, G. M. SHELXS97 and SHELXL97. University of Goettingen, Germany (1997).

⁶F. Macrae et al. J. Appl. Cryst. 53 (2020) 226–235.

Tableau05: Affinement de la structure de nitrate d'anilinium (NA).

Affinement en F ²	(NA)
R [F ² > 2s(F ²)]	0.055
Rw(F ²)	0.172
S	1.06
Nombre de réflexion	2485
Nombre de paramètres	112
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e/ Å ³)	0.17,-0.19

III-3- Unité asymétrique.

L'unité asymétrique du composé hybride(NA), est formée d'une entité organique cationique anilinium (C₆H₈N⁺) et un anion nitrate (NO³⁻) (**figure 4**).

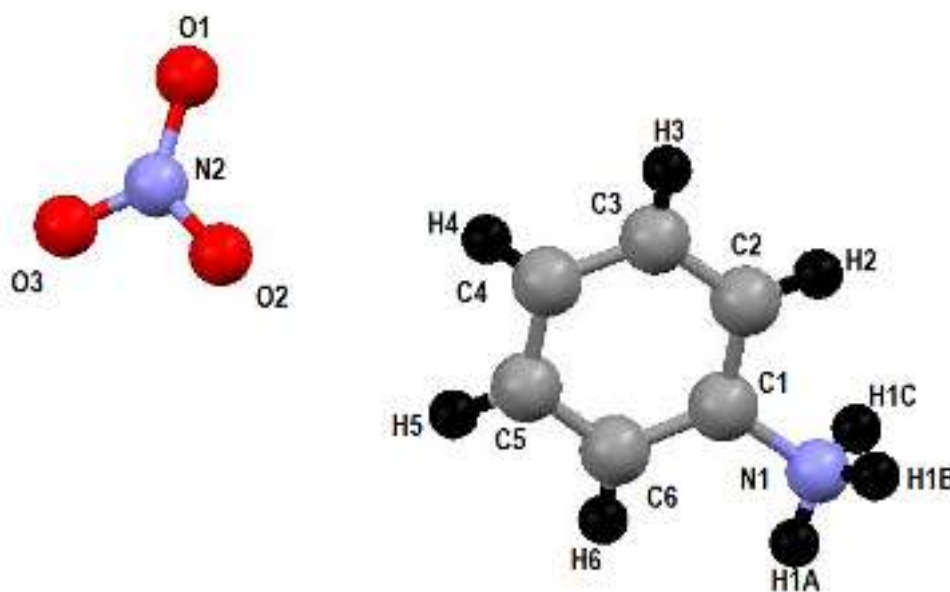


Figure 4: L'unité asymétrique du composé(NA).

Structure cristalline du nitrate d'anilinium, est constitué d'une alternance de couches organiques et inorganiques. La couche organique contient les groupes aromatiques anilinium et la couche inorganiques est constituée de groupes ammonium de l'ion nitrate (**figure5**).

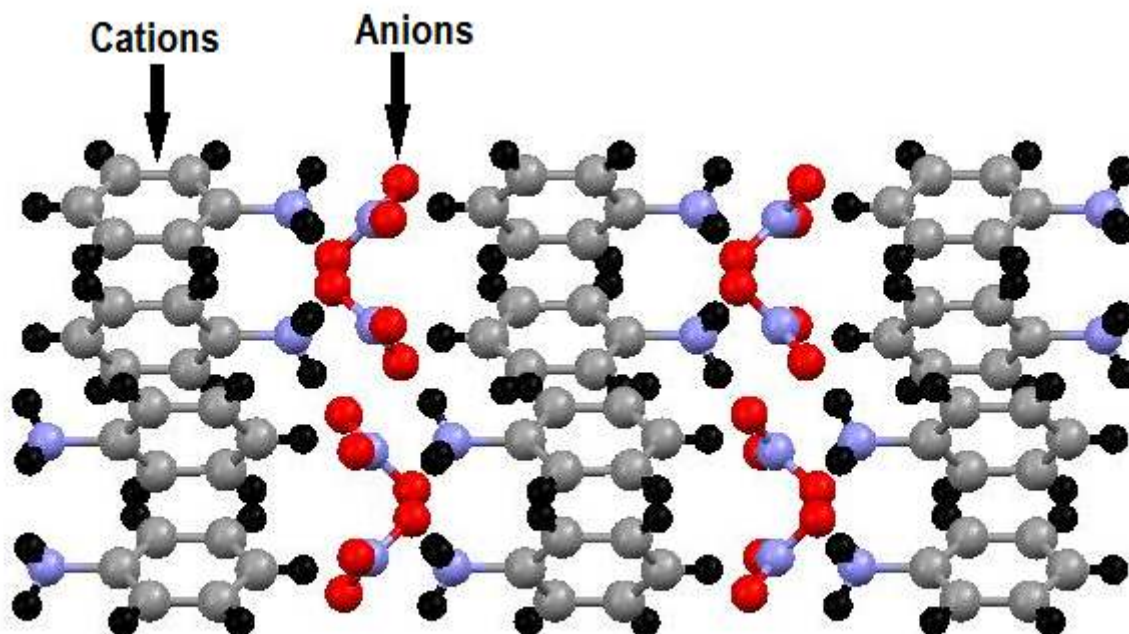


Figure 5: L'empilement cristallin du composé (NA).

Dans la couche organique, les groupes aromatiques se chevauchent et verticales au niveau de la classe et notez par groupe aromatique (écart efficace 0,0035 a) formation d'angle 88.31 (11) avec le niveau de la couche, dans le cas du nitrate de benzylammonium, nous remarquons que les cations sont relativement tactiles à la couche ionique, mais dans le cas de nitrate d'anilinium ,nous remarquons que les paires d'anilinium et les cations sont en alternance dans des directions opposées lorsqu'on les regarde en bas de l'axe b.

L'empilement cristallin du composé (NA) est construit par des couches alternés suivant la même orientation de la face (101) et se développent suivant l'axe c, le plan des cations à $a=0$ et $a=1/2$ et l'autre plan anionique se situe à $a=1/2$ et $a=1/4$ (figure 6).

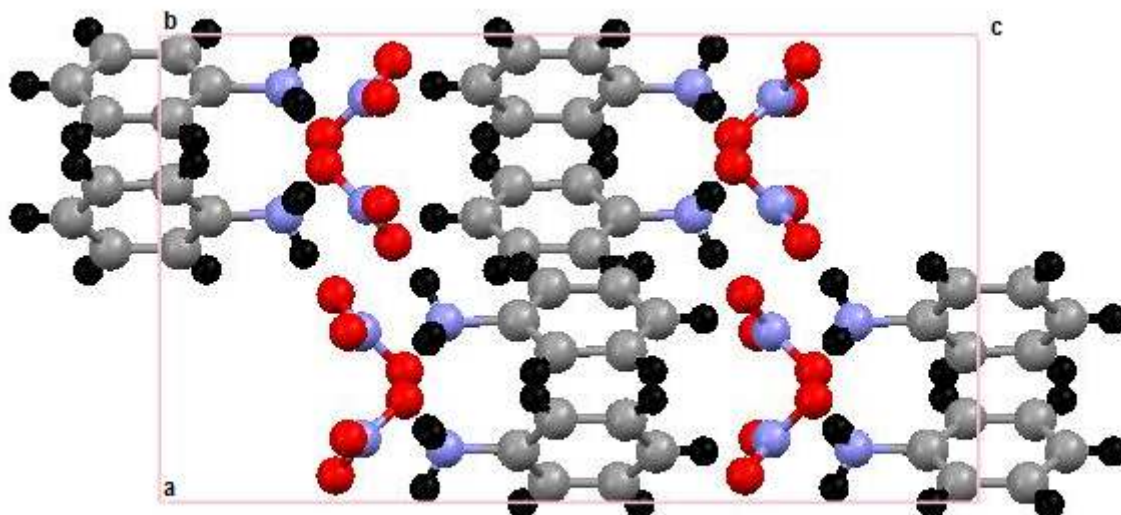


Figure 6: Vue en Perspective de la maille (NA) suivant le plant (ac).

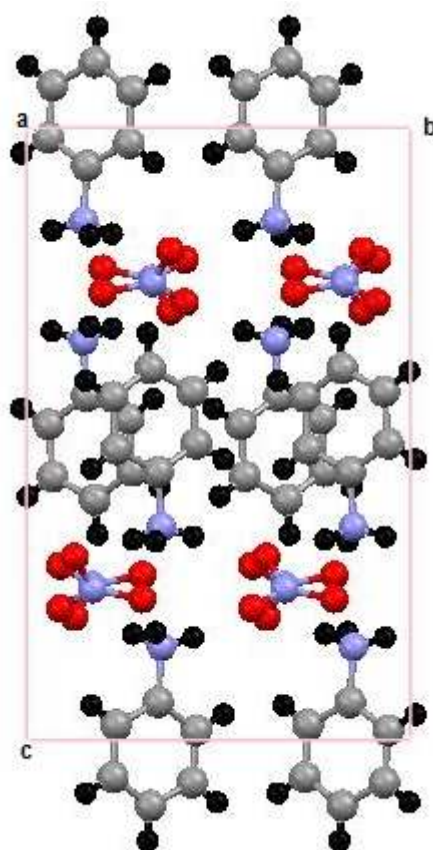


Figure 7: Vue en Perspective de la maille (NA) suivant le plant (bc).

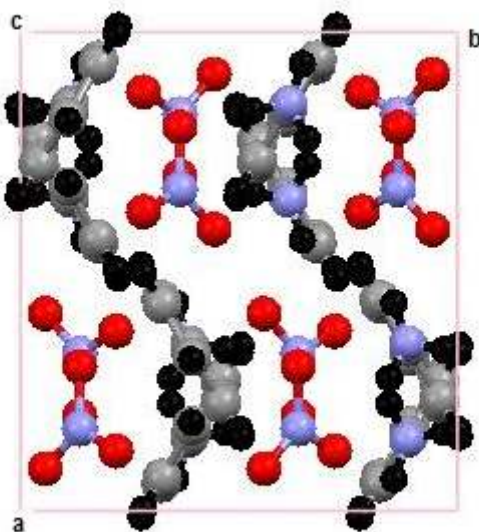


Figure 8 : Vue en Perspective de la maille (NA) suivant le plan (ab).

III-4- Description de la structure.

La structure montre qu'un transfert de proton s'est produit, elle est formée d'un cation organique monoproté : ($C_6H_8N^+$) et d'un anion minéral (NO_3^-). La jonction entre l'anion minéral et le cation organique est assurée par cinq liaisons hydrogène forte uniquement de type N—H ... O, le réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène assure la cohésion et la stabilité de la structure ionique (**Figure 6**). Les longueurs des liaisons hydrogène de type cation-anion ainsi que leurs angles de liaison hydrogène sont répertoriés dans le (**tableau 6**).

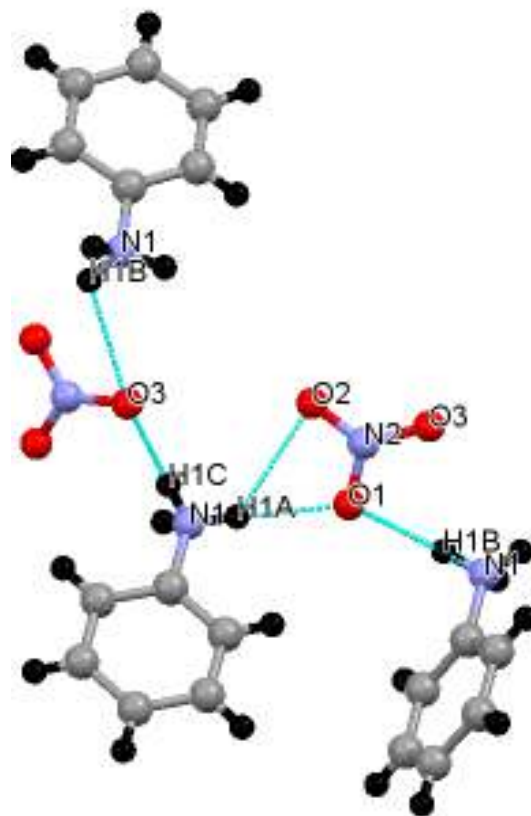


Figure 9 : Les liaisons hydrogène N—H ... O représentées en pointillés dans le composé (NA).

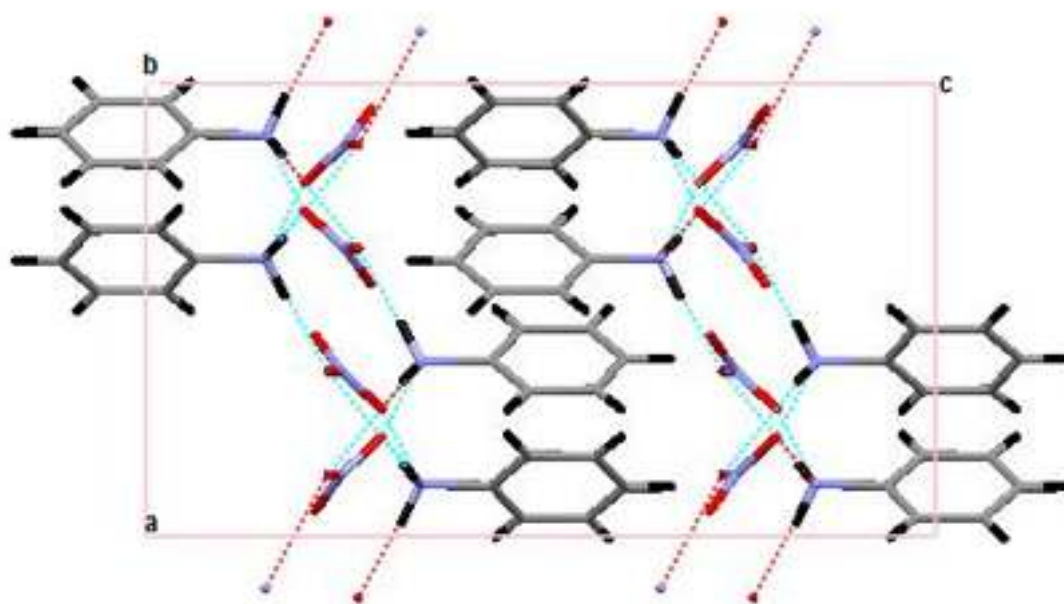


Figure 10: Le réseau de liaisons hydrogène dans nitrate d'aluminium suivant l'axe b.

Tableau06: Liaisons hydrogène (Å) et angles (°) du composé.

	D—H...A	D—H	H—A	D—A	D—H...A
a	N1—H1A...O1	0.92(2)	2.13(2)	3.046(2)	179(2)
b	N1—H1A...O2	0.92(2)	2.59(2)	3.272(2)	131(2)
c	N1—H1C...O3	0.88(2)	1.81(2)	2.689(2)	177(2)
d	N1—H1B...O1	0.91(2)	1.99(2)	2.880(2)	167(2)
e	N1—H1B...O3	1.91(2)	2.50(2)	3.036(2)	118(2)

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

III-5- L'empilement des différentes entités.

III-5-1- Partie cationique (C₆H₈N⁺).

- **Liaison C-C :**

Les cations organiques sont caractérisés par des distances interatomiques C-C variant entre de 1.420 (3) Å à 1.399 (3) Å avec une valeur moyenne <C-C> = 1.400Å.

- **Liaison C-N :**

Dans l'entité anilinium, il existe un seul type de liaison C-N simple. La distance entre le carbone et l'azote C1-N1 est de l'ordre de 1,464(4) Å, ce qui confirme le caractère simple de cette liaison avec une légère sur-estimation par rapport à la valeur standard (C-N : 1,47 Å) Cette valeur trouvée dans la structure de (NA) est en bon accord avec celle décrite dans littérature.

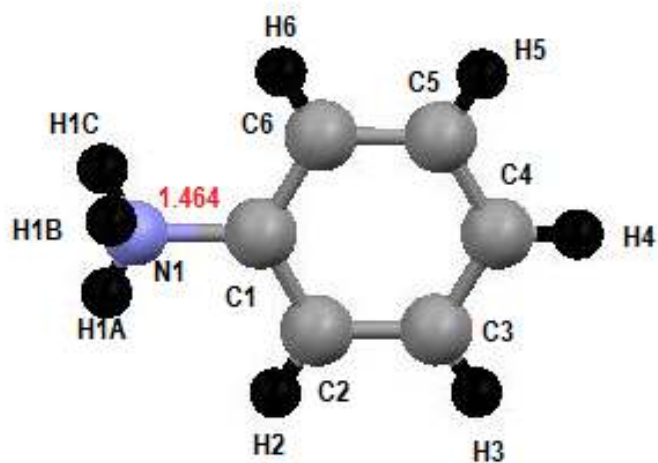


Figure 11: La distance C-N dans le cation.

Tableau 07: Distances et angles de liaisons dans le cation.

Liaisons Å	Distances de liaisons
C1 — C2	1.420
C2 — C3	1.386
C3 — C4	1.391
C4 — C5	1.416
C5 — C6	1.384
C6 — C1	1.399

Atomes	Angles (°)
C2 — C1 — C6	122.99
C1 — C2 — C3	118.08
C2 — C3 — C4	119.62
C3 — C4 — C5	121.63
C4 — C5 — C6	119.85
C5 — C6 — C1	117.82

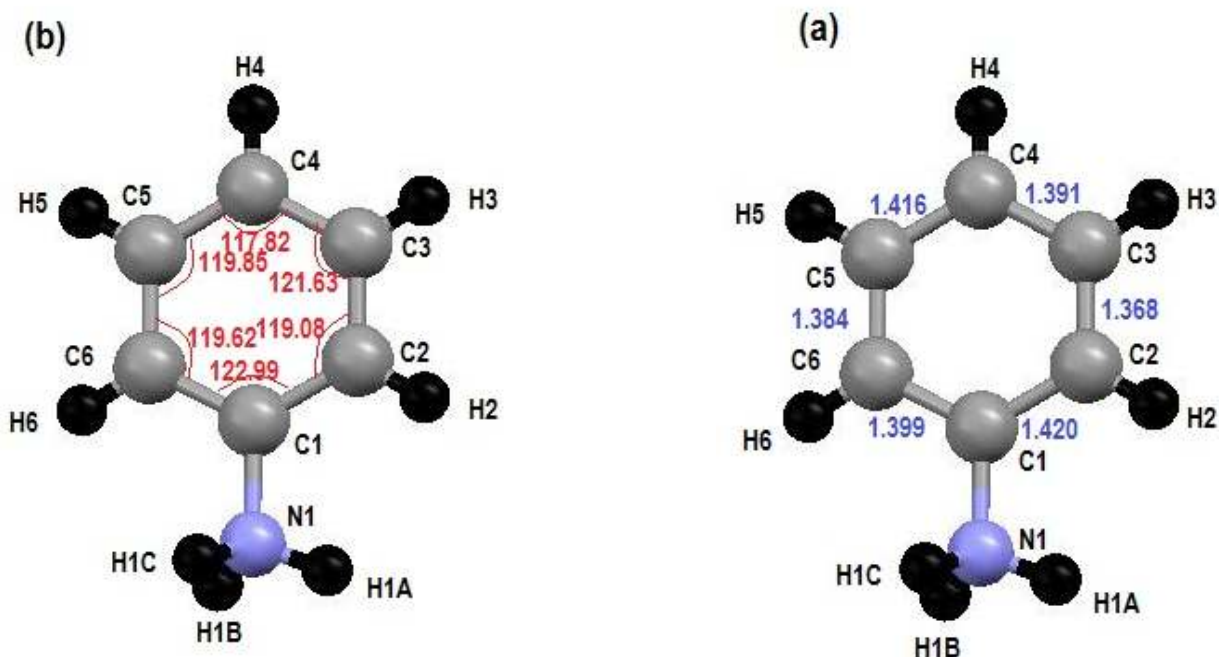


Figure 12: Distances inter atomiques (a) en Å et (b) angles de liaisons dans le cation.

Les longueurs de liaison et les angles obtenus dans le composé (NA) sont en excellent accord avec la littérature prouvant qu'il y a un transfert de protons au sein de la molécule.

La partie cationique se développe le long de l'axe c formant des couches en zigzag.

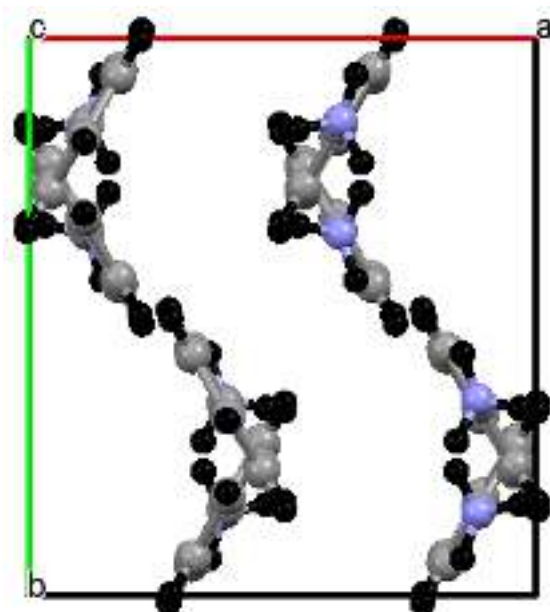


Figure 13: Projection de l'entité cationique suivant l'axe c.

La **figure 14** représente l'empilement des couches cationiques le long de l'axe a. Les cations organiques ne sont pas connectés entre eux par des liaisons hydrogène.

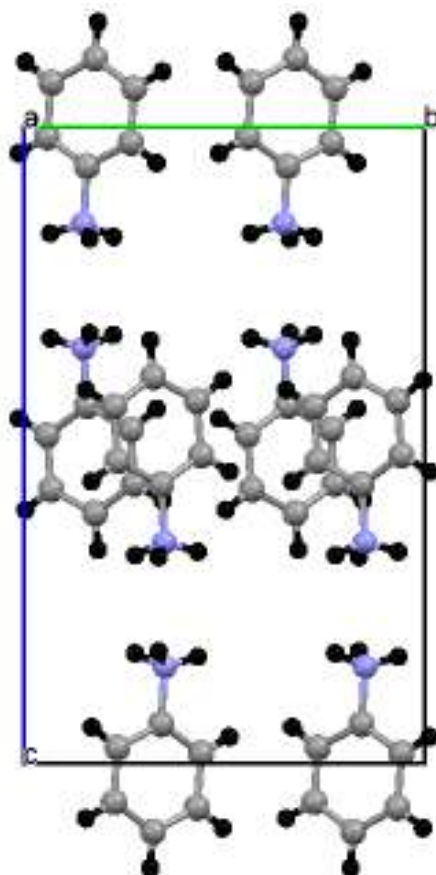


Figure 14: Projection de l'entité cationique suivant l'axe a.

La projection des cations sur l'axe b montre qu'il ya trois axe hélicoïdaux (translation plus l'inversion) sur les trois directions a,b et c.

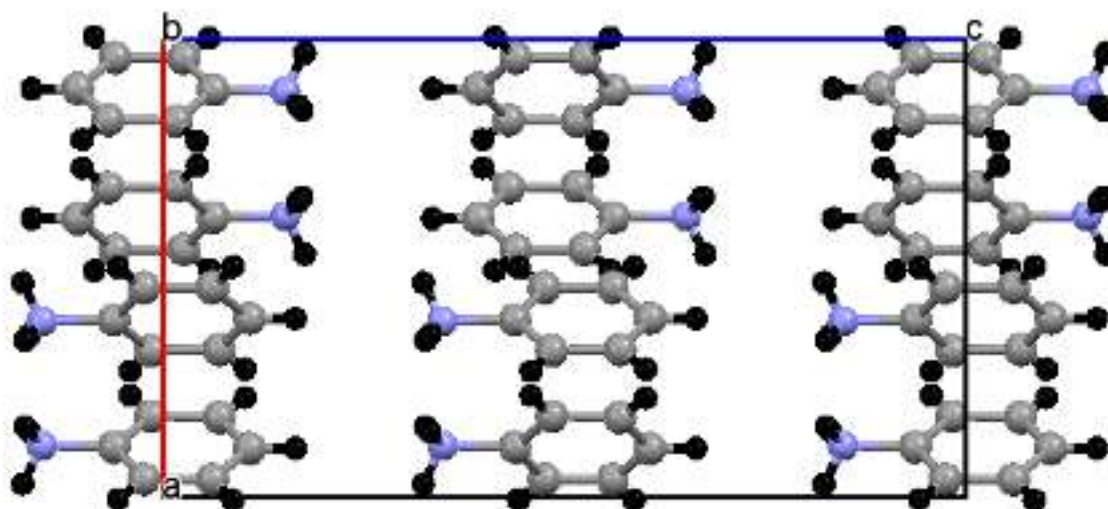


Figure 15: Projection de l'entité cationique suivant l'axe b.

III-5-2- Partie anionique (NO_3^-).

La partie anionique représente l'anion nitrate NO_3^- , l'atome N se trouve en position générale et forme avec les atomes d'oxygènes un tri régulier (un atome d'azote N2 et trois atomes d'oxygène O1, O2 et O3) elles sont caractérisés par un seul type de liaisons N-O, avec des distances N-O et angles de liaisons O-N-O présente dans le (tableau 08).

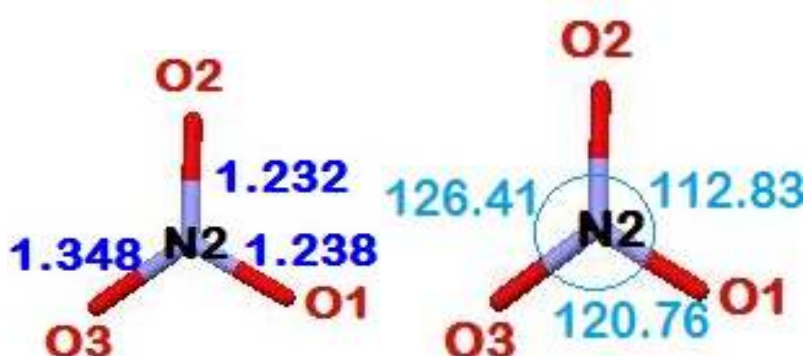


Figure 16: Les distances et les angles de liaisons N—O dans l'anion du composé (NA).

Dans la couche inorganique, les planités trigonaux des anions nitrates sont inclinées de 44,48 (6) par rapport au plan de leur couche. Un réseau de liaisons hydrogène N-H... O est établi entre les groupes ammonium et les anions nitrate. Dans l'ion nitrate, les différents longueurs de liaison N-O sont des valeurs considérablement, mentionnés dans le tableau suivant.

Tableau 08: Distances N-O (Å) et Angles de liaisons O-N-O (°) de l'anion nitrate.

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
N2	O1	1.238	O1	N2	O2	112.83
N2	O2	1.232	O2	N2	O3	126.41
N2	O3	1.348	O3	N2	O1	120.76

Il ya quatre anions en position inverse l'un à l'autre dans la maille du composé (NA) (**figure 17**).

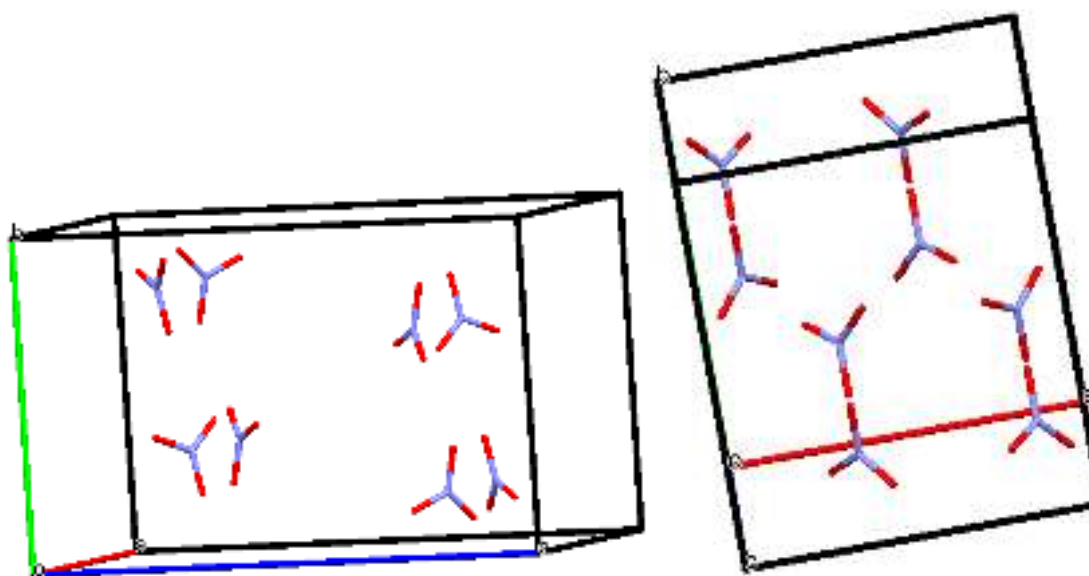


Figure 17: Les anions dans la maille du composé (NA).

L'entité anionique parallèle à l'axe **a** se développe en zig-zag le long de l'axe **c**.

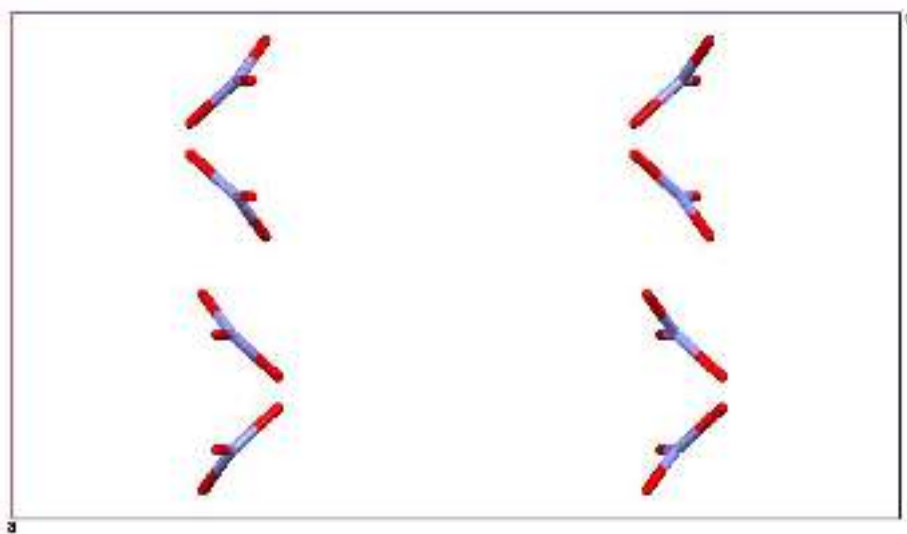


Figure 18: Projection des couches anioniques suivant l'axe b.

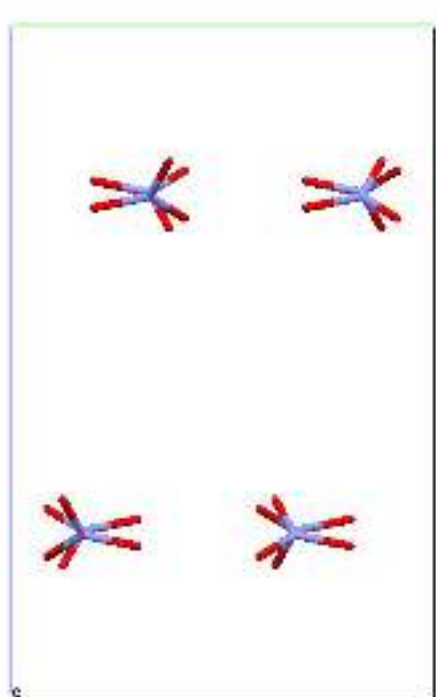


Figure 19: Projection des couches anioniques suivant l'axe a.

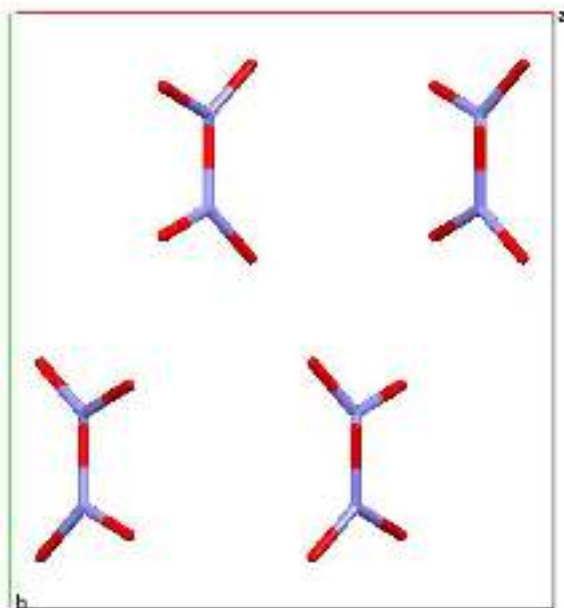


Figure 20: Projection des couches anioniques suivant l'axe c.

III-6- Environnement des différentes entités.

III-6-1- Environnement du cation ($C_6H_8O^+$).

L'entité cationique est entouré par trois anions, via trois interactions intermoléculaires de type N-H...O (N1—H1A...O1), (N1—H1B...O2), (N1—H1C...O3), (figure 22).

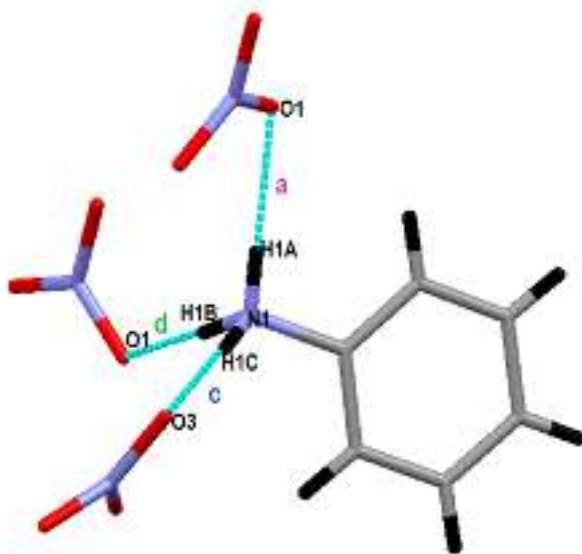


Figure 21: Environnement du cation dans le composé (NA).

III-6-2- Environnement de L'anion (NO_3^-).

L'anion nitrate établit cinq liaisons hydrogène de type N–H...O avec trois cations alinium : (N1–H1A...O1), (N1–H1A...O2), (N1–H1B...O1), (N1–H1B...O3), (N1–H1C...O3).

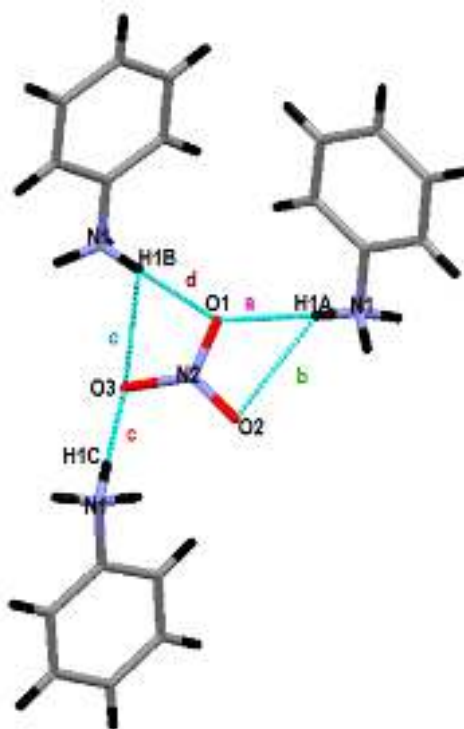


Figure 22: Environnement de l'anion dans le composé (NA).

III-7- Graphes et Motifs des liaisons hydrogènes du composé (NA).

La cohésion dans l'arrangement atomique du composé nitrate d'anilinium est assurée par l'existence de cinq liaisons hydrogène différentes (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*), cinq liaisons forte (N—H...O). Pour étudier la corrélation de ces liaisons, on a utilisé la théorie des graphes de Bernstein.

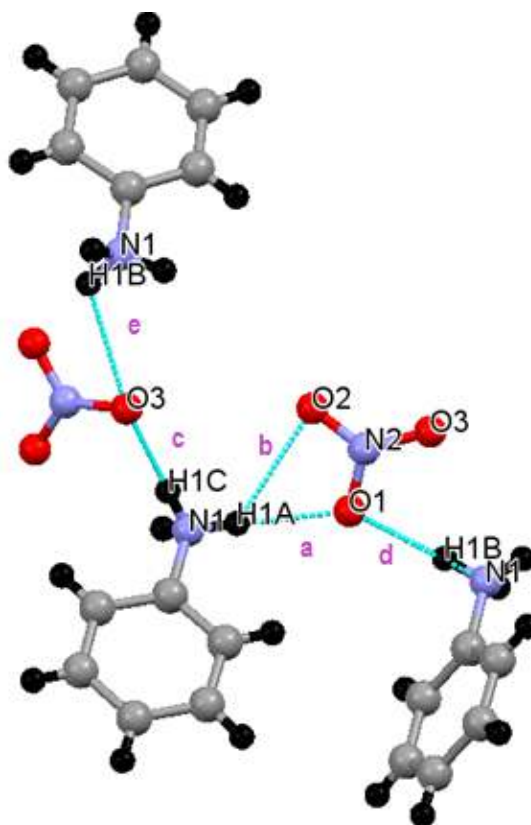


Figure 23: Les modèles des liaisons hydrogène du composé (NA).

- **La chaîne infinie.**

La structure NA présente des liaisons hydrogène de type N—H...O notées *a*, *d* établie entre l'oxygène **O1** du cation et l'hydrogène **H1A** lié à l'atome **N1** du même cation, et l'oxygène **O1** du cation et l'hydrogène **H1B** lié à l'atome **N1** du cation successivement, la combinaison des liaisons hydrogènes *a*, *d* conduit à une chaîne infinie $G_2^1(4)$ de quatre motifs, mettant en jeu deux donneurs et un accepteur.

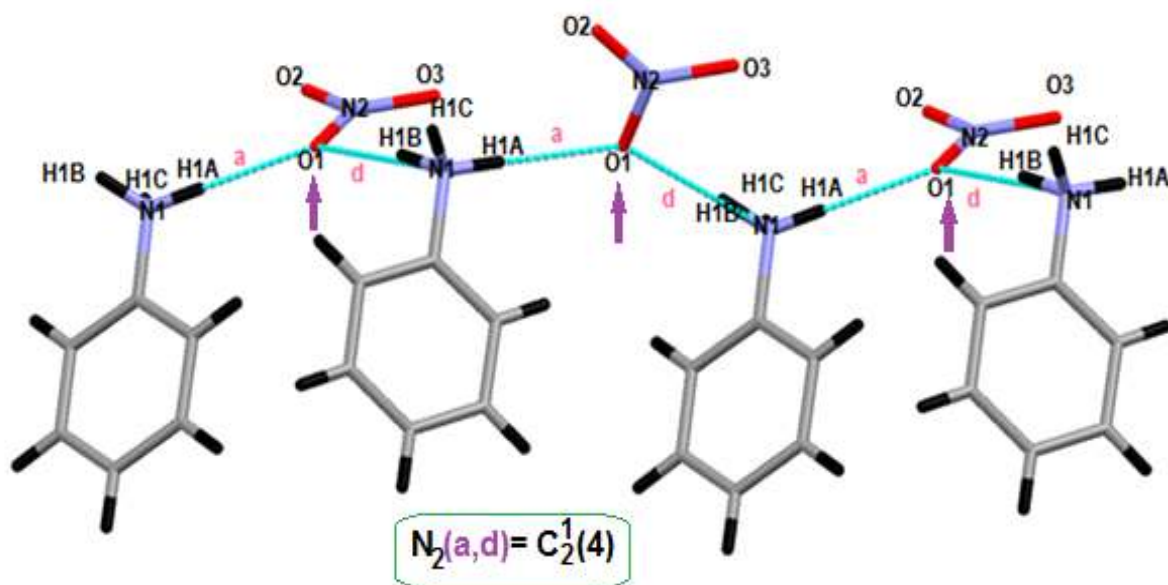


Figure 24 : Chaîne infinie de la liaison (a, d).

- Les cycles.

Les liaisons (a, b), (d, e) forment un cycle $R_1^2(5)$ (5) de cinq motifs, mettant en jeu un donneur et deux accepteurs.

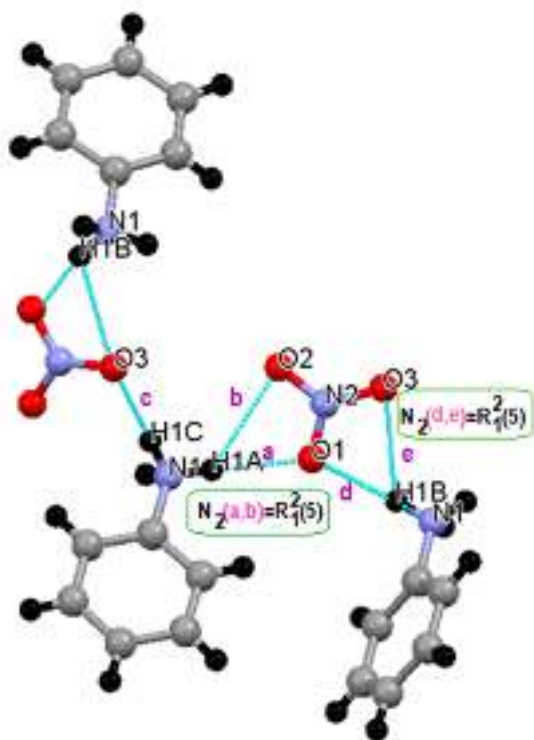


Figure 25: Chaîne finie $R_1^2(5)$ des liaisons (a, b), et (b, e).

La structure cristalline du (NA) comporte des liaisons hydrogène de type N—H...O qui sont des liaisons inter-unités asymétriques notées **a, c, d** et sont caractérisées par un cycle $N_3 = R_5^6$ (16) de 16 motifs, mettant en jeu cinq donneurs et six accepteurs.

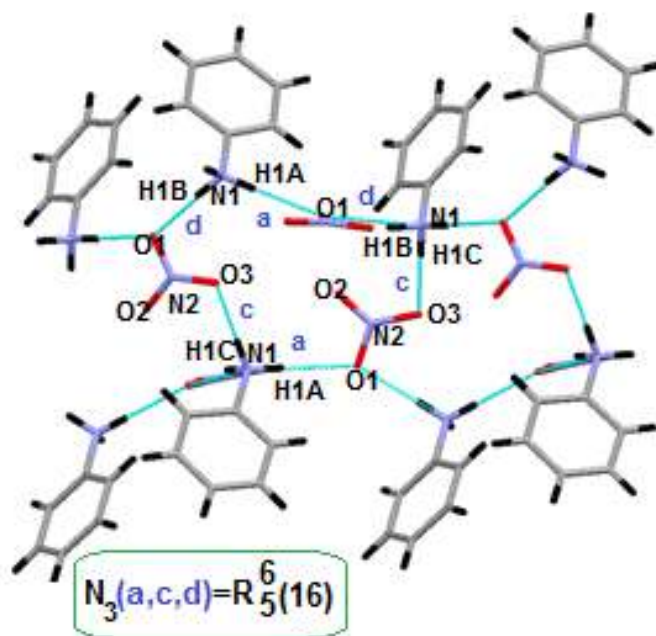


Figure 26 : Cycle $R_5^6(16)$ formés par les liaisons a, c et d.

L'interconnexion entre les cycles $R_5^6(16)$ dans le composé (NA) permet la formation de clusters (figure 27).

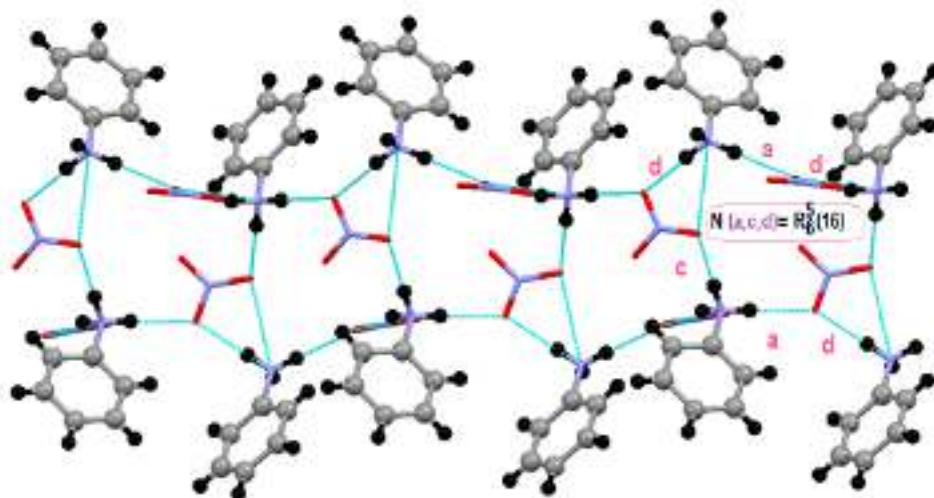


Figure 27 : L'interconnexion entre les cycles $R_5^6(16)$ dans le composé (NA).

IV. Conclusion.

Nous avons présentés dans cette partie du travail la synthèse d'un nouveau composé hybride. Nous avons également étudié la structure cristalline de ce composé à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante.

Ce composé nitrate d'anilinium (NA) est construit à bases d'une unité asymétrique constituée d'un cation $C_6H_8O^+$ et d'un anion hypophosphite NO_3^- le développement suivant les trois directions de l'espace, conduit à des plans cationiques et anioniques. La structure de ce composé est cristallisée sur un système orthorhombique avec un groupe d'espace Pbc_a.

Le composé est cristallisé dans des différents systèmes cristallins, la cohésion et la stabilité des structures sont assurées par des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène.

Référence

1. Handbook of chemistry and physics 69th edition, ed. C. press, 1988-1989.
2. M. Masson, Nouveau traité de chimie minérale, paris **(1956)**.
3. Aniline - Edition : Mise à jour 2010 Page 2 / 11 www.inrs.fr/fichetox
4. Melanie Rademeyer ($C_6H_8N^+$, NO_3^-) Acta Cryst. **(2004)**. E60, o958-o960.
5. Sheldrick, G. M. SHELXS97 and SHELXL97. University of Goettingen, Germany **(1997)**.
6. F. Macrae et al. Appl. Cryst. 53**(2020)**226–235.

CONCLUSION GÉNÉRALE.

Conclusion générale

Les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire, ils participent au transfert d'énergie via leurs richesses en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène. Les recherches sur les matériaux hybrides « organiques-inorganiques » visent à produire des propriétés et des fonctions souhaitables, en mettant en évidence ou en améliorant les propriétés optiques, électrochimiques, magnétiques ou électroniques et en même temps à réduire ou à éliminer complètement les effets indésirables.

Avant d'entreprendre l'étude structurale de nouveau composé obtenu, nous avons présenté une bibliographie sur les liaisons hydrogène, principe de la méthode de Bernstein (méthode des graphes) qui simplifie la description des réseaux complexes de liaisons hydrogène, nous avons aussi abordé une présentation rapide sur la méthode de caractérisation (rayon- X), logiciel WINGX et le logiciel MERCURY.

L'objectif principal de nos études menées au cours de ce travail est d'étudier le comportement structural et les propriétés physiques d'un nouveau composé hybride.

Ce travail concentré sur la réaction de protonation tandis que la diffraction des rayons X prouve que le transfert de protons s'est produit et met en évidence les liaisons hydrogène sous la forme cristalline du composé nitrate d'anilinium (NA). La structure étudiée est formée d'une entité anionique NO_3^- et d'une entité cationique $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}^+$, elle se cristallise sur un système orthorhombique avec un groupe d'espace Pbc_a.

L'empilement cristallin est formée par une alternance des couches anioniques et des couches cationiques, connectés par des liaisons hydrogène fortes de type N-H...O formant la structure tridimensionnelle de ce composé (NA).

Les liaisons hydrogène à une grande influence sur la géométrie des molécules, ce sont le facteur clé pour identifier et comprendre les macromolécules.

Résumé

La structure cristalline d'un nouveau composé hybride nitrate d'anilinium a été déterminée par diffraction des rayons X. Le composé cristallise dans un groupe d'espace pbca du système Orthorhombique avec $Z=8$, les paramètres de maille sont : $a = 9.255 (4) \text{ \AA}$, $b = 10.161 (4) \text{ \AA}$, $c = 16.188 (5) \text{ \AA}$, $V = 1522.4 (10) \text{ \AA}^3$. La structure de $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}^+, \text{NO}_3^-)$ montre des interactions importantes via les liaisons hydrogènes entre les anions et les cations et donne naissance à un réseau suivant les trois directions de l'espace.

La jonction entre les couches anioniques et les couches cationiques est assurée par la liaison hydrogène de type $(\text{N}-\text{H}\dots\text{O})$.

Abstract

The crystal structure of hybrid material anilinium nitrate (NA) has been determined using X ray diffraction data. The compound crystallizes in the orthorhombic system with space group PbcA and cell parameters: $a = 9.255 (4) \text{ \AA}$, $b = 10.161 (4) \text{ \AA}$, $c = 16.188 (5) \text{ \AA}$, $V = 1522.4 (10) \text{ \AA}^3$ and $Z=8$. The X-ray crystal structure of the title compound $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}^+, \text{NO}_3^-)$ shows important interactions via hydrogen bonds between anions and cations and gives rise to a network following the three directions of space.

The junction between the anionic and cationic layers is ensured by hydrogen bonding of the type $(\text{N} - \text{H} \dots \text{O})$.

ملخص

في هذا الملخص تم تحديد التركيب البلوري لمركب نترات الأنيلينيوم الهجين الجديد عن طريق الأشعة السينية ، حيث يتبلور هذا المركب في المجموعة الفضائية pbca في نظام orthorhombique ابعاد هذه الاخيرة هي كالتالي :

$Z=8$ مع $a = 9.255(4) \text{ \AA}$, $b = 10.161(4) \text{ \AA}$, $c = 16.188(5) \text{ \AA}$, $V = 152.4(10) \text{ \AA}^3$.

يظهر هيكل المركب $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}^+, \text{NO}_3^-)$ ترابطات مهمة عبر روابط هيدروجينية من النوع $(\text{N} - \text{H} \dots \text{O})$ بين الانيونات والكاتيونات و التي تشكل الشبكة البلورية.