

République Algérienne Démocratique et Populaire

Université Mentouri-Constantine

*Faculté des Sciences exactes
Département de Chimie*

ANNEE : 2008

N° d'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté devant l'université Mentouri-Constantine

Par M^{elle} MOUSSA SLIMANE NABILA

INTITULÉ

Etude de l'influence de la géométrie et de la protonation de l'anion sur le réseau et le graphe des liaisons hydrogène dans les composés hybrides

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTÈRE

SPÉCIALITÉ : CRISTALLOCHIMIE

Jury :

Mr. H. MERAZIG Président
Professeur. Université Mentouri-Constantine

Mme A.CHEROUANA..... Rapporteur
Maître de conférences. Université Mentouri-Constantine

Mme L. BENDJEDDOU.....Examinatrice
Maître de conférences. Université Mentouri-Constantine

Mr A.BOUDRAA.....Examineur
Maître de conférences. Université Mentouri-Constantine

Mr A.BENABBAS.....Examineur
Professeur. Université de Jijel

A la lumière de ma vie Mes parents

Mon frère NASRODDINE

Mes sœurs NADJOUA et WIDED

A MOUNA et KANZA

A NADJEH

A Mohamed Abdelatif

A FATIHA, MERIEM et NAWEL et tous mes amis

*A tous ceux qui ont contribué un jour à mon éducation
et formation,*

Je dédie ce travail.

Remerciement

Le travail présenté dans ce manuscrit a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Moléculaire du Contrôle de l'Environnement et de Mesures Physico-chimiques à l'Institut de Chimie à l'Université Mentouri-Constantine.

Mes plus chaleureux remerciements vont vers Mme.Cherouana, qui a dirigé mes travaux de thèse. J'ai énormément appris durant l'année passée en compagnie de Mme.Cherouana; elle a notamment su me communiquer sa rigueur scientifique, mais aussi son enthousiasme pour la recherche.

Je remercie sincèrement Mr M^{ed} Abdellatif Benseguni de m'avoir toujours épaulée dans les moments difficiles, d'avoir donné sans compter de son temps et de ses conseils dans le cadre de ma thèse. J'ai aussi été touchée qu'il m'ait fait part de ses nombreuses idées et réflexions scientifiques.

Je remercie vivement les membres de mon jury, en premier lieu M.Merazig, qui m'a fait l'honneur de présider Mon jury, et aussi MM.Bendjeddou, Mr Boudraa, M. A. Benabbas, d'avoir accepté de juger mon travail. J'ai été particulièrement sensible à leur lecture attentive de mon mémoire ainsi qu'à la réelle attention qu'ils ont porté à ce travail.

Merci aussi à ceux qui ont participé à mon travail de thèse ; je pense particulièrement à Guenifa Fatiha.

Je tiens également à remercier toute la promo de magistère de l'année 2006-2007.

Pour finir, je remercie tous les membres du Laboratoire LACMOM pour l'ambiance décontractée qu'ils créent au quotidien.

Merci à l'ensemble des chercheurs du laboratoire.

Un merci tout particulier à mes amies, Nadjeh, Fatiha, Asma, Nawel et Meriem pour leur agréable et joyeuse compagnie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	7
PREMIERE PARTIE	
CHAPITRE I : LES LIAISONS HYDROGENE	
I- introduction	12
II- Définition de la liaison hydrogène	12
III- les différentes configurations de la liaison hydrogène	21
IV- Quelques propriétés de la liaison hydrogène	24
V- liaisons hydrogène dans les systèmes biologiques	24
VI-Description d'un réseau de liaisons hydrogène dans une structure cristalline. « Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène »	25
CHAPITRE II: LES ACIDES AMINES	
I- Généralités	29
II- Les acides aminés standards de la protéine	29
DEUXIEME PARTIE	
CHAPITRE I : LIAISON HYDROGEN DANS LE COMPOSE DL-ASPARAGINIUM NITRATE	
I- Introduction	44
II- -Synthèse	44
III- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure	44
IV- Unité asymétrique	46
V- Réseau de Liaison hydrogène dans le composé DL-asparaginium nitrate	47
V-1 Liaisons hydrogènes formées par l'entité cationique	48
V-2 Réseau de liaisons hydrogène	49
V-2-a- Liaison de type O-H.....O	49
V-2-b- Liaison de type N-H.....O	50
V-2-c- liaison de type C-H....O	50
V-3 Graphe de modèle de liaison hydrogène de la structure	51
V-3-1- Graphe qualitatif	51

V-3-2- Graphe qualitatif	64
VI-Description de la structure	65
VII-Discussion de la structure	71
VIII- Conclusion	78
CHAPITRE II : LIAISON HYDROGENE DANS LE COMPOSE GLYCINIUM NITRATE	
I- introduction	81
II- Synthèse	82
III- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure	82
IV- Unité asymétrique	84
V- Réseau de liaison hydrogène dans le composé glycinium nitrate	84
V-1-Liaisons hydrogène formées par l'entité cationique	86
V-2-Réseau de liaisons hydrogène	87
V-2-1- Liaisons hydrogène de type N-H...O	87
V-2-2- Liaisons hydrogène de type O-H...O	87
V-2-3- Liaison hydrogène de type C-H...O	87
V-3- Graphe du modèle des liaisons hydrogène	88
V-3-1- Graphe qualitatif	88
V-3-2- Graphe qualitatif	94
VI- Description de la structure	94
VII- Discussion de la structure	97
VIII- Conclusion	102
CONCLUSION GENERALE	104
ANNEXES	107

introduction générale

La chimie présente la particularité d'être une science relativement récente apparue seulement à la fin du XVIIIème siècle, à la suite des travaux et des réflexions de Lavoisier, il y a un peu plus de deux cents ans. Avant Lavoisier, l'étude de la matière et des quelques réactions chimiques qui avaient été découvertes étaient considérées sous l'angle de l'alchimie, une pseudoscience ésotérique.

A partir du début du XIXème siècle, les chimistes ont employé des méthodes rigoureuses rendues possibles par les progrès de la physique, particulièrement grâce aux travaux sur les gaz et sur l'électricité.

Vers la fin du XIXème siècle, les premières théories sur la matière ont permis de simplifier la chimie. Ces théories recouvrent deux domaines :

- Celle de la structure moléculaire, avec la notion de valence et de stéréochimie,
- Celle de la réactivité chimique, qui se base sur les études cinétique et thermodynamique.

Au cours du XXème siècle, ce sont les théories des mécanismes réactionnels, qui vont permettre de grandes avancées de la chimie. Les mécanismes réactionnels justifient les réactions chimiques par des déplacements d'électrons entre des groupes d'atomes et des déplacements inter ou intramoléculaires [1-3] donnant la naissances de la liaison chimique pour former ainsi un assemblage appelé, selon les cas, « molécule », « complexe », « ion polyatomique », « cristal » ou « solide amorphe ». Ces liaisons peuvent se former entre atomes de même famille ou de familles différentes. La forme de ces édifices poly atomiques complexes ne dépend pas seulement des liaisons chimiques covalentes, mais aussi d'une famille de liaisons, qu'on classe sous le nom de **liaisons hydrogène**.

Dans le but de comprendre l'influence des liaisons hydrogène sur des structures cristallines complexes constituées par des composés élémentaires de l'ADN (bases azoté) et des protéines (acides aminés) associé à des acides minéraux. Des techniques de diffraction des rayons X sont utilisées pour collecter le maximum d'information sur les structures de ces complexes moléculaire

Depuis la découverte du rôle dominant que jouent les liaisons hydrogène dans le processus biochimique, plusieurs tentatives ont été faites pour comprendre le modèle formé par ces liaisons. L'utilisation de « la théorie des graphes » pour décrire les

réseaux cristallins formés par les liaisons hydrogène a réalisé un grand bond dans l'étude de ces structures, établies essentiellement par ce type de liaisons [4, 5]. Une spécifique notation caractéristique dans ces graphes a été introduite, ce qui a motivé plusieurs chercheurs à explorer ce domaine, notamment dans la chimie organique [6, 7]. Après examen de la base de définitions et utilisations de graphes fixe, les propriétés directionnelles de liaisons hydrogène sont maintenant incluses dans le traitement [8]

Nous proposons dans ce travail l'étude de nouveaux composés hybrides en utilisant l'acide nitrique pour son caractère protonant sur des matrices organiques (acides aminés) riches en liaisons hydrogène. Plusieurs investigations ont déjà été faites dans ce domaine par notre équipe [9-11]

Ce mémoire est constitué de deux parties:

- *La première partie bibliographique*, traite des liaisons hydrogène et des acides aminés. Nous présenterons la méthode de construction des graphes du modèle de liaisons hydrogène, utilisée pour décrire nos structures.

- *La deuxième partie expérimentale*, comprend la description de deux nouveaux composés synthétisés :

- o DL-asparaginium nitrate.
- o glycinium nitrate.

1- *V.BENSAUDE .Bernadette. STENGEERS Isabelle. Histoire De La Chimie, La Découverte.1998.*

2- *B.B.VIDAL. Histoire de la Chimie, Que sais-je ? . 1998*

3- *B.WOJTKOWIAK. Histoire de la Chimie, Technique et Documentation – Lavoisier.1988.*

4- *M.C. Etter. Acc. Chem. Res. 23: 120-126.1990*

5- *M.C. Etter, J.C. MacDonald and J. Bernstein. Acta Cryst. B46: 256-262.1990.*

6- *J. Bernstein, M. Etter and J.C. MacDonald. Chem. Soc, Perkin Trans. 2, 695-698.1990.*

7- *J. Brenstein, R.E. Davis, L. Shimoni and N. Shang. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 34: 1555-1573.1995.*

8- *J. Grell, J. Bernetien and G. Tinhofer. Acta Cryst. B55 :o1030-o1043.1999.*

9- *A. Cherouana, N. Benali-Cherif, L. Bendjeddou and Merazig.H. Acta Cryst. E58:o1351-o1353. 2002.*

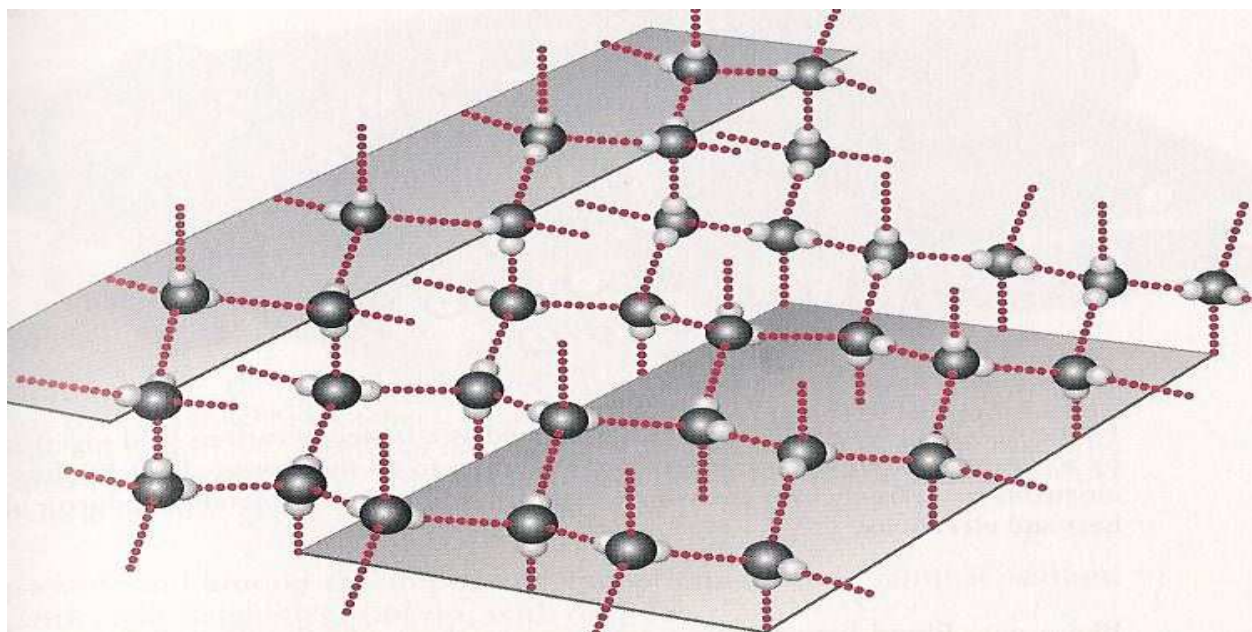
10- *A. Cherouana, L. Bendjeddou and N. Benali-Cherif. Acta Cryst. E59 :o1790-o1792. 2003.*

11- *A. Cherouana, L. Bendjeddou and N. Benali-Cherif. Acta Cryst. E59 :o180-o182. 2003.*

première partie

Chapitre I

LES LIAISONS HYDROGENE



I- INTRODUCTION

La liaison hydrogène est une forte interaction à la base de structures d'un grand nombre de composés, essentiellement biologiques. Cette forte présence fait qu'elle soit intensivement étudiée, et ce, dans plusieurs domaines.

De nombreux articles, revues, et livres sont apparus ces dernières années traitant la liaison hydrogène et ses propriétés physico-chimiques, ce qui a poussé les chercheurs à développer plusieurs approches mathématiques et physiques qui s'intéressent essentiellement à l'étude de la structure, de l'énergie, et des propriétés électroniques de la liaison hydrogène [1].

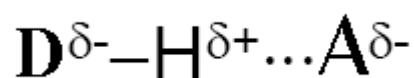
Un des premiers livres importants étudiant la liaison hydrogène est celui de Pauling, intitulé « la nature de la liaison chimique » [2]. Ce livre retrace toute l'histoire de la liaison hydrogène et fut la base de tous les travaux sur cette liaison.

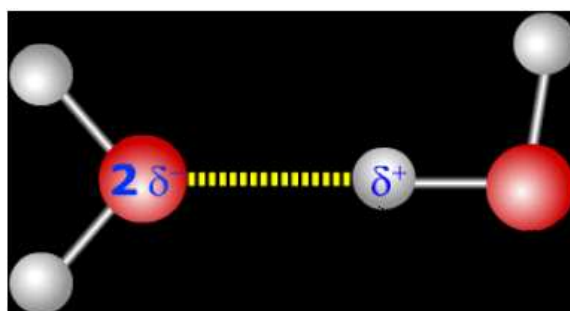
Le développement des techniques expérimentales et théoriques, telles que la diffraction des RX et des neutrons, la méthode AIM (Atomes In Molécules) [3], la théorie de Bernstein [4] ont permis l'identification, l'étude et la description de cette liaison qu'on retrouve actuellement dans les gaz, liquides et solides.

Ce chapitre retrace l'histoire de cette liaison en donnant la définition, les différentes catégories et les théories utilisées pour aborder nos structures.

II- Définition et catégories des liaisons hydrogène

La **liaison hydrogène** est une interaction attractive de basse intensité (20 fois plus faible que liaison covalente classique) [5] entre un donneur de proton « D » et un accepteur de proton « A » d'une même molécule ou de deux molécules différentes. La liaison hydrogène s'établit quand l'atome d'hydrogène est engagé entre un hétéroatome « D » tels que N, O et F, et un atome « A » présentant un excès d'électrons par rapport à l'atome « D » [1, 2, 6- 9].





Toute fois, l'expérience et les résultats théoriques ont montré que, même C-H peut être impliqués dans les liaisons hydrogène et les électrons π peuvent agir en tant qu'accepteurs de protons dans de nombreux systèmes chimiques [1, 8].

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : D-H.
- L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A.

Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit.

Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faible. Les propriétés de ces trois types sont mentionnées dans le tableau I.

Tableau I : Caractéristiques générales des liaisons hydrogène. Les informations numériques donnent seulement les intervalles [10].

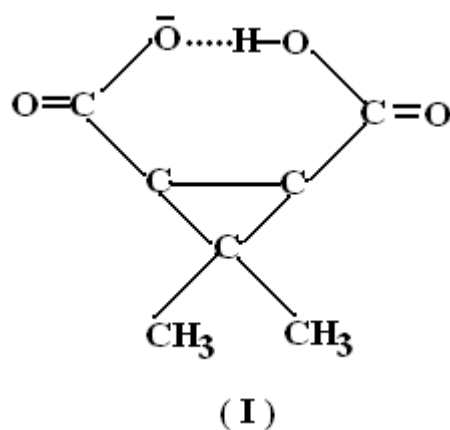
	Liaisons Fortes	Liaisons modérées	Liaisons faibles
Type d'interaction X-H...Y	Majoritairement Covalente	Majoritairement électrostatique	Électrostatique
Distances	X-H \approx H...Y	X-H < H...Y	X-H \ll H...Y
H...Y (Å)	~1.2-1.5	~ 1.5-2.2	>2.2
X-H (Å)	0.08–0.25	0.02–0.08	<0.02
X...Y (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
X-H...Y (°)	170-180	>130	>90
Energie de la liaison (kcal. mol ⁻¹). Suggérée par Emsley (1980).	15-40	4-15	<4
valence ν_s en IR (cm ⁻¹)	25%	10-25%	<10%
RMN H1 (ppm)	14-22	<14	-----

1. Liaisons hydrogène fortes :

Les liaisons hydrogène fortes sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur. Une déficience d'électrons dans l'atome donneur, provoque une attirance de l'électron de l'atome d'hydrogène vers cet atome, augmentant ainsi la charge positive du proton, alors que

l'excès d'électron dans le groupe accepteur augmente la charge négative le poussant à créer ainsi une interaction avec le proton. Cette façon de se lier, fait que la liaison hydrogène forte est parfois appelée liaison hydrogène ionique.

Les liaisons hydrogène fortes sont aussi formées quand la conformation de la molécule est telle qu'elle force les groupes donneurs et les groupes accepteurs neutres à se lier par le biais d'un atome d'hydrogène. Elles sont connues dans ce cas sous le nom de liaisons hydrogène fortes forcées comme dans l'ammonium hydrogen carbonate [11].



1-1- Liaisons hydrogène de type O-H... O :

Ce type de liaisons peut être divisé en deux groupes :

- Liaison O-H...O ioniques (O-H...O⁻ et O⁺-H...O).
- Liaison O-H...O neutre (O-H...O).

- Liaisons hydrogène de type O-H... O⁻ :

On retrouve la liaison hydrogène de type O-H...O⁻ comme interaction intramoléculaire dans les anions organiques, dans quelques acides carboxyliques, et dans des sels des anions hydroxydes. Les longueurs de liaisons H...O sont dans l'intervalle [1.2 Å, 1.6Å], avec allongement considérable de la longueur de la liaison covalente O-H [12].

Le tableau II et la figure 1 donnent les longueurs de liaison de type O-H...O⁻ observées dans certains composés contenant l'anion maleate comme Imidazolium hydrogène maleate [13] et potassium hydrogène maleate [14], (II); potassium hydrogène chloro maleate [15], (III); et lithium hydrogène phthalate methanolate [16], (IV), qui sont déterminés par la diffraction des neutrons, et la longueur de liaisons H...O⁻ est dans l'intervalle 1.2-1.6 Å (fig. 1).

Tableau II : longueurs de liaison hydrogène de type O-H...O⁻

Structure du cristal	H...O (Å)	O-H (Å)	O...O (Å)	O-H...O ⁻ (°)
Imidazolium hydrogène maleate [13]	1.196(4)	1.195(4)	2.393(3)	176.8(4)
Potassium hydrogène maleate [14]	1.204(4)	1.199(4)	2.437(4)	-----
Potassium hydrogène chloro maleate [15]	1.206(5)	1.199(5)	2.403(3)	175.4(4)
Lithium hydrogène phthalate methanolate [16]	1.203(5)	1.203(5)	2.393(4)	169.3(6)

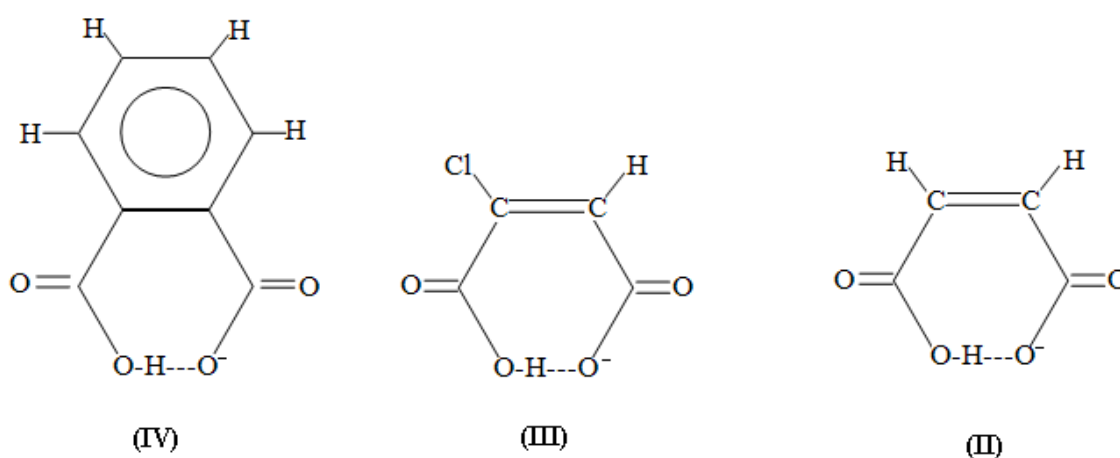


Figure 1 : Liaison hydrogène O-H...O⁻ dans quelques anions organiques.

- liaisons hydrogène de type O⁺-H...O :

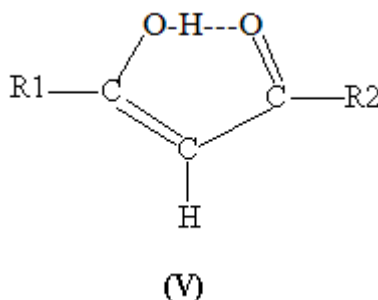
Les liaisons hydrogène fortes de type ⁺O-H...O observées dans les acides forts hydratés sont associés avec le concept du proton hydraté, tel que 2-nitro-1,3

indandione dihydraté, l'acide fluorhydrique, nitrique, bromique, sulfurique monohydraté, etc...

La distance O...O augmente avec la taille du complexe ou de cluster de 2.41 à 2.50 Å pour les acides mono hydratés, 2.42 à 2.52 Å pour les acides dihydratés et 2.44 à 2.89 Å pour les acides trihydratés. Dans les acides mono ou dihydratés le cation oxonium forme des liaisons hydrogène avec l'anion.

- *liaisons hydrogène de type O-H... O:*

La liaison hydrogène neutre O-H...O est observée dans les structures cristallines de la β -diketo enols et dans quelques acides dibasiques. Le composé contenant le 3-keto 1-hydroxy, (V), a une configuration plane génère une liaison hydrogène intramoléculaire O-H...O forte [12].

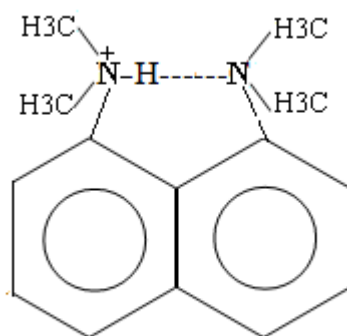


1-2- *Liaisons hydrogène de type N-H... N:*

Ce type de liaisons est considéré comme liaisons ioniques.

- *Liaisons hydrogène de type N⁺-H... N:*

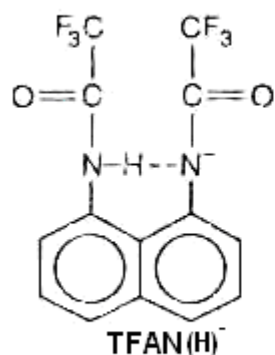
Les liaisons hydrogène fortes N⁺-H...N sont observées dans les structures cristallines des complexes binaires. Les molécules protonées dans une solution acide aqueuse deviennent des cations avec la formation de la liaison hydrogène N⁺-H...N, (VI), [12].



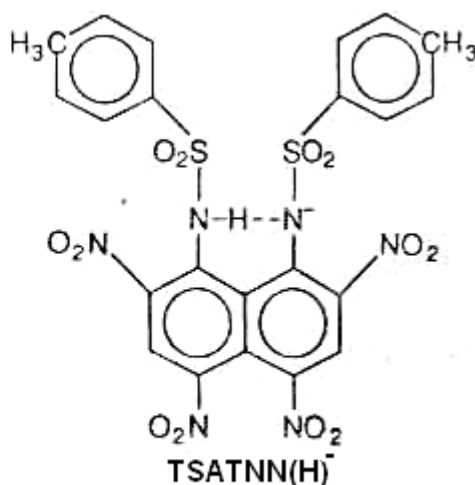
(VI)

• Liaisons hydrogène de type N-H...N⁻

La protonation de la 1,8-bis (diméthyle amine) naphthalène (DMAN) pour former un cation a été aussi observée dans les composés ayant des groupements -N-H acide, pour former des anions à liaison intramoléculaire de type N-H...N⁻, exemple du 1,8-bis (trifluoro acetamido) naphthalène (TFAN)(VII) et 1,8-bis(4-toluene sulphon amido)-2,4,5,7-tetranitro naphtelene (TSATNN)(VIII).



(VII)



(VIII)

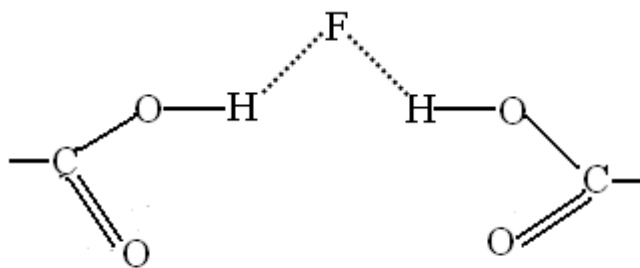
1-3- liaisons hydrogène des hétéroatomes:

Les liaisons hydrogènes habituels observées pour ce type sont :

O-H...F⁻, F-H...O⁻, O⁺-H...N, N⁺-H...O, N-H...O⁻ et N-H...F⁻.

Les calculs théoriques des géométries et des forces d'énergies de (H₂N-H...OH)⁻ et (H₂N-H...F)⁻ sont données par Del Bene [17], avec les distances des liaisons H...O⁻

et $\text{H}\dots\text{F}^-$: 1.72 Å et 1.60 Å respectivement et les forces d'énergies : 16 kcal. mol⁻¹ (IX) [12].



(IX)

2- Liaisons hydrogène modérées :

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres. L'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène est l'atome accepteur possède un doublet libre d'électrons. Ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature. On les considère comme des liaisons hydrogène normales par rapport aux deux autres catégories qui sont des exceptions minoritaires. Ce sont les composants les plus importants et les plus essentiels des molécules et des fonctions biologiques.

- Liaison hydrogène de type O-H... O :

La liaison hydrogène moyenne la plus étudiée est de type O-H...O, pour laquelle des informations spectroscopiques et structurales sont disponibles. Dans les acides carboxyliques, acides aminés et leurs hydrates, les longueurs des liaisons hydrogène s'étendent sur une large échelle [1.403 Å - 2.008 Å], sous l'effet des différentes combinaisons des groupements donneurs et accepteurs de type O-H et O_w-H.

Le tableau III donne les longueurs de liaison de type O-H...O et O_w-H ...O observées dans certains composés.

	H...O (Å)	O-H (Å)	O...O (Å)	O-H...O (°)
Diglycinium sulfate [18]	0.82	1.77	2.567(2)	164
m-Carboxyphenyl ammonium perchlorate[19]	0.82	1.94	2.748(2)	170
	H...O (Å)	Ow -H (Å)	Ow ...O (Å)	Ow -H...O (°)
Guaninium sulfate monohydrate [20]	0.86	1.93	2.793(2)	178
Adéninium Diperchlorate monohydrate[21]	0.78	2.47	3.002(2)	127

3- Liaisons hydrogène faibles

Les liaisons hydrogène faibles sont formées quand l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison covalente avec un atome légèrement plus électropositif que lui comme dans C-H ou Si-H, ou quand l'accepteur n'a pas de doublets d'électrons libres, mais des électrons π comme dans un cycle aromatique.

- Liaison hydrogène de type C-H...O :

Les liaisons hydrogène de type C-H...O ont été observé dans les structures cristallines des nucléotides et des nucléosides [22] où la liaison –H...O varie de 2.08 à 2.53 Å.

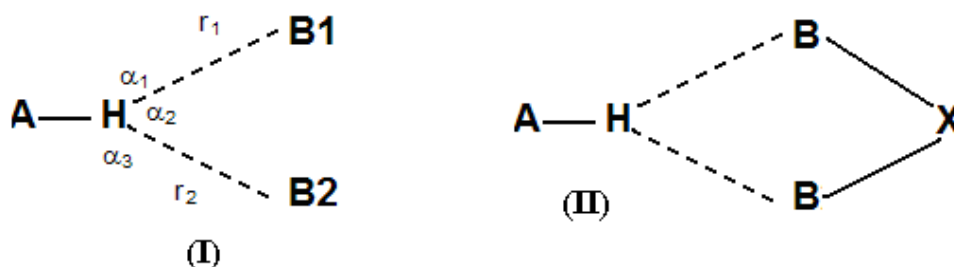
Le tableau IV donne les longueurs de liaison de type C-H...O

Structure du cristal	H...O (Å)	C-H (Å)	C...O (Å)	C-H...O (°)
Adéninium bisulfate hémisulfate[23]	0.95	2.20	2.912(3)	131
m-carboxyphenyl ammonium bisulfate[24]	0.95	2.43	3.2062(10)	139
Cytosinium bisulfate[25]	0.95	2.33	3.255(3)	164

III- Différentes configurations de la liaison hydrogène :

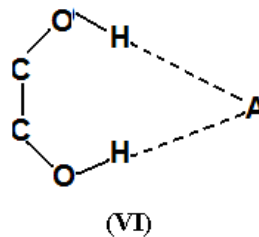
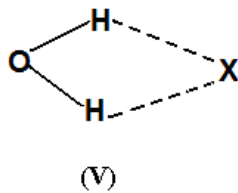
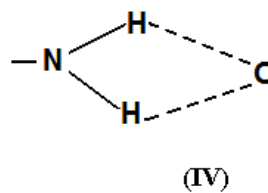
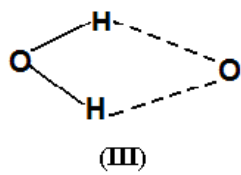
Dans les structures cristallines, l'empilement des molécules dépend de la forme et des différents types d'interactions présentes y compris les liaisons hydrogène.

Les liaisons hydrogène fortes sont presque linéaires avec un seul accepteur, alors que les liaisons hydrogène modérées peuvent impliquer deux accepteurs comme dans (I) et (II). Ces liaisons sont dites **liaisons hydrogène à trois centres** (*three-center hydrogen bond*) quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : une covalente, et deux hydrogène. L'atome d'hydrogène étant soumis à des forces attractives, il se situe dans le plan A, B1, B2 avec $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 360^\circ$.

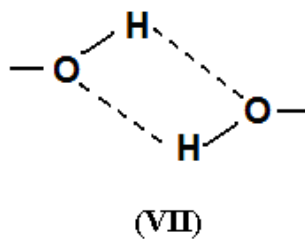


Les liaisons hydrogène à trois centres sont aussi dites « **bifurquées** » (*bifurcated*). Cette description a été utilisée pour la première fois dans la structure de α -glycine par Albercht et Corey [26], et confirmée par Jönsson et Kvik [27] avec la diffraction des neutrons. Ce terme est utilisé par Pimental et McClellan [28] pour décrire la configuration (III) dans la structure de l'eau. Elle est aussi possible pour les groupements amines, (IV).

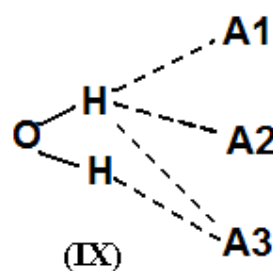
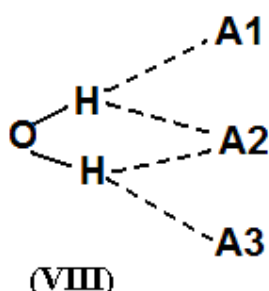
Le terme liaison hydrogène à trois centres est utilisé pour la configuration (I) et (II), et le mot **chélatée** est utilisé pour Les configurations (II), (III), (IV), (V) et (VI). Jamvüz et Dobrowolski ont utilisé le terme « **liaison hydrogène double** » pour la configuration (V) en étudiant les composés CH_2Cl_2 et CH_2Br_2 [29].



Quand l'atome d'hydrogène est désordonné, elle est dite liaison hydrogène **tandem**, (VII).

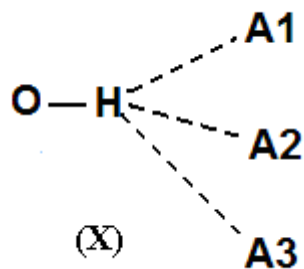


La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration **bifurquée**, où ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et font un angle de l'ordre de 50° (configurations VIII et IX). Cette configuration est observée dans certaines structures cristallines, mais elle est rare.

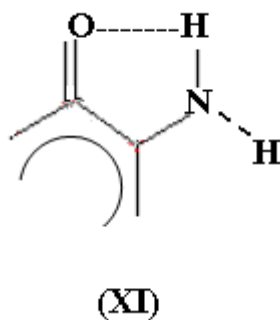


Les liaisons hydrogène à quatre centres (*four-center hydrogen bonds*), dans lesquelles il y'a présence de trois accepteurs, sont rarement observées dans les structures cristallines (1%). Elles sont présentes quand tous les angles D-H...A sont supérieurs à 90° et que l'interaction H...A est plus longue que celle observée dans

les liaisons hydrogène à trois centres. Dans certains cas cette interaction n'est pas considérée comme une liaison hydrogène, (X).



Gaultier et Hauw en 1969 ont mis en évidence la présence d'une liaison hydrogène à trois centres inter-intramoléculaire ayant une configuration idem a celle représentée dans XI [30].



IV- Quelques propriétés de la liaison hydrogène :

- L'une des caractéristiques les plus importantes de la liaison hydrogène ressort de sa définition, ainsi, si la formation de la liaison D-H...A est accompagné d'un affaiblissement de la liaison covalente D-H avec diminution concomitante à sa fréquence de dilatation [1, 2, 5, 6, 10], ceci est observé aux niveaux de la fréquence de dilatation qui se traduit par une considérable augmentation de la bande spectrale.

- Comme les liaisons covalentes, la liaison hydrogène est directionnelle : elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée. Elle n'est pas une interaction électrostatique du type force de Van Der Waals, entre des dipôles. La liaison hydrogène est en effet beaucoup plus intense (l'énergie de liaison est environ 10 fois supérieure à celle de la force de Van Der Waals).

- L'énergie de formation de la liaison hydrogène est de l'ordre des énergies mises en jeu dans les fluctuations thermiques à la température ambiante (27°C). Aussi, de telles liaisons peuvent se tordre, se rompre ou se restaurer à cette température.

- En outre, il existe une non négligeable densité électronique de transfert d'un accepteur de proton à un donneur [31].

- Enfin, la liaison hydrogène est capable de transférer des ions H^+ entre les molécules qu'elle lie.

V- liaisons hydrogène dans les systèmes biologiques :

V-1- Liaison de base Dans l'ADN et d'ARN :

La liaison hydrogène est importante dans la structure et les fonctions des biomolécules [32, 33], dans l'hélice α et le feuillet β de structures dans les protéines [34], entre les paires de bases d'ADN [35], et triple hélice de collagène [36, 37] ce qui a ouvert une nouvelle branche d'une science connue sous le nom de "la biologie structurale". L'empilement de la liaison hydrogène dans les acides nucléiques joue un rôle crucial dans la double structure hélicoïdale de l'ADN et l'ARN. Elle facilite les interactions via le processus de reconnaissance moléculaire et de réplication [33].

Ces propriétés ont poussé les théoriciens à utiliser plusieurs méthodes pour obtenir des informations sur la liaison hydrogène dans les couples de bases dans l'ADN [38,39].

Les liaisons hydrogène présentes dans les paires de base de l'ADN Guanine-Cytosine (G-C) et Adénine-Thymine (A-T) sont représentées dans la Fig. 2. Le calcul *ab initio*, sur les paires G-C et A-T fournit des informations intéressantes sur la force de la liaison hydrogène dans ces systèmes. Les énergies fournies par ces deux paires de bases sont respectivement 20.0 et 17.0 kcal / mol [38]. La liaison hydrogène est principalement responsable de la reconnaissance de phénomène de ligand d'ADN et les études sur les reconnaissances moléculaires aident à la conception de nouvelles molécules de drogue [40].

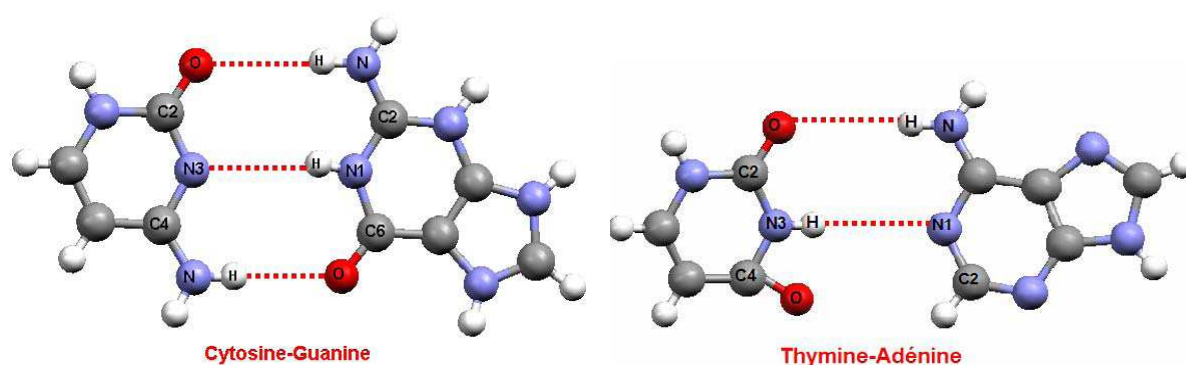


Figure2: Couples de bases azotés dans la structure de l'ADN

VI- Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène:

Le besoin d'une méthode systématique pour l'établissement du modèle de liaisons hydrogène (connectivité) a poussé Etter à proposer une méthode de construction d'un graphe de liaisons hydrogène [41]. La méthode a été développée et bien décrite par Etter, Mac Donald et Bernstein [42], puis par Etter en 1991 [43], Bernstein en 1991 [44] et Bernstein et ces collaborateurs en 1995 [4] en étudiant de nombreuses structures. Actuellement cette notation est en voie de devenir une nomenclature universelle pour les chimistes travaillant sur des structures basées sur des liaisons

hydrogène.

Quatre notations spécifiques ont été proposées par Bernstein et Etter pour identifier les différents types de liaisons hydrogène dans un cristal : (R) pour un cycle, (D) pour une chaîne finie, (C) pour une chaîne infinie, et (S) pour une interaction intramoléculaire.

La notation comprend également un indice « d » pour indiquer le nombre de donneurs de liaisons hydrogène, et un exposant « a » pour désigner le nombre d'accepteurs de liaisons hydrogène. Le nombre d'atomes participant dans la liaison, noté n (appelé degré par Etter) est mentionné entre parenthèses.

Le graphe des liaisons hydrogène s'écrit donc par la combinaison de ces notations et prend la forme $G^a_d(n)$ (avec $G = C, D, R$ ou S).

Sur la base de ces travaux et du fait que Bernstein n'utilisa pas la notion de symétrie dans sa notation, Grell et ses collaborateurs [45] complétèrent cette dernière en introduisant une notation supplémentaire qu'ils ont appelé « Graphe qualitatif ».

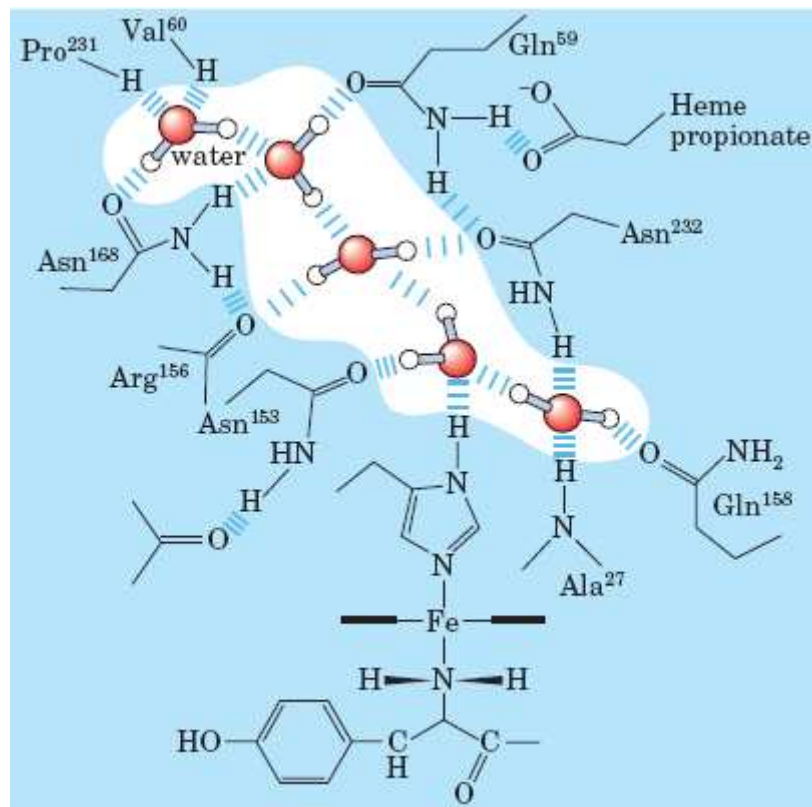
Cette notation est particulièrement utile pour comparer les réseaux de liaisons hydrogène de différentes structures cristallines (structures polymorphe), une famille de molécules semblables ou des molécules contenant les mêmes liaisons hydrogène de groupements fonctionnels.

Pour faciliter cette comparaison, Grell et ces collaborateurs proposent de minimiser la taille de la structure, en remplaçant une molécule par un point, de ce fait, la molécule peut être donneur ou accepteur de liaison hydrogène, et la liaison hydrogène est représentée par une flèche montrant la direction de la liaison hydrogène (\rightarrow et \leftarrow).

	Motif	Réseau de liaisons hydrogène où un seul type est présent
	G	C =Chaîne R = Cycle D =Chaîne finie S = liaison intramoléculaire
	Degré (n)	nombre de liaisons hydrogène indépendantes
Graphe quantitatif $G^a_d(n)$	$G^a_d(n)$	d = nombre de donneurs a = nombre d'accepteurs n = nombre d'atomes participants dans la liaison hydrogène
Graphe qualitatif $G a, d, [n]$	$N1 \left[\vec{a} \right]$ ou $N1 \left[\overset{\leftarrow}{a} \right]$	Graphe unitaire, [a] : liste de motifs où un seul type de liaison est présent \rightarrow = donneur-accepteur \leftarrow = accepteur-donneur
	$N2 \left[\vec{a}, \overset{\leftarrow}{b} \right], N2 \left[\vec{a}, \vec{b} \right], N2 \left[\overset{\leftarrow}{a}, \overset{\leftarrow}{b} \right], N2 \left[\overset{\leftarrow}{a}, \vec{b} \right]$	Graphe binaire, $\left[\vec{a}, \overset{\leftarrow}{b} \right]$: liste de motifs où deux type de liaisons sont présentes

Chapitre II

LES ACIDES AMINÉS



VI- GÉNÉRALITÉS

Le terme acide aminé définit une famille de composés dans lesquels on retrouve une fonction amine et une fonction acide carboxylique. La fonction amine peut être primaire secondaire ou tertiaire et la position relative des deux fonctions peut être α , β ... ω . Ce point de vue général doit prendre en considération deux éléments :

- L'interactivité des deux fonctions.
- L'importance biologique d'un nombre restreint d'acides, tous α -aminés, qui sont les constituants de la matière vivante.

VII- Les acides aminés standards de la protéine :

Sur un ensemble de quelques 300 aminoacides pour le moment inventoriés, seuls 20 de ceux-ci composent les protéines. Les noms de ces 20 acides aminés, dont le dernier à être caractérisé fut la thréonine en 1935, n'obéissent à aucune nomenclature et évoquent soit leurs sources, soit leurs propriétés physiques ou encore un quelconque caractère analytique.

On a l'habitude d'utiliser des abréviations à trois lettres ou à une lettre pour cette série de vingt acides aminés. Les animaux supérieurs sont incapables de biosynthétiser la totalité de ces acides aminés. Chez l'homme, l'isoleucine, la leucine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la thréonine, le tryptophane et la valine doivent être apportés par la ration alimentaire, ils sont qualifiés d'indispensables. A ceux-ci, on peut ajouter des acides aminés essentiels que l'organisme synthétise à une vitesse trop lente : l'arginine et l'histidine, qui sont indispensables pour le nouveau-né ou l'enfant.

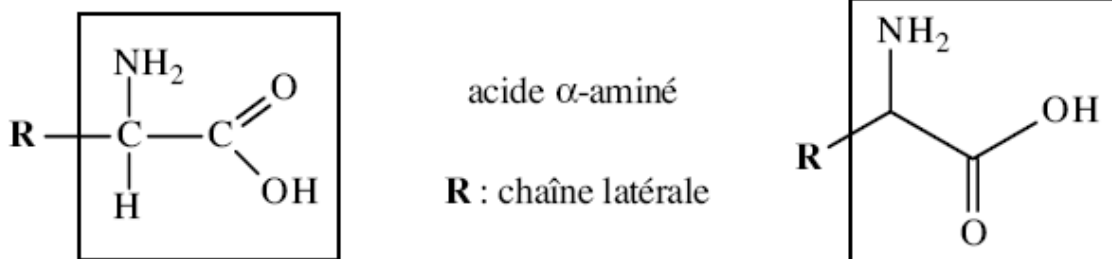
	Abréviations		Nom	Abréviations	
Alanine	Ala	A	Leucine	Leu	L
Arginine	Arg	R	Lysine	Lys	K
Asparagine	Asn	N	Méthionine	Met	M
Acide aspartique	Asp	D	Phénylalanine	Phe	F
Cystéine	Cys	C	Proline	Pro	P
Acide glutamique	Glu	E	Sérine	Ser	S

Glutamine	Gln	Q	Thréonine	Thr	T
Glycine	Gly	G	Tryptophane	Trp	W
Histidine	His	H	Tyrosine	Tyr	Y
Isoleucine	Ile	I	Valine	val	V

1- Formules générales:

Les aminoacides ont en commun d'être des molécules bi fonctionnelles portant un groupement **amine** (primaire) sur le carbone porteur du groupement **carboxyle**, dit carbone α . La fonction amine est une base et la fonction carboxyle est un acide (fonctions ionisables).

Ce sont des acides α -aminés (ou encore 2-amino-acides), exception pour la proline qui a une amine secondaire (acide α -iminé). Leur formule générique s'écrit :



Le résidu R est un résidu variable qu'on appelle chaîne latérale. On distingue :

- les R aliphatiques à :

- chaîne carbonée de type carbure, linéaire ou branchée

- chaîne carbonée portant des groupements fonctionnels (acide, amide, alcool,

thiol, amine, guanidine)

- les R cycliques :

- aromatiques

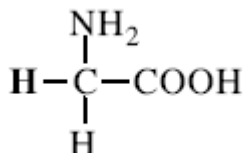
- hétérocycles à azote

Sept groupes d'acides aminés peuvent être définis par rapport à leurs chaînes latérales :

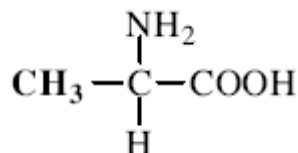
1-a- Groupe 1 : acides aminés aliphatiques

La chaîne latérale est une chaîne carbonée aliphatique linéaire ou ramifiée.

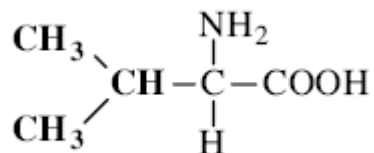
Glycine (Gly, G) :



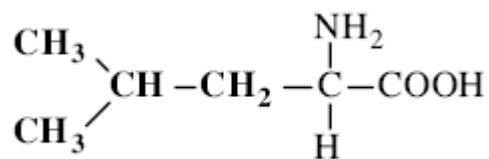
Alanine (Ala, A) : R est un groupement méthyle



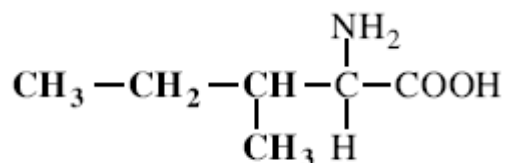
Valine (Val, V) : R est un groupement iso propyle



Leucine (Leu, L) : R est un groupement iso butyle



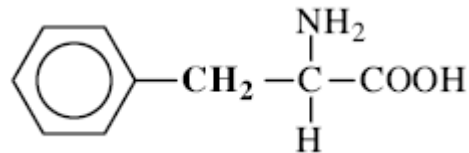
Isoleucine (Ile, I) : R est un groupement butyle secondaire



1-b- Groupe 2 : acides aminés aromatiques :

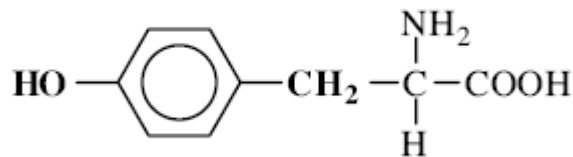
La chaîne latérale contient un groupe aromatique, structure cyclique à 6 électrons délocalisés.

Phénylalanine (Phe, F) : R est un groupement phényle



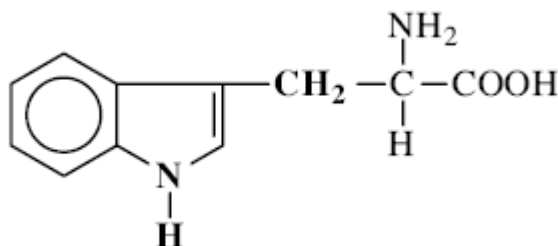
Tyrosine (Tyr, Y) : R est un groupement phénol

Les alcools aromatiques sont des acides très faibles dont la forme base conjuguée est un phénate.



Tryptophane (Trp, W) : R est un groupement indole

La délocalisation des électrons supprime les propriétés basiques de l'azote : le doublet électronique n'est plus un accepteur de protons.

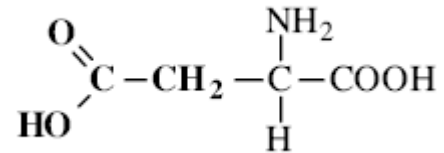


1-c- Groupe 3 : acides aminés di carboxyliques et leurs amides

La chaîne latérale contient un groupement carbonyle libre ou sous forme d'amide.

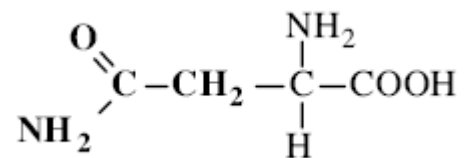
Acide aspartique (Asp, D) : groupement β -carboxyle

Le groupement β -carboxyle est ionisable. Il est chargé négativement à pH physiologique (forme base conjuguée).



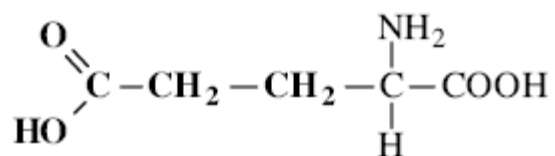
Asparagine (Asp, N) : amide de l'acide aspartique

Le groupement amide n'est pas protonable : le doublet électronique de l'azote est délocalisé et engagé dans une orbitale hybride sp^2 avec les atomes C et O.



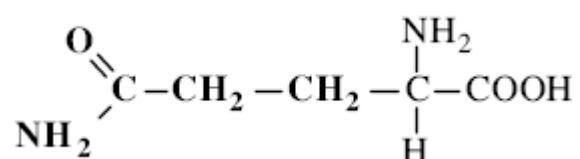
Acide glutamique (Glu, E) : groupement γ -carboxyle

Le groupement γ -carboxyle est ionisable. Il est chargé négativement à pH physiologique (forme base conjuguée).



Glutamine (Gln, Q) : amide de l'acide glutamique

Le groupement amide n'est pas protonable idem que l'asparagine.

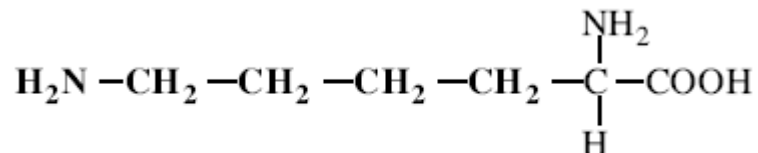


1-d- Groupe 4 : acides aminés dibasiques :

La chaîne latérale contient une fonction amine qui porte sous la forme acide conjuguée une charge positive.

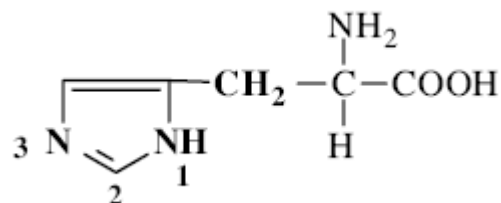
Lysine (Lys, K) : groupement ϵ -amino

Le groupement ϵ -amino est un accepteur de proton (forme acide conjugué : ion ammonium).



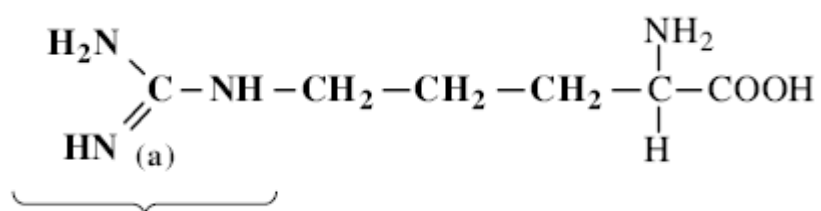
Histidine (His, H) : groupement imidazole

Le doublet libre de l'azote en position 3 est un accepteur de proton. Le doublet de l'azote en position 1 participe à la conjugaison des doubles liaisons et n'est pas disponible pour accepter un proton. Bien évidemment, les rôles des deux azotes peuvent être échangés (formes mésomères).



Arginine (Arg, R) : groupement δ -guanidyle

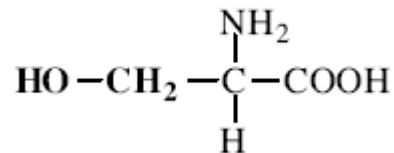
La double liaison de l'azote (a) et les doublets libres des deux autres atomes d'azotes forment un hybride de résonance. Seul le doublet de l'azote (a) est libre et peut fixer un proton.



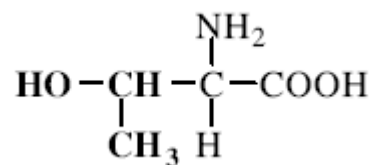
1-e- Groupe 5 : acides aminés alcools :

La chaîne latérale contient une fonction alcool. Les groupes OH ne sont pas ionisables.

Sérine (Ser, S) : alcool primaire



Thréonine (Thr, T) : alcool secondaire

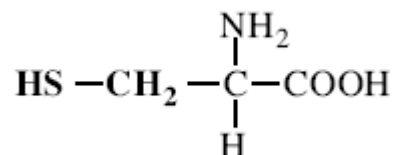


1-f- Groupe 6 : acides aminés soufrés :

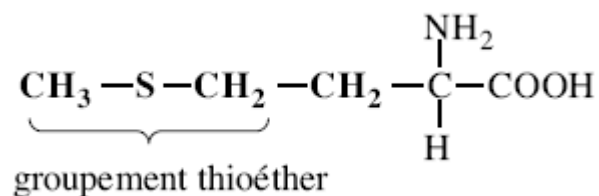
La chaîne latérale contient un atome de soufre.

Cystéine (Cys, C) : groupement thiol

Le groupement thiol (SH) ou sulfhydryle est un donneur de proton, c'est un acide très faible (forme base conjuguée : thiolate).



Méthionine (Met, M) : groupement thioéther

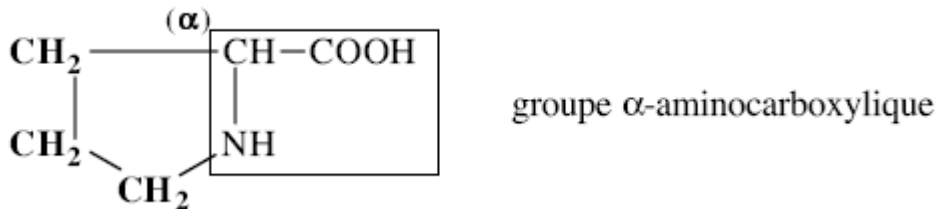


1-g- Groupe 7 : iminoacide :

L'amine de l'acide aminé est une amine secondaire (imine).

Proline (Pro, P) :

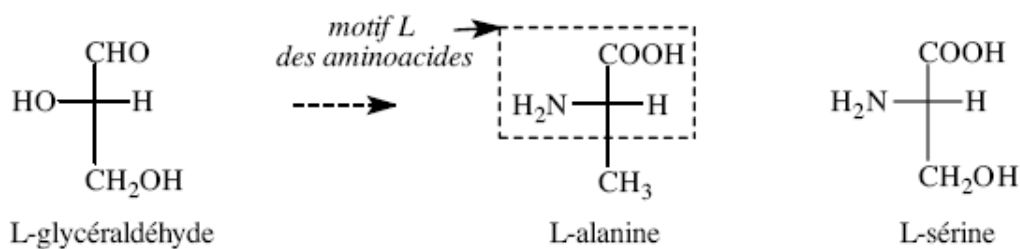
Le groupe α -amino est engagé dans une structure cyclique. L'amine est une amine secondaire (imine) dont l'azote présente un doublet libre, accepteur de proton : la fonction base d'un acide aminé est donc conservée.



2- Propriétés des acides aminés:

2-a- propriété physique (la chiralité):

A l'exception de la glycine, le carbone α porte quatre substituant différents : c'est donc un centre chiral dont la conformation définira les stéréo-isomères, isomères optiques à pouvoir rotatoire spécifique opposé. Les deux énantiomères sont définis de la même manière que pour les oses en prenant le glycéraldéhyde comme référence dans la représentation de Fischer :

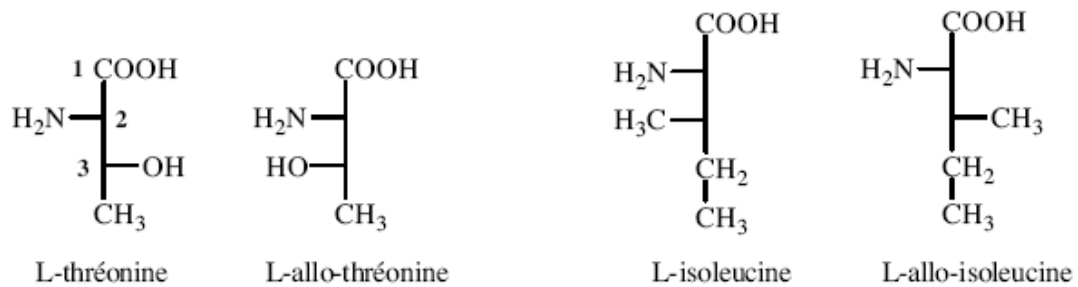


Les acides aminés des protéines appartiennent tous à la série L :

Comme pour les oses, aucune prédiction du pouvoir rotatoire ne peut être faite : un aminoacide de la série L peut être lévogyre ou dextrogyre.

Cas d'acides aminés ayant un deuxième centre chiral :

Le carbone 3 (β) de la thréonine et de l'isoleucine est aussi un centre chiral : leur énantiomère (L) existera sous deux formes épimères. On affecte le préfixe "allo" à l'épimère que l'on ne trouve pas dans les protéines :



En utilisant la nomenclature stéréochimique **R/S**, la thréonine des protéines est de configuration (2S, 3R), et l'isoleucine (2S, 3S).

La racémisation et les acides aminés D

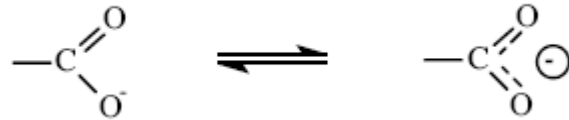
La racémisation est le passage d'un énantiomère à un autre. Certains microorganismes peuvent utiliser ou produire des aminoacides D. Après la mort d'un organisme vivant qui ne contient que des aminoacides de série L, on aura une évolution lente vers l'équilibre racémique pour chacun d'entre eux : l'évaluation du rapport D/L de l'acide aspartique est utilisée comme méthode de datation de fossiles.

2-6- Propriété chimique :

Lorsque l'acide aminé est libre, il a au moins deux groupements fonctionnels sur le même carbone α et pour certains un troisième sur la chaîne latérale.

2. b.1. Le groupement carbonyle (α -carboxylique) :

Dans l'eau, à un pH physiologique (pH = 7.4), l'ion carboxylate est fortement stabilisé par résonance et donc peu réactif :



2. b.2. Le groupement amine (α -aminé) :

Le groupement amine est très réactif : le doublet électronique de l'azote est un puissant nucléophile. Cette réactivité a été utilisée dans l'identification des aminoacides et l'élucidation des structures primaires des protéines.

Reference:

1. S. Scheiner, *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*. Oxford University Press, Oxford. 1997.
2. L. Pauling, *the Nature of the Chemical Bond* Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
3. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford, Clarendon. 1990.
4. J. Bernstein, R., E. Davis, L. Shimon, and N.-L. Chang *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* 34: 1555-73. 1995.
5. A. Gerschel. *Liaisons intermoléculaires, les forces en jeu dans la matière condensée*. EDP Sciences Editions. 1995. p 12.
6. G. R. Desiraju and T. Steiner, *the Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press, Oxford. 1999.
7. G. A. Jeffrey and W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biology and Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin. 1991.
8. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, New York, 1997.
9. A. D. Buckingham, A. C. Legon, and S. M. Roberts, *Principles of Molecular Recognition*. Blackie Academic & Professional, London. 1993.
10. T. Steiner, *The hydrogen bond in the solid state*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 : 48–76. 2002.
11. H. Kupperts, and S. M. Jessen. *Geometric conditions for the formation of short intramolecular hydrogen bonds in dicarboxylic acids and their acid salts. Crystal structures of bicyclic derivatives containing such bonds : ammonium hydrogen carbonate and potassium hydrogen carbonate hydrate*. *Zeit fur Krist* 203 :167-82. 1993.
12. A. George, Jeffrey. *An introduction to hydrogen bond*. Oxford University Press, Inc. 1997.
13. M. N. G. James and M. Matsushima. *Accurate dimensions of the maleate mono-anion in a symmetrical environment not dictated by crystallographic symmetry*. *Imidazolium maleate*. *Acta Cryst B*32: 1708-13. 1976.

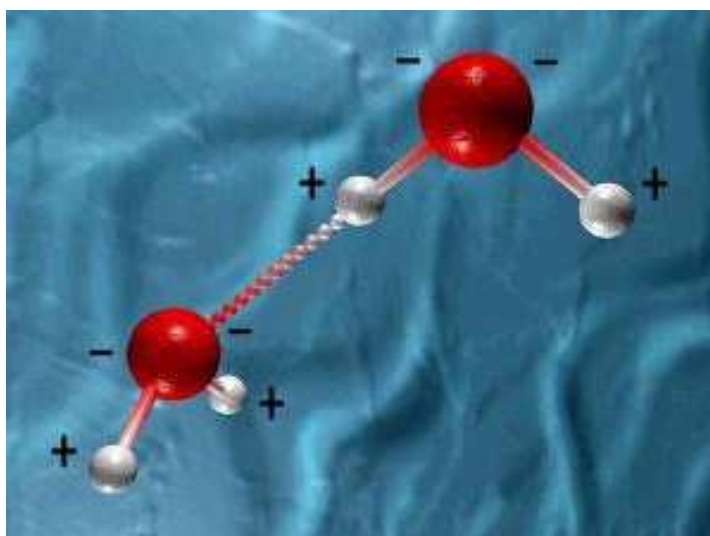
14. *M. Currie and J. C. Speakman. The crystal structure of the acid salts of some dibasic acids. Part III. Potassium hydrogen malonate: a neutron diffraction study. J Chem Soc A: 1923-26. 1970.*
15. *R. D. Ellison and H. A. Levy. A cantered hydrogen bond in potassium hydrogen chloromaleate. A neutron diffraction structure determination. Acta Cryst 19: 260-68. 1965.*
16. *H. Kuppers, A. Kvick, and J. Olovsson. Hydrogen bond studies, CXLII. Neutron diffraction.*
17. *J.E. Del Bene, Shavitt. Comparison of methods for determining the correlation contribution to hydrogen bond energies. Int J contum Chem 23: 445-52. 1989.*
18. *A. Cherouana, N. Benali-Cherif, L. Bendjeddou, and H. Merazig. Acta Cryst. E58: o1351-o1353. 2002.*
19. *L. Bendjeddou, A. Cherouana, F. Berrah, and N. Benali-Cherif. Acta Cryst. E59 : o574-o576. 2003.*
20. *A. Cherouana, N. Benali-Cherif, and L. Bendjeddou. Acta Cryst. E59 : o180-o182. 2003.*
21. *L. Bendjeddou, A. Cherouana, S. Dahaoui, N. Benali-Cherif, and C. Lecomte. Acta Cryst. E59: o649-o651. 2003.*
22. *Jeffrey, G. A. "hydrogen bonding in Crystal Structures of Nucleic Acid components: Purines, Pyrimidines, Nucleosides and nucleotides," In: Numerical Data and functional Relationships in Science and technology. Edited by W. Saenger. Landolt-Bornstein Series VII: 1b. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, pp.277-348, 1989.*
23. *G. Albercht and R. B. Corey. The crystal structure –analysis of glycine J Am Chem Soc 61:1087-103. 1939.*
24. *P. G. Jönsson, Kvick, Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components, III. Crystal and molecular structure of the amino acid, α -glycine. Acta Cryst B28: 1827-33. 1972.*
25. *G. C. Pimental and A. L. McCellan. The hydrogen bond. San Francisco: Freeman. 1960.*

26. M.H. Jamvüz and Jan CZ. Dobrowolski. IR study of CH₂X₂ double hydrogen bonding. *J Molec Struct* 293: 143- 46. 1993.
27. J.Gaultier and C. Hauw. La liaison hydrogène bifide. *Acta Cryst B*25: 546-48. 1969.
28. A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chem. Rev.* 88: 899–926. 1988.
29. W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*. Springer-Verlag, New York, 1984.
30. G. E. Schulz and R. H. Schirmer, *Principles of Protein Structure*. Springer-Verlag, New York, 1979.
31. L. Pauling, R. B. Corey, and H. R. Branson, The structure of proteins; two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 37: 205–211 .1951.
32. J. D. Watson and F. H. C. Crick, Molecular structure of nucleic acids: a structure for deoxyribose nucleic acid, *Nature* 171: 737–738. 1953.
33. G. N. Ramachandran and G. Kartha, Structure of collagen, *Nature* 174: 269–270. 1954.
34. A. Rich and F. H. C. Crick, The structure of collagen, *Nature* 176: 915–916. 1955.
35. J. Sponer, J. Leszczynski, and P. Hobza, Structures and energies of hydrogen-bonded DNA base pairs. A nonempirical study with inclusion of electron correlation, *J. Phys. Chem.* 100: 1965–1974. 1996.
36. P. Mignon, S. Loverix, J. Steyaert, and P. Geerlings, Influence of the pi-pi interaction on the hydrogen bonding capacity of stacked DNA/RNA bases. *Nucleic Acids Res.* 33: 1779–1789. 2005.
37. W. Guschlbauer and W. Saenger, *DNA-Ligand Interactions: From Drugs to Proteins*. Plenum, New York, 1987.
38. A. L. Lehninger, D. L. Nelson, and M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*. Worth Publishers, New York, 2000.
39. B. Wolf and S. Hanlon, Structural transitions of deoxyribonucleic acid in aqueous electrolyte solutions. II. The role of hydration, *Biochemistry* 14: 1661–1670. 1975.

40. *W. Saenger, Structure and dynamics of water surrounding biomolecules, Annu. Rev. Biophys. Chem. 16: 93–114. 1987.*
41. *M.C. Etter. Accts. Chem. Res23: 120-26. 1990.*
42. *M. C. Etter, J. C. MacDonald and J. Bernstein. Acta Cryst. B46: 256-262. 1990.*
43. *M.C. Etter, J.Phys.Chem.95: 4610-10. 1991.*
44. *J. Bernstein. Acta Cryst B74: 1004-10.1991.*
45. *J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer. Acta Cryst B55: 1030-1043.1999.*

Chapitre II

LIAISONS HYDROGÈNE DANS LE COMPOSÉ DL-ASPARAGINIUM NITRATE



I- Introduction :

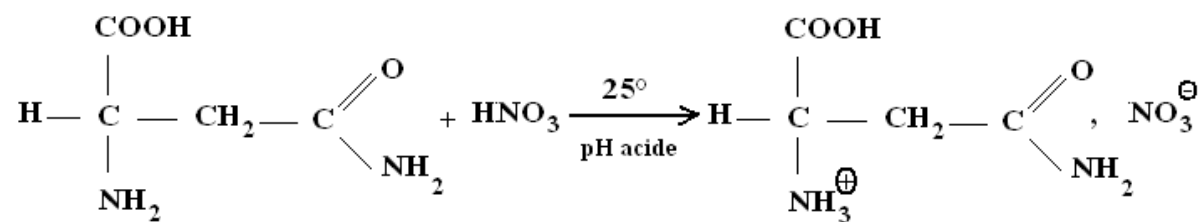
Asparagine, un des acides aminé non essentiels, est le produit d'amidation d'aspartate dans le corps. L'asparagine stabilise et équilibre le système nerveux central par prévenir une personne de devenir trop nerveuse ou trop calme

II- Définition :

L'asparagine (ou acide asparagine – amino - succinique) est un acide α -aminé polaire, non chargé et hydrophile. L'asparagine est l'amide (au niveau du radical) de l'acide aspartique. Il est un des vingt acides aminés naturels les plus connus sur terre. Il est considéré comme un acide aminé non essentiel, c'est à dire ne nécessitant pas d'apport extérieur. On le trouve principalement, chez les protéines animales.

III- synthèse :

Le composé DL-asparaginium nitrate a été préparé, en chauffant, un mélange équimolaire de l'acide aminé DL- asparagine et de l'acide minéral nitrique. Ce mélange est obtenu par dissolution complète et agitation pendant 20 min de l'acide DL-asparagine dans l'eau à 25°C, puis par ajout de l'acide nitrique à ce dernier. L'évaporation de la solution à l'air libre a permis l'obtention des monocristaux blancs sous forme de plaquettes.



IV- Condition d'enregistrement et affinement de la structure :

La collecte des intensités diffractées par un monocristal préalablement choisi, a été réalisée à 100K à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles de type APEXII Bruker muni d'un détecteur bidimensionnel CCD avec la radiation $K\alpha$ du molybdène.

Le tableau I résume les conditions d'enregistrements et les données cristallographiques du composé :

Tableau I : Données cristallographique et condition d'enregistrement
Données cristallographiques

$C_4H_9O_3N_2^+ \cdot NO_3^-$	Radiation $K\alpha$ du Mo.
Mr = 195.032	$\theta = 2.92-32.82^\circ$
Monoclinique. $P2_1/c$.	$\mu = 0.16 \text{ mm}^{-1}$
$a = 7.9239 (2) \text{ \AA}$.	T = 100 K
$b = 9.6080 (2) \text{ \AA}$	
$c = 10.6137 (3) \text{ \AA}$.	
$\beta = 107.109 (3)^\circ$	
$V = 772.92 (3) \text{ \AA}^3$.	
Z = 4.	
Dx = 1.6782	

Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre APEXII Bruker	R int = 4.05%
Détecteur bidimensionnel CCD	Θ max = 32.82°
Mode de balayage : ω .	h = -11 11
21912 réflexions mesurées	k = -14 14
2680 réflexions indépendantes.	l = -11 15
1801 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$.	

L'utilisation de la chaîne des programmes disponibles dans l'interface WINGX [1] notamment le Shelxl 97 [2] a permis la localisation des différents atomes et l'affinement de la structure, qui a conduit à des facteurs de reliabilité $R=4.05\%$ et $R_w = 10.81\%$, ont été effectués via (tableau II).

Les facteurs d'agitation thermique des atomes autres que les atomes d'hydrogène sont définis anisotropes. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différences et leurs facteurs d'agitation thermique sont définis isotropes telle que $B(H)=1.2B(X)$; X étant l'atome porteur de l'hydrogène.

Tableau II : Affinement de la structure :

Affinement en F^2	$w = 1 / [\sigma^2 (F_o)^2 + (0.0607P)^2 + 0.0047P]$
$R [F^2 > 2\sigma (F^2)] = 0.0405$	Où $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
$R_w (F^2) = 0.1081$	
$S = 1.0320$	$\rho \text{ max} = 0.455 \text{ \AA}^{-3}$
2680 réflexions	$\rho \text{ min} = -0.252 \text{ \AA}^{-3}$
118 paramètres	

\mathcal{V} - Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé DL-asparaginium nitrate est constituée d'un cation DL-asparaginium ($C_4H_9O_3N_2$)⁺ et d'un anion nitrate (NO_3)⁻ (figure 1).

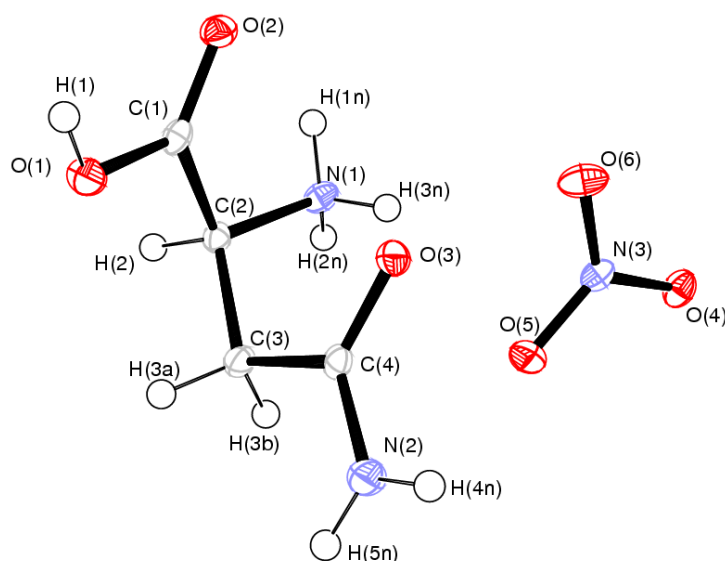


Figure 1 : ORTEP [3] de l'unité asymétrique du composé DL-asparaginium nitrate.

Le cation DL-asparaginium est une fois protoné et la protonation a lieu sur l'atome d'azote du groupement amine en position α . Le même type de protonation est observé au niveau des composés contenant le même cation tel que : Di peptides glycy-L-asparagine [4], L-asparagine L-aspartique monohydrate [5], N-(2,4-dinitrophenyl)- L-asparagine [6], L-asparaginium picrate [7], L-asparaginium perchlorate [8] et L-asparaginium nitrate [9].

V- Réseau de liaisons hydrogène dans le composé DL - asparaginium nitrate :

La cohésion cristalline du composé DL-asparaginium nitrate est assurée principalement par des liaisons hydrogène modérées de type N-H...O. On note cependant, la présence d'une liaison forte de type O-H...O reliant deux cations DL-asparaginium par le biais des atomes d'oxygène des deux fonctions amide et acide. Des interactions faibles de type C-H...O participent au maintien de l'édifice cristallin du composé.

Tableau III : liaisons hydrogène du composé

	D	H	A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)	Codes de symétries	Description de la symétrie
a	O (1)	H (1)	O (3)	0.82	1.77	2.5702 (12)	166	2_646	axe hélicoïdale 2 ₁
b	N (1)	H (1N)	O (4)	0.89	1.99	2.8237 (14)	155	2_746	axe hélicoïdale 2 ₁
c	N (1)	H (2N)	O (4)	0.89	2.46	3.1575 (14)	135	3_767	Centre d'inversion
d	N (1)	H (2N)	O (5)	0.89	2.08	2.9585 (13)	167	3_767	Centre d'inversion
e	N (1)	H (3N)	O (3)	0.89	2.39	2.9638 (14)	122	1_555	Résidu 1- Résidu 2
f	N (1)	H (3N)	O (5)	0.89	2.45	3.0385 (13)	124	1_555	Résidu 1- Résidu 2
g	N (1)	H (3N)	O (6)	0.89	2.27	3.0247 (14)	143	1_555	Résidu 1- Résidu 2
h	N (2)	H (4N)	O (2)	0.86	2.14	2.9252 (13)	152	2_656	axe hélicoïdale 2 ₁
i	N (2)	H (5N)	O (5)	0.86	2.46	2.8487 (15)	109	3_667	Centre d'inversion
j	C (2)	H (2)	O (4)	0.98	2.66	3.148 (10)	111	3_767	Centre d'inversion
k	C (3)	H (3A)	O (6)	0.97	2.38	3.0915 (15)	130	4_566	Plan de glissement de type c
l	C (3)	H (3B)	O (2)	0.97	2.41	3.3149 (14)	156	4_566	Plan de glissement de type c
m	C (3)	H (3B)	O (4)	0.97	2.64	3.287 (10)	124	3_767	Centre d'inversion

VI-1- Liaisons hydrogène formées par l'entité cationique:

Le cation établi treize liaisons hydrogène avec les cations et les anions qui l'entourent.

On note la présence de deux types de liaisons hydrogène :

- cation-anion majoritairement présentes dans cette structure où le cation forme avec quatre anions huit liaisons : six de type N-H...O, dont une à deux centres mettant en jeu l'atome d'hydrogène H1N, et deux à trois centres mettant en jeu les atomes d'hydrogène H2N et H3N. Trois de type C-H...O dont une à deux centres mettant en jeu l'atome H3A et une à trois centres mettant en jeu les atomes H1 et H3B.

- L'autre type de liaisons, cation-cation, se présente sous forme de trois liaisons hydrogène à deux centres où deux de type O-H...O mettant en jeu les atomes d'hydrogène H4N et H1 et une de type C-H...O mettant en jeu l'atome H3B (figure 2).

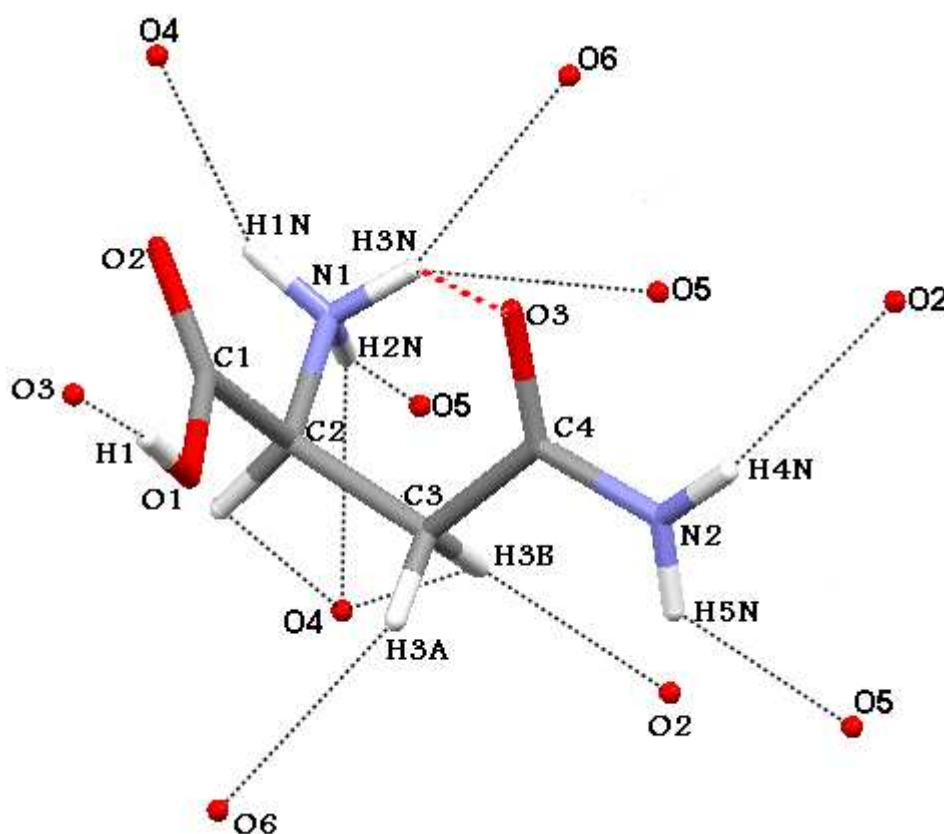


Figure 2 : liaisons hydrogène autour du cation.

La conformation du cation fait que la position de l'oxygène de la fonction amide et le groupement $-NH_3$ soient du même côté par rapport à la liaison $-C1-C2-C3-$. Cette conformation génère ainsi une liaison intramoléculaire ($N1-H3N...O3$) de motif « S » (figure 3).

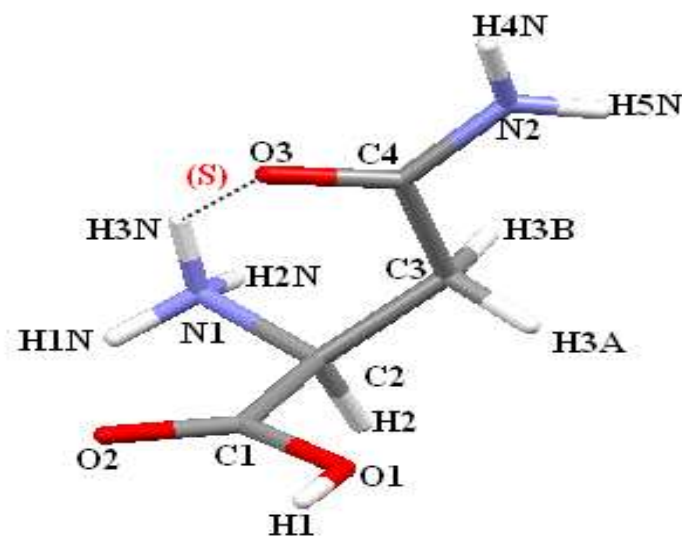


Figure 3 : liaison hydrogène intramoléculaire.

VI-2- Réseau de liaisons hydrogène :

VI-2-1-Liaisons hydrogène de type $O-H...O$:

Le composé contient une seule liaison de ce type mettant en jeu les deux atomes d'oxygène des deux fonctions : amide et acide. Partant de l'atome O1, de la fonction acide, la liaison se développe en zigzag suivant une chaîne infinie (figure 4).

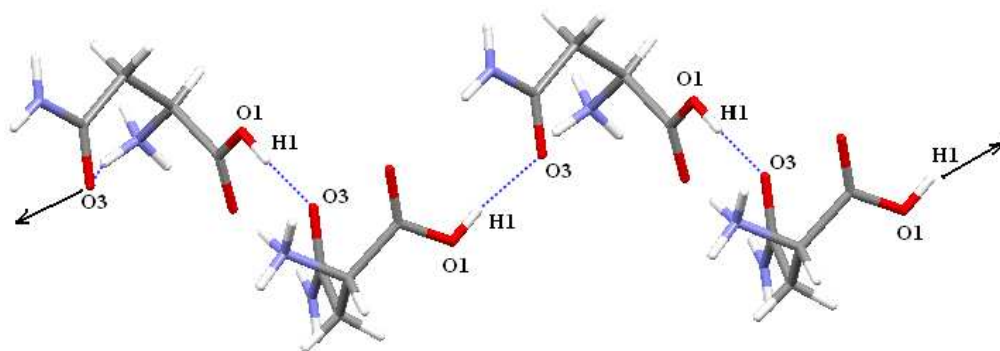


Figure 4 : liaison $O-H...O$ dans le *DL*- asparaginium nitrate.

VI-2-2- Liaisons hydrogènes de type N-H... O :

Ce type de liaisons, généré par les groupements NH_3 de la fonction amine et NH_2 de la fonction amide, donne naissance à deux chaînes infinies indépendantes :

- la première chaîne, mettant en jeu les atomes d'hydrogène du groupement $-\text{NH}_3$ se présente sous forme de succession de cycles imbriqués reliés par l'interaction $\text{N1-H1N}\dots\text{O4}$ (figure 5- a).

- La deuxième chaîne, mettant en jeu les atomes d'hydrogène du groupement NH_2 de la fonction amide se présente sous forme linéaire infinie (figure 5-b).

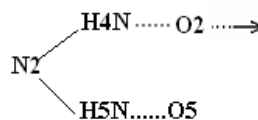
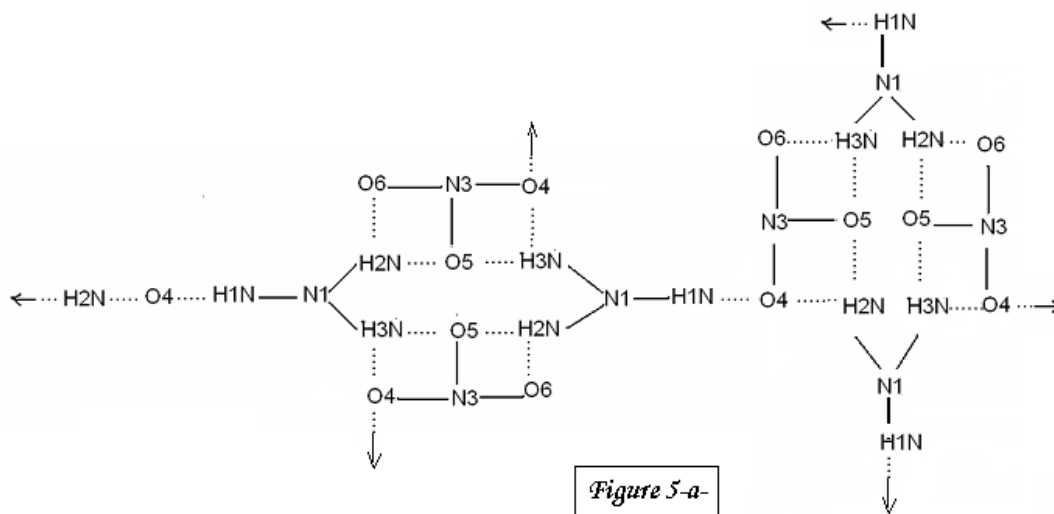


Figure 5 : Liaisons N-H... O dans l'asparagine nitrate.

VI-2-3- Liaisons hydrogènes de type C-H... O :

Quatre liaisons hydrogène de ce type sont observées au niveau de cette structure. La première, sous forme d'une chaîne infinie, est observée entre deux cations et met en jeu les atomes H3B et O2. Les trois autres, sous forme de chaînes finies, mettent en jeu les atomes d'oxygène O4 et O6 comme atomes accepteurs et les atomes C2 et C3 comme atomes donneurs (figure 6).

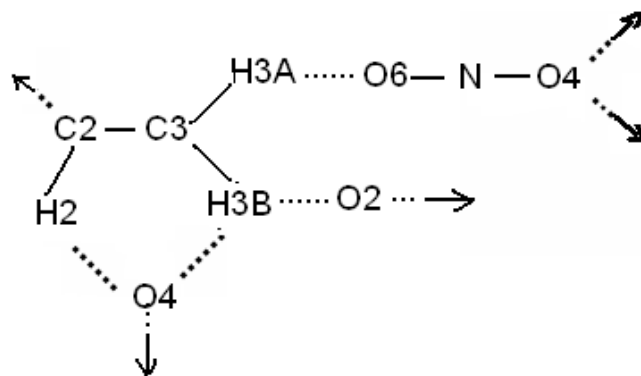


Figure 6 : Liaisons C-H... O dans le l'asparaginium nitrate.

VI-3- Graphe du modèle des liaisons hydrogènes :

VI-3-1- Graphe qualitatif :

L'ensemble des motifs des liaisons hydrogènes formées par le cation peuvent être représentés comme la figure ci-dessous (figure 7).

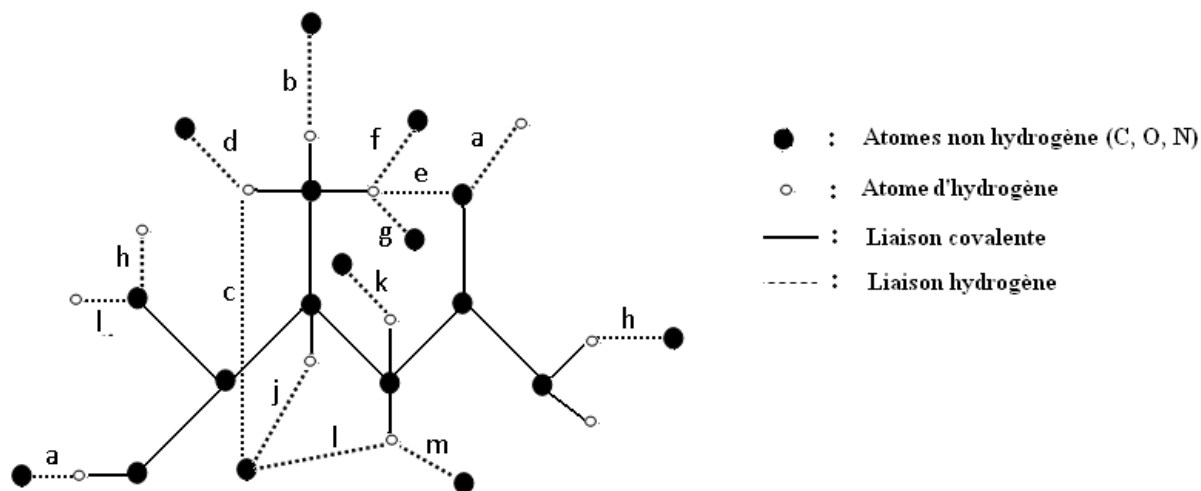


Figure7 : Représentation des liaisons hydrogène dans le DL-asparaginium nitrate.

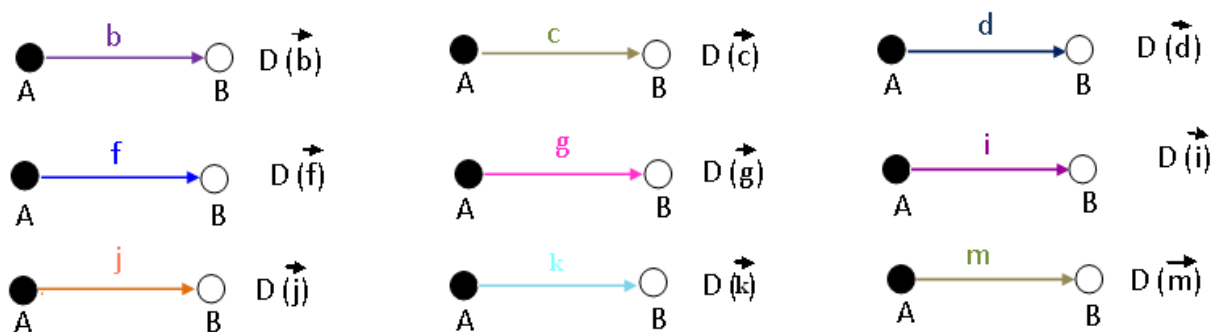
Ces liaisons peuvent être décomposées comme dans la figure 8 pour mettre en évidence le graphe unitaire qui est essentiellement formé de chaînes finies notées (D) issues de liaisons hydrogène entre le cation et les anions. L'interaction cation-

cation donne naissance à des chaînes infinies de motifs $[C(\vec{a})]$, $[C(\vec{h})]$ et $[C(\vec{l})]$.

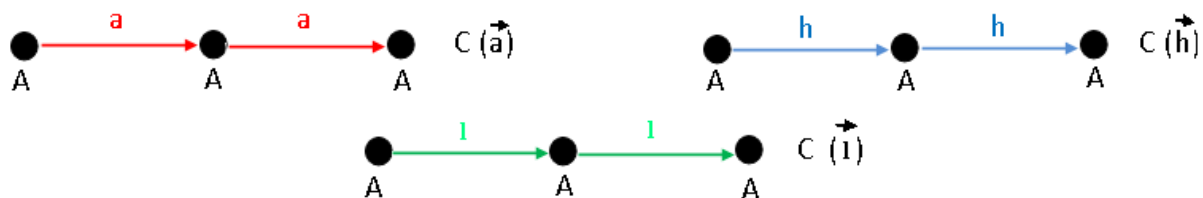
L'interaction intramoléculaire générée par la présence de la fonction amide en position β donne un graphe unitaire avec un motif S.

Le graphe unitaire qualitatif du composé DL-asparaginium nitrate s'écrit donc :

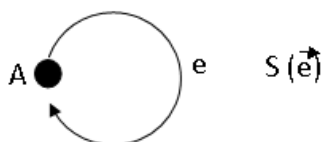
$$N1=D(\vec{b})D(\vec{c})D(\vec{d})D(\vec{f})D(\vec{g})D(\vec{i})D(\vec{j})D(\vec{k})D(\vec{m})C(\vec{a})C(\vec{h})C(\vec{l})S(\vec{e}).$$



Interaction cation-anion



Ineracion cation-cation



Interaction intramoléculeaire

● A : Cation ○ B : Anion

Figure 8 : Détail des liaisons hydrogène du composé DL-asparaginium nitrate.

La combinaison binaire de ces liaisons donne différents types de graphes : chaînes finies, infinies et cycles.

Le graphe binaire pour ce composé est résumé dans le Tableau IV.

	a O1- H1...O3	b N1- H1N...O4	c N1- H2N...O4	d N1- H2N...O5	e N1- H3N...O3	f N1- H3N...O5	g N1- H3N...O6	h N2- H4N...O2	I N2- H5N...O5	j C2- H2...O4	k C3- H3A...O6	l C3- H3B...O2	m C3- H3B...O4
a O1- H1...O3	$\vec{C}(a)$												
b N1- H1N...O4	$D(\overleftarrow{b} \overrightarrow{a} \overrightarrow{b})$	$D(\overrightarrow{b})$											
c N1- H2N...O4	$D(\overleftarrow{c} \overrightarrow{a} \overrightarrow{c})$	$C(\overrightarrow{b} \overrightarrow{c})$	$D(\overrightarrow{c})$										
d N1- H2N...O5	$D(\overleftarrow{d} \overrightarrow{a} \overrightarrow{d})$	$C(\overrightarrow{b} \overleftarrow{d})$	$R(\overrightarrow{c} \overleftarrow{d})$	$D(\overrightarrow{d})$									
e N1- H3N...O3	$C(\overrightarrow{a} \overleftarrow{e})$	$D(\overleftarrow{e} \overrightarrow{b})$	$D(\overleftarrow{e} \overrightarrow{c})$	$D(\overleftarrow{e} \overrightarrow{d})$	$S(\overrightarrow{e})$								
f N1- H3N...O5	$D(\overleftarrow{f} \overrightarrow{a} \overrightarrow{f})$	$C(\overrightarrow{b} \overleftarrow{f})$	$R(\overrightarrow{c} \overleftarrow{f} \overleftarrow{c} \overrightarrow{f})$	$R(\overrightarrow{d} \overleftarrow{f} \overleftarrow{d} \overrightarrow{f})$	$D(\overrightarrow{e} \overrightarrow{f})$	$D(\overrightarrow{f})$							
g N1- H3N...O6	$D(\overleftarrow{g} \overrightarrow{a} \overrightarrow{g})$	$C(\overrightarrow{b} \overleftarrow{g})$	$R(\overrightarrow{c} \overleftarrow{g} \overleftarrow{c} \overrightarrow{g})$	$R(\overrightarrow{d} \overleftarrow{g} \overleftarrow{d} \overrightarrow{g})$	$D(\overrightarrow{e} \overrightarrow{g})$	$R(\overrightarrow{f} \overleftarrow{g})$	$D(\overrightarrow{g})$						
h N2- H4N...O2	$R(\overrightarrow{a} \overrightarrow{h})$	$D(\overleftarrow{b} \overrightarrow{h} \overrightarrow{b})$	$D(\overleftarrow{c} \overrightarrow{h} \overrightarrow{c})$	$D(\overleftarrow{d} \overrightarrow{h} \overrightarrow{d})$	$C(\overrightarrow{e} \overrightarrow{h})$	$D(\overleftarrow{f} \overrightarrow{h} \overrightarrow{f})$	$D(\overleftarrow{g} \overrightarrow{h} \overrightarrow{g})$	$C(\overrightarrow{h})$					
i N2- H5N...O5	$D(\overleftarrow{i} \overrightarrow{a} \overrightarrow{i})$	$C(\overrightarrow{b} \overleftarrow{i})$	$C(\overrightarrow{c} \overleftarrow{i})$	$C(\overrightarrow{d} \overleftarrow{i})$	$D(\overleftarrow{e} \overrightarrow{i})$	$R(\overrightarrow{f} \overleftarrow{i} \overleftarrow{f} \overrightarrow{i})$	$R(\overrightarrow{g} \overleftarrow{i} \overleftarrow{g} \overrightarrow{i})$	$D(\overleftarrow{i} \overrightarrow{h} \overrightarrow{i})$	$D(\overrightarrow{i})$				
j C2- H2...O4	$D(\overleftarrow{j} \overrightarrow{a} \overrightarrow{j})$	$C(\overrightarrow{b} \overleftarrow{j})$	$R(\overrightarrow{c} \overleftarrow{j})$	$R(\overrightarrow{d} \overleftarrow{j})$	$D(\overrightarrow{l} \overrightarrow{e})$	$R(\overrightarrow{f} \overleftarrow{j} \overleftarrow{f} \overrightarrow{j})$	$R(\overrightarrow{g} \overleftarrow{j} \overleftarrow{g} \overrightarrow{j})$	$D(\overleftarrow{j} \overrightarrow{h} \overrightarrow{j})$	$C(\overleftarrow{j} \overrightarrow{i})$	$D(\overrightarrow{j})$			
k C3- H3A...O6	$D(\overleftarrow{k} \overrightarrow{a} \overrightarrow{k})$	$R(\overrightarrow{b} \overleftarrow{k} \overleftarrow{b} \overrightarrow{k})$	$C(\overrightarrow{c} \overleftarrow{k})$	$C(\overrightarrow{d} \overleftarrow{k})$	$D(\overrightarrow{k} \overrightarrow{e})$	$C(\overleftarrow{k} \overrightarrow{f})$	$C(\overleftarrow{k} \overrightarrow{g})$	$D(\overleftarrow{h} \overrightarrow{k} \overrightarrow{h})$	$C(\overleftarrow{k} \overrightarrow{i})$	$C(\overleftarrow{k} \overrightarrow{j})$	$D(\overrightarrow{k})$		
l C3- H3B...O2	$R(\overrightarrow{l} \overrightarrow{a} \overrightarrow{l} \overrightarrow{a})$	$D(\overleftarrow{b} \overrightarrow{l} \overrightarrow{b})$	$D(\overleftarrow{c} \overrightarrow{l} \overrightarrow{c})$	$D(\overleftarrow{d} \overrightarrow{l} \overrightarrow{d})$	$C(\overrightarrow{e} \overrightarrow{l})$	$D(\overleftarrow{f} \overrightarrow{l} \overrightarrow{f})$	$D(\overleftarrow{g} \overrightarrow{l} \overrightarrow{g})$	$R(\overleftarrow{l} \overrightarrow{h} \overrightarrow{l} \overrightarrow{h})$	$D(\overleftarrow{i} \overrightarrow{l} \overrightarrow{i})$	$D(\overleftarrow{j} \overrightarrow{l} \overrightarrow{j})$	$D(\overleftarrow{k} \overrightarrow{l} \overrightarrow{k})$	$C(\overrightarrow{l})$	
m C3- H3B...O4	$D(\overleftarrow{m} \overrightarrow{a} \overrightarrow{m})$	$C(\overrightarrow{b} \overleftarrow{m})$	$R(\overrightarrow{c} \overleftarrow{m})$	$R(\overrightarrow{d} \overleftarrow{m})$	$C(\overrightarrow{e} \overrightarrow{m})$	$R(\overrightarrow{f} \overleftarrow{m} \overleftarrow{f} \overrightarrow{m})$	$R(\overrightarrow{g} \overleftarrow{m} \overleftarrow{g} \overrightarrow{m})$	$D(\overleftarrow{m} \overrightarrow{h} \overrightarrow{m})$	$C(\overleftarrow{m} \overrightarrow{i})$	$R(\overleftarrow{m} \overrightarrow{j})$	$C(\overrightarrow{b} \overleftarrow{m})$	$D(\overleftarrow{m} \overrightarrow{l} \overrightarrow{m})$	$D(\overrightarrow{m})$

Tableau IV: Graphe qualitatif binaire pour le composé D-asparaginium nitrate

VI-3-1-1- Passage du graphe qualitatif au graphe quantitatif :

La construction des graphes qualitatifs et quantitatifs donne une image claire du réseau des liaisons hydrogène d'une structure cristalline.

Pour passer du graphe qualitatif au graphe quantitatif, il est obligatoire de faire tout le bilan des liaisons covalentes se trouvant sur le chemin reliant les différentes liaisons hydrogène.

Une fois ce bilan fait, un simple calcul, se basant sur ces liaisons et sur les liaisons hydrogène, nous permet de passer du graphe qualitatif au graphe quantitatif.

L'exemple ci-dessous montre les étapes suivies pour faire ce passage :

✚ Calcul du degré du cycle R ($\vec{a} \overleftarrow{f} \vec{a} \overleftarrow{f}$) :

- On a quatre combinaisons de liaisons hydrogène, $\vec{a} \overleftarrow{f}$, $\overleftarrow{f} \vec{a}$, $\vec{a} \overleftarrow{f}$ et $\overleftarrow{f} \vec{a}$.
- Le nombre des liaisons covalentes entre \vec{a} et \overleftarrow{f} est **0**, ce qui indique qu'il n'y a aucune liaison covalente sur la trajectoire la plus courte entre ces deux liaisons hydrogène (tableau V).
- Entre \overleftarrow{f} et \vec{a} , on trouve **2** liaisons covalentes.
- Le nombre de liaisons hydrogène impliquées dans ce cycle est **4**.
- Le calcul du degré de ce cycle est donc le suivant :

$$n = 0 + 2 + 0 + 2 + 4 = 8$$

✚ Calcul du nombre d'accepteurs dans le cycle R ($\vec{a} \overleftarrow{f} \vec{a} \overleftarrow{f}$) :

Le nombre d'atomes accepteurs, $\langle a \rangle$, est égale au nombre des liaisons hydrogène du cycle moins le nombre de liaisons hydrogène qui partagent le même atome et donc le même accepteur. Partager des accepteurs se produit quand les flèches des deux liaisons sont tête-à-tête et le nombre de liaisons covalentes entre elles est égal à 0.

Dans notre exemple R ($\vec{a} \overleftarrow{f} \vec{a} \overleftarrow{f}$), on a deux liaisons du type $\vec{a} \overleftarrow{f}$ et le nombre de liaisons covalentes entre elles est de 0. Nous obtenons par conséquent :

$$a = 4 - 1 - 1 = 2$$

✚ Calcul du nombre de donneurs dans le cycle $R(\vec{d} \overleftarrow{f} \vec{d} \overleftarrow{f})$:

Le même raisonnement que précédemment est fait dans le cas du calcul du nombre de donneurs. La seule différence est que le partage du même donneur se fait quand l'orientation des flèches se fait queue à queue.

$$d = 4 - 0 = 4.$$

Le graphe quantitatif du cycle $R(\vec{d} \overleftarrow{f} \vec{d} \overleftarrow{f})$ s'écrit donc : $R^2_4(8)$

Tableau V : Les liaisons covalentes du composé DL-asparaginium nitrate

	a↓	a↑	b↓	b↑	c↓	c↑	d↓	d↑	e↓	e↑	f↓	f↑	g↓	g↑	h↓	h↑	i↓	i↑	j↓	j↑	k↓	k↑	l↓	l↑	m↓	m↑
a↑	0	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0	3	7	3	4	4	5	3	3	3	5	3
a↓	6	0	5	5	5	5	5	5	5	0	5	5	5	5	3	0	3	7	4	4	3	5	3	3	3	5
b↑	5	5	0	0	2	0	2	0	2	5	2	0	2	0	6	4	6	0	3	0	4	0	4	4	4	0
b↓	5	5	0	0	0	2	0	2	5	2	0	2	0	2	4	6	0	2	0	0	0	2	4	4	0	4
c↑	5	5	2	0	0	0	0	2	5	2	0	2	0	0	6	4	6	0	3	0	4	0	4	4	4	0
c↓	5	5	0	2	0	0	0	2	5	2	0	2	0	2	4	6	0	2	0	0	0	2	4	4	0	0
d↑	5	5	2	0	0	0	0	0	2	5	2	0	2	0	6	4	6	0	3	0	4	0	4	4	4	0
d↓	5	5	0	2	0	2	0	0	5	2	0	0	0	2	4	6	0	0	0	2	0	2	4	4	0	2
e↑	5	5	2	5	2	5	2	5	0	0	0	5	0	5	5	3	6	3	3	4	4	3	4	3	4	3
e↓	5	0	5	2	5	2	5	2	0	0	5	0	5	0	3	5	3	6	4	3	3	4	3	4	3	4
f↑	5	5	2	0	2	0	2	0	0	5	0	0	2	0	6	4	6	0	3	0	2	0	4	4	4	0
f↓	5	5	0	2	0	2	0	0	5	0	0	0	0	2	4	6	0	0	0	2	0	2	4	4	0	2
g↑	5	5	2	0	2	0	2	0	0	5	2	0	0	0	6	4	6	0	3	0	4	0	4	4	4	0
g↓	5	5	0	2	0	2	0	2	5	0	0	2	0	0	4	6	0	2	0	2	0	0	4	4	0	2
h↑	0	3	6	4	6	4	6	4	5	3	6	4	6	4	0	6	2	6	5	3	4	4	0	4	4	4
h↓	3	0	4	6	4	6	4	6	3	5	4	6	4	6	6	0	6	2	3	5	4	4	4	0	4	4
i↑	7	3	6	0	6	0	6	0	6	3	6	0	6	0	2	6	0	0	5	0	4	0	4	6	4	0
i↓	3	7	0	2	0	2	0	0	3	6	0	0	0	2	6	2	0	0	0	2	0	2	6	4	0	2
j↑	4	4	3	0	3	0	3	0	3	4	3	0	3	0	5	3	5	0	0	0	3	0	3	3	3	0
j↓	4	4	0	0	0	0	0	2	4	3	0	2	0	2	3	5	0	2	0	0	0	2	3	3	0	0
k↑	5	3	4	0	4	0	4	0	4	3	2	0	4	0	4	4	4	0	3	0	0	0	2	4	2	0
k↓	3	5	0	2	0	2	0	2	3	4	0	2	0	0	4	4	0	2	0	2	0	0	4	2	0	2
l↑	3	3	4	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	0	4	4	6	3	3	2	4	0	4	0	4
l↓	3	3	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	0	6	4	3	3	4	2	4	0	4	0
m↑	5	3	4	0	4	0	4	0	4	3	4	0	4	0	4	4	4	0	3	0	2	0	0	4	0	0
m↓	3	5	0	4	0	0	2	2	3	4	0	2	0	2	4	4	0	2	0	0	0	2	4	0	0	0

VI-3-1-2- réseau des liaisons hydrogène et symétrie:

L'ensemble des liaisons hydrogène formées entre les différentes entités cationiques et anioniques dans le composé DL-asparaginium nitrate sont présentées dans la projection du réseau de la figure 9. Le détail de la figure est donné dans le tableau ci-après.

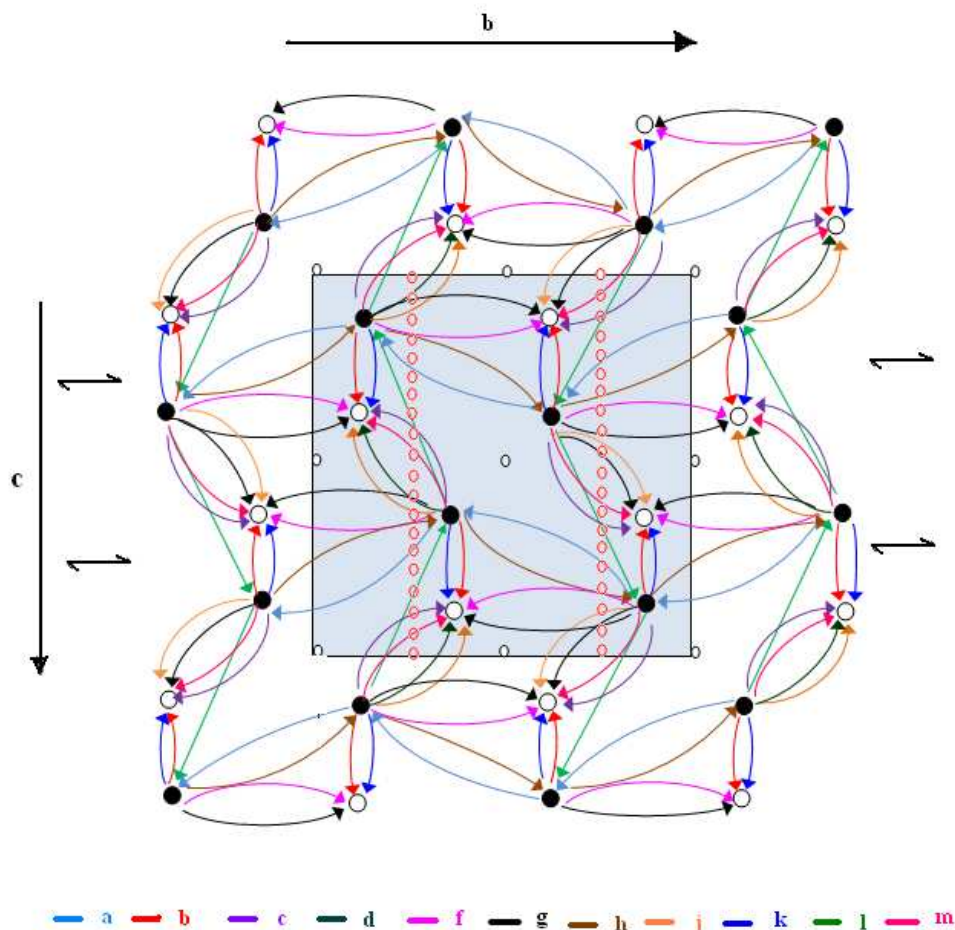


Figure 9 : Réseau bidimensionnel des liaisons hydrogène dans le composé DL-asparaginium nitrate.

L'enchaînement de ces liaisons explique la présence des éléments de symétrie du groupe d'espace dans lequel cristallise le composé. Ainsi par exemple, l'enchaînement infini en zigzag de liaisons cation-cation parallèlement à l'axe \vec{c} (figure 10) est à la base de la présence d'un plan de glissement perpendiculaire à l'axe \vec{b} .

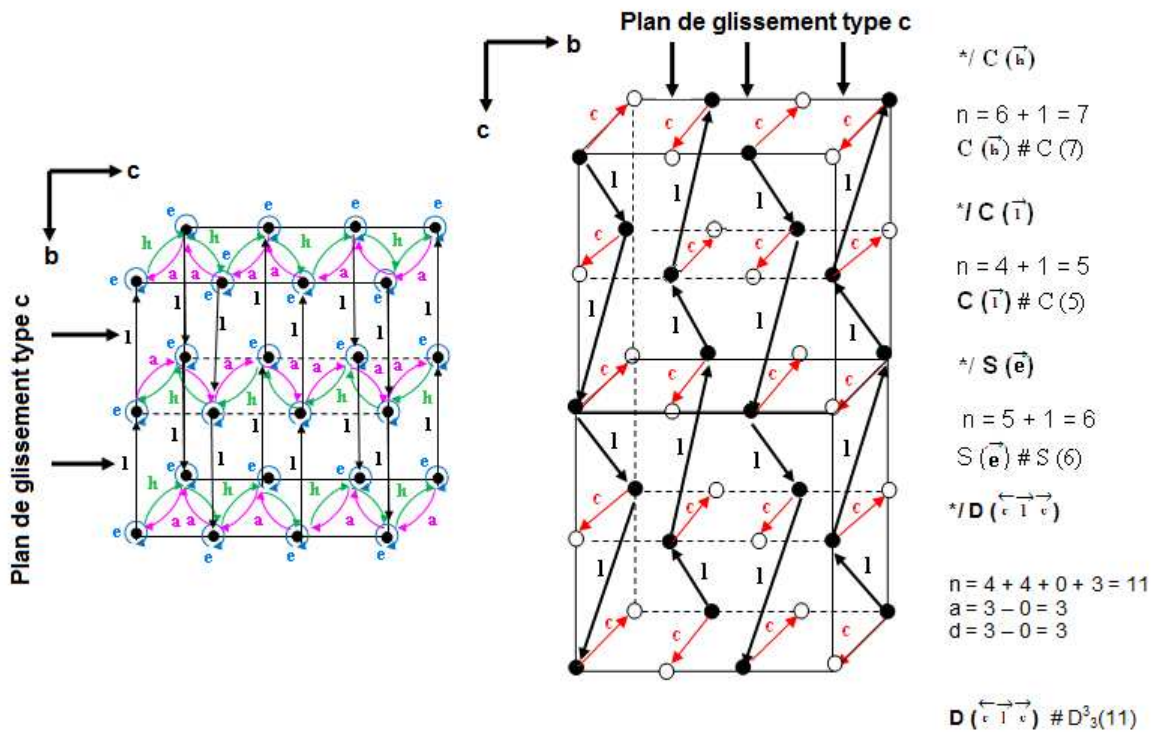


Figure 10 : Chaînes infinies cation-cation et plan de glissement type c

Le tableau et les projections suivants donnent un détail des différents graphes binaires trouvés dans le composé et permettent d'éclaircir la projection de la figure 9.

<p>Les cycles:</p>	<p>$*/R(\vec{a}, \vec{h})$</p> <p>$n = 2 + 3 + 3 = 8$ $a = 2 - 0 = 2$ $d = 2 - 0 = 2$</p> <p>$R(\vec{a}, \vec{h}) \# R^2_2(8)$</p> <p>$*/R(\vec{c}, \vec{j})$</p> <p>$n = 2 + 0 + 3 = 5$ $a = 2 - 1 = 1$ $d = 2 - 0 = 2$</p> <p>$R(\vec{c}, \vec{j}) \# R^1_2(5)$</p>	
---------------------------	--	--

Les cycles:

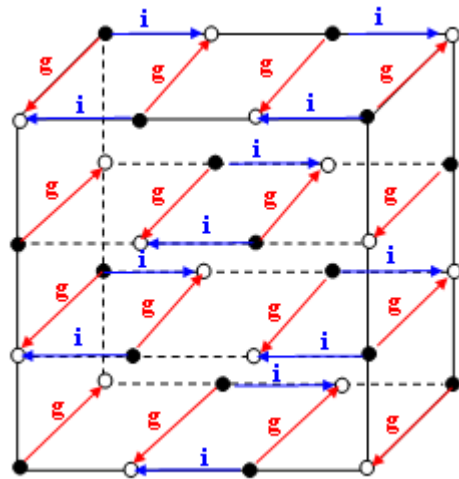
$$*/R(\begin{matrix} \rightarrow & \leftarrow \\ \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} \end{matrix})$$

$$n = 6 + 2 + 6 + 2 + 4 = 20$$

$$a = 4 - 0 = 4$$

$$d = 4 - 0 = 4$$

$$R(\begin{matrix} \rightarrow & \leftarrow \\ \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} \end{matrix}) \# R^4_4(20)$$



Les chaînes infinies:

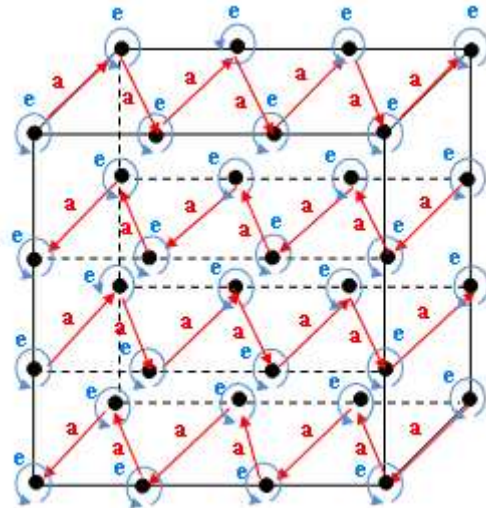
$$*/C(\begin{matrix} \rightarrow & \leftarrow \\ \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} \end{matrix})$$

$$n = 0 + 5 + 2 = 7$$

$$a = 2 - 1 = 1$$

$$d = 2 - 0 = 2$$

$$C(\begin{matrix} \rightarrow & \leftarrow \\ \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} \end{matrix}) \# C^1_2(7)$$



$$*/C(\begin{matrix} \rightarrow & \leftarrow \\ \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} \end{matrix})$$

$$n = 2 + 2 + 2 = 6$$

$$a = 2 - 0 = 2$$

$$d = 2 - 0 = 2$$

$$C(\begin{matrix} \rightarrow & \leftarrow \\ \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} \end{matrix}) \# C^2_2(6)$$

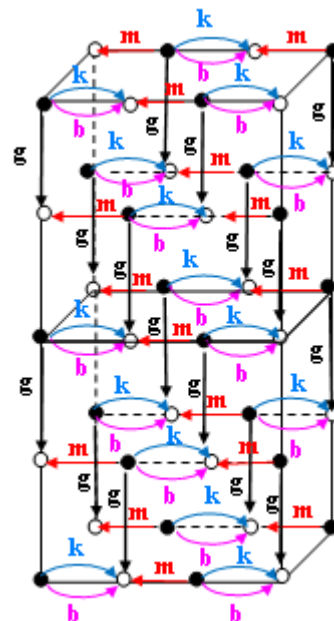
$$*/C(\begin{matrix} \rightarrow & \leftarrow \\ \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} \end{matrix})$$

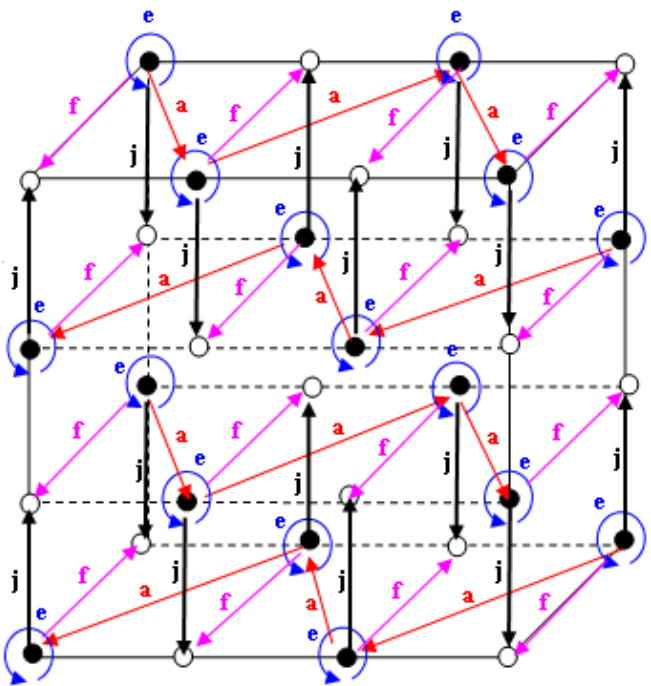
$$n = 2 + 2 + 2 = 6$$

$$a = 2 - 0 = 2$$

$$d = 2 - 0 = 2$$

$$C(\begin{matrix} \rightarrow & \leftarrow \\ \text{---} & \text{---} \\ \text{---} & \text{---} \end{matrix}) \# C^2_2(6)$$



	<p> $\leftarrow \overrightarrow{\text{D}} \left(\begin{array}{c} \leftarrow \overrightarrow{\text{f}} \rightarrow \\ \leftarrow \overrightarrow{\text{a}} \rightarrow \\ \leftarrow \overrightarrow{\text{i}} \rightarrow \end{array} \right)$ $n = 4 + 4 + 0 + 3 = 11$ $a = 3 - 0 = 3$ $d = 3 - 0 = 3$ $\overrightarrow{\text{D}} \left(\begin{array}{c} \leftarrow \overrightarrow{\text{f}} \rightarrow \\ \leftarrow \overrightarrow{\text{a}} \rightarrow \\ \leftarrow \overrightarrow{\text{i}} \rightarrow \end{array} \right) \# \text{D}^3_3(11)$ </p> <p> $\overrightarrow{\text{D}} \left(\begin{array}{c} \rightarrow \overrightarrow{\text{f}} \leftarrow \\ \rightarrow \overrightarrow{\text{e}} \leftarrow \end{array} \right)$ $n = 0 + 4 + 2 = 6$ $a = 2 - 0 = 2$ $d = 2 - 0 = 2$ $\overrightarrow{\text{D}} \left(\begin{array}{c} \rightarrow \overrightarrow{\text{f}} \leftarrow \\ \rightarrow \overrightarrow{\text{e}} \leftarrow \end{array} \right) \# \text{D}^2_2(6)$ </p> <p> $\leftarrow \overrightarrow{\text{D}} \left(\begin{array}{c} \leftarrow \overrightarrow{\text{f}} \rightarrow \\ \leftarrow \overrightarrow{\text{a}} \rightarrow \\ \leftarrow \overrightarrow{\text{f}} \rightarrow \end{array} \right)$ $n = 5 + 5 + 0 + 3 = 13$ $a = 3 - 0 = 3$ $d = 3 - 0 = 3$ $\overrightarrow{\text{D}} \left(\begin{array}{c} \leftarrow \overrightarrow{\text{f}} \rightarrow \\ \leftarrow \overrightarrow{\text{a}} \rightarrow \\ \leftarrow \overrightarrow{\text{f}} \rightarrow \end{array} \right) \# \text{D}^3_3(13)$ </p>	
--	--	--

VI-3-2: Graphe quantitatif

Le passage du graphe qualitatif au graphe quantitatif par le biais des liaisons covalentes donne un graphe unitaire du type :

N1= DDDDDDDDC(5)C(7)C(7)S(6).

La combinaison binaire des liaisons hydrogène établies par le cation dans le composé DL-asparaginium nitrate donne les trois types de graphes binaires C, D et R.

Le nombre de donneurs et accepteurs dans les graphes binaires de type D est trois avec un degré maximal ($n = 14$), mais avec les combinaisons qui incluent la liaison hydrogène intra (e), le nombre de donneur et accepteur est deux avec un degré maximal ($n = 9$).

Dans les graphes binaires de type R, le nombre de donneurs et accepteurs atteint le chiffre quatre avec les combinaisons qui incluent les liaisons hydrogène cation-anion avec un degré maximal ($n = 24$).

La combinaison des liaisons hydrogène cation-anion génère des couches mixtes formées de succession d'anions et de cations (Figure 11).

Le graphe binaire pour le composé DL-asparaginium nitrate est résumé dans le tableau IV de l'annexe I.

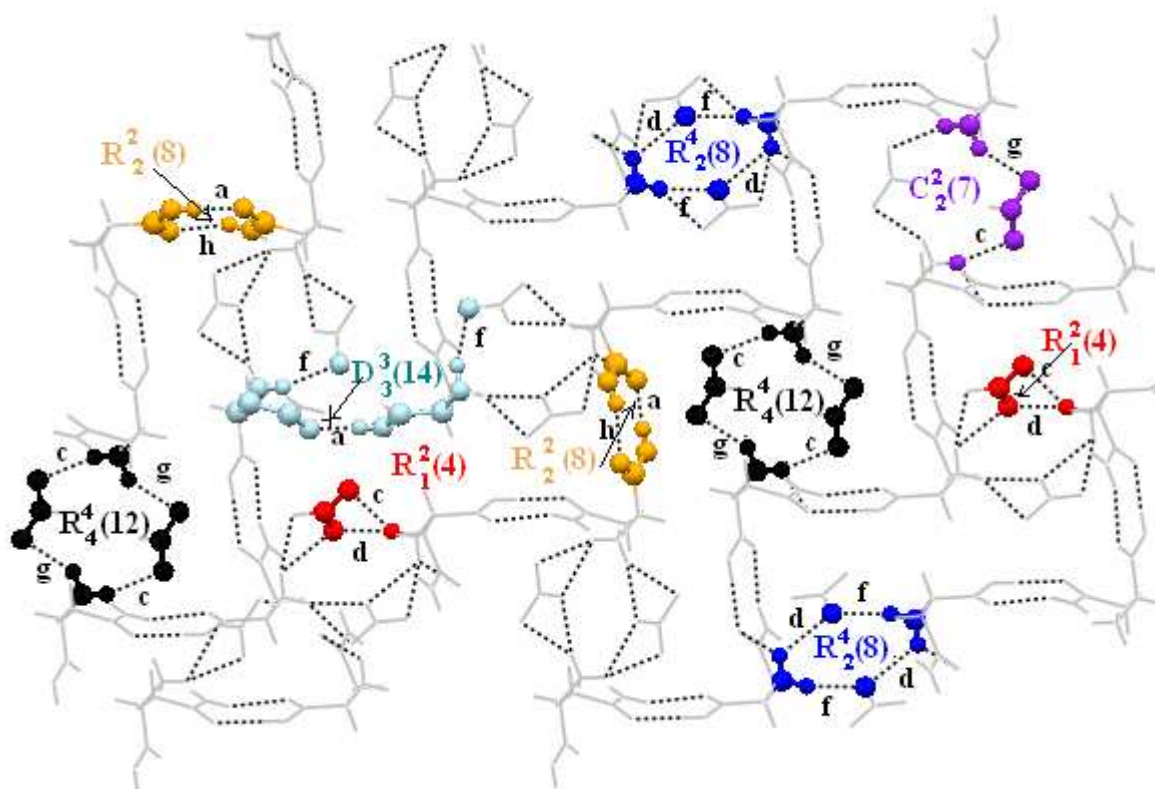


Figure 11 : Quelques motifs du graphe binaire.

VII- Description de la structure :

D'après les études précédentes, il ressort que la structure du composé DL-asparaginium nitrate est assurée principalement par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène

La combinaison des liaisons O1-H1...O3 et N2-H4N...O2 donne un cycle avec un motif de $R^2_2(8)$, ces cycles forment des chaînes cationiques en zigzag, qui se

développent selon l'axe \vec{b} (figure 12).

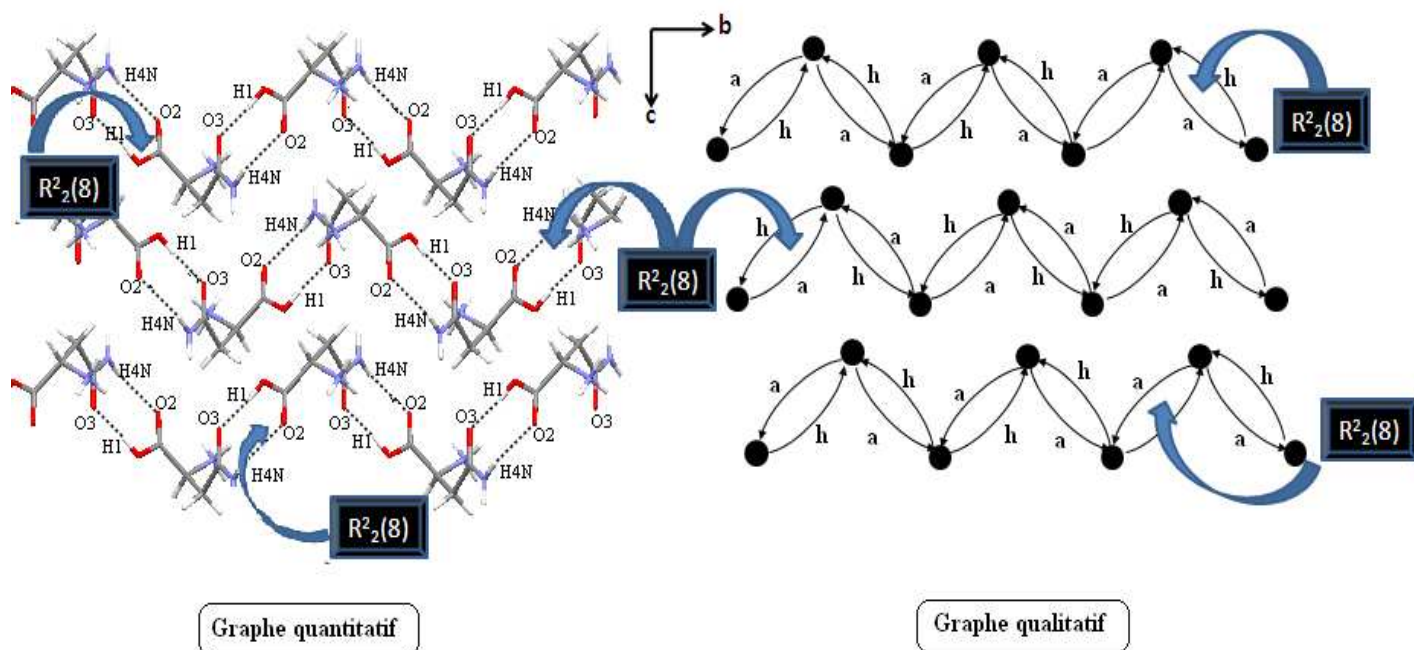


Figure 12 : Chaînes cationiques suivant \vec{a} .

Ces chaînes de cycles sont liées entre elles par des liaisons hydrogène de type C-H...O, entre l'atome C3 et l'atome O2. Cette interaction entre les chaînes induit des couches cationiques formées essentiellement par un croisement suivant les deux diagonales [011] et [01-1] de cycles de type $R^4_4(24)$ (figure 13).

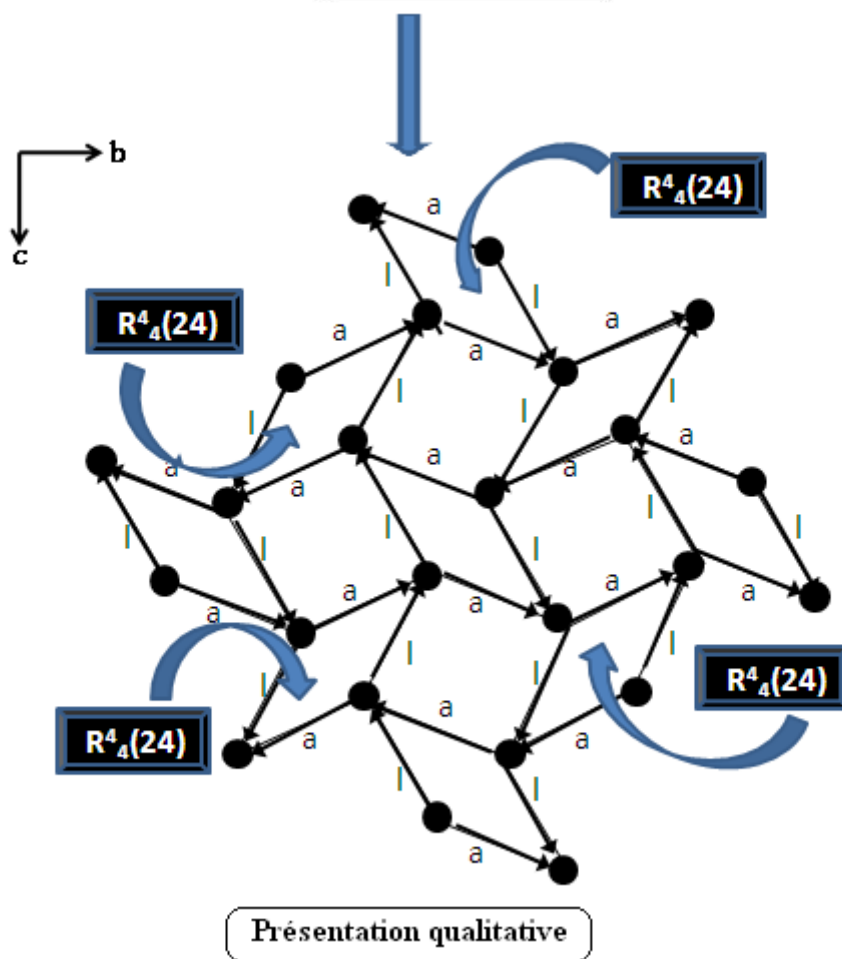
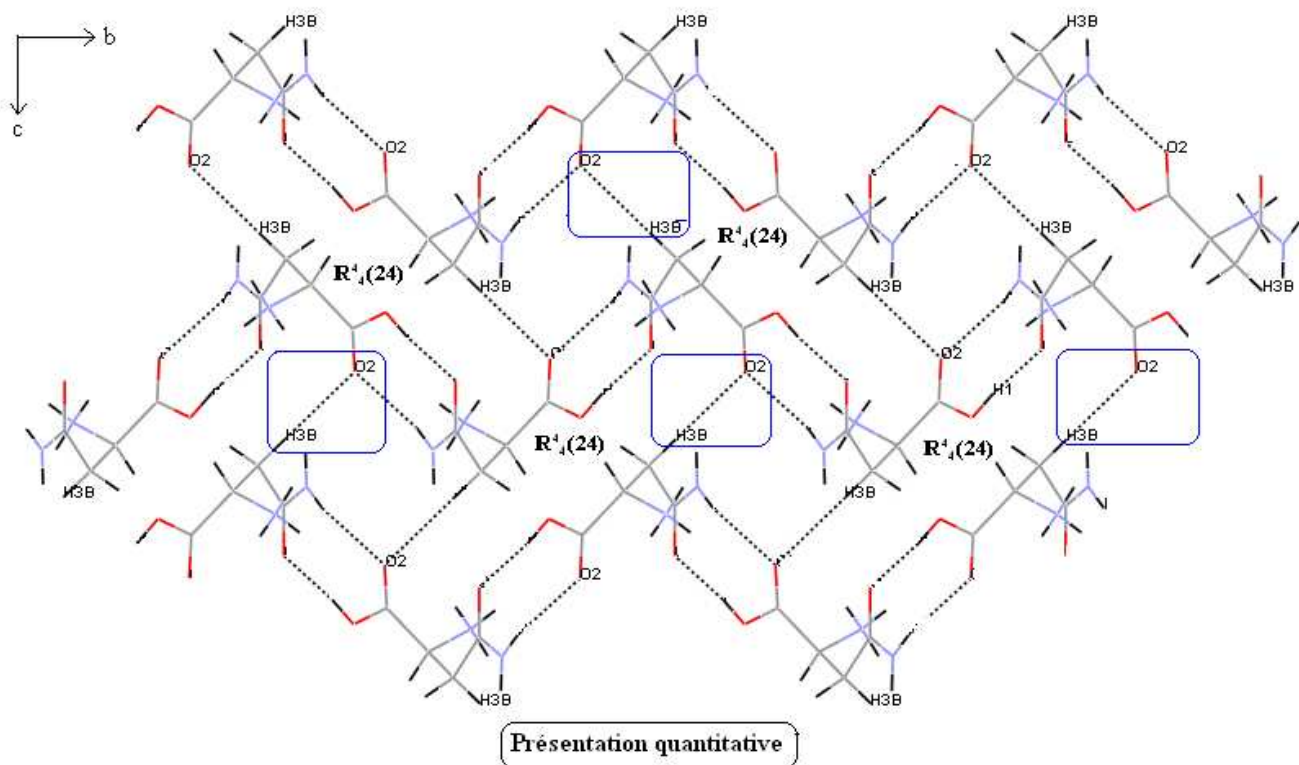


Figure 13 : Réseau bidimensionnel des liaisons hydrogène.

La structure de DL-asparaginium nitrate se présente donc sous forme d'une succession de couches cationiques suivant le plan (\vec{a}, \vec{b}) (figure 14).

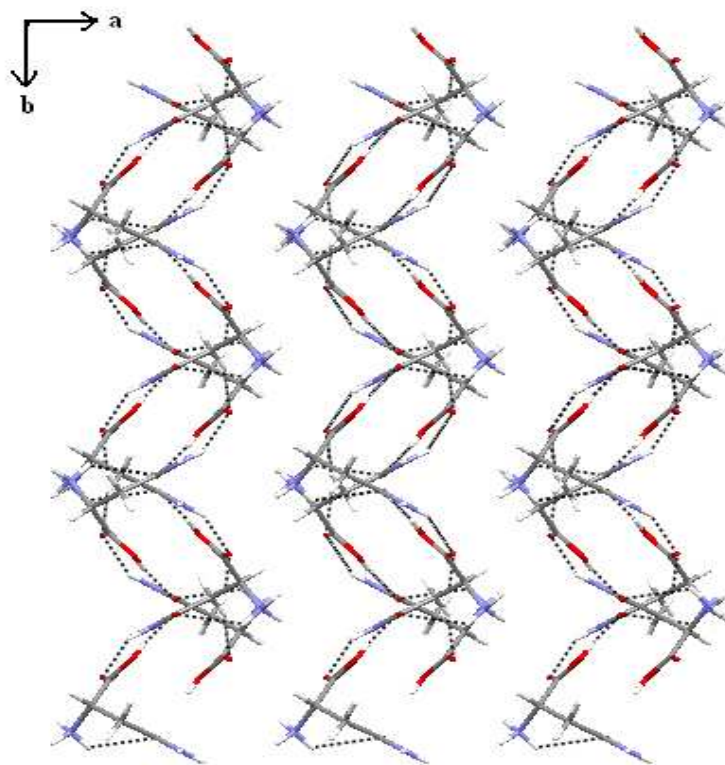


Figure 14 : Doubles couches cationiques selon l'axe \vec{c} .

Selon l'axe \vec{c} , la cohésion entre ces couches cationiques est assurée par les liaisons hydrogène **N-H...O** de type cation-anion, qui assurent ainsi l'enchaînement tridimensionnel de la structure (figure 15).

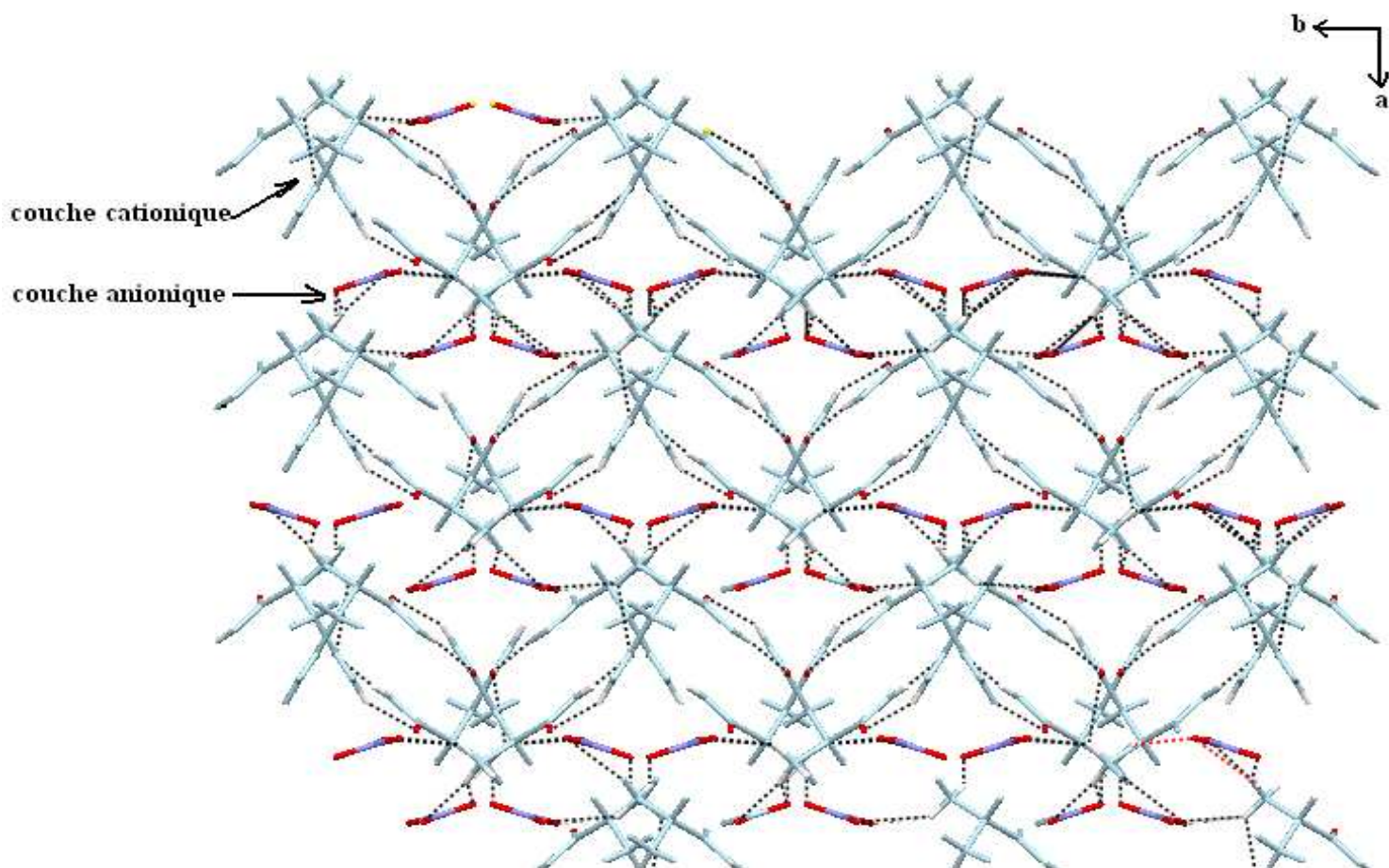


Figure 15 : Jonction des couches cationiques.

Cette cohésion est assurée essentiellement par la combinaison binaire des deux liaisons hydrogène N1-H2N...O4 et N1-H3N...O6 qui donne un cycle de type $R^4_4(12)$ (figure 16).

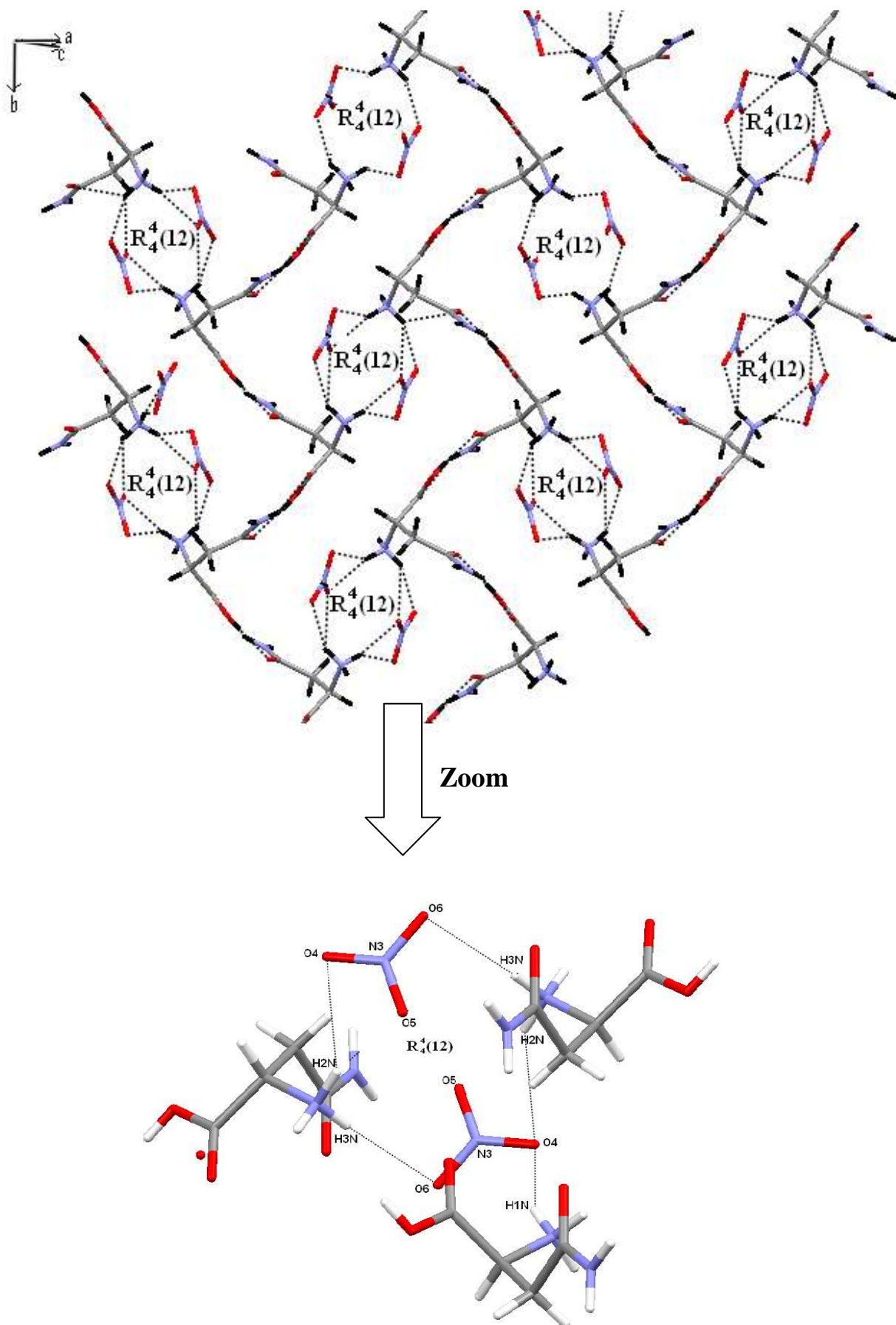


Figure 16 : Cohésion entre les cations et les anions.

VIII- Discussion de la structure :

Une étude comparative entre notre structure, DL-asparaginium nitrate et deux autres structures : L-asparaginium nitrate [9] et DL-asparaginium perchlorate [8], est réalisée dans cette partie.

DL- asparaginium nitrate et L-asparaginium nitrate :

L-asparaginium nitrate [9]

(P1)

$C_4H_9O_3N_2^+ \cdot NO_3^-$

Z = 2

a = 5.357(2) Å

b = 8.232(3) Å

c = 10.172(4) Å

$\alpha = 96.88 (3)^\circ$

$\beta = 104.47 (3)^\circ$

$\gamma = 102.11 (3)^\circ$

V = 417.5 (3) Å³

DL- asparaginium nitrate

(P21/c)

$C_4H_9O_3N_2^+ \cdot NO_3^-$

Z = 4

a = 7.9239(3) Å

b = 9.6080(2) Å

c = 10.6137 (3) Å

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 107.109(3)^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

V = 772.920(3) Å³

La présence du mélange racémique D et L dans le DL-asparaginium nitrate implique la présence d'un miroir dans la structure du composé expliquant ainsi le changement de symétrie en passant du composé L-asparaginium nitrate (P1) [9] au composé DL-asparaginium nitrate (P21/c).

Ainsi, l'unité asymétrique du composé L-asparaginium nitrate est formée par deux entités cationiques par contre celle du DL-asparaginium nitrate est formé par un cation L-asparaginium ou D-asparaginium (figure 17).

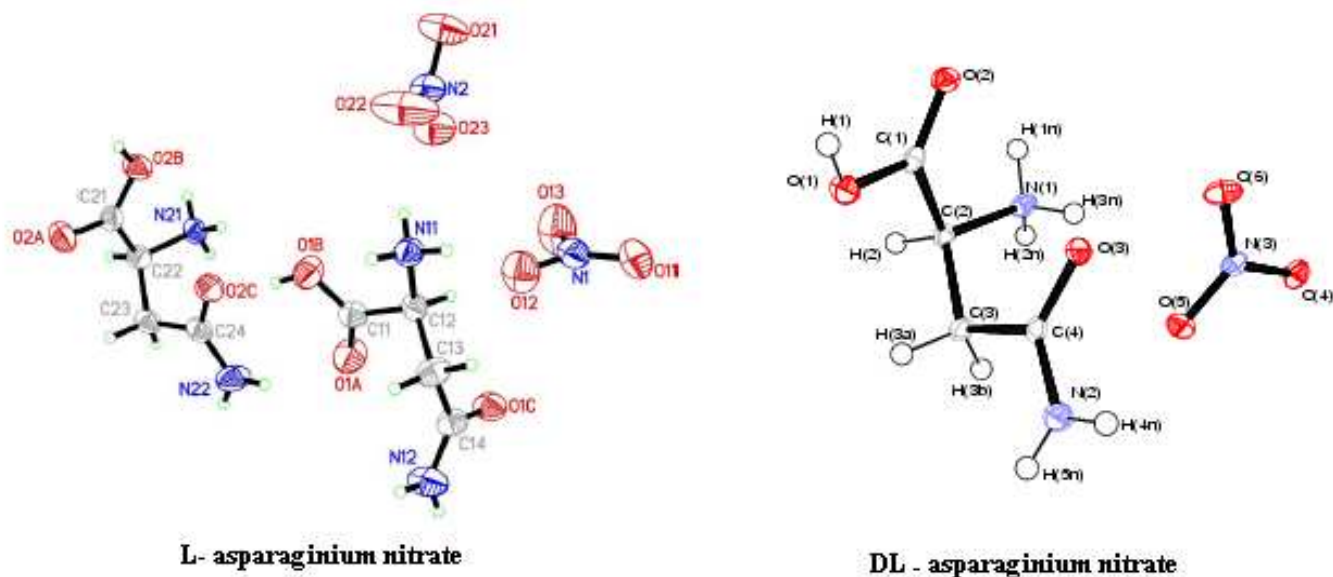


Figure 17 : Unités asymétriques des deux composés.

Le même enchaînement de cations observé dans le DL-asparaginium nitrate est observé dans la structure du composé L-asparaginium nitrate (figure 18).

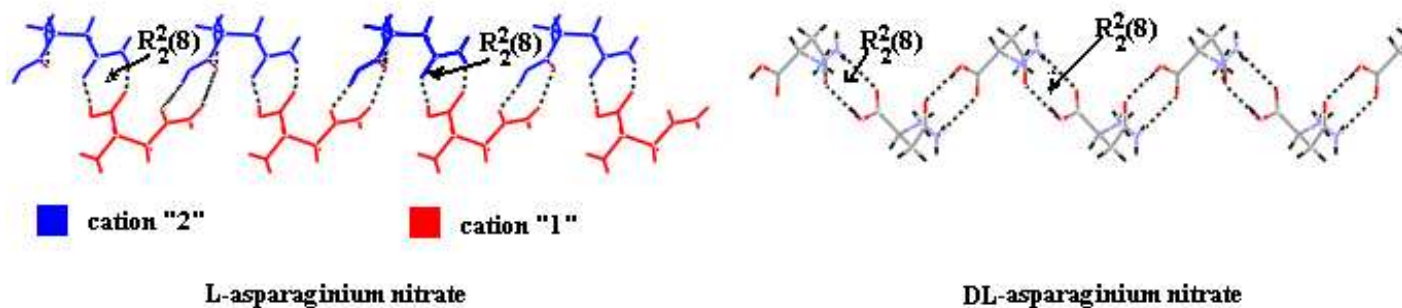


Figure 18 : Chaines cationiques dans les deux composés.

Les couches cationiques observées dans la structure du composé DL-asparaginium nitrate sont présentes dans la structure du composé L-asparaginium nitrate.

Dans une même couche, la jonction entre les différentes chaînes cationiques est assurée par les liaisons hydrogène C-H...O du type cation-cation dans les deux structures.

Les cycles formés entre les chaînes cationiques qui se développent suivant les deux diagonales du plan (011) dans la structure du DL-asparaginium nitrate sont de motif $R^4_4(24)$, et ils se développent parallèlement à l'axe b avec un motif de $R^5_6(34)$ dans la structure du L-asparaginium nitrate (figure 19).

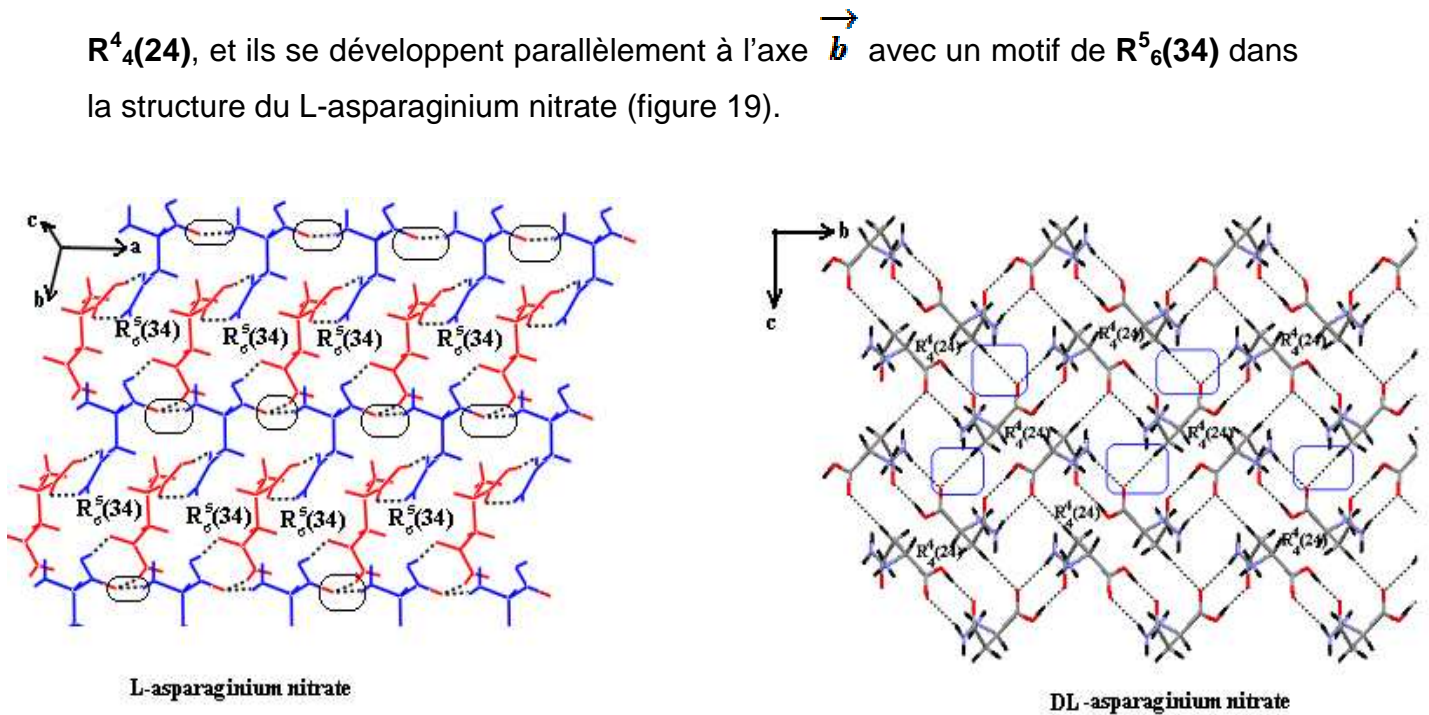


Figure 19 : Réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène.

Les deux structures sont formées par une succession de couches cationiques (figure 20).

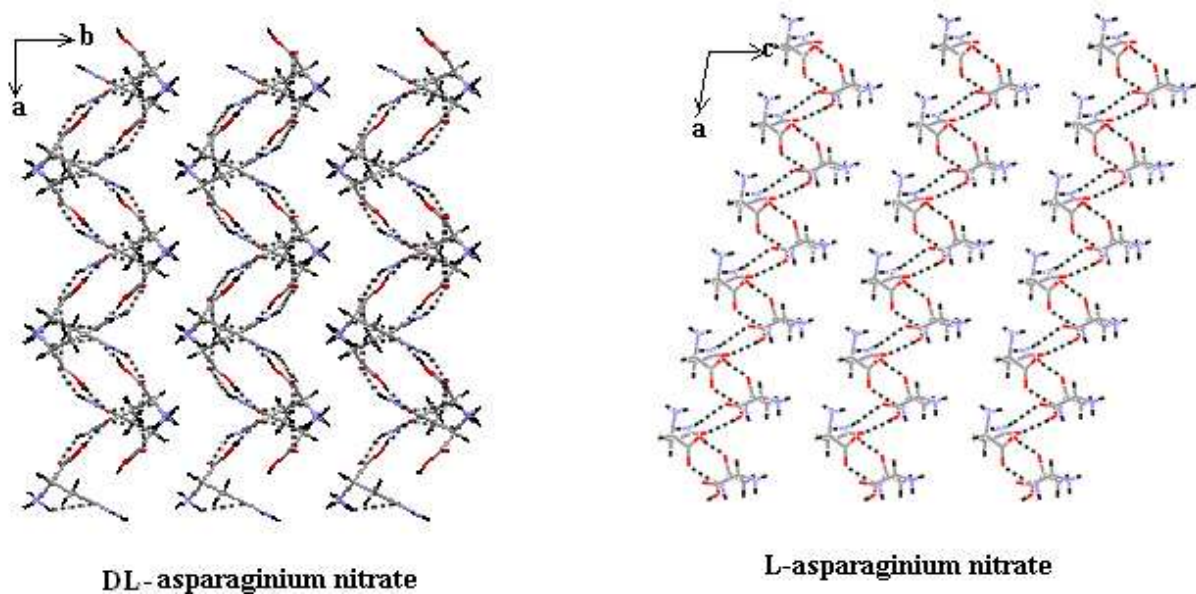


Figure 20 : Enchaînement des couches dans les deux structures.

Ces couches sont liées par des liaisons hydrogène N-H...O de type cation-anion dans les deux composés : L-asparaginium nitrate et DL-asparaginium nitrate (figure 21).

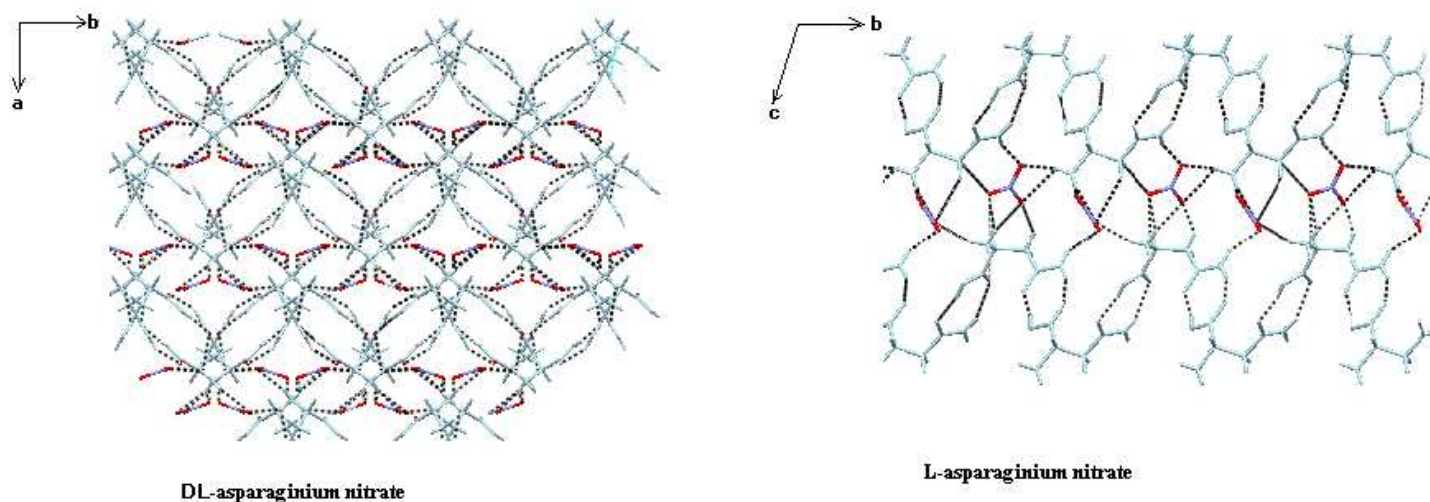


Figure 21 : Jonction entre les couches dans les deux composés.

DL-asparaginium (nitrate-perchlorate) « géométrie différente » :

Cette étude est faite dans le but de voir l'effet de la géométrie de l'anion sur le réseau de liaisons hydrogène.

DL-asparaginium nitrate

P21/c

Z = 4

a = 7.9239(3) Å

b = 9.6080(2) Å

c = 10.6137 (3) Å

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 107.109(3)^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

V = 772.920(3) Å³

DL-asparaginium perchlorate [8]

Pbca

Z = 8

a = 9.8607(1) Å

b = 10.2891(1) Å

c = 16.7002(2) Å

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 90^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

V = 1694.4(13) Å³

Les deux composés : DL-asparaginium nitrate et DL-asparaginium perchlorate présentent les même types de liaisons hydrogène fortes, moyennes et faibles.

Le composé DL-asparaginium perchlorate est plus riche en liaisons hydrogène, il possède quinze liaisons et le DL-asparaginium nitrate possède treize liaisons (Figure 22).

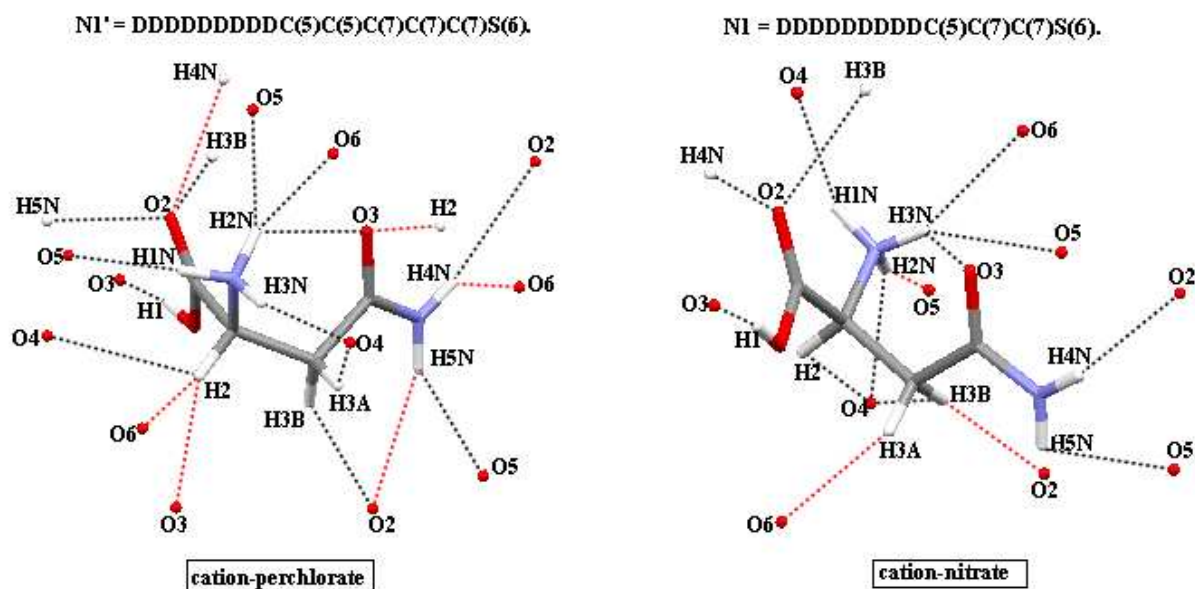


Figure 22 : Différents types de liaisons et le graphe unitaire des deux composés.

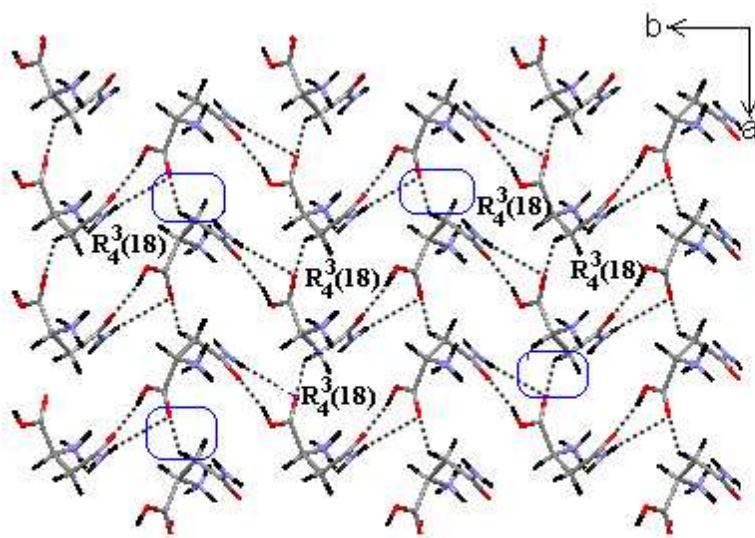
Les couches cationiques observées dans la structure du composé DL-asparaginium nitrate sont aussi présentes dans le DL-asparaginium perchlorate.

Ces couches sont formées par une succession des chaînes cationiques qui sont liées de la même façon dans les deux structure par des liaisons hydrogène C-H...O de type cation-cation.

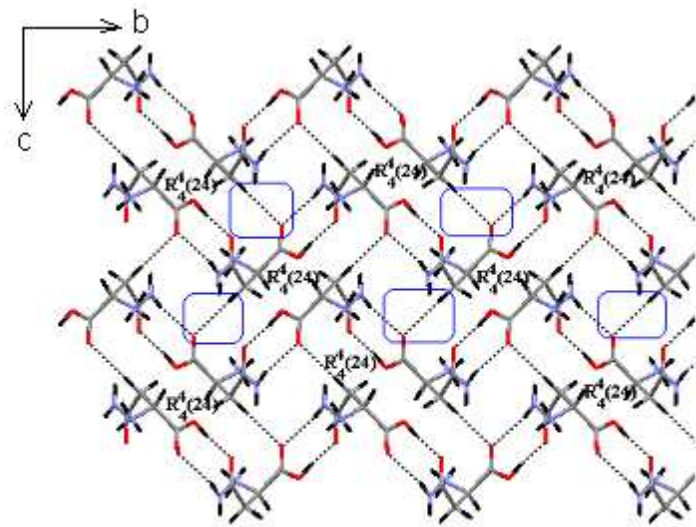
Les grands cycles observés dans la structure du composé DL-asparaginium nitrate sont présents dans le composé DL-asparaginium perchlorate et ils se développent de

même façon dans les deux structure suivant les deux diagonales du plan (\vec{b} , \vec{c})

dans le DL-asparaginium nitrate et le plan (\vec{a} , \vec{b}) dans le DL-asparaginium perchlorate mais avec un nombre de motif différent : $R^4_4(24)$ pour le DL-asparaginium nitrate et $R^3_4(18)$ pour le DL-asparaginium perchlorate (Figure 23).



DL -asparaginium perchlorate

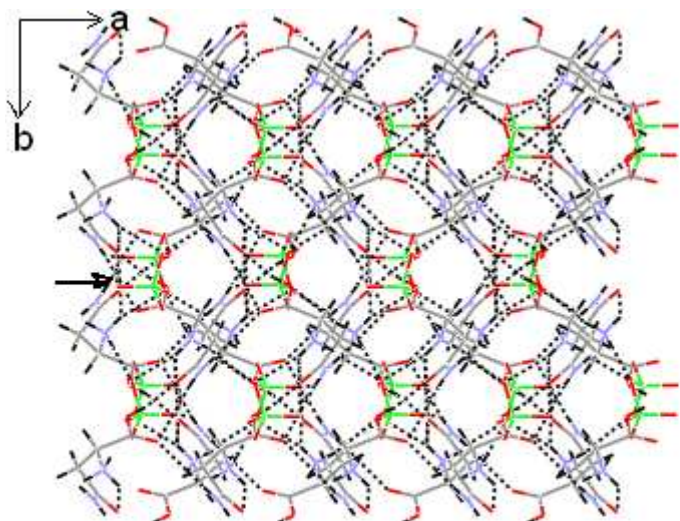


DL -asparaginium nitrate

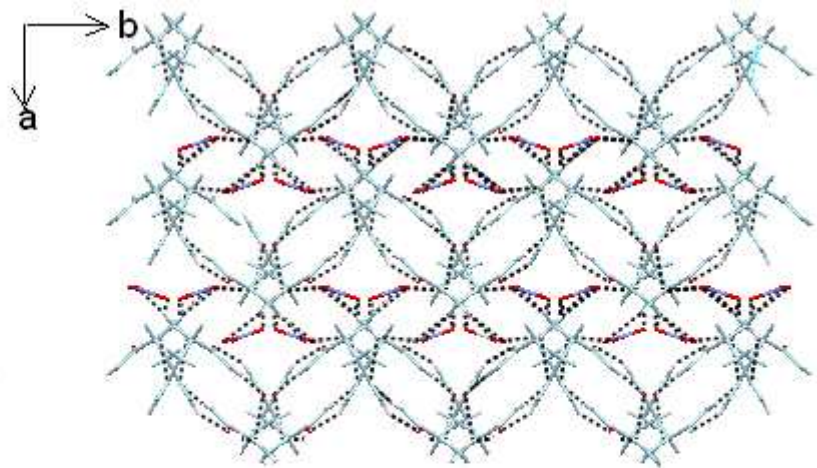
Figure 23 : Enchaînement des cycles de liaisons hydrogène dans les deux composés.

Le réseau de liaison hydrogène dans les deux composés possède la même allure (Figure 24), cela est le résultat de l'environnement des deux cations dans les deux structures qui est similaire malgré la différence de géométrie des deux anions.

L'étude des liaisons hydrogène établies par l'anion perchlorate révèle que ce dernier ne participe qu'avec trois atomes (figure 25) ce qui induit une géométrie identique des atomes accepteurs dans les deux anions, et ce qui explique la similitude des réseaux des liaisons hydrogène dans les deux structures.

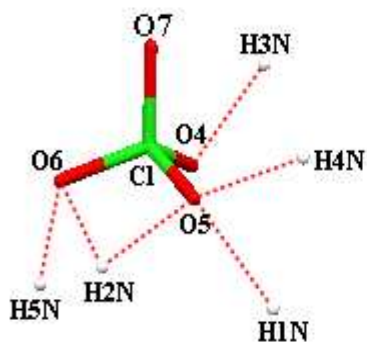


DL-asparaginium perchlorate

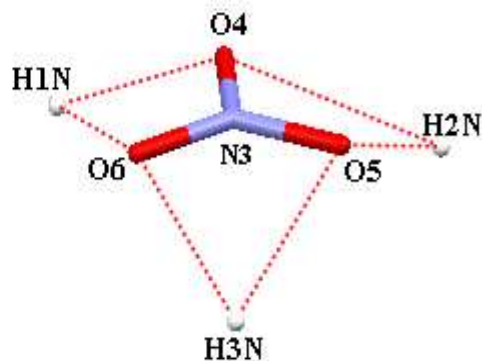


DL-asparaginium nitrate

Figure 24 : Enchaînement des doubles couches des deux composés.



anion perchlorate



anion nitrate

Figure 25 : Géométrie des deux anions.

Conclusion :

Des monocristaux blancs sous forme de plaquettes sont obtenus par une évaporation lente à l'aire libre d'un mélange équimolaire de l'acide aminé DL-asparagine et de l'acide minéral nitrique.


L'analyse par diffraction des RX a permis l'identification du système cristallin P $2_1/c$ et l'étude structurale de ce composé.

L'unité asymétrique du DL-asparaginium nitrate est formée par une entité cationique et une entité anionique.

La cohésion cristalline est assurée principalement par des liaisons hydrogène modérées de type N-H...O, O-H...O et C-H...O.

Pour mieux comprendre la structure tridimensionnelle, le réseau cristallin formé par les liaisons hydrogène est décrit par la théorie des graphes (graphes quantitatifs et graphes qualitatifs).

La représentation des différentes liaisons hydrogène selon la méthode de Grell a fait ressortir tous les éléments de symétrie présents dans la maille du cristal.

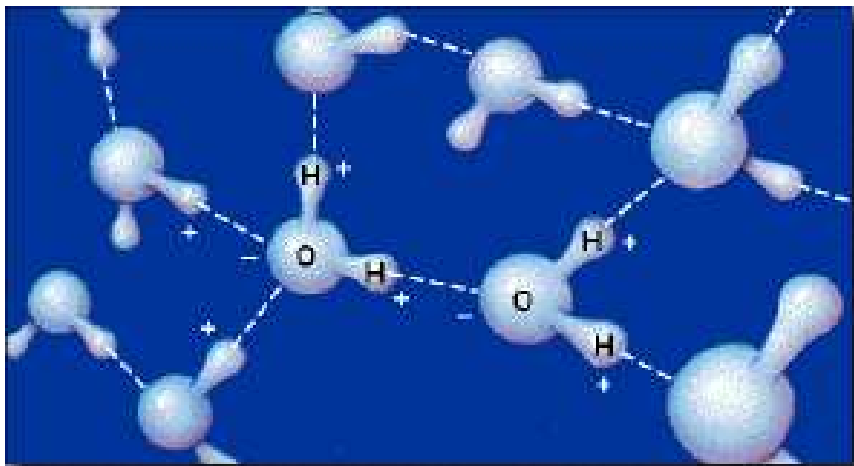
Selon l'axe a , le réseau bidimensionnel est formé par des couches cationiques qui sont formées par le biais des liaisons hydrogène de type cation-cation. Et les liaisons hydrogène de type cation-anion assurent la jonction entre les différentes couches cationiques et anioniques, bases l'édifice cristallin.

Référence :

- 1- L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838. 1999.
- 2- G. M. Sheldrick. *SHELXL97* and *SHELXS97*. University of Gottingen, Germany. 1997
- 3- L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 30,565. 1997.
- 4- R. A. Pasternak, L. Katz, & Corey, R. B. *Acta Cryst.* 7, 225–236. 1954.
- 5- J. L. Wang, Z. Berkovitch-Yellin, & L. Leiserowitz. *Acta Cryst.* B41, 341–348. 1985.
- 6- Y. Mauguen, S. Brunie, G. Tsoucaris, & M. Knossow. *Cryst. Struct. Commun.* 5, 723–726. 1976.
- 7- Anitha, K., Athimoolam, S. & Rajaram, R. K. (2005). *Acta Cryst.* E61, o1463–o1465.
- 8- F. Guenifa. (2008). *Mémoire de Magistère, Département de chimie. Faculté des sciences exactes. Université Mentouri-Constantine.*
- 9- Aarthy.A, Anitha, K., Athimoolam, S., Asath Bahadur, S. & Rajaram, R.K. *Acta Cryst.* (2005). E61, o2042–o2044

Chapitre II

LIAISONS HYDROGÈNE DANS LE COMPOSÉ GLYCINIUM NITRATE



I. Introduction :

La glycine est un acide aminé qui participe à la formation de molécules biologiques complexes renouvelées en permanence telles que les protéines qui constituent nos muscles, notre peau, nos cheveux, les parois de nos organes...etc. Elle participe à la formation du glutathion dans l'organisme (Le glutathion a un rôle antioxydant, il participe directement à la neutralisation des radicaux libres et maintient les antioxydants exogènes comme la vitamine C et E dans leur état réduit, état dans lequel ils sont actifs).

La glycine est aussi un agent détoxifiant, il réagit ainsi dans l'organisme avec l'acide benzoïque provenant du toluène (molécule très présente dans notre environnement industriel) pour former l'acide hippurique, éliminé par l'urine. C'est ainsi qu'on dose l'acide hippurique chez les travailleurs afin d'évaluer leur taux d'exposition au toluène par exemple.

Une série de synthèse utilisant la glycine: glycinium sélérate [1], diglycinium nitrate (DGN) [2], triglycinium sulfate (TGS) [3] et des structures des différentes formes de glycine : α -glycine [4] et β -glycine [5] a été réalisée.

La structure présentée dans ce chapitre est celle du composé glycinium nitrate.

I. Définition :

La glycine (acide 2-aminoéthanoïque ou glycolle) est un acide α -aminé qui, en solution aqueuse, se trouve dans l'intervalle de PKa de deux groupes ionisants, le groupe amine (-NH₂) et le groupe carboxylique (-COOH) (figure 1). La glycine est le plus petit acide aminé, il est aussi le seul acide à ne pas avoir de pouvoir rotatoire puisque son carbone en position alpha (α) n'est pas substitué de façon asymétrique.

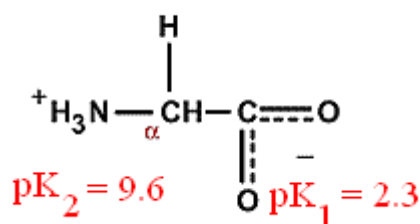
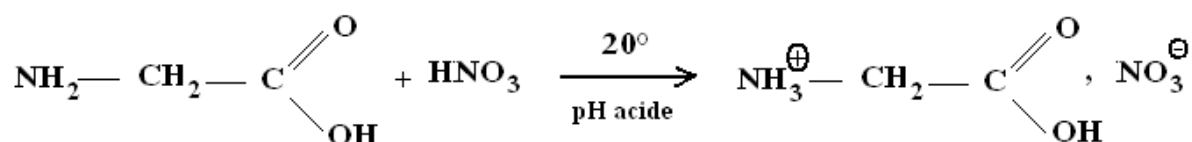


Figure 1 : Les deux groupements fonctionnel dans la glycine.

II. Synthèse :

Les monocristaux du composé glycinium nitrate sont obtenus après chauffage et évaporation lente à l'air libre d'une solution équimolaire constituée d'un acide aminé la glycine et d'un acide minéral l'acide nitrique.



III. Conditions d'enregistrement et affinement de la structure:

L'affinement des paramètres de la maille du composé glycinium nitrate a été effectué après la collecte et l'enregistrement à 100 K d'intensités diffractées par un monocristal incolore de taille moyenne, à l'aide d'un diffractomètre APEXII Bruker muni d'un détecteur bidimensionnel CCD et utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement figurent dans le tableau I.

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement :

Données cristallographiques :

$\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2^+ \cdot \text{NO}_3^-$.

Radiation $K\alpha$ du Mo

$M_r = 138.09$.

$\theta = 2.48\text{--}30.00^\circ$

Orthorhombique. $P2_12_12_1$.

$\mu = 0.168 \text{ mm}^{-1}$

$a = 5.5950 (3) \text{ \AA}$.

$T = 100 \text{ K}$

$b = 5.9105 (4) \text{ \AA}$.

$c = 16.4256 (9) \text{ \AA}$.

$V = 543.18 (6) \text{ \AA}^3$.

$Z = 4$.

$D_x = 1.689$

IV- Condition d'enregistrement:

Diffractomètre APEXII Bruker.	R int = 2.82%
Détecteur bidimensionnel CCD à 100 K.	Θ max = 30.00°
Mode de balayage : ω .	h = -7 7
7738 réflexions mesurées.	k = -8 8
1588 réflexions indépendantes.	l = -23 22
1449 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	

La résolution et l'affinement de la structure ont été réalisés par le biais des programmes disponibles dans l'interface WINGX [6].

Le modèle structural a été proposé par le programme SIR92 [7], la localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués via le programme Shelxl 97 [8] (tableau II).

Les facteurs d'agitation thermiques de tous les atomes, autres que les atomes d'hydrogène, sont affinés anisotropes. Ceux des atomes d'hydrogène sont définis comme isotropes tel que $B(H) = 1.2B(X)$, X étant l'atome auquel est lié l'atome d'hydrogène.

Les positions des atomes et les facteurs d'agitation thermique sont confinés dans les tableaux I et III de l'annexe II.

Tableau II : Affinement de la structure :

Affinement en F^2	$W=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0412P)^2+(0.0806P)]$
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$] = 2.82%	Où $P= (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
Rw (F^2) = 7.61%.	$\sigma_{\max} = 0.001$
S = 1.068	$\rho_{\max} = 0.188 \text{ \AA}^{-3}$
1449 réflexions	$\rho_{\min} = -0.25 \text{ \AA}^{-3}$
82 paramètres.	

V- Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé est formée par un cation glycinium ($C_2H_6NO_2^+$) et un anion nitrate (NO_3^-) (figure 2).

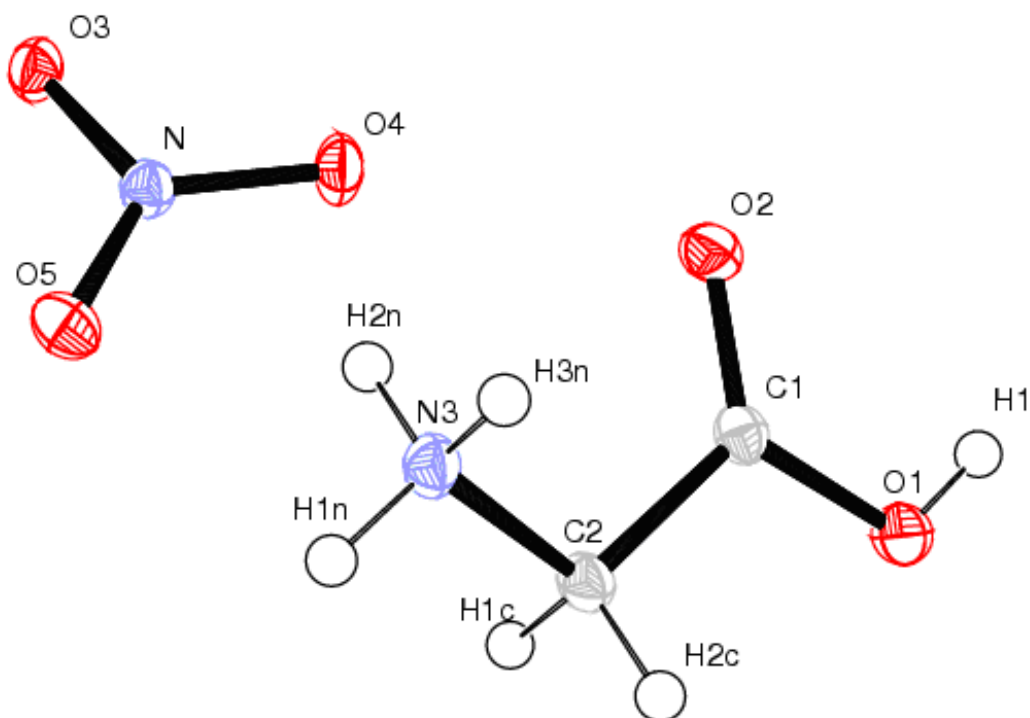


Figure 2: ORTEP [4] de l'unité asymétrique du composé Glycinium nitrate

Le cation glycinium est une fois protoné et la protonation a lieu sur l'atome N3, seul site susceptible de recevoir un proton. Ce type de protonation est observé dans des composés à base de glycine comme glycinium hydrogenphosphate (GPI) [9], glycine methanesulfonic (GMS) et glycine-p-toluene sulfonic (GTS) [10], diglycinium Sulfate (DGS) [11] et diglycinium sulfate monohydrate (DGS.H₂O) [12].

VI- Réseau de liaisons hydrogène dans le composé Glycinium nitrate :

La structure cristalline du glycinium nitrate est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène modérées de types N-H...O et O-H...O, et de liaisons faibles de type C-H...O. La majorité de ces liaisons est de type cation – anion sauf la liaison [N3-H3N...O2], qui est établie entre deux cations.

Le tableau III regroupe les liaisons hydrogène présentes dans la structure.

Tableau (III) : liaisons hydrogène dans la Glycinium nitrate.

	D	H	A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D- H...A(°)	codes de symetries	Description de la symétrie
a	O1	H1	O3	0.82	1.85	2.6412(12)	162	2_555	axe hélicoïdale 2 ₁
b	N3	H1n	O3	0.89	1.99	2.8689(13)	171	1_655	Résidu 1- Résidu 2
c	N3	H1n	O4	0.89	2.47	2.9859(13)	117	1_655	Résidu 1- Résidu 2
d	N3	H2n	O4	0.89	1.90	2.7867(13)	171	1_555	Résidu 1- Résidu 2
e	N3	H2n	O5	0.89	2.76	3.287	119	1_555	Résidu 1- Résidu 2
f	N3	H3n	O2	0.89	2.1	2.8606(13)	136	3_546	axe hélicoïdale 2 ₁
g	N3	H3n	O5	0.89	2.47	3.0114(13)	120	4_645	axe hélicoïdale 2 ₁
h	C2	H1c	O5	0.97	2.47	3.2826(14)	141	4_655	axe hélicoïdale 2 ₁
i	C2	H2c	O4	0.97	2.47	3.0877(14)	122	1_655	Résidu 1- Résidu 2

VI -1 Liaisons hydrogène formées par l'entité cationique :

Le cation est entouré par cinq anions formant avec lui, deux liaisons à trois centres chélatées, une à trois centres non chélatée et trois liaisons à deux centres, totalisant ainsi neuf liaisons hydrogène (figure 3).

Les deux distances H...A de la liaison hydrogène chélatée sont asymétriques et sont comparables à celles obtenus dans les composés contenant la glycine [13],

On note la présence de deux types de liaisons hydrogène :

- cation-anion majoritairement présentes dans cette structure où le cation forme avec les anions qui l'entourent huit liaisons hydrogène: cinq de type N-H...O, une de type O-H...O et deux de type C-H...O.

- L'autre mode d'interactions, cation-cation, se présente sous forme d'une liaison hydrogène à deux centres de type N-H...O mettant en jeu l'atome d'hydrogène H3N (figure 3).

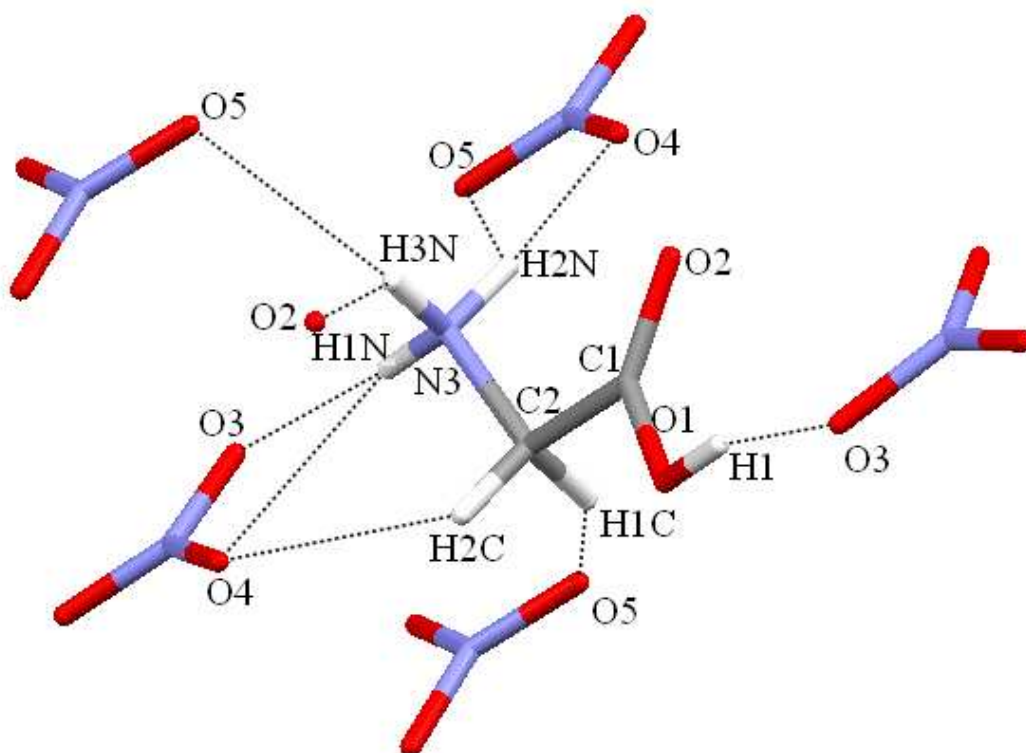


Figure 3 : Liaisons hydrogène autour du cation glycinium.

VI-2-réseau de liaison hydrogène :

VI-2-1- liaison de type N-H... O :

Ce type de liaisons est majoritaire, il est généré par le groupement NH_3^+ de la fonction amine. Son enchaînement dans le réseau de liaisons hydrogène donne des chaînes infinies notées (C).

Partant des atomes H1n et H2n on trouve deux configurations chélatées, et deux autres liaisons à deux centres avec les deux atomes H3n (figure 4).

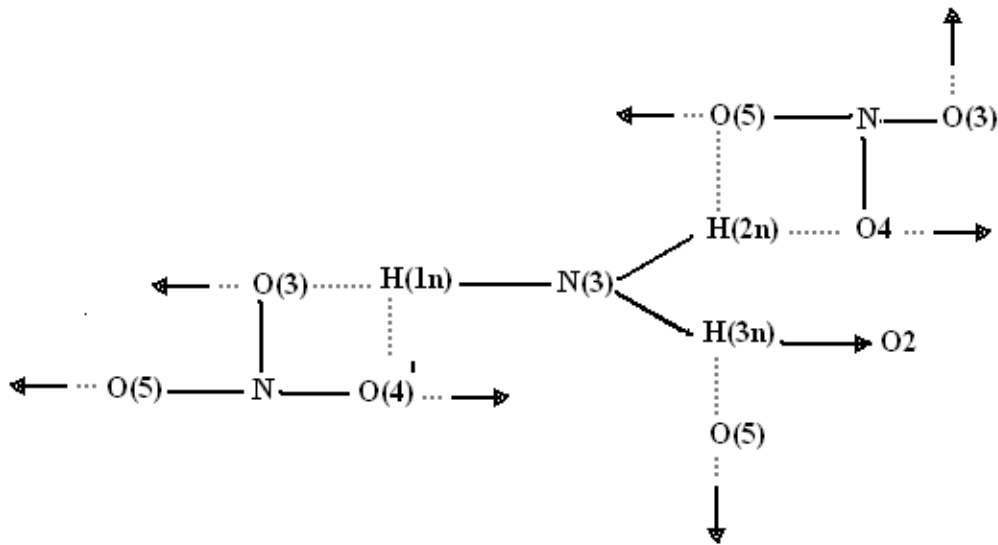


Figure 4 : Enchaînement des liaisons hydrogène de type N-H...O.

VI-2-2-liaison de type O-H... O :

Une seule liaison hydrogène de type O-H...O est présente dans ce composé, elle forme une chaîne finie et met en jeu le groupement hydroxyle de la fonction carboxylique.



VI-2-3- liaison de type C-H... O :

Deux liaisons de type C-H...O renforcent l'édifice cristallin du composé. Elles se présentent sous forme d'une chaîne infinie mettant en jeu l'atome de carbone C2 du

groupement CH₂ comme donneur et les atomes d'oxygène de l'anion nitrate comme accepteurs (figure 5).

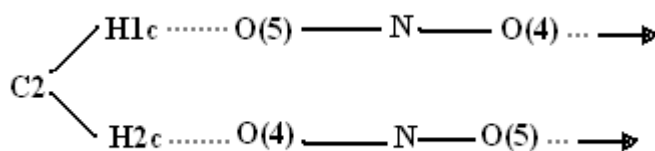


Figure 5 : Enchaînement des liaisons hydrogène de type C-H...O.

VI-3- Graphie du modèle des liaisons hydrogènes de la structure :

VI-3-1- Graphique qualitatif :

L'ensemble des motifs des liaisons hydrogène formées par le cation sont présentés dans la figure 6 et peuvent être décomposés comme dans la figure 7.

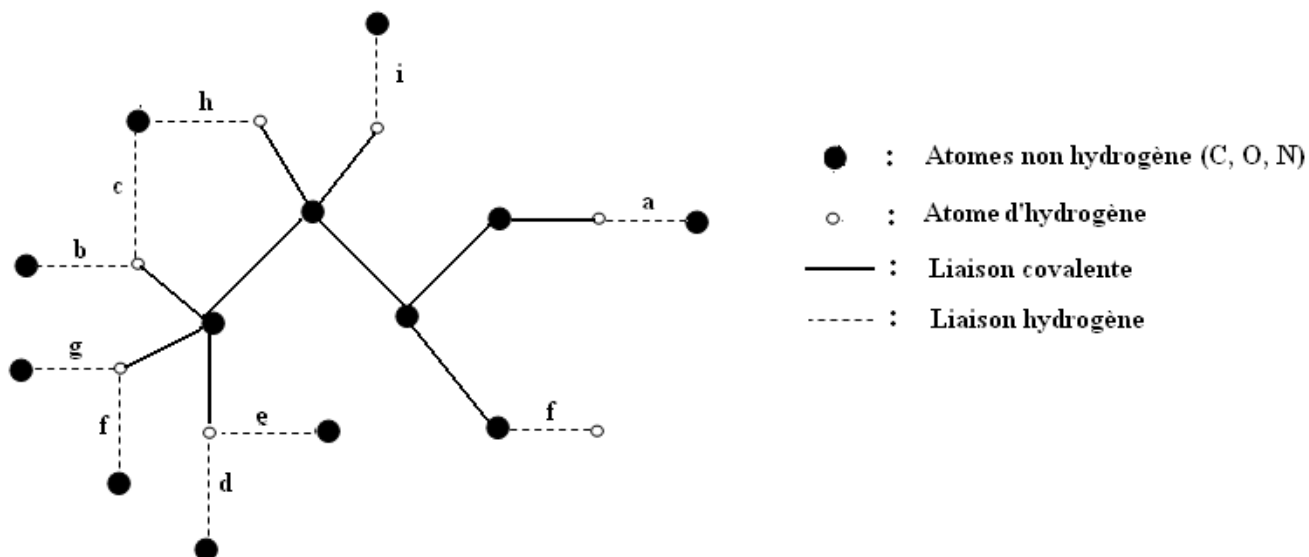
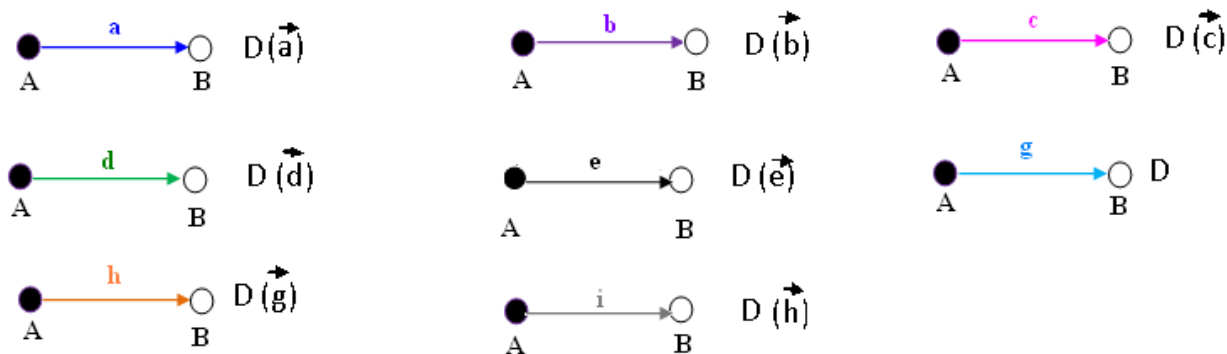
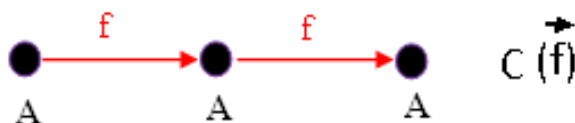


Figure 6 : Liaisons hydrogène présentes dans le Glycinium nitrate.



Interaction cation-anion



Interaction cation-cation

Figure 7 : Différents interactions dans le composé Glycinium nitrate.

D'après ces deux figures, il ressort que le graphe unitaire du composé glycinium nitrate est formé essentiellement de chaînes finies (D) et d'une seule chaîne infinie

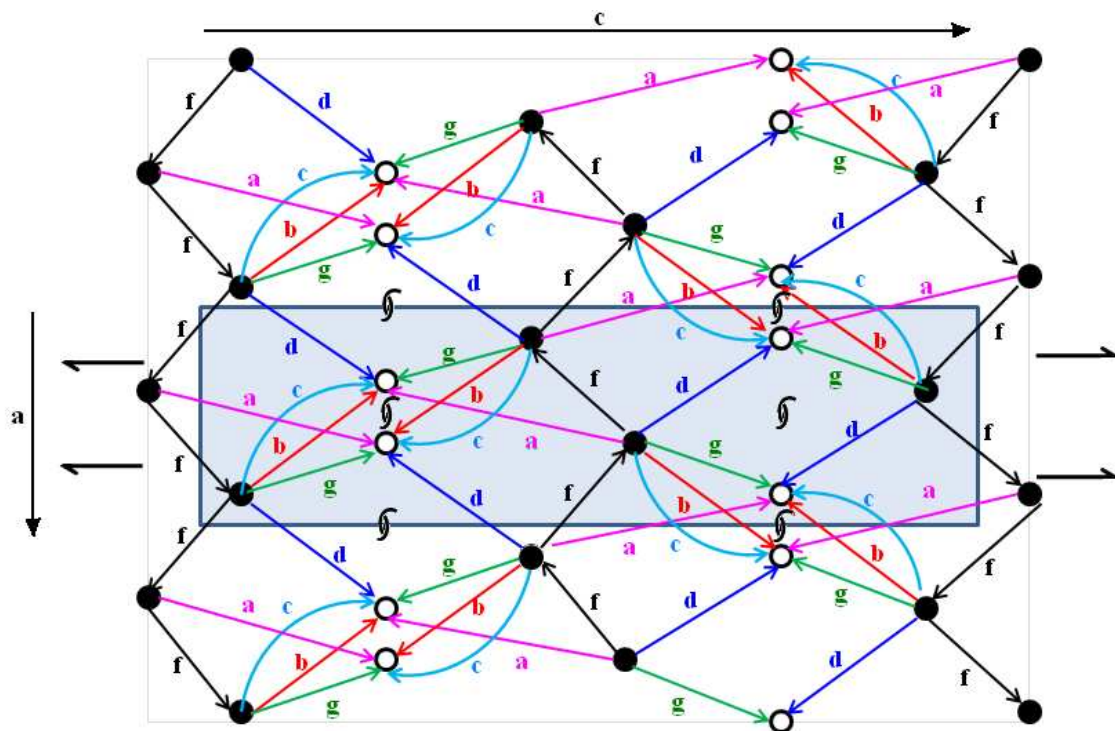
notée C (\vec{f}), qui est une interaction cation-cation, et il s'écrit donc sous la forme :

$$N1 = D(\vec{a})D(\vec{b})D(\vec{c})D(\vec{d})D(\vec{e})D(\vec{g})D(\vec{h})D(\vec{i})C(\vec{f}).$$

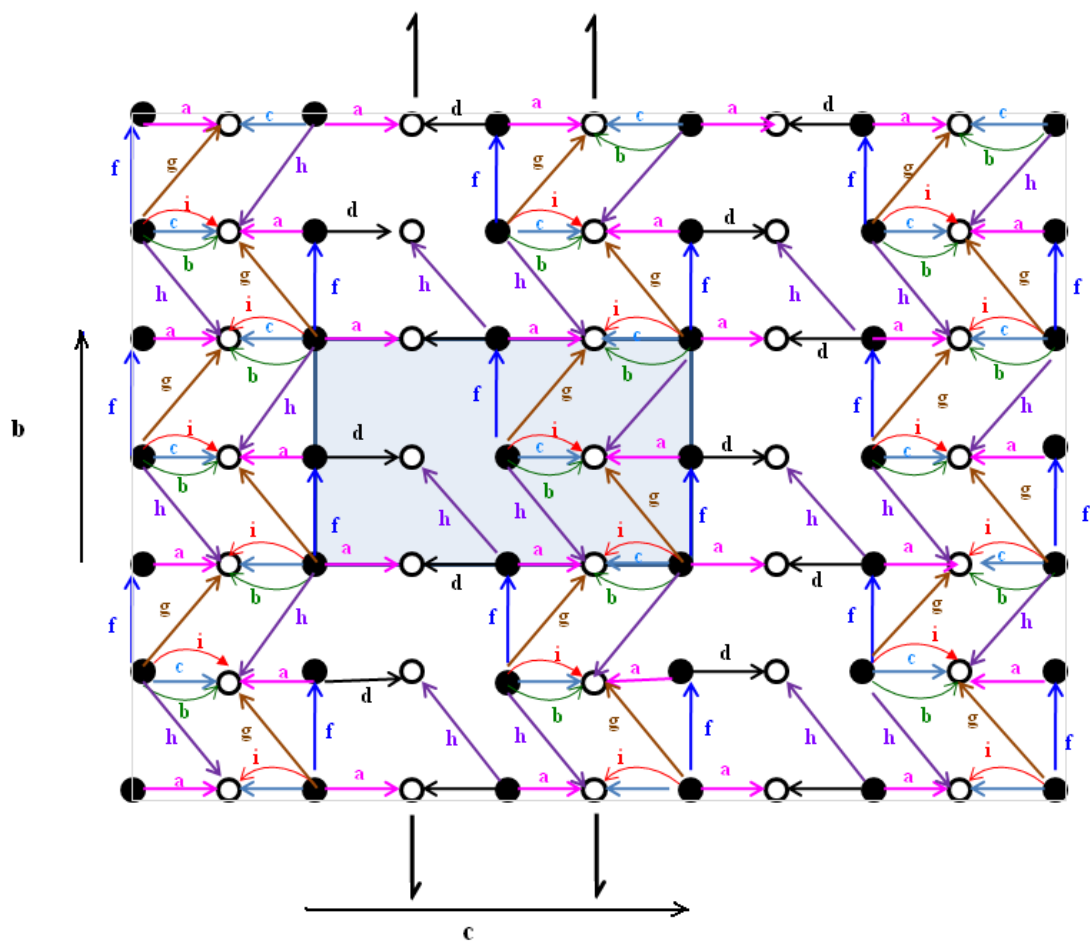
La combinaison binaire des différentes liaisons hydrogène présentes dans le composé donne des graphes qualitatifs avec différents motifs C, D ou R (tableau-IV- de l'annexe II).

Le passage de la construction du graphe qualitatif à la construction du graphe quantitatif se fait obligatoirement par un bilan détaillé des liaisons covalentes reliant les différents atomes, ce bilan est résumé dans le tableau V (annexe II).

Le réseau de liaisons hydrogène décrivant le composé glycinium nitrate est représenté dans la projection ci-après (figure 8)



-a-



-b-

Figure 8 : Réseau bidimensionnel des liaisons hydrogène dans le glycinium nitrate.

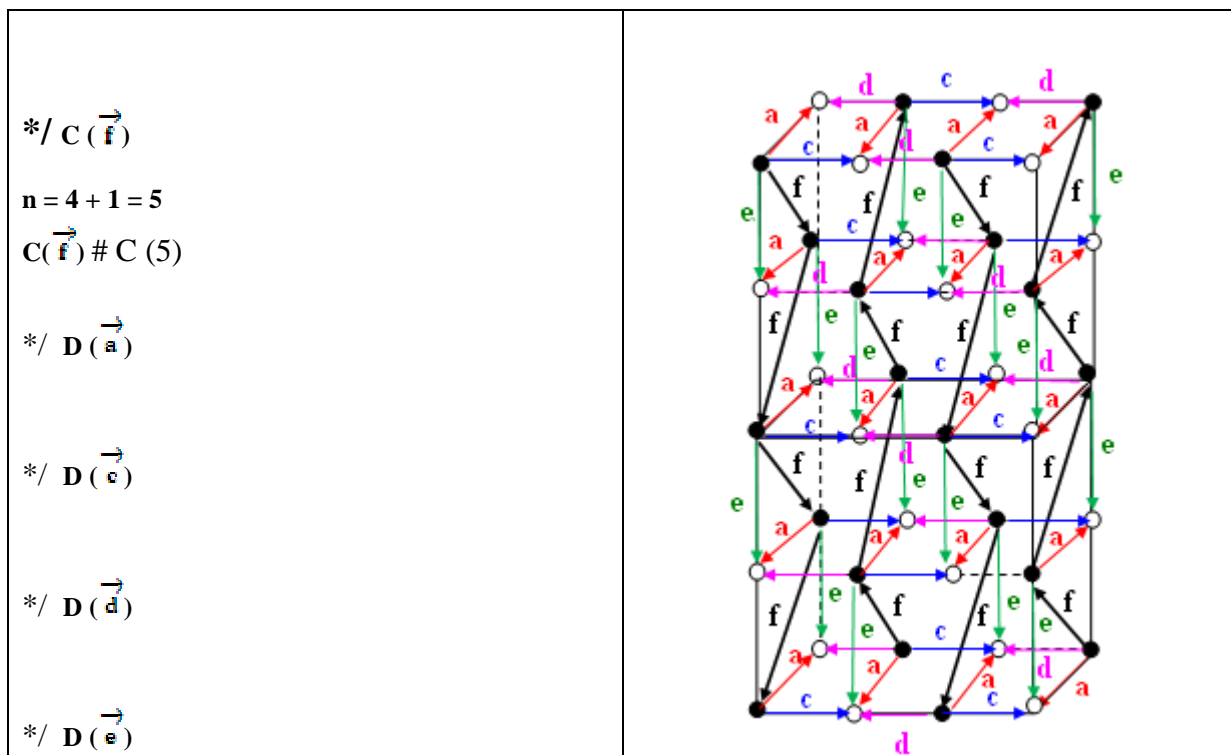
De même que pour le premier composé, la construction du graphe qualitatif des liaisons hydrogène du composé étudié, nous permet de retrouver et d'expliquer les éléments de symétries présents dans la structure cristalline. De ce fait et après examen minutieux de la projection ci-dessus, il ressort un enchaînement infini en

zigzag de liaisons cation-cation (f) parallèlement à l'axe \vec{c} , cet enchaînement est à la

base de la présence de l'axe hélicoïdal 2_1 parallèle à l'axe \vec{b} .

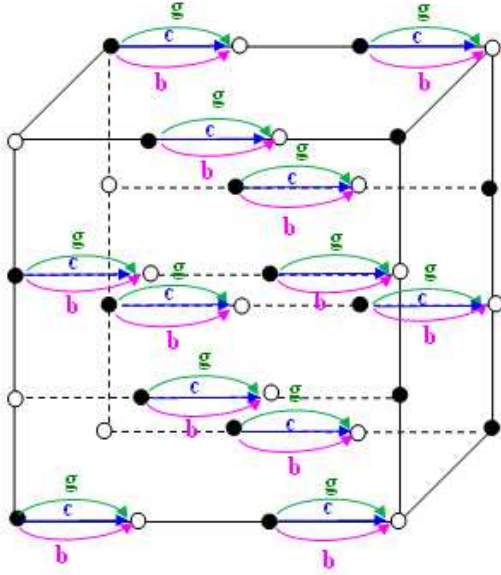
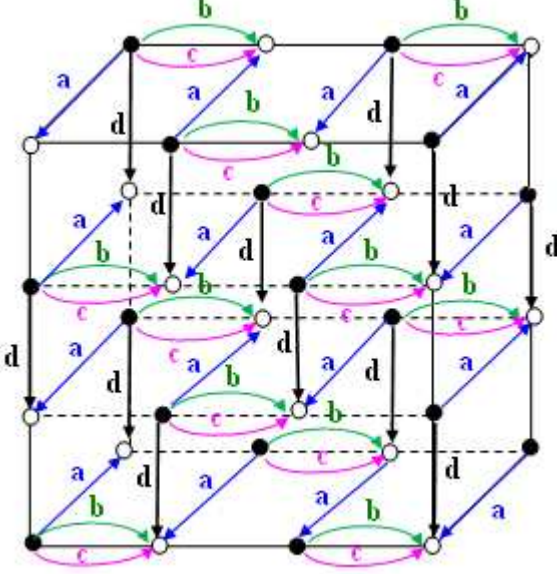
La succession des chaines finies \vec{a} explique par exemple la présence de l'axe

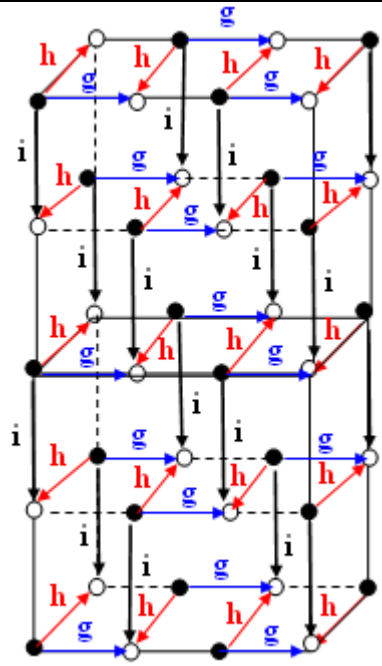
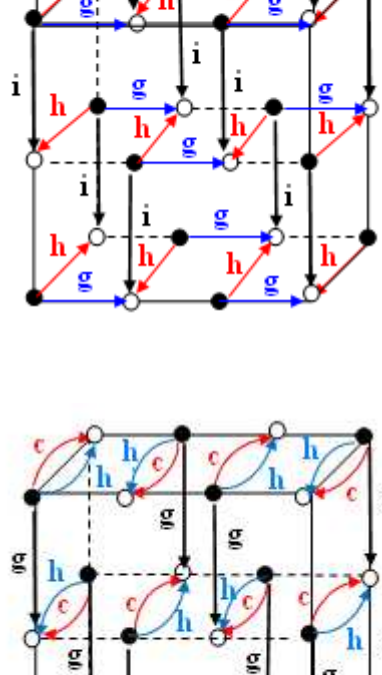
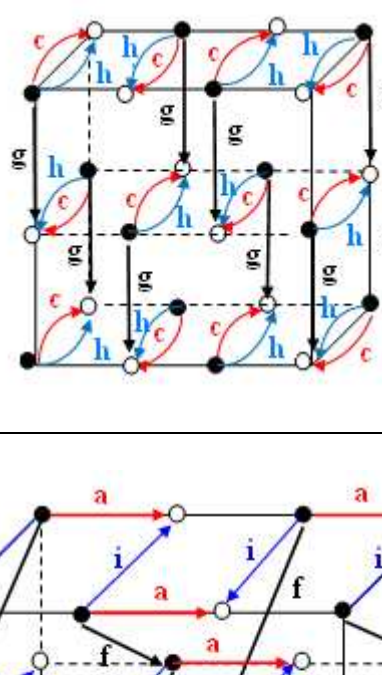
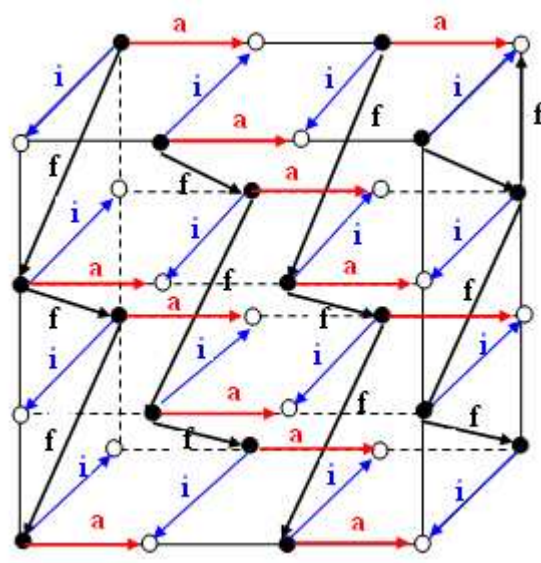
hélicoïdale 2_1 parallèle à l'axe \vec{c} .



Graphe binaire :

	<p>$*/ R(\vec{b}, \vec{c})$</p> <p>$n = 2 + 0 + 2 = 4$</p> <p>$a = 2 - 0 = 2$</p> <p>$d = 2 - 1 = 1$</p>	
--	--	--

<p>Les cycles</p>	$R(\vec{b}, \vec{c}) \# R^2_1(4)$ $*/ R(\vec{b}, \vec{g})$ $n = 2 + 3 + 2 = 7$ $a = 2 - 0 = 2$ $d = 2 - 0 = 2$ $R(\vec{b}, \vec{g}) \# R^2_2(7)$	
<p>Les chaines</p> <p>Infinites</p>	$*/ C(\vec{a}, \vec{b})$ $n = 5 + 0 + 2 = 7$ $a = 2 - 0 = 2$ $d = 2 - 1 = 1$ $C(\vec{a}, \vec{b}) \# C^2_1(7)$ $*/ C(\vec{a}, \vec{d})$ $n = 2 + 5 + 2 = 9$ $a = 2 - 0 = 2$ $d = 2 - 0 = 2$ $C(\vec{a}, \vec{d}) \# C^2_2(9)$	

<p>Les</p>	<p>$*/ C \left(\begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \end{array} \right)$</p> <p>$n = 2 + 3 + 2 = 7$ $a = 2 - 0 = 2$ $d = 2 - 0 = 2$</p> <p>$C \left(\begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \end{array} \right) \# C^2_2(7)$</p>	
<p>chaines</p>	<p>$*/ C \left(\begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \end{array} \right)$</p> <p>$n = 2 + 2 + 2 = 6$ $a = 2 - 0 = 2$ $d = 2 - 0 = 2$</p> <p>$C \left(\begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \end{array} \right) \# C^2_2(6)$</p>	
<p>Infinies</p>	<p>$*/ C \left(\begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \end{array} \right)$</p> <p>$n = 2 + 2 + 2 = 6$ $a = 2 - 0 = 2$ $d = 2 - 0 = 2$</p> <p>$C \left(\begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \end{array} \right) \# C^2_2(6)$</p>	
<p>Les chaines finies</p>	<p>$*/ D \left(\begin{array}{c} \leftarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \end{array} \right)$</p> <p>$n = 5 + 3 + 0 + 3 = 11$ $a = 3 - 0 = 3$ $d = 3 - 0 = 3$</p> <p>$D \left(\begin{array}{c} \leftarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \end{array} \right) \# D^3_3(11)$</p> <p>$*/ D \left(\begin{array}{c} \leftarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \end{array} \right)$</p> <p>$n = 3 + 3 + 0 + 3 = 9$ $a = 3 - 0 = 3$ $d = 3 - 0 = 3$</p> <p>$D \left(\begin{array}{c} \leftarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \\ \rightarrow \end{array} \right) \# D^3_3(9)$</p>	

VI-3-2- Graphe quantitatif :

La combinaison du graphe qualitatif et des liaisons covalentes donne un graphe quantitatif unitaire du type :



La combinaison binaire des différents types de liaisons hydrogène du composé glycinium nitrate, donne les trois types de graphes binaires [C, D et R] avec des degrés différents, où le graphe de type C est majoritaire (tableau IV de l'annexe II).

L'étude du graphe binaire du modèle des liaisons hydrogène montre que les chaînes infinies de liaisons hydrogène sont observées avec les liaisons N-H...O de type cation-anion qui, en les combinaisons, donnent des cycles de motif $R^2_1(4)$.

Pour l'ensemble de motifs, la majorité des liaisons hydrogène sont des chaînes infinies avec des motifs et degrés différents, elles sont formées essentiellement par les liaisons N3-H2n...O4, N3-H3n...O5 et C2-H2c...O5.

VII- Description de la structure :

La structure du composé glycinium nitrate est assurée essentiellement par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. La description de cet empilement nécessite un passage à un niveau supérieur dans le graphe (ternaire, quaternaire,...)

Le réseau bidimensionnel des liaisons hydrogène présentes dans ce composé est formé par un enchaînement des entités anioniques et cationiques sous forme de

couches mixtes parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{c}) (figure 13).

La combinaison ternaire des liaisons d'hydrogène (N3-H2n...O5, N3-H1n...O4 et O1-H1...O3) donne un cycle de motif $R^6_6(24)$ parallèle au plan (\vec{a}, \vec{c})

Ces cycles s'enchainent à côtés communs suivant l'axe \vec{a} . Selon l'axe \vec{c} , ces cycles partagent les liaisons hydrogène N3-H2n...O5 et N3-H1n...O4

Cet enchainement de cycles suivant les deux directions \vec{a} et \vec{c} donne naissance à une structure formée en couches parallèles à $(\vec{a} \vec{c})$ et construites sur la base de liaisons hydrogène cation-cation.

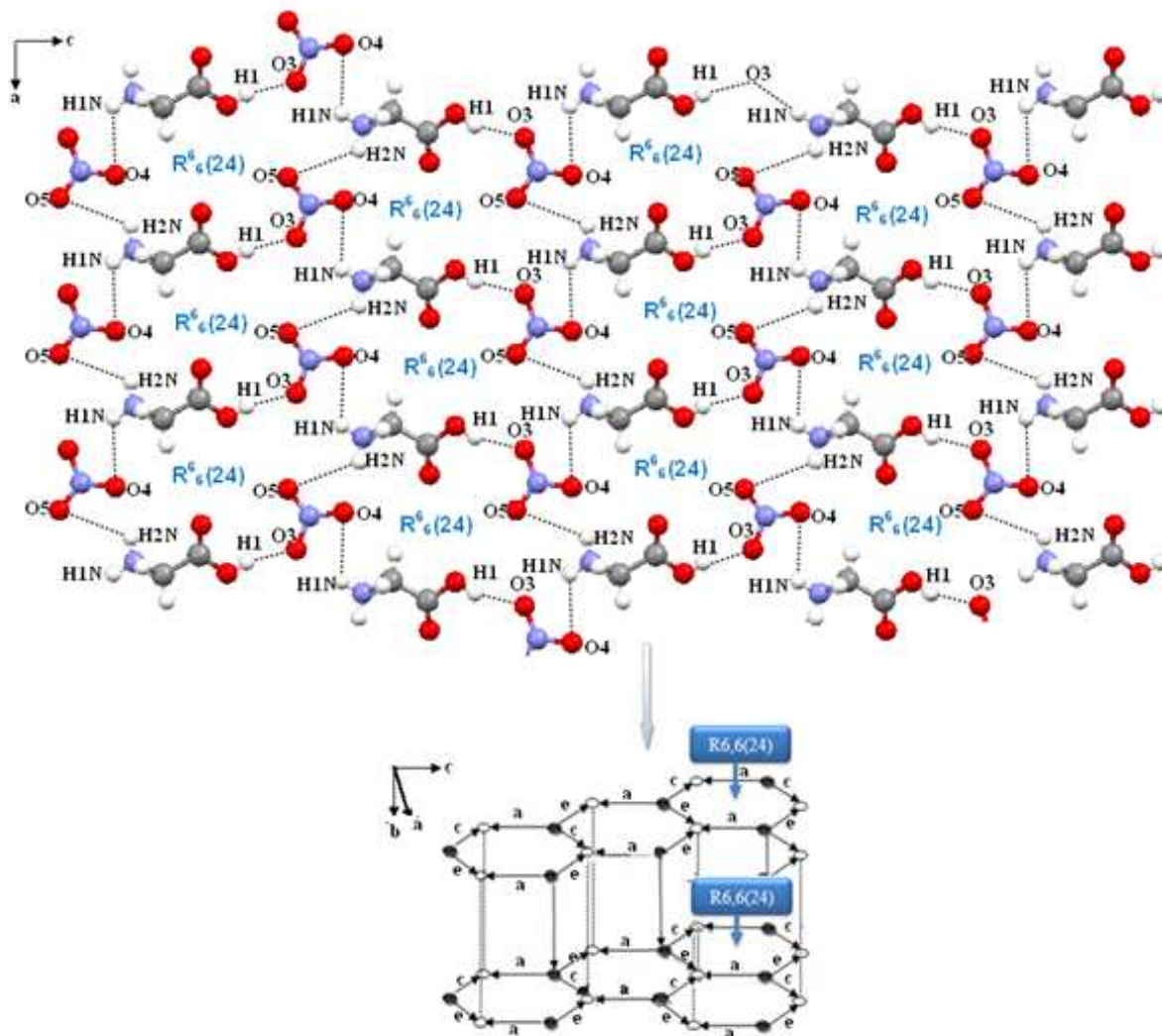


Figure 13 : Enchainement des cycles suivant le plan $(\vec{b} \vec{c})$.

La succession des couches mixtes selon l'axe \vec{b} est assurée par des cycles $\mathbf{R}_2^3(8)$ assurant ainsi l'enchainement tridimensionnel de la structure (figure 14).

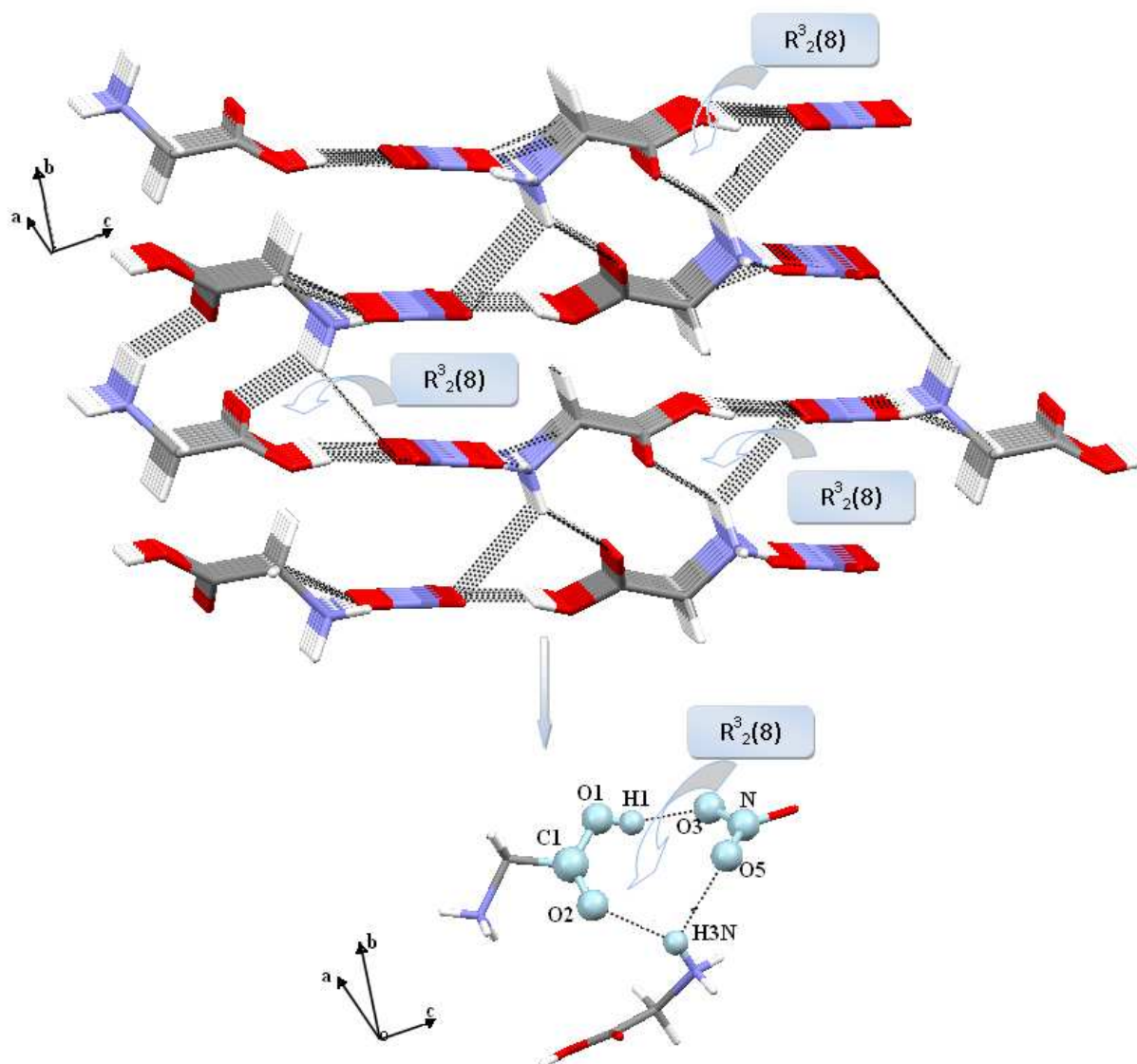


Figure 14 : Enchainement tridimensionnel des couches mixtes.

La structure du composé glycinium nitrate peut être décrite donc, par une succession de couches mixtes anion – cation construites par un enchainement en zigzag des chaînes de cycles $R_6^6(24)$ issues de combinaisons de liaisons hydrogène modérées et faibles formées par les deux groupements fonctionnels du cation et l'anion nitrate.

Les liaisons hydrogène qui assurent la jonction entre ces couches sont de types cation-cation mettant en jeu les atomes H1 et H3n et cation-anion mettant en jeu l'atome H3n.

VIII- Discussion de la structure :

Dans le but de voir l'effet de la géométrie de l'anion sur le réseau des liaisons hydrogène, une étude comparative de notre composé glycinium nitrate, avec le composé diglycinium sulfate [9], est réalisée dans cette partie.

glycinium nitrate

$P2_12_12_1$ T= 100K

a = 5.5950 (3)

b = 5.9105 (4)

c = 16.4256 (9)

Z = 4

V=543.182Å³

diglycinium sulfate [11]

Pbca T=293K

a = 8.9350 (4)

b = 10.2770 (3)

c = 21.760 (3)

Z = 8

V = 1998.480Å³

Les édifices cristallins des deux structures diglycinium sulfate (DGS) et glycinium nitrate (GN) sont bâtis sur la base de couches mixtes suivant l'axe b. ces couches sont formées d'une succession de cycles $R^6_8(26)$ issus de la combinaison des liaisons hydrogène de quatre cations et quatre anions pour le composé DGS et de cycles $R^6_6(24)$ issus de la combinaison de trois cations et trois anions dans le composé GN (figure 15).

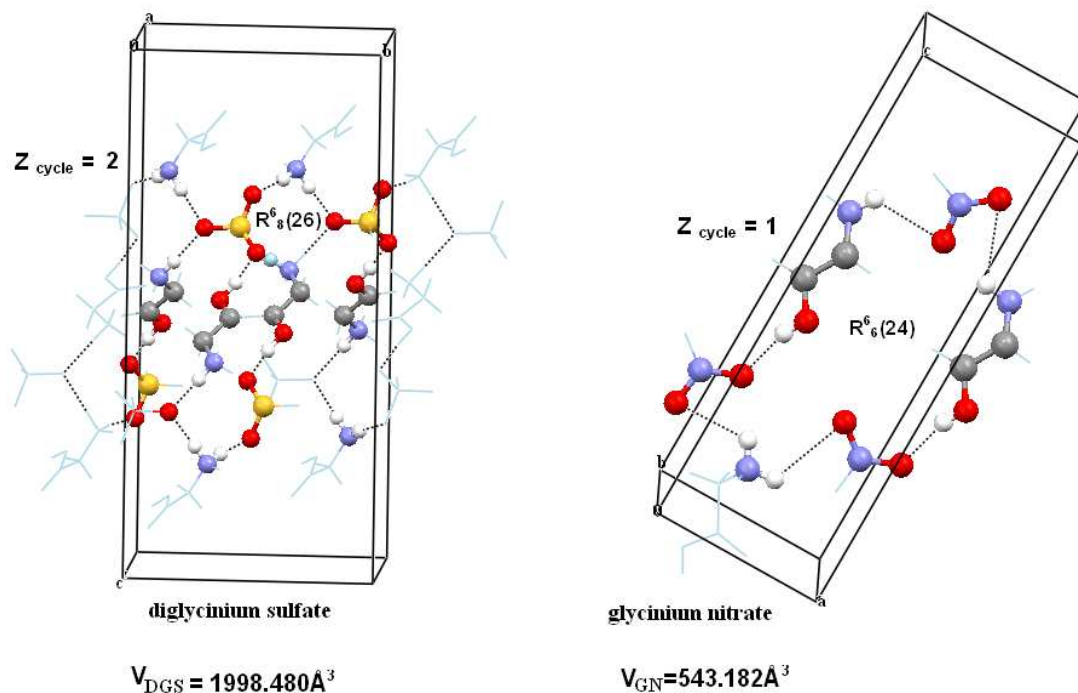


Figure 15 : Couches mixtes dans le DGS et GN.

Les cations glycinium dans le composé DGS adoptent les deux conformations « E » et « Z », alors que dans GN le seul cation de l'unité asymétrique est de conformation « E » (figure 16). Cependant, et dans le but d'étudier l'effet du changement de la configuration du cation sur le réseau de liaisons hydrogène, il serait intéressant de comparer la partie glycinium « E » sulfate ($G_{(E)}S$) et glycinium « Z » sulfate ($G_{(Z)}S$) avec la glycinium nitrate (GN) en premier lieu, et en deuxième lieu, on s'intéressera à l'effet de la substitution de l'anion nitrate dans la GN par l'anion sulfate dans la DGS et par conséquent la différence de géométrie des anions dans les deux composés sur le graphe unitaire et binaire voir d'ordre plus grand si nécessaire

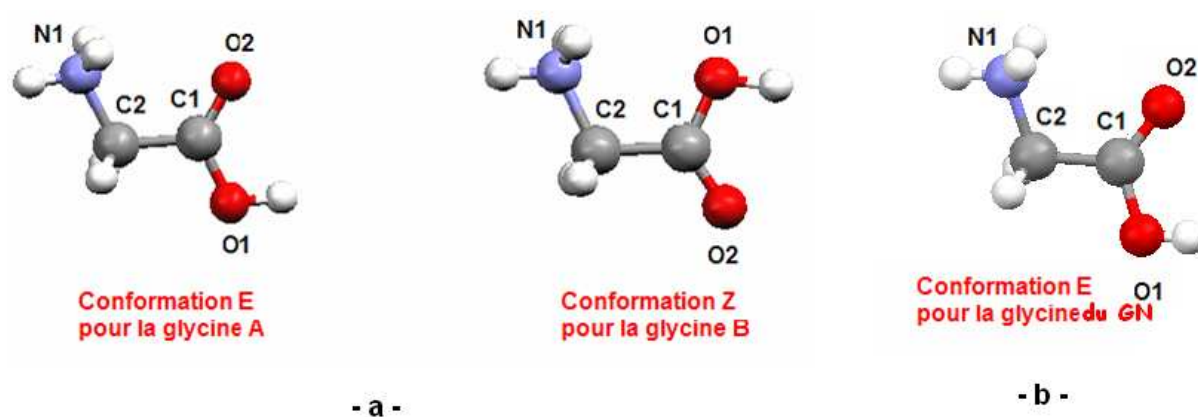


Figure 16 : Conformations des deux glycines A et B dans la DGS (-a-) et de la glycine du GN (-b-).

Le seul changement observé entre les deux cations de conformation différente dans les deux structures est au niveau du groupement CH_2 qui participe avec ses deux atomes d'hydrogène dans (GN) et par un atome d'hydrogène dans ($G_{(Z)}S$) (figure 17-a, c).

Les liaisons hydrogène autour des deux cations de même conformation sont comparables, les deux seuls changements se font ressentir au niveau des motifs de deux liaisons qui passent de chaîne finie à cycle ($R^2_2(10)$) pour une liaison et à chaînes infinie (C(4)) pour l'autre liaison (figure 17-a, b-).

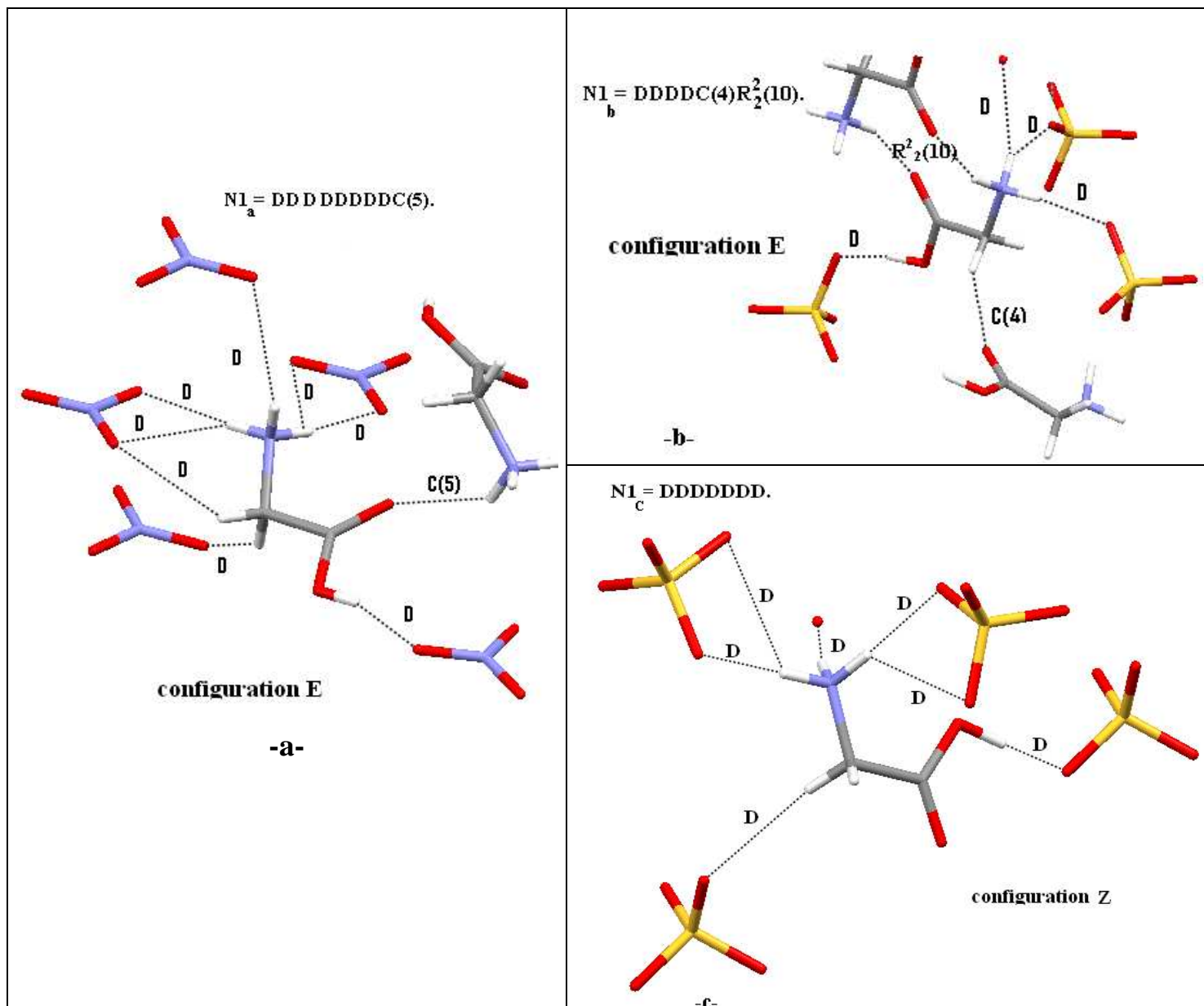


Figure 17: Liaisons hydrogène autour des cations.

Les graphes unitaires des deux composés (DGS) et (GN) sont donc, influencés d'une part par la configuration des cations et d'autre part par la géométrie des anions, et en passant à un ordre plus grand dans le graphe, cette influence est plus clairement observée.

Les cycles mixtes (cation-anion) observés dans la structure du composé glycinium nitrate sont présents dans le composé diglycinium sulfate, ces cycles sont formés par les liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O et donne deux motifs $R_6^6(24)$ et

$R^6_8(26)$ qui sont les motifs caractéristiques pour les deux structures glycinium nitrate et diglycinium sulfate respectivement (figure 18).

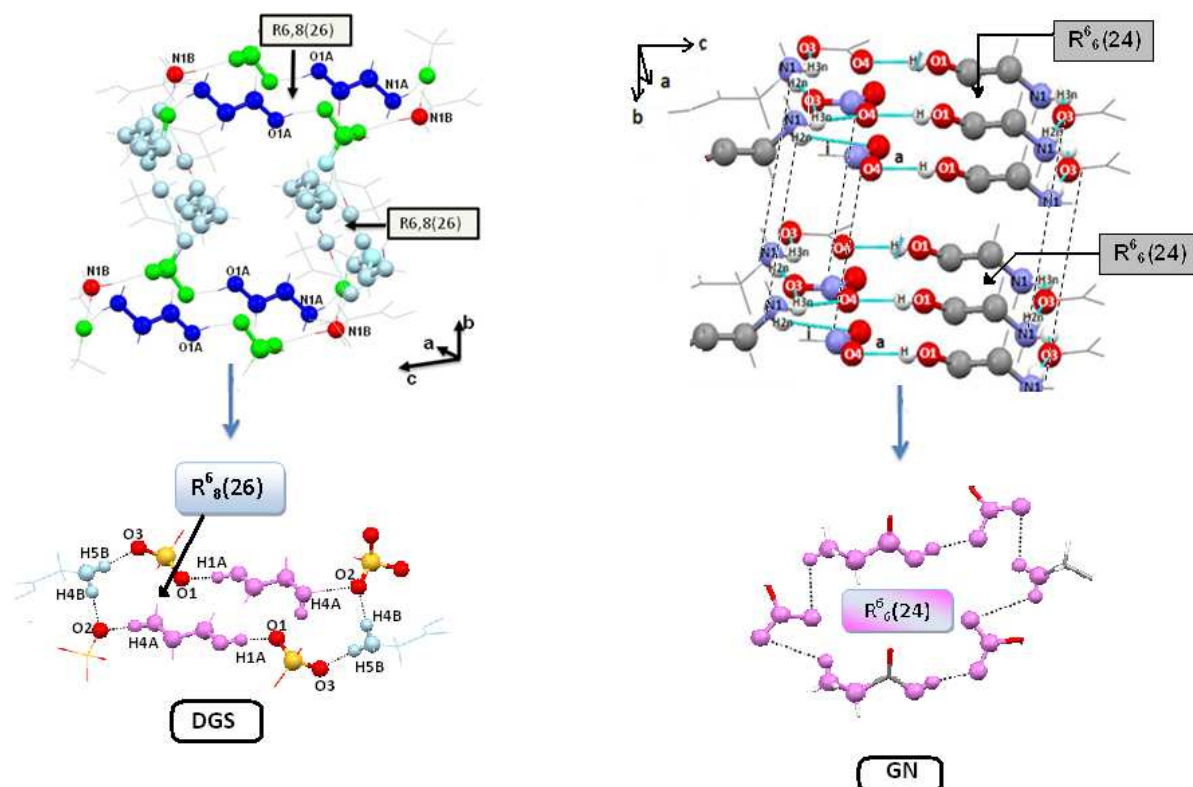


Figure 18 : Enchaînement des cycles de liaisons hydrogène dans les deux composés.

La géométrie plane de l'anion nitrate fait que le réseau de liaisons hydrogène forme des couches planes et parallèles au plan $(\vec{a} \vec{c})$. La substitution de cet anion plan par un anion tétraédrique SO_4^{2-} entraîne la rupture de ces couches planes et crée des chaînes de cycles croisées (figure 19).

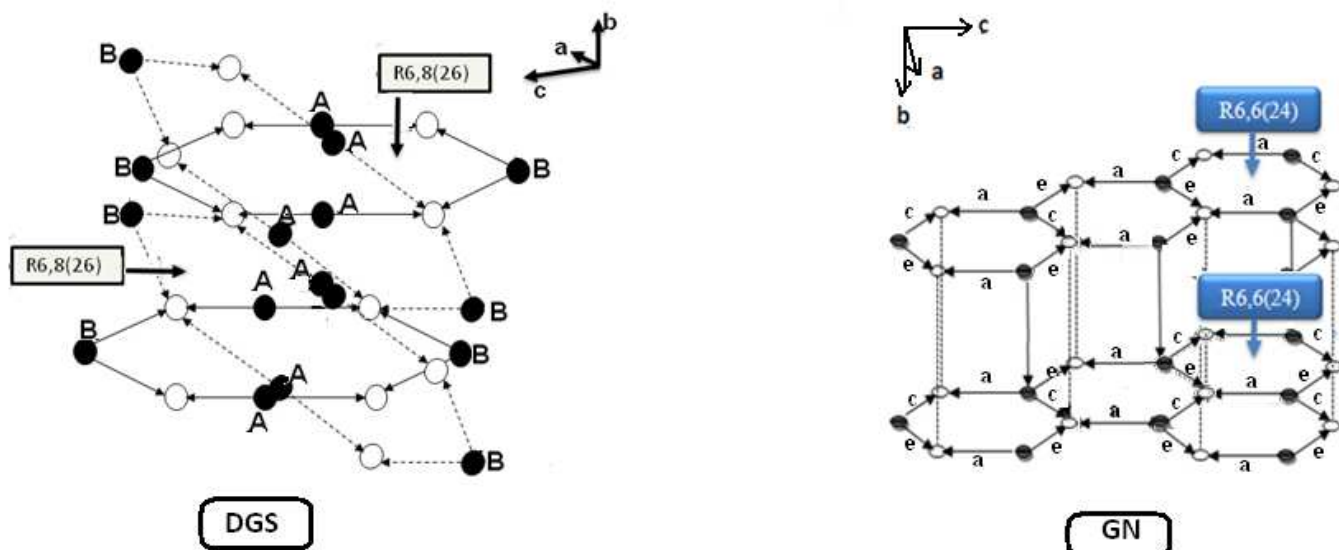


Figure 19 : Enchaînement de couches dans les deux composés.

L'angle formé entre les cycles mixtes dans le composé Diglycinium sulfate est de 78.74° et la distance entre deux cycles est soit de l'ordre de 5.668 \AA et 7.734 \AA (figure 20).

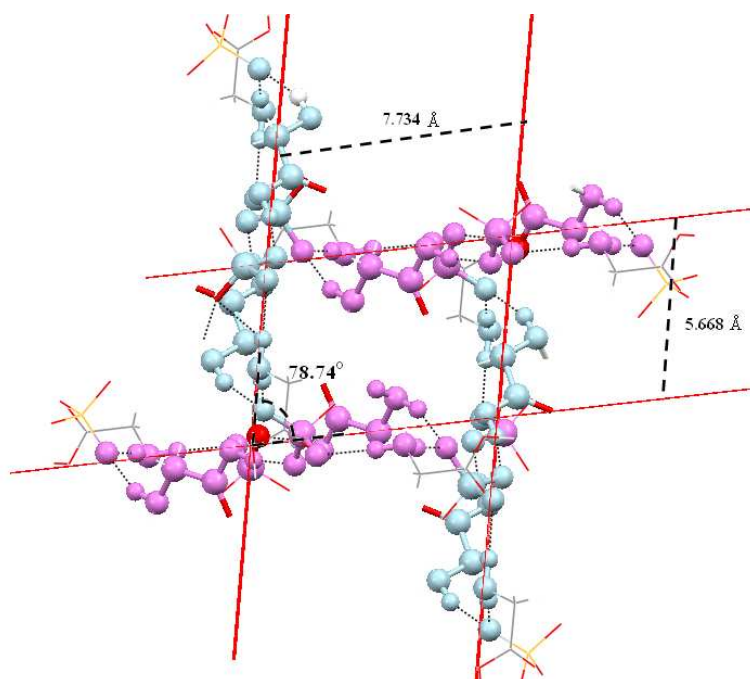


Figure 20 : Écart entre les couches dans le composé Diglycinium sulfate.

Il ressort de cette étude comparative que l'allure du réseau de liaisons hydrogène est principalement influencée par la géométrie des atomes donneurs dans l'anion. Cette constatation a déjà été faite pour le premier composé et pour les deux composés cytosinium bisulfate et cytosinium nitrate [14].

Conclusion :

Un nouveau sel d'acide aminé, glycinium nitrate a été obtenu, caractérisé par diffraction des RX à 100K et étudié dans cette partie.

La structure est constituée de deux fragments, un cationique ($C_2H_6NO_2^+$) et l'autre anionique (NO_3^-).

L'édifice cristallin est principalement basé sur des liaisons hydrogène modérées de type N-H...O et O-H...O et faibles de type C-H...O.

Le réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène présentes dans ce composé confère à ce dernier une structure en couches mixtes anions-cations, parallèlement au plan

\vec{a} \vec{c} reliées par des liaisons hydrogène N-H...O de type cation-anion selon l'axe \vec{b} .

L'étude comparative de notre composé avec un autre en substituant l'anion nitrate par l'anion sulfate a révélé l'effet de cette substitution sur l'empilement cristallin et sur les deux graphes unitaire et binaire. Cette influence est essentiellement due à la géométrie des atomes accepteurs au niveau de l'anion.

Référence :

1. J. Ondraček. (1992). *Acta Cryst.* C48, 391 :392.
- 2- R. Pepinsky, K. Vedam, S. Hoshino, Y. Okya. 1958. *Phys. Rev.* 111-430.
- 3- Kay, H.I. & Kleindrerg, R. (1973). *Ferroelectrics*, 5, 42-45.
- 4- Power, L.F. & Turner, K.E. (1976). *Acta Cryst.* B32, 11-13.
- 5- Drebuschak, T.N., Bolyreva, E.V. & Shutova, E.S. (2002). *Acta Cryst.* E58, o634-o636.
- 6- L.J.Farrugia. (1999). *J.Appl.Cryst.* 32, 837 :838.
- 7- A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi. *J. Appl. Cryst.* 1993. 26: 343-350
- 8- G. M. Sheldrick. *SHELXL97 ans SHELXS97.* University of Gottingen, Germany, 1997.
- 9-S. Dacko, Z. Czapla, J. Baran, M. Drozd. 1996. *Phys. Lett. A* 223 -217.
- 10- D. Chwaleba, M.M. Ilczyszyn, M. Ilczyszyn *, Z. Ciunik, 2007. *Journal of Molecular Structure* 831: 119 :134
- 11- A. Cherouana, N. Benali-Cherif, L. Bendjeddou, and H. Merazig. 2002. *Acta Cryst.* E58, o1351 : o1353.
- 12- F.H.Cano, and S. Martinez-Carrera. 1974. *Acta Cryst.* B30, 2729 : 2732.
- 13- A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding.* Oxford University Press, New York. 1997. P 69.
- 14-A. BENSEGUEŃI. (2007). *Thèse de mémoire de magistère, Département de chimie. Faculté des sciences exactes. Université Mentouri-Constantine.*

conclusion générale

Durant cette étude sur les nitrates d'acides aminés, nous avons synthétisé deux nouveaux sels :

- le DL-asparaginium nitrate.
- le glycinium nitrate.

L'étude structurale par diffraction des RX est faite sur la base du réseau de liaisons hydrogène, principal pilier de l'édifice cristallin de ce type de composés.

L'utilisation de théories des graphes qualitatifs et quantitatifs nous a permis de faire la description de la structure.

- Le composé DL-asparaginium nitrate cristallise dans le système monoclinique, il est formé par deux entités ; cationique ($C_4H_9O_3N_2^+$) et anionique (NO_3^-).

Les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion cristalline sont de types cation-cation et cation-anion. La structure est formée d'un enchainement en zigzag de

cations formant des chaînes cationiques se déployant selon l'axe \vec{b} . Ces chaînes

sont reliées suivant le plan ($\vec{b} \vec{c}$) par des cycles de motifs de $R^2_2(24)$.

L'empilement cristallin de cette structure est assuré par des cycles de motifs $R^4_4(12)$ formés entre les couches cationiques et anioniques par le biais des liaisons hydrogène N-H...O de type cation-anion.

La substitution de l'anion nitrate par le perchlorate maintient le même type d'enchainement tridimensionnel qui est sous forme de succession des doubles couches cationiques et anioniques.

- Le deuxième composé, le glycinium nitrate, cristallise dans le système orthorhombique, sa structure est formée par une entité cationique et une anionique.

L'étude structurale des liaisons hydrogène a mis en évidence l'existence de deux types de liaisons hydrogène moyenne : N-H...O, O-H...O et deux liaisons hydrogène faibles de type C-H...O entre les cations et les anions.

La structure du glycinium nitrate peut être décrite comme une succession de couches mixtes.

La jonction entre ces plans est assurée par des liaisons hydrogène de type N-H...O.

La construction des graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène dans cette structure a donné des graphes de type $C^a_d(n)$, $R^a_d(n)$ et $D^a_d(n)$.

La méthode des graphes du modèle des liaisons hydrogène utilisée pour étudier ce type de composés est un moyen efficace pour bien comprendre l'architecture de la structure et l'agencement des molécules où la cohésion est assurée par le biais des liaisons hydrogène dans l'édifice cristallin. Cette méthode facilite ainsi la comparaison des différents composés à base de même cation. Elle apporte aussi, un plus considérable dans l'élucidation de la relation entre les phénomènes observés au niveau d'une structure cristalline et les liaisons hydrogène (désordre, variation des paramètres de la maille...).

ANNEXES

ANNEXE I

ASPARAGINIUM NITRATE

Tableau I

Positions atomiques et facteur d'agitation thermique isotrope (\AA^2) U est définie comme $1/3$ du tenseur U_{ij}

	x	y	z	U (eq)
O (3)	0.53496(11)	0.28037(8)	0.78826(8)	0.015
O (1)	0.64635(12)	-0.04130(9)	0.87762(8)	0.019
O (2)	0.78446(11)	0.03825(8)	0.73394(8)	0.016
O (4)	0.89823(11)	0.71917(9)	0.80348(8)	0.018
O (5)	0.82305(13)	0.55916(9)	0.92049(9)	0.023
O (6)	0.81753(13)	0.51541(10)	0.71876(9)	0.024
N (3)	0.84540(13)	0.59716(10)	0.81292(10)	0.014
N (1)	0.92480(13)	0.25909(10)	0.88901(11)	0.015
N (2)	0.42611(14)	0.33827(11)	0.95588(10)	0.018
C (4)	0.54576(15)	0.28029(11)	0.90829(11)	0.013
C (1)	0.75060(15)	0.04379(11)	0.83836(11)	0.013
C (2)	0.83311(15)	0.15048(11)	0.94435(11)	0.012
C (3)	0.70084(15)	0.21396(12)	1.00659(11)	0.014
H (1)	0.60027	-0.09597	0.81812	0.026
H (1N)	0.97845	0.21948	0.83536	0.021
H (2N)	1.00454	0.30188	0.95440	0.021
H (3N)	0.84626	0.32087	0.84414	0.021
H (4N)	0.33543	0.37855	0.90357	0.021
H (5N)	0.43891	0.33573	1.03917	0.021
H (2)	0.92291	0.10230	1.01425	0.014
H (3A)	0.65838	0.14180	1.05353	0.016
H (3B)	0.76041	0.28353	1.07046	0.016

Tableau II

Distances interatomiques [Å] et angles de liaisons [°]

O (3) – C (4)	1.251(2)
O (1) – H (1)	0.820(1)
O (1) – C (1)	1.314(2)
O (2) – C (1)	1.216(2)
O (4) – N (3)	1.259(2)
O (5) – N (3)	1.260(2)
O (6) – N (3)	1.239(2)
N (1) – H (1N)	0.890(2)
N (1) – H (2N)	0.890(2)
N (1) – H (3N)	0.890(1)
N (2) – H (4N)	0.860(2)
N (2) – H (5N)	0.860(2)
N (2) – C (4)	1.321(2)
C (4) – C (3)	1.500(2)
C (1) – C (2)	1.520(2)
C (2) – H (2)	0.980(2)
C (2) – C (3)	1.521(2)
C (3) – H (3A)	0.970(2)
C (3) – H (3B)	0.970(2)
H (1)-O (1)-C (1)	109.5(1)
O (4)-N (3)-O (5)	118.7(1)
O (4)-N (3)-O (6)	120.7(1)
O (5)-N (3)-O (6)	120.5(1)
H (1N)-N (1)-H (2N)	109.5(2)
H (1N)-N (1)-H (3N)	109.5(2)
H (2N)-N (1)-H (3N)	109.5(2)
H (4N)-N (2)-H (5N)	120.0(2)
H (4N)-N (2)-C (4)	120.0(2)
H (5N)-N (2)-C (4)	120.0(2)
O (3)-C (4)-N (2)	123.2(2)
O (3)-C (4)-C (3)	120.3(1)
N (2)-C (4)-C (3)	116.5(1)
O (1)-C (1)-O (2)	126.1(2)
O (1)-C (1)-C (2)	111.0(1)
O (2)-C (1)-C (2)	122.8(1)
C (1)-C (2)-H (2)	107.5(1)
C (1)-C (2)-C (3)	113.0(1)
H (2)-C (2)-C (3)	107.5(1)
C (4)-C (3)-C (2)	113.4(1)
C (4)-C (3)-H (3A)	108.9(2)
C (4)-C (3)-H (3B)	108.9(2)
C (2)-C (3)-H (3A)	108.9(2)
C (2)-C (3)-H (3B)	108.9(1)
H (3A)-C (3)-H (3B)	107.7(2)

Tableau III

Facteurs d'agitation thermique anisotropies (Å²)

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2klb^2 c^2 U_{23}]$$

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O (3)	0.0159(4)	0.0159(4)	0.0125(4)	0.0042(3)	0.0039(3)	0.0023(3)
O (1)	0.0226(5)	0.0154(4)	0.0163(4)	-0.0088(3)	0.0078(4)	-0.0039(3)
O (2)	0.0185(4)	0.0140(4)	0.0148(4)	-0.0023(3)	0.0062(4)	-0.0030(3)
O (4)	0.0161(4)	0.0120(4)	0.0238(5)	-0.0020(3)	0.0066(4)	-0.0003(3)
O (5)	0.0272(5)	0.0199(5)	0.0206(5)	0.0007(4)	0.0144(4)	0.0020(4)
O (6)	0.0253(5)	0.0235(5)	0.0198(5)	-0.0047(4)	0.0050(4)	-0.0122(4)
N (3)	0.0109(5)	0.0135(5)	0.0174(5)	0.0000(4)	0.0036(4)	-0.0026(4)
N (1)	0.0130(5)	0.0123(5)	0.0169(5)	-0.0017(4)	0.0041(4)	-0.0038(4)
N (2)	0.0170(5)	0.0207(5)	0.0161(5)	0.0067(4)	0.0062(4)	0.0030(4)
C (4)	0.0129(5)	0.0084(5)	0.0152(6)	-0.0012(4)	0.0047(4)	0.0006(4)
C (1)	0.0102(5)	0.0102(5)	0.0152(6)	0.0022(4)	0.0009(5)	0.0005(4)
C (2)	0.0119(5)	0.0104(5)	0.0114(5)	0.0010(4)	0.0020(4)	0.0004(4)
C (3)	0.0146(6)	0.0124(5)	0.0125(6)	0.0025(4)	0.0029(5)	-0.0001(4)

Tableau VI : Graphe du modèle des liaisons hydrogène du compose asparagine

	a O1- H1...O3	b N1- H1N...O4	c N1- H2N...O4	d N1- H2N...O5	e N1-H3N...O3	f N1-H3N...O5	g N1-H3N...O6
a O1-H1...O3	$C(7) (\vec{a})$						
b N1-H1N...O4	$D^3_3(14) (\vec{b} \vec{a} \vec{b})$	$D (\vec{b})$					
c N1-H2N...O4	$D^3_3(14) (\vec{c} \vec{a} \vec{c})$	$C^1_2(4) (\vec{b} \vec{c})$	$D (\vec{c})$				
d N1-H2N...O5	$D^3_3(14) (\vec{d} \vec{a} \vec{d})$	$C^2_2(6) (\vec{b} \vec{d})$	$R^1_1(4) (\vec{c} \vec{d})$	$D (\vec{d})$			
e N1-H3N...O3	$C^1_2(7) (\vec{a} \vec{e})$	$D^2_2(5) (\vec{e} \vec{b})$	$D^2_2(5) (\vec{e} \vec{c})$	$D^2_2(5) (\vec{e} \vec{d})$	$S(6) (\vec{e})$		
f N1-H3N...O5	$D^3_3(14) (\vec{f} \vec{a} \vec{f})$	$C^2_2(6) (\vec{b} \vec{f})$	$C^2_2(6) (\vec{c} \vec{f} \vec{c} \vec{f})$	$R^2_4(8) (\vec{d} \vec{f} \vec{d} \vec{f})$	$D^2_1(3) (\vec{e} \vec{f})$	$D (\vec{f})$	
g N1-H3N...O6	$D^3_3(14) (\vec{g} \vec{a} \vec{g})$	$C^2_2(6) (\vec{b} \vec{g})$	$R^4_4(12) (\vec{c} \vec{g} \vec{c} \vec{g})$	$R^4_4(12) (\vec{d} \vec{g} \vec{d} \vec{g})$	$D^2_1(3) (\vec{e} \vec{g})$	$R^2_1(4) (\vec{f} \vec{g})$	$D (\vec{g})$
h N2-H4N...O2	$R^2_2(8) (\vec{a} \vec{h})$	$D^3_3(14) (\vec{b} \vec{h} \vec{b})$	$D^3_3(14) (\vec{c} \vec{h} \vec{c})$	$D^3_3(14) (\vec{d} \vec{h} \vec{d})$	$C^2_2(9) (\vec{e} \vec{h})$	$D^3_3(14) (\vec{f} \vec{h} \vec{f})$	$D^3_3(14) (\vec{g} \vec{h} \vec{g})$
i N2-H5N...O5	$D^3_3(14) (\vec{i} \vec{a} \vec{i})$	$C^2_2(10) (\vec{b} \vec{i})$	$C^2_2(10) (\vec{c} \vec{i})$	$C^1_2(8) (\vec{d} \vec{i})$	$D^2_2(6) (\vec{e} \vec{i})$	$R^2_4(16) (\vec{f} \vec{i} \vec{f} \vec{i})$	$R^4_4(20) (\vec{g} \vec{i} \vec{g} \vec{i})$
j C2-H2...O4	$D^3_3(12) (\vec{j} \vec{a} \vec{j})$	$C^1_2(5) (\vec{b} \vec{j})$	$R^1_2(5) (\vec{c} \vec{j})$	$R^2_2(7) (\vec{d} \vec{j})$	$D^2_2(6) (\vec{j} \vec{e})$	$R^4_4(14) (\vec{f} \vec{j} \vec{f} \vec{j})$	$R^4_4(14) (\vec{g} \vec{j} \vec{g} \vec{j})$
k C3-H3A...O6	$D^3_3(12) (\vec{k} \vec{a} \vec{k})$	$R^4_4(16) (\vec{b} \vec{k} \vec{b} \vec{k})$	$C^2_2(8) (\vec{c} \vec{k})$	$C^2_2(8) (\vec{d} \vec{k})$	$D^2_2(6) (\vec{k} \vec{e})$	$C^2_2(8) (\vec{k} \vec{f})$	$C^1_2(6) (\vec{k} \vec{g})$
l C3-H3B...O2	$R^4_4(24) (\vec{l} \vec{a} \vec{l} \vec{a})$	$D^3_3(12) (\vec{b} \vec{l} \vec{b})$	$D^3_3(12) (\vec{c} \vec{l} \vec{c})$	$D^3_3(12) (\vec{d} \vec{l} \vec{d})$	$C^2_2(9) (\vec{e} \vec{l})$	$D^3_3(12) (\vec{f} \vec{l} \vec{f})$	$D^3_3(12) (\vec{g} \vec{l} \vec{g})$
m C3-H3B...O4	$D^3_3(12) (\vec{m} \vec{a} \vec{m})$	$C^1_2(6) (\vec{b} \vec{m})$	$R^1_2(6) (\vec{c} \vec{m})$	$R^2_2(8) (\vec{d} \vec{m})$	$C^2_2(7) (\vec{e} \vec{m})$	$R^4_4(16) (\vec{f} \vec{m} \vec{f} \vec{m})$	$R^4_4(16) (\vec{g} \vec{m} \vec{g} \vec{m})$

	h N2-H4N...O2	I N2-H5N...O5	j C2-H2...O4	k C3-H3A...O6	l C3-H3B...O2	m C3-H3B...O4
a O1-H1...O3						
b N1-H1N...O4						
c N1-H2N...O4						
d N1-H2N...O5						
e N1-H3N...O3						
f N1-H3N...O5						
g N1-H3N...O6						
h N2-H4N...O2	$C(7) (\vec{h})$					
i N2-H5N...O5	$D^3_3(12) (\vec{i} \vec{h} \vec{i})$	$D (\vec{i})$				
j C2-H2...O4	$D^3_3(12) (\vec{j} \vec{h} \vec{j})$	$C^2_2(9) (\vec{j} \vec{i})$	$D (\vec{j})$			
k C3-H3A...O6	$D^3_3(12) (\vec{h} \vec{k} \vec{h})$	$C^2_2(8) (\vec{k} \vec{i})$	$C^2_2(7) (\vec{k} \vec{j})$	$D (\vec{k})$		
l C3-H3B...O2	$R^2_4(12) (\vec{l} \vec{h} \vec{l} \vec{h})$	$D^3_3(14) (\vec{i} \vec{l} \vec{i})$	$D^3_3(10) (\vec{j} \vec{l} \vec{j})$	$D^3_3(10) (\vec{k} \vec{l} \vec{k})$	$C(5) (\vec{l})$	
m C3-H3B...O4	$D^3_3(12) (\vec{m} \vec{h} \vec{m})$	$C^2_2(8) (\vec{m} \vec{i})$	$R^1_2(5) (\vec{m} \vec{j})$	$C^2_2(6) (\vec{k} \vec{m})$	$D^3_2(8) (\vec{m} \vec{l} \vec{m})$	$D (\vec{m})$

ANNEXES II

GLYCINIUM NITRATE

Tableau I

Position atomiques et facteur d'agitation thermiques isotrope (\AA^2) U (eq)
est définie comme $1/3$ du tenseur U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
O (1)	0.72256(16)	0.09424(16)	0.57614(5)	0.019
O (2)	0.41228(16)	-0.09198(15)	0.51974(5)	0.018
O (3)	-0.06893(15)	-0.06922(16)	0.22792(5)	0.017
O (4)	0.16894(15)	-0.08390(16)	0.33162(4)	0.018
O (5)	0.31699(15)	-0.07234(16)	0.20914(5)	0.020
N (3)	0.65057(18)	-0.11797(16)	0.37307(6)	0.015
N	0.14349(17)	-0.07535(17)	0.25584(6)	0.01
C (1)	0.6033(2)	0.0046(2)	0.5148(1)	0.014
C (2)	0.7300(2)	0.0468(2)	0.4354(1)	0.015
H (1)	0.65092	0.06961	0.61878	0.029
H (1N)	0.72682	-0.09117	0.32651	0.023
H (2N)	0.49382	-0.10402	0.36534	0.023
H (3N)	0.68335	-0.25769	0.38990	0.023
H (1C)	0.69629	0.19923	0.41683	0.018
H (2C)	0.90118	0.03321	0.44334	0.018

Tableau II

Distances interatomiques [\AA] et angles de liaisons [$^\circ$]

O (1) – H (1)	0.820(1)
O (1) – C (1)	1.319(2)
O (2) – C (1)	1.214(2)
O (3) – N	1.274(2)
O (4) – N	1.254(2)
O (5) – N	1.237(2)
N (3) – H (1N)	0.890(1)
N (3) – H (2N)	0.890(2)
N (3) – H (3N)	0.890(1)
C (1) – C (2)	1.506(2)
C (2) – H (1C)	0.970(2)
C (2) – H (2C)	0.970(2)
O (3) – N – O (4)	117.7(1)
O (3) – N – O (5)	120.5(1)
O (4) – N – O (5)	121.8(1)
O (1) – C (1) – O (2)	125.7(2)
O (1) – C (1) – C (2)	110.9(1)
O (2) – C (1) – C (2)	123.3(2)
C (1) – C (2) – H (1C)	109.6(1)
C (1) – C (2) – H (2C)	109.6(1)
H (1C) – C (2) – H (2C)	108.1(2)
H (1) – O (1) – C (1)	109.5(1)
H (1N) – N (3) – H (2N)	109.5(2)
H (1N) – N (3) – H (3N)	109.5(2)
H (2N) – N (3) – H (3N)	109.5(2)

Tableau III**Facteurs d'agitation thermique anisotropies (\AA^2)**

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2klb^2 c^2 U_{23}]$$

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O (1)	0.0213(4)	0.0252(5)	0.0116(4)	-0.0058(4)	0.0015(3)	-.0025(3)
O (2)	0.0187(4)	0.0193(4)	0.0156(4)	-0.0031(4)	0.0024(3)	0.0006(3)
O (3)	0.0148(4)	0.0222(4)	0.0139(4)	0.0004(4)	-.0028(3)	0.0007(3)
O (4)	0.0181(4)	0.0270(4)	0.0099(4)	0.0010(4)	-.0014(3)	-.0010(3)
O (5)	0.0178(4)	0.0240(4)	0.0168(4)	-.0003(4)	0.0055(3)	-.0002(3)
N (3)	0.0152(4)	0.0180(5)	0.0123(4)	0.0004(4)	0.0000(3)	-.0004(3)
N	0.0155(4)	0.0144(4)	0.0127(4)	-.0003(4)	0.0004(3)	-.0005(3)
C (1)	0.0165(6)	0.0122(4)	0.0133(5)	0.0013(4)	0.0000(4)	0.0007(4)
C (2)	0.0181(5)	0.0151(5)	0.0121(4)	-.0022(4)	0.0012(4)	-.0008(4)

Tableau IV : Graphes qualitatifs pour le composé Glycinium nitrate.

	a O1-H1...O3	b N1-H1n...O3	c N1-H1n...O4	d N1-H2n...O4	e N1-H2n...O5	f N1-H3n...O2	g N1-H3n...O5	h C2-H2c...O4	i C2-H1c...O5
a O1-H1...O3	$D(\vec{a})$								
b N1-H1n...O3	$C(\vec{a} \overset{\leftarrow}{b})$	$D(\vec{b})$							
c N1-H1n...O4	$C(\vec{a} \overset{\leftarrow}{c})$	$R(\vec{b} \overset{\leftarrow}{c})$	$D(\vec{c})$						
d N1-H2n...O4	$C(\vec{a} \overset{\leftarrow}{d})$	$C(\vec{b} \overset{\leftarrow}{d})$	$C(\vec{c} \overset{\leftarrow}{d})$	$D(\vec{d})$					
e N1-H2n...O5	$C(\vec{a} \overset{\leftarrow}{e})$	$C(\vec{b} \overset{\leftarrow}{e})$	$C(\vec{c} \overset{\leftarrow}{e})$	$R(\vec{e} \overset{\leftarrow}{d})$	$D(\vec{e})$				
f N1-H3n...O2	$D(\overset{\leftarrow}{a} \vec{f} \vec{a})$	$D(\overset{\leftarrow}{b} \vec{f} \vec{b})$	$D(\overset{\leftarrow}{c} \vec{f} \vec{c})$	$D(\overset{\leftarrow}{d} \vec{f} \vec{d})$	$D(\overset{\leftarrow}{e} \vec{f} \vec{e})$	$C(\vec{f})$			
g N1-H3n...O5	$D(\vec{a} \overset{\leftarrow}{g})$	$C(\vec{b} \overset{\leftarrow}{g})$	$C(\vec{c} \overset{\leftarrow}{g})$	$C(\vec{d} \overset{\leftarrow}{g})$	$C(\vec{g} \overset{\leftarrow}{e})$	$D(\overset{\leftarrow}{g} \vec{f} \vec{g})$	$D(\vec{g})$		
h C2-H2c...O4	$D(\vec{a} \overset{\leftarrow}{h})$	$R(\vec{b} \overset{\leftarrow}{h})$	$R(\vec{c} \overset{\leftarrow}{h})$	$C(\vec{d} \overset{\leftarrow}{h})$	$C(\vec{h} \overset{\leftarrow}{e})$	$D(\overset{\leftarrow}{h} \vec{f} \vec{h})$	$C(\vec{g} \overset{\leftarrow}{h})$	$D(\vec{h})$	
i C2-H1c...O5	$C(\vec{a} \overset{\leftarrow}{i})$	$C(\vec{b} \overset{\leftarrow}{i})$	$C(\vec{c} \overset{\leftarrow}{i})$	$C(\vec{d} \overset{\leftarrow}{i})$	$C(\vec{i} \overset{\leftarrow}{e})$	$D(\overset{\leftarrow}{i} \vec{f} \vec{i})$	$C(\vec{g} \overset{\leftarrow}{i})$	$C(\vec{h} \overset{\leftarrow}{i})$	$D(\vec{i})$

Tableau V : Les liaisons covalentes du composé Glycinium nitrate

	$\begin{matrix} \downarrow \\ a \\ \downarrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \uparrow \\ a \\ \uparrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \downarrow \\ b \\ \downarrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \uparrow \\ b \\ \uparrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \downarrow \\ c \\ \downarrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \uparrow \\ c \\ \uparrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \downarrow \\ d \\ \downarrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \uparrow \\ d \\ \uparrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \downarrow \\ e \\ \downarrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \uparrow \\ e \\ \uparrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \downarrow \\ f \\ \downarrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \uparrow \\ f \\ \uparrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \downarrow \\ g \\ \downarrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \uparrow \\ g \\ \uparrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \downarrow \\ h \\ \downarrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \uparrow \\ h \\ \uparrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \downarrow \\ i \\ \downarrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} \uparrow \\ i \\ \uparrow \end{matrix}$
$\begin{matrix} \uparrow \\ a \\ \uparrow \end{matrix}$	0	0	0	0	5	0	5	0	2	0	5	3	5	0	4	0	4	0
$\begin{matrix} \downarrow \\ a \\ \downarrow \end{matrix}$	0	0	0	5	0	2	0	2	0	2	3	5	0	2	0	2	0	2
$\begin{matrix} \uparrow \\ b \\ \uparrow \end{matrix}$	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0	2	4	2	0	3	0	3	0
$\begin{matrix} \downarrow \\ b \\ \downarrow \end{matrix}$	0	5	0	0	0	2	0	2	0	2	4	2	0	2	0	2	0	2
$\begin{matrix} \uparrow \\ c \\ \uparrow \end{matrix}$	5	0	0	0	0	0	2	0	2	0	2	4	2	0	3	0	3	0
$\begin{matrix} \downarrow \\ c \\ \downarrow \end{matrix}$	0	2	0	2	0	0	0	0	0	2	4	2	0	2	0	0	0	2
$\begin{matrix} \uparrow \\ d \\ \uparrow \end{matrix}$	5	0	2	0	2	0	0	0	0	0	2	4	2	0	3	0	3	0
$\begin{matrix} \downarrow \\ d \\ \downarrow \end{matrix}$	0	2	0	2	0	0	0	0	0	2	4	2	0	2	0	0	0	2
$\begin{matrix} \uparrow \\ e \\ \uparrow \end{matrix}$	2	0	2	0	2	0	0	0	0	0	2	4	2	0	2	0	3	0
$\begin{matrix} \downarrow \\ e \\ \downarrow \end{matrix}$	0	2	0	2	0	2	0	2	0	0	4	2	0	0	0	2	0	0
$\begin{matrix} \uparrow \\ f \\ \uparrow \end{matrix}$	5	3	2	4	2	4	2	4	2	4	0	4	0	4	3	3	3	3
$\begin{matrix} \downarrow \\ f \\ \downarrow \end{matrix}$	3	5	4	2	4	2	4	2	4	2	4	0	4	0	3	3	3	3
$\begin{matrix} \uparrow \\ g \\ \uparrow \end{matrix}$	5	0	2	0	2	0	2	0	2	0	0	4	0	0	3	0	3	0
$\begin{matrix} \downarrow \\ g \\ \downarrow \end{matrix}$	0	2	0	2	0	2	0	2	0	0	4	0	0	0	0	2	0	0
$\begin{matrix} \uparrow \\ h \\ \uparrow \end{matrix}$	4	0	3	0	3	0	3	0	2	0	3	3	3	0	0	0	2	0
$\begin{matrix} \downarrow \\ h \\ \downarrow \end{matrix}$	0	2	0	2	0	0	0	0	0	2	3	3	0	2	0	0	0	2
$\begin{matrix} \uparrow \\ i \\ \uparrow \end{matrix}$	4	0	3	0	3	0	3	0	3	0	3	3	3	0	2	0	0	0
$\begin{matrix} \downarrow \\ i \\ \downarrow \end{matrix}$	0	2	0	2	0	2	0	2	0	0	3	3	0	0	0	2	0	0

Tableau IV : Graphe binaire du composé Glycinium nitrate (la diagonale du tableau correspond au graphe unitaire)

	a O1-H1...O3	b N3-H1n...O3	c N3-H1n...O4	d N3-H2n...O4	e N3-H2n...O5	f N3-H3n...O2	g N3-H3n...O5	h C2-H2c...O4	i C2-H1c...O5
a O1- H1...O3	$D(\vec{a})$								
b N3- H1n...O3	$C^1_2(7)(\vec{a}\vec{b})$	$D(\vec{b})$							
c N3- H1n...O4	$C^2_2(9)(\vec{a}\vec{c})$	$R^2_1(4)(\vec{b}\vec{c})$	$D(\vec{c})$						
d N3- H2n...O4	$C^2_2(9)(\vec{a}\vec{d})$	$C^2_2(6)(\vec{b}\vec{d})$	$C^1_2(4)(\vec{c}\vec{d})$	$D(\vec{d})$					
e N3- H2n...O5	$C^2_2(9)(\vec{a}\vec{e})$	$C^2_2(6)(\vec{b}\vec{e})$	$C^2_2(6)(\vec{c}\vec{e})$	$R^2_1(4)(\vec{e}\vec{d})$	$D(\vec{e})$				
f N3- H3n...O2	$D^3_3(12)(\vec{a}\vec{f}\vec{a})$	$D^3_3(10)(\vec{b}\vec{f}\vec{b})$	$D^3_3(10)(\vec{c}\vec{f}\vec{c})$	$D^3_3(10)(\vec{d}\vec{f}\vec{d})$	$D^3_3(10)(\vec{e}\vec{f}\vec{e})$	$C(5)(\vec{f})$			
g N3- H3n...O5	$C^2_2(9)(\vec{a}\vec{g})$	$C^2_2(6)(\vec{b}\vec{g})$	$C^2_2(6)(\vec{c}\vec{g})$	$C^2_2(6)(\vec{d}\vec{g})$	$C^1_2(4)(\vec{g}\vec{e})$	$D^3_2(7)(\vec{g}\vec{f}\vec{g})$	$D(\vec{g})$		
h C2- H2c...O4	$C^2_2(8)(\vec{a}\vec{h})$	$R^2_2(7)(\vec{b}\vec{h})$	$R^1_2(5)(\vec{c}\vec{h})$	$C^2_3(5)(\vec{d}\vec{h})$	$C^2_2(7)(\vec{h}\vec{e})$	$D^3_3(10)(\vec{h}\vec{f}\vec{h})$	$C^2_2(7)(\vec{g}\vec{h})$	$D(\vec{h})$	
i C2- H1c...O5	$C^2_2(8)(\vec{a}\vec{i})$	$C^2_2(7)(\vec{b}\vec{i})$	$C^2_2(7)(\vec{c}\vec{i})$	$C^2_2(7)(\vec{d}\vec{i})$	$C^1_2(5)(\vec{i}\vec{e})$	$D^3_3(10)(\vec{i}\vec{f}\vec{i})$	$C^2_2(5)(\vec{g}\vec{i})$	$C^2_2(6)(\vec{h}\vec{i})$	$D(\vec{i})$

Résumé

Le thème de cette recherche s'inscrit dans le cadre de l'étude des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion des édifices cristallins de nouveaux composés hybrides à base d'anion minéral protonant qui est l'acide nitrique et d'un cation qui est un acide aminé, le DL-asparagine ou la glycine.

Le but de ce travail consiste à étudier l'influence de la géométrie et de la protonation de l'anion sur le réseau de liaisons hydrogène et la disposition des couches au niveau tridimensionnel à base de même cation et en substituant l'anion nitrate par d'autres anions minéraux.

Les méthodes choisies pour aborder ces réseaux sont celles des graphes du modèle des liaisons hydrogène développées par Bernstein et ces collaborateurs et Grell et ces collaborateurs.

* Le composé DL-asparaginium nitrate a été synthétisé par une réaction de protonation de l'acide aminé DL-asparagine par l'acide nitrique dans un milieu aqueux.

La structure du composé est formée sur la base d'une succession de doubles

couches cationiques parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{c}). La jonction intra-couches et inter-couches est assurée par des liaisons hydrogène moyennes de type N-H...O et faibles de type C-H...O.

* Le composé glycinium nitrate est formé d'une entité cationique et d'une entité anionique. La structure est formée par une alternance d'anions et de cations, donnant naissance ainsi à des couches mixtes parallèles aux

plan (\vec{a}, \vec{c}).

Ces couches mixtes sont liées par des cycles de motifs $R_2^2(6)$ assurant ainsi l'enchaînement tridimensionnel de la structure.

Abstract

In the case of investigation in hydrogen bonding network in organic-inorganic hybrid compound using the quantitative and the qualitative graph set analysis, we report here the two titled compounds:

DL-asparaginium nitrate and glycinium nitrate, the two structures have the same anionic part which is the nitric acid, with two different amino-acids.

In attempt to compare the two structures with others one, we interest to study the influence of the anion substitution, and the change of the cation configuration on the hydrogen bonding network, we also describe the 3D-structure stacking by the use of the graph set analysis (qualitative and quantitative) and the representative G-array proposed by J.Grell in 1999.

- DL-asparaginium nitrate was synthesized by protonation reaction of the DL-asparagine amino-acid with nitric acid in aqueous solution. The structure of this compound is a succession of cationic double layers in parallel to (\vec{a}, \vec{c}) , the junction between two layers is ensured by strong and moderate N-H...O and weak C-H...O hydrogen bonds.
- Glycinium nitrate is and hybrid compound with nitric anion and glycinium cation. The 3D structure stacking is formed by a succession of mixed layers parallel to (\vec{a}, \vec{c}) . These layers are linked by $R^2_2(6)$ cycles along b axis.

ملخص

هذا العمل التجريبي يندرج في إطار دراسة الروابط الهيدروجينية المسؤولة عن تكوين المركبات العضوية، و نخص بالدراسة مركبات مكونة من أنيون معدني (حمض النتريك) و كتيونات عضوية عبارة عن أحماض أمينية (د.أسبر جين أو الجليسين).

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة تأثير هندسة الأنيون على كيفية ربط البنيات البلورية ذات نفس الكتيون مع استبدال الأنيون نترات بأنيونات أخرى. الطرق المتبعة لدراسة هذه الشبكات هي " طريقة التحليل البياني لنموذج الروابط الهيدروجينية" المبتكرة من طرف " برنشتاين و معاونيه" و " جريل و معاونيه"

* المركب " د. أسبرجنوم نترات" تم تحضيره بمفاعلة الحمض الأميني د.ل.أسبر جين مع حمض النتريك في وسط مائي.

البنية البلورية لهذا المركب لهذا المركب مكونة أساسا من تتابع الطبقات المضاعفة الكتيونية الموازية للمستوي (\vec{a}, \vec{c}) .

الروابط الهيدروجينية المتوسطة من النوع N-H...O و الضعيفة من النوع C-H...O هي المسؤولة عن الترابط داخل و بين الطبقات.

* المركب " جليسنوم نترات" يتكون من جزء كتيوني و جزء أنيوني، بنيته البلورية مكونة من تعاقب الأنيونات و الكتيونات مكونة طبقات مختلطة موازية

للمستوي (\vec{a}, \vec{c}) ، حيث يتم الالتصاق بينها بواسطة حلقات ذات الصيغة $R^2_2(6)$ مكونة الشبكة ثلاثية الأبعاد.