

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N°d'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magistère
Spécialité : Cristalochimie

Par M^{elle} : OUAHIDA ZEGHOUAN

Intitulé:

**Synthèse, étude structurale et graphe des liaisons hydrogène
de nouveaux composés hybrides**

Soutenu le:

Devant le jury :

Mr. D.A.ROUAG _____ Président
Professeur à l'université de Constantine
M^{me}.L.BENDJEDDOU _____ Rapporteur
Professeur à l'université de Constantine
M^{me}.C.BEGHIDJA _____ Examinatrice
Maître de conférences à l'université de Constantine
M^{me}.A.CHEROUANA _____ Examinatrice
Professeur à l'université de Constantine
M^{me}.F.BOUDJAADA _____ Examinatrice
Maître de conférences à l'université de Constantine

DEDICACES

Je dédie ce travail

A mes très chers parents pour le soutien, l'amour, la patience, l'écoute, et la bonne humeur

A la mémoire de ma tante

A mes oncles Dahmen, Kamel Eddine

A ma tante Hassina

A mes sœurs Ibtisem, Nesrine, Hayet

A mes frères Walid et Tarek

A la famille Bousbaa, et Chabane

A Didine

A ma très chère amie Soumia Zadi qui a été toujours là pour me donner les conseils et pour m'encourager le long de ces années avec tout son amour

A la personne la plus compréhensive dans le monde et qui m'as accompagné au cours de ces années d'études avec patience admirable Youssef Leulmi

A Narimen Benzuid (Alger) pour le soutien dans les moments difficiles et de doute que j'ai rencontré durant le mémoire

Aux membres du laboratoire LACMOM qui m'ont apportés leur soutien et avec qui j'ai partagé des bons moments.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'environnement et de Mesures Physico-chimiques (LACMOM) de département de chimie à l'université Mentouri-Constantine.

Je souhaite, avant toute chose, remercier Dieu pour m'avoir soutenu et permis la réalisation de ce mémoire.

*Je souhaite tout d'abord exprimer ma profonde gratitude envers M^{me}. **LAMIA BENDJEDDOU** Professeur à l'université de Constantine pour son accueil chaleureux et sa disponibilité. C'est elle qui m'a fait découvrir la recherche, qui m'a initié à la cristallographie, je la remercie pour tout ce qu'elle m'a appris au cours de ma formation. Je suis extrêmement fière d'avoir travaillé avec elle.*

*Mes remerciements vont également à M^r. **D.A. ROUAG**, professeur à l'université Mentouri Constantine pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.*

*Toute ma gratitude revient à M^{me} **C. BEGHIDJA**, maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir bien voulu examiner ce travail.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à M^{me} **A. CHEROUANA**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine d'avoir accepté de juger ce mémoire.*

*Un merci tout particulier à M^{me} **F. Boudjaada**, maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, pour le très grand honneur qu'elle m'a fait en jugeant ce travail.*

M^r. HOCINE MERAZIG

Je tiens à vous remercier très sincèrement de m'avoir accueilli dans votre équipe de recherche.

*J'exprime un immense merci à M^r **A. Beghidja**, maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine qui m'a transmis des connaissances avec gentillesse patience et disponibilité.*

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------	---

Première partie

Chapitre I : La liaison hydrogène

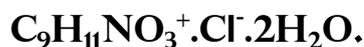
I-Introduction	4
II- Liaisons faibles	4
II-1- Liaisons de type Van Der Waals	4
II-2- Liaisons Hydrogène	5
III- Les différents types de liaisons hydrogène	7
III-1- Liaisons hydrogène faibles avec des enthalpies entre 1 et 4 kJ·mol ⁻¹	7
III-2- Liaisons hydrogène modérées avec des enthalpies entre 4 et 15 kJ·mol ⁻¹	7
III-3- Liaisons hydrogène fortes avec des enthalpies entre 15 et 40 kJ·mol ⁻¹	7
IV- Les différentes configurations de la liaison hydrogène	8
V- Groupements fonctionnels de la liaison hydrogène	9
VI- Propriétés de la liaison hydrogène	10

Chapitre II : Graphes du modèle des liaisons hydrogène

I- Introduction	11
II- Graphe qualitatif	12
III- Graphe quantitatif	14

Deuxième partie

Chapitre I : Synthèse, étude structurale et liaisons hydrogène du composé Chlorure de DL-Tyrosinium di hydraté



I-Introduction	18
II-Partie expérimentale	18
II-1- Protonation du cation organique	19
III - Étude cristallographique	19
III -1 - Enregistrement des intensités	19
III -2 -Résolution et affinement de la structure	19
IV – Unité Asymétrique	21
V- Liaisons hydrogène	22
V -1- Environnement du cation DL-Tyrosinium $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3^+$	23
V -2- Environnement des molécules d'eau	23
V -3- Environnement de l'anion Chlorure	24
VI- Description de la structure Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate	24
➤ Liaisons hydrogène de type N-H ...O	38
➤ Liaisons hydrogène de type N-H ...Cl	38
➤ Liaisons hydrogène de type O-H...Cl	39
➤ Liaisons hydrogène de type O-H ...O	41
➤ Liaisons hydrogène de type C-H ...O	43
VII - Étude comparative	44
VIII-Conclusion	46

*Chapitre II : Synthèse, étude structurale et liaisons
hydrogène du composé Fluorure de L-Leucinium
monohydraté $C_6H_{14}NO_2^+ \cdot F^- \cdot H_2O$.*

I- Introduction	47
II- Partie expérimentale	47
II-1- Protonation du cation organique	48
III- Étude cristallographique	48
III-1- Enregistrement des intensités	48
III-2- Résolution et affinement de la structure	48
IV- Unité Asymétrique	50
V- Liaisons hydrogène	52
V-1- Environnement du cation L-Leucinium $C_6H_{13}NO_2^+$	52
V-2- Environnement de la molécule d'eau	53
V-3- Environnement de l'anion F^-	53
VI- Description de la structure	53
➤ Liaisons hydrogène de type N-H...O	62
➤ Liaisons hydrogène de type N-H...F	62
➤ Liaisons hydrogène de type O-H...F	63
➤ Liaisons hydrogène de type C-H...F et C-H...O	65
VII- Études comparative	69
X- Conclusion	72
Conclusion générale	73
Références bibliographiques	74
Annexes	78

GLOSSAIRE

ADN : Acide nucléique ayant la forme d'une double hélice et portant l'information génétique.

Acide aminé : Une cellule qui compose les protéines.

C : Liaison hydrogène sous forme d'une chaîne infinie.

D : Liaison hydrogène sous forme d'une chaîne finie.

G^a_d(n) : Graphe quantitatif ; **a** : Accepteur ; **d** : Donneur ; **n** : Nombre d'atomes participant dans la liaison hydrogène.

G(\vec{a}) : Graphe qualitatif ; **a** : Liaison hydrogène notée a.

GOOF(S) : Estimé de la variance (Goodness of fit).

Liaison chimique : C'est le phénomène qui lie les atomes entre eux en échangeant ou partageant un ou plusieurs électrons par des forces électrostatiques.

Monocristal : Cristal qui ne présente pas de macles et pas de défaut.

Minéral : se dit de toutes les substances qui ne sont pas constituées de matière organique (les roches, les céramiques, les métaux, les verres...).

Organique : se dit de toutes les substances composées essentiellement de chaînes d'atomes de carbone (les tissus vivants, le pétrole et ses dérivés,...).

R : Liaison hydrogène sous forme d'un cycle.

RX : Rayons X.

R facteur : Facteur de reliabilité non pondéré.

R_w : Facteur de reliabilité pondéré.

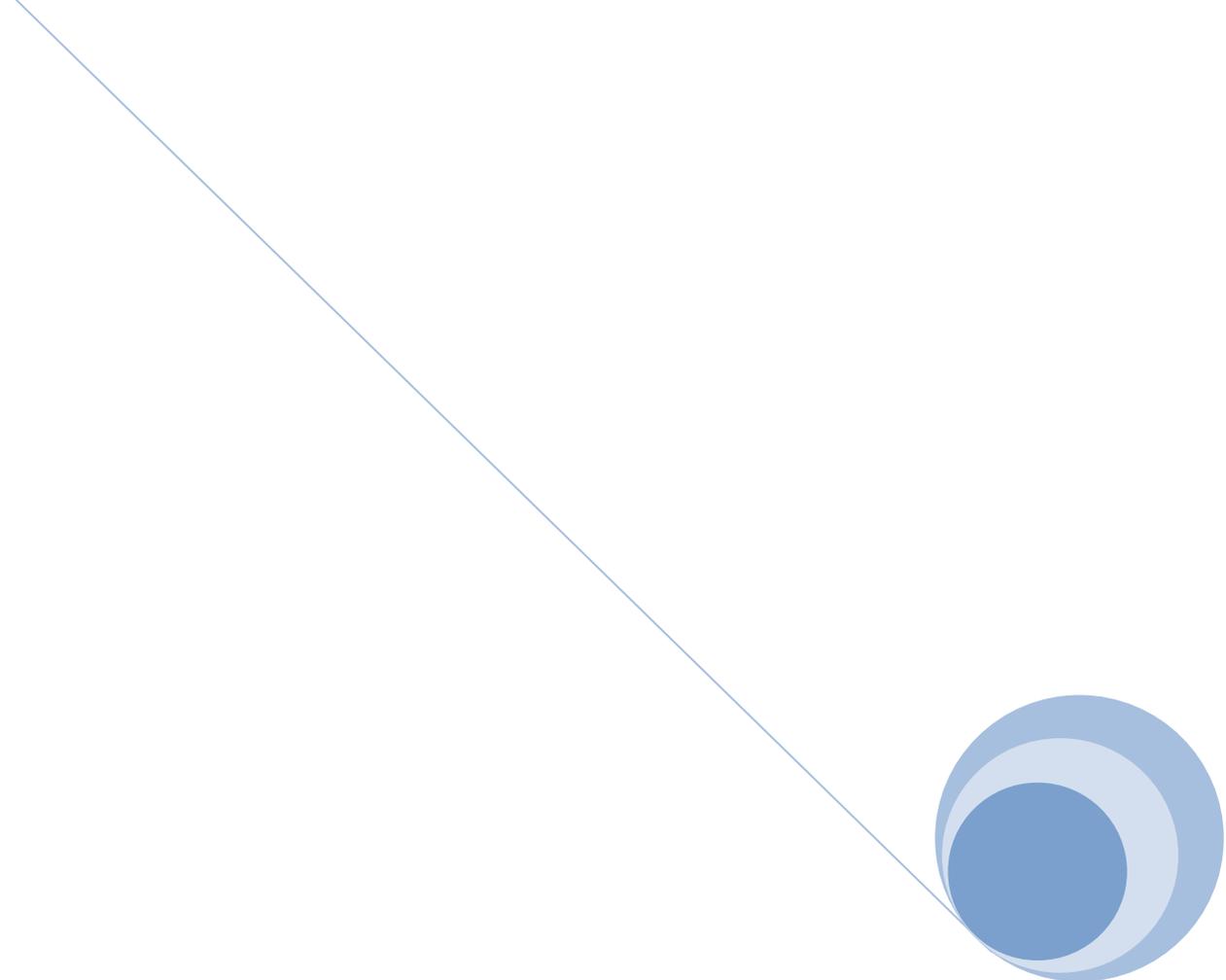
S : Liaison hydrogène intramoléculaire.

SIR : Semi Invariant Représentation.

SHELX : Programme d'analyse des structures cristalline.

SHELXS : Solution (Solve).

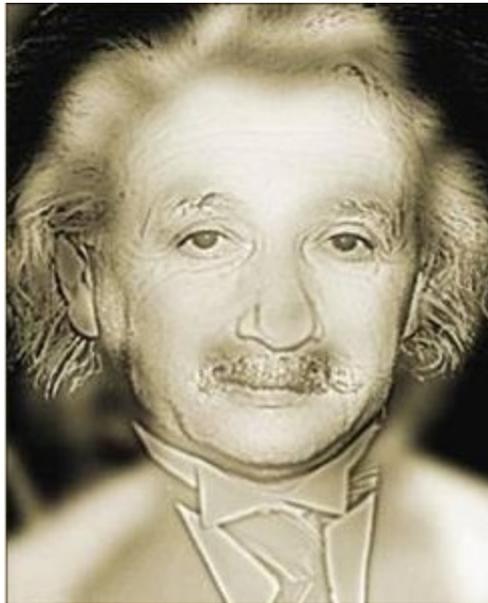
SHELXL : Analyse par moindres carrées (Least Square).



INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

** We not only want to know how nature is (and how her transactions are carried through), but we also want to reach, if possible, a goal which may seem utopian and presumptuous, namely, to know why nature is such and not otherwise**



ALBERT EINSTEIN

Science de la matière aux possibilités multiples et science des substances situées aux limites du règne vivant, la chimie est une science de transfert qui applique les méthodes rigoureuses de la physique aux problèmes de la biologie, et qui assure les liens et les interactions entre la recherche fondamentale et ses applications industrielles.

Cette science est par nature interdisciplinaire : elle relie la biologie à la physique.

Il n'existe pas de frontière entre la physique et la chimie, mais, sont considérés généralement comme relevant de la chimie, les phénomènes provoqués par les réactions entre les constituants de la matière et entraînant une modification des liaisons entre les atomes. Selon la nature de ces liaisons, ces phénomènes impliquent entre les atomes des échanges ou mises en commun d'électrons ou bien des forces électrostatiques. Les niveaux d'énergie mis en œuvre dans les phénomènes chimiques font que seuls les électrons périphériques sont concernés. Au-delà, on entre dans la physique des plasmas, voire dans la physique nucléaire avec l'implication du noyau atomique. Aux échelles inférieures à celle de l'atome, l'étude des particules élémentaires et de leurs interactions relève de la physique des particules.

Il n'existe pas non plus de frontière entre la chimie et la biologie. En effet, l'élimination n'est pas bien définie entre la biochimie, qui est la sous-discipline de la chimie qui étudie les réactions chimiques dans des milieux biologiques (cellules...) et/ou avec des objets biologiques (protéines et autres biomolécules...) et la biologie moléculaire qui est la sous-discipline de la biologie qui s'intéresse à la compréhension des processus biologiques au niveau moléculaire.

Pour pouvoir interpréter et comprendre les réactions chimiques, le support principal est la chimie structurale. Cette discipline fondamentale permet de savoir comment se construisent les molécules, et de ces constructions tridimensionnelles, déduire les propriétés de celles-ci selon l'environnement dans lequel on les placera. Mais la chimie structurale est avant tout le lieu de confrontation des différentes théories de description de la matière (utilisant un certain nombre de paramètres descriptifs) avec les données expérimentales sur les molécules. La base de la chimie structurale repose sur la notion de liaison chimique.

Les matériaux hybrides, objet de notre étude sont basés sur des molécules que l'on rencontre dans les mécanismes de la chimie de la vie et sont l'objet d'un intérêt immense ^[1-5], en permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau organique-inorganique et des propriétés de macromolécules. Cette symbiose entre deux types de chimie trop longtemps considérés comme antagonistes s'hybrident à merveille et libèrent des propriétés complètement nouvelles. Les composés hybrides jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire, ils interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les liaisons hydrogène, cette dernière est la plus importante interaction assurant la

cohésion des structures biologiques ^[6], complexes protéines-ADN, la chaîne apolaire, les hélices alpha et les feuillets bêta ^[7].

La liaison chimique impliquant la présence d'électrons liés à un ou plusieurs noyaux explique la réalité moléculaire. Plus précisément elle assure la stabilité des molécules et dans le cas d'un assemblage complexe la cohésion d'atomes entre eux, mettant en jeu par échange ou partage d'un ou plusieurs électrons dans les liaisons covalentes, par mise en commun d'électrons à un vaste réseau d'atomes dans la liaison métallique ou initiant par de fortes dissymétries locales de charges, des forces électrostatiques appelés **liaisons hydrogène**, mettent en jeu de façon primordiale l'eau, solvant universel dans lequel sont dissoutes les molécules des êtres vivants.

Notre travail a pour objectif la synthèse, la caractérisation de nouveaux composés dits hybrides, très riches en liaisons hydrogène et l'établissement du graphe qualitatif et quantitatif du modèle des liaisons hydrogène en utilisant la méthode de Grell ^[8], et ces collaborateurs et la théorie de Bernstein ^[9], pour bien comprendre la cohésion du cristal.

Ce mémoire est structuré en deux parties distinctes:

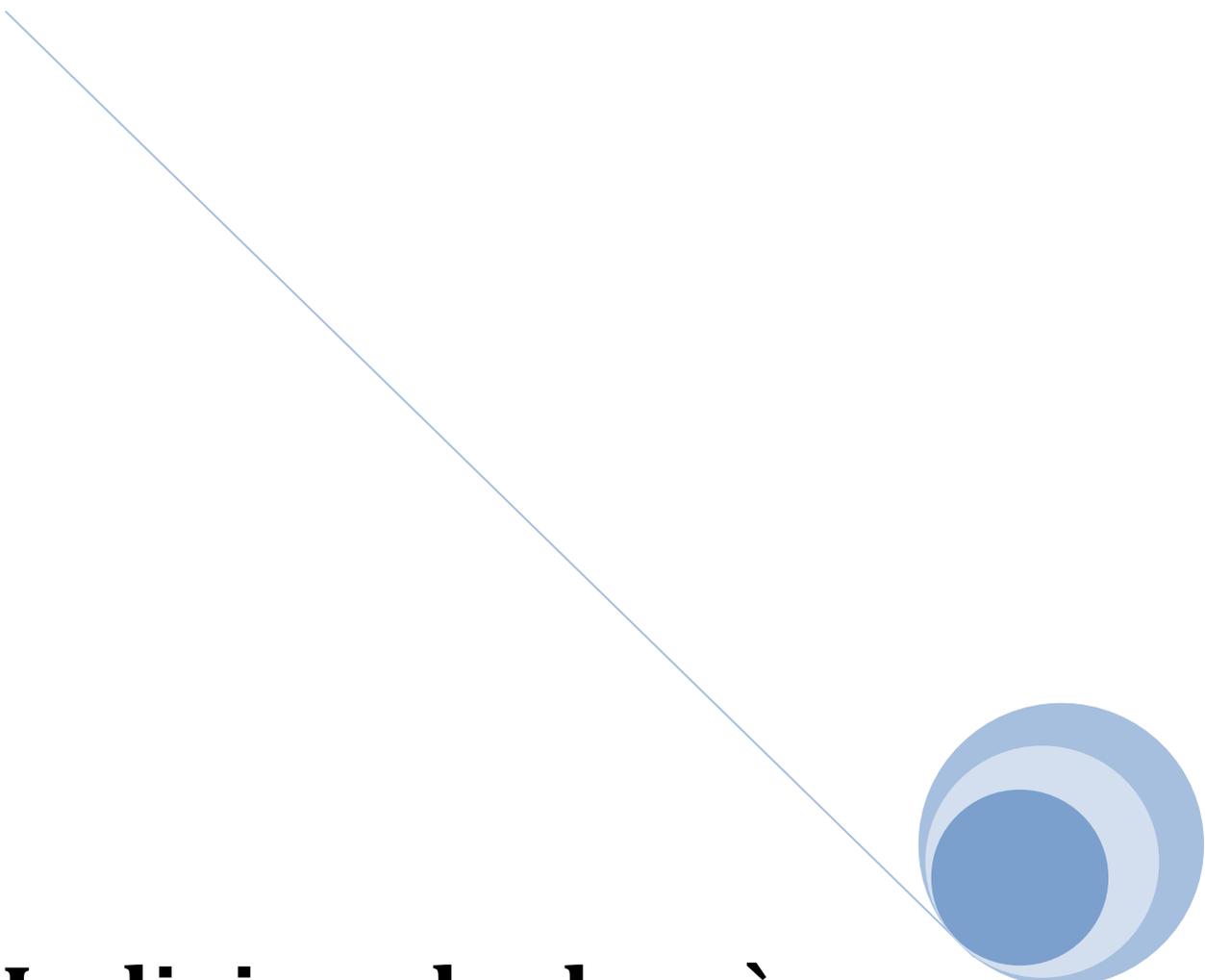
- La première partie, bibliographique traite la liaison hydrogène, types et propriétés. Nous présenterons en détail la méthode de construction du graphe du modèle des liaisons hydrogène, utilisée pour décrire nos structures.

- La deuxième partie traite les résultats obtenus. Nous présenterons deux nouvelles structures à base d'acides aminés qui sont:
 - 1- *Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.*

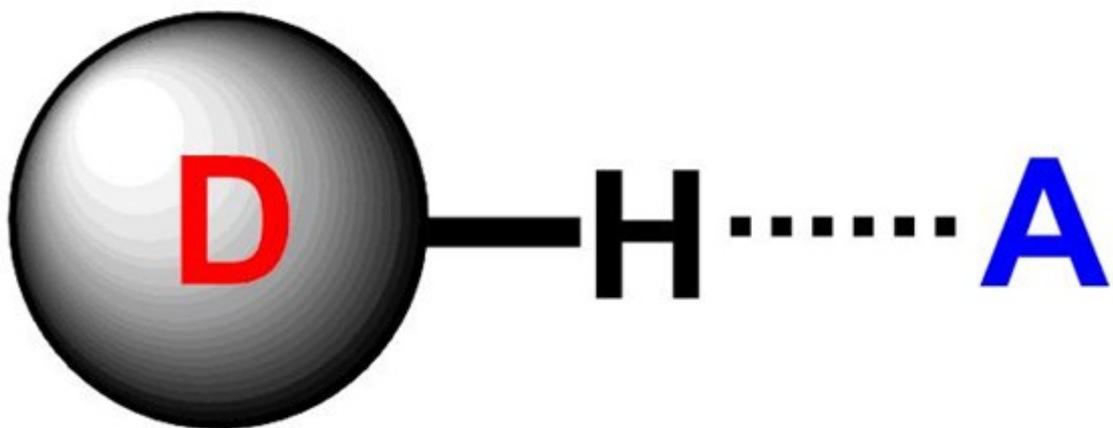
 - 2- *Fluorure de L- Leucinium monohydrate.*

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Première partie



La liaison hydrogène



I- Introduction

Les milieux vivants sont le siège de liaisons fortes et de liaisons faibles. Les liaisons fortes, c'est-à-dire les liaisons covalentes, sont utilisées pour créer des structures très stables, capables de résister aux variations de température, de pression et de pH du milieu environnant. Ces liaisons assurent la stabilité de la structure primaire des protéines (enchaînement d'acides aminés) ainsi que celle du squelette de la molécule d'ADN (enchaînement de sucres et de phosphates). Les liaisons faibles (interactions de van der Waals, liaisons hydrogène, liaisons par chélation, etc.) sont utilisées quant à elles pour assurer la cohésion de structures transitoires (complexes moléculaires ou macromoléculaires) qui nécessitent d'être formées et détruites rapidement. La durée de vie d'une liaison faible étant de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle du temps caractéristique de la plupart des phénomènes biologiques, plusieurs liaisons faibles s'associent généralement en parallèle afin de créer leurs effets^[10]. Les liaisons faibles maintiennent les structures secondaires (hélices α et feuillets β) et tertiaires des protéines ainsi que la structure en double hélice de la molécule d'ADN. Elles interviennent lors des processus de reconnaissance et de communication entre les cellules, à travers la formation de divers complexes moléculaires protéine-ligand, protéine-protéine ou encore protéine-ADN. Elles gouvernent la formation de complexes moléculaires assurant le transport de composés à travers des milieux qui leur sont normalement imperméables. C'est ainsi que les ions métalliques, en se liant par chélation à deux acides aminés particuliers, peuvent traverser la membrane intestinale et être absorbés par l'organisme.

II- Liaisons faibles

Il existe deux types de liaisons faibles: les liaisons type Van der Waals et les liaisons hydrogène.

II-1- Liaisons de type Van Der Waals

L'étude des gaz a permis de découvrir les forces de Van der Waals, forces d'attraction intermoléculaire. Ces forces s'exercent sur des distances faibles et dérivent d'un potentiel proportionnel à $1/r^6$ (r étant la distance entre deux molécules). Par conséquent, ces forces sont très faibles aux pressions ordinaires dans les gaz. Elles sont cependant conséquentes dans les états condensés, les distances intermoléculaires étant alors beaucoup plus faibles.

Les forces de Van der Waals regroupent trois formes d'interaction intermoléculaire : les interactions entre molécules polaires qui entraînent l'orientation des molécules (forces de Keesom), les interactions entre molécules polaires et non polaires qui impliquent la polarisation des molécules (forces de Debye), et les interactions entre molécules non polaires (ou entre atomes neutres) dues à des forces de dispersion (forces de London).

II-2- Liaisons Hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction électrostatique ^[11], entre un atome d'hydrogène et un atome très électronégatif, tel que l'atome de fluor, oxygène ou azote. La liaison physique non covalente, de type dipôle-dipôle est de basse intensité (vingt fois plus faible que liaison covalente classique), et relie des molécules en impliquant un atome d'hydrogène. On pensait à l'origine que le proton de cet atome était partagé entre les molécules liées ^[12], et donc que cette liaison hydrogène était quasi-covalente. On sait aujourd'hui qu'elle est à 90% électrostatique ^[13]. Bien que de la même famille que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène s'en distinguent par leur intensité, et leur énergie de liaison qui est environ dix fois supérieure à celle de la force de van der Waals (Figure 1).

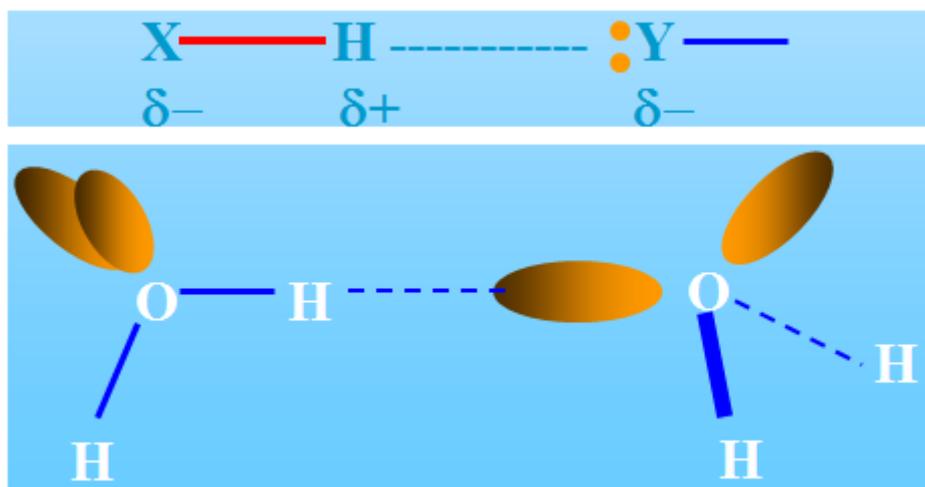


Figure [1] :L'interaction électrostatique entre deux molécules d'eau.

La liaison hydrogène joue un rôle primordial dans de nombreux phénomènes et propriétés physiques, chimiques ^[14,15] et biologiques^[16] au niveau moléculaire (Figure 2), ne serait-ce que par son implication dans les propriétés de l'eau qui est le solvant biologique universel. Elle détermine également la structure et les propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques.

La liaison hydrogène retient les différents segments d'une protéine, lui donnant ainsi sa forme et stabilise l'ADN en reliant les deux brins. C'est d'ailleurs lorsque James D. Watson et Francis H. Crick découvrirent que c'est la liaison hydrogène qui couple les bases azotés (couples adénine-thymine et cytosine-guanine), qu'ils se mirent sur la piste de la configuration en double hélice de l'ADN « **Nous avons découvert le secret de la vie** » ^[17]. Tout cela vaut quelquefois à la liaison hydrogène le nom de « liaison de la vie », tout comme l'eau est la « molécule de la vie » ^[18-20].

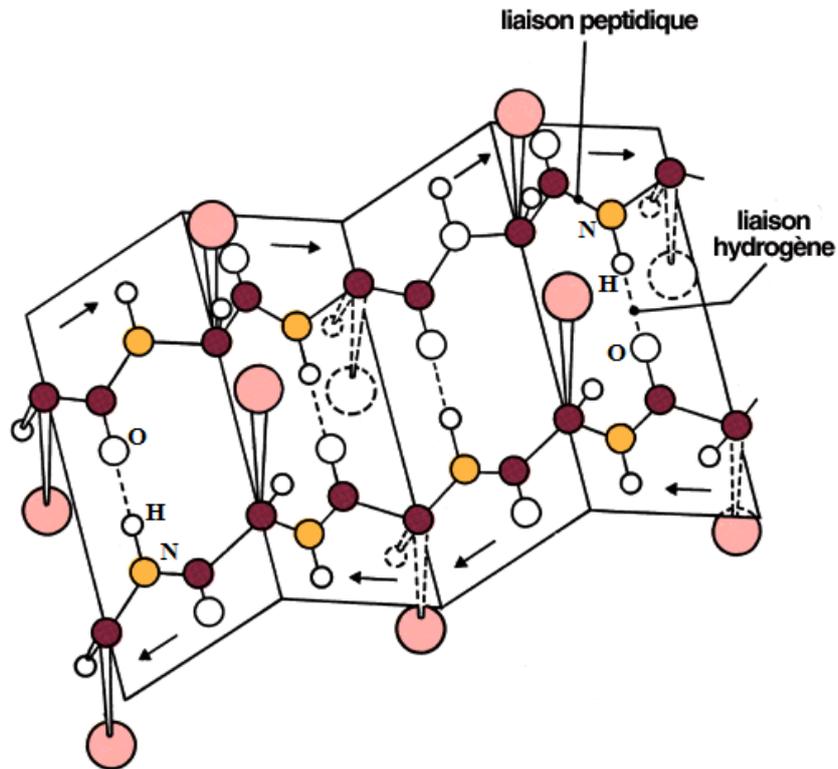


Figure [2] : Structure secondaire en feuille plissée bêta de la chaîne polypeptidique.

La liaison hydrogène est notée **D-H...A** ou **D** est l'atome donneur et **A** est l'atome accepteur. En générale, une liaison hydrogène a une énergie de liaison de 2-60 KJ/mol. L'énergie de la liaison hydrogène est maximal lorsque les trois atomes impliqués X-H...Y sont alignés. Les liaisons hydrogène sont souvent intermoléculaires ^[21,22], elles peuvent être aussi intramoléculaires ^[23], si la nature des atomes et la géométrie de la molécule le permettent (Figure 3).

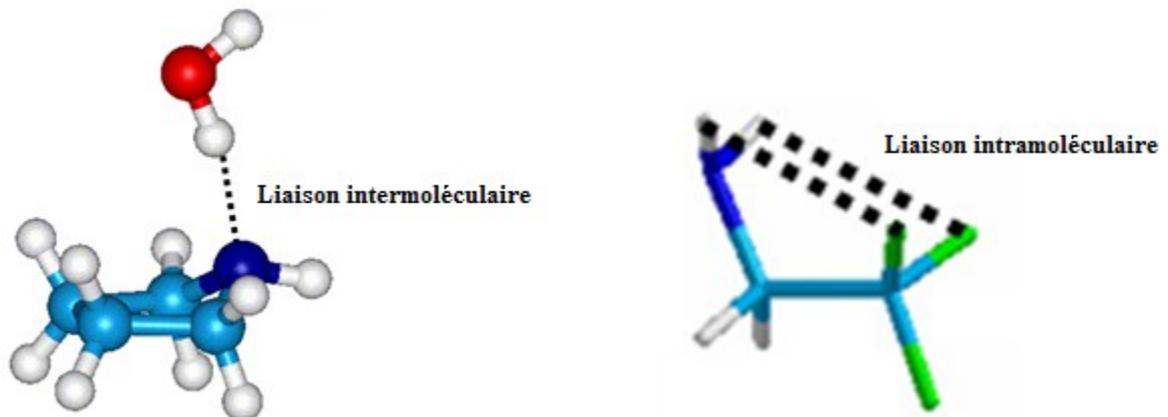


Figure [3]: Liaison hydrogène intermoléculaire et intramoléculaire.

III- Les différents types de liaisons hydrogène

Nous distinguons trois types de liaisons hydrogène

III-1- Liaisons hydrogène faibles avec des enthalpies entre 1 et 4 kJ·mol⁻¹

Les liaisons hydrogène ayant cette intensité sont semblable aux forces de van der Waals. Elles sont de catégorie électrostatique. Dans une interaction de ce type, la distance entre les atomes se situe entre 2.2- 3.2Å (H-A) et 3.2-4.0Å (D-A) et l'angle donneur-hydrogène –accepteur (D-H...A) se situe entre 90° et 150°.

Les meilleurs exemples de ponts hydrogène faibles sont les dimères en phase gazeuse contenant certains acides faibles et les systèmes dans lesquels on retrouve les liaisons hydrogène de type C-H...O [24,25], C-H...Cl, C-H...F [26-28] et N—H...π et C-H... π [29-31] (Figure 4).

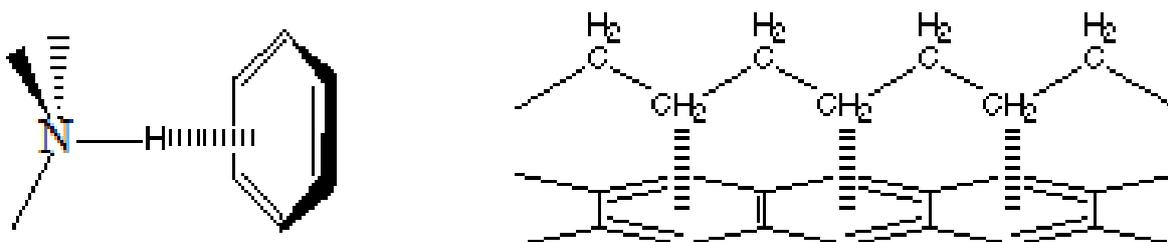


Figure [4] : La liaison faible N—H...π et C-H... π.

III-2- Liaisons hydrogène modérées avec des enthalpies entre 4 et 15 kJ·mol⁻¹

Étant donné que ce type de liaisons se situe entre les deux extrêmes, leurs propriétés ont des valeurs médianes: la distance entre atomes est située entre 1.5- 2.2Å (H-A) et 2.5-3.2Å (D-A) et l'angle donneur-hydrogène –accepteur (D-H...A) se situe entre 130° et 180°.

Tous les acides carboxyliques, les alcools, les phénols, les acides aminés, les «hydrates» et molécules biologiques comprennent des liaisons hydrogènes modérées de type O-H...O [32].

III-3- Liaisons hydrogène fortes avec des enthalpies entre 15 et 40 kJ·mol⁻¹

Semblables aux liaisons covalentes, les ponts hydrogène forts constituent des interactions plus rapprochées, 1.2-1.5Å (H-A) et 2.2-2.5Å (D-A), l'angle donneur-hydrogène –accepteur (D-H...A) se situe entre 175° et 180°.

IV-Les différentes configurations de la liaison hydrogène

Dans les structures cristallines, les liaisons hydrogène fortes sont presque linéaires avec la seule possibilité d'un accepteur (liaison hydrogène à deux centres **I**), alors que les liaisons hydrogène modérées et faibles peuvent impliquer deux accepteurs ou plus avec plusieurs modes de liaisons: liaison hydrogène à trois centres (**II**), quatre centres (**III**), liaison hydrogène chélatée (**IV-a**, **IV-b** et **IV-c**), liaison tandem (**V**), liaison hydrogène bifurquée (**VI** et **VII**). Quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule, la liaison hydrogène est dite intramoléculaire (**VIII**) et quand ils font partie de deux molécules différentes, la liaison hydrogène est dite intermoléculaire^[33] (Figure 5).

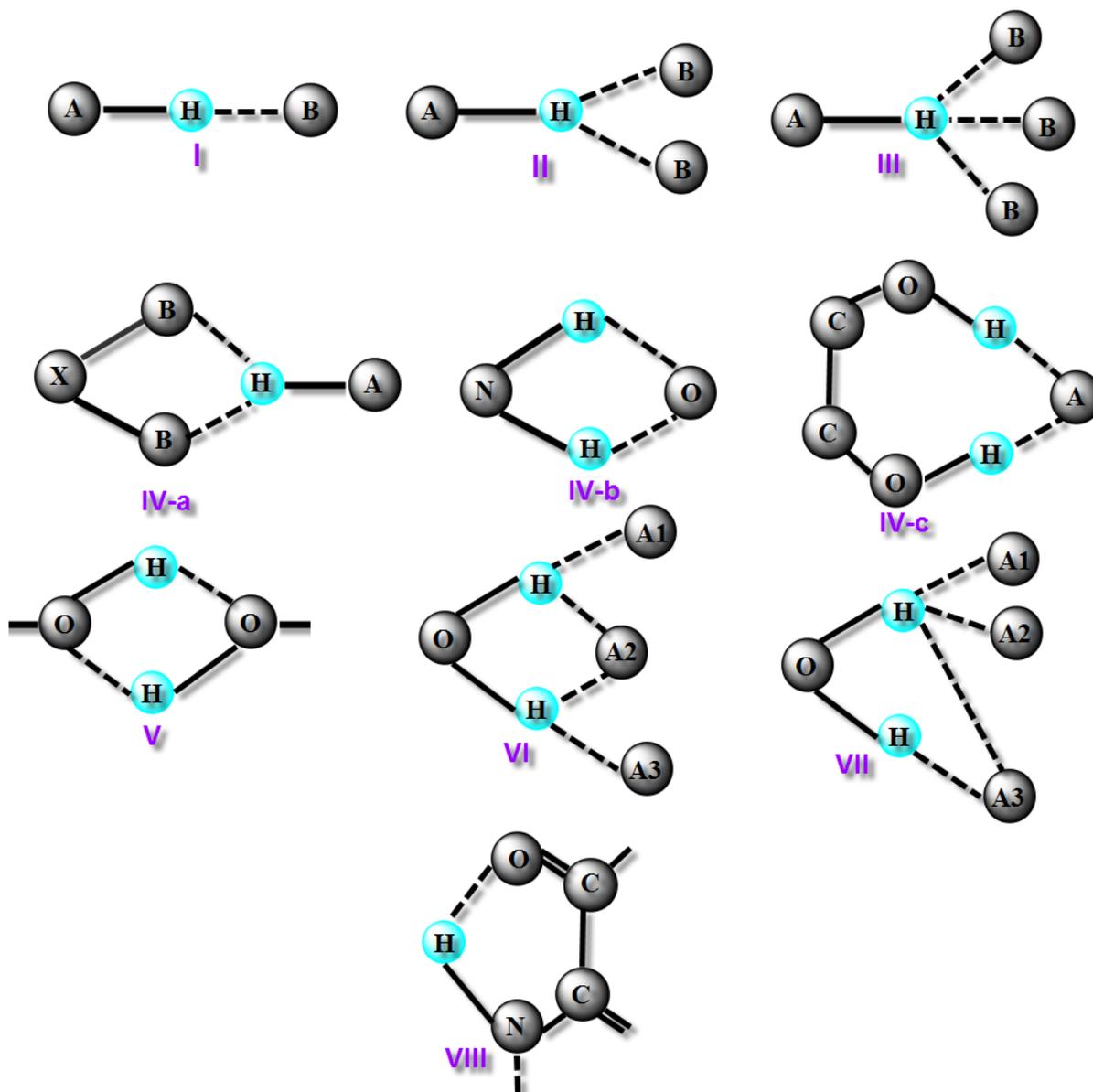
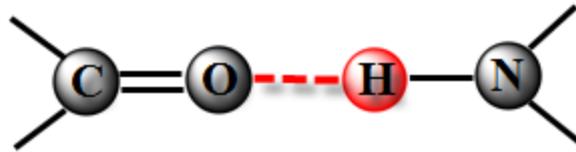


Figure [5] : Les différentes configurations de liaisons hydrogène.

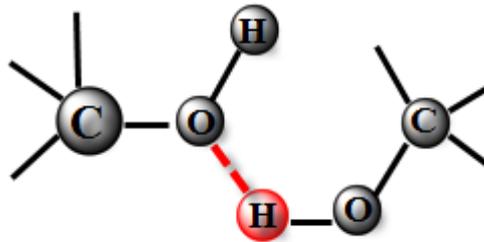
V- Groupements fonctionnels des liaisons hydrogène

La liaison hydrogène peut se former entre différents groupements :

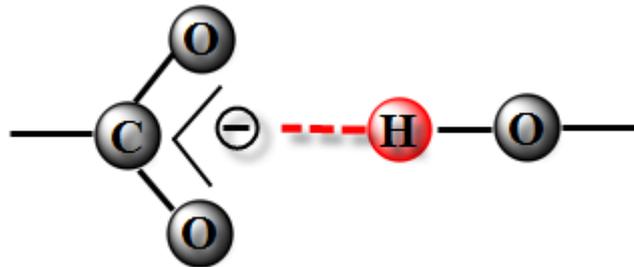
- ✓ Liaison hydrogène entre peptides ou entre acides nucléiques.



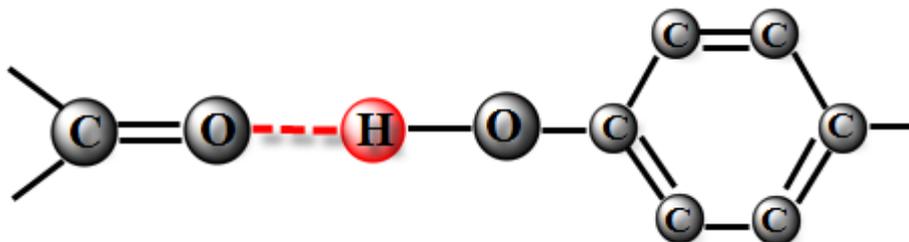
- ✓ Liaison hydrogène entre groupements neutres.



- ✓ Liaison hydrogène entre groupements neutres et groupements chargés ion-dipôle.



- ✓ Liaison hydrogène entre peptides et groupements R dipôle-dipôle.



VI- Propriétés de la liaison hydrogène

1 - Comme la liaison de valence, la liaison hydrogène est directionnelle: elle s'aligne dans l'axe de la liaison de valence qui lui est associée. Par exemple, dans l'eau, les 3 atomes O, H et O de la liaison O-H...O sont alignés. Cette propriété permet d'avoir des architectures moléculaires très bien définies, comme dans la glace, ou encore dans les molécules biologiques telles que les protéines, l'ADN où les deux brins sont liés entre eux par liaisons hydrogène.

2 - 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° Celsius). Aussi, de telles liaisons peuvent-elles se tordre, se rompre ou se restaurer à cette température. Cette propriété donne aux architectures moléculaires assemblées par liaisons hydrogène, souplesse et possibilité d'évoluer à la température ambiante, ce que ne peuvent faire les liaisons de valence, beaucoup trop énergétiques et donc complètement rigides à cette même température. Or, cette souplesse et ces possibilités d'évolution sont indispensables aux molécules biologiques. C'est aussi cette souplesse de la liaison hydrogène et la grande polarité de la molécule d'eau qui vont, par exemple, permettre à l'eau de construire autour d'un ion un écran de molécules H₂O souple, résistant et couvrant tout l'espace autour de cet ion, l'empêchant de se combiner à nouveau avec des ions de signe opposé et le maintenant "dissous" au sein de l'eau. Beaucoup de molécules constituantes d'autres liquides sont aussi polaires. Mais incapables d'établir suffisamment de liaisons hydrogène entre elles dans tout l'espace, pour former un réseau souple et résistant, elles sont incomparablement moins efficaces que l'eau pour dissoudre sels, acides ou bases.

3 - La liaison hydrogène est capable de transférer des ions H⁺ entre les molécules qu'elle lie. Cette propriété est très importante car elle est à l'origine de la réactivité des milieux aqueux, sans elle, ceux-ci seraient inertes et la vie ne serait pas possible, car les molécules biologiques doivent en permanence réagir pour rester actives. On soupçonne que ce sont les molécules d'eau qui autorisent ces transferts d'ions H⁺ en établissant certaines liaisons hydrogène spécifiques, en d'autres termes qu'elles donnent le feu vert pour que des molécules telles que des protéines puissent réagir. C'est peut-être là leur rôle fondamental, et ce serait grâce à cela que la vie est née dans l'eau et s'y poursuit (Figure 6).

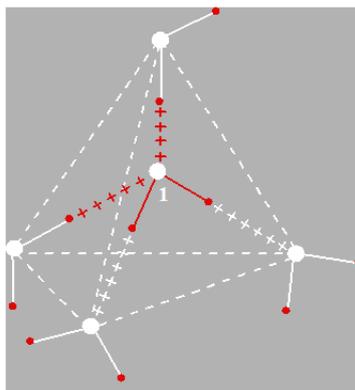
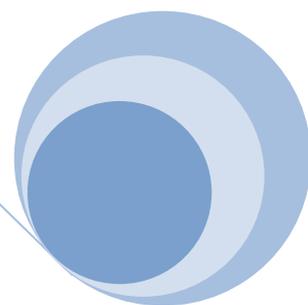


Figure [6] : Liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

**Graphes du modèle des
liaisons hydrogène**



Graphes du modèle des liaisons hydrogène

I- Introduction

Le rôle des liaisons hydrogène dans la description de l'empilement des molécules dans les cristaux, exige la compréhension de l'enchaînement des ces liaisons hydrogène.

Pour mieux observer la connexion des liaisons hydrogène, l'enchaînement adéquat des liaisons doit être suivi à partir de chaque molécule vers sa voisine qui lui est reliée systématiquement. Pour simplifier le modèle, un schéma graphique est utilisé, dans lequel tous les atomes peuvent être omis excepté ceux inclus dans les liaisons hydrogène. Avec des structures cristallines plus complexes, ceci devient de plus en plus difficile et les méthodes schématiques qui ne montrent que la connexion des liaisons hydrogène peuvent être utilisées. Un diagramme bi-dimensionnel a été proposé par Ravishanker, Vijayakumar, et Berveridge^[34] pour représenter les liaisons hydrogène des protéines.

Le besoin d'une méthode systématique pour relier et corréliser les liaisons hydrogène a conduit Kuleshova et Zorki^[35], à proposer l'approche du graphe, cette méthode fut décrite et développé par Etter^[36], Etter, MacDonald et Bernstein, Bernstein^[37-38], elle devient une partie du langage de la chimie structurale, de la même manière que la notation des mécanismes réactionnels (SN_2 , E_1 etc.) qui fait partie du langage de la chimie organique.

Un graphe est une organisation des différentes liaisons hydrogène présentes dans un composé. Des chiffres et des lettres ont été utilisés pour déterminer les modèles de liaison hydrogène qui sont **R** pour les cycles, **C** pour les chaînes infinies, **D** pour les chaînes finies et **S** pour la liaison intramoléculaire.

La bonne compréhension des motifs de ces interactions est essentielle pour de nombreuses recherches à savoir : La synthèse supramoléculaire, l'ingénierie de cristal^[39-41], la prédiction *ab initio* de la structure cristalline^[42-45] et la modélisation des interactions ligand - protéine dans des systèmes biologiques^[16.46.47].

II- Graphe qualitatif

Pour établir un graphe qualitatif il faut :

1. Réduire la structure cristalline en points représentant les atomes, en liaisons covalentes et en liaisons hydrogène.
2. Libeller les différentes liaisons hydrogène symétriquement indépendantes.
3. Suivre les deux orientations possibles :
 - Du donneur à l'accepteur (D→A), cette liaison s'écrit \vec{a} .
 - De l'accepteur au donneur (A→D), la liaison est notée \bar{a} .

Suivant le modèle des différentes liaisons hydrogène noté G (G : R, C, D ou S) le graphe qualitatif s'écrit $G(\vec{a})$ ou bien $G(\bar{a})$.

Le graphe qualitatif peut être:

- ❖ Une chaîne finie D (\vec{a}).
- ❖ Une chaîne infinies C (\vec{a}).
- ❖ Un Cycle R (\vec{a}).
- ❖ Une liaison intramoléculaire S (\vec{a}).

Soit le composé α glycine ^[48] de formule $C_3H_5NO_2$ (Figure 1), ce composé établie cinq liaisons hydrogène intermoléculaires de type N-H...O (Tableau I).

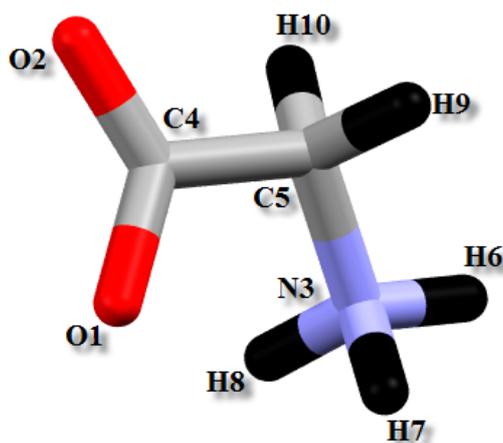


Figure [1] : α glycine.

Tableau I : Liaisons hydrogène du composé α glycine.

Liaisons hydrogène	D-H(Å)	H...A(Å)	D-H...A(Å)	Angle(°)
N3-H6...O1 ⁽ⁱ⁾	1.067(6)	1.721(5)	2.774(2)	168.3(4)
N3-H6...O2 ⁽ⁱ⁾	1.067(6)	2.630(5)	3.423(3)	130.8(3)
N3-H7...O2 ⁽ⁱⁱ⁾	1.019(8)	1.848(7)	2.852(3)	167.8(5)
N3-H8... O2 ^(iv)	0.993(8)	2.215(7)	3.130(3)	152.5(4)
N3-H8... O1 ^(v)	0.993(8)	2.344(5)	2.947(3)	118.2(4)

Codes de symétrie: (i) $x, y, -l+z$; (ii) $l+x, y, z$; (iii) $x+l, y, z$; (iv) $-x, -y, -z$; (v) $l-x, -y, -z$.

La figure ci-dessous est une représentation graphique des différentes liaisons hydrogène du composé α glycine (Figure 2).

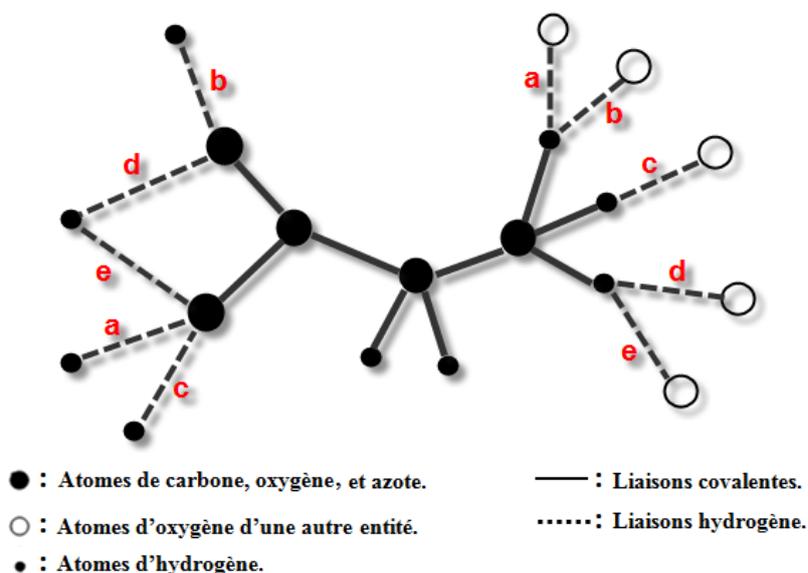


Figure [2] : Représentation graphique des différentes liaisons hydrogène du composé α glycine.

La structure de l' α glycine ne présente que des chaînes infinies et des cycles (Figure 3).

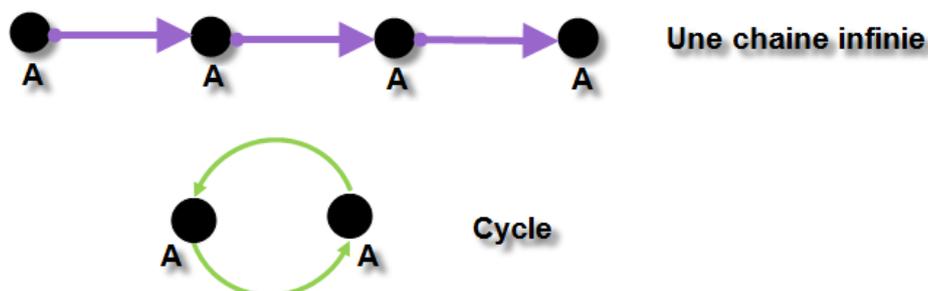


Figure [3] : Représentation schématique des liaisons hydrogène de l' α glycine.

La combinaison binaire des différentes liaisons hydrogène donne des chaînes infinies et des cycles (Figure 4).

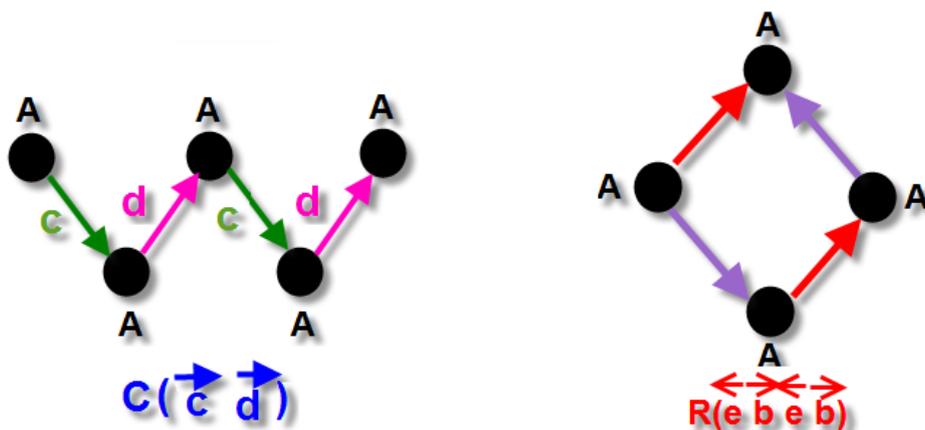


Figure [4] : Graphes binaires qualitatifs.

III- Graphe quantitatif

Le graphe quantitatif dérive du graphe qualitatif, ce dernier inclut:

- Un indice **d** pour dénombrer le nombre d'atomes donneurs dans le modèle.
- Un exposant **a** qui représente le nombre d'atomes accepteurs.
- Un nombre **n** qui définit le nombre des atomes participant dans la liaison hydrogène.

Pour déterminer le nombre d'atomes participants dans la liaison hydrogène (**n**), le nombre de donneur (**d**), et le nombre d'accepteur (**a**), il faut dénombrer les liaisons covalentes entre deux liaisons hydrogène (Figure 5), en passant par le chemin le plus court (Tableau II).

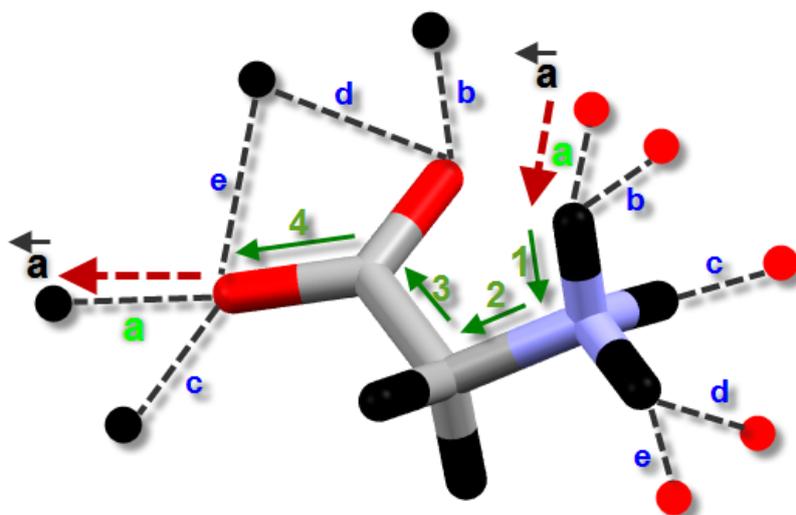


Figure [5] : Dénombrement de liaisons covalentes du composé α glycine.

Tableau II: Liaisons covalentes dans le composé α glycine

Liaisons Covalentes	\rightarrow a	\leftarrow a	\rightarrow b	\leftarrow b	\rightarrow c	\leftarrow c	\rightarrow d	\leftarrow d	\rightarrow e	\leftarrow e
\leftarrow a	0	4	0	4	2	4	2	4	2	4
\rightarrow a	4	0	4	2	4	0	4	2	4	0
\leftarrow b	0	4	0	4	2	4	2	4	2	4
\rightarrow b	4	2	4	0	4	2	4	2	4	2
\leftarrow c	4	0	2	4	0	4	2	4	2	4
\rightarrow c	2	4	4	2	4	0	4	2	4	2
\leftarrow d	2	4	2	4	2	4	0	4	0	4
\rightarrow d	4	2	4	2	4	2	4	0	4	2
\leftarrow e	2	4	2	4	2	4	0	4	0	4
\rightarrow e	4	0	4	2	4	2	4	2	4	0

III-1- Détermination du nombre de donneur « d »

- ☉ Si le nombre de liaison covalente entre deux liaisons hydrogène **queue à queue** ($\vec{a} \vec{a}$) est égale à zéro, le nombre de donneur c'est le nombre de liaisons hydrogène présentes dans le graphe qualitatif moins un.

Exemple :

Soit le graphe qualitatif C ($\vec{a} \vec{b}$)

Le nombre de liaison covalente entre deux liaisons hydrogène queue à queue est

égale à zéro $\vec{a} \vec{b} = 0$ (Voir le tableau II) donc :

$$d = 2 - 1, \mathbf{d = 1.}$$

- ☉ Si le nombre de liaison covalente entre deux liaisons hydrogène **queue à queue** est différent de zéro, le nombre de donneur c'est le nombre de liaisons hydrogène présentes dans le graphe qualitatif.

Exemple :

Soit le graphe qualitatif R ($\vec{e} \vec{b} \vec{e} \vec{b}$)

Le nombre de liaison covalente entre deux liaisons hydrogène queue à queue est

différent de zéro ($\vec{e} \vec{b} = 2$ Voir le tableau I) donc :

$$\mathbf{d = 4.}$$

III-2- Détermination du nombre d'accepteur

- ⊙ Si le nombre de liaison covalente entre deux liaisons hydrogène **tête-à-tête** ($\vec{a}\vec{a}$) est égale à zéro, le nombre d'accepteur c'est le nombre de liaisons hydrogène présentes dans le graphe qualitatif moins un.

Exemple :

Soit le graphe qualitatif **C** ($\vec{a} \vec{c}$)

Le nombre de liaison covalente entre deux liaisons hydrogène tête-à-tête est égale

à zéro ($\vec{a} \vec{c} = 0$ (Voir le tableau I) donc :
 $a=2-1, a=1$.

- ⊙ Si le nombre de liaison covalente entre deux liaisons hydrogène **tête-à-tête** est différent de zéro, le nombre d'accepteur c'est le nombre de liaisons hydrogène présentes dans le graphe qualitatif.

Exemple :

Soit le graphe qualitatif **R** ($\vec{e} \vec{b} \vec{e} \vec{b}$)

Le nombre de liaison covalente entre deux liaisons hydrogène tête-à-tête est différent de zéro ($\vec{b} \vec{e} = 2$ Voir le tableau I), donc :

$a=4$.

III-3- Détermination du nombre d'atomes participants dans la liaison hydrogène

- ⊙ Le nombre d'atomes participants dans la liaison hydrogène (**n**) c'est le nombre de liaisons hydrogène présentes dans le graphe qualitatif plus le nombre de liaison covalente entre les différentes orientations.

Exemple 1 :

Soit le graphe qualitatif **R** ($\vec{e} \vec{b} \vec{e} \vec{b}$)

- Il existe deux orientations de type **queue à queue** ou le nombre de liaison covalente est égale à 2 ($\vec{e} \vec{b}=2$).
- Deux orientations de type tête-à-tête, $\vec{b} \vec{e} = 2$
- $n = 2(2) + 2(2) + 4 = 12$.
Le graphe quantitatif s'écrit donc : $\mathbf{R}_4(12)$.

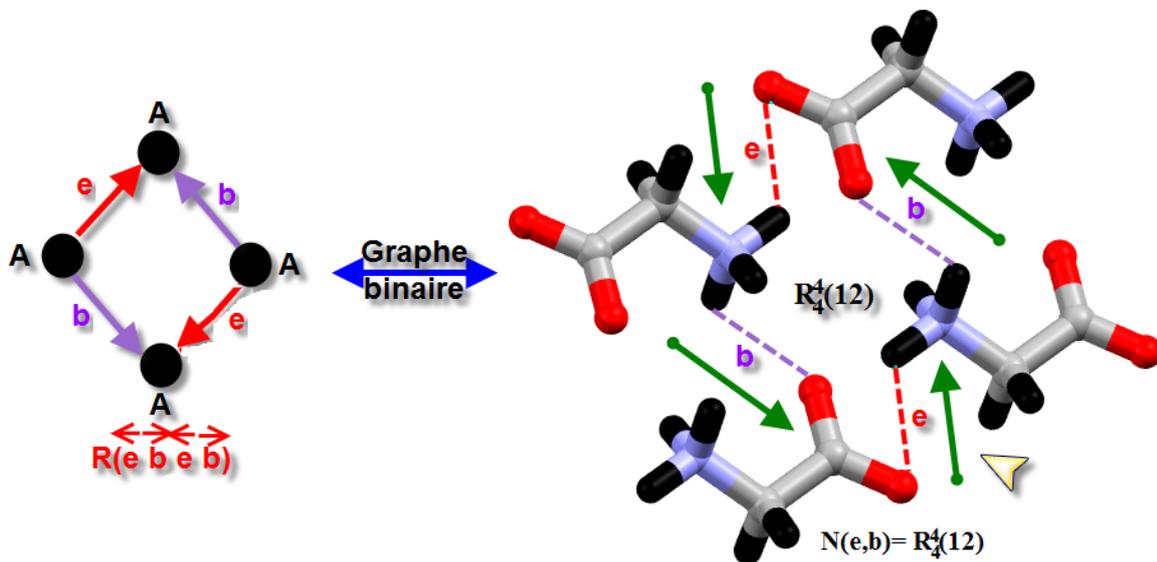


Figure [6]: Exemple d'un graphe binaire.

Exemple 2 :

Soit le graphe qualitatif $C(\vec{c} \vec{d})$

- Il n'existe pas de liaisons hydrogène **c** et **d** de type **queue à queue** donc le nombre de donneurs **c**'est le nombre de liaisons présentes dans le graphe qualitatif. **d** = 2.
- Absence de liaisons hydrogène **tête-à-tête** donc le nombre de donneurs **c**'est le nombre de liaisons présentes dans le graphe qualitatif. **a** = 2
- Le nombre d'atomes participants dans la liaison **c**'est le nombre de liaisons hydrogène présentes dans le graphe qualitatif plus le nombre de liaisons covalentes des deux orientations $\vec{c} \vec{d} = 4$, $\vec{d} \vec{c} = 4$, (Tableau II). **n** = 2 + 4 + 4 = 10.

D'où le graphe quantitatif s'écrit: $C^2_2(10)$.

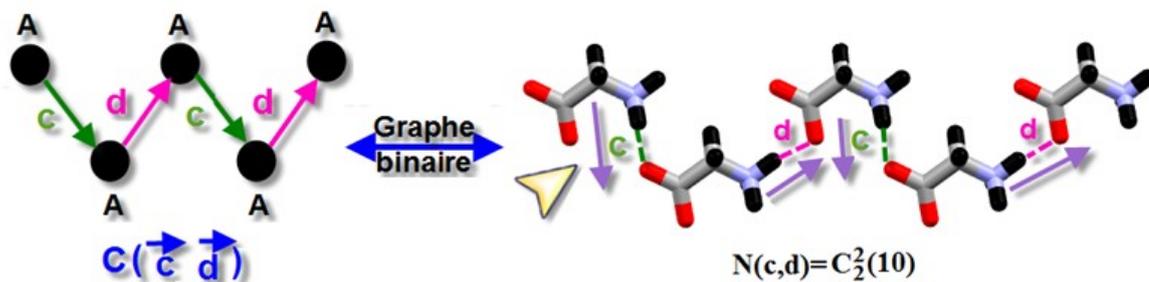


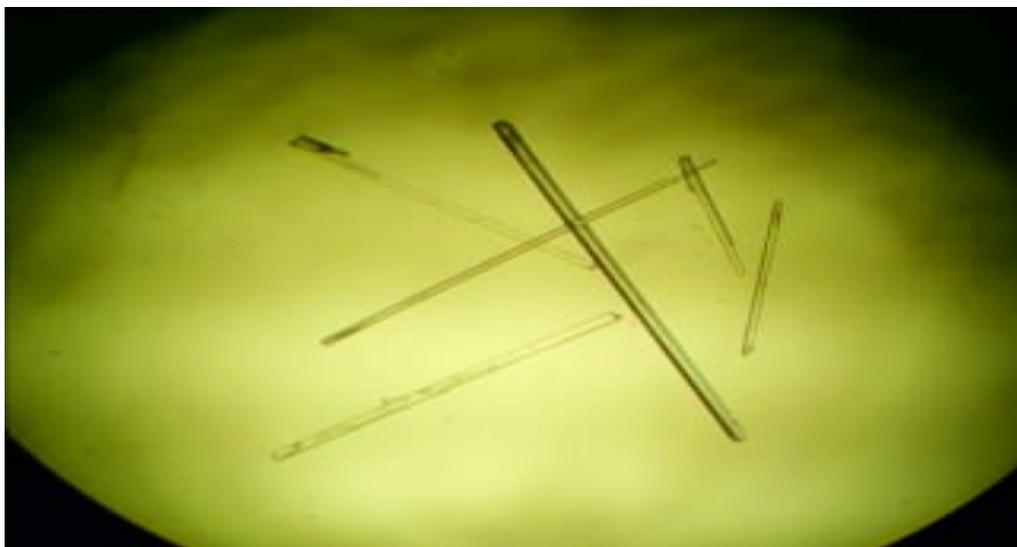
Figure [7]: Exemple d'un graphe binaire.

Deuxième partie

Chapitre I

**Synthèse, étude structurale et liaisons
hydrogène du composé**

Chlorure de DL-Tyrosinium di hydraté
 $C_9H_{11}NO_3^+ \cdot Cl^- \cdot 2H_2O$



Synthèse, étude structurale et liaisons hydrogène du composé

Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate $C_9H_{11}O_3N^+.Cl^-.2H_2O$

I - Introduction

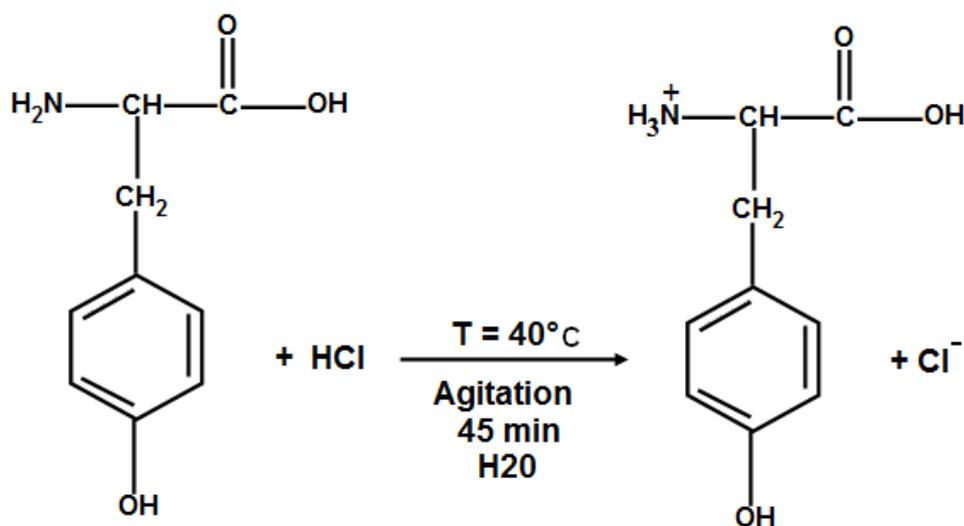
La Tyrosine (Tyr ou Y) est un acide aminé aromatique, polaire. Elle participe à la synthèse des catécholamines : l'adrénaline, la noradrénaline, la dopamine et la DOPA. Elle est aussi précurseur de la mélanine (pigment qui colore la peau, les poils, l'iris) et des hormones thyroïdiennes (formation de thyronine à partir de deux Tyrosine).

La tyrosine est synthétisée, dans le corps, à partir de la phénylalanine, son noyau aromatique comprend un groupement hydroxyle qui rend sa chaîne latérale moins hydrophobe que celle de la phénylalanine. Cette fonction hydroxyle lui permet d'être phosphorylée par des enzymes appelés kinases.

Dans le but d'étudier les interactions qu'établissent cet acide aminé et surtout les liaisons hydrogène, une série de synthèse utilisant la tyrosine a été réalisée. Cette série de synthèse a abouti à plusieurs composés contenant la tyrosine qui sont connus déjà (L-Tyrosine hydrochloride, L-Tyrosine hydrochloride monohydrate) et un seul composé original qui est le chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate (**CDLTDH**).

II - Partie expérimentale

Le composé chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate a été obtenu, après une semaine, par évaporation lente d'une solution aqueuse équimolaire de la DL-Tyrosine et de l'acide chlorhydrique. Les cristaux obtenus se présentent sous forme d'aiguilles transparentes.



II-1- Protonation du cation organique

Le seul site susceptible d'accepter un proton est le groupement amine $-NH_2$ (Figure 1).

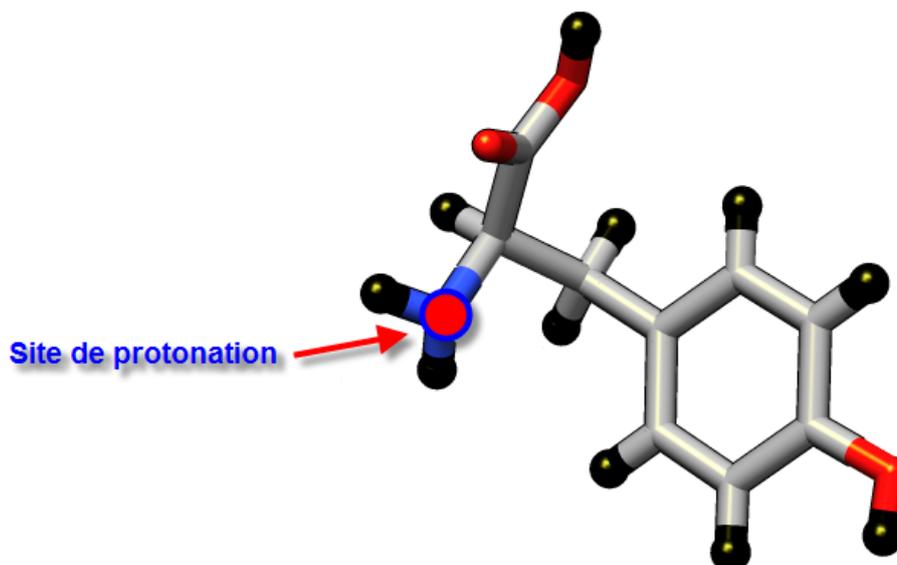


Figure [1] : Site de protonation de la Tyrosine.

III - Etude cristallographique

III -1 - Enregistrement des intensités

La collecte des données a été réalisée à 100 K sur un diffractomètre à quatre cercles Sapphire 2 équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K_{α} du molybdène. Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont consignés dans le tableau I.

III -2 -Résolution et affinement de la structure

La structure a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction du Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate à l'aide du logiciel WinGX^[49], où le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir92^[50]. Seuls les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été placés par calcul géométrique. Les autres atomes ont été localisés sur des cartes de Fourier différences et affinés en modèle rigide, après une série d'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97^[51], en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène. Ceux des atomes d'hydrogène ont été définis isotropes, tels que $B(H) = 1.2B(C \text{ ou } N)$ et $B(H) = 1.5(O)$.

A ce stade d'affinement une Fourier différence ne révèle aucun pic significatif ($\Delta\rho_{\text{max}} = 0.43 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$).

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques anisotropes, distances inter atomique et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 (Annexe I).

Tableau I : Données cristallographiques, Conditions d'enregistrement et Affinement de la structure.

Données cristallographiques

$C_9H_{11}O_3N^+$, Cl^- , $2H_2O$

$M_r = 253.69 \text{ g.mol}^{-1}$

Triclinique P-1

$a = 5.3330 (2) \text{ \AA}$

$b = 10.9634 (5) \text{ \AA}$

$c = 11.2500 (4) \text{ \AA}$

$\alpha = 113.6420(4)^\circ$

$\beta = 94.3593(3)^\circ$

$\gamma = 98.4650(3)^\circ$

$V = 589.34(5) \text{ \AA}^3$

$Z = 2$

$F_{000} = 268$

$D_x = 1.43 \text{ Mg m}^{-3}$

Radiation $K\alpha$ du Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Maille à partir de 12044 réflexions

$\theta = 3.42\text{-}30^\circ$

$\mu = 0.33 \text{ mm}^{-1}$

$T = 100 \text{ K}$

Aiguilles, transparentes

Dimensions du cristal $0.3 \times 0.03 \times 0.02 \text{ mm}$

Conditions d'enregistrement

Diffractomètre Oxford : Xcalibur Sapphire2 CCD

Mode de balayage : φ et ω

Réflexions mesurées: 12044

Réflexions indépendantes : 3445

Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$: 2780

$R_{int} = 0.034$

$\theta \text{ max} = 30^\circ$

$h = -7 \rightarrow 7$

$k = -15 \rightarrow 15$

$l = -15 \rightarrow 15$

Affinement

Affinement en F^2

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$

$R_w(F^2) = 0.083$

$S = 1.03$

3445 Réflexions

172 paramètres

$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0465P)^2 + 0.0000P]$

$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma) \text{ max} = 0.000$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.43 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.25 \text{ e \AA}^{-3}$

IV-1 – Unité Asymétrique

La structure étudiée est constituée d'une entité cationique monoprotinée qui est la D-Tyrosinium, une entité anionique qui est l'anion chlorure, et de deux molécules d'eau. La jonction entre ces entités est assurée par des liaisons hydrogène moyennes de type O-H...O, N-H...O, N-H...Cl, O-H...Cl, et faibles de type C-H...O (Figure 2).

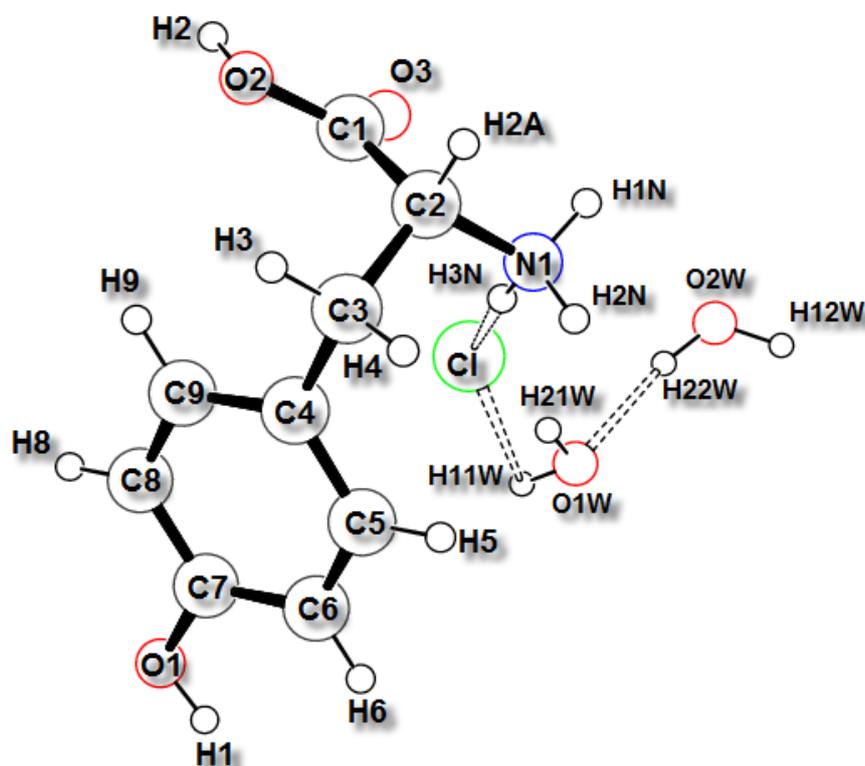


Figure [2] : L'unité asymétrique du composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

IV-2 – Empilement de la structure

Le cation formant l'unité asymétrique a une configuration **D**, suite à l'application du centre d'inversion, cette configuration est transformée en **L**, et par conséquent la structure étudiée contient les deux énantiomères **D** et **L**.

Ces cations se déploient et s'alternent en zigzag le long de l'axe \vec{b} , formant ainsi des doubles couches cationiques qui s'alternent avec des couches mixtes anion chlorure-molécule d'eau (Figure 3).

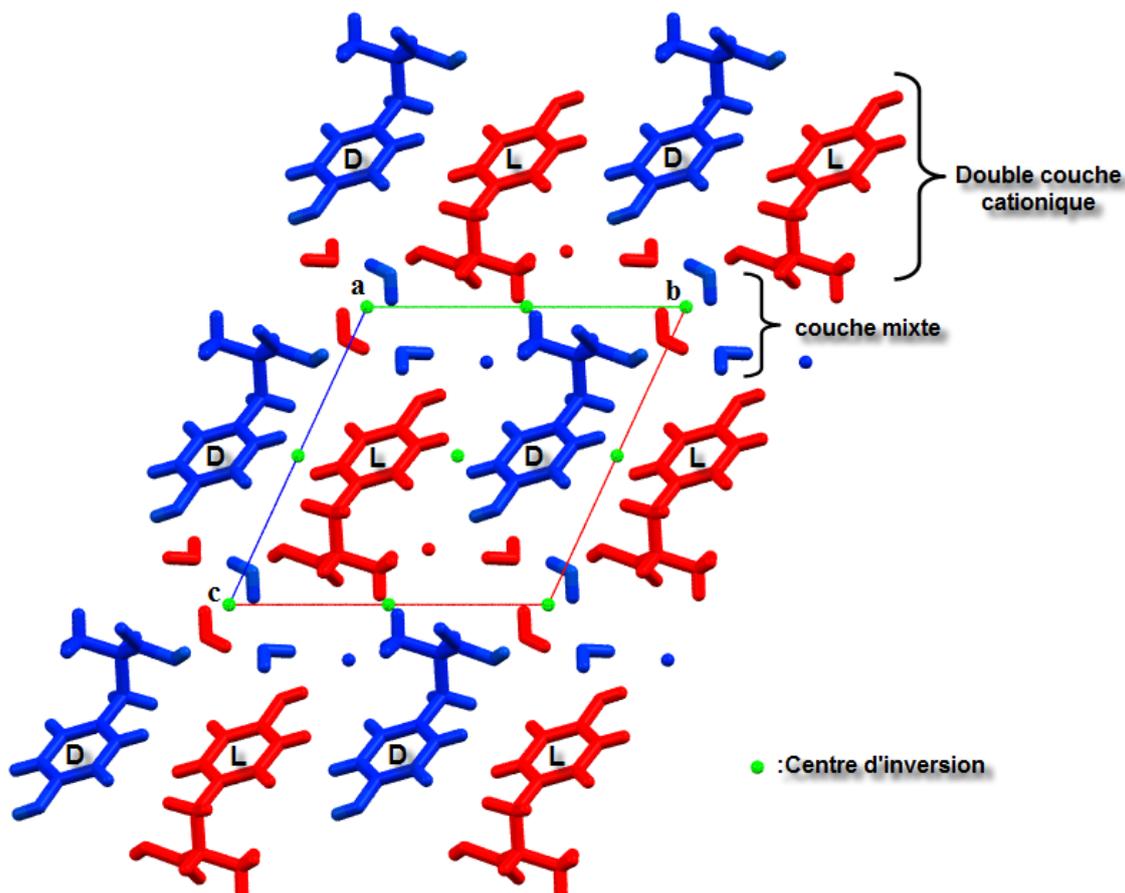


Figure [3] : Empilement de la structure parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c}) .

V- Liaisons hydrogène

La structure étudiée est assurée par douze liaisons hydrogène moyennes et faibles de types O-H...Cl, N-H...Cl, N-H...O, O-H...O et C-H...O (Tableau II).

Tableau II : Liaisons hydrogène dans le composé CDLTDH

D-H...A (Notation)	D-H (Å°)	H...A(Å°)	D-A (Å°)	D-H...A(°)	Graphes quantitatifs
O1-H1...Cl ⁽ⁱ⁾ [g]	0.847 (17)	2.350 (16)	3.1852 (11)	168.7 (14)	<i>D</i>
N1-H1N...Cl [b]	0.901 (13)	2.363 (13)	3.2326 (11)	162.3 (12)	<i>D</i>
N1-H3N...O3 ⁽ⁱⁱ⁾ [a]	0.909 (9)	2.403 (14)	2.9575 (14)	119.4 (11)	<i>R</i> ₂ ² (10)
N1-H2N...Cl ⁽ⁱⁱⁱ⁾ [c]	0.901 (13)	2.316 (13)	3.2152 (11)	176.0 (14)	<i>D</i>
N1-H3N...Cl ⁽ⁱⁱ⁾ [d]	0.909 (9)	2.445 (10)	3.2874 (11)	154.2 (12)	<i>D</i>
O2-H2...O2W ⁽ⁱⁱ⁾ [e]	0.868 (13)	1.668 (13)	2.5323 (15)	173.3 (16)	<i>D</i>
O1W-H21W...O1 ⁽ⁱ⁾ [h]	0.836 (12)	2.099 (13)	2.935 (13)	161.6 (17)	<i>D</i>
O1W-H11W...Cl ⁽ⁱⁱⁱ⁾ [j]	0.855 (14)	2.329 (14)	3.1784 (11)	172.0 (13)	<i>D</i>
O2W-H12W...O1W [k]	0.834 (9)	1.913 (10)	2.7428 (14)	173.1 (16)	<i>D</i>
O2W-H22W...O1W ^(iv) [l]	0.846 (16)	2.017 (16)	2.8317 (15)	161.5 (15)	<i>D</i>
C2-H2A...O3 ⁽ⁱⁱⁱ⁾ [f]	0.98	2.50	3.1985(14)	128	<i>C</i> ₁ ¹ (4)
C2-H2A...O2W ^(v) [i]	0.98	2.64	3.4022(13)	135	<i>D</i>

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

V -1- Environnement du cation DL-Tyrosinium $C_9H_{12}NO_3^+$

Le cation D-Tyrosinium établit quatre liaisons hydrogène avec quatre anions chlorure, dont trois de type N-H...Cl et une de type O-H...Cl. On note aussi la présence d'une liaison de type N-H...O entre cations, d'une liaison O-H...O entre cation-molécule d'eau, et deux liaisons hydrogène de type C-H...O entre cations et entre cations-molécule d'eau (Figure 4).

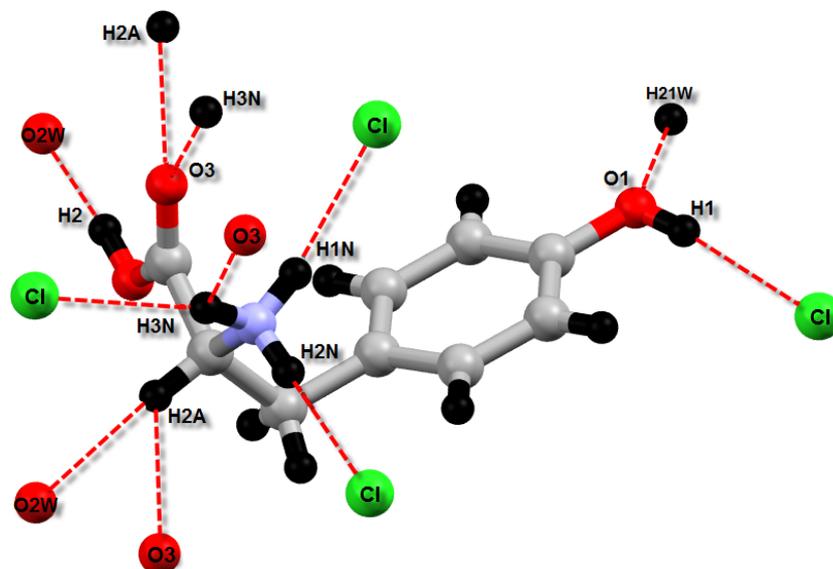


Figure [4] : Environnement du cation DL-Tyrosinium.

L'entité cationique présente deux liaisons hydrogène à trois centres mise en jeu respectivement entre l'atome d'hydrogène H3N du groupement $-NH_3^+$, l'atome d'oxygène O3 du groupement carboxylique d'un cation Tyrosinium et l'anion chlorure; et entre l'atome d'hydrogène H2A, l'atome d'oxygène O3 du groupement carboxylique d'un cation Tyrosinium et l'atome d'oxygène O2W de la molécule d'eau $H_2O(2)$. Toutes les autres liaisons sont à deux centres (Figure 4).

V -2- Environnement des molécules d'eau

La présence de molécules d'eau dans les composés hybrides les enrichit en liaisons hydrogène, en effet chaque molécule d'eau du composé étudié, établit quatre liaisons hydrogène à deux centres de type O-H...O, O-H...Cl et C-H...O entre molécules d'eau, cation-molécule d'eau et molécule d'eau-anion (Figure 5).

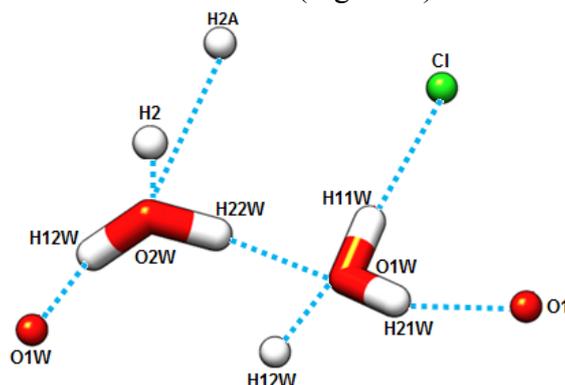


Figure [5]: Environnement des molécules l'eau.

V -3- Environnement de l'ion Chlorure

L'ion chlorure Cl^- est engagé dans cinq liaisons hydrogène moyennes, dont trois de type N-H...Cl via le groupement ammonium $-\text{NH}_3^+$ de trois cations différents, et deux de type O-H...Cl via une molécule d'eau et un groupement hydroxyle d'un cation Tyrosinium (Figure 6).

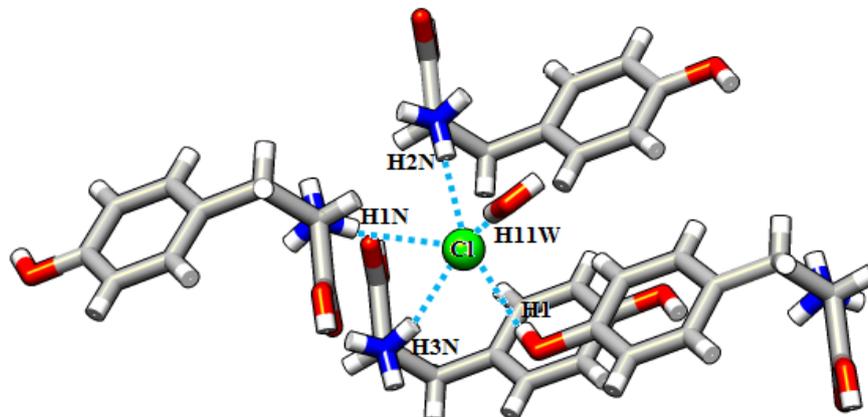


Figure [6] : Environnement de l'ion chlorure.

VI- Description de la structure Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate

Pour bien comprendre et décrire l'agencement des différentes entités dans une structure cristalline via les liaisons hydrogène nous avons utilisé la théorie des graphes. Cette théorie consiste à déterminer les graphes quantitatifs via les graphes qualitatifs.

Les différents graphes qualitatifs ont été établis après avoir repérer et libeller les différentes liaisons hydrogène du composé étudié d'une part et réduire la structure en points, en liaisons covalentes et en liaisons hydrogène d'autre part (Figure 7).

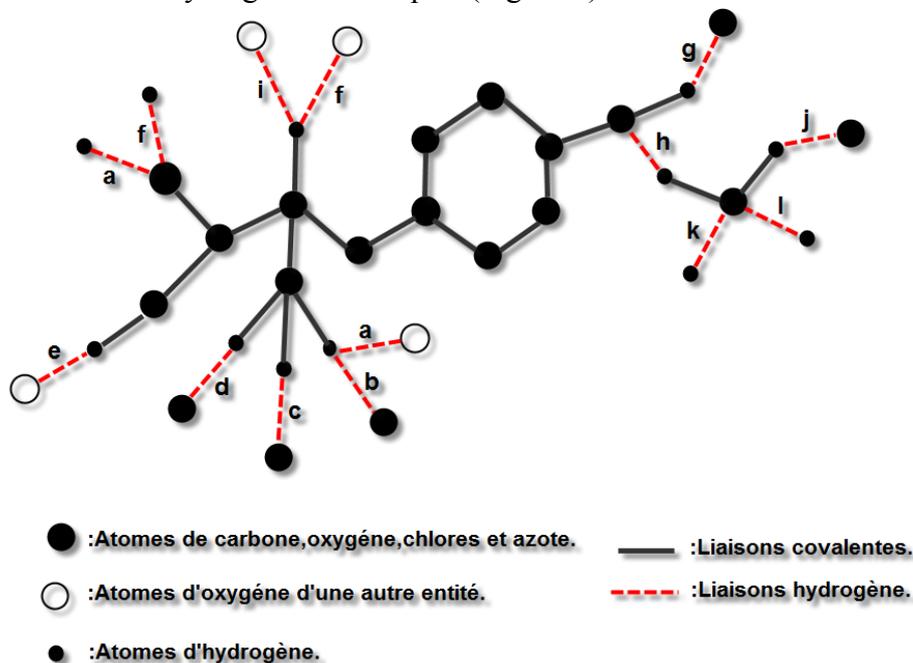


Figure [7] : Représentation graphique des liaisons hydrogène dans le composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

Le composé CDLTDH présente douze liaisons hydrogène dont dix forment des chaînes finies, une liaison qui forme une chaîne infinie et une liaison qui forme un cycle (Figure 8).

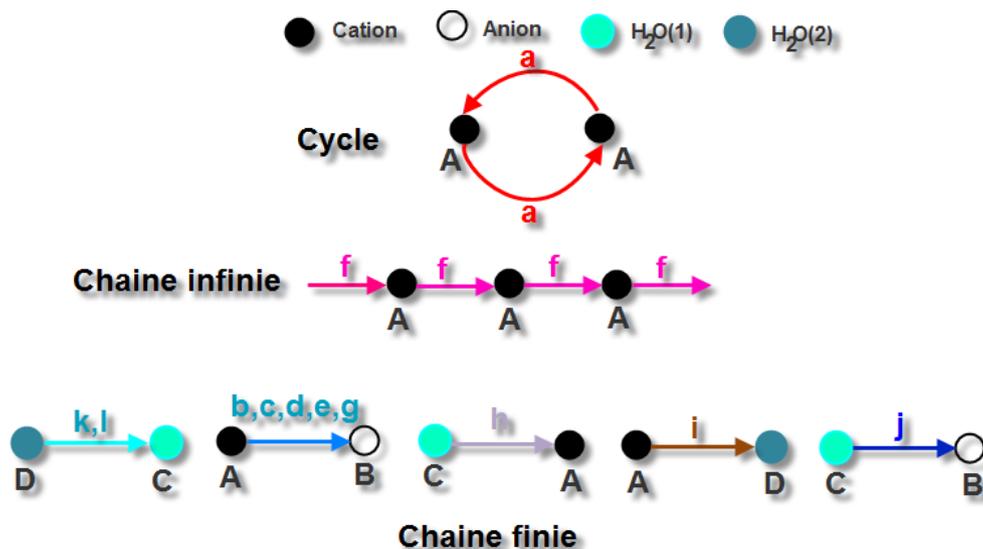


Figure [8] : Représentation schématique des différentes liaisons hydrogène.

Le graphe unitaire qualitatif de cette structure s'écrit :

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

La combinaison binaire des différentes liaisons hydrogène donne des chaînes finies, des chaînes infinies et des cycles avec différents degré (Tableau IVa-IVj).

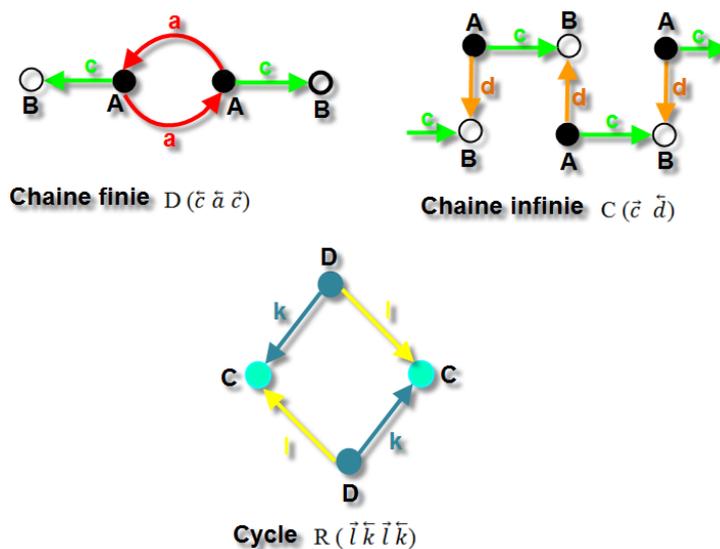


Figure [9] : Exemples de quelques graphes binaires qualitatifs.

Suivant les différentes étapes évoquées dans le chapitre II (Première partie) nous avons dénombré les liaisons covalentes de cette structure (Tableau IIIa- IIIb) et déterminé tous les graphes quantitatifs unitaires et binaires (Tableau IVa-IVj).

Tableau III a: Liaisons covalentes dans le composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

LC	→ a	← a	→ b	← b	→ c	← c	→ d	← d	→ e	← e	→ f	← f	→ g	← g	→ h	← h	→ i	← i	→ j	← j	→ k	← k	→ l	← l
← a	0	4	0	0	2	0	2	0	5	0	3	4	9	0	0	8	3	4	N	N	N	N	N	N
→ a	4	0	4	0	4	0	4	0	3	0	3	0	9	0	0	8	3	0	N	N	N	N	N	N
← b	0	4	0	0	2	0	2	0	5	0	3	4	9	0	0	8	3	0	N	N	N	N	N	N
→ b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	N	N	N	N	N
← c	2	4	2	0	0	0	2	0	5	0	3	4	9	0	0	8	3	0	N	N	N	N	N	N
→ c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	N	N	N	N	N
← d	2	4	2	0	2	0	0	0	5	0	3	4	9	0	0	8	3	0	N	N	N	N	N	N
→ d	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	N	N	N	N	N
← e	5	3	5	0	5	0	5	0	0	0	4	3	10	0	0	9	4	0	N	N	2	0	N	N
→ e	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	N	0	0	N	1
← f	3	3	3	0	3	0	3	0	4	0	0	3	8	0	0	7	0	0	N	N	N	N	N	N
→ f	4	0	4	0	4	0	4	0	3	0	3	0	9	0	0	8	3	0	N	N	N	N	N	N
← g	9	9	9	0	9	0	9	0	10	0	8	9	0	0	0	1	8	0	N	N	N	N	N	N
→ g	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	N	N	N	N	N
← h	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1	N	1
→ h	8	8	8	8	8	0	8	0	9	0	7	8	1	0	0	0	7	0	0	0	0	0	N	N

Tableau III b: Liaisons covalentes dans le composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

LC	→ a	← a	→ b	← b	→ c	← c	→ d	← d	→ e	← e	→ f	← f	→ g	← g	→ h	← h	→ i	← i	→ j	← j	→ k	← k	→ l	← l
← i	3	3	3	0	3	0	3	0	4	0	0	3	8	0	0	7	0	0	N	N	N	N	0	0
→ i	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	N	N	N	1	0
← j	N	N	0	0	0	0	0	0	N	N	N	N	0	0	2	0	N	N	0	0	0	1	0	1
→ j	N	N	0	0	0	0	0	0	N	N	N	N	0	0	0	0	N	N	0	0	0	0	0	0
← k	N	N	N	N	N	N	N	N	2	0	N	N	N	N	0	0	N	N	0	0	0	0	0	0
→ k	N	N	N	N	N	N	N	N	0	0	N	N	N	N	1	0	N	N	0	0	0	0	0	0
← l	N	N	N	N	N	N	N	N	0	1	N	N	N	N	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
→ l	N	N	N	N	N	N	N	N	0	0	N	N	N	N	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0

N : Pas de contact.

Tableau IV a : Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

La liaison hydrogène ↘		a N1-H3N...O3	b N1-H3N...Cl	c N1-H1N...Cl
a N1-H 3N...O3	Graphes qualitatifs	$R(\vec{a} \vec{a})$	$D(\vec{b} \vec{a} \vec{b})$	$D(\vec{c} \vec{a} \vec{c})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs	$R_2^2(10)$	$D[R_2^2(10)]$ ou $D_2^3(7)$	$D[R_2^2(10)]$ ou $D_2^2(8)$
b N1-H3N...Cl	Graphes qualitatifs		$D(\vec{b})$	$R(\vec{b} \vec{c} \vec{b} \vec{c})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs		D	$R_4^2(8)$
c N1-H1N...Cl	Graphes qualitatifs			$D(\vec{c})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif			D

Tableau IV b: Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

La liaison hydrogène ↘		d	N1-H2N...Cl	e	O2-H2...O2W	f	C2-H2A...O3
a	Graphes qualitatifs		$D(\bar{d} \bar{a} \bar{d})$		$D(\bar{e} \bar{a} \bar{e})$		$R(\bar{a} \bar{f} \bar{a} \bar{f})$
	Représentations graphiques						
	Graphes quantitatifs		$D[R_2^2(10)]$ ou $D_2^2(8)$		$D[R_2^2(10)]$		
b	Graphes qualitatifs		$R(\bar{d} \bar{b} \bar{d} \bar{b})$		$D(\bar{b} \bar{e})$		$D(\bar{b} \bar{f} \bar{b})$
	Représentations graphiques						
	Graphes quantitatifs		$R_4^2(8)$		$D_2^2(8)$		$D_3^3(10)$
c	Graphes qualitatifs		$C(\bar{c} \bar{d})$		$D(\bar{c} \bar{e})$		$D(\bar{c} \bar{f} \bar{c})$
	Représentations graphiques						
	Graphes quantitatifs		$C_1^1(8)$		$D_2^2(8)$		$D_3^3(10)$

Tableau IV c: Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

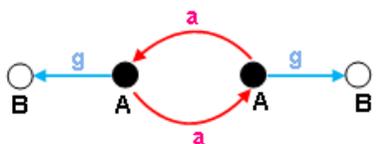
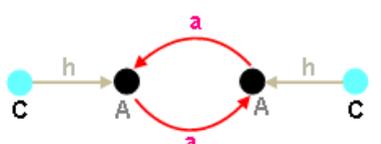
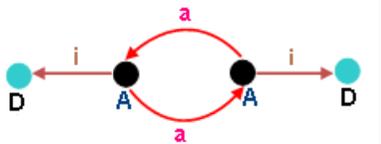
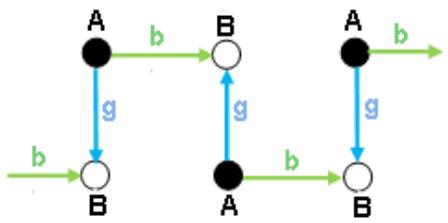
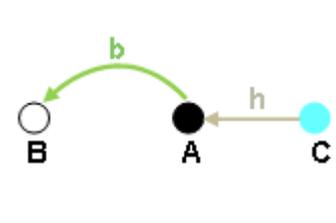
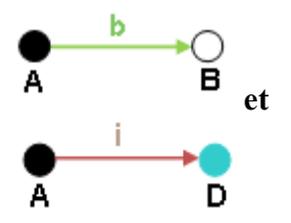
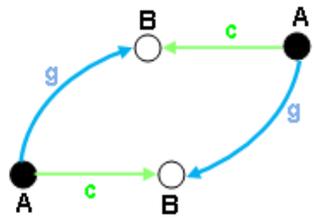
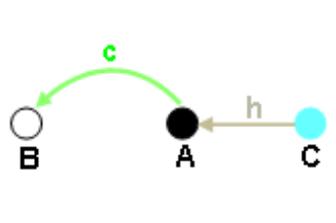
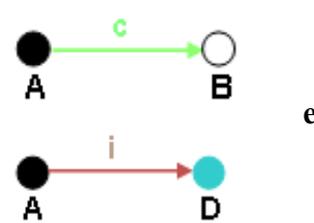
La liaison hydrogène ↙		g O1-H1...Cl	h O1W-H21W...O1	i C2-H2A...O2W
a N1-H3N...O3	Graphes qualitatifs	$D(\bar{g} \bar{a} \bar{g})$	$D(\bar{h} \bar{a} \bar{h})$	$D(\bar{i} \bar{a} \bar{i})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs	$D[R_2^2(10)]$ ou $D_3^3(21)$	$D[R_2^2(10)]$ ou $D_3^3(19)$	$D[R_2^2(10)]$ ou $D_3^3(9)$
b N1-H3N...Cl	Graphes qualitatifs	$C(\bar{b} \bar{g})$	$D(\bar{b} \bar{h})$	/
	Représentations graphiques			 et
	Graphes quantitatifs	$C_1^1(11)$	$D_2^2(12)$	/
c N1-H1N...Cl	Graphes qualitatifs	$R(\bar{g} \bar{c} \bar{g} \bar{c})$	$D(\bar{c} \bar{h})$	/
	Représentations graphiques			 et
	Graphes quantitatifs	$R_4^2(22)$	$D_2^2(12)$	/

Tableau IV d: Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

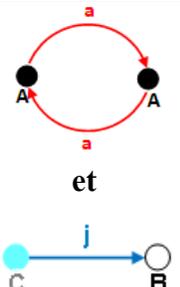
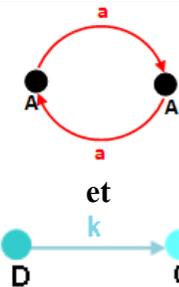
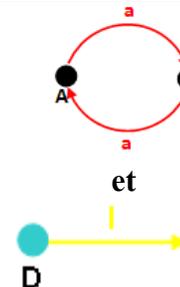
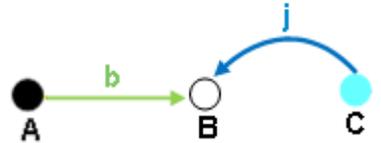
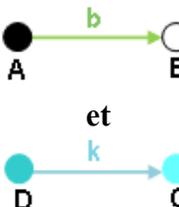
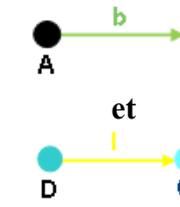
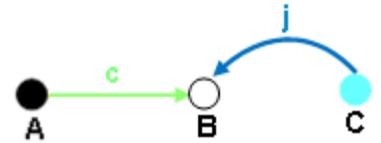
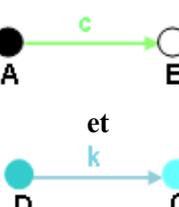
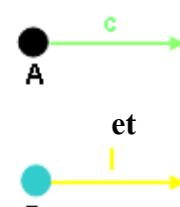
La liaison hydrogène ↘		j O1W-H11W...Cl	k O2W-H12W...O1W	l O2W-H22W...O1W
a N1-H3N...O3	Graphes qualitatifs	/	/	/
	Représentations graphiques	 <p>et</p>	 <p>et</p>	 <p>et</p>
	Graphes quantitatifs	/	/	/
b N1-H3N...Cl	Graphes qualitatifs	$D(\bar{b} \bar{j})$	/	/
	Représentations graphiques		 <p>et</p>	 <p>et</p>
	Graphes quantitatifs	$D^1_2(3)$	/	/
c N1-H1N...Cl	Graphes qualitatifs	$D(\bar{c} \bar{j})$	/	/
	Représentations graphiques		 <p>et</p>	 <p>et</p>
	Graphes quantitatifs	$D^1_2(3)$	/	/

Tableau IV e : Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

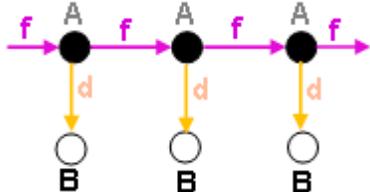
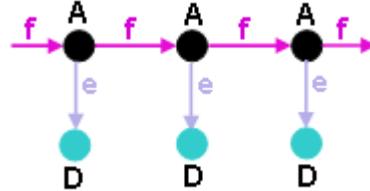
La liaison hydrogène ↘		d N1-H2N...Cl	e O2-H2...O2W	f C2-H2A...O3
d N1-H2N...Cl	Graphes qualitatifs	$D(\bar{d})$	$D(\bar{d}\bar{e})$	$D(\bar{d}\bar{f}\bar{d})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs	D	$D_2^2(8)$	$D_3^3(10)$
e O2-H2...O2W	Graphes qualitatifs		$D(\bar{e})$	$D(\bar{e}\bar{f}\bar{e})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs		D	$D_3^3(10)$
f C2-H2A...O3	Graphes qualitatifs			$C(\bar{f})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs			$C_1^1(4)$

Tableau IVf : Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

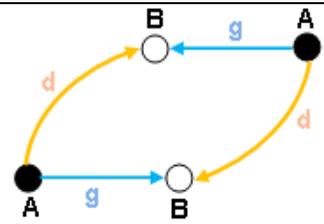
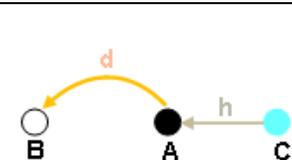
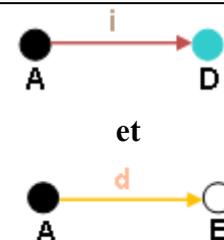
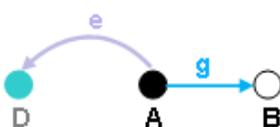
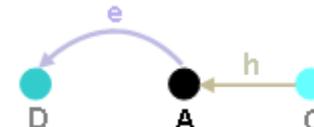
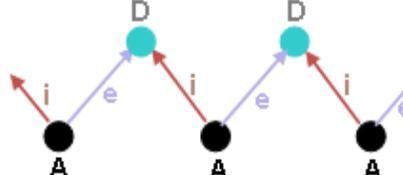
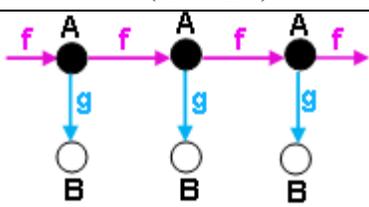
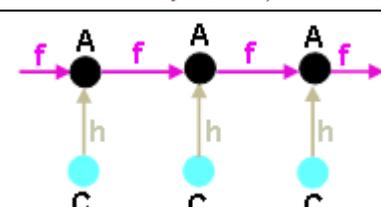
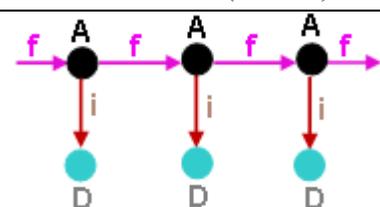
La liaison hydrogène ↙		g O1-H1...Cl	h O1W-H21W...O1	i C2-H2A...O2W
d N1-H2N...Cl	Graphes qualitatifs	$R(\vec{d} \vec{g} \vec{d} \vec{g})$	$D(\vec{d} \vec{h})$	/
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs	$R_4^2(22)$	$D_2^2(12)$	/
e O2-H2...O2W	Graphes qualitatifs	$D(\vec{e} \vec{g})$	$D(\vec{e} \vec{h})$	$C(\vec{e} \vec{i})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs	$D_2^2(13)$	$D_2^2(12)$	$C_2^1(6)$
f C2-H2A...O3	Graphes qualitatifs	$D(\vec{g} \vec{f} \vec{g})$	$D(\vec{h} \vec{f} \vec{h})$	$D(\vec{i} \vec{f} \vec{i})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs	$D_3^3(20)$	$D_3^3(18)$	$D_2^2(6)$

Tableau IVg: Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

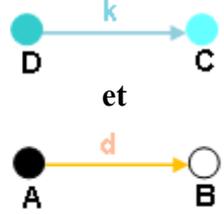
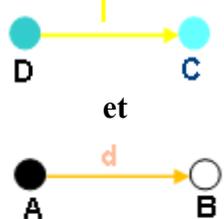
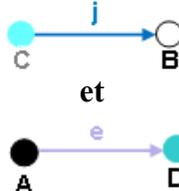
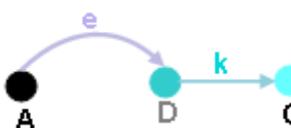
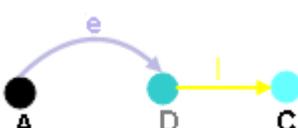
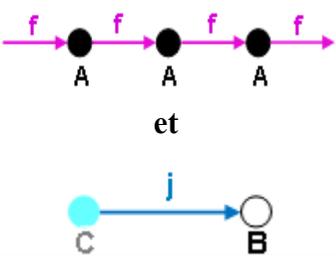
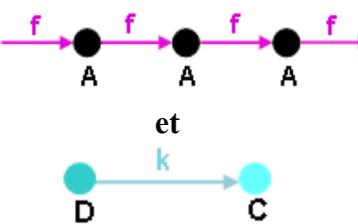
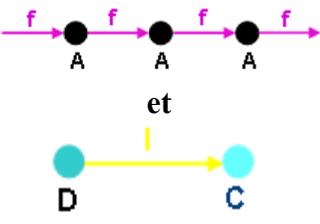
La liaison hydrogène ↘		j O1W-H11W...Cl	k O2W-H12W...O1W	l O2W-H22W...O1W
d N1-H2N...Cl	Graphes qualitatifs	$D(\vec{d} \vec{j})$	/	/
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs	$D_2^1(3)$	/	/
e O2-H2...O2W	Graphes qualitatifs	/	$D(\vec{e} \vec{k})$	$D(\vec{e} \vec{l})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs	/	$D_2^2(4)$	$D_2^2(4)$
f C2-H2A...O3	Graphes qualitatifs	/	/	/
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs	/	/	/

Tableau IVh: Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

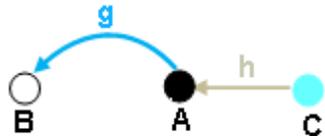
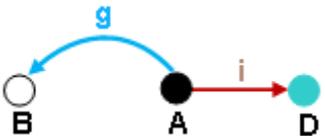
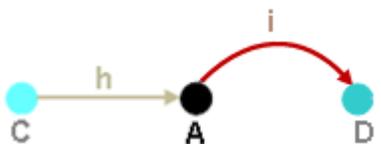
La liaison hydrogène ↙↘		g O1-H1...Cl	h O1W-H21W...O1	i C2-H2A...O2W
g O1-H1...Cl	Graphes qualitatifs	$D(\vec{g})$	$D(\vec{g} \vec{h})$	$D(\vec{g} \vec{i})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs	D	$D^2_2(3)$	$D^2_2(10)$
h O1W-H21W...O1	Graphes qualitatifs		$D(\vec{h})$	$D(\vec{h} \vec{i})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs		D	$D^2_2(10)$
i C2-H2A...O2W	Graphes qualitatifs			$D(\vec{i})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatifs			D

Tableau IVi: Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

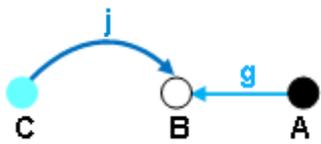
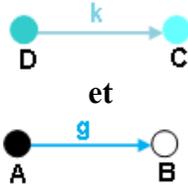
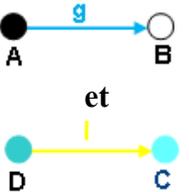
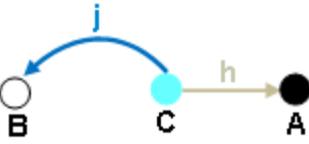
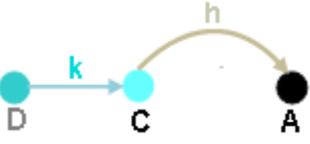
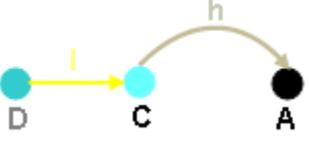
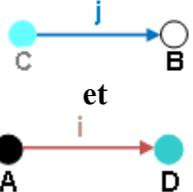
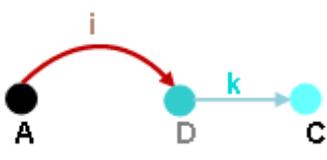
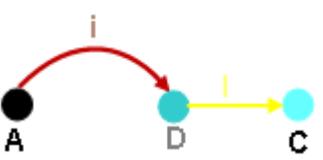
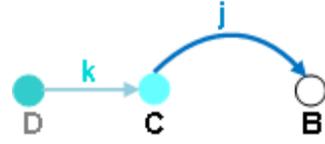
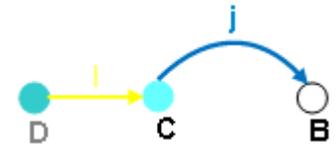
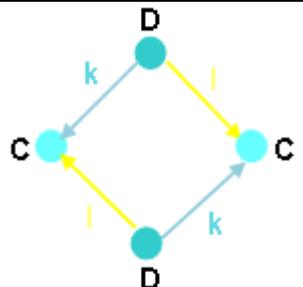
La liaison hydrogène ↙		j O1W-H11W...Cl	k O2W-H12W...O1W	l O2W-H22W...O1W
g O1-H1...Cl	Graphes qualitatif	$D(\vec{j}\vec{g})$	/	/
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif	$D_2^1(3)$	/	/
h O1W-H21W...O1	Graphes qualitatif	$D(\vec{j}\vec{h})$	$D(\vec{k}\vec{h})$	$D(\vec{l}\vec{h})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif	$D_2^2(4)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$
i C2-H2A...O2W	Graphes qualitatif	/	$D(\vec{i}\vec{k})$	$D(\vec{i}\vec{l})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif	/	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$

Tableau IVj: Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate.

La liaison hydrogène 		j O1W-H11W...Cl	k O2W-H12W...O1W	l O2W-H22W...O1W
j O1W-H11W...Cl	Graphes qualitatif	$D(\vec{j})$	$D(\vec{e}\vec{k})$	$D(\vec{e}\vec{k})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif	D	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$
k O2W-H12W...O1W	Graphes qualitatif		$D(\vec{k})$	$R(\vec{l}\vec{k}\vec{l}\vec{k})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif		D	$R^2_4(24)$
l O2W-H22W...O1W	Graphes qualitatif			$D(\vec{l})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif			D

La structure chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate présente des liaisons hydrogène de type N-H...O, N-H...Cl, O-H...Cl, O-H...O et C-H...O.

➤ **Liaisons hydrogène de type N-H ...O**

La structure étudiée établie une seule liaison hydrogène de type N-H...O, qui est la plus forte. Elle forme un cycle $R_2^2(10)$ suite à l'existence d'un centre d'inversion i (Figure 10a).

Le graphe quantitatif s'écrit: $N_1 = R_2^2(10)$.

Cette liaison donne naissance à des dimères cationiques ayant la configuration **D** et **L**, qui se déploient parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{b}) (Figure 10b).

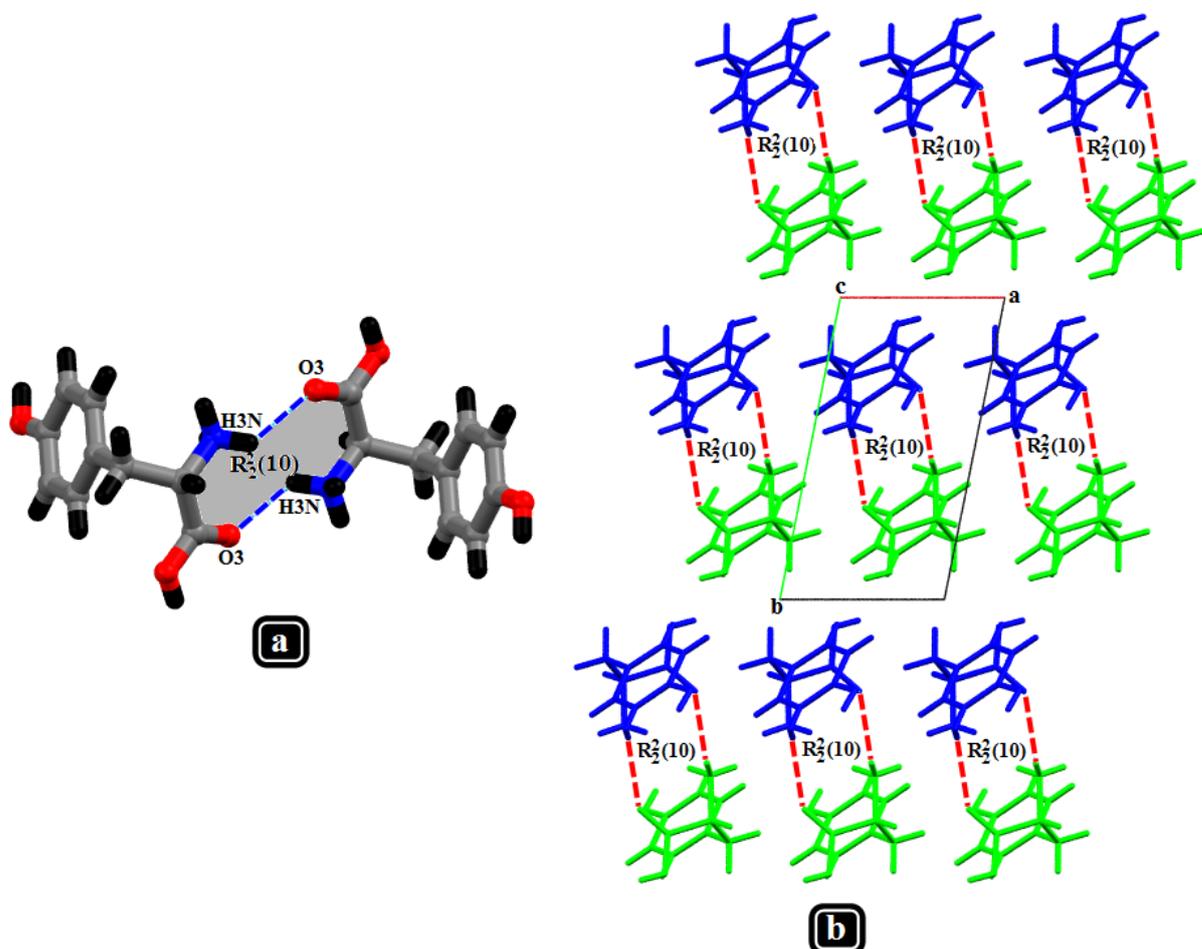


Figure [10] : Modèle de la liaison N-H...O et dimères suivant le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

➤ **Liaisons hydrogène de type N-H ...Cl**

Le groupement ammonium $-NH_3^+$ du cation tyrosinium, établie trois liaisons hydrogène moyennes de type N-H...Cl avec trois anions chlorure, qui forment des chaînes finies dont le modèle est noté **D** (Figure 11a).

Le graphe unitaire quantitatif est: $N_1 = DDD$.

La combinaison binaire de ces trois liaisons donne:

- Des cycles $R^2_4(8)$ assurant la jonction entre les dimères cationiques. Ces cycles se déploient en zigzag le long de l'axe \vec{a} (Figure 11b).
- Des chaînes infinies $C^1_2(4)$ qui se développent le long de l'axe \vec{a} assurant ainsi la jonction entre les couches cationiques (Figure 11b).
- La combinaison ternaire de ces trois liaisons donne naissance à des cycles $R^3_6(12)$ qui se développent suivant l'axe \vec{a} (Figure 11b).

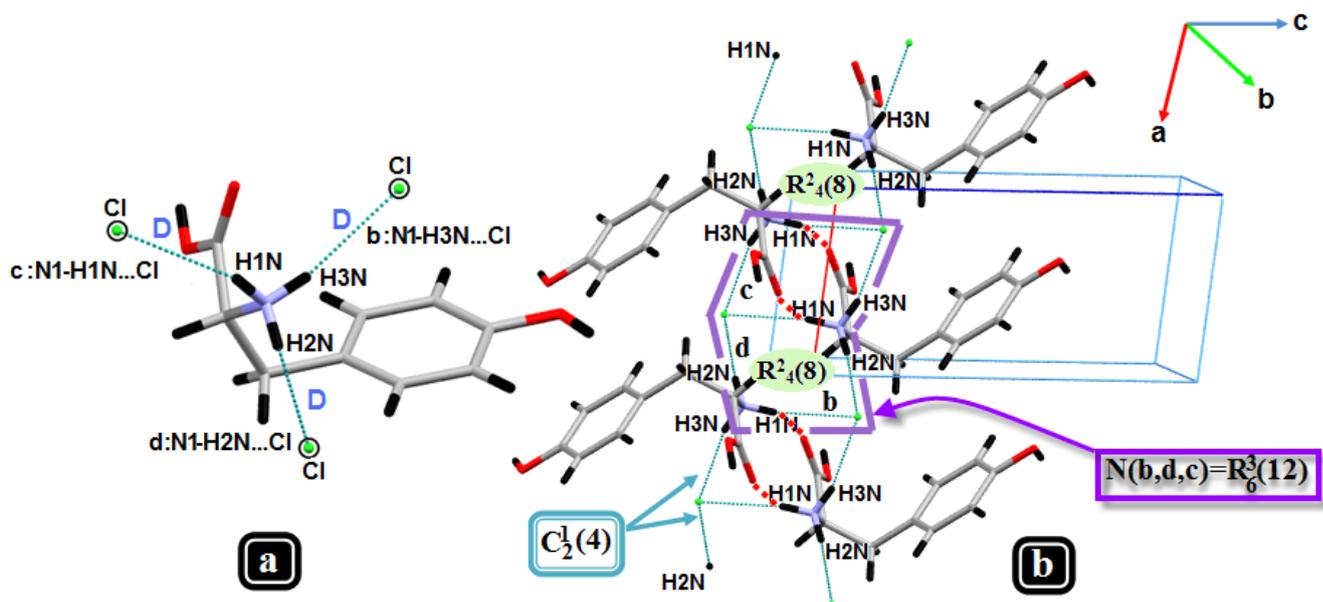


Figure [11] : Modèle et graphe binaire de la liaison N-H...Cl.

➤ Liaisons hydrogène de type O-H...Cl

Les deux liaisons présentes dans cette structure assurent la jonction entre dimère-molécule d'eau $H_2O(1)$ (Figure 12b). Chaque liaison forme une chaîne finie et a comme modèle D (Figure 12a).

Le graphe unitaire quantitatif s'écrit $N1 = DD$.

La combinaison binaire de ces deux liaisons donne naissance à une chaîne finie $D^1_2(3)$, et la combinaison ternaire des liaisons de type N-H...O et O-H...Cl donne aussi des chaînes finies notées $D^2_3(14)$.

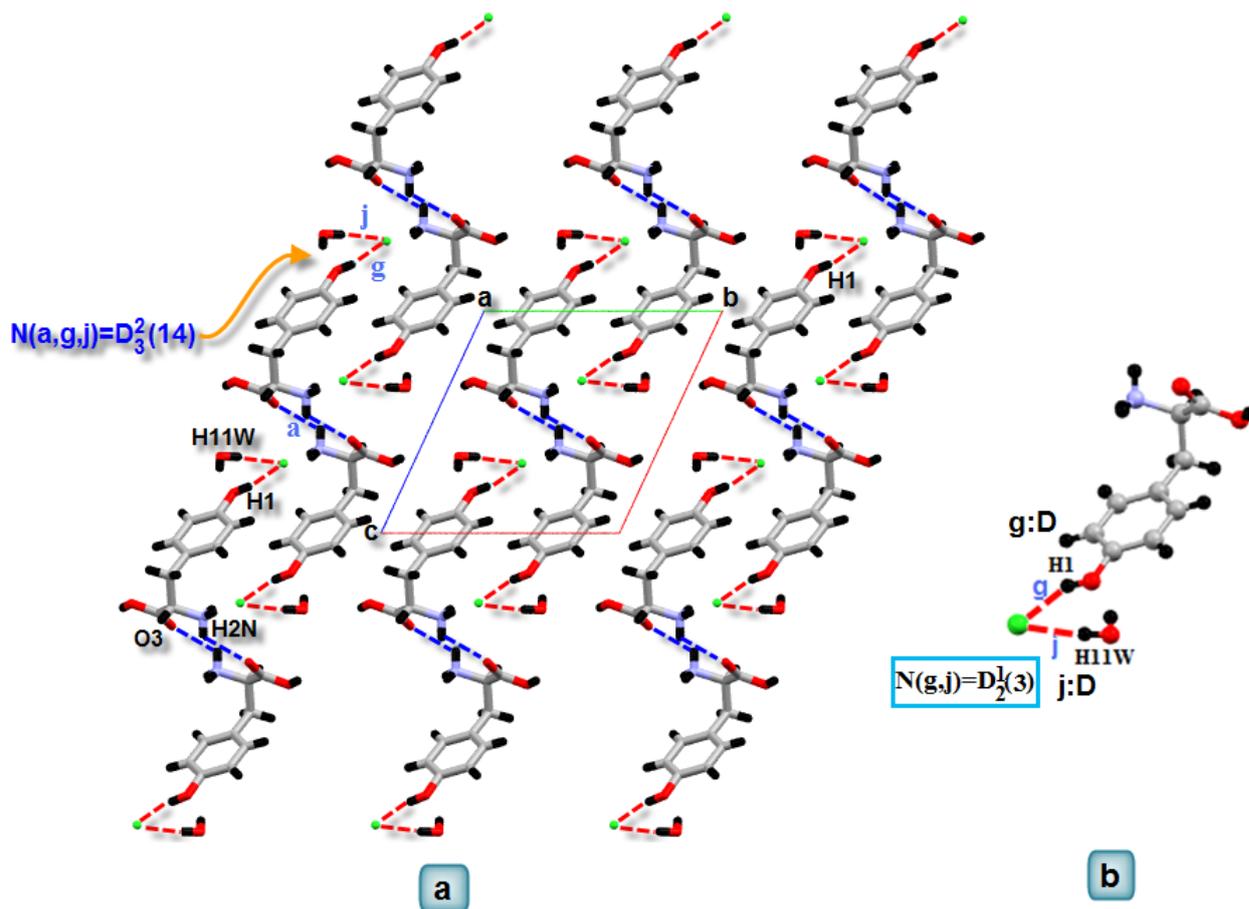


Figure [12] : Modèle et graphe binaire de la liaison O-H ...Cl, et graphe ternaire de la liaison O-H...Cl et N-H...O.

La combinaison binaire des deux liaisons hydrogène de type N-H...Cl et O-H...Cl (N1-H2N...Cl; O1-H1...Cl) et (N1-H1N...Cl; O1-H1...Cl), donne naissance à des cycles $R^2_4(22)$ qui se déploient et s'alternent le long de l'axe \vec{a} à $c = 1/2$. (Figure 13).

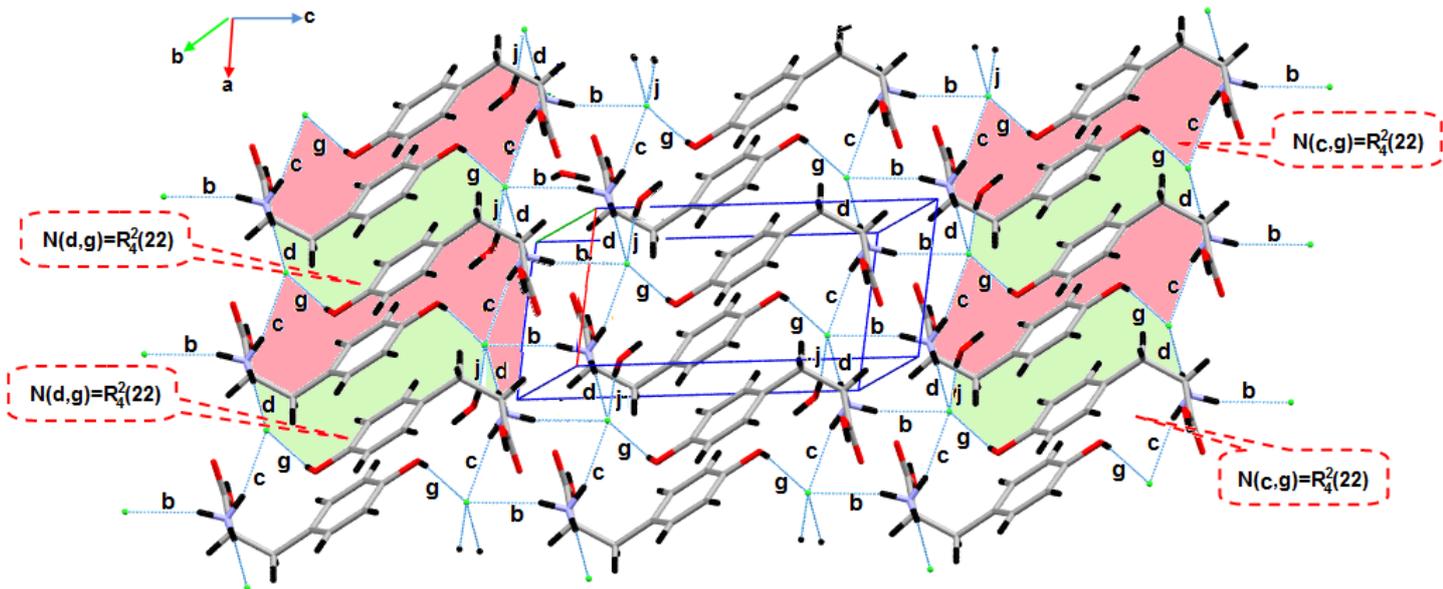


Figure [13]: Réseau de liaisons hydrogène entre les couches cationiques et anioniques.

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

Le composé étudié présente deux liaisons hydrogène moyennes de type O-H...O établies entre l'entité cationique et les deux molécules d'eau. Chaque liaison forme une chaîne finie et a comme modèle **D**. La combinaison binaire de ces deux liaisons donne une chaîne finie $D^2_2(12)$ (Figure 14a).

Les deux molécules d'eau sont engagées dans des liaisons hydrogène moyennes, où une molécule d'eau (H₂O(2)) joue le rôle de donneur via les deux atomes d'hydrogène H12W et H22W, et une deuxième molécule d'eau H₂O(1) joue le rôle d'accepteur via son atome d'oxygène O1W. Chaque liaison a comme modèle **D** (Figure 14b).

Le graphe unitaire quantitatif s'écrit $N_1=DDDD$.

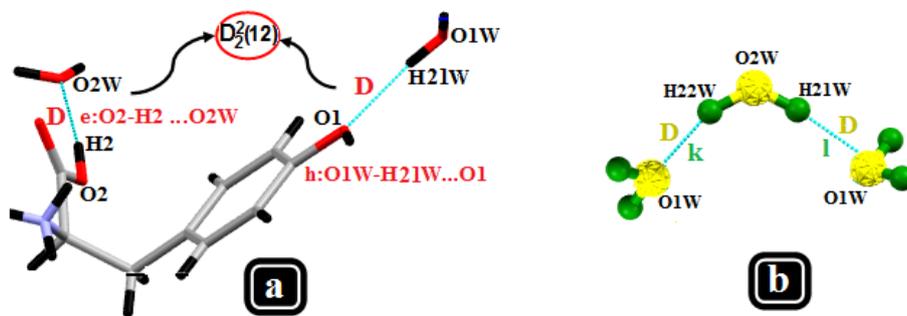


Figure [14]: Modèle et graphe binaire de la liaison O-H...O

La combinaison binaire des deux liaisons hydrogène entre molécules d'eau, donne naissance à des cycles $R^2_4(8)$ qui se déploient le long de la rangée [101], formant ainsi un réseau tridimensionnel (Figure 15a). Ces cycles $R^2_4(8)$ assurent la jonction entre les dimères suivants les deux directions cristallographique \vec{b} et \vec{c} (Figure 15b).

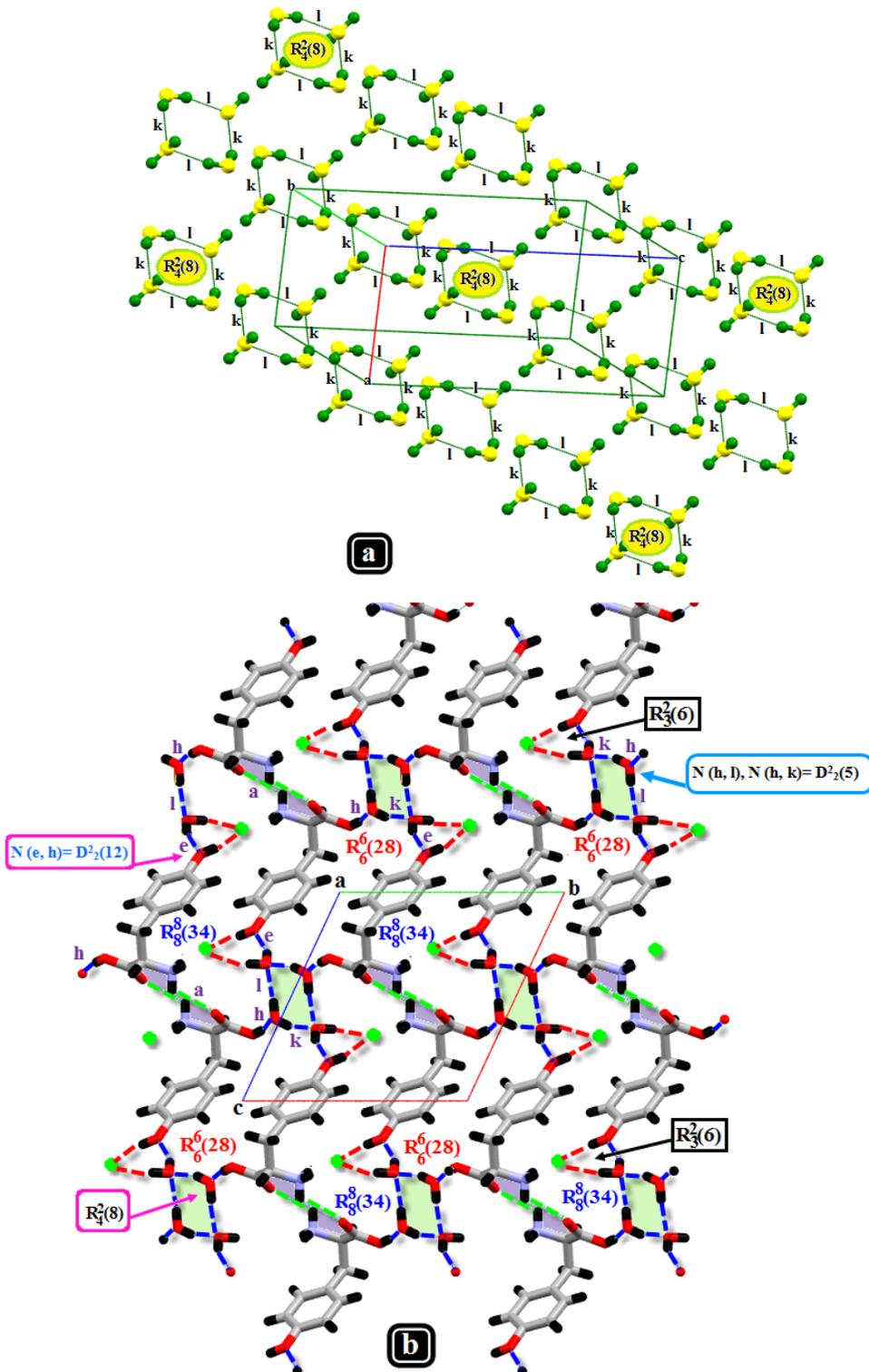


Figure [15]: Modèle et graphe binaire et ternaire de la liaison O-H...O.

Les molécules d'eau jouent un rôle très important dans l'enchaînement de cette structure, elles assurent La jonction entre:

- ◆ Les couches cationiques via des cycles $R_6^6(28)$ et $R_8^8(34)$ qui se déploient et s'alternent le long de l'axe \vec{b} à $c = 0$ et $1/2$ suite à la combinaison ternaire et quaternaire des liaisons N-H...O et O-H...O (Figure 15b).
- ◆ Les dimères via des chaînes finies $D_2^2(12)$, suite à la combinaison binaire et ternaire des liaisons hydrogène de type O-H...O (Figure 15b).

La combinaison ternaire des liaisons hydrogène de type O-H...Cl et O-H...O, donne naissance à des cycles $R^2_3(6)$ et $R^2_4(8)$ qui se développent suivant la rangée [011] (Figure 15b).

➤ **Liaisons hydrogène de type C-H ...O**

La jonction entre les couches cationiques est renforcée par une liaison hydrogène faible de type C-H...O. Cette liaison est une chaîne infinie, dont le modèle est noté **C(4)** (Figure 16a). Ces chaînes infinies se développent le long de l'axe \vec{a} (Figure 16b).

On note aussi la présence d'une deuxième liaison hydrogène faible de type C-H...O établie entre l'entité cationique et une molécule d'eau ($H_2O(2)$), cette liaison forme une chaîne finie, elle a comme modèle **D** (Figure 16a).

Le graphe unitaire quantitatif des liaisons hydrogène de type C-H...O s'écrit $N_i = D C(4)$.

La combinaison binaire des liaisons N-H...O et C-H...O met en évidence la présence d'un cycle $R^2_4(10)$ qui se déploie le long de l'axe \vec{a} (Figure 16b). Ce cycle renforce la cohésion entre les dimères cationiques.

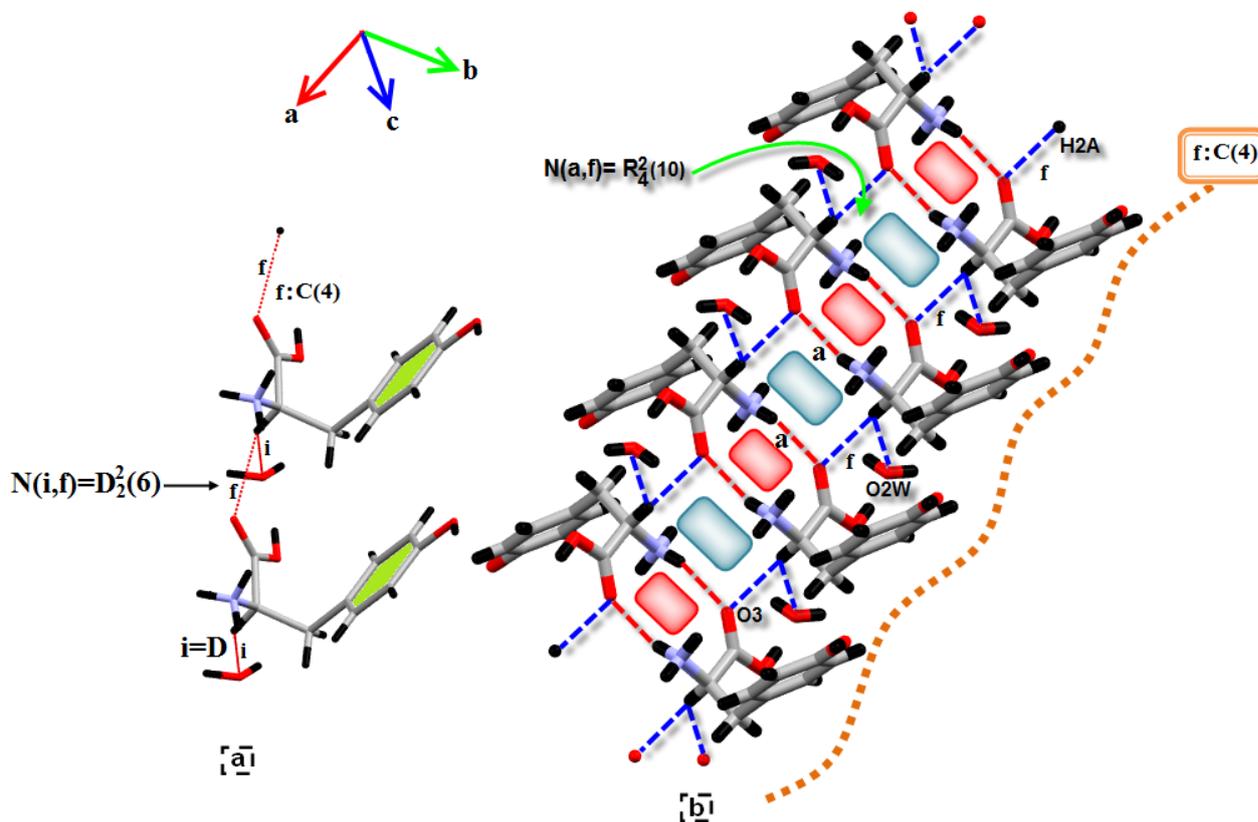


Figure [16] : Modèle et graphe binaire de la liaison C-H...O .

La structure cristalline est construite sur des chaînes infinies, finies et des cycles qui se déploient majoritairement suivant l'axe \vec{a} , suite à des combinaisons binaires, ternaires, quaternaires et sénaires, ce qui explique le rétrécissement du paramètre métrique a ($a = 5.3330(2)\text{\AA}$, $b = 10.9634(5)\text{\AA}$, $c = 11.2500(4)\text{\AA}$) (Figure 17).

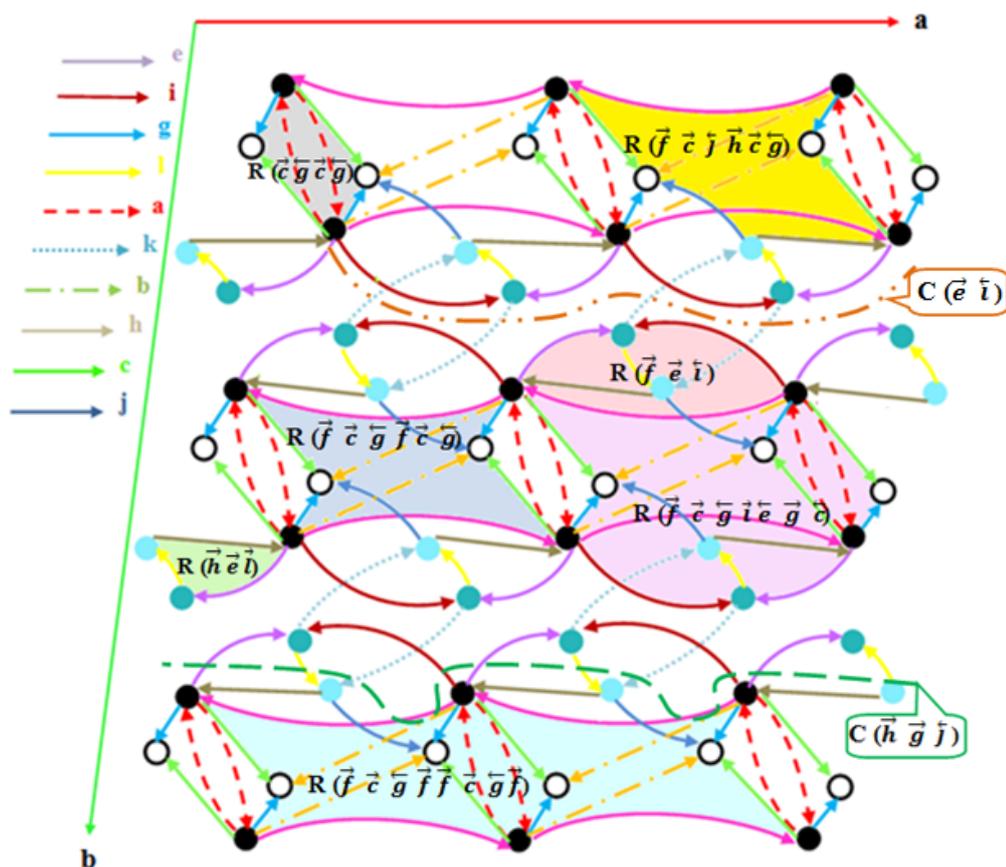


Figure [17] : Représentation des graphes qualitatifs suivant le plan $(\vec{a} \vec{b})$.

VII - Étude comparative

L'étude comparative des liaisons hydrogène dans la structure Bis (L-tyrosinium) sulfate monohydrate (BLTSMH) ^[52] et dans la structure CDLTDH du présent travail révèle que les entités cationiques sont engagées dans des liaisons hydrogène à deux centres et à trois centres. Les liaisons hydrogène à deux centres observées dans la CDLTDH sont présentes respectivement dans le cation A et dans le cation B de la BLTSMH.

L'absence de :

-La liaison hydrogène à trois centres via le groupement ammonium -NH_3^+ dans le cation A de la BLTSMH (Figure 18b).

-La liaison hydrogène via l'atome de carbone C2 de la chaîne aliphatique dans les deux cations A et B de la BLTSMH (Figure 18b).

-La liaison hydrogène via l'atome d'oxygène O1A du groupement carboxylique dans le cation A de la BLTSMH (Figure 18a), par rapport à la CDLTDH est due :

- ◆ À la présence de deux cations tyrosinium et d'un anion sulfate dans l'unité asymétrique de la BLTSMH.
- ◆ À la nature de l'anion chlorure qui est beaucoup moins encombrante que celle du groupement sulfate.

Ce qui engendre une tendance à la formation de liaisons hydrogène à deux centres plutôt qu'à trois centres.

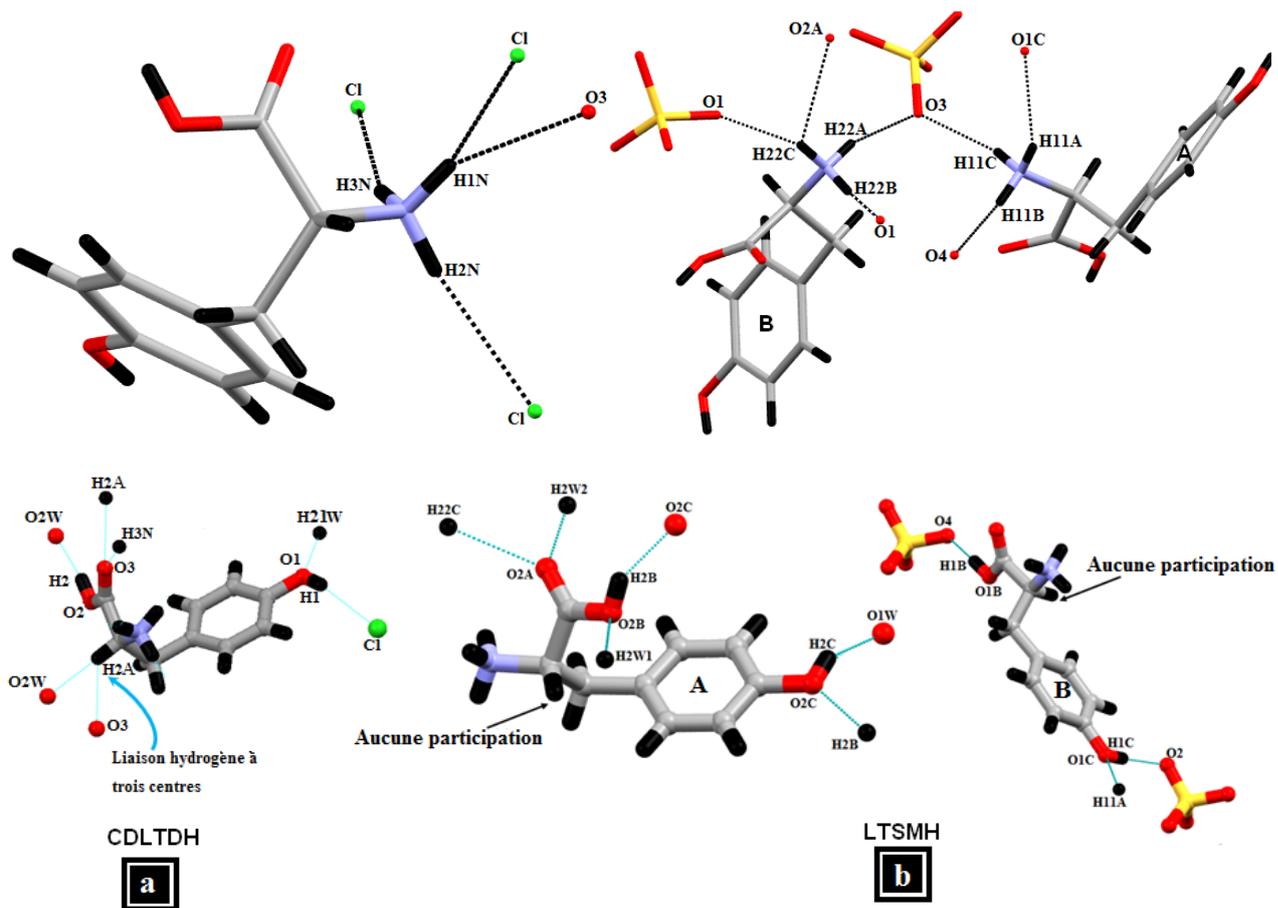


Figure [18] : Liaisons hydrogène autour du cation tyrosinium dans les composés BLTSMH et CDLTDH.

La substitution de l'anion sulfate par l'anion chlorure est directement ressentie au niveau des graphes unitaires et binaires du modèle des liaisons hydrogène. La comparaison des graphes unitaires des deux composés met en évidence une légère différence. Les graphes unitaires des deux composés étant :

$N1 = \text{DDDDDDDDDDDDDDDC}(10)\text{C}(9)\text{C}(5)$ pour le composé BLTSMH.

$N1 = \text{DDDDDDDDDDDDC}(4)\text{R}_2^2(10)$ pour le composé CDLTDH.

VII- Conclusion

Le composé chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate a été obtenu par réaction de la Tyrosine avec l'acide chlorhydrique en milieu contrôlé.

L'unité asymétrique est formée d'une entité cationique, une entité anionique chlorure et deux molécules d'eau. La structure se présente comme une alternance de double couches cationiques et de couches mixtes anion chlorure-molécule d'eau suivant l'axe \vec{b} .

La construction de l'édifice cristallin de cette structure est assurée par des liaisons hydrogène fortes entre molécules d'eau et cation-molécules d'eau, des liaisons hydrogène moyennes cation-cation, cation-anion et anion-molécules d'eau et des liaisons faibles cation-cation et anion-molécules d'eau et cation-anion. Ces liaisons hydrogène assurent la jonction des différents plans et la cohésion du cristal.

L'étude des graphes qualitatifs et quantitatifs du composé Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate nous a conduits à plusieurs graphes binaires sous forme de chaînes finies, de chaînes infinies et des cycles avec des degrés variables. Le graphe unitaire de la structure CDLTDH est :

$$N1 = \mathbf{DDDDDDDDDDDC(4)R_2^2(10)}.$$

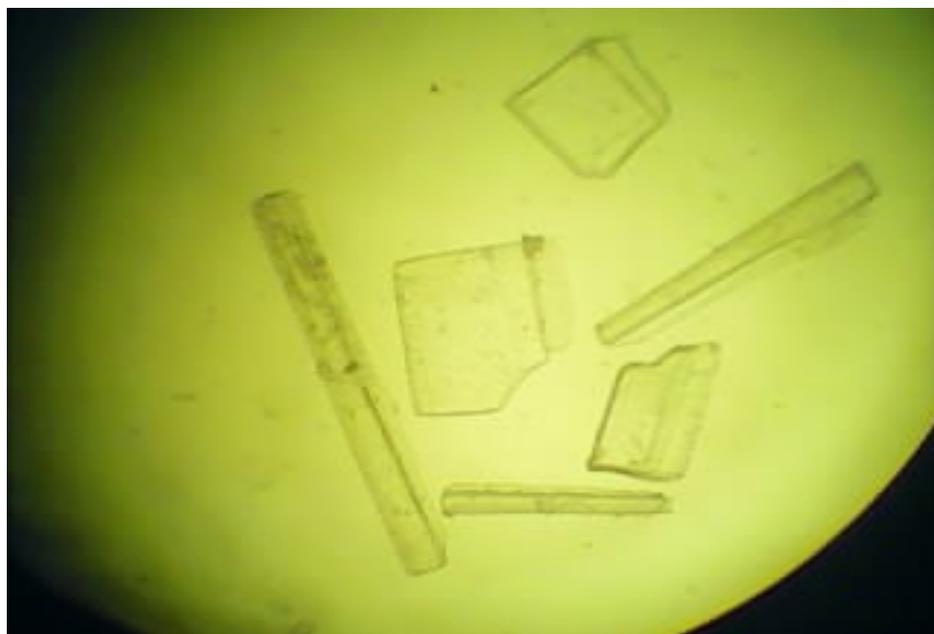
$$N1_{\text{Qualitatif}} = \mathbf{D(\vec{b}) D(\vec{c}) D(\vec{d}) D(\vec{e}) D(\vec{g}) D(\vec{h}) D(\vec{i}) D(\vec{j}) D(\vec{k}) D(\vec{l})C(\vec{f})R(\vec{a})}.$$

L'étude comparative des liaisons hydrogène dans la structure Bis (L-tyrosinium) sulfate monohydrate et dans la structure du présent travail révèle que les entités cationiques sont engagées dans des liaisons hydrogène à deux centres et à trois centres.

Chapitre II

**Synthèse, étude structurale et liaisons
hydrogène du composé**

**Fluorure de L-Leucinium monohydrate
 $C_6H_{14}NO_2^+ \cdot F^- \cdot H_2O$**



Synthèse, étude structurale et liaisons hydrogène du composé

Fluorure de L-Leucinium monohydrate $C_6H_{14}NO_2^+ \cdot F^- \cdot H_2O$.

I- Introduction

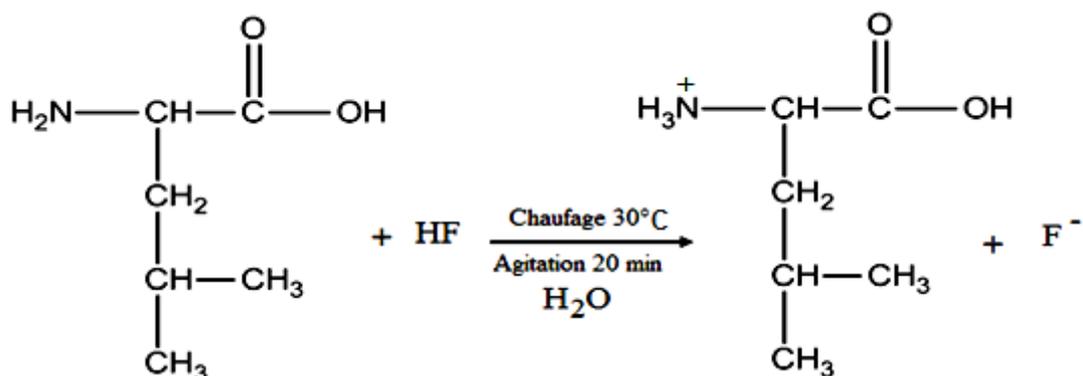
La leucine ($C_6H_{13}NO_2$), acide aminé ramifié polaire, est le plus courant des 20 acides aminés. Sa composition chimique est identique à celle de l'isoleucine, mais ses atomes sont arrangés de manière différente, ce qui lui donne des propriétés différentes.

La leucine est essentielle pour la croissance, elle stimule la production du tissu de muscle. La leucine est un acide aminé essentiel, qui ne peut pas être fabriqué en corps et fait partie des trois embrancher-chaîne-aminé-acides.

La leucine est un acide aminé à chaînes embranché utilisé comme source d'énergie. Elle aide à réduire la panne de protéine de muscle. La leucine module la prise des précurseurs de neurotransmetteur par le cerveau aussi bien que le dégagement des enképhalines, qui empêchent le passage des signaux de douleur dans le système nerveux.

II- Partie expérimentale

Une série de synthèse a été faite à base de l'acide aminé leucine avec différents acides minéraux, les composés obtenus sont déjà connus et le seul composé original qu'on a pu isoler c'est le Fluorure de L-Leucinium monohydrate (FLLMH) les monocristaux de ce composé sont obtenus après une évaporation lente d'un mélange équimolaire de la L-Leucine et d'acide fluorhydrique. La solution est maintenue sous agitation pendant 20 minutes dans un téflon (L'acide fluorhydrique réagit avec le verre). Après un mois des cristaux transparents sous forme de plaquettes se sont formés.



II- 1- Protonation du cation organique

La protonation de la Leucine s'effectue sur le seul atome d'azote N1 (Figure 1).

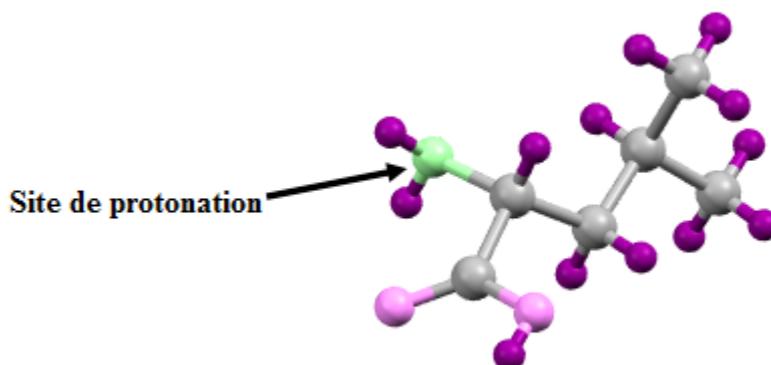


Figure [1]: Site de protonation de la Leucine.

Une recherche bibliographique a révélée l'existence de quelques composés qui ont comme matrice organique la Leucine à savoir: L-Leucinium perchlorate^[53], et DL-Leucinium nitrate^[54].

III- Étude cristallographique

III-1-Enregistrement des intensités

La collection des données a été réalisée à 100 K en utilisant un diffractomètre à quatre cercles saphire2 équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, sur un monocristal de dimensions $0.3 \times 0.01 \times 0.02$ mm, en utilisant la radiation K_{α} de Mo ($\lambda = 0.71073$ Å). Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont consignés dans le tableau I.

III-2- Résolution et affinement de la structure

Le traitement des données enregistrées, la localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués en utilisant l'ensemble des programmes disponibles dans le logiciel WinGX^[49]. Le modèle structural a été déterminé par le programme SIR 92^[50]. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été placés par calcul géométrique, Les autres atomes ont été localisés sur des cartes de Fourier différences et affinés en modèle rigide, après une série d'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97^[51], en considérant les facteurs d'agitation thermiques de tous les atomes, autres que les atomes d'hydrogène anisotropes. Ceux des atomes d'hydrogène sont définis comme isotropes telle $B(H) = 1.2B(C \text{ ou } N)$ et $B(H) = 1.5(O)$.

Les coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermiques anisotropes, distances interatomiques et angles de liaisons sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 (annexe II).

Tableau I : Données cristallographiques, Conditions d'enregistrement et Affinement de la structure.

Données cristallographiques

$C_6H_{14}O_2N^+, F^-, H_2O$.

$M_r = 169.20 \text{ g.mol}^{-1}$.

Ortorhombique $P2_1 2_1 2_1$

$a = 5.70580(8) \text{ \AA}$

$b = 5.82895(8) \text{ \AA}$

$c = 27.3156(4) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 90^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

$V = 908.49 (2) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$F_{000} = 368$

$D_x = 1.237 \text{ Mg m}^{-3}$

Radiation $K\alpha$ du Mo, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Maille à partir de 29210 réflexions

$\theta = 3.6\text{--}31.8^\circ$

$\mu = 0.11 \text{ mm}^{-1}$

$T = 100 \text{ K}$

Plaquette, transparente.

Dimensions du cristal $0.3 \times 0.01 \times 0.02$
mm

Conditions d'enregistrement

Diffractomètre Oxford : Xcalibur Sapphire2 CCD

Mode de balayage : φ et ω

Réflexions mesurées: 29210

Réflexions indépendantes : 3089

Réflexions avec $I > 2\sigma(I)$: 2817

$R_{int} = 0.04$

$\theta_{max} = 31.8^\circ$

$h = -8 \rightarrow 8$

$k = -8 \rightarrow 8$

$l = -40 \rightarrow 40$

Affinement

Affinement en F^2

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.031$

$R_w(F^2) = 0.079$

$S = 1.05$

3089 Réflexions

118 paramètres

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0456P)^2 + 0.0774P]$
 $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$

$\Delta\rho_{max} = 0.31 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{min} = -0.16 \text{ e \AA}^{-3}$

IV-1- Unité Asymétrique

La structure du composé Fluorure de L-Leucinium monohydrate (FLLMH) est formée d'un cation organique monoproté L-Leucinium ($C_6H_{14}NO_2^+$), d'un anion minéral qui est l'ion fluorure (F^-) et d'une molécule d'eau.

La jonction entre ces entités est assurée par des liaisons hydrogène fortes de type O-H...F, moyennes de type N-H...F, N-H...O et O-H...F et faibles de type C-H...F et C-H...O (Figure 2).

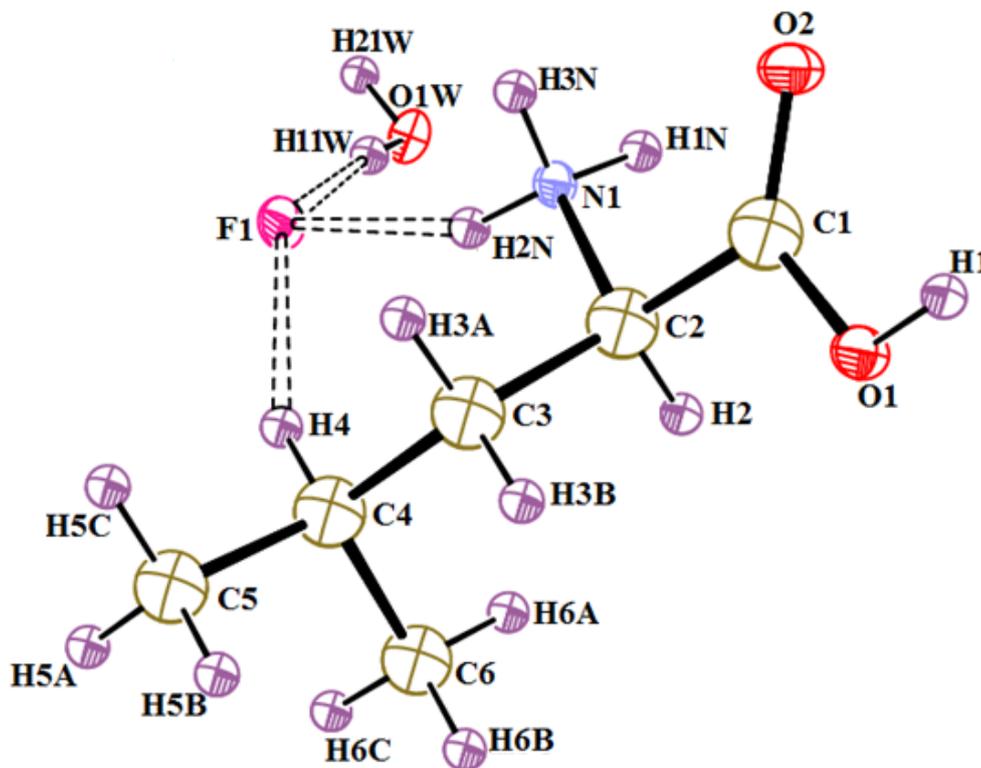


Figure [2] : ORTEP-3(L. J. Farrugia, 1997) L'unité asymétrique du composé Fluorure de L-Leucinium monohydrate.

L'entité cationique Leucinium adopte une conformation étendue, où les groupements méthyle sont à une distance maximale des groupements polaires, ce qui rend les liaisons C-C (Tableau 4, annexe II) un peu plus longues qu'une simple liaison C-C [$1.515(5) \text{ \AA}$ ¹⁵⁵¹]. L'effet stérique et l'interaction entre les deux groupements méthyle et les deux groupements polaires NH_3^+ et COOH, fait que l'angle C2-C3-C4 $115.62(8)^\circ$ soit plus grand que le reste des angles C-C-C du squelette. Le groupement amine protonée interagit avec le groupement polaire COOH faisant un angle C1-C2-N1 de $107.07(7)^\circ$ légèrement inférieur à la valeur d'un tétraèdre (109.5°).

La conformation étendue du cation Leucinium est décrite ainsi par l'orientation des deux groupements polaires NH_3^+ et COOH par rapport au squelette.

L'orientation du groupement COOH est presque coplanaire avec la chaîne carbonée C2-C3-C4-C5 [les angles de torsion C1-C2-C3-C4 et C2-C3-C4-C5(χ^{21}) sont respectivement $176.68(8)^\circ$ et $176.12(8)^\circ$], alors que le groupement ammonium NH_3^+ et le groupement

méthyle (C6) s'écarte significativement du plan du squelette [les angles de torsion N1-C2-C3-C4 (χ^1) et C2-C3-C4-C6 (χ^{22}) sont respectivement $-63.75(10)^\circ$ et $-61.76(11)^\circ$]. La même conformation est observée dans la structure cristalline de la L-Leucinium oxalate^[56]. Les cations Leucinium dans les structures de la L-Leucine^[57-58] ; L-Leucinium perchlorate^[53]; DL-Leucinium nitrate^[54], présente une configuration différente où l'orientation du groupement ammonium NH_3^+ est presque coplanaire avec la chaîne carbonée C2-C3-C4-C5.

IV-2-Empilement de la structure

L'empilement cristallin du FLLMH est formé par une succession de doubles couches cationiques et de doubles couches mixtes anion fluorure-molécule d'eau (Figure 3). Ces doubles couches s'alternent suivant l'axe \vec{c} et se développent parallèlement à l'axe \vec{b} .

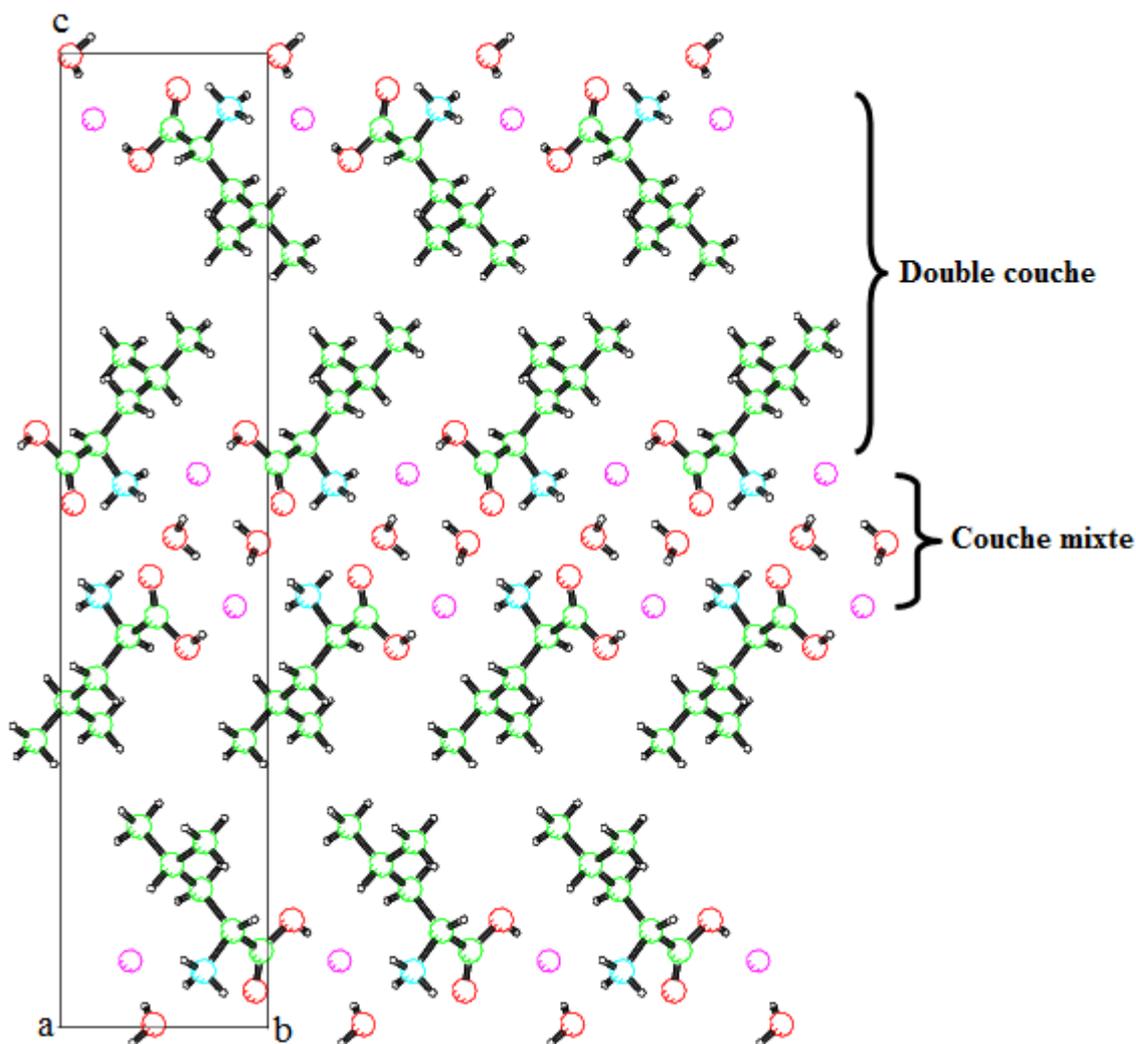


Figure [3] : Empilement de la structure parallèlement au plan (100).

V- Liaisons hydrogène

La structure cristalline est principalement construite sur la base d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène fortes de type O-H...F, moyennes de type N-H...F et N-H...O, et faibles de type C-H...O, C-H...F, entre cations ; cation-anion et anion-molécule d'eau (Tableau II). Les cations L-Leucinium sont à la fois donneurs et accepteurs de protons, selon le groupe interagissant.

Tableau II: Liaisons hydrogène dans le composé FLLMH

Liaisons hydrogène (Notation)	D-H (Å)	H...A(Å)	D-H...A(Å)	D-H...A°	Graphes quantitatifs
O1-H1...F1 ⁽ⁱ⁾ [a]	0.852(12)	1.598(12)	2.4413(9)	170.2(12)	D
N1- H1N...O1W ⁽ⁱⁱ⁾ [b]	0.893(11)	1.953(11)	2.8431(10)	174.3(10)	D
N1- H2N...F1 [d]	0.886(11)	1.875(11)	2.7275(9)	160.8(10)	D
N1- H3N...O1W ⁽ⁱⁱⁱ⁾ [c]	0.881(11)	1.960(11)	2.8164(10)	163.6(10)	D
O1W- H11W...F1 [f]	0.839(11)	1.875(11)	2.7093(8)	172.5(11)	D
O1W - H21W...F1 ^(v) [g]	0.838(11)	1.897(11)	2.7268(8)	170.8(11)	D
C4 - H4...F1 [e]	0.9800	2.4500	3.3815(11)	158.00	D
C6-H6B...O1 [h]	0.96	2.648	3.505	148.88	C(7)

Code de symétrie : (i) $x-1, y-1, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (iv) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (v) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$.

V-1- Environnement du cation L-Leucinium $C_6H_{13}NO_2^+$

L'entité cationique est environnée par deux cations, deux anions et deux molécules d'eau. Le groupement ammonium établit trois interactions intermoléculaires moyennes à deux centres, dont deux de type N-H...O et une liaison de type N-H...F.

L'entité cationique présente une liaison hydrogène chélatée, mise en jeu entre l'atome d'hydrogène H2N du groupement ammonium, l'atome d'hydrogène H4 et l'ion fluorure (Figure 4).

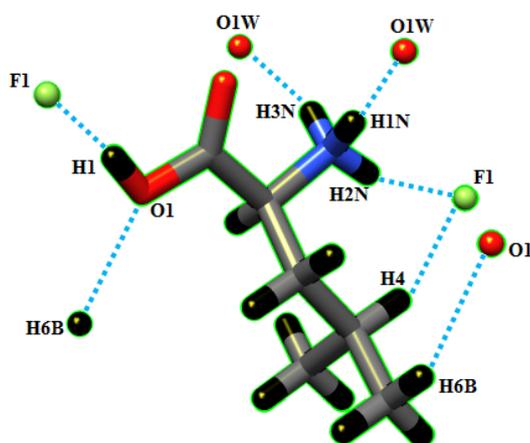


Figure [4] : Environnement du cation L-Leucinium.

V-2- Environnement de la molécule d'eau

La molécule d'eau est entourée par deux cations Leucinium et deux anions fluorure via les liaisons hydrogène de type O-H...F et N-H...O. On note que cette molécule joue un double rôle, donneur via les atomes d'hydrogène H11W et H21W et accepteur via l'atome d'oxygène O1W (Figure 5).

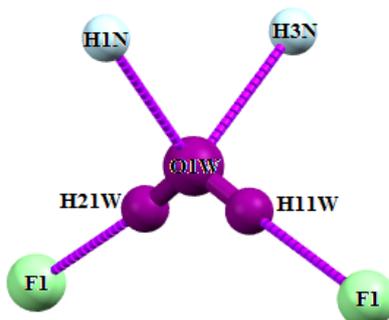


Figure [5] : Environnement de la molécule d'eau.

V-3- Environnement de l'anion F⁻

L'ion fluorure est engagé dans cinq interactions intermoléculaires de type N-H...F, O-H...F et C-H...F. On note la présence de trois liaisons entre cation-anion et deux liaisons entre anion-molécule d'eau (Figure 6).

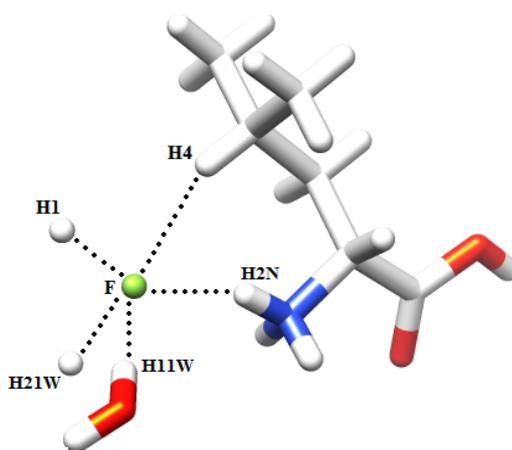


Figure [6] : Environnement de l'entité anionique.

VI- Description de la structure

Les différents graphes qualitatifs ont été établis afin de déterminer les graphes qualitatifs et pouvoir décrire la structure cristalline du composé Fluorure de L-Leucinium monohydrate. La figure ci-dessous est une représentation graphique des huit liaisons hydrogène et des liaisons covalentes de la structure étudiée (Figure 7).

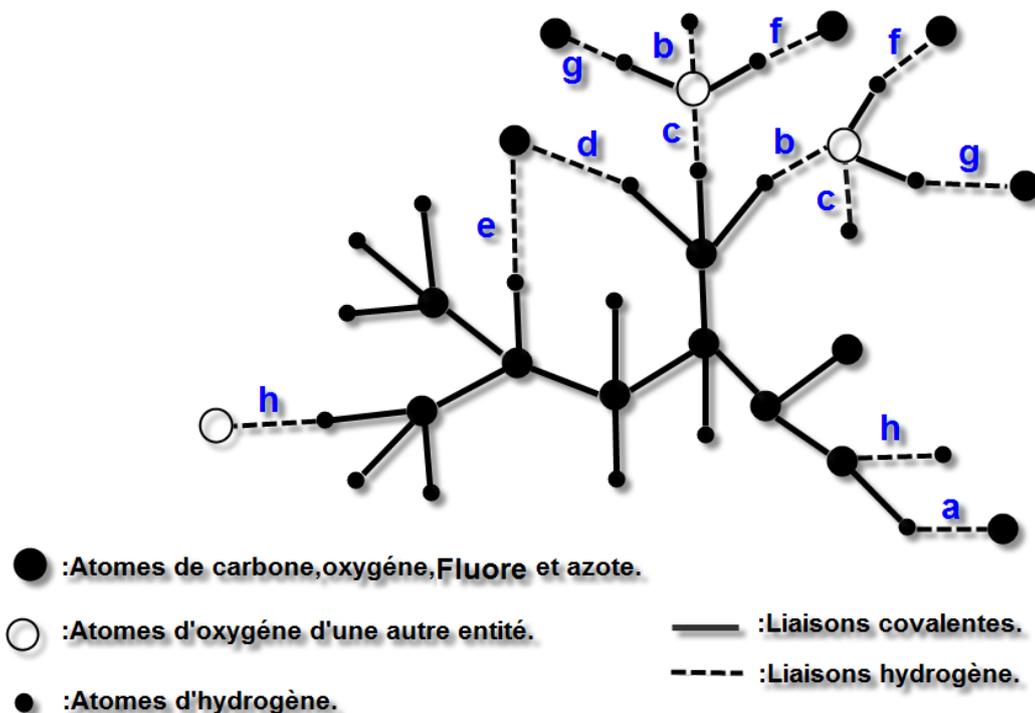


Figure [7] :Représentation graphique des liaisons hydrogène dans le composé Fluorure de L-leucinium monohydrate.

La structure FLLMH présente huit liaisons hydrogène dont sept forment des chaînes finies et une liaison qui forme une chaîne infinie (Figure 8).

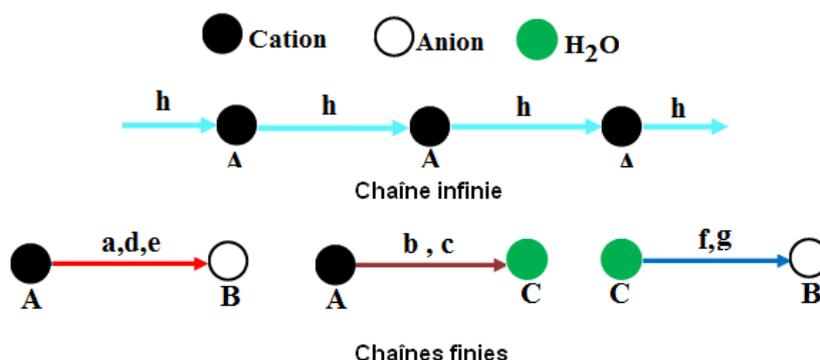


Figure [8] : Représentation schématique des liaisons hydrogène.

Le graphe qualitatif du composé s'écrit : $N = D(\vec{a}) D(\vec{b}) D(\vec{c}) D(\vec{d}) D(\vec{e}) D(\vec{g}) D(\vec{f}) C(\vec{h})$.

La combinaison binaire des huit liaisons hydrogène donnent des chaînes finies, infinies et des cycles. Tous les modèles et les combinaisons binaires de ces liaisons sont consignés dans les tableaux (IIIa-III f).

Suivant les différentes étapes évoquées dans le chapitre II (Première partie) nous avons déterminé tous les graphes quantitatifs (Tableaux IIIa-III f), après avoir dénombrer les liaisons covalentes (Tableaux IV).

Tableau III a : Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Fluorure de L-Leucinium monohydrate.

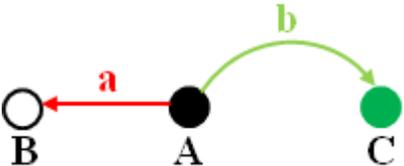
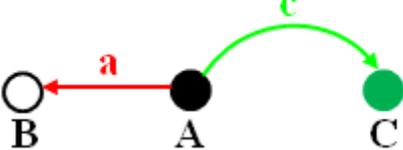
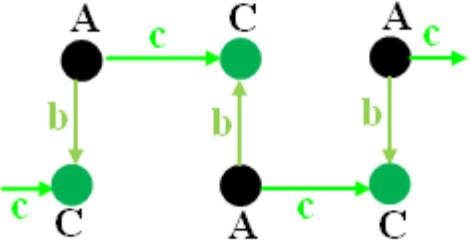
La liaison hydrogène ↘		a O1-H1...F	b N1-H1C...O1W	c N1-H1B...O1W
a O1-H1...F	Graphes qualitatif	$D(\vec{a})$	$D(\vec{a}\vec{b})$	$D(\vec{a}\vec{c})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif	D	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$
b N1-H1C...O1W	Graphes qualitatif		$D(\vec{b})$	$C(\vec{c}\vec{b})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif		D	$C_2^1(4)$
c N1-H1B...O1W	Graphes qualitatif			$D(\vec{c})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif			D

Tableau III b : Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Fluorure de L-Leucinium monohydrate.

La liaison hydrogène ↘		d N1-H1A...F	e C4-H4...F	f O1W-H1W...F
a O1-H1...F	Graphes qualitatif	$C(\vec{d} \vec{a})$	$C(\vec{e} \vec{a})$	$D(\vec{a} \vec{f})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif	$C_2^1(7)$	$C_2^1(8)$	$D_2^1(3)$
b N1-H1C...O1W	Graphes qualitatif	$D(\vec{d} \vec{b})$	$D(\vec{e} \vec{b})$	$D(\vec{b} \vec{f})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif	$D_2^2(5)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(4)$
c N1-H1B...O1W	Graphes qualitatif	$D(\vec{d} \vec{c})$	$D(\vec{e} \vec{c})$	$D(\vec{c} \vec{f})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif	$D_2^2(5)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(4)$

Tableau III c: Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Fluorure de L-Leucinium monohydrate.

La liaison hydrogène ↘		g O1W-H2W...F	h C6-H6B...O1
a O1-H1...F	Graphes qualitatif	$D(\vec{a} \vec{g})$	$D(\vec{a} \vec{h} \vec{a})$
	Représentations graphiques		
	Graphes quantitatif	$D_2^1(3)$	$D_3^2(10)$
b N1-H1C...O1W	Graphes qualitatif	$D(\vec{b} \vec{g})$	$D(\vec{b} \vec{h} \vec{b})$
	Représentations graphiques		
	Graphes quantitatif	$D_2^2(4)$	$D_2^2(9)$
c N1-H1B...O1W	Graphes qualitatif	$D(\vec{c} \vec{g})$	$D(\vec{c} \vec{h} \vec{c})$
	Représentations graphiques		
	Graphes quantitatif	$D_2^2(4)$	$D_2^2(9)$

Tableau III d : Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Fluorure de L-Leucinium monohydrate.

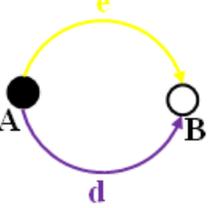
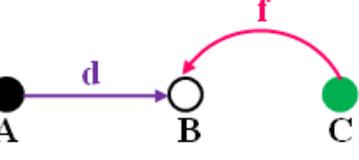
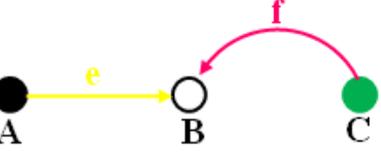
La liaison hydrogène ↘		d N1-H1A...F	e C4-H4...F	f O1W-H1W...F
d N1-H1A...F	Graphes qualitatif	$D(\vec{d})$	$R(\vec{e}, \vec{d})$	$D(\vec{d}, \vec{f})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif	D	$R_2^1(7)$	$D_2^1(3)$
e C4-H4...F	Graphes qualitatif		$D(\vec{e})$	$D(\vec{e}, \vec{f})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif		D	$D_2^1(3)$
f O1W-H1W...F	Graphes qualitatif			$D(\vec{f})$
	Représentations graphiques			
	Graphes quantitatif			D

Tableau III e: Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Fluorure de L-Leucinium monohydrate.

La liaison hydrogène ↘		g O1W-H2W...F	h C6-H6B...O1
d N1-H1A...F	Graphes qualitatif	$D(\vec{d} \vec{g})$	$D(\vec{d} \vec{h} \vec{d})$
	Représentations graphiques		
	Graphes quantitatif	$D_2^1(3)$	$D_2^2(9)$
e C4-H4...F	Graphes qualitatif	$D(\vec{e} \vec{g})$	$D(\vec{e} \vec{h} \vec{e})$
	Représentations graphiques		
	Graphes quantitatif	$D_2^1(3)$	$D_2^2(6)$
f O1W-H1W...F	Graphes qualitatif	$C(\vec{f} \vec{g})$	Pas de contact
	Représentations graphiques		
	Graphes quantitatif	$C_2^2(4)$	Pas de contact

Tableau III f : Motifs unitaires et graphes binaires qualitatifs et quantitatifs du composé Fluorure de L-Leucinium monohydrate.

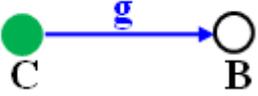
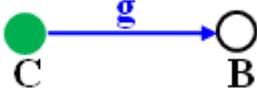
La liaison hydrogène ↘		g O1W-H2W...F	h C6-H6B...O1
g O1W-H2W...F	Graphes qualitatif	$D(\vec{g})$	Pas de contact
	Représentations graphiques		 et 
	Graphes quantitatif	D	Pas de contact
h C6-H6B...O1	Graphes qualitatif		$C(\vec{h})$
	Représentations graphiques		
	Graphes quantitatif		C(7)

Tableau IV :Liaisons covalentes dans le composé Fluorure de L-Leucinium monohydrate.

LC	→ a	← a	→ b	← b	→ c	← c	→ d	← d	→ e	← e	→ f	← f	→ g	← g	→ h	← h
↑ a	0	0	5	0	5	0	5	0	6	0	0	0	0	0	7	1
↓ a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
↑ b	5	0	0	0	2	0	2	0	5	0	0	0	0	0	6	4
↓ b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0
↑ c	5	0	2	0	0	0	2	0	5	0	0	0	0	0	6	4
↓ c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0
↑ d	5	0	2	0	2	0	0	0	5	0	0	0	0	0	6	4
↓ d	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
↑ e	6	0	5	0	5	0	5	0	0	0	0	0	0	0	3	5
↓ e	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
↑ f	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	N	N
↓ f	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	N
↑ gg	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	N	N
↓ gg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	N	N
↑ h	7	0	6	0	6	4	6	4	3	0	N	N	N	N	0	6
↓ h	1	0	4	0	0	0	0	0	5	0	N	N	N	N	6	0

La structure étudiée présente des liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...F, N-H...F, C-H...O et C-H...F.

➤ **Liaisons hydrogène de type N-H...O**

Le composé (FLLMH) présente deux liaisons hydrogène moyennement fortes de type N-H...O établies entre cation-molécule d'eau. Les deux liaisons hydrogène mises en jeu entre les atomes H1N, H3N du groupement ammonium et l'atome O1w de la molécule d'eau sont des chaînes finies notées **D** (Figure 9a). Ces liaisons assurent la jonction entre les doubles couches cationiques via à une chaîne infinie $C^1_2(4)$ (Figure 9b).

Le graphe unitaire de la liaison N-H...O s'écrit : **N1= DD**.

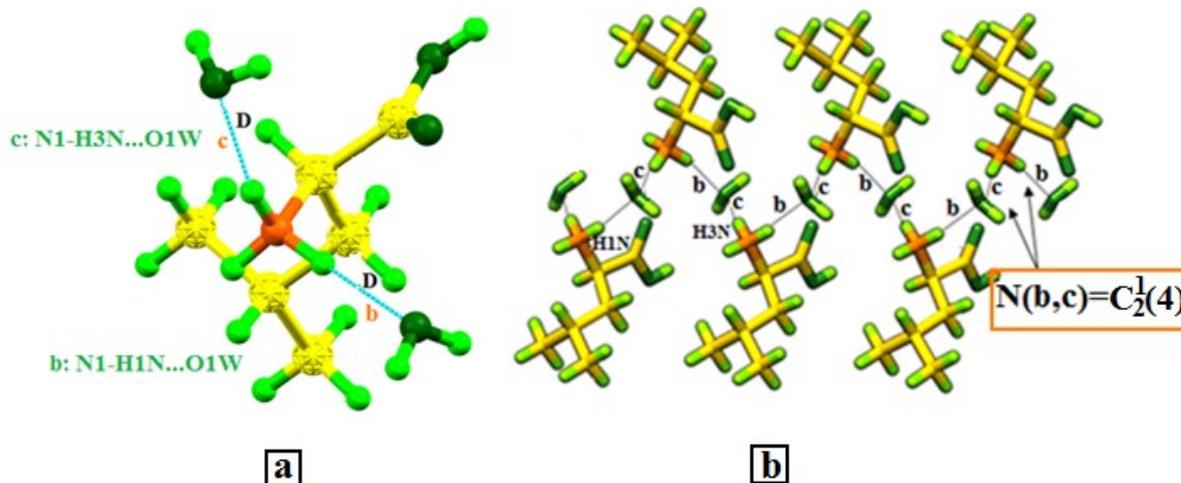


Figure [9] : Modèle de la liaison hydrogène N-H...O.

➤ **Liaisons hydrogène de type N-H...F**

L'atome H2N du groupement ammonium s'engage dans une seule liaison hydrogène de type N-H...F assurant ainsi la jonction entre cation-anion. Cette liaison forme une chaîne finie, et a comme modèle **D** (Figure 10a).

Le graphe unitaire de la liaison N-H...F s'écrit : **N1= D**.

La combinaison binaire et ternaire des liaisons hydrogène de type N-H...O et N-H...F donne des chaînes finies avec différents degrés (Figure 10b).

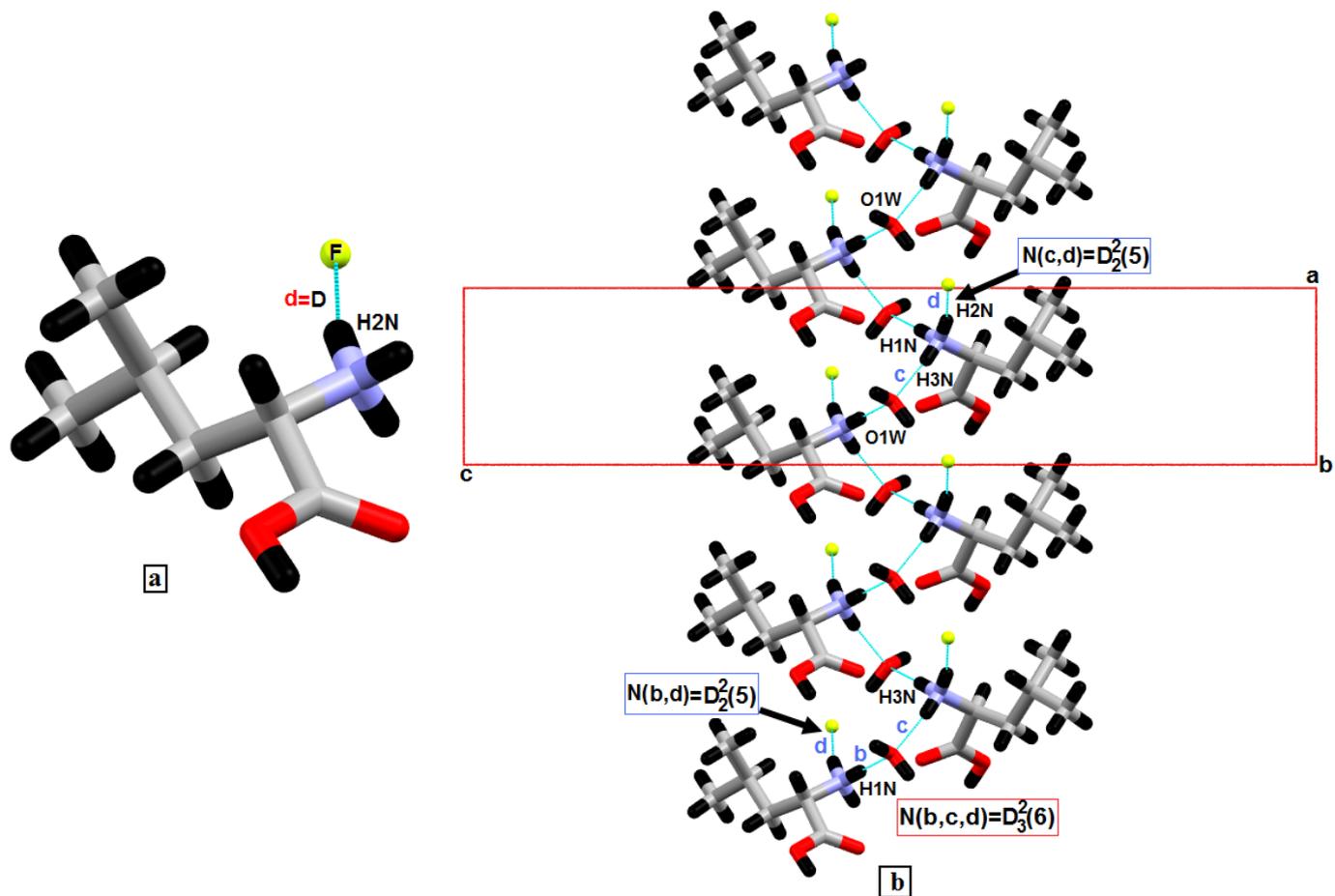


Figure [10] : Modèle de la liaison hydrogène N-H...F et graphe binaire et ternaire des liaisons N-H...O et N-H...F.

➤ Liaisons hydrogène de type O-H...F

La molécule d'eau joue un rôle très important, elle assure la jonction entre les anions fluorure. Ces deux liaisons ont comme modèle **D** (Figure 11a), et forment des chaînes infinies $C_2^2(4)$ qui se développent en zig-zig le long de l'axe \vec{a} à $b = 1/4$ et $3/4$ (Figure 11b).

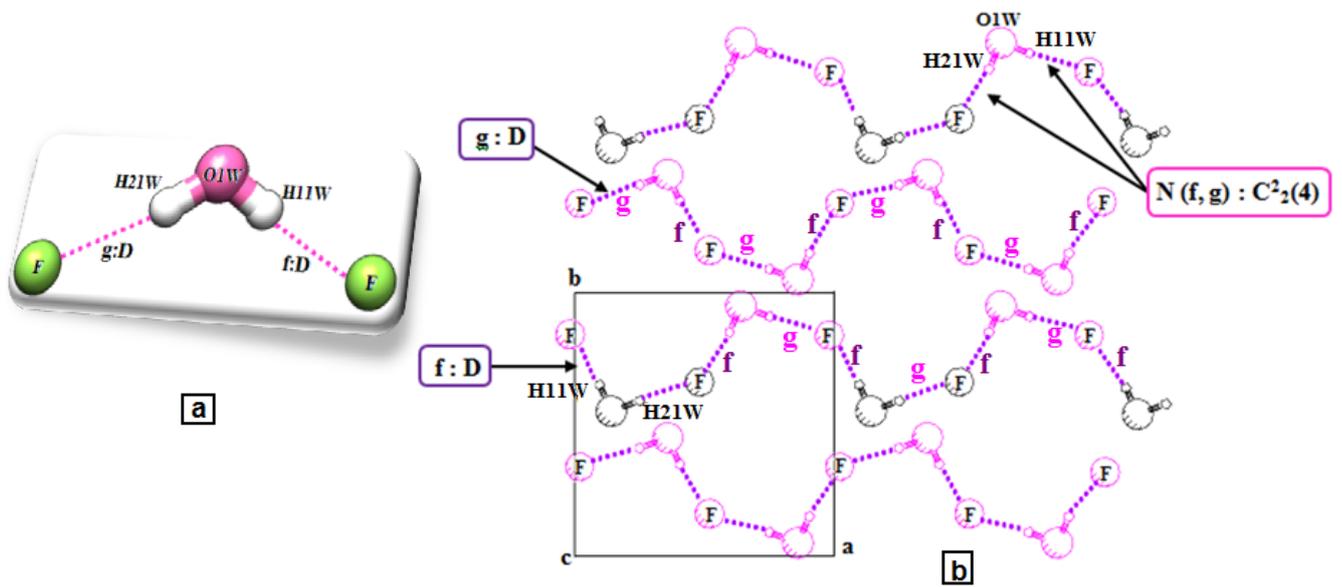


Figure [11] : Modèle et graphe binaire de la liaison O-H...F.

Les deux liaisons établies via la molécule d'eau se combinent avec la forte liaison hydrogène de type O-H...F entre l'anion fluorure et le cation Leucinium qui forme une chaîne finie, et a comme modèle **D**, pour ne donner naissance qu'à des chaînes finies avec différents degrés qui se déploient le long de l'axe \vec{a} (Figure 12). Ces chaînes finies assurent la jonction entre les doubles couches et entre deux doubles couches.

Le graphe unitaire de la liaison hydrogène de type O-H...F s'écrit : $N1= DDD$.

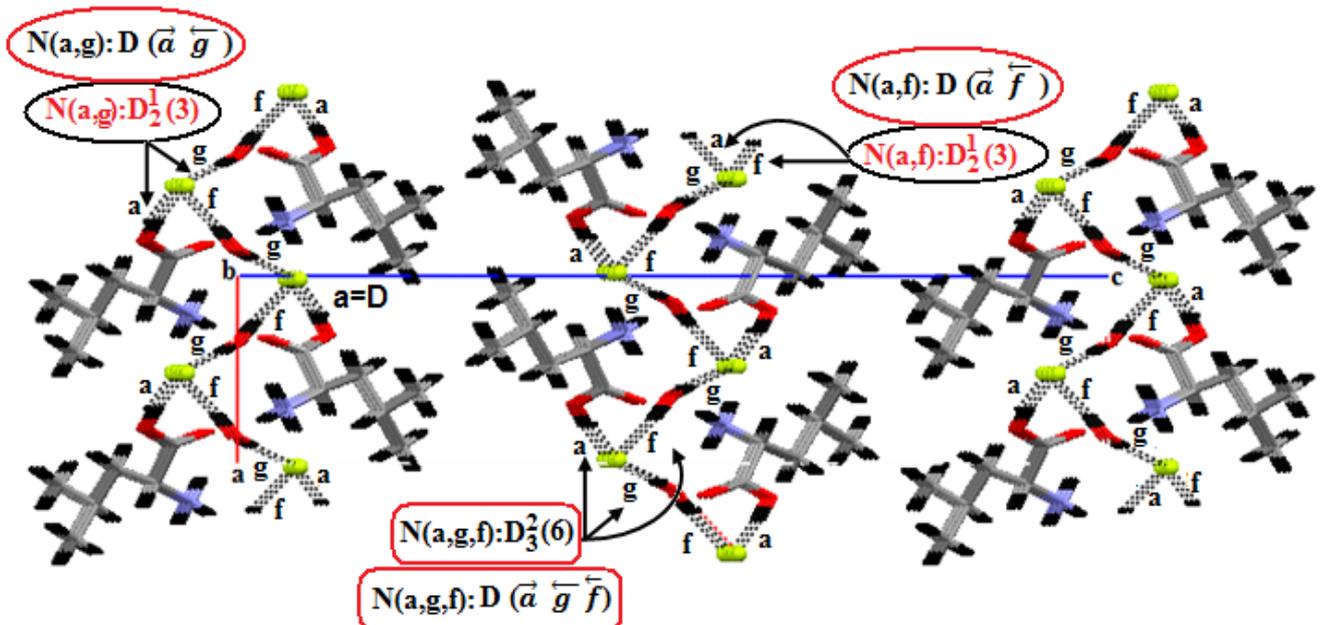


Figure [12] : Graphe binaire et ternaire de la liaison O-H...F.

La combinaison sénaire des liaisons N-H...O, N-H...F et O-H...F donne un réseau bidimensionnel de cycles $R^3_5(10)$ (Figure 13).

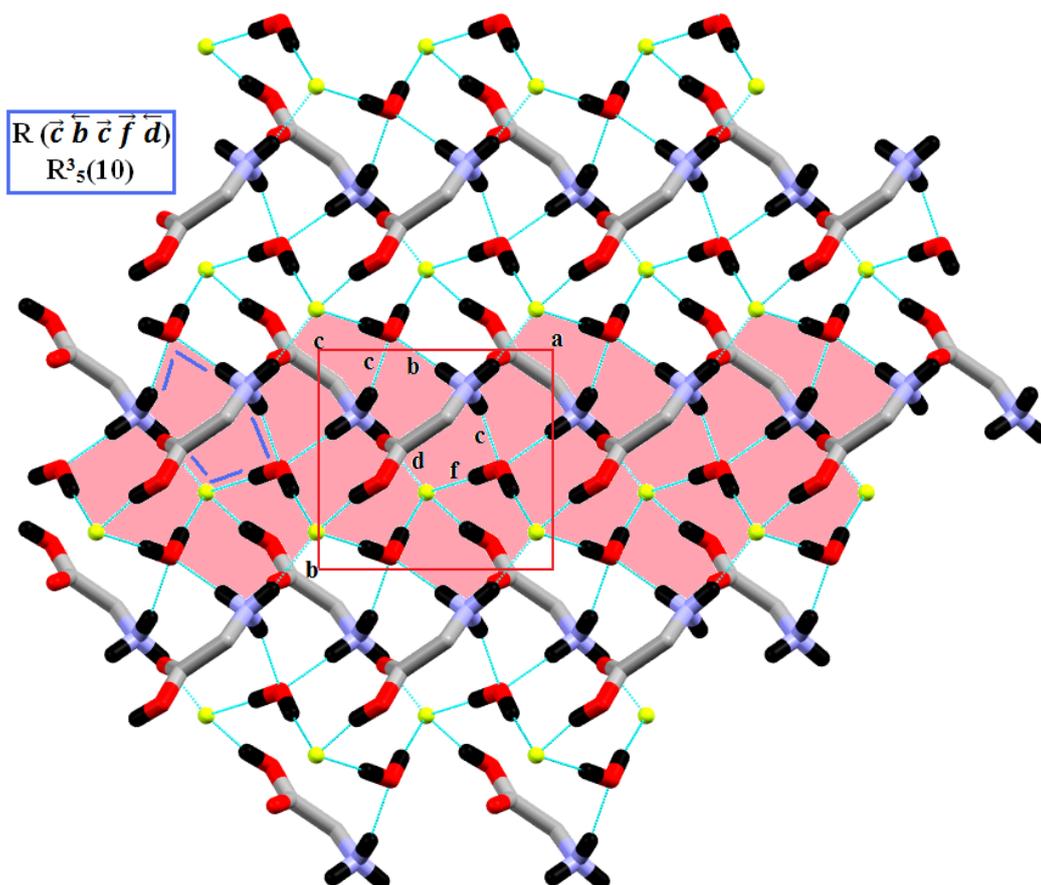
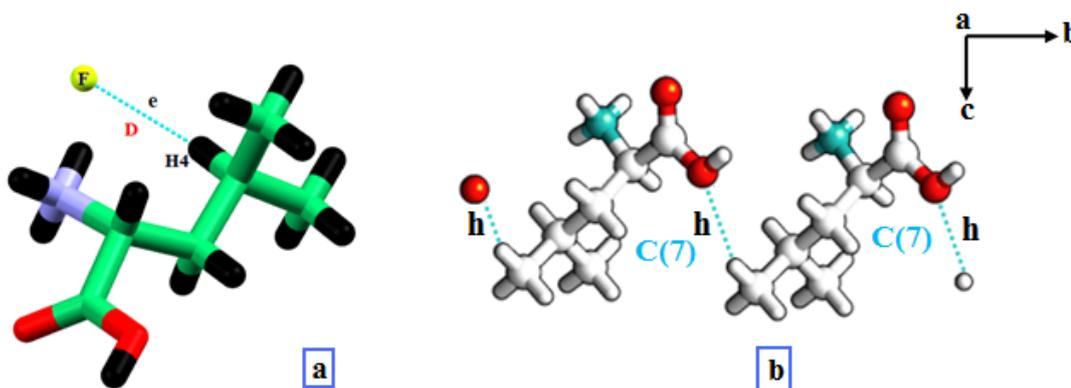


Figure [13] : Graphe sénaire des liaisons O-H...F, N-H...F et N-H...O.

➤ **Liaisons hydrogène de type C-H...F et C-H...O**

La jonction entre anion et cation est renforcée par une liaison hydrogène de type C-H...F qui forme une chaîne finie et a comme modèle **D** (Figure 14a), et une liaison de type C-H...O qui forme une chaîne infinie qui se déploie le long de l'axe \vec{b} et a comme modèle **C(7)** (Figure 14b). La combinaison binaire de ces deux liaisons donne des chaînes finies **D²₂(6)** qui s'enfilent le long de l'axe \vec{b} (Figure 14c).



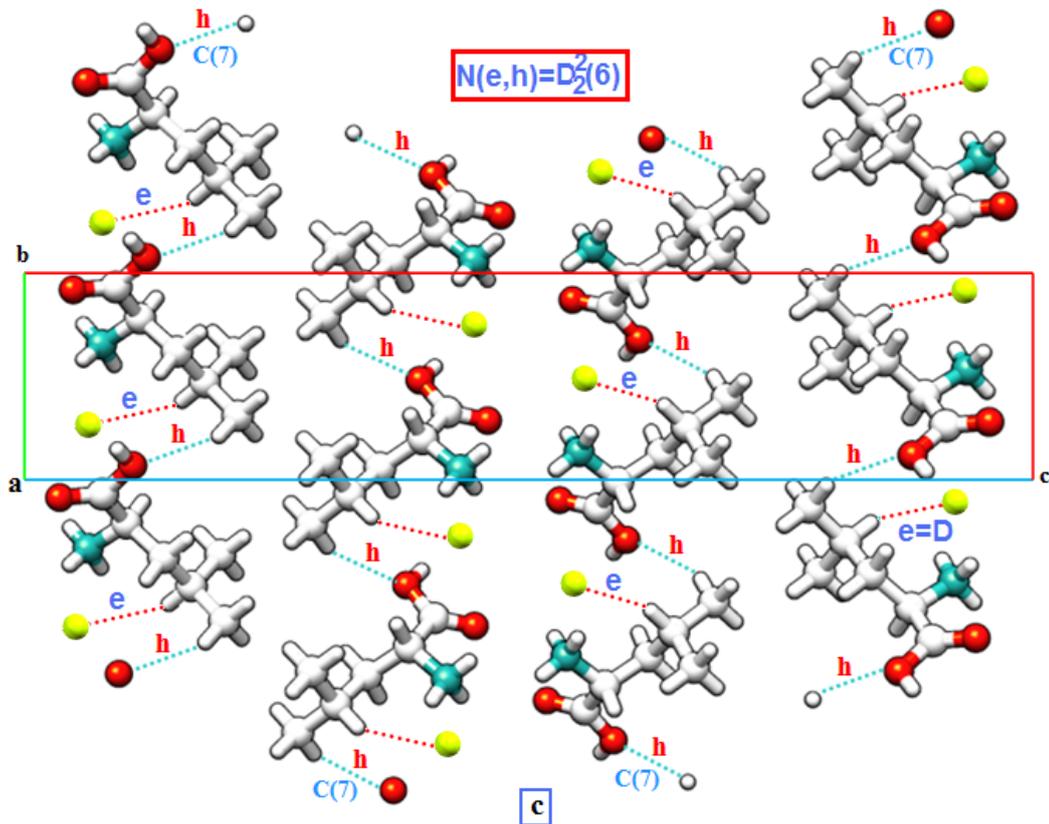


Figure [14] : Modèle et graphe binaire des liaisons hydrogène C-H...F et C-H...O.

Le graphe quantitatif du modèle des différentes liaisons hydrogène s'écrit: $N = \text{DDDDDDDC}(7)$.

La combinaison binaire et ternaire des liaisons hydrogène de type N-H...F, O-H...F et C-H...F donne des cycles avec différents degrés (Figure 15).

- Les cycles $R^1_2(7)$ se déploient le long de l'axe \vec{a} à $c = 1/3$ et $2/3$, suite à la combinaison binaire des liaisons
- Les cycles $R^3_6(16)$ se déploient le long de l'axe \vec{a} à $c = 0$ et $1/2$, suite à la combinaison quaternaire des liaisons O1-H1...F, O1W-H11W...F, O1W-H21W...F et C4-H4...F.

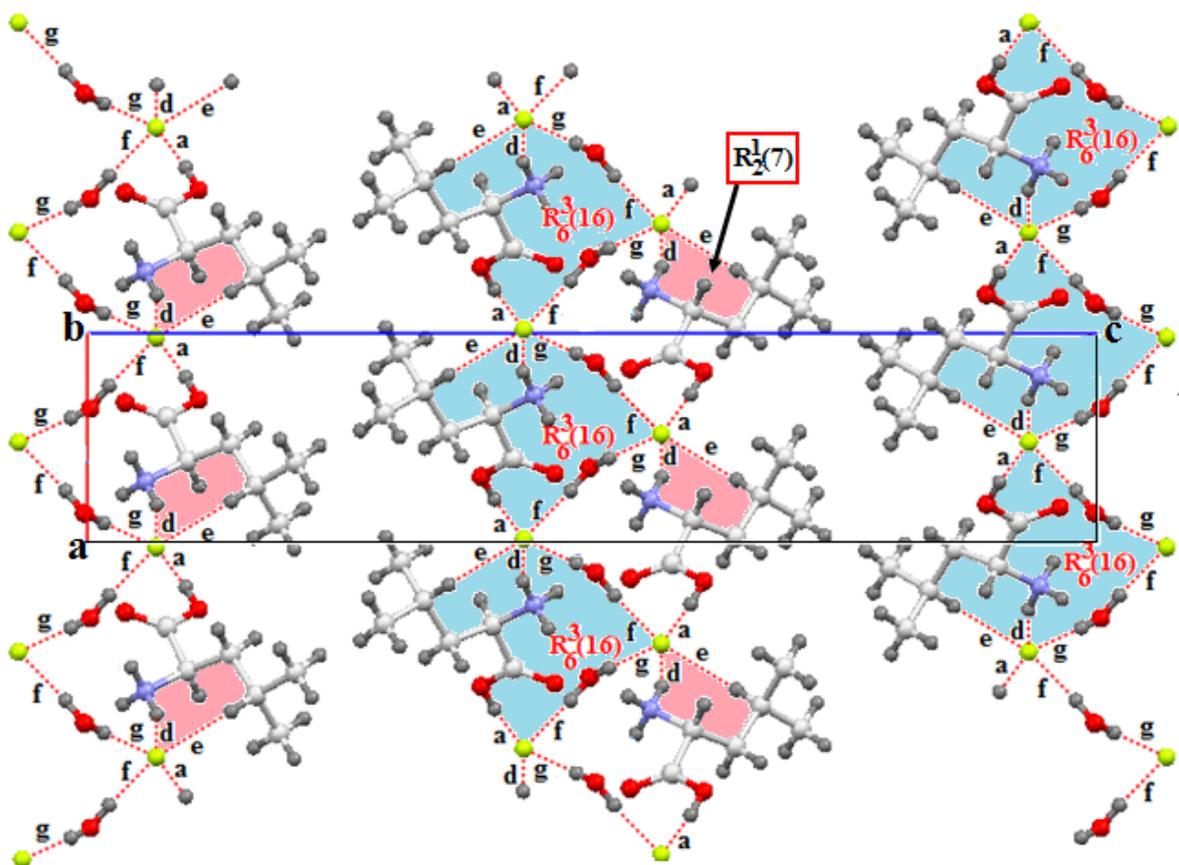


Figure [15] : Combinaison binaire et quaternaire des liaisons

N-H...F, O-H...F et C-H...F.

La combinaison binaire, ternaire et quaternaire des différents types de liaisons hydrogène donne naissance à des chaînes finies, infinies et des cycles suivant les deux axes cristallographiques \vec{a} et \vec{b} (Figure 16a et 16b), ce qui explique le rétrécissement des deux paramètres a et b ($b = 5.8289\text{\AA}$, $a = 5.7058\text{\AA}$) par rapport au paramètre c ($c = 27.3156\text{\AA}$).

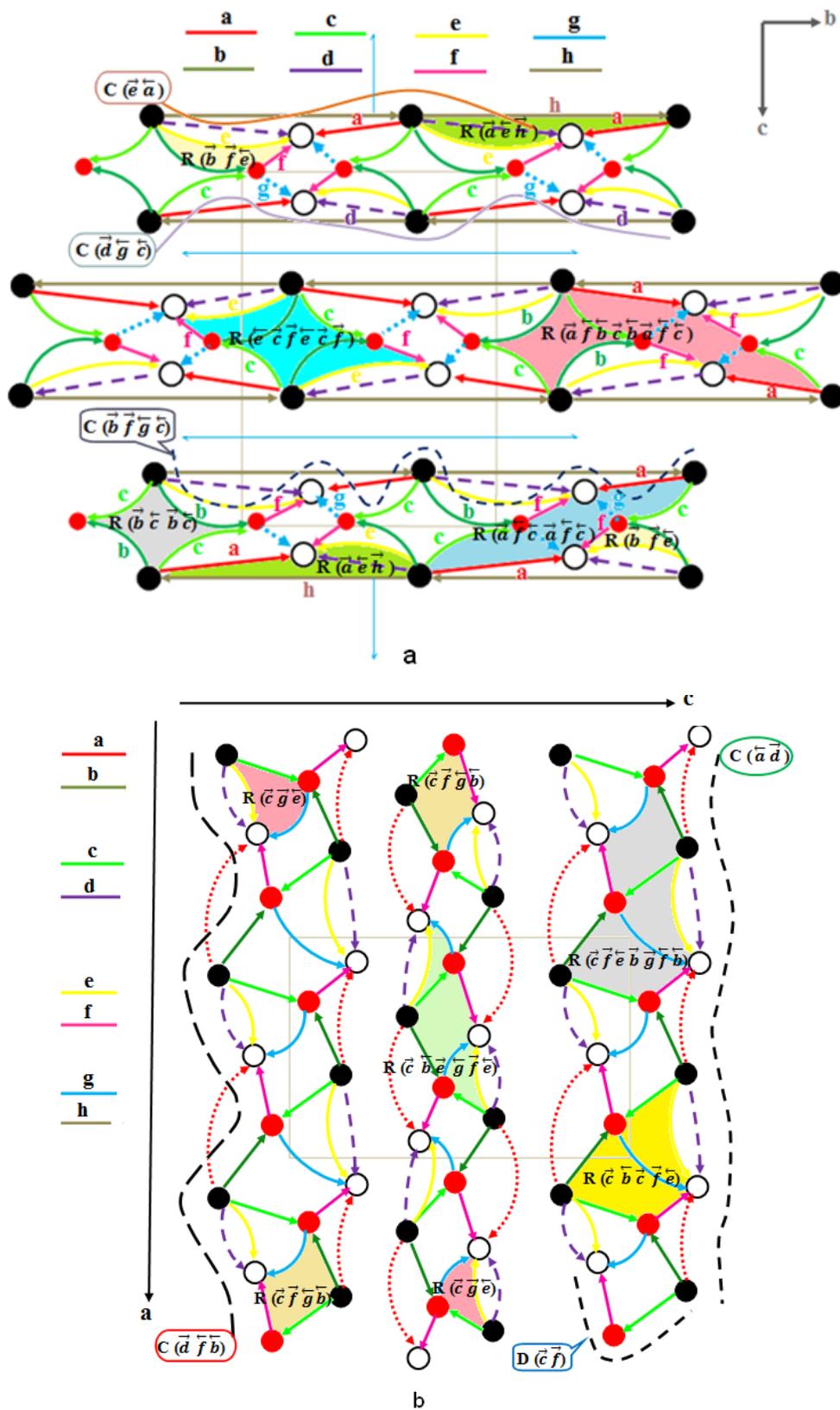


Figure [16] : Réseau des liaisons hydrogène suivant les plans (\vec{b}, \vec{c}) et (\vec{a}, \vec{c}) .

VII- Études comparative

L'étude comparative des structures L-Leucine ^[58], L-Leucinium perchlorate ^[53], DL-Leucinium nitrate ^[54], révèle une similitude dans l'enchaînement de la Leucine ou bien l'entité cationique Leucinium. On note que ces dernières s'enfilent suivant des doubles couches (Figure 17a, 17b et 17c), l'insertion d'un anion totalement déprotoné quelque soit sa géométrie génère des structures formées par une alternance de doubles couches cationiques et de doubles couches anioniques (Figure 17b et 17c). Dans ces trois structures, l'orientation du groupement NH_3^+ de la leucine ou du cation Leucinium est presque coplanaire avec la chaîne carbonée C2-C3-C4-C5.

La molécule d'eau présente dans le composé étudié (FLLMH) est incluse entre les doubles couches anioniques formant ainsi des couches mixtes anion-molécules d'eau (Figure 17d).

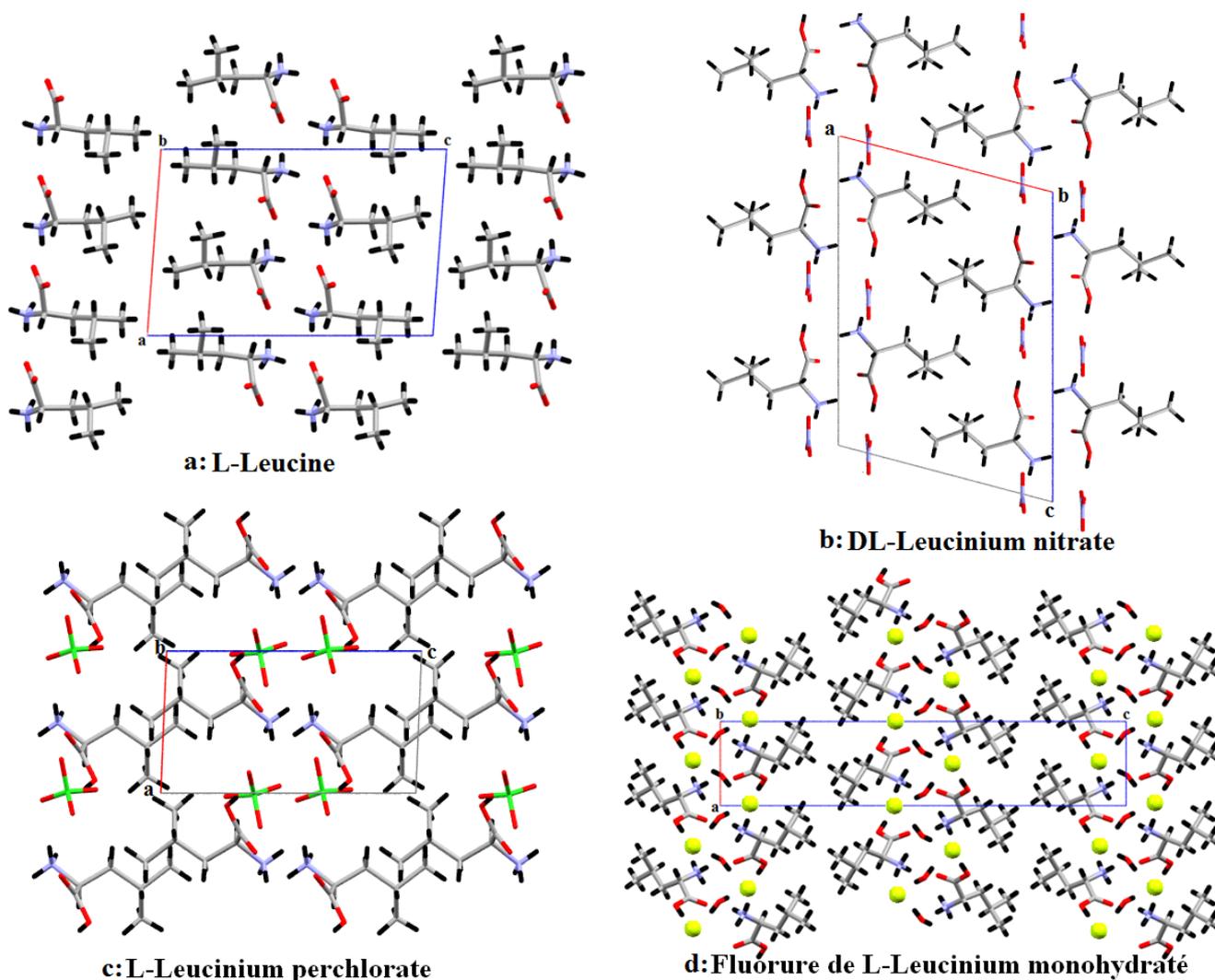


Figure [17] : Enchaînement des entités cationiques et anioniques

La présence de cette molécule d'eau (présent travail) ou d'un anion partiellement déprotoné (L-Leucinium oxalate ^{156]} Figure 18) agit sur la conformation du cation Leucinium et plus précisément sur l'orientation des deux groupements polaires NH_3^+ et COOH par rapport à la chaîne carbonée C2-C3-C4-C5, et ce via les liaisons hydrogène. Dans ces deux structures l'orientation du groupement COOH est presque coplanaire avec la chaîne carbonée C2-C3-C4-C5.

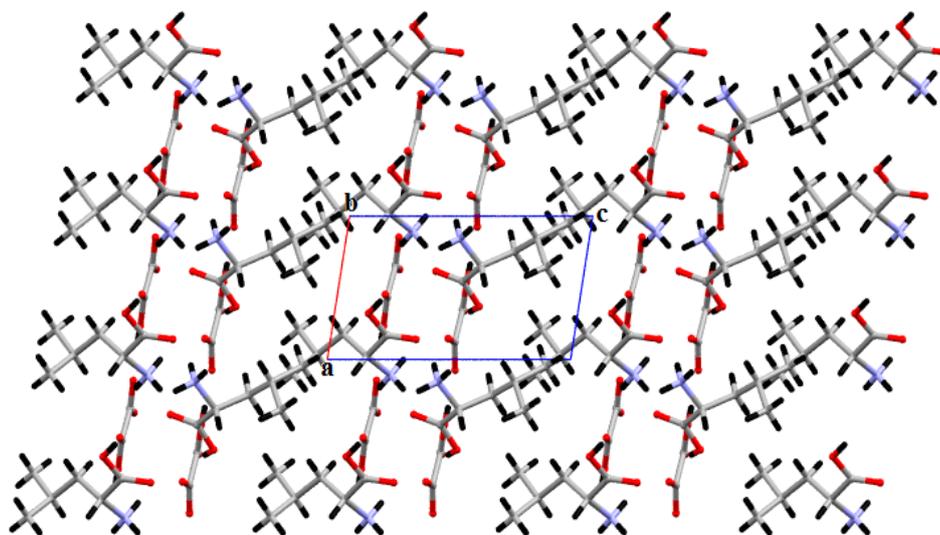
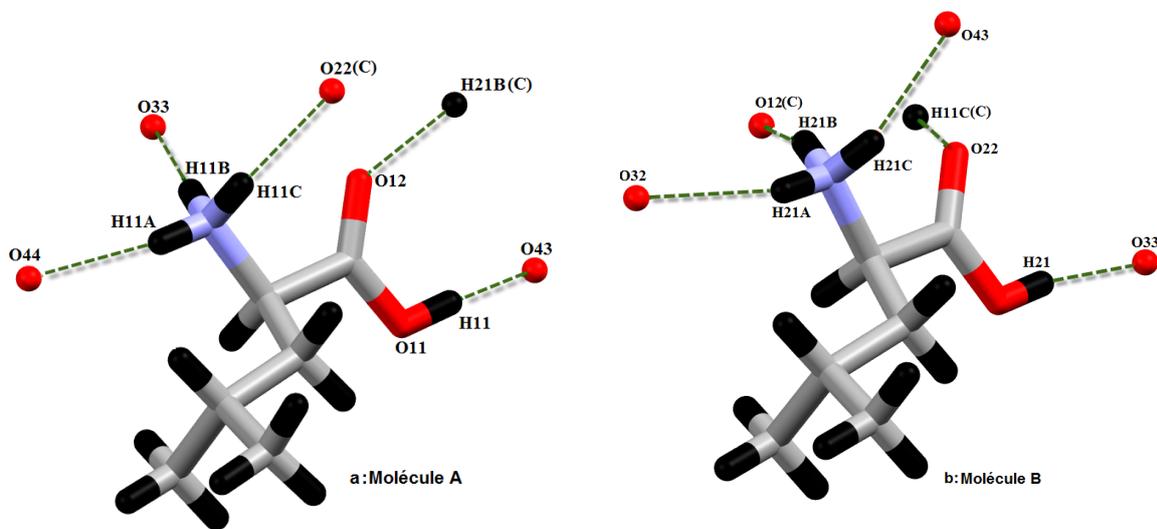


Figure [18] : Enchaînement des entités cationiques et anionique dans la structure L-Leucinium oxalate

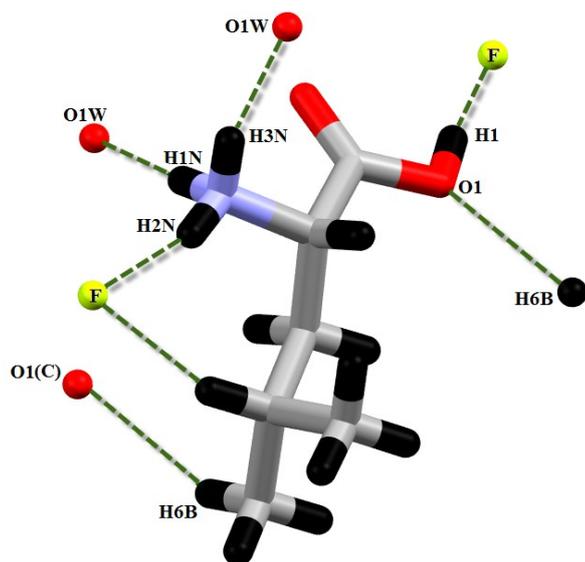
L'étude comparative des liaisons hydrogène dans la structure L-Leucinium oxalate et celle du présent travail révèle que les entités cationiques sont engagées dans des liaisons hydrogène à deux centres. Les liaisons hydrogène à deux centres observées dans la FLLMH sont majoritairement présentes respectivement dans la molécule A et la molécule B de la L-Leucinium oxalate.

L'absence de la liaison hydrogène à deux centres via le groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ dans le composé FLLMH (Figure 19b), par rapport à la LLO (Figure 19a) est due à la présence de deux entités Leucinium et de deux entités oxalates dans l'unité asymétrique de la LLO.

L'absence de deux liaisons hydrogène à deux centres via les atomes H4 et H6B dans la structure L-leucinium oxalate par rapport à FLLMH est principalement due à la géométrie différente des anions fluorure et oxalate d'une part et l'encombrement stérique d'autre part.



a : L-Leucinium oxalate (C : Cation)



b : Fluorure de L-Leucinium monohydrate.

Figure [18] : Environnement du cation Leucinium.

La substitution de l'anion oxalate par un anion exclusivement accepteur comme l'anion fluorure est directement ressenti au niveau des graphes unitaires et binaires du modèle des liaisons hydrogène. La comparaison des graphes unitaires des deux composés met en évidence une légère différence. Les graphes unitaires des deux composés étant :

N1= DDDDDDDDC(7) pour le composé FLLMH.

N1= DDDDDDDDC(5)C(5) pour le composé LLO.

X- Conclusion

La structure du Fluorure de L-Leucinium monohydrate de formule $C_6H_{14}O_2N^+$, F^- , H_2O est constituée d'un cation Leucinium, d'un anion fluorure et d'une molécule d'eau. On obtient ainsi un réseau bidimensionnel de doubles chaînes cationiques qui s'intercalent par des couches mixtes anions fluorure-molécules d'eau.

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

La combinaison de ces liaisons donne une infinité de graphes avec différents niveaux, on note que certains liaisons ne peuvent se combiner que suivant les deux axes cristallographiques \vec{a} et \vec{b} ce qui explique le rétrécissement des paramètres a et b par rapport à c.

Le graphe unitaire qualitatif et quantitatif du composé Fluorure de L-Leucinium monohydrate s'écrit respectivement :

$$N1_{\text{Quantitatif}} = \mathbf{DDDDDDDC(7)}.$$

$$N1_{\text{Qualitatif}} = \mathbf{D(\vec{a})D(\vec{b})D(\vec{c})D(\vec{d})D(\vec{e})D(\vec{f})D(\vec{g})C(\vec{h})}.$$

L'étude comparative des liaisons hydrogène dans la structure L-Leucinium oxalate et celle du présent travail révèle que les entités cationiques sont engagées dans des liaisons hydrogène à deux centres. Les liaisons hydrogène à deux centres observées dans la FLLMH sont majoritairement présentes respectivement dans la molécule A et la molécule B de la L-Leucinium oxalate.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'axe de recherche sur les composés dits hybrides à matrice organique, nous a permis de synthétiser par voie humide et de caractériser par diffraction de Rayons X de nouveaux composés très riches en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène assurant la cohésion de l'édifice cristallin et la jonction des différentes entités dans le cristal.

Le premier composé étudié est le Chlorure de DL-Tyrosinium dihydraté de formule $C_9H_{11}O_3N^+ \cdot Cl^- \cdot 2H_2O$, il cristallise dans le système monoclinique. Ce composé est formé d'une entité cationique, une entité anionique chlorure et deux molécules d'eau.

La structure peut être décrite comme une succession alternée de doubles couches tyrosinium et de couches mixtes anion chlorure-molécule d'eau suivant l'axe cristallographique \vec{b} . La jonction entre ces doubles couches cationiques et anioniques est assurée par des liaisons hydrogène fortes, modérés et faibles de type N-H...O, N-H...Cl, O-H...O, O-H...Cl et C-H...O. La construction des graphes qualitatifs et quantitatifs du modèles des liaisons hydrogène a donnée les graphes unitaire suivants :

$$N1_{Qualitatif} = \mathbf{D(\vec{b}) D(\vec{c}) D(\vec{d}) D(\vec{e}) D(\vec{g}) D(\vec{h}) D(\vec{i}) D(\vec{j}) D(\vec{k}) D(\vec{l}) C(\vec{f}) R(\vec{a})}.$$

$$N1_{Quantitatif} = \mathbf{DDDDDDDDDC(4)R_2^2(10)}.$$

Le deuxième composé Fluorure de L-Leucinium monohydrate de formule $C_6H_{13}O_2N^+ \cdot F^- \cdot H_2O$, cristallise dans le système orthorhombique. La structure est constituée par une alternance de doubles couches cationiques et de couches mixtes anion-molécules d'eau, où la cohésion cristalline est assurée par des liaisons hydrogène fortes, moyennement fortes et faibles de type N-H...O, N-H...F, O-H...F, C-H...F et C-H...O établies entre cations, cation-anion, cation-molécule d'eau et molécule d'eau -anion.

L'établissement des graphes du modèle de liaisons hydrogène nous a conduit aux graphes unitaires suivants :

$$N1_{Qualitatif} = \mathbf{D(\vec{a})D(\vec{b})D(\vec{c})D(\vec{d})D(\vec{e})D(\vec{f})D(\vec{g})C(\vec{h})}.$$

$$N1_{Quantitatif} = \mathbf{DDDDDDDC(7)}.$$

Les molécules d'eau jouent un rôle très important dans les interactions intermoléculaires, elles sont donneurs via les atomes d'hydrogène et accepteurs via les atomes d'oxygène, ce qui explique la richesse de ces deux structures en liaisons hydrogène de type O-H...O. Ces molécules d'eaux assurent cependant la cohésion entre les cations Tyrosinium et Leucinium.

Références

Références

- [1]: A.Mazeaud, Y. Dromzee, R. Thouvenot. (2000). *Inorg. Chem.* 39, 6152-6158.
- [2]: C. R. Mayer, P. Herson, R. Thouvenot. (1999). *Inorg. Chem.* 38, 4159-4163.
- [3]: L. J. Baker, G.A.Bowmaker, P.C.Healy, B.W. Skelton. & A.H.White . (1992). *J.Chem.Soc. Dalton tras.* PP. 989-998.
- [4]: R. K. O. Siegel, E. Freisinger, S. Metzger, B. Lippert. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* 120, 12000- 12007.
- [5]: V. Soghomonian, Q. Chem, R.C. Haushalter. & J. Zubieta. (1995). *Angew. Chem.* 107,229-232.
- [6]: A.Ghosh and M. Bansal, (1999). *Acta Cryst.* D55, 2005-2012.
- [7]: A.Ghosh and M. Bansal, (2003). *Acta Cryst.* D59, 620-626.
- [8]: J. Grell, J. Bernstein, G. Tinhofer. *Acta Cryst.* (1999). B55, 1030-1043.
- [9]: J. Bernstein, B. Ganter, J. Grell, U. Hengst, K. Kuske, R. Pöschel (1997). Report Math-AL- 17- 1997. Université de technologie Dresden, Germany.
- [10]: E.Evans¹, and K. Ritchie. (1997). *Dynamic Strength of Molecular Adhesion Bonds.* *Biophys. J.* 72 : 1541-1555.
- [11]: D. Hadzi, 1997.*Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding*, Wiley and Son, New- York
- [12]: A.Gerschel, *Liaisons intermoléculaires*, InterEditions/CNRS Editions . (1995).
- [13]: T.W. Martin & Zygmunt S. Derewenda .(1999). The name is bond — H bond, *Nature Structural Biology* 6, 403 – 406
- [14] : G. C. Pimentel, A. L. Mc Clellan, 1960. *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco.
- [15]: S. N. Vinogradov, R. H. Linnell, (1974). *Hydrogen Bonding*, M. Dekker, New York.
- [16]: G. A. Jeffrey, W. Saenger,(1991). *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer – Verlag, Berlin.
- [17]: J. D. Watson.Crick, F. H. C.(1953), *Nature* 171, 737 - 738
- [18] : Mc Quarrie, Rock, *Chimie générale*, De Boeck Université, troisième édition (1992).
- [19]: A.D.Buckingham, *The hydrogen bond*, *Theoretical treatments of hydrogen bonding*, D.Hadži Ed. (1997), 1-12.
- [20]: C.K.Mathews ,K.E.Van Holde, K.G.Ahern, *Hardcover.Biochemistry*,troisième edition (2001).
- [21]: A.Anthony, G. R .Desiraju, R. K. R. Jetti, S. S.Kuduva, N. N. L .Madhavi,,A. Nangia, R.Thaimattam, et V.R.Thalladi. (1998). *Cryst. Engng.* 1, *Mater. Res. Bull. Suppl. S,* 1-18.
- [22]: G.R. Desiraju. (1997). *Chem. Commun.* pp. 1475-1476.
- [23]: R. Yamdagni, P. Kebarle, *J. Am. 1973. Chem. Soc.*, 95, 3504 .
- [24]: G.R. Desiraju, and T. Steiner.(1999). *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology.* Oxford University Press.
- [25]: G.R.Desiraju. (1991). *Acc. Chem. Res.* 24, 270-276.
- [26]: S.Suzuki, P.G.Green, R.E.Bumgarner, S.Dasgupta, W.A.Goddard III, and G.A.Blake. (1992). *Science*, 257, 947-944.

- [27]: D. A. Rodham, S. Suzuki, R. D. Suenram, F. J. Lovas, S. Dasgupta, W. A. Goddard III, and G. A. Blake. (1993). *Nature*, 362, 735-737.
- [28]: V. R. Thalladi, S. Brasselet, H. C. Weiss, D. Blaser, A. K. Katz, H. L. Carrell, R. Boese, J. Zyss, A. Nangia, and G. R. Desiraju. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* 120, 2563-2577.
- [29]: N. N. L. Madhavi, A. K. Katz, H. L. Carrell, A. Nangia, & G. R. Desiraju. (1997). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1953-1954.
- [30]: J. F. Malone, C. M. Murray, M. H. Charlton, R. Docherty, & A. Lavery. (1997). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 3429-3436.
- [31]: M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama and H. Suezawa, 2009, *CrystEngComm*. 11, 1757-1788,
- [32]: N. N. L. Madhavi, C. Bilton, J. A. K. Howard, F. H. Allen, A. Nangia, & G. R. Desiraju. (2000). *New J. Chem.* 24, 1-4.
- [33]: J. Gaultier, and C. Hauw, (1969). *La liaison hydrogène bifide. Acta Cryst B*25: 546-48.
- [34]: G. S. Ravishanker, Vijayakumar, and D. I. Berveridge. "STRIPS. An Algorithm for generating Two-Dimensional hydrogen-Bond Topology Diagrams for Proteins". In: *Modeling the hydrogen bond*. Edited by D. A. Smith. *Am Chem Soc Symp Ser* 569. Washington
- [35]: L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii. (1980). *Acta Cryst. B*36, 2113-2115.
- [36]: M. C. Etter. (1990). *Acc. Chem. Res.* 95, 4601-4610.
- [37]: J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. Chang. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1555-1573.
- [38]: M. C. Etter. (1991). *J. Phys. Chem.* 95, 4601-4610.
- [39]: M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein. (1990). *Acta Cryst. B*46, 256-262.
- [40]: C. B. Aakeroy, et K. R. Seddon. (1993). *Chem. Soc. Rev.* 22, 397-407.
- [41]: C. B. Aakeroy, C. B. 1997. *Acta Cryst. B*53, 569-586.
- [42]: G. R. Desiraju. (1995). *Angew. Chem. Int. Éd. Engl.* 34, 2311-2327.
- [43]: S. L. Price, & K. S. Wibley. (1997). *J. Phys. Chem. A*, 101, 2198-2206.
- [44]: W. D. S. Motherwell. (1999). *Nova Acta Leopoldina*, 79, 89-98.
- [45]: W. D. S. Motherwell, G. P. Shields, & F. H. Allen, (1999). *Acta Cryst. B*55, 1044-1056.
- [46]: W. T. M. Mooij, B. P. van Eijck, S. L. Price, P. Verwer, & J. Kroon. (1998). *J. Comput. Chem.* 19, 459±474.
- [47]: I. J. Bruno, J. C. Cole, J. P. M. Lommerse, R. S. Rowland, R. Taylor, & M. L. Verdonk. (1997). *J. Comput. Aided Mol. Des.* 11, 525-537.
- [48]: M. L. Verdonk, J. C. Cole, & R. Taylor. (1999). *J. Mol. Biol.* 289, 1093-1108.
- [49]: Paul Langan, Sax Mason, Dean Myles, Benno Schoenborn. (2002). *Acta Crystallographica, Section B*, 58, 728
- [50]: A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi. (1993). *J. Appl. Cryst.* 26, 343-350.
- [51]: G. M. Sheldrick. (1997). *SHELXL97 and SHELXS97*. University of Gottingen, Germany
- [52]: B. Sridhar, a N. Srinivasanb and R. K. Rajarama. *Acta Cryst.* (2002). E58, o211-o214
- [53]: Jan Janczaka, and Genivaldo Julio PerpeÁtuob *Acta Cryst.* (2007). C63, o117-o119
- [54]: F. Berrah, N. Benali-Cherifb and H. Lamraouia. (2005). *Acta Cryst. E*61, o1517-o1519
- [55]: F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, & R. Taylor. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1-19.

- [56]: K. Rajagopal, R. V. Krishnakumar, M. Subha Nandhini, R. Malathi, S. S. Rajan and S.Natarajan. *Acta Cryst.* (2003). E59, o878-o880.
- [57]: M.Coll, X.Solans, X, M.Font-Altaba,J.A. & Subirana. (1986). *Acta Cryst.* C42, 599-601.
- [58]: C. H.Görbitz,B. Dalhus. (1996). *Acta Cryst.* C52, 1754-1756.

Annexes

Annexe I

Chlorure de DL-Tyrosinium di hydrate

Tableau 1

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (\AA^2)

Atome	x	y	z	U(eq)
O1	0.43462 (17)	0.69838 (9)	1.18099 (9)	0.0161 (3)
O2	0.63488 (17)	0.90936 (9)	0.68369 (9)	0.0169 (3)
O3	0.40596 (16)	0.69671 (8)	0.58152 (8)	0.0138 (3)
N1	0.79230 (19)	0.58231 (10)	0.62049 (10)	0.0113 (3)
C1	0.6041 (2)	0.77693 (12)	0.63927 (11)	0.0107 (3)
C2	0.8520 (2)	0.73226 (12)	0.66507 (12)	0.0109 (3)
C3	0.9865 (2)	0.80241 (12)	0.80763 (12)	0.0121 (3)
C4	0.8385 (2)	0.77273 (12)	0.90529 (11)	0.0109 (3)
C5	0.8819 (2)	0.66936 (12)	0.94216 (12)	0.0130 (3)
C6	0.7489 (2)	0.64161 (12)	1.03284 (12)	0.0135 (3)
C7	0.5693 (2)	0.71907 (12)	1.08899 (12)	0.0116 (3)
C8	0.5211 (2)	0.82193 (12)	1.05325 (12)	0.0128 (3)
C9	0.6553 (2)	0.84770 (12)	0.96217 (12)	0.0122 (3)
O1W	0.92986 (17)	0.17521 (9)	0.65358 (9)	0.0166 (3)
O2W	0.7642 (2)	0.02475 (10)	0.39042 (10)	0.0256 (3)
Cl	0.26233 (5)	0.45516 (3)	0.68584 (3)	0.0128 (1)
H1	0.501 (3)	0.6471 (14)	1.2084 (15)	0.0243
H1N	0.657 (2)	0.5615 (14)	0.6569 (13)	0.0136
H2	0.498 (2)	0.9360 (15)	0.6646 (15)	0.0254
H2A	0.97080	0.75235	0.61008	0.0130
H2N	0.759 (3)	0.5432 (13)	0.5314 (9)	0.0136
H3A	1.15047	0.77485	0.81174	0.0145
H3B	1.02060	0.89971	0.83367	0.0145
H3N	0.926 (2)	0.5503 (14)	0.6428 (14)	0.0136
H5	1.00254	0.61789	0.90518	0.0156
H6	0.77962	0.57197	1.05580	0.0162
H8	0.39983	0.87305	1.09007	0.0154
H9	0.62242	0.91655	0.93847	0.0146
H11W	1.008 (3)	0.2504 (11)	0.6562 (15)	0.0248
H21W	0.823 (2)	0.1962 (15)	0.7054 (14)	0.0248
H12W	0.807 (3)	0.0653 (16)	0.4715 (9)	0.0384
H22W	0.832 (3)	-0.0446 (13)	0.3612 (15)	0.0384

Tableau 2

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O1	0.0189 (4)	0.0204 (5)	0.0169 (5)	0.0102 (4)	0.0075 (4)	0.0127 (4)
O2	0.0146 (4)	0.0120 (4)	0.0230 (5)	0.0043 (4)	-0.0027 (4)	0.0065 (4)
O3	0.0111 (4)	0.0136 (4)	0.0161 (5)	0.0033 (3)	0.0010 (3)	0.0055 (3)
N1	0.0103 (5)	0.0131 (5)	0.0107 (5)	0.0045 (4)	0.0012 (4)	0.0045 (4)
C1	0.0127 (5)	0.0131 (5)	0.0084 (6)	0.0045 (4)	0.0031 (4)	0.0056 (4)
C2	0.0103 (5)	0.0120 (5)	0.0114 (6)	0.0026 (4)	0.0017 (4)	0.0059 (4)
C3	0.0105 (5)	0.0136 (5)	0.0116 (6)	0.0021 (4)	-0.0004 (4)	0.0050 (5)
C4	0.0095 (5)	0.0114 (5)	0.0087 (6)	0.0002 (4)	-0.0021 (4)	0.0024 (4)
C5	0.0127 (5)	0.0140 (5)	0.0121 (6)	0.0067 (5)	0.0013 (5)	0.0040 (5)
C6	0.0161 (6)	0.0136 (5)	0.0127 (6)	0.0065 (5)	0.0014 (5)	0.0064 (5)
C7	0.0114 (5)	0.0134 (5)	0.0091 (6)	0.0018 (4)	0.0006 (4)	0.0043 (4)
C8	0.0133 (5)	0.0122 (5)	0.0130 (6)	0.0059 (5)	0.0023 (5)	0.0041 (5)
C9	0.0140 (6)	0.0106 (5)	0.0126 (6)	0.0038 (5)	0.0001 (5)	0.0053 (5)
O1W	0.0178 (5)	0.0145 (4)	0.0177 (5)	0.0041 (4)	0.0056 (4)	0.0061 (4)
O2W	0.0306 (6)	0.0248 (5)	0.0180 (5)	0.0184 (5)	-0.0029 (4)	0.0023 (4)
Cl	0.0119 (1)	0.0159 (1)	0.0140 (2)	0.0048 (1)	0.0031 (1)	0.0087 (1)

Tableau 3

Distances (Å) interatomiques

Atome1-Atome2	Distance
O2—C1	1.3115 (17)
O2—H2	0.868 (13)
O1—C7	1.3755 (16)
O1—H1	0.847 (17)
O1W—H11W	0.855 (14)
O1W—H21W	0.836 (12)
O3—C1	1.2149 (15)
C5—H5	0.9300
C6—C7	1.3924 (17)
C6—H6	0.9300
C1—C2	1.5226 (16)
C7—C8	1.390 (2)
C3—C4	1.5096 (17)
C3—C2	1.5335 (17)
O2W—H22W	0.846 (16)
O2W—H12W	0.834 (9)
N1—C2	1.4886 (18)
N1—H2N	0.909 (9)
N1—H3N	0.901 (13)
N1—H1N	0.901 (13)
C5—C6	1.3899 (18)
C5—C4	1.3963 (19)
C3—H3A	0.9700
C3—H3B	0.9700
C9—C8	1.3878 (18)
C9—C4	1.3961 (16)
C9—H9	0.9300
C2—H2A	0.9800
C8—H8	0.9300

Tableau 4

Angles (°) de liaisons

Atome1-Atome2-Atome3	Angle
C7—O1—H1	109.8 (11)
O1—C7—C8	117.50 (10)
C1—O2—H2	112.9 (11)
C6—C7—C8	120.26 (11)
H11W—O1W—H21W	105.3 (16)
O1—C7—C6	122.24 (12)
H12W—O2W—H22W	109.6 (16)
C7—C8—C9	119.47 (11)
H1N—N1—H2N	112.0 (13)
C4—C9—C8	121.57 (13)
C2—N1—H2N	108.2 (9)
N1—C2—H2A	108.00
C2—N1—H3N	112.3 (10)
C3—C2—H2A	108.00
H1N—N1—H3N	109.6 (13)
C1—C2—H2A	108.00
C2—N1—H1N	108.3 (10)
C2—C3—H3B	109.00
H2N—N1—H3N	106.5 (13)
C4—C3—H3A	109.00
O2—C1—O3	125.50 (11)
H3A—C3—H3B	108.00
O2—C1—C2	111.89 (10)
C4—C3—H3B	109.00
O3—C1—C2	122.60 (12)
C2—C3—H3A	109.00
N1—C2—C3	110.76 (11)
C4—C5—H5	119.00
C1—C2—C3	115.03 (10)
C6—C5—H5	119.00
N1—C2—C1	107.62 (10)
C7—C6—H6	120.00
C2—C3—C4	114.94 (10)
C5—C6—H6	120.00
C3—C4—C9	121.36 (12)
C7—C8—H8	120.00
C3—C4—C5	120.83 (10)
C9—C8—H8	120.00
C5—C4—C9	117.81 (11)
C8—C9—H9	119.00
C4—C5—C6	121.52 (11)
C4—C9—H9	119.00
C5—C6—C7	119.37 (13)

Tableau 5

Angles (°) de torsion

Atome1-Atome2-Atome3- Atome4	Angle
O2-C1-C2 - N1	175.76(10)
O2- C1- C2-C3	51.79(15)
O3 -C1- C2 -N1	-5.76(16)
O3- C1-C2-C3	-129.73(13)
N1C2-C3-C4	-57.62(13)
C1-C2-C3-C4	64.67(15)
C2-C3-C4-C5	94.84(14)
C2-C3-C4-C9	-85.50(15)
C3-C4C5C6	179.40(11)
C9-C4-C5-C6	-0.28(18)
C3-C4-C9-C8	-179.17(11)
C5-C4-C9-C8	0.51(18)
C4-C5-C6-C7	-0.41(18)
C5-C6-C7-O1	-178.83(11)
C5-C6-C7-C8	0.88(18)
O1-C7-C8-C9	179.07(11)
C6-C7-C8-C9	-0.66(18)
C7-C8-C9-C4	-0.05(19)

Annexe II

Fluorure de L-Leucinium monohydrate

Tableau 1

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (\AA^2)

Atome	x	y	z	U(eq)
O1	-0.18383 (13)	-0.11052 (11)	0.61010 (2)	0.0194 (2)
O2	-0.16975 (14)	0.06536 (13)	0.53757 (3)	0.0240 (2)
N1	0.20567 (13)	0.31134 (12)	0.55755 (3)	0.0122 (2)
C1	-0.09772 (16)	0.03703 (15)	0.57864 (3)	0.0130 (2)
C2	0.10835 (15)	0.17488 (15)	0.59888 (3)	0.0116 (2)
C3	0.02971 (16)	0.32686 (15)	0.64155 (3)	0.0142 (2)
C4	0.22442 (19)	0.46372 (18)	0.66689 (3)	0.0211 (3)
C5	0.1158 (2)	0.61817 (18)	0.70604 (4)	0.0266 (3)
C6	0.4081 (2)	0.3057 (3)	0.68981 (5)	0.0352 (4)
O1W	0.85872 (11)	0.55017 (11)	0.50293 (2)	0.0159 (2)
F1	0.51919 (10)	0.66109 (9)	0.56810 (2)	0.0161 (1)
H1	-0.295 (2)	-0.176 (2)	0.5947 (5)	0.0290
H1N	0.0917 (19)	0.3884 (19)	0.5423 (4)	0.0146
H2	0.22881	0.06829	0.61057	0.0139
H2N	0.3194 (18)	0.4058 (19)	0.5666 (4)	0.0146
H3A	-0.04588	0.23046	0.66581	0.0170
H3B	-0.08689	0.43400	0.62950	0.0170
H3N	0.264 (2)	0.2201 (19)	0.5349 (4)	0.0146
H4	0.30165	0.56081	0.64244	0.0253
H5A	0.23723	0.70401	0.72206	0.0399
H5B	0.03507	0.52541	0.72967	0.0399
H5C	0.00704	0.72205	0.69096	0.0399
H6A	0.47447	0.20920	0.66494	0.0527
H6B	0.33547	0.21213	0.71444	0.0527
H6C	0.52963	0.39658	0.70446	0.0527
H11W	0.747 (2)	0.590 (2)	0.5210 (4)	0.0238
H21W	0.905 (2)	0.6509 (19)	0.4833 (4)	0.0238

Tableau 2

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes

Atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O1	0.0228 (3)	0.0190 (3)	0.0163 (3)	-0.0123 (3)	-0.0044 (3)	0.0042 (3)
O2	0.0285 (4)	0.0231 (3)	0.0205 (3)	-0.0142 (3)	-0.0103 (3)	0.0083 (3)
O2	0.0127 (3)	0.0110 (3)	0.0128 (3)	-0.0033 (3)	-0.0005 (3)	0.0005 (3)
O1W	0.0137 (3)	0.0095 (3)	0.0158 (4)	-0.0024 (3)	-0.0008 (3)	0.0001 (3)
C2	0.0122 (3)	0.0103 (3)	0.0124 (3)	-0.0034 (3)	-0.0013 (3)	0.0013 (3)
N1	0.0154 (4)	0.0143 (3)	0.0128 (3)	-0.0028 (3)	0.0005 (3)	-0.0017 (3)
C1	0.0253 (5)	0.0235 (5)	0.0144 (4)	-0.0123 (4)	0.0015 (3)	-0.0041 (3)
C3	0.0400 (6)	0.0210 (4)	0.0189 (4)	-0.0034 (4)	-0.0028 (4)	-0.0059 (3)
C4	0.0189 (4)	0.0541 (8)	0.0325 (6)	0.0028 (5)	-0.0076 (4)	-0.0199 (5)
C5	0.0146 (3)	0.0117 (3)	0.0214 (3)	0.0004 (2)	0.0030 (3)	0.0007 (2)
C6	0.0159 (2)	0.0145 (2)	0.0179 (2)	-0.0064 (2)	0.0000 (2)	-0.0001 (2)

Tableau 3

Distances (Å) interatomiques

Atome1-Atome2	Distance
O1—C1	1.3113 (11)
C4—C5	1.5291 (14)
O2—C1	1.2061 (12)
C4—C6	1.5293 (18)
O1—H1	0.852 (12)
C2—H2	0.9800
O1W—H11W	0.839 (11)
C3—H3B	0.9700
O1W—H21W	0.838 (11)
C3—H3A	0.9700
N1—C2	1.4885 (11)
C4—H4	0.9800
N1—H2N	0.886 (11)
C5—H5B	0.9600
N1—H3N	0.881 (11)
C5—H5C	0.9600
N1—H1N	0.893 (11)
C5—H5A	0.9600
C1—C2	1.5277 (12)
C6—H6C	0.9600
C2—C3	1.5312 (12)
C6—H6A	0.9600
C3—C4	1.5329(14)
C6—H6B	0.9600

Tableau 4

Angles (°) de liaisons

Atome1-Atome2-Atome3	Angle
C1—O1—H1	104.5 (10)
H11W—O1W—H21W	115.2 (12)
N1—C2—C1	107.07 (7)
N1—C2—C3	112.19 (7)
C1—C2—C3	110.75 (7)
N1—C2—H2	108.9
C1—C2—H2	108.9
C3—C2—H2	108.9
C2—N1—H2N	113.1 (8)
C2—N1—H1N	110.8 (8)
H2N—N1—H1N	110.2 (12)
C2—N1—H3N	110.7 (8)

H2N—N1—H3N	107.5 (12)
H1N—N1—H3N	104.2 (11)
C4—C3—H3B	108.4
H3A—C3—H3B	107.4
C5—C4—C6	110.23 (9)
C5—C4—C3	109.18 (9)
C6—C4—C3	111.58 (9)
C5—C4—H4	108.6
C6—C4—H4	108.6
C3—C4—H4	108.6
C4—C5—H5A	109.5
C4—C5—H5B	109.5
H5A—C5—H5B	109.5
C4—C5—H5C	109.5
H5A—C5—H5C	109.5
H5B—C5—H5C	109.5
O2—C1—O1	124.87 (9)
O2—C1—C2	121.80 (8)
O1—C1—C2	113.33 (7)
C2—C3—C4	115.62 (8)
C2—C3—H3A	108.4
C4—C3—H3A	108.4
C2—C3—H3B	108.4
C4—C6—H6A	109.5
C4—C6—H6B	109.5
C4—C6—H6C	109.5
H6A—C6—H6C	109.5
H6B—C6—H6C	109.5

Tableau 5

Angles (°) de torsion du composé

Atome1-Atome2-Atome3- Atome4	Angle
O1-C1-C2-N1	172.89(7)
O1-C1- C2-C3	-64.52(10)
O2-C1-C2-N1	-7.09(12)
O2-C1-C2-C3	115.51(10)
N1-C2-C3-C4	-63.75(10)
C1-C2-C3-C4	176.68(8)
C2-C3-C4-C5	176.12(8)
C2-C3-C4-C6	-61.76(11)

Abstract

The present work has been realized in the laboratory of Molecular chemistry, of the Control of the environment and physico-chemical Measures belong to the chemistry Department in the Mentouri-Constantine university, within the framework of the study of the hybrid compounds based on amino acids as organic moieties and mineral acids.

We have synthesis and study two new hybrid compounds: Chloride DL-Tyrosinium dihydrate ($C_9H_{11}O_3N^+ \cdot Cl^- \cdot 2H_2O$) and Fluoride L-Leucinium monohydrate ($C_6H_{14}NO_2^+ \cdot F^- \cdot H_2O$).

The first compound is formed of an organic cation, anion and two water molecule. The detailed study of intermolecular interactions of these compounds showed the presence of five types of hydrogen bonds: N-H...O, N-H...Cl O-H...O, O-H...Cl and C-H...O, established between cations, cations and anions, cations and water molecules, anion and water molecules, and between water molecules.

The second compound is constituted of a cationic entity, an anionic entity and one water molecule. The cohesion of the structure is assured by a three-dimensional network of hydrogen bonds moderate of type N-H...F, O-H...F N-H...O, and weak of type C-H...O and C-H...F.

The theory of Bernstein and Grell permitted us to construct qualitative and quantitative graphs of the hydrogen bonds of these two composed to understand their crystalline network better.

Keywords: hybrid compounds, amino acids, hydrogen bonds, X-ray diffraction, and quantitative graph, quantitative graph.

ملخص

تم إنجاز هذا العمل أنجز في مخبر الكيمياء الجزيئية , لمراقبة المحيط و القياسات الفيزو- كيميائية بجامعة منتوري قسنطينة , يدخل في إطار دراسة المركبات الهجينة القائمة على أساس الأحماض الأمينية كمصفوفة عضوية و مختلف الأحماض المعدنية. قمنا بتركيب و دراسة مركبين هجينين جديدين هما:

كلورايد دل-تيروزينيوم ثنائي المائي ($C_9H_{11}O_3N^+ . Cl^- . 2H_2O$) و فلوريد ل-لوسينيوم أحادي المائي ($C_6H_{14}NO_2^+ . F^- . H_2O$).

المركب الأول يتكون من جزء كاتيوني عضوي و جزء أنيوني معدني و جزئيين من الماء. الدراسة المفصلة للتفاعلات الواقعة بين الجزيئات بينت وجود خمسة أنواع من الروابط الهيدروجينية المتوسطة من نوع $N-H...O$, $N-H...Cl$, $O-H...O$, $O-H...Cl$ و الضعيفة من نوع $C-H...O$. الشبكة ثلاثية الأبعاد المكونة من هـ هذه الروابط الهيدروجينية المختلفة تحقق الترابط بين مختلف جزيئات هـ هذه البنية.

المركب الثاني يتألف من جزء كاتيوني و جزء أنيوني و جزيء من الماء تماسك البنية مؤمن بواسطة شبكة ثلاثية الأبعاد من الروا بط الهيدروجينية المتوسطة من نوع $N-H...O$ و الضعيفة من نوع $H...F$, $O-H...F$ و $N-H...O$ و $C-H...O$.

نظرية برنشتاين و غرال أو طريقة المخططات الكمية و النوعية سمحت لنا بإنشاء الرسوم البيانية لهذين المركبين من أجل فهم أفضل لبنيتهما البلورية.

الكلمات الرئيسية: المركبات الهجينة ، الأحماض الأمينية ، الروابط الهيدروجينية، الأشعة السينية، نظريات برنشتاين و غرال، المخططات الكمية و النوعية .

Résumé

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'environnement et de Mesures physico-chimiques du Département de Chimie à l'université Mentouri-Constantine, dans le cadre de l'étude sur les composés hybrides à base d'acides aminés comme matrices organiques et différents acides minéraux.

Nous avons synthétisé deux nouveaux composés : Chlorure de DL-Tyrosinium dihydrate ($C_9H_{11}O_3N^+ \cdot Cl^- \cdot 2H_2O$) et Fluorure de L-Leucinium monohydrate ($C_6H_{14}NO_2^+ \cdot F^- \cdot H_2O$).

Le premier composé est formé d'un cation Tyrosinium, d'un anion chlorure et de deux molécules d'eau. L'étude détaillée des interactions intermoléculaires de ces composés a mis en évidence la présence de cinq type de liaisons hydrogène: N-H...O, N-H...Cl O-H...O, O-H...Cl et C-H...O établies entre cations, cation-anion, cation molécule d'eau, anions-molécules d'eau et entre molécules d'eau.

Le deuxième composé est formé d'un cation Leucinium, d'un anion fluorure et d'une molécule d'eau.

La cohésion de la structure est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type N-H...F, O-H...F, N-H...O, C-H...F et C-H...O.

Les théories de Bernstein et Grell nous ont permis de construire les graphes qualitatifs et quantitatifs du modèle des liaisons hydrogène de ces deux composés pour mieux comprendre leurs empilements cristallin.

Mots Clés : Les composés hybrides, Acides aminés, Liaisons hydrogène, Diffraction des RX, Graphe qualitatif, graphe quantitatif, Modèle de liaison hydrogène.