

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES.
DEPARTEMENT DE CHIMIE.

THESE

Présentée devant l'Université Mentouri-Constantine.

Pour l'obtention du grade de **Docteur d'Etat** en
Chimie des matériaux. Option cristallographie

Par

Mme CHEROUANA ep. KHOLLADI Aouatef

Intitulé:

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE NOUVEAUX COMPOSES RICHES EN LIAISONS HYDROGENE AYANT UN INTERET BIOLOGIQUE

Soutenue le 01 juin 2004 devant la commission d'examen

M. BENCHARIF M. Professeur. Université de Constantine	Président
M. BENALI-CHERIF N. Professeur. C. U. de Khenchela	Rapporteur
M. DAHAOUI S. Maître de conférences. Université de Nancy	Examineur
Melle BALEGROUNE F. Professeur. USTHB Alger	Examinatrice
Mme SATTA D. Maître de conférences. Université de Constantine	Examinatrice
M. ROUAG D. Maître de conférences. Université de Constantine	Examineur

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES.
DEPARTEMENT DE CHIMIE.

THESE

Présentée devant l'Université Mentouri-Constantine.
Pour l'obtention du grade de **Docteur d'Etat** en
Chimie des matériaux. Option cristallographie

Par

Mme CHEROUANA ep. KHOLLADI Aouatef

Intitulé:

SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE NOUVEAUX COMPOSES RICHES EN LIAISONS HYDROGENE AYANT UN INTERET BIOLOGIQUE

Soutenue le 01 juin 2004 devant la commission d'examen

M. BENCHARIF M. Professeur, Université de Constantine	Président
M. BENALI-CHERIF N. Professeur. C. U. de Khenchela	Rapporteur
M. DAHAOUI S. Maître de conférences, Université de Nancy	Examineur
Melle BALEGROUNE F. Professeur. USTHB Alger	Examinatrice
Mme SATTA D. Maître de conférences, Université de Constantine	Examinatrice
M. ROUAG D. Maître de conférences, Université de Constantine	Examineur

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents.

Mon humble mari.

La lumière de ma vie. Ma fille Nour.

Mon frère et mes sœurs.

Mes nièces et neveux.

Toute ma famille.

Nina.

Remerciements

J'exprime toute ma gratitude à :

Mr. le Professeur N. Benali-Cherif, pour sa présence, sa disponibilité et ses précieuses orientations durant toute ma carrière de chercheur. Vous m'avez si bien transmis votre fascination pour la cristallographie.

Mr. le Professeur M. Bencharif, pour avoir accepté si gentiment de présider ce jury malgré ses nombreuses occupations.

Mr. le Maître de conférences S. Dahaoui, pour son accueil chaleureux au laboratoire LCM3B à Nancy, pour son aide et ses conseils précieux prodigués pour l'accomplissement de ce travail.

M^{lle} la professeur F. Balegroune, pour sa gentillesse et sa grande disponibilité.

M^{me} la Maître de conférences D. Satta, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et d'apporter ses critiques de biologiste.

Mr le Maître de conférence D. Rouag, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce jury de thèse.

Mes collègues et amies Mmes Bendjeddou et Assabaa pour leurs encouragements.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
<hr/>	
PARTIE I	
<hr/>	
CHAPITRE I	
<hr/>	
BASES AZOTEES ET ACIDES AMINES	4
I- Les bases azotées	4
II- Les acides aminés	7
<hr/>	
CHAPITRE II	
<hr/>	
LIAISONS HYDROGENE	10
I- Introduction	10
<hr/>	
I- Définition et catégories des liaisons hydrogène	13
1- <i>Liaisons hydrogène fortes</i>	14
2- <i>Liaisons hydrogène modérées</i>	15
3- <i>Liaisons hydrogène faibles</i>	15
III- Description d'un réseau de liaisons hydrogène dans une structure cristalline. Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène	17
<hr/>	
PARTIE II	
<hr/>	
CHAPITRE III	
<hr/>	
LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE DIGLYCINIUM SULFATE (DGS)	22
I- Introduction	22
II- Synthèse	22
III- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure	23
IV- Description de la structure	25
V- Liaisons hydrogène dans la DGS	29
V-1- <i>Environnement de chaque entité</i>	30

V-2- Réseau de liaisons hydrogène dans la DGS	32
V-2-a Liaisons hydrogène de type N-H...O	32
V-2-b Liaisons hydrogène de type O-H...O	33
V-2-c Liaisons hydrogène de type C-H...O	33
V-3- Graphe du modèle des liaisons hydrogène de la structure	35
VI- Discussion de la structure	39
VII- Conclusion	41

CHAPITRE IV

LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE GUANINIUM SULFATE MONOHYDRATE

I- Introduction	42
II- Synthèse	42
III- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure	43
IV- Description de la structure	45
V- Liaisons hydrogène dans le composé guaninium sulfate monohydrate	47
V-1- Environnement de chaque entité	48
V-2- Réseau de liaisons hydrogène dans le composé	50
V-2-a Liaisons hydrogène de type N-H...O	50
V-2-b Liaisons hydrogène de type O-H...O	50
V-3- Graphe du modèle des liaisons hydrogène de la structure	52
VI- Discussion de la structure	56
VII- Conclusion	58

CHAPITRE V

LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE ADENINIUM BISULFATE HEMISULFATE A 120K

I- Introduction	59
II- Synthèse	59
III- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure	60
IV- Description de la structure	61
V- Liaisons hydrogène dans le composé adéninium bisulfate hémisulfate	64
V-1- Environnement de chaque entité	65
V-2- Réseau de liaisons hydrogène dans le composé	68
V-2-a Liaisons hydrogène de type N-H...O	68
V-2-b Liaisons hydrogène de type O-H...O	69
V-2-c Liaisons hydrogène de type C-H...N	69
V-3- Graphe du modèle des liaisons hydrogène de la structure	70
VI- Discussion de la structure	79
VII- Conclusion	80

CHAPITRE VI

LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE M-CARBOXYPHENYL AMMONIUM BISULFATE A 120K

I- Introduction	81
II- Synthèse	81
III- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure	82
IV- Description de la structure	84
V- Liaisons hydrogène dans le composé	87
V-1- Environnement de chaque entité	88
V-2- Réseau de liaisons hydrogène dans le composé	90
V-2-a Liaisons hydrogène de type N-H...O	90
V-2-b Liaisons hydrogène de type O-H...O	91
V-3- Graphe du modèle des liaisons hydrogène de la structure	92
VI- Discussion de la structure	97
VII- Conclusion	101

CHAPITRE VII

LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE CYTOSINIUM BISULFATE A 120K

I- Introduction	102
II- Synthèse	102
III- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure	102
IV- Description de la structure	104
V- Liaisons hydrogène dans le composé	108
V-1- Environnement de chaque entité	109
V-2- Réseau de liaisons hydrogène dans le composé	111
V-2-a Liaisons hydrogène de type N-H...O	111
V-2-b Liaisons hydrogène de type O-H...O	112
V-2-c Liaisons hydrogène de type C-H...O	113
V-3- Graphe du modèle des liaisons hydrogène de la structure	114
VI- Discussion de la structure	117
VII- Conclusion	123

PARTIE III

CONCLUSION GENERALE	124
---------------------	-----

REFERENCES	127
------------	-----

ANNEXES	133
---------	-----

ARTICLES PUBLIES	
------------------	--

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

« [...] Ce qui me fascinait, c'étaient les éléments qui, cachés au plus profond, sous-tendaient la forme et le fonctionnement du vivant. Les êtres de raison, les gènes, les particules que personne encore n'avait vues mais dont il fallait bien admettre l'existence. Les structures abstraites auxquelles on s'efforçait, par des méthodes indirectes, de donner un contenu et un mode d'action..... »

François JACOB. La statue intérieure.

Cette fascination, si bien décrite par François Jacob, faite de buts aventureux et d'inconnus recherchés, d'abstraites ambiants et d'investigations rigoureuses, de démarches intellectuelles et de conséquences pratiques espérées, a certainement motivé mon goût pour la recherche.

Je passerai sous silence le domaine qui gravite autour de la fonction de l'ADN et des protéines. Je ne parlerai pas non plus des recherches sur les phénomènes post-traduction. Ces champs de connaissances sont beaucoup plus développés, mais sortent de mon optique structurale. Il est évident cependant que tous vont de pair dans la nature. Comme dans bien d'autres domaines de la recherche scientifique, le besoin pour des modèles intelligibles, qui structurent notre façon de voir un phénomène, est tangible. L'esprit humain aime donner un sens aux phénomènes qui l'entourent.

La biologie a vu s'effacer depuis le début de ce siècle ce qui la séparait de la physique du fait que l'on s'est accordé à reconnaître qu'une modélisation en termes physico-chimiques pourrait, sans doute, expliquer les architectures et les processus qui caractérisent le vivant. Et plus particulièrement, c'est à la fin du premier quart du siècle que la description d'édifices atomiques complexes, les *macromolécules*, est

venue faire le lien entre le monde quasi minéral, associé à l'image du *crystal*, qu'offrait la chimie, et le monde mouvant et associé à l'image de la *colle* que donnait le protoplasme cellulaire.

La suite d'expériences permettant de proposer des théories représentatives de ce que peuvent être les macromolécules (principalement l'ultracentrifugation, avec Svedberg, et l'électrophorèse, avec Tiselius), le second thème (celui de la colle) se vit remplacer par une interprétation des macromolécules qui leur conférait une architecture statique dont le détail pouvait être analysé au moyen d'une technique qui allait révolutionner les sciences de la vie et contribuer à fonder la biologie moléculaire : la cristallographie aux rayons X. La chimie des colloïdes disparaissait donc après la guerre, tandis que de nombreux prix Nobel venaient conforter une certaine conception « cristalline » de la biochimie.

Cependant, devant l'évidence du rôle des phénomènes dynamiques de la vie, mouvements, régulations diverses, on a dû admettre qu'une image rigide n'était qu'un instantané très partiellement représentatif. Et la nature des contraintes physiques invoquées dans la genèse des macromolécules a été réévaluée. On sait, en effet, que ces édifices polyatomiques complexes ne prennent pas leur forme seulement à cause des liaisons chimiques covalentes qui associent fermement les atomes les uns aux autres, mais aussi grâce à une famille de liaisons qu'on classe sous le nom de *liaisons faibles*. Ces liaisons, qui ne sont autre que les **liaisons hydrogène**, mettent en jeu de façon primordiale l'*eau*, solvant universel dans lequel sont dissoutes les molécules des êtres vivants.

Des approches expérimentales et théoriques sont développées présentement dans le monde afin de comprendre et de prédire le repliement des protéines. Les questions qui sont débattues dans ce vaste champ de recherche nous font réaliser toute l'étendue de notre ignorance. Spécialement au niveau atomique, la description des phénomènes physiques du repliement et de la stabilité des protéines est nébuleuse.

Du côté expérimental, les études suivantes ont été réalisées :

1-détermination de la séquence par biologie moléculaire (*Saenger, 1984*) et spectrométrie de masse (*Belghazi et al., 2001*).

2- compréhension (dégradation d'Edman (Zubay, 1988)) et optimisation de la séquence par mutagenèse dirigée (Botstein & Shortle, 1985).

3- détermination de la structure secondaire par dichroïsme circulaire (Johnson, 1988) ou autre spectroscopie comme la RMN (Gomathi & Subramanian, 1996).

4- détermination de la structure tridimensionnelle par cristallographie (rayon X/neutron (McPherson, 1982), électronique (Amos, 1982) ou RMN (Wuthrich, 1989).

5- analyse du processus du repliement dans un intervalle de 10^{-9} à 10^{-6} sec. Par RMN ou fluorescence (Eaton et al., 1997).

Du côté théorique, nous avons:

1- prédiction de la structure secondaire (Fasman et al., 1989), (Presnell et al., 1992) et (Rost et al., 1994).

2- prédiction de la structure tertiaires (Skolnick & Kolinski, 1989) et (Lattman, 2001).

3- étude thermodynamique de la transition de phase (Rao & Bhattacharjee, 1996), (Dinner et al., 1994), (Pande et al., 1997) et (Berriz et al., 1997).

Ce que nous proposons dans le présent travail est d'apporter un plus à l'étude des structures cristallines des composés fondamentaux de l'ADN et des protéines (bases azotées et acides aminés), de leur réactivité, et surtout de leur mode d'interactions par le biais de liaisons hydrogène avec un anion minéral qui est soit le sulfate (SO_4^{2-}) ou le bisulfate (HSO_4^-). Cette étude est basée sur l'établissement du graphe du modèle des liaisons hydrogène assurant l'empilement cristallin dans les différents composés.

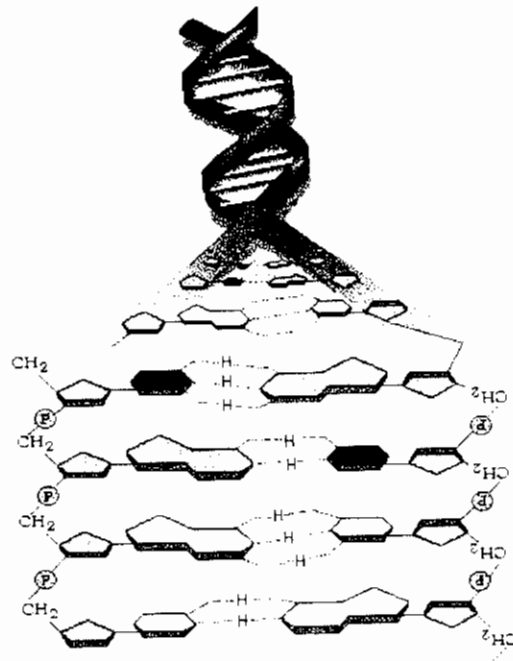
Ce travail est structuré en deux parties distinctes:

- La première partie, bibliographique, traite les bases azotées, les acides aminés et les liaisons hydrogène. Nous présenterons la méthode de construction du graphe du modèle des liaisons hydrogène, utilisée pour décrire nos structures.
- La deuxième partie traite des résultats obtenus. Nous présenterons cinq nouvelles structures dont deux à base d'acides aminés et trois à base de bases azotées qui sont:
 - 1- *Diglycinium sulfate*.
 - 2- *Guaninum sulfate monohydrate*.
 - 3- *Adéninium bisulfate hémisulfate à 120K*.
 - 4- *m-carboxyphenylammonium bisulfate à 120K*.
 - 5- *Cytosinium bisulfate à 120K*.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I

BASES AZOTES ET ACIDES AMINES



LES BASES AZOTES ET LES ACIDES AMINES

I- Les bases azotées :

Les bases azotées, dites nucléobases, qui entrent dans la constitution des nucléotides, sont des bases organiques complexes dérivant de deux noyaux fondamentaux, la pyrimidine et la purine. Le plus simple de ces deux noyaux, la pyrimidine, comporte deux atomes d'azote et quatre atomes de carbone, le tout formant un hétérocycle de six atomes. Le noyau de la purine est un hétérocycle comportant en tout neuf atomes : cinq de carbone et quatre d'azote. Les nucléobases puriques sont l'**adénine** (A) et la **guanine** (G), les nucléobases pyrimidiques sont la **cytosine** (C), l'**uracile** (U) (dans l'ARN) et la **thymine** (T) (dans l'ADN) (figure1).

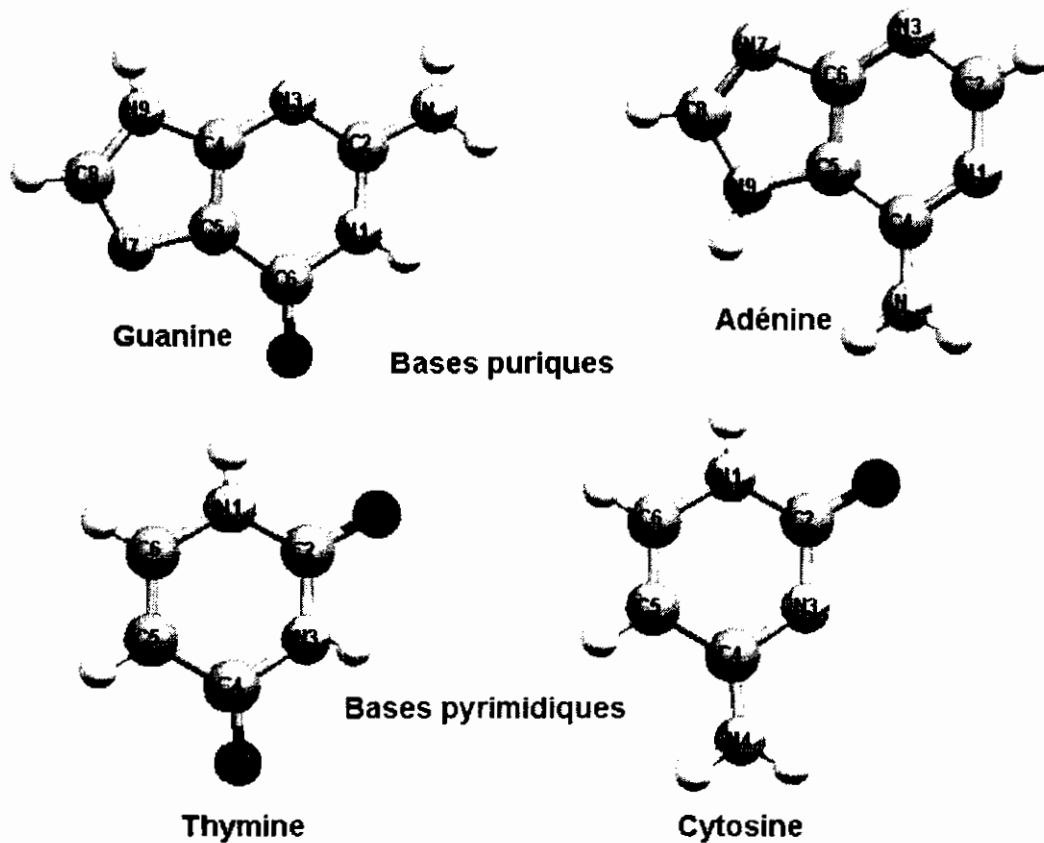


Figure1: Bases azotées constituants de l'ADN

L'ADN comprend quatre de ces bases azotées, dont l'enchaînement définit le code génétique. L'adénine (A) et la guanine (G) constituent les bases puriques et la thymine (T) et la cytosine (C) constituent les bases pyrimidiques.

La transmission des caractères héréditaires d'une génération à une autre repose sur la transmission de cette molécule unique, présente dans toutes les formes du règne vivant, l'acide désoxyribonucléique (ADN). Mise en évidence dès la fin du XIXème siècle par Miescher, Altmann et Kossel, l'ADN a été découverte et modélisée en 1953, par Watson et Crick sur un diagramme de diffraction des rayons X (Figure1 et 2) où on remarque une croix centrale due à la structure hélicoïdale et les traits épais externes viennent de l'empilement régulier des bases. Cette découverte a été très importante en biochimie car elle a conduit immédiatement à la connaissance du mécanisme de la reconnaissance.

Cette molécule universelle contient, sous forme d'un code appelé code génétique, toutes les informations nécessaires à la vie et les caractéristiques de chaque individu. Ce code est défini par l'agencement des quatre bases azotées A-T et C-G.

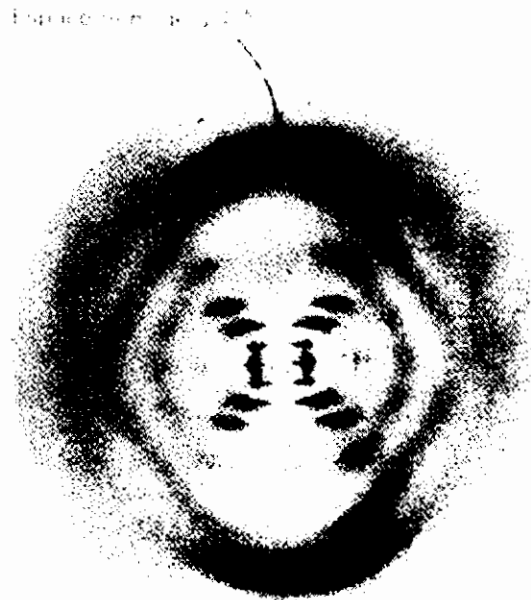
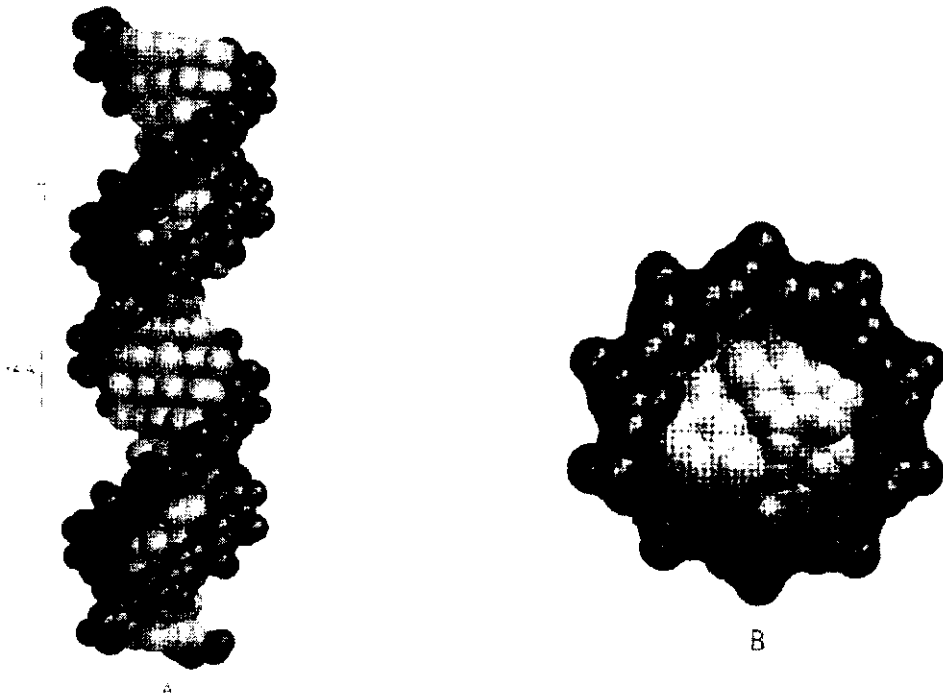


Figure1: Cliché de l'ADN par Watson et Crick



**Figure3: Double hélice de l'ADN. Une chaîne est en vert,
l'autre est en rouge**

(Couleurs foncées = squelette ose-phosphate. Couleur claires = bases)

La structure de l'ADN est construite à partir de paires de ces quatre bases azotées. L'appariement de ces bases azotées ne se fait pas aléatoirement, il est conditionné par les facteurs stériques et les liaisons hydrogène de ces bases azotées. En effet, les seuls couples de bases qui peuvent se former sont l'adénine avec la thymine (A-T) et la cytosine avec la guanine (C-G).

La restriction stérique découle du fait que les liaisons glycosidiques des deux chaînes sont distantes de 10,4 Å d'où :

- une paire de base purine-pyrimidine se loge parfaitement dans cet espace
- une paire de base purine-purine (trop grande) ou pyrimidine- pyrimidine (trop courte) ne peut se loger.

La restriction des liaisons hydrogènes repose sur le fait que :

- l'adénine ne peut s'apparier avec une cytosine du fait de la position des liaisons hydrogènes
- de même la guanine ne peut s'apparier à la thymine
- L'adénine forme deux liaisons hydrogène avec la thymine alors que la guanine en forme 3 avec la cytosine (figure3).

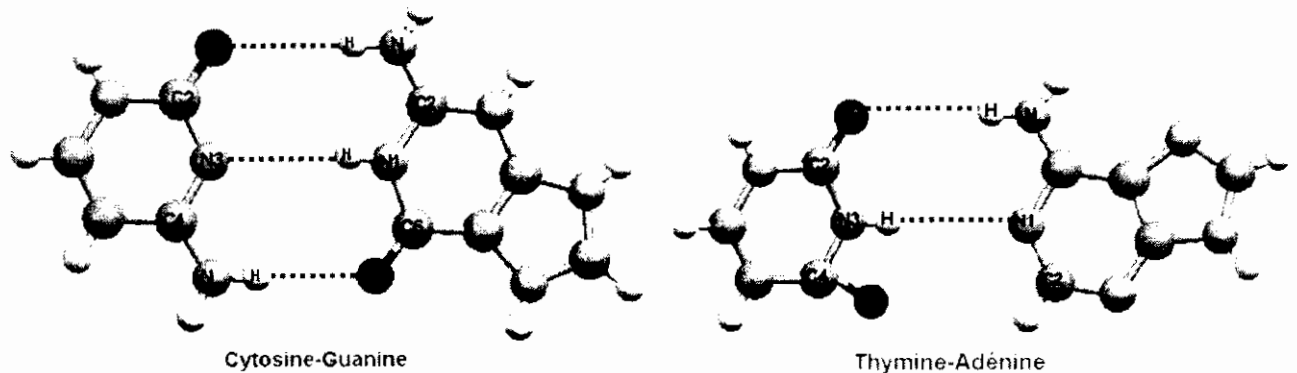


Figure3: Couples de bases azotés dans la structure de l'ADN

II- Les acides aminés :

Un acide aminé est un composé organique qui possède nécessairement deux groupements actifs : l'acide et l'amine, sur sa chaîne principale. L'acide est à un bout de la chaîne, et l'amine est placée ailleurs sur la chaîne, en position (α ; β ; γ ; etc.).

Un seul type d'acide aminé, où la fonction amine et la fonction acide sont séparées par un seul carbone, est présent dans la nature. Ce sont les acides α aminés, car le carbone qui attache la fonction amine est le carbone en position α . Le carbone α est chiral, sauf pour la glycine. Dans les acides aminés naturels, la conformation du centre chiral est exclusivement gauche (L).

Il y a 20 acides aminés naturels (figure4). Deux nouveaux acides aminés ont été signalés dernièrement, mais ils sont absents chez l'humain et très rare en général. Les acides aminés naturels peuvent être divisés en trois groupes selon leur réactivité chimique : polaire, chargé, hydrophobe. Tous ont le même squelette, excepté la proline.

C'est la chaîne latérale qui donne la spécificité à chaque acide aminé. La réactivité chimique de la chaîne latérale rend uniques les forces physiques qui sont à l'oeuvre entre l'acide aminé et le solvant, ainsi qu'entre l'acide aminé et d'autres acides aminés. Le groupement acide et le groupement amine ont des affinités chimiques. L'adjonction d'un acide aminé côté acide sur un autre acide aminé côté amine crée un lien covalent appelé lien peptidique. Nous pouvons, en ajoutant ainsi de suite d'autres acides aminés, créer un polymère linéaire d'acides aminés. La modification de la structure d'une protéine réside dans le choix de la séquence en acide aminé. En effet, chaque protéine subit une somme de forces différentes de son environnement parce qu'elle a une séquence différente.

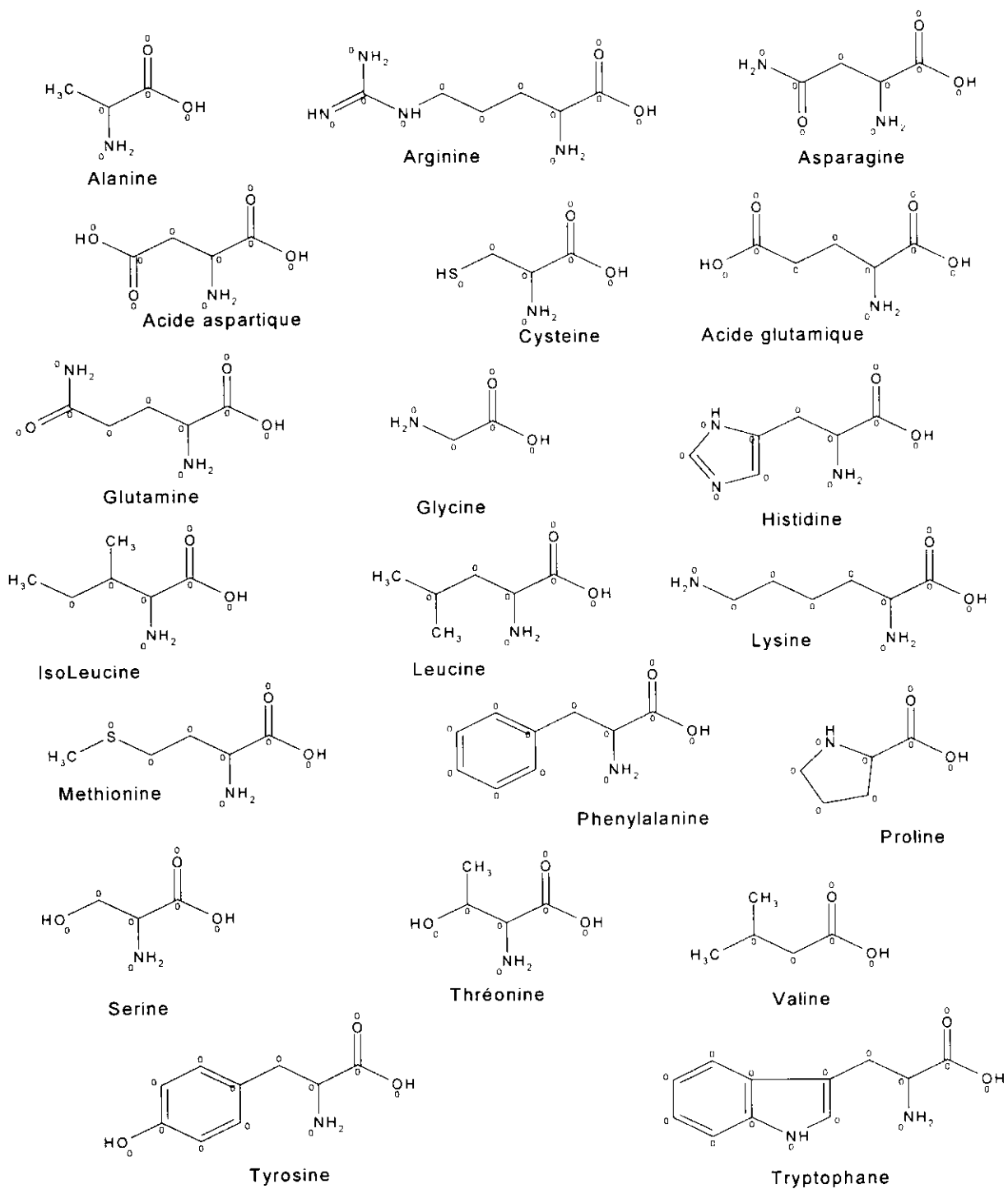
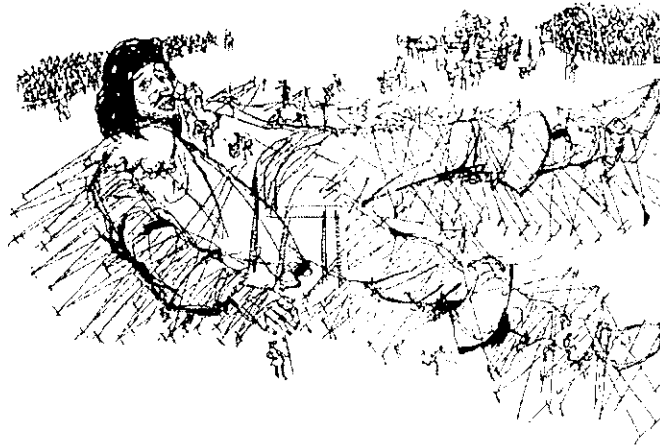


Figure 4 : Les Vingt Acides Aminés Naturels.

CHAPITRE II

LES LIAISONS HYDROGENE



Gulliver : un géant, immobilisé par une multitude de liens faibles.

Illustration par Ulrik Schramm.

LES LIAISONS HYDROGENE

I- Introduction:

"Liaison hydrogène. Une liaison chimique électrostatique faible qui est formé entre un atome d'hydrogène engagé dans une liaison covalente et un atome fortement électronégatif possédant une seule paire d'électrons. La liaison hydrogène est d'une grande importance dans les processus biochimiques, particulièrement les liaisons de types N-H...N et N-H... O qui permettent la construction des structures de protéines complexes. La vie serait impossible sans ce type de liaisons "

Dictionnaire des sciences de Penguin

L'importance des liaisons hydrogène dans l'organisation structurale des composés dans leurs différents états (gaz, liquide et solide) a été mise en évidence bien avant leur identification. En effet, toutes les études structurales faites entre le 19^{ème} et le 20^{ème} siècle, font part de certaines observations qui, après recul, ne sont autre que les liaisons hydrogène. Les termes "*nebenvalenz*" (proche valence) et "*innere komplexalzbildung*" ont été utilisés par les chimistes allemands (*Werner, 1902*), (*Hantzsch, 1910*) et (*Pfeifer, 1914*) pour décrire les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. Les deux chimistes Moore et Winmill (*Moore et Winmill, 1912*) ont employé le terme "*Union faible*" en décrivant les propriétés des amines en solutions. Les liaisons hydrogène intermoléculaires étaient généralement décrites comme *associations* et les liaisons intramoléculaires étaient décrites comme *chélations*.

L'arrivée de la diffraction des rayons X a permis la publication d'un certain nombre d'études de composés, qui sont connus maintenant possédant des structures basées sur les liaisons hydrogène, mais dans lesquels le terme "*liaisons hydrogène*" n'a jamais été utilisé par leurs auteurs. La notion de liaisons hydrogène est apparue après 1930. Pauling écrivit un papier sur une étude générale de la nature des liaisons chimiques dans lequel il utilisa pour la première fois le terme "*liaison hydrogène*" (*Pauling, 1931*). Il releva dans ce papier que ces liaisons sont formées par l'atome d'oxygène dans certains cas et par l'atome d'azote dans d'autres cas. Huggins discuta le rôle de l'hydrogène dans la conduction des ions hydrogène et hydroxyle dans l'eau, et a employé le terme "*liaison hydrogène*" (*Huggins, 1931*).

Quatre papiers définitifs sur les liaisons hydrogène ont été édités entre 1935 et 1936, sur les liaisons hydrogène dans l'eau et la glace (*Pauling, 1935*) et sur les liaisons du groupement hydroxyle dans les hydroxydes métalliques (*Bernal et Megaw, 1935*). Une année plus tard, deux articles, l'un sur les ponts hydrogène dans la glace et l'eau et l'autre sur les ponts hydrogène dans les composés organiques ont été publiés (*Huggins, 1936a et 1936b*). Dans le deuxième article, qui est le plus long, l'auteur décrit une grande variété de liaisons intra et intermoléculaires, avec O-H et N-H comme donneurs et N et O comme atomes accepteurs. Il mit en évidence, dans cet article, le rôle joué par ce type de liaisons dans les modèles d'Astbury et de Street (*Astbury et Street, 1931*) et d'Astbury et Woods (*Astbury et Woods, 1933*) pour le repliement des chaînes de kératine. En conclusion, il prédit que "la théorie de pont en hydrogène mènera à une meilleure compréhension de la nature et le comportement des structures organiques compliquées, telles que les protéines, la cellulose, l'amidon, le sucre et d'autres hydrates de carbone, l'hémoglobine, la chlorophylle et ces substances relatives." Ce fut un article fort intéressant.

Cependant, c'est dans le chapitre sur les liaisons hydrogène dans le livre de Pauling sur la nature des liaisons chimiques (*Pauling, 1939*) que le concept de la liaison hydrogène a été réellement introduit au monde de la chimie. Pauling, dans ce chapitre, a donné deux points de vue : "dans certaines conditions un atome d'hydrogène est attiré par des forces plutôt fortes à deux atomes au lieu d'un seul, dans ce cas il est considéré comme agissant en tant que lien entre eux, ce lien s'appelle *liaison hydrogène*". Pauling continue plus loin pour indiquer "un atome d'hydrogène avec seulement une orbitale stable ne peut pas former plus qu'une liaison covalente pure et l'attraction des deux atomes observés dans la formation de la liaison hydrogène est due en grande partie aux forces ioniques".

Avant 1936, les anomalies relevées dans les propriétés physiques et les mesures thermodynamiques de certains composés ont fourni l'évidence de la présence d'un phénomène qui est maintenant connu comme "*la liaison hydrogène*". En 1936, après les découvertes de Liddell et Wulf (*Liddell et Wulf, 1933*), Hilbert et ses collaborateurs (*Hilbert et al., 1936*) et Hendricks et ses collaborateurs (*Hendricks et al., 1936*), on a réalisé que la méthode relativement accessible de la spectroscopie infrarouge pourrait fournir un outil remarquablement sensible à la mise en évidence de la formation de la liaison hydrogène par les déplacements des bandes X-H. C'était le point de départ de l'étude des liaisons hydrogène par spectroscopie infrarouge dans les phases liquides

et solides. Un nombre important de travaux sur l'identification des liaisons hydrogène a été publié après cette découverte (environ 20 articles par an), ce qui a mené à la mise en évidence des groupes donneurs et des groupes accepteurs engageant une liaison hydrogène, et de la présence de liaisons fortes et de liaisons faibles. La spectroscopie infrarouge a continué à être le seul outil pour l'étude de la liaison d'hydrogène jusqu'à 1951 où Liddell et Ramsey publièrent un article dans lequel ils préconisèrent la spectroscopie RMN comme autre méthode d'identification de la liaison hydrogène (*Liddell et Ramsey, 1951*). Cette méthode spectroscopique fut bien décrite par Pople, Schneider, et Bernstein, (*Pople et al., 1959*) mais était toujours moins appliquée que la spectroscopie infrarouge du fait de la complexité des liaisons hydrogène en solution. Le développement de la RMN du ^{13}C et du ^1H pour les composés à l'état solide et notamment pour les cristaux a fourni un outil très efficace dans l'étude des liaisons hydrogène. Une étude des applications de la RMN du ^{13}C et du ^1H pour résoudre les problèmes structuraux de cristaux de composés contenant des liaisons hydrogène a été publiée par Etter, Reutzler, et Vojta (*Etter et al., 1990*).

La diffraction des rayons X et des neutrons sont les méthodes les plus efficaces pour localiser l'atome d'hydrogène engagé dans une liaison hydrogène. Les plus grandes avancées observées pour la diffraction neutronique ne sont pas seulement dues à l'amélioration des diffractomètres ou des méthodes de détermination structurale, comme pour la diffraction des rayons X, mais également à la disponibilité des cryostats qui permettent une baisse de la température jusqu'à 5°K. Le passage des appareils de diffraction des rayons X utilisant les films aux appareils utilisant les détecteurs uni et bidimensionnels et la possibilité de collecte de données à basse température utilisant l'azote ou l'hélium liquides ont permis une augmentation de la précision des mesures d'intensités diffractées ce qui a rendu la localisation de l'atome d'hydrogène possible. La capacité de localiser cet atome a augmenté avec la sophistication des diffractomètres automatiques et des logiciels de traitement des données.

Les méthodes d'études de la liaison hydrogène peuvent être classées par catégorie comme suit : (1) spectroscopique, (2) diffraction, (3) thermochimique, et (4) théorique. Les méthodes spectroscopiques incluent infrarouge, Raman, et RMN. La diffraction inclut la diffraction de rayon X et des neutrons. La méthode thermochimique inclut la calorimétrie de chauffage des mélanges ou des dilutions et de la détermination des enthalpies directement par la mesure des constantes

d'équilibre. Le calcul théorique inclut la méthode ab-initio, la méthode semi-empirique, et la méthode empiriques.

II- Définition et catégories des liaisons hydrogène

La liaison d'hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. Elle est formée quand l'électronégativité définie par Pauling (*Pauling, 1939*), de D relativement à H dans la liaison covalente D-H est de telle sorte que l'électron de H est déplacé vers D de façon à ce que l'atome d'hydrogène soit partiellement chargé. Pour qu'un atome A soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons π polarisables.

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de Van Der Waals et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente et une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals.

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

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

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

Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles (tableau I).

Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires quand ils font partie de deux molécules différentes. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites homonucléaires et quand D et A sont différents elles sont dites hétéronucléaires.

Tableau: Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles

	Liaisons fortes	Liaisons modérées	Liaisons faibles
L'interaction D-H...A	Majoritairement covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
Distances	D-H \approx H...A	D-H < H...A	D-H \ll H...A
H...A (Å)	~1.2-1.5	~ 1.5-2.2	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D-H...A (°)	175-180	130-180	90-150
Energie de la liaison (kcal. mol ⁻¹).	14-40	4-15	<4
Suggérée par Emsley(1980).			
Vibrations symétriques de valence ν_s en IR (cm ⁻¹) ^a	25%	10-25%	<10%
RMN H ¹ ppm	14-22	<14	-----
	-Dimères en phase gazeuse d'acides forts ou de bases fortes.	- Acides. - Alcools. - Phénols - Hydrates.	-Dimères en phase gazeuse d'acides faibles ou de bases faibles.
Exemples	-Pseudohydrates. -Complexes d'acide fluorhydrique.	- Toutes les molécules biologiques	- Liaisons type C-H...O/N. - Liaisons type O/N-H... π .

a: Rapport de ν_s de l'atome d'hydrogène non-engagé dans une liaison hydrogène et engagé dans une liaison hydrogène.

1- Liaisons hydrogène fortes :

Les liaisons hydrogène fortes sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur. Les exemples de groupes donneurs et de groupes accepteurs sont consignés dans le tableau II.

Une déficience d'électrons dans l'atome donneur, provoque une attirance de l'électron de l'atome d'hydrogène vers cet atome, augmentant ainsi la charge positive du proton, alors que l'excès d'électron dans le groupe accepteur augmente la charge négative le poussant à créer ainsi une interaction avec le proton. Cette façon de se lier, fait que la liaison hydrogène forte est parfois appelée liaisons hydrogène ionique. Les liaisons hydrogènes fortes sont aussi formées quand la conformation de la molécule est telle, qu'elle force les groupes donneurs et les groupes accepteurs

neutres à se lier par le biais d'un atome d'hydrogène. Elles sont connues dans ce cas sous le nom de liaisons hydrogène fortes forcées.

2- Liaisons hydrogène modérées :

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

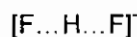
3- Liaisons hydrogène faibles :

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

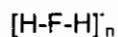
Tableau I: Groupes donneurs et accepteurs des différentes catégories de liaisons hydrogène:

Liaisons hydrogène fortes

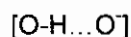
Donneurs et accepteurs



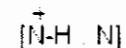
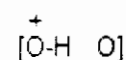
Ion symétrique d'hydrobifluorure (ion hydrobifluorure)



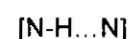
Anions dans les composés contenant HF



Anions organiques contenant de l'hydrogène, hydrogène phosphates et sulfates, ions carboxylates



Ions hydroxonium, pseudo hydrates, éponges de protons



Liaisons hydrogène modérées

Donneurs et accepteurs

O-H, P-O-H, H-O_w-H



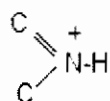
Donneurs seulement

NH₄⁺

-NH₃⁺

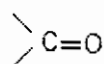
NH₂⁺

S-H



C-N(H)H

Accepteurs seulement



N=O



Eau, hydrates, alcools, acides carboxyliques, phénols
carbohydrates, oligo et polysaccharides nucléosides
nucléotides et acides nucléiques.

Amines secondaires, amides, carbamates, hydrazides
purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides
peptides, protéines (chaîne principale et chaîne latérale).

Sels d'ammonium

Acides aminés sous forme de zwitterions

Cystéine

Protéines (chaîne latérale, acides nucléiques à bas pH)

Amines primaires, pyrimidines, purines, barbiturates.

Ethers, carbohydrates, oligo- et polysaccharides.

Carboxylates, Acides aminés sous forme de zwitterions
acides carboxyliques, cétones, esters, N-oxides, pyrimidines
purines, nucléosides, nucléotides, acides nucléiques
peptides, protéines (chaîne principale).

Oxyanions, nitrates, chlorates, sulfates, phosphates.

Amines tertiaires.

Purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides
acides nucléiques.

Composés nitriques aromatiques.

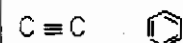
Méthionine.

Liaisons hydrogène faibles

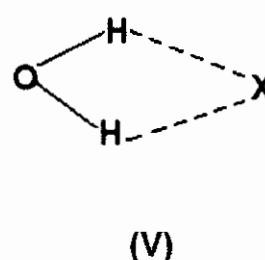
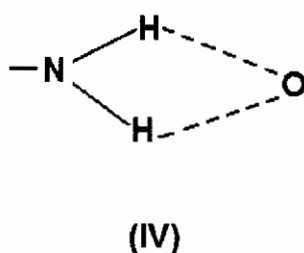
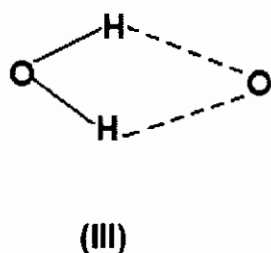
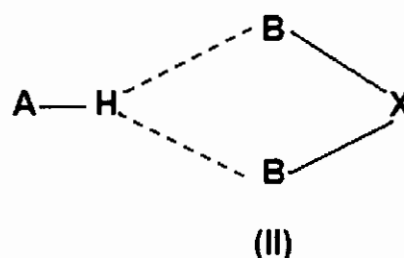
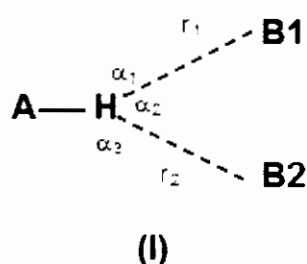
Donneurs

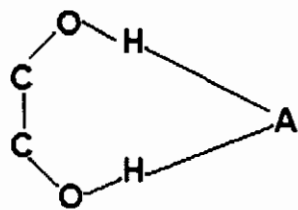
C-H

Accepteurs

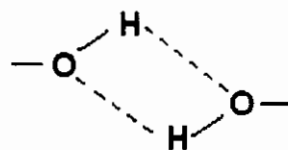


Dans les structures cristallines, les liaisons hydrogène fortes sont presque linéaires avec la seule possibilité d'un accepteur, alors que les liaisons hydrogène modérées peuvent impliquer deux accepteurs avec plusieurs modes de liaisons. Si les liaisons présentent la configuration de (I) ou de (II), dans la figure suivante, elles sont dites liaisons hydrogène à trois centres (*three-center hydrogen bond*), dans ce cas l'atome d'hydrogène est engagé dans trois liaisons, une covalente, et deux hydrogène. L'atome d'hydrogène étant soumis à des forces attractives, il se situe dans le plan A, B1, B2 avec $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 360^\circ$. Les liaisons hydrogène à trois centres présentant la configuration (II) sont dites chélatées. Les configurations (III), (IV) et (V) correspondent à des liaisons hydrogène à deux centres (*two-center hydrogen bond*) où l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison covalente et une liaison hydrogène elles sont aussi dites chélatées. La configuration (VI) est aussi dite liaison hydrogène chélatée et la configuration (VII) est dite liaison hydrogène tandem.





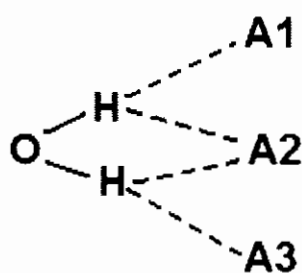
(VI)



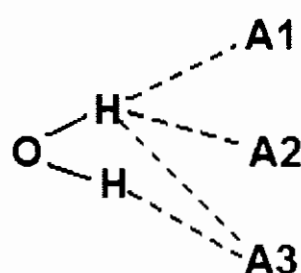
(VII)

Les liaisons hydrogène à trois centres peuvent être vues comme une déficience en protons, c'est-à-dire plus d'atomes accepteurs que de protons. Ce sont les liaisons les plus communes dans les molécules biologiques. Les liaisons hydrogène à quatre centres (*four-center hydrogen bonds*), dans lesquelles il y'a présence de trois accepteurs, sont rarement observées dans les structures cristallines (<5%). Elles sont présentes quand tous les angles D-H...A sont supérieurs à 90° et que l'interactions H...A est plus longue que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres. Dans certains cas cette interaction n'est pas considérée comme une liaison hydrogène.

La combinaison de liaisons hydrogène à trois centres et chélatées (VII) et (VIII) est aussi observée dans les structures cristallines mais elle est à très faible taux.



(VII)



(VIII)

III- Description d'un réseau de liaisons hydrogène dans une structure cristalline. Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène:

La chimie organique s'est classiquement basée sur la préparation et l'étude des propriétés des molécules individuelles. Cependant, la compréhension et l'utilisation de la nature des interactions entre les molécules sont devenues dans le temps indispensables pour élucider certains phénomènes.

Une des plus fortes et des plus importantes interactions assurant la cohésion des structures des composés organiques est la liaison hydrogène. Ce type d'interaction est régi par des forces intermoléculaires dont les propriétés énergétiques et géométriques sont moins bien comprises que celles des interactions classiques.

Les moyens pour caractériser, comprendre et prévoir les conséquences d'une telle interaction sont restés longtemps énigmatiques. Le besoin d'une méthode systématique pour l'établissement du modèle de liaisons hydrogène (connectivité) a poussé Etter à proposer une méthode d'établissement d'un graphe de liaisons hydrogène (Etter, 1990). Cette méthode a été bien décrite et développée par Etter, McDonald et Bernstein en 1990, puis par Etter et par Bernstein en 1991 et par Bernstein et ses collaborateurs en 1995, avec comme support de leur méthode des exemples de son application à des composés déjà étudiés et contenant des liaisons hydrogène (Etter et al., 1990), (Etter, 1991), (Bernstein, 1991) et (Bernstein et al., 1995).

L'utilisation de la méthode préconisée par Etter et par Bernstein, nécessite la connaissance et la compréhension de la coopération du système de liaisons hydrogène dans la structure cristalline, c'est-à-dire la structure des liaisons hydrogène dans le cristal. Afin d'établir cette structure on doit tout d'abord passer par la connectivité (figure1) puis aller à la géométrie. On fait référence à la connectivité en parlant du modèle des liaisons hydrogène dans un cristal (*hydrogen bonding pattern*).

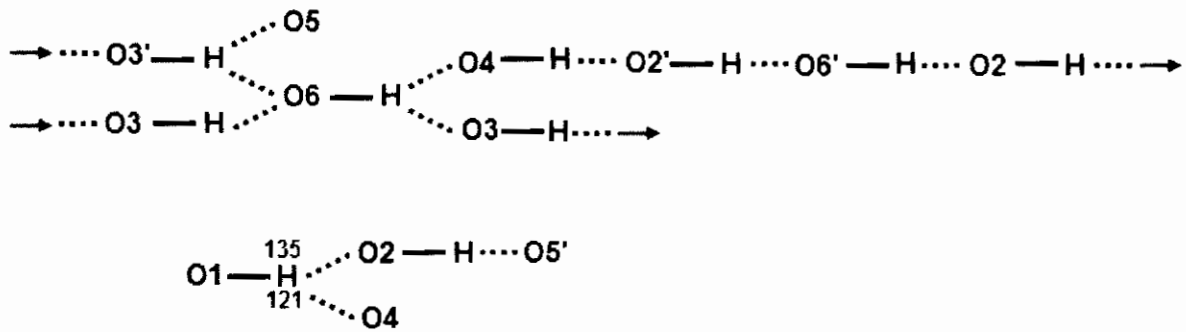


Figure1: Exemple de modèle de liaisons hydrogène dans la cellulose
(Jeffrey et Saenger, 1991)

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

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

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

- 1- Repérage des différentes liaisons hydrogène symétriquement indépendantes.
 - 2- Identification du motif de chaque liaison en utilisant les notations décrites ci-dessus.
 - 3- Détermination du graphe unitaire du modèle des liaisons hydrogène.
 - 4- Détermination du graphe binaire ou deuxième niveau du modèle des liaisons hydrogène en combinant les différentes liaisons. Le graphe binaire de base est celui mettant en jeu le plus petit degré (plus petit nombre d'atomes) et le graphe binaire complexe est celui mettant en jeu le plus grand degré (plus grand nombre d'atomes).
- Rq: Selon la complexité des structures, on peut passer à des niveaux supérieurs en combinant plusieurs liaisons hydrogène.*

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

CHAPITRE III

LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE DIGLYCINIUM SULFATE



LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE DIGLYCINIUM SULFATE (DGS)

I- Introduction

La glycine ou glycolle, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, est un acide aminé présent dans tous les tissus de l'organisme. Au niveau du système nerveux central, elle joue le rôle de neurotransmetteur et de neuromodulateur. Elle est synthétisée à partir de la sérine sous l'influence d'une hydroxy-méthyl-transférase.

Le radical du glycolle se réduit à un atome d'hydrogène. Bien qu'il soit le moins polaire de tous les acides aminés, le glycolle confère peu de propriétés à la protéine.

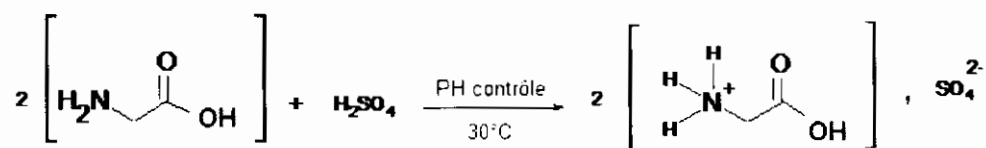
Le glycolle représente environ 5 % des acides aminés des protéines de notre organisme. Certains aliments sont riches en glycolle : orge, riz, gélatine ; d'autres en sont pauvres : lait, pommes de terre.

En plus des structures des différentes formes de glycine (α -glycine (*Power et Turner, 1976*) et β -glycine (*Drebushchak et al., 2002*)), une série de composés à base de glycine a été reportée dans la littérature : diglycinium sulfate monohydrate (*Cano et Martinez-Carrera, 1974*), triglycinium sulfate (*Kay et Kleinberg, 1973*), et glycinium sélénate (*Ondraček, 1992*). Le composé présenté dans cette étude est le diglycinium sulfate (*Cherouana et al., 2002*).

II- Synthèse

De beaux cristaux blancs, parallélépipédiques correspondant au composé diglycinium sulfate ont été obtenus après un mois d'évaporation d'une solution équimolaire de glycine et d'acide sulfurique, préparée en faisant dissoudre de la glycine dans un minimum d'eau à une température de 30°C et en rajoutant de l'acide

sulfurique après dissolution totale de la glycine. La solution est maintenue en agitation et à pH contrôlé pendant 45 minutes.



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

L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal de couleur blanche et de dimension (0.5 x 0.4 x 0.3 mm) ont été réalisés sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS Mach3 muni d'un détecteur bidimensionnel CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau I.

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement :

Données cristallographiques :

$2\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2^+ \cdot \text{SO}_4^{2-}$.

Radiation $K\alpha$ du Mo.

Mr = 248.23.

Paramètres de maille à partir de 12129 réflexions.

Orthorhombique. Pbc_a.

$\theta = 3.6\text{-}26.4^\circ$.

a = 8.9350(4) Å.

$\mu = 0.35 \text{ mm}^{-1}$

b = 10.2770(3) Å.

T = 293(2) K .

c = 21.760(3) Å.

Parallélépipédiques, incolores.

V = 1998.48(11) Å³.

0.5 x 0.4 x 0.3 mm.

Z = 8.

Dx = 1.65 mg m⁻³.

Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre Enraf-Nonius Mach3

R_{int} = 0.092.

Kappa CCD.

$\Theta_{\text{max}} = 26.4^\circ$.

Mode de balayage : ϕ .

h = -11 → 11.

Correction d'absorption : Aucune.

k = -12 → 12.

12129 réflexions mesurées.

l = -27 → 25.

1997 réflexions indépendantes.

1844 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

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 (Farrujia, 1999).

Un fragment de la structure du composé a été localisé par le programme SIR 92 (Altomare et al., 1993), les autres atomes, y compris les atomes d'hydrogène, ont été localisés sur des cartes de Fourier différences.

L'affinement de la structure a été effectué en utilisant le programme SHELXL97 (Sheldrick, 1997) et en considérant les facteurs d'agitation thermique de tous les atomes, autres que les atomes d'hydrogène, anisotropes. Ceux des atomes d'hydrogène sont définis comme isotropes telle $B(H) = 1.2B(X)$, X étant l'atome auquel est lié l'atome d'hydrogène. Cet affinement a révélé une agitation thermique anisotrope assez élevée pour l'atome d'oxygène O2B (figure1). Cette agitation qui s'effectue perpendiculairement au plan du groupe carboxyle, est due à un désordre généré par l'oscillation du bras C1B-O2B.

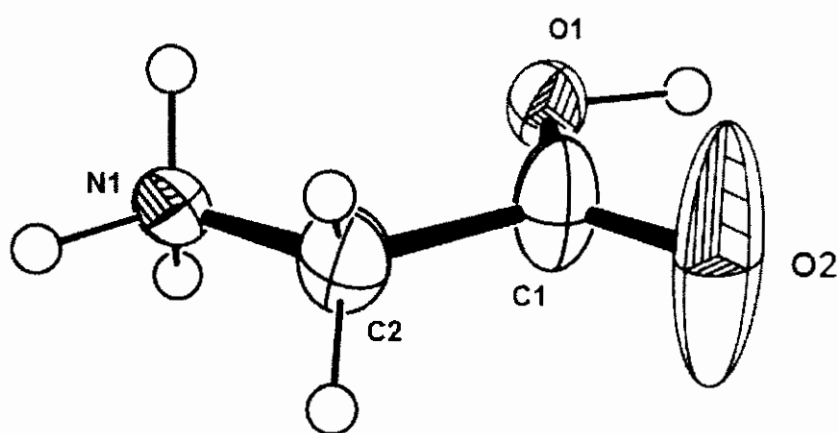


Figure1: ORTEP (Farrujia, 1997) montrant l'agitation thermique élevée de l'atome O2 de la glycine B

Afin de palier à ce problème, un nouvel affinement en distribuant les atomes C1B et O2B sur deux positions à égales multiplicités a été effectué et a conduit aux facteurs de reliabilité pondérés et non pondérés de 9.8% et 3.4%, et une estimée de la variance de 1.10 (tableau II). Les positions des différents atomes et leurs facteurs d'agitation thermique sont consignés dans les tableaux I et III de l'annexe 1.

Tableau II : Affinement de la structure.

Affinement en F^2

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.034$

$R_w(F^2) = 0.098$

$S = 1.10$

1997 réflexions

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0331P)^2 + 0.3591P]$

Où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

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

$\Delta\rho_{\max} = 0.25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0.38 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

IV- Description de la structure :

L'unité asymétrique du diglycinium sulfate est constituée de deux cations glycines et un anion sulfate (figure2).

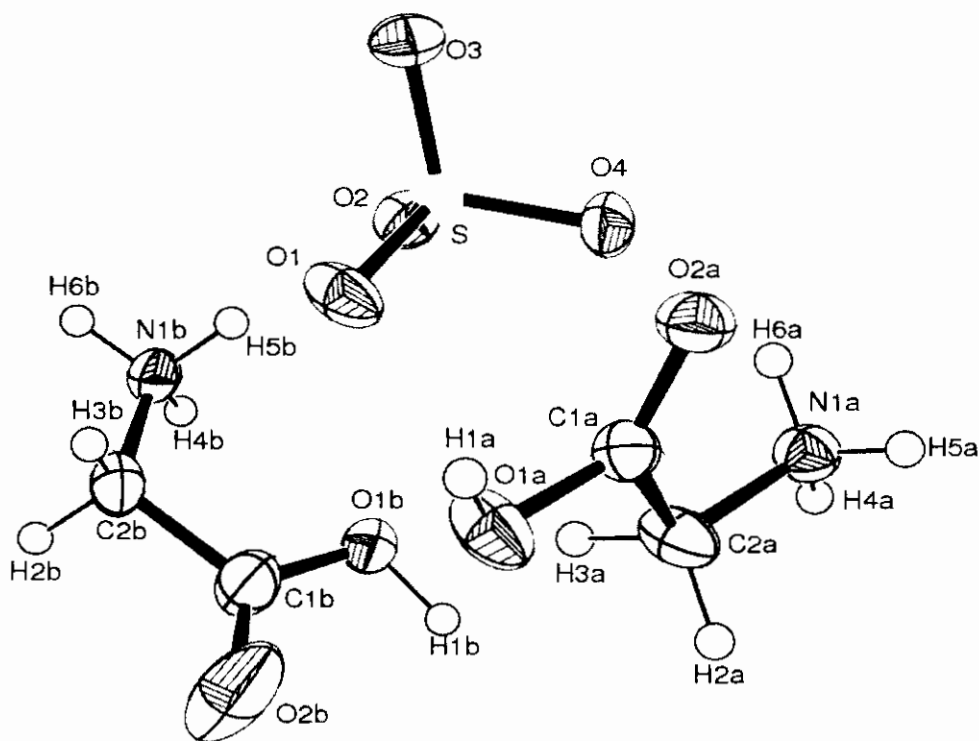


Figure2 : ORTEP-3 (Farrugia, 1997). Unité asymétrique de la DGS

La protonation des deux glycines a lieu sur le groupement amine du composé, seul site susceptible de recevoir un proton.

Les distances et les angles interatomiques dans les deux glycines A et B (tableau III et figure3) ne sont pas différentes et sont comparables à celles observées dans les

composés diglycinium sulfate monohydrate (Cano et Martinez-Carrera, 1974) et glycinium sélénate (Ondraček, 1992)

Tableau III: Distances interatomiques dans les deux glycines A et B

Glycine A			Glycine B		
Atome 1	Atome2	Distance (Å)	Atome1	Atome2	Distance (Å)
C1A	O1A	1.308(2)	C1B	O1B	1.307(8)
C1A	O2A	1.213(2)	C11B	O1B	1.310(8)
O1A	H1A	0.8200	C1B	O2B	1.207(8)
N1A	C2A	1.466(2)	C11B	O21B	1.201(8)
N1A	H4A	0.8900	O1B	H1B	0.88(3)
N1A	H5A	0.8900	N1B	C2B	1.474(2)
N1A	H6A	0.8900	N1B	H4B	0.8900
C1A	C2A	1.500(2)	N1B	H5B	0.8900
C2A	H2A	0.9700	N1B	H6B	0.8900
C2A	H3A	0.9700	C11B	C2B	1.515(8)
			C1B	C2B	1.517(8)
			C2B	H2B	0.9700
			C2B	H3B	0.9700

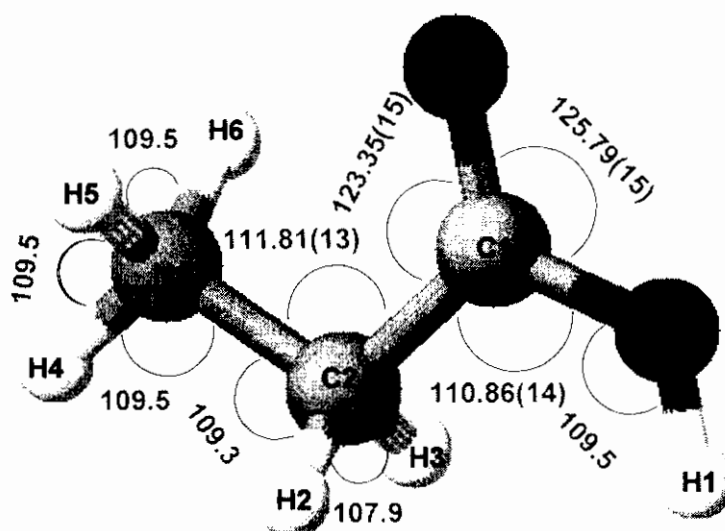


Figure3: Angles de liaisons (°) dans les glycines A et B

Les valeurs des angles de torsion dans les deux cations ($O1A-C1A-C2A-N1A = 176.71(15)^\circ$ et $N1B-C2B-C1B-O1B = 23.9(7)^\circ$) montrent deux conformations différentes pour les deux glycines (figure4). Ce phénomène n'a pas été observé dans le composé isotype à la DGS : diglycinium sélénate (Olejnik & Lukaszewicz, 1975).

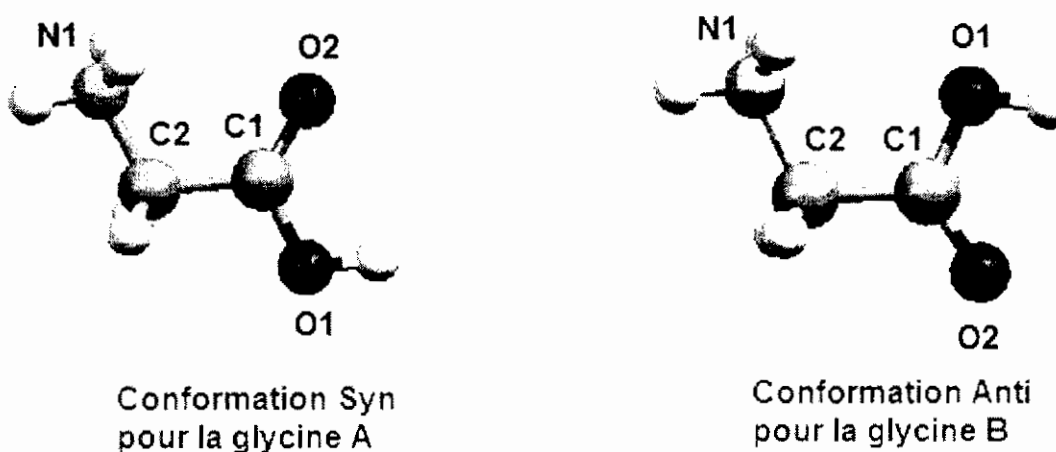


Figure 4 : Conformations des deux glycines A et B dans la DGS.

L'écart de l'atome d'azote du plan moyen formé par les autres atomes de la glycine [$0.075(15)$ Å pour la glycine A et $0.170(15)$ Å pour la glycine B] montre une très légère différence dans la planéité des deux cations.

La géométrie de l'anion sulfate dans la DGS est tétraédrique et les valeurs des distances et des angles (tableau2 annexe I) sont comparables à celles observées dans les structures à base d'anions sulfate.

L'empilement cristallin de la DGS est formé par une succession d'une couche de glycine A et de deux couches mixtes glycineB-sulfate (figure5). Ces couches s'alternent suivant l'axe c et se développent parallèlement à l'axe b.

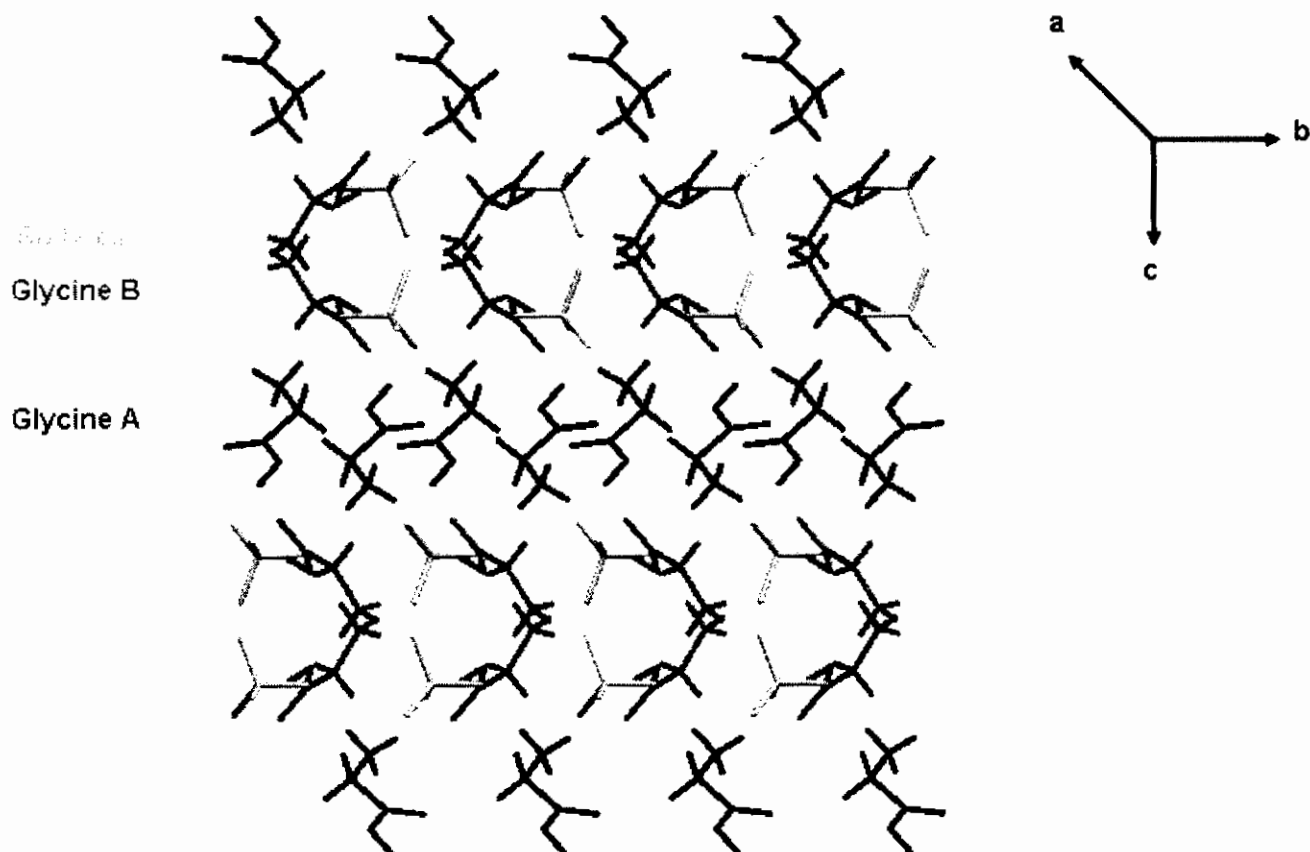


Figure5: Empilement de la structure parallèlement au plan (bc)

Ces couches de cation A, cation B-sulfates, se développent de la même façon suivant l'axe a (figure6) donnant ainsi naissance à un grillage formé par les différentes entités et se développant suivant les trois directions de l'espace. La jonction de ce grillage est assurée par des liaisons hydrogène cation-anion et cation-cation.

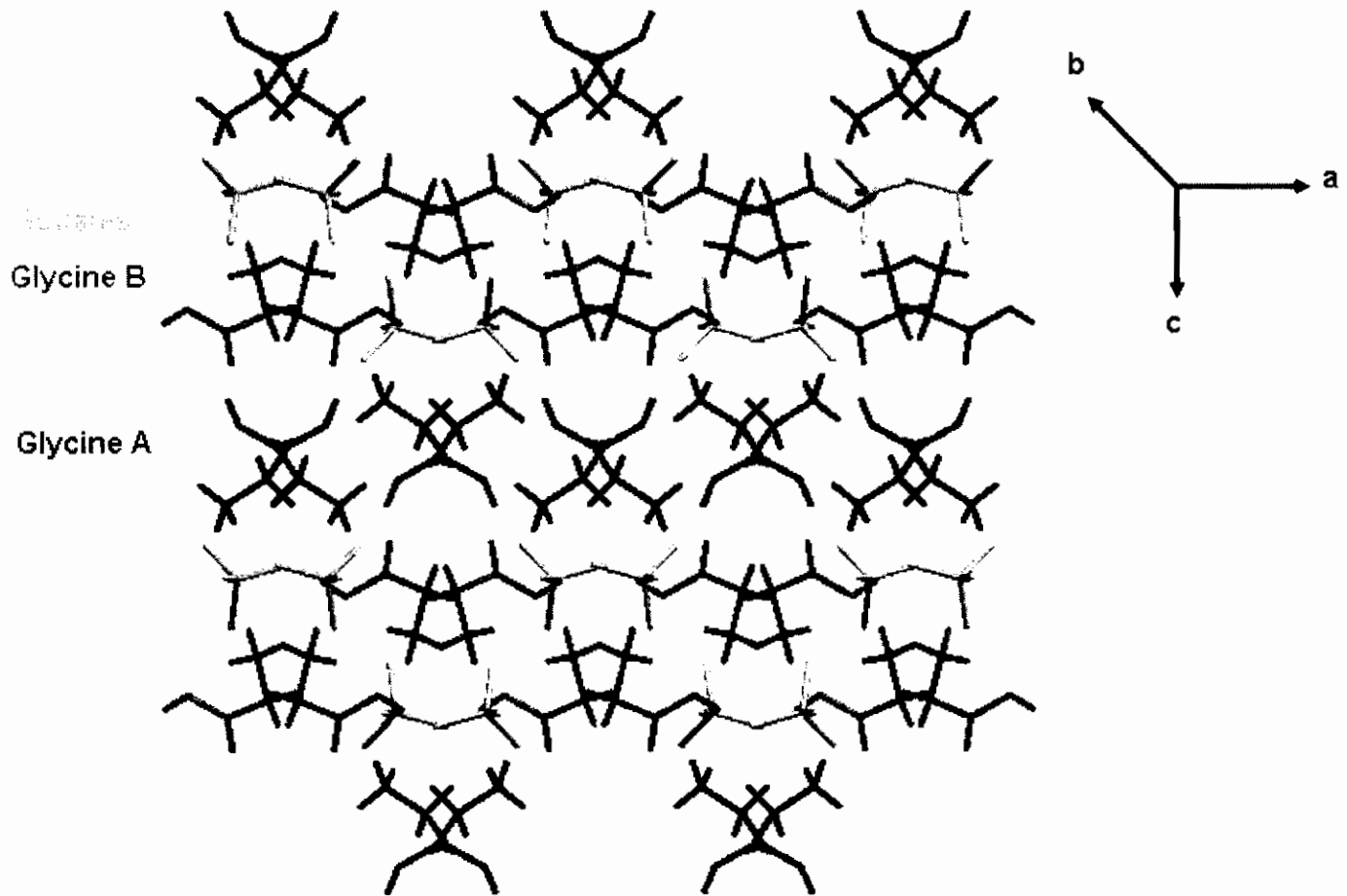


Figure6: Empilement de la structure suivant le plan (ac)

V- Liaisons hydrogène dans la DGS :

La structure cristalline de la DGS est principalement construite sur la base d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogènes moyennement fortes de type N-H...O et O-H...O entre les cations et entre les cations et les anions. Une interaction faible inter-cations de type C-H...O contribue elle aussi à l'élaboration de l'édifice cristallin de la DGS (tableau IV). Les cations glycinium sont à la fois donneurs et accepteurs de protons, selon le groupe interagissant.

Tableau VI : Liaisons hydrogènes dans la DGS

D	H	A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1A	H1A	O1 ⁱ	0.82	1.77	2.567(2)	164
O1B	H1B	O4 ⁱⁱ	0.88(3)	1.70(3)	2.573(2)	172(3)
N1A	H4A	O2 ⁱⁱⁱ	0.89	1.92	2.762(2)	156
N1B	H4B	O2 ^{iv}	0.89	1.96	2.838(2)	170
N1A	H5A	O2A ^v	0.89	2.131	2.958(2)	154.28
N1B	H5B	O3 ^{vi}	0.89	1.96	2.851(2)	175
N1A	H6A	O21B ^v	0.89	2.48	3.018(6)	119
N1A	H6A	O2B ^v	0.89	2.56	3.177(6)	127
N1A	H6A	O4 ^{vii}	0.89	2.03	2.805(2)	145
N1B	H6B	O3	0.89	1.93	2.813(2)	170
N1B	H6B	O1	0.89	2.65	3.285(1)	128.26
C2A	H3A	O2A ^{viii}	0.97	2.51	3.264(2)	134

Codes de symétrie : (i) $\frac{1}{2}-x; y-\frac{1}{2}; z$; (ii) $-\frac{1}{2}-x; y-\frac{1}{2}; z$; (iii) $-x; 1-y; 1-z$; (iv) $-x; y-\frac{1}{2}; 3/2-z$; (v) $-x; -y; 1-z$; (vi) $\frac{1}{2}+x; y; 3/2-z$; (vii) $\frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}-y; 1-z$; (viii) $\frac{1}{2}-x; \frac{1}{2}+y; z$.

V-1- Environnement des différentes entités :

Le Cation A établit trois liaisons hydrogènes avec trois anions sulfates différents, dont deux de type N-H...O et une de type O-H...O. On note aussi pour ce cation deux autres interactions, de type N-H...O avec l'oxygène désordonné du cation B et de type C-H...O avec un cation similaire A (figure7). La seule liaison hydrogène à trois centres observée pour ce cation est celle mettant en jeu l'atome d'hydrogène H6A du groupement NH₃⁺. Toutes les autres liaisons sont à deux centres.

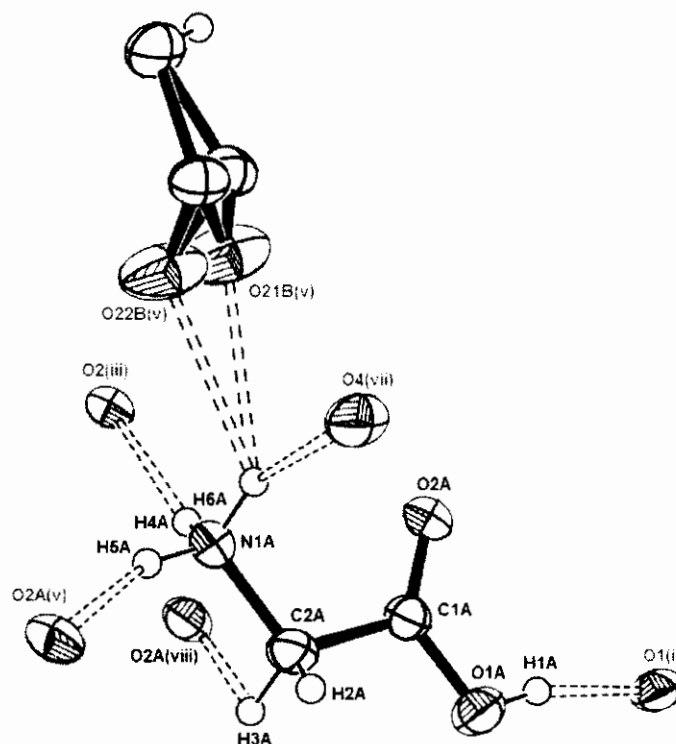


Figure7 : Liaisons hydrogènes autour du cation A dans la DGS

(Par soucis de clarté seuls les atomes engagés dans les liaisons hydrogène sont représentés)

Le cation B est engagé dans cinq liaisons hydrogène avec quatre anions sulfates dont quatre de type N-H...O et une de type O-H...O. Dans ces cinq liaisons le cation B est donneur de proton, cependant, il est une fois accepteur face à un autre cation A par son atome d'oxygène O2B. Contrairement à ce qui a été observé pour le cation A, le cation B n'a aucune interaction avec un cation similaire B.

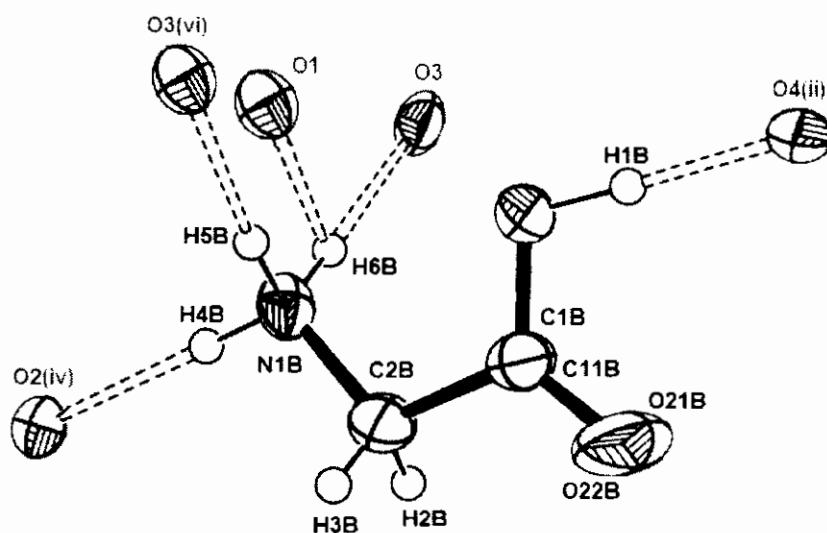


Figure8: Liaisons hydrogène autour du cation B de la DGS.

(Par soucis de clarté seuls les atomes engagés dans les liaisons hydrogène sont représentés)

V-2- réseau de liaisons hydrogène dans la DGS:

V-2-a- Liaisons hydrogène de type N-H...O :

Les liaisons types N-H...O sont exclusivement établies entre les atomes d'hydrogène des groupements NH_3^+ des deux cations A et B et les atomes d'oxygène des groupements carboxyliques des deux cations A et B et de l'anion sulfate. Elles se présentent sous forme d'une chaîne infinie en partant de H5B et H6B et d'une chaîne finie en partant de H4B (figure 9).

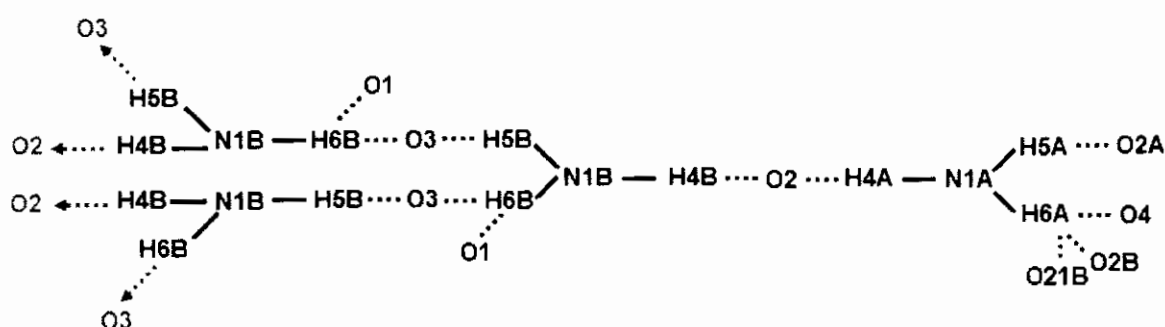


Figure9: Liaisons hydrogène type N-H...O dans la DGS

Cette chaîne de liaisons hydrogène peut être subdivisée en deux sous chaînes. La première sous-chaîne est une succession linéaire en zigzag de liaisons hydrogène cation-anion formées entre le cation B et l'anion sulfate. Cette succession est formée par une suite d'interactions modérées ($\leftarrow \text{N1B-H6B} \dots \text{O3} \dots \text{H5B-N1B} \rightarrow$) se développant suivant l'axe a. Cette succession de liaisons hydrogène crée les couches mixtes cation B-anion sulfate parallèles à l'axe a, décrites ci-dessus (figures 5 et 6).

La jonction entre les différentes couches cation A et cation B-sulfate (figures 5 et 6) est assurée par la deuxième sous-chaîne de liaisons hydrogène, qui est une chaîne finie et ramifiée. Cette sous-chaîne est formée de liaisons hydrogène modérées entre les deux cations A et B et entre l'anion et ces deux derniers. L'interaction cation A-cation A ($\text{N1A-H5A} \dots \text{O2A}$) assure la jonction des couches de cation A décrites précédemment. L'interaction cation A-anion et cation A-cation B assure la cohésion du cristal selon la direction (101) en reliant les deux différentes couches représentées dans les figures 5 et 6.

V-2-b- Liaisons hydrogène de type O-H...O :

Dans la structure de la DGS, Les liaisons de type O-H...O sont au nombre de deux (figure10), elles sont établies entre les cations A et B et l'anion sulfate. Ces deux liaisons sont les plus fortes liaisons hydrogène de la DGS, elles assurent principalement la jonction des deux différentes couches (couche de cation A et couche cation B-sulfate)

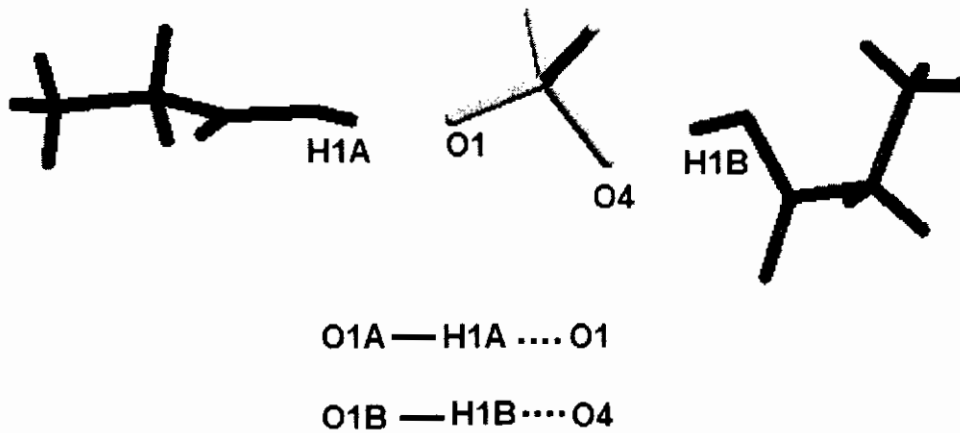


Figure10 : Liaisons hydrogène type O-H...O dans la DGS

V-2-c- Liaisons hydrogène de type C-H...O :

Une seule interaction faible type C-H...O est observée dans la structure de la DGS (figure11). Cette interaction, entre deux cations similaires A, renforce la couche de cation A en contribuant à la jonction de cette dernière.

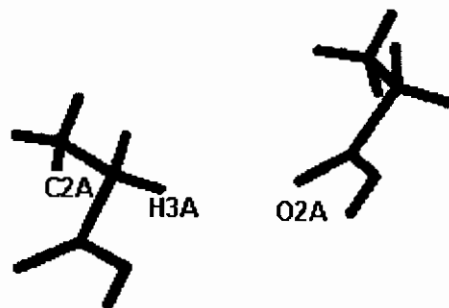


Figure11: Liaison hydrogène type C-H...O dans la DGS.

La structure de la DGS est principalement construite sur la base de deux types de liaisons hydrogène N-H...O et O-H...O. Les liaisons O-H...O sont nettement moins nombreuses que les liaisons type N-H...O, mais sont d'une importance primordiale car elles sont les plus fortes.

La différence de conformation des deux cations A et B réside dans la différence d'orientation des liaisons hydrogène dans lesquelles sont engagés ces deux cations. L'orientation des liaisons hydrogène du cation A est de part et d'autre de l'axe de la molécule (C1-C2), alors que l'orientation des liaisons hydrogène du cation B, et surtout de la plus forte liaison, est du même côté par rapport à l'axe de la molécule (C1-C2) (figure12).

Le léger désordre observé au niveau du bras C2B-O2B peut être expliqué par le fait que toutes les liaisons hydrogène établies par le cation B sont linéaires (dans la même couche), et que la seule liaison en dehors de cette couche est celle mettant en jeu l'atome d'oxygène O2B. Cette différence d'orientation des liaisons hydrogène fait en sorte que l'atome d'oxygène O2B et l'atome auquel il est lié C2B soit attirés dans deux directions différentes, cette attraction génère une oscillation du bras C2B-O2B entre ces deux directions créant ainsi un désordre au niveau des deux atomes.

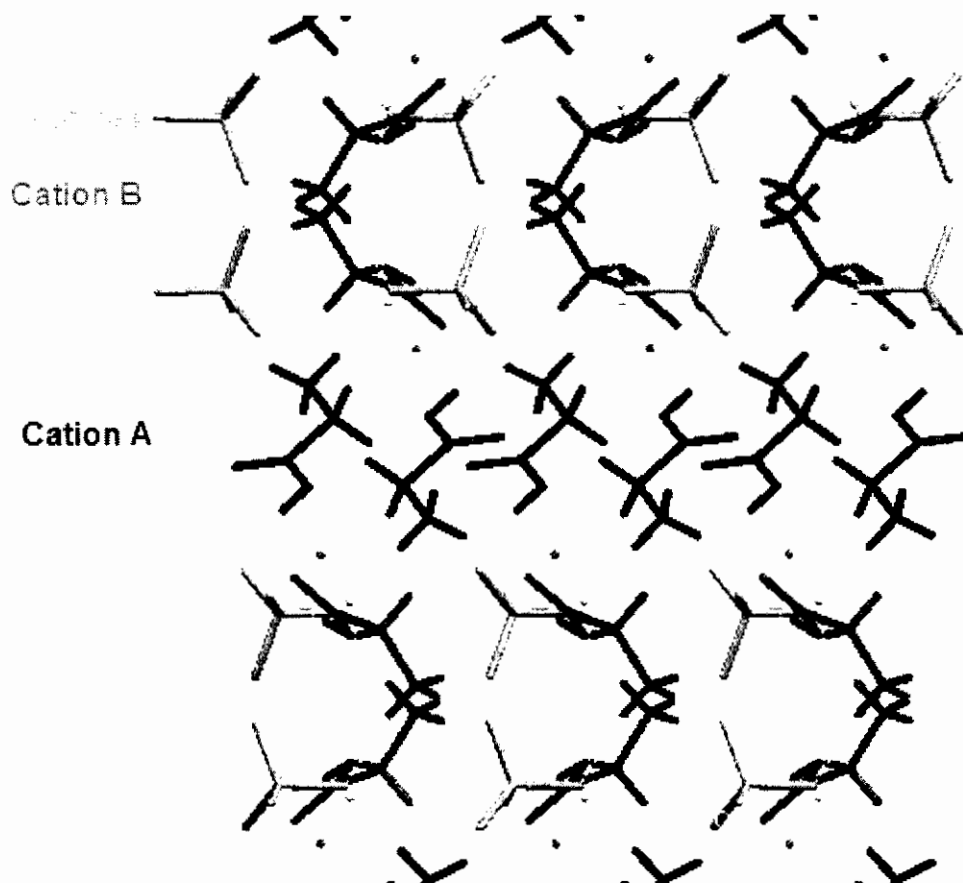


Figure12: Réseau de liaisons hydrogène dans la DGS.

V-3- Graphe du modèle des liaisons hydrogènes de la structure:

La structure cristalline de la DGS est assurée par onze liaisons hydrogènes différentes (a,...,k). Ces liaisons inter-cations et cation-anion ont des motifs différents (figures 13 et 14 et diagonale du tableau V) composés majoritairement de chaînes finies. On observe un cycle pour une liaison O-H...O, cationA-cationA, et une chaîne infinie pour la liaison C-H...O (cationA-cationA).

Le premier niveau du graphe du modèle des liaisons hydrogène dans le composé DGS s'écrit donc :

$$N1 = DDDDDDDDC(4)R^2_2(10).$$

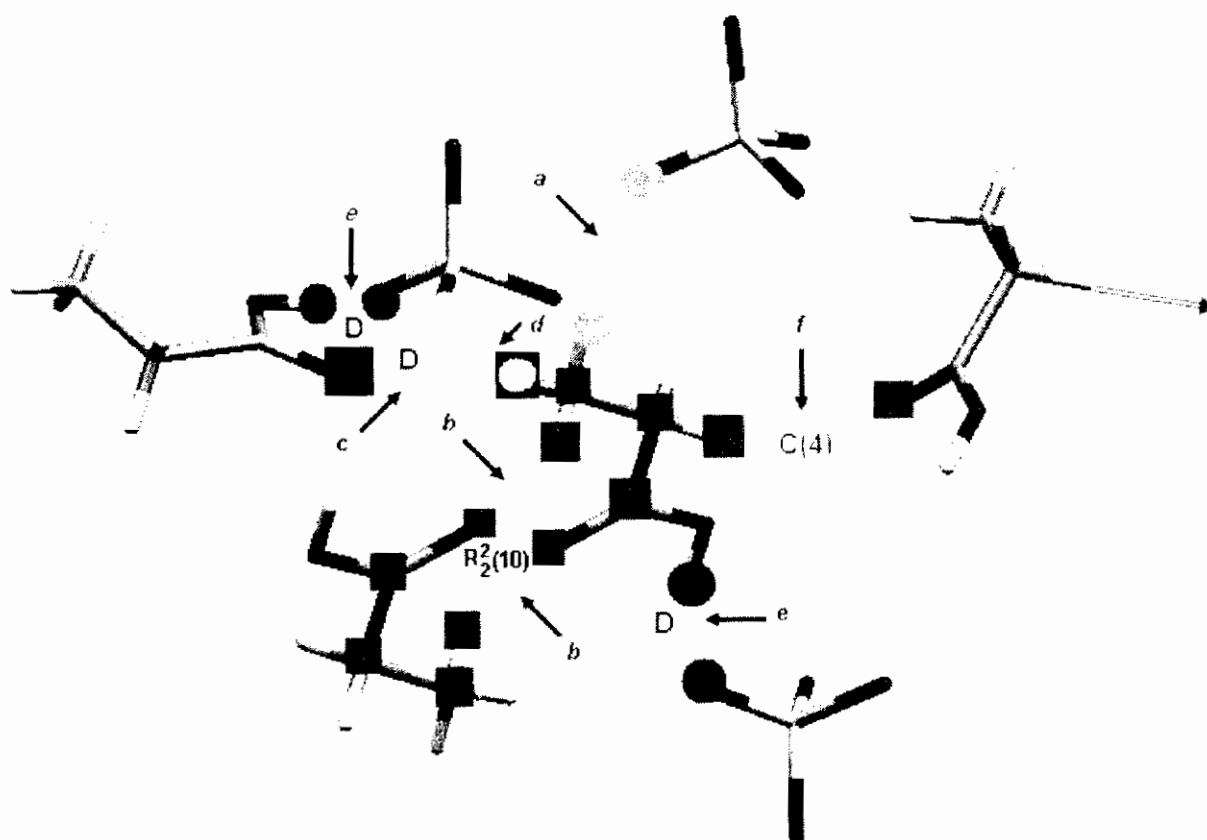


Figure13: Motifs des liaisons hydrogène autour du cation A

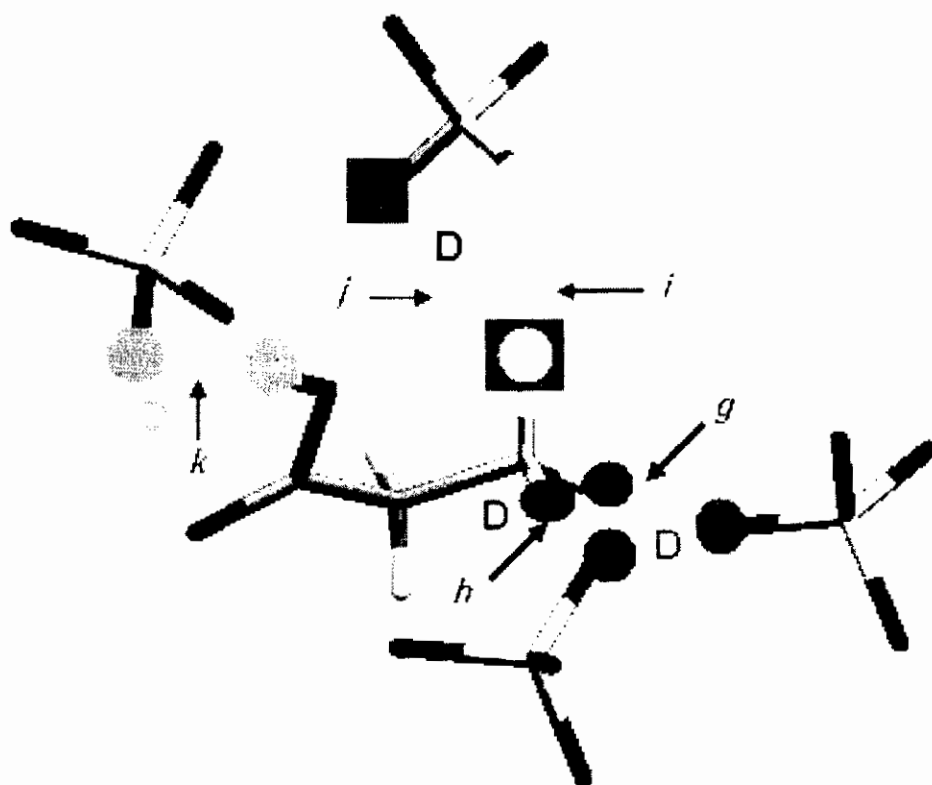


Figure14: Motifs des liaisons hydrogène autour du cation B

L'étude des graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène dans la DGS (tableau V et figure 15) met en évidence des chaînes finies pour les combinaisons des liaisons cationA-anion avec les liaisons cationB-anion, et des chaînes infinies pour les combinaisons des liaisons cationA-anion ou cationB-anion entre eux. Trois cycles seulement sont présents dans les graphes binaires.

Le graphe binaire de base pour ce composé est $N_2(a,h) = D^2_2(3)$ et le graphe binaire complexe est $N_2(d,e) = R^4_4(18)$.

- $N_2(a,d) = C_2^2(6)$
- $N_2(i,j) = R_2^2(4)$
- $N_2(e,h) = D_2^2(5)$

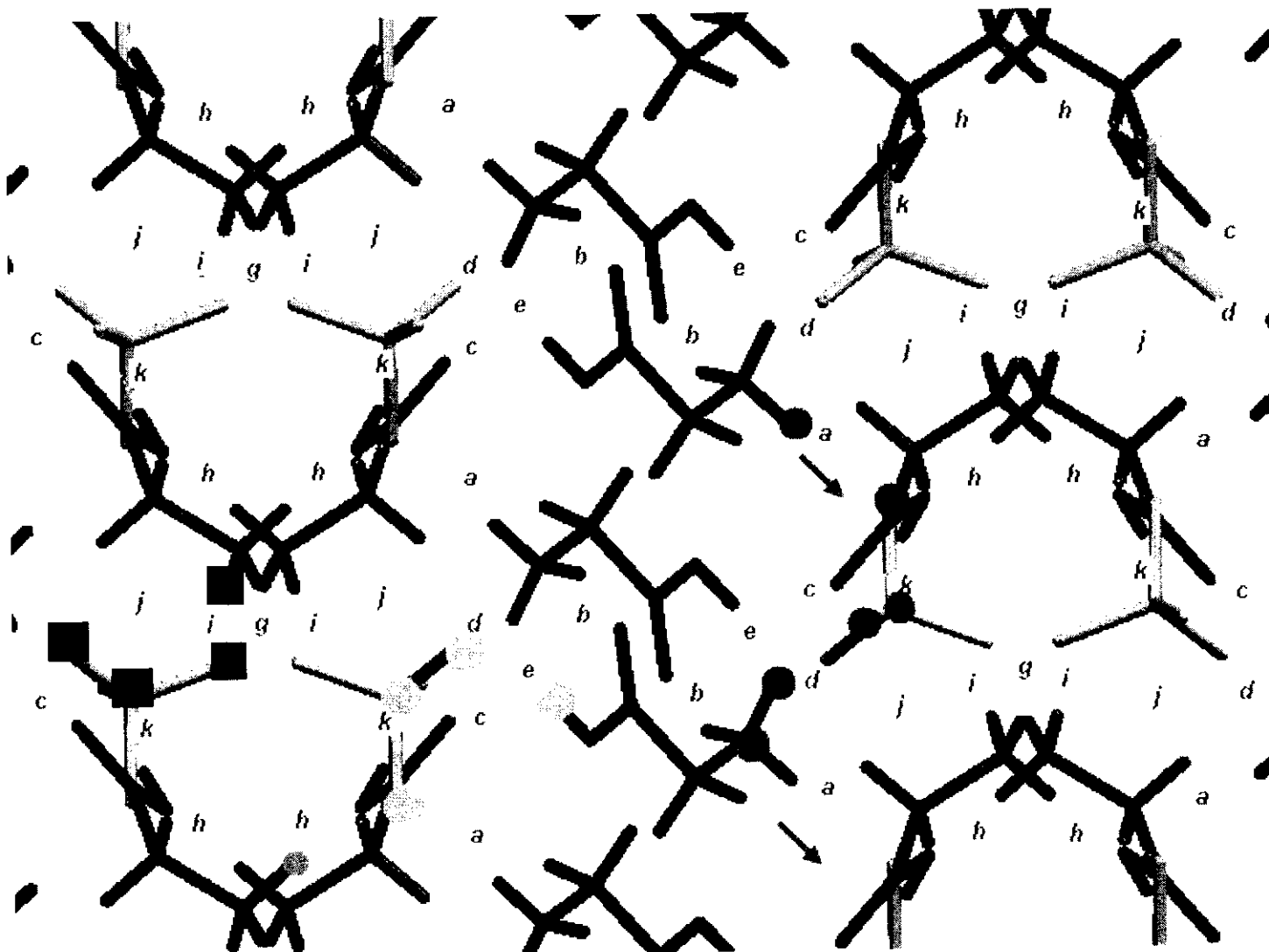


Figure15: Graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène dans la DGS

Tableau V: Graphe binaire du composé diglycinium sulfate (la diagonale du tableau correspond au graphe unitaire)

	a N1A-H4A...O2	b N1A-H5A...O2A	c N1A-H6A...O2B	d N1A-H6A...O4	e O1A-H1A...O1	f C2A-H3A...O2A	g N1B-H5B...O3	h N1B-H4B...O2	i N1B-H6B...O3	j N1B-H6B...O1	k O1B-H1B...O4
a N1A-H4A...O2	D	$D^3_3(10)[R^2_2(10)]$	$D^2_2(5)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(9)$	$D^3_3(11)$	$C^2_2(6)$	$D^2_2(3)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$
b N1A-H5A...O2A	$D^3_3(10)[R^2_2(10)]$	$R^2_2(10)$	$D^3_3(10)[R^2_2(10)]$	$D^3_3(10)[R^2_2(10)]$	$D^3_3(12)[R^2_2(10)]$	$C^2_2(5)[R^2_2(10)]$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact
c N1A-H6A...O2B	$D^2_2(5)$	$D^3_3(10)[R^2_2(10)]$	D	$D^2_2(3)$	$D^2_2(8)$	$D^3_3(11)$	$D^2_2(7)$	$D^2_2(7)$	$D^2_2(7)$	$D^2_2(7)$	$R^3_3(6)$
d N1A-H6A...O4	$C^2_2(6)$	$D^3_3(10)[R^2_2(10)]$	$D^2_2(3)$	D	$R^4_4(18)$	$D^3_3(11)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(3)$
e O1A-H1A...O1	$C^2_2(9)$	$D^3_3(12)[R^2_2(10)]$	$D^2_2(8)$	$R^4_4(18)$	D	$D^3_3(11)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(3)$	$D^2_2(3)$
f C2A-H3A...O2A	$D^3_3(11)$	$C^2_2(5)[R^2_2(10)]$	$D^3_3(11)$	$D^3_3(11)$	$D^3_3(11)$	C(4)	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact
g N1B-H5B...O3	$C^2_2(6)$	Pas de contact	$D^2_2(7)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	Pas de contact	D	$C^2_2(6)$	$C^2_2(4)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(9)$
h N1B-H4B...O2	$D^2_2(3)$	Pas de contact	$D^2_2(7)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	Pas de contact	$C^2_2(6)$	D	$C^2_2(6)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(9)$
i N1B-H6B...O3	$D^2_2(5)$	Pas de contact	$D^2_2(7)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	Pas de contact	$C^2_2(4)$	$C^2_2(6)$	D	$R^2_2(4)$	$C^2_2(9)$
j N1B-H6B...O1	$D^2_2(5)$	Pas de contact	$D^2_2(7)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(3)$	Pas de contact	$C^2_2(6)$	$C^2_2(6)$	$R^2_2(4)$	D	$C^2_2(9)$
k O1B-H1B...O4	$D^2_2(5)$	Pas de contact	$R^3_3(6)$	$D^2_2(3)$	$D^2_2(3)$	Pas de contact	$C^2_2(9)$	$C^2_2(9)$	$C^2_2(9)$	$C^2_2(9)$	D

VI-Discussion de la structure de la DGS :

L'étude comparative des liaisons hydrogène type N-H...O dans la structure de l' α -glycine et des deux cations glycinium dans la DGS révèle que l'environnement des deux cations réunis ressemble à celui de l' α -glycine (figure16). On note la présence de liaisons hydrogène à deux centres et à trois centres. Les liaisons hydrogène à trois centres chélatées et non chélatées observées dans l' α -glycine sont présentes respectivement dans le cation B et dans la cation A de la DGS. Les valeurs des distances H...A de ces liaisons dans les deux structures sont comparables. La diminution du nombre de liaisons hydrogène à trois centres dans les deux cations glycinium de la DGS, par rapport à l' α -glycine, est due à la présence de deux cations glycinium et d'un anion sulfate dans l'unité asymétrique de la DGS, qui diminue la déficience en protons dans la structure de la DGS par rapport à l' α -glycine. Cette diminution de déficience en protons engendre une tendance à la formation de liaisons hydrogène à deux centres plutôt qu'à trois centres, comme observé dans l' α -glycine.

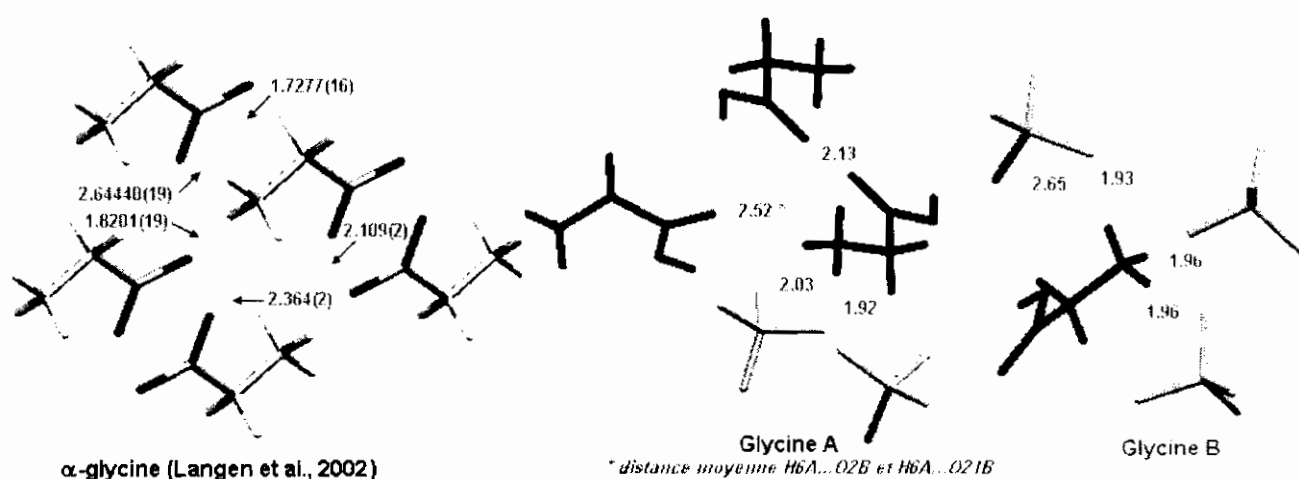


Figure16: Liaisons hydrogène (Å) type N-H...O dans la DGS et dans l' α -glycine (Langen et al., 2002).

L'étude de la géométrie de la liaison à trois centres chélatée et non chélatées dans la DGS (figure17 et tableau VII) révèle que l'atome d'hydrogène, dans le cas de la liaison hydrogène à trois centres chélatée, est pratiquement inclus dans le plan défini par N1B, O3 et O1 ($\Sigma = 359.26^\circ$), alors que, dans le cas de la liaisons hydrogène à trois centres non chélatée, il est en dehors du plan moyen N1A, O4, O2B et O22B ($\Sigma = 353^\circ$). Les résultats obtenus pour la liaison à trois centres chélatée sont comparables à ceux obtenus dans les composés contenant la glycine (Jeffrey, 1997), par contre ceux de la liaison hydrogène à trois centres non chélatée sont différents de ceux obtenus dans les composés similaires. Cette différence est probablement due au désordre observé au niveau d'un des deux atomes accepteurs (O2B), qui en oscillant déplace l'atome d'hydrogène en dehors du plan de la liaison à trois centres.

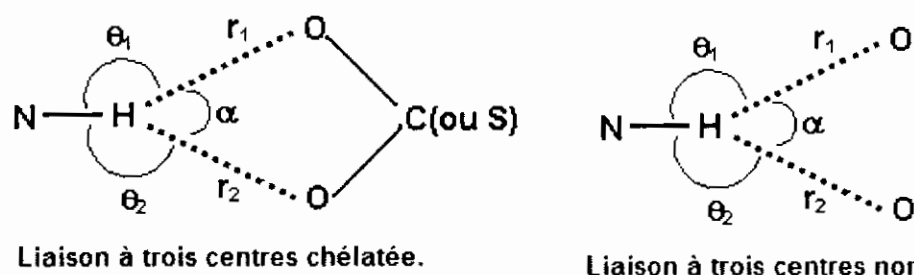


Figure17: Géométrie de la liaison hydrogène à trois centres.

TableauVIII: Liaisons hydrogène à trois centres observées dans quelques acides aminés (Jeffrey, 1997) et dans la DGS.

	$r_1(\text{Å})$	$r_2(\text{Å})$	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\alpha(^{\circ})$	$\Sigma(^{\circ})^*$	Accepteurs
Diglycine SO_4^{c} (DGS)	1.93	2.56	170	128.26	61	359.26	O = S = O
Triglycine SO_4^{c}	2.001	2.225	161	126	69	356	O = S = O
α -Glycine ^c	1.728	2.648	170	131	57	358	O = C = O
γ -Glycine ^c	1.763	2.641	171	132	57	360	O = C = O
Triglycine ^c	1.723	2.510	177	117	66	360	O = C = O
Diglycine SO_4	2.03	2.52	145	123	85	353	O = S = O
Triglycine SO_4	2.044	2.537	146	111	103	357	O = S = O
α -Glycine	2.119	2.364	154	115	91	359	O = C = O
Glycyl glycine HCl H_2O	2.070	2.361	155	97	108	360	

* $\Sigma = \theta_1 + \theta_2 + \alpha$. ^c: chélatée.

VII- Conclusion

La structure de la DGS est constituée de deux cations glycinium présentant des conformations différentes (Z et E) dues à l'orientation des liaisons hydrogène engageant les différents groupement des cations.

L'édifice cristallin est principalement basé sur des liaisons hydrogène modérées types N-H...O et O-H...O. Une liaison hydrogène faible de type C-H...O contribue elle aussi à l'établissement de cet édifice.

Un réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène N-H...O, entre le cation B et l'anion crée un grillage mixte (cationB-anion) se développant parallèlement au plan (ab). Ce grillage est intercalé suivant c par une couche de cation A. Les liaisons hydrogène cationA-cationA qui sont exclusivement de type N-H...O assurent la jonction de cette couche. La cohésion inter-couches est assurée par les liaisons hydrogène les plus fortes de la structure qui sont de type O-H...O anion-cationA, et par des liaisons types N-H...O cationA-cationB et anion-cationA.

CHAPITRE IV

LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE GUANINIUM SULFATE MONOHYDRATE



LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE GUANINIUM SULFATE MONOHYDRATE

I- Introduction:

Le composé étudié dans ce chapitre contient la base azotée guanine, composant de la double hélice d'ADN et d'ARN et constituant ainsi le pilier de l'information génétique.

Un nombre d'analogues synthétiques de la base purique ont été explorés et définis comme des inhibiteurs métaboliques efficaces utilisés en chimiothérapie. Leurs mécanismes d'action sont peu connus. Ces composés sont utilisés comme mimes et substituant compétitifs des purines et pyrimidines naturelles (*Roy-Burman, 1970*), (*Balis, 1968*) et (*Hitchings & Elion, 1963*).

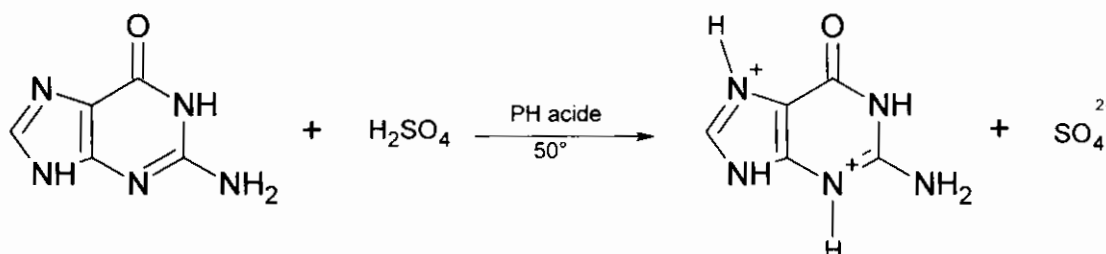
La base purique guanine entre dans la composition de plusieurs cofacteurs enzymatiques sous forme d'esters phosphoriques ou nucléotides (exemple: Guanosine-5'-monophosphate = GMP). Des études sur l'enzyme ribonucléase T1[50], comprenant une guanine dans son site de liaison, ont montré que la guanine tenait un rôle important dans la reconnaissance du substrat ceci est dû aux liaisons établies par la guanine avec les acides aminés du site catalytique de la protéine.

Dans le but d'étudier les interactions qu'établit cette base purique et surtout les liaisons hydrogène, une série de synthèse utilisant la guanine a été réalisée. Cette série de synthèse a abouti à trois composés contenant la guanine avec différents acides minéraux: Guaninium dinitrate dihydrate (*Bouchouit et al., 2002*), guaninium perchlorate dihydrate (*Bendjeddou, 2004*) et guaninium sulfate monohydrate (*Cherouana, Benali-Cherif et Bendjeddou, 2003*), objet de cette étude.

II- Synthèse:

Le composé guaninium sulfate monohydrate a été obtenu, après plusieurs semaines, par évaporation lente d'une solution aqueuse équimolaire de guanine et acide sulfurique à pH fixe. Les cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles blanches

très fines. La guanine n'est pas soluble dans de l'eau, elle n'est dissoute qu'après ajout de l'acide sulfurique au mélange eau-guanine.



III- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure

L'affinement des paramètres de la maille et la collecte des données d'une aiguille blanche soigneusement sélectionnée, a été réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS Mach3 muni d'un détecteur CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau suivant (tableau I).

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques:

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Mr = 267.24

Monoclinique. P21/c.

a = 8.9940(3) Å.

b = 10.2020(2) Å.

c = 11.0440(3) Å.

$\beta = 92.947106.04(2)^\circ$

V = 973.9(1) Å³.

Z = 4.

Dx = 1.823 mg m⁻³.

Radiation $K\alpha$ du Mo.

Paramètres de maille à partir de 6875 réflexions.

$\theta = 2.8\text{-}26.4^\circ$.

$\mu = 0.37 \text{ mm}^{-1}$

T = 293(2) °K .

Aiguilles transparentes.

0.40 x 0.10 x 0.01 mm.

Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre Enraf-Nonius Mach3	Rint = 3.3%.
Kappa CCD.	$\Theta_{\max} = 26.4^\circ$.
Mode de balayage : ϕ .	$h = -11 \rightarrow 11$.
Correction d'absorption : Aucune.	$k = -12 \rightarrow 12$.
6875 réflexions mesurées.	$l = -12 \rightarrow 12$.
1821 réflexions indépendantes.	
1631 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	

La structure a été résolue par méthodes directes à l'aide du programme SIR92 (Altomare et al., 1993). Les atomes d'hydrogène ont été positionnés par calcul géométrique.

La structure a été affinée par la méthode des moindres carrée, à l'aide du programme SHELXL-97 (Sheldrick, 1997), en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène. Les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont été définis isotropes, tels que $B(H) = 1.2B(X)$, X étant l'atome auquel est lié l'atome d'hydrogène. Cet affinement a conduit aux facteurs de reliabilités : $R = 3,2\%$ et $R_w = 8,1\%$.

Tableau II: Affinement de la structure

Affinement en F^2	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0331P)^2 + 0.3591P]$
$R[F^2 > 2\sigma (F^2)] = 0.032$	Où $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$.
$R_w(F^2) = 0.081$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
$S = 1.11$	$\Delta\rho_{\max} = 0.26 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1821 réflexions	$\Delta\rho_{\min} = -0.41 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
161 paramètres	

IV- Description de la structure:

L'unité asymétrique du composé guaninium sulfate monohydrate est constituée d'un cation guaninium, d'un anion sulfate et d'une molécule d'eau (figure1).

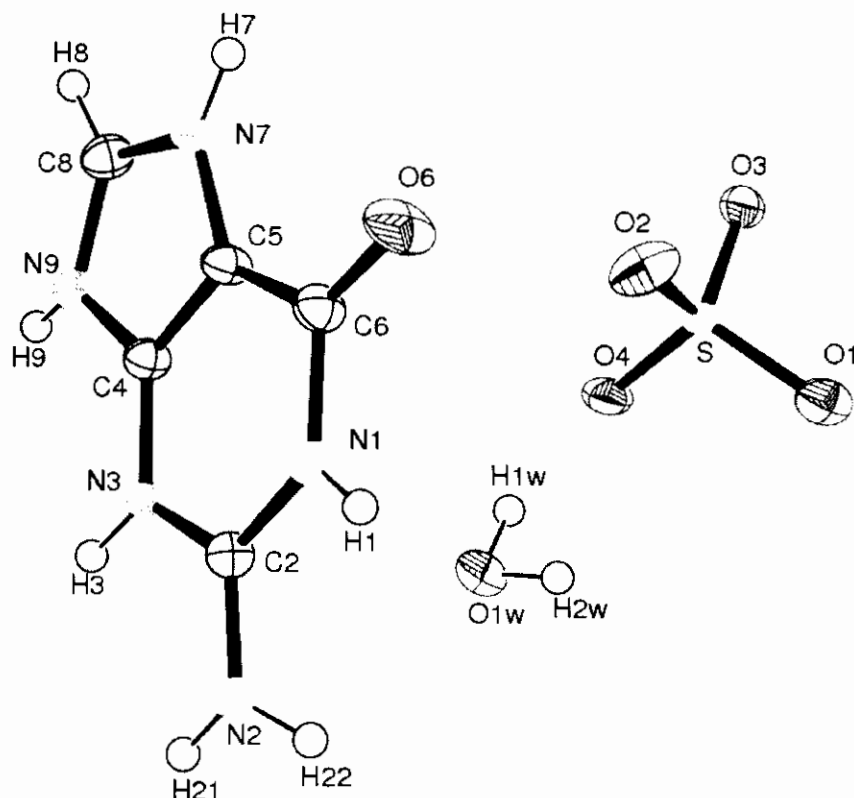


Figure1: ORTEP (Farrujia 1997) de l'unité asymétrique

Le cation guaninium est diprotoné et la protonation a lieu sur les deux imines des portions imidazolyl et pyrimidine (N3 et N7) de la guanine. La molécule est plane et le groupement NH_2 dévie légèrement de ce plan (0.0311\AA). Les distances interatomiques et les angles de liaisons (annexe2) sont comparables à ceux des composés contenant un cation guaninium diprotoné comme dans la guaninium dinitrate dihydrate (Bouchouit et al., 2002) et dans la guaninium dichlorure (Matkovic-Calogovic & Sankovic, 1999).

L'anion SO_4^{2-} présente une géométrie tétraédrique et les distances interatomiques et les angles de liaisons sont dans les normes d'un anion sulfate (annexe2). De même

que pour les deux autres entités, les distances interatomiques et l'angle de liaison de la molécule d'eau ne sont pas différentes de ceux des molécules d'eau présentes dans d'autres composés.

L'empilement cristallin de la molécule est constitué de deux plans anions-cations autour de $a = 0$ intercalés par des plans de molécule d'eau à $a = 1/2$ (figure2).

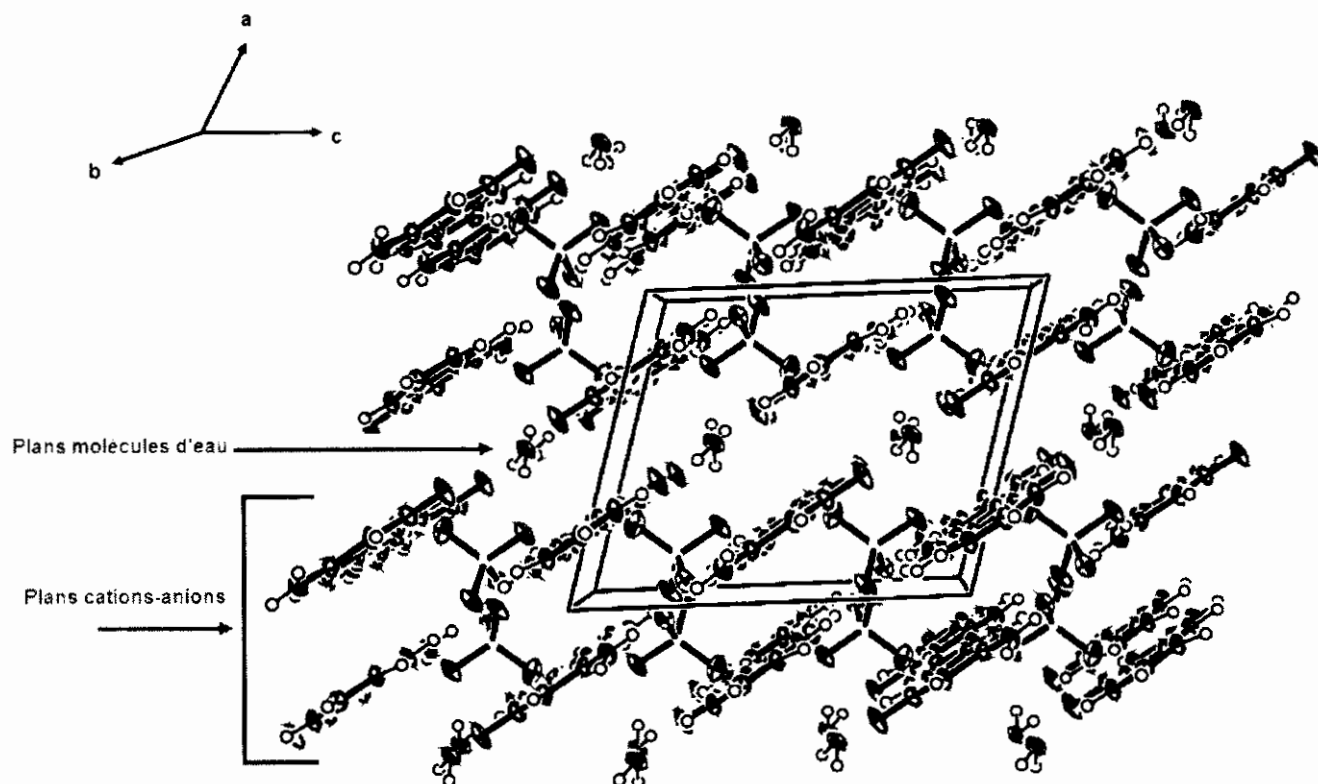


Figure2: Empilement cristallin. Vue du plan (ac)

Chaque plan cation-anion est constitué d'une chaîne d'anions prise en sandwich entre deux chaînes de cations se développant suivant l'axe c (figure3). La cohésion du plan cation-anion est assurée par des liaisons hydrogène.

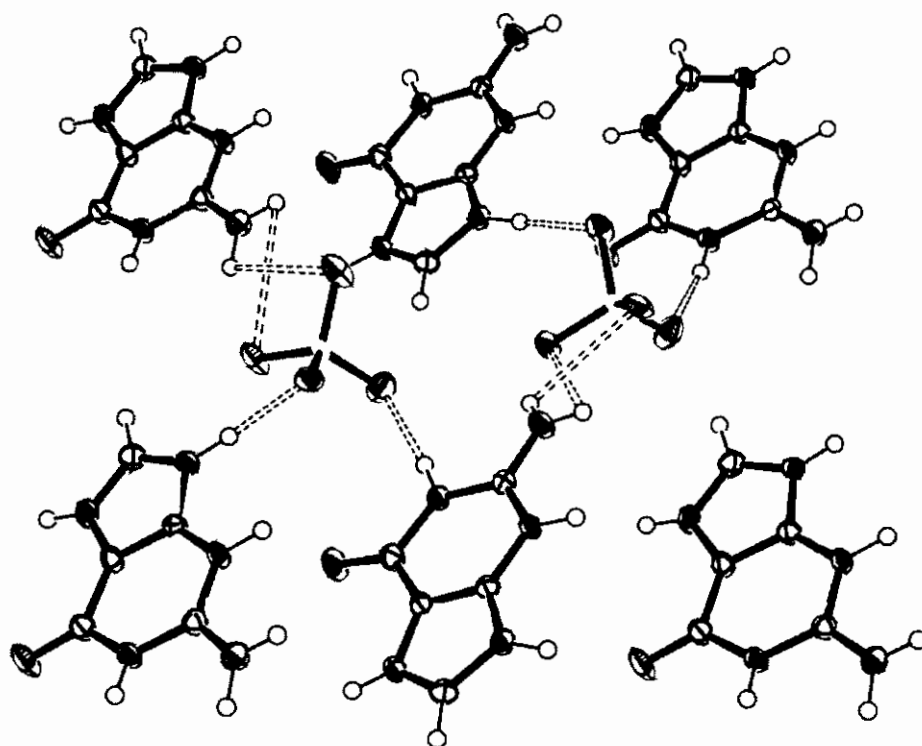


Figure3: ORTEP (Farrujia 1997) montrant un plan cations-anions

V- Liaisons hydrogène dans le composé guaninium sulfate monohydrate :

La construction de l'édifice cristallin est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène modérées cation-anion, cation-molécules d'eau et anion-molécules d'eau (tableau II)

TableauII: Liaisons hydrogène dans le composé guaninium sulfate monohydrate:

D	H	A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A(°)
N1	H1	O2 ^{iv}	0.86	1.91	2.738(219)	160
O1W	H2W	O6	0.86(2)	1.93(2)	2.793(2)	178(1)
O1W	H1W	O4 ^{iv}	0.86(2)	2.00(2)	2.838(2)	164(3)
N3	H3	O3 ⁱ	0.86	1.75	2.6011(19)	167
N7	H7	O1W ⁱⁱⁱ	0.86	1.80	2.637(2)	164
N9	H9	O1 ⁱⁱ	0.86	1.81	2.6526(19)	167
N9	H9	O4 ⁱⁱ	0.86	2.654	3.161(19)	117.47
N2	H2B	O4	0.86	2.07	2.829(2)	146
N2	H2A	O1 ⁱ	0.86	2.09	2.934 (2)	166
N2	H2A	O3	0.86	2.495	2.924 (2)	112

V-1- Environnement des différentes entités :

Le cation guaninium établit avec son environnement des liaisons hydrogène modérées principalement de type N-H...O (figure4). Toutefois on note la présence d'une liaison type O-H...O avec une molécule d'eau, où le cation est accepteur et la molécule d'eau donneur. Les liaisons hydrogène du cation sont à deux centres, sauf celles mettant en jeu les atomes d'hydrogène H9 et H2A. En effet, pour ces deux atomes on observe des liaisons à trois centres asymétriques. L'atome d'hydrogène H2A est légèrement en dehors du plan de la liaison défini par les atomes N2, O1 et O3 ($\Sigma = 354.97^\circ$), par contre l'atome d'hydrogène H9 est complètement en dehors du même plan défini par les atomes N9, O1, O4 ($\Sigma = 341.14^\circ$).

La plus forte interaction est observée entre l'hydrogène de l'azote protoné N3 et un oxygène de l'anion sulfate. Le cation guaninium dans cette structure est cinq fois donneur à quatre sulfates et une molécule d'eau par le biais des atomes d'hydrogène liés aux différents atomes d'azote des groupements imines et amine. Il est aussi une fois accepteur face à une molécule d'eau par le biais de l'atome d'oxygène présent dans le cation. Cet ensemble d'interactions entre le cation et les différentes entités l'entourant stabilise ce dernier, et est responsable de la coplanéité des deux cycles.

V-2 Réseau de liaisons hydrogène :

V-2-a- Liaisons de type N-H...O:

On distingue dans cette structure trois différentes chaînes indépendantes, dont deux finies en partant des atomes d'azote N1 et N7, et une infinie en partant de l'atome d'azote N3 et en passant par l'atome N2 du groupement amine et N9 du groupement imine (figure6).

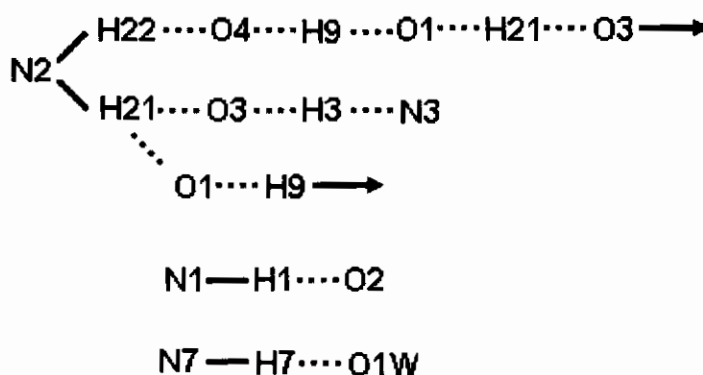


Figure6: Liaisons types N-H...O dans le composé guaninium sulfate monohydrate

V-2-b- Liaisons de type O-H...O:

Les liaisons hydrogène présentes dans la structure cristalline du composé sont celle mettant en jeu les deux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau. Elles sont sous forme d'une chaîne finie (figure7).

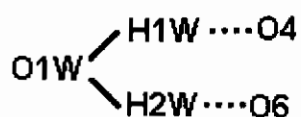


Figure7: Liaisons types O-H...O dans le composé guaninium sulfate monohydrate

Les liaisons hydrogènes établies entre les cations et les anions sont à deux dimensions et forment un grillage parallèle au plan (bc) (Figure8). Cet ensemble de liaisons s'établissant de la même façon selon les deux directions b et c confère à ces deux paramètres (b et c) des valeurs assez proches.

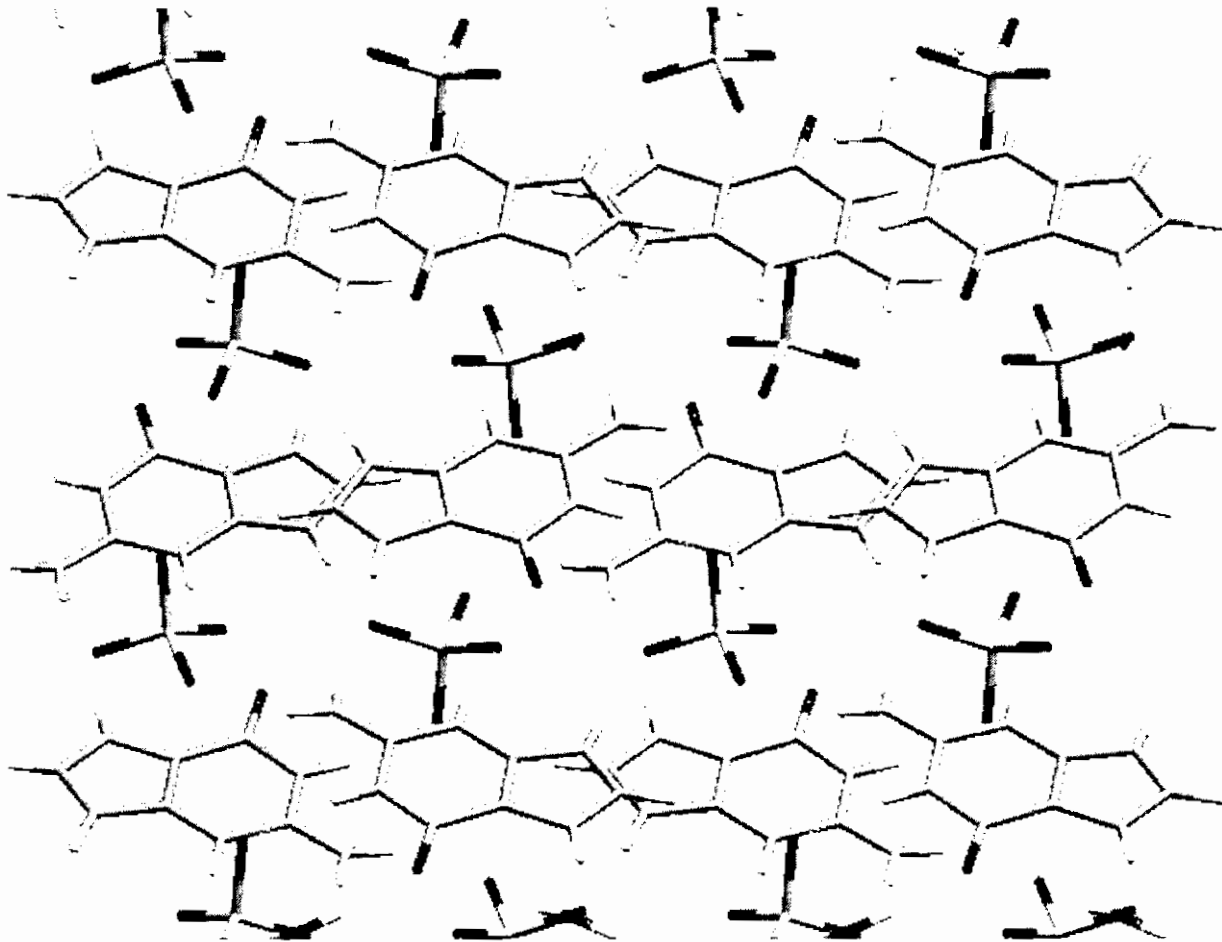


Figure8: Grillage parallèle au plan (bc) formé par les liaisons hydrogène cation-anion

Les molécules d'eau, dans cette structure, servent de ponts entre les différentes couches cations-anions, en établissant des liaisons hydrogène avec les différentes entités cationiques et anioniques, et assurent ainsi, la cohésion de la structure suivant la direction a (figure9). Cette cohésion relativement forte entre les couches, contracte la maille dans la direction du paramètre a induisant ainsi une petite valeur à ce paramètre par rapport aux paramètres b et c.

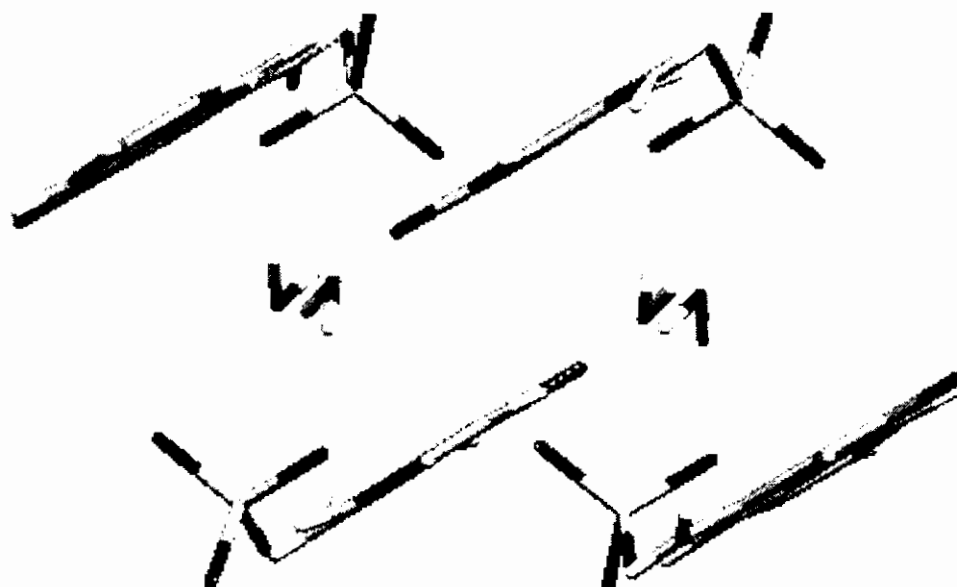


Figure9: Jonction entre les couches cations-anions par les molécules d'eau

V-3 Graphes du modèle des liaisons hydrogène du composé

Les liaisons hydrogène présentes dans le composé guaninium sulfate monohydrate sont au nombre de neuf. Toutes ces liaisons sont sous forme de chaînes finies contenant un donneur et un accepteur (figure7), les motifs de ces dernières sont donc sous la forme D et le graphe binaire s'écrit :

$$N_1 = \text{DDDDDDDDDD.}$$

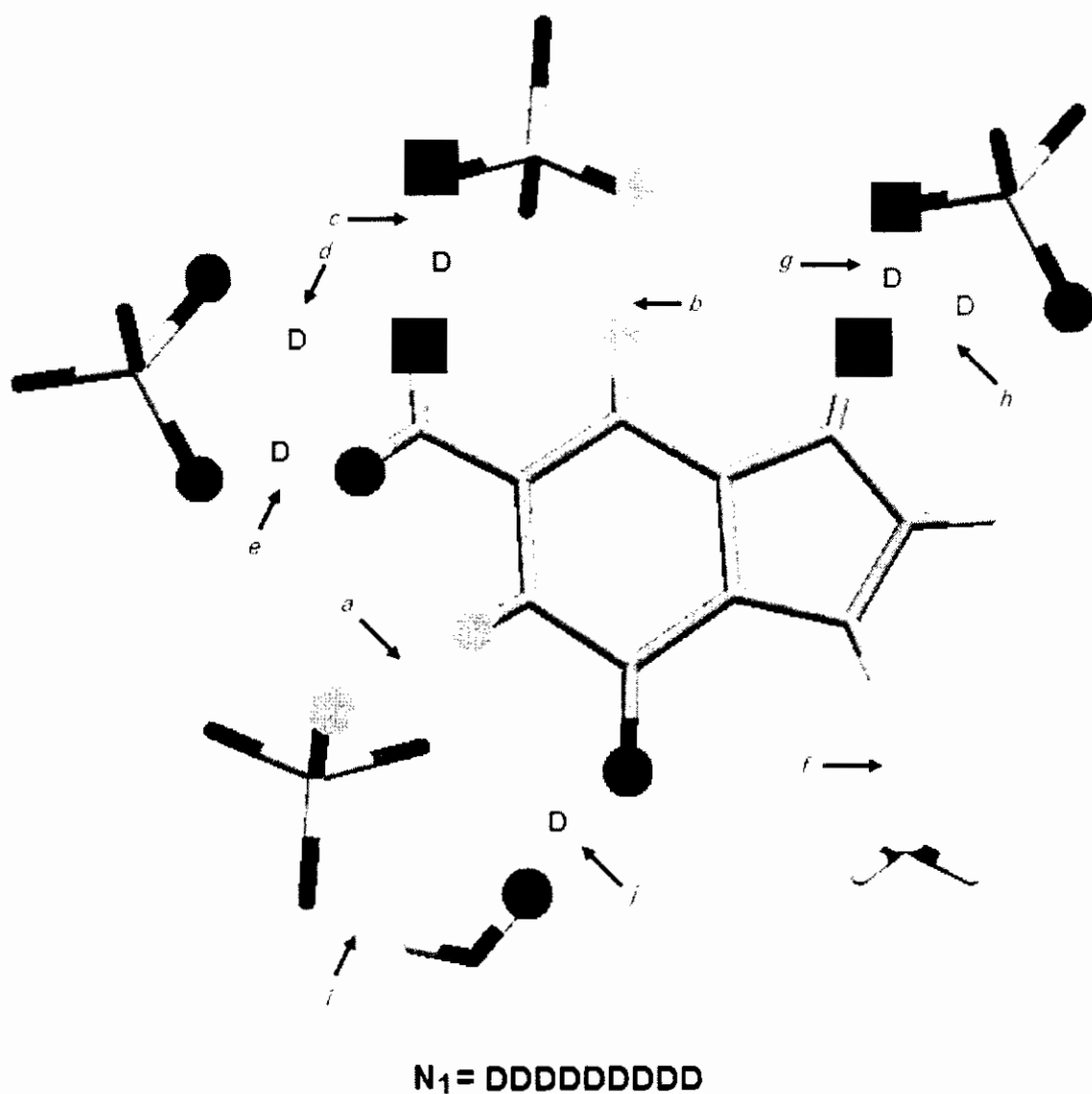


Figure7: Graphe unitaire du composé guaninium sulfate monohydrate.

La combinaison des différentes liaisons anion-cation (tableau III et figure8) génère des graphes binaires sous forme de chaînes infinies et de cycles responsables de la présence du grillage décrit précédemment. La combinaison des liaisons anion-cation avec les liaisons mettant en jeu la molécule d'eau donne des graphes binaires se présentant exclusivement sous forme de chaînes finies de différents longueurs contenant deux donneurs et deux accepteurs. Ces chaînes finies ne sont autre que la jonction des différentes couches anion-cation. Les graphes binaires de base et complexe sont respectivement $D^2_2(3)$ et $R^4_4(16)$.

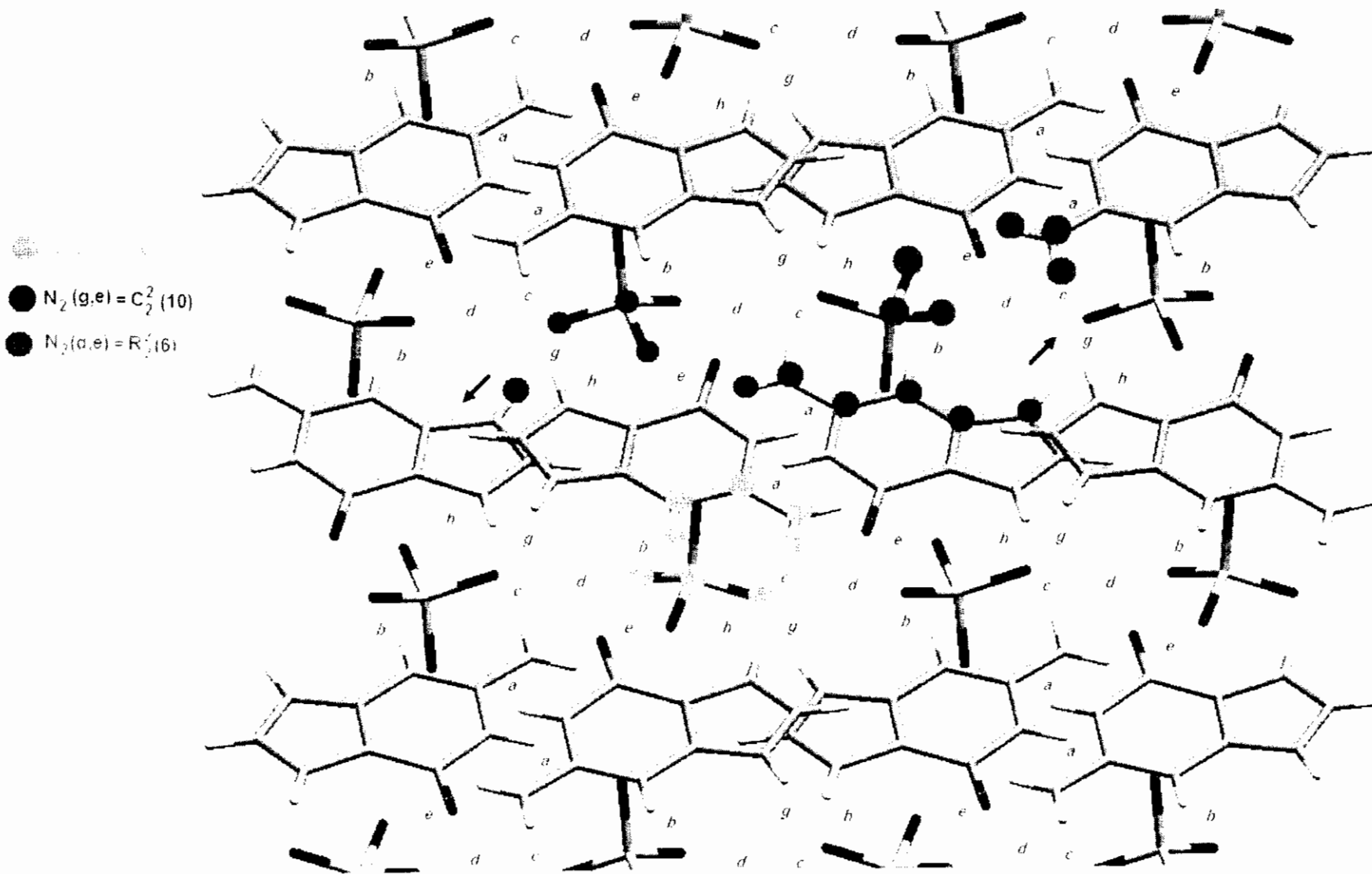


Figure8: Graphes binaires du composé guaninium sulfate monohydrate

Tableau III: Graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène dans le composé guaninium sulfate monohydrate

	a N1-H1...O2	b N3-H3...O3	c N2-H2A...O1	d N2-H2A...O3	e N2-H2B...O4	f N7-H7...O1W	g N9-H9...O1	h N9-H9...O4	i O1W-H1W...O4	j O1W-H2W...O6
a N1-H1...O2	D	$R^4_4(16)$	$R^4_4(16)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(10)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(6)$
b N3-H3...O3	$R^4_4(16)$	D	$R^2_2(8)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(8)$
c N2-H2A...O1	$R^4_4(16)$	$R^2_2(8)$	D	$C^2_2(4)$	$R^2_2(6)$	$D^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(10)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(8)$
d N2-H2A...O3	$C^2_2(8)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(4)$	D	$R^2_2(6)$	$D^2_2(10)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(10)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(8)$
e N2-H2B...O4	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$R^2_2(6)$	$R^2_2(6)$	D	$D^2_2(10)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$D^2_2(3)$	$D^2_2(8)$
f N7-H7...O1W	$D^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(10)$	$D^2_2(10)$	$D^2_2(10)$	D	$D^2_2(7)$	$D^2_2(7)$	$D^2_2(4)$	$D^2_2(4)$
g N9-H9...O1	$C^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(10)$	$D^2_2(7)$	D	$R^2_2(4)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(9)$
h N9-H9...O4	$C^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$D^2_2(7)$	$R^2_2(4)$	D	$D^2_2(3)$	$D^2_2(9)$
i O1W-H1W...O4	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(3)$	$D^2_2(4)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(3)$	D	$D^2_2(5)$
j O1W- H2W...O6	$D^2_2(6)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(4)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(5)$	D

VI- Discussion de la structure

L'étude comparative des structures du composé guaninium sulfate monohydrate et du composé guaninium dinitrate dihydrate (*Bouchouit et al., 2002*) révèle une similitude dans les liaisons hydrogène environnant le cation diprotoné guaninium (figure9). Les seules différences résident au niveau de l'atome d'hydrogène du groupement amine et l'atome d'oxygène O6. Dans le cas où l'anion est le sulfate, un des deux atomes d'hydrogène du groupement amine établit une liaison à trois centres et l'atome d'oxygène O6 est accepteur de protons face à une molécule d'eau. Ces deux liaisons sont inexistantes dans le cas du nitrate, où les deux atomes d'hydrogène du groupement amine ont des liaisons à deux centres et l'atome d'oxygène n'a aucune molécule dans son environnement.

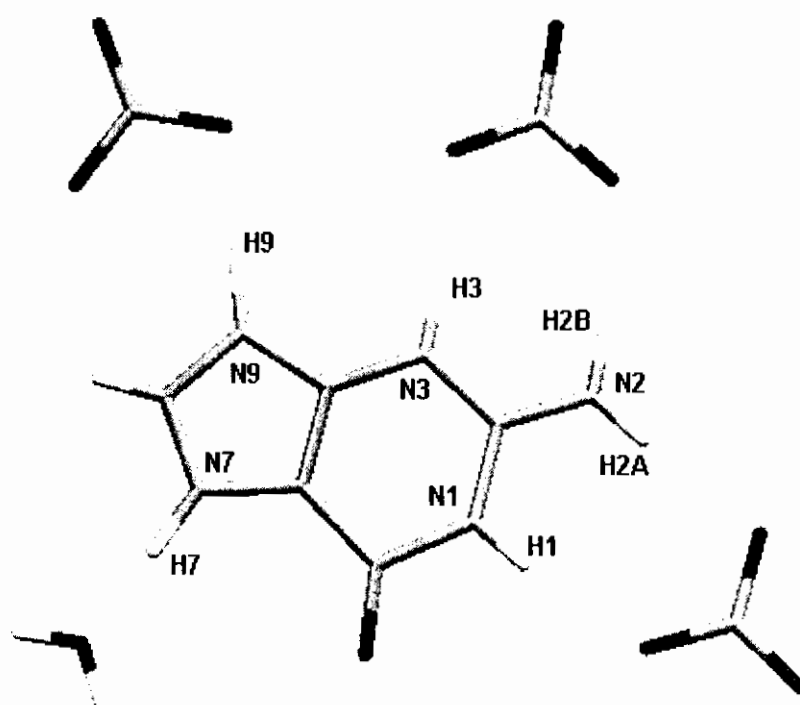


Figure9: Liaisons hydrogène autour du cation guaninium dans le composé guaninium dinitrate dihydrate (*Bouchouit et al., 2002*)

La géométrie plane du groupement nitrate étant moins encombrante que celle du groupement sulfate, les molécules d'eau dans le premier cas sont incluses dans les couches anion-cation observées dans la structure du composé du sulfate et la

jonction entre ces couches n'est plus assurée par des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau mais par des interactions type Van Der Waals entre l'atome de carbone C(2) du cation guaninium et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (C2...O1W = 3.070Å) (Figure10).

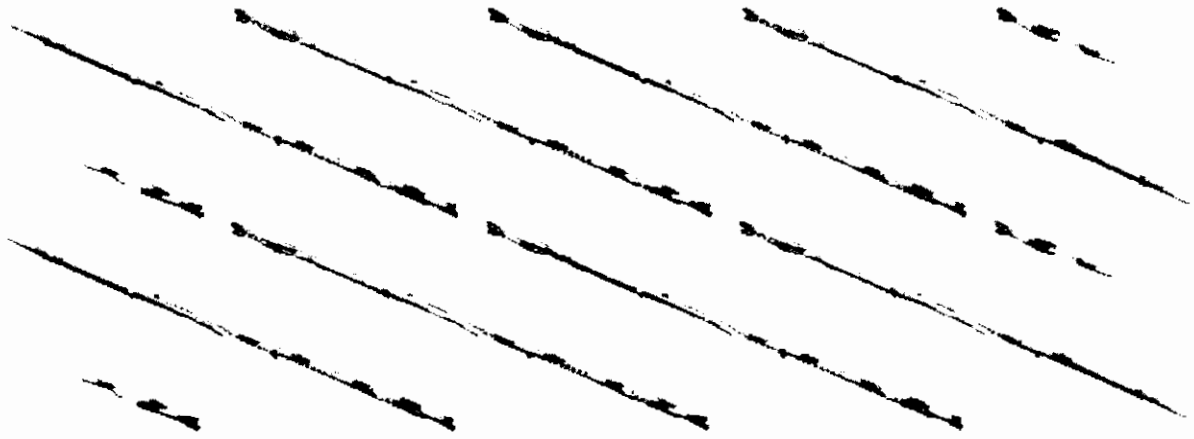


Figure10: Couches anions, cations, molécules d'eau dans la structure du composé guaninium dinitrate dihydrate (Bouchouit et al., 2002).

L'environnement du cation diprotoné dans le composé guaninium dichlorure (Matkovic-Calogovic & Sankovic, 1999) est aussi comparable à celui du composé sulfaté, toutefois on note dans le cas du chlorure la présence d'interactions cation-cation. Ces liaisons cation-cation remplacent les liaisons du cation avec les molécules d'eau observées dans le cas du composé sulfaté.

Le grillage cation-anion observé dans notre structure parallèle au plan (bc), est parallèle au plan (ac) dans la structure de la guaninium dichlorure, et la jonction entre les couches qui est assurée dans notre cas par les molécules d'eau, est assurée par l'interaction cation-cation dans l'autre cas. Cette jonction qui se fait suivant l'axe a dans notre structure, se fait suivant l'axe b dans la structure de la guaninium dichlorure, conférant à ce paramètre une valeur inférieure aux deux autres paramètres b et c.

VII-Conclusion :

La structure du composé guaninium sulfate monohydrate se présente sous forme de couches anion-cation parallèles au plan (bc) liées par des molécules d'eau. La construction des graphes binaires de ce composé a mis en évidence des chaînes infinies et des cycles dans les combinaisons des liaisons cation-anion, responsables de la présence des couches cation-anion. La combinaison des liaisons cation-anion avec celles des molécules d'eau donne des graphes binaires essentiellement sous forme de chaînes finies assurant la cohésion du cristal selon la direction a.

L'orientation des liaisons hydrogène dans ce composé se fait sentir au niveau des paramètres de la maille, en effet on note des valeurs proches pour les paramètres b et c et une valeur plus petite pour le paramètre a.

CHAPITRE V

LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE Di(ADENINIUM BISULFATE)SULFATE A 120K



LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE DI(ADENINIUM BISULFATE) SULFATE (à 120K)

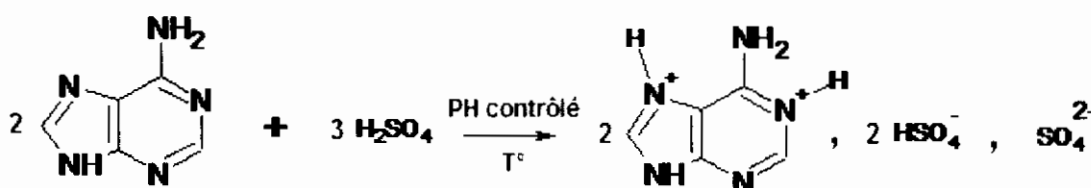
I-Introduction:

L'adénine est un des principaux constituant de l'ADN. Comme la guanine, l'adénine est la deuxième base purique contenue dans la structure de l'ADN. Elle est formée par un double noyau aromatique comportant, d'un côté, un cycle hexagonal de quatre carbones et un azote, et de l'autre côté, un cycle pentagonal de trois carbones (dont 2 communs avec le précédent) et 2 azotes. Le carbone 6 de l'adénine est substitué par une fonction amine. Elle est la seule des bases nucléiques dont la formule ne contient pas d'atome d'oxygène.

Au cours de nos investigations sur les bases azotées et les liaisons qu'elles établissent avec leur environnement, une série de synthèses utilisant l'adénine comme matrice organique et différents acides minéraux a été réalisée. Cette série de synthèses a aboutit à deux composés originaux à base d'adénine: adéninium diperchlorate monohydrate (*Bendjeddou, Cherouana, Dahaoui et al., 2003*) et di(adéninium bisulfate) sulfate (objet du présent travail).

II- Synthèse:

Le composé adéninium bisulfate hémisulfate a été préparé par réaction d'une solution aqueuse d'adénine avec l'acide sulfurique. La réaction s'est effectuée à pH contrôlé et en présence d'un excès d'acide sulfurique. Après plusieurs semaines d'évaporation à température ambiante, de beaux cristaux de couleur blanche sont apparus.



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

Les paramètres de la maille ont été affinés à partir de 32667 réflexions collectées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS Mach3 muni d'un détecteur CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau suivant (tableau I).

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques:

$2[(C_5H_7N_5)^{2+} \cdot HSO_4] \cdot SO_4^{2-}$	Radiation $K\alpha$ du Mo.
Mr = 516.47	Paramètres de maille à partir de 32667
Monoclinique. P21/c.	réflexions.
a = 26.0370(5) Å.	$\theta = 1.94-33.16^\circ$.
b = 8.9703(2) Å.	$\mu = 0.471 \text{ mm}^{-1}$
c = 20.3563(4) Å.	T = 120(2) °K .
$\beta = 126.1840(10)^\circ$	Parallélépipédiques, blancs.
V = 3837.40(14) Å ³ .	0.30 x 0.30 x 0.20 mm.
Z = 8.	
Dx = 1.788 mg m ⁻³ .	

Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre Enraf-Nonius Mach3	Rint = 6.1%.
Kappa CCD.	$\Theta_{\text{max}} = 33.16^\circ$.
Mode de balayage : ω .	h = 0 → 39.
Correction d'absorption : Aucune.	k = 0 → 13.
32667 réflexions mesurées.	l = -31 → 25.
7264 réflexions indépendantes.	
4644 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	

La structure a été déterminée par méthodes directes à l'aide du programme SHELXS-97 (Sheldrick, 1997). Les atomes d'hydrogène des deux cations adéninium ont été positionnés par calcul géométrique.

L'atome d'hydrogène du premier anion bisulfate a été localisé à partir des cartes de Fourier différence. L'autre atome d'hydrogène relatif au deuxième anion bisulfate n'a pas pu être localisé. Ceci est dû à un léger désordre des trois atomes d'oxygène O22, O23 et O24. En effet à la fin de l'affinement et après introduction de tous les atomes, on observe trois pics résiduels de densité électronique assez importante et à une distance d'environ 0.86 Å de chaque atome d'oxygène. L'affinement de ces pics en tant qu'atomes d'oxygène ainsi que leurs multiplicités, a mis en évidence un léger désordre avec un taux d'occupation de 0.91 et 0.09.

L'affinement de la structure a été effectué par la méthode des moindres carrées, à l'aide du programme SHELXL-97 (Sheldrick, 1997). Les facteurs d'agitation thermique des atomes non hydrogène sont anisotrope et ceux des atomes d'hydrogène sont définis isotropes telle que $B(H) = 1.2B(X)$, X étant l'atome auquel est lié l'atome d'hydrogène. Cet affinement a conduit aux facteurs de reliabilités non pondéré et pondéré : $R = 4.44\%$ et $R_w = 12.84\%$ (tableau II).

Tableau II: Affinement de la structure

Affinement en F^2	$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0331P)^2 +$
$R[F^2 > 2\sigma (F^2)] = 0.0444$	$0.3591P]$
$R_w(F^2) = 0.1284$	Où $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3.$
$S = 1.001$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.000$
7264 réflexions	$\Delta/\rho_{max} = 0.689 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
330 paramètres	$\Delta/\rho_{min} = -0.625 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

IV- Description de la structure

L'unité asymétrique de la structure est formée de deux cations diprotonés adéninium, de deux anions bisulfate et d'un anion sulfate (figure1).

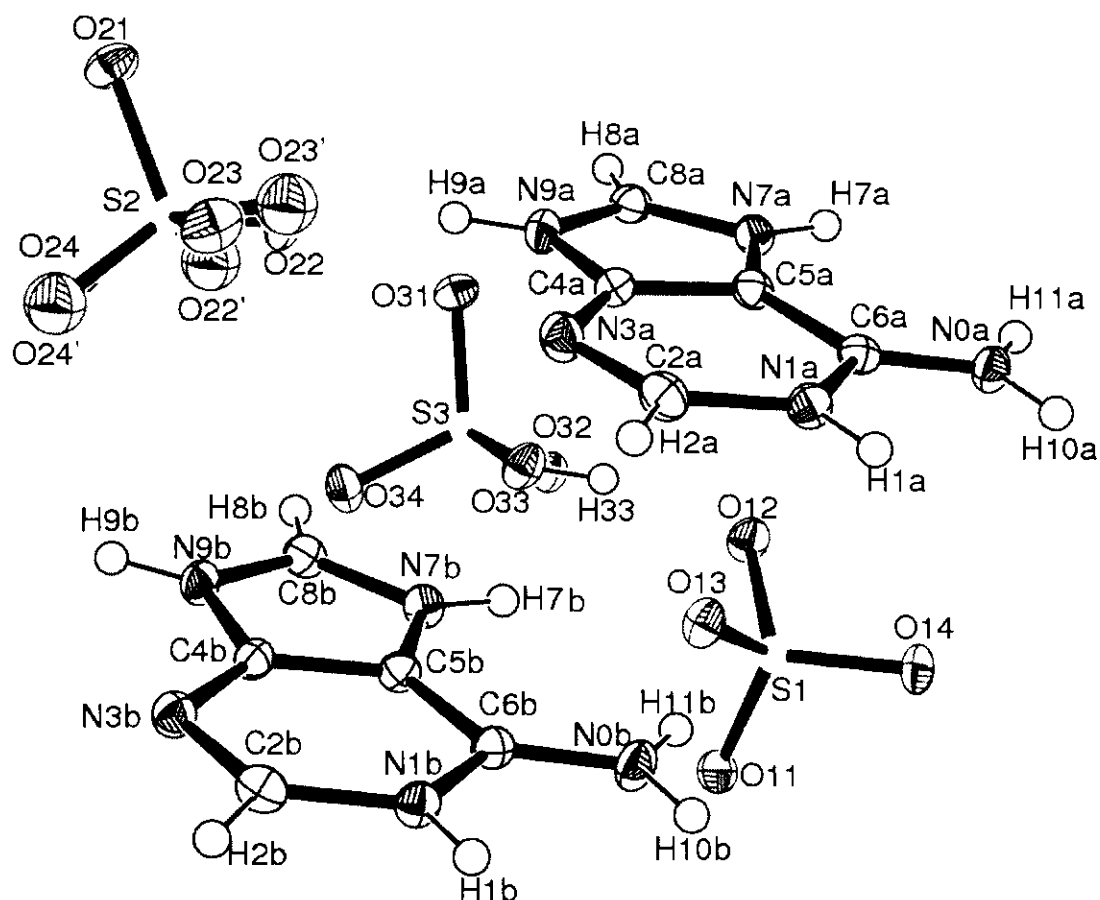


Figure1: ORTEP (Farrujia 1997) de l'unité asymétrique du composé adéninium bisulfate hémisulfate.

Les cations adéninium sont diprotonés sur les deux azotes N1 et N7, cette protonation est confirmée par la variation des distances relatives à N1 et N7. En effet, la comparaison du cation diprotoné avec un cation monoproté, sur l'atome d'azote N1, comme dans la structure de l'adéninium hémisulfate hydrate (Langer et Huml, 1978a) révèle pour le cation diprotoné une augmentation de la distance N7-C8 et une diminution de la distance N7-C5 d'approximativement 0.008Å. L'angle C8-N7-C5 du cation diprotoné a aussi augmenté d'environ 4°. Les valeurs des distances et angles relatifs à l'atome d'azote N1 des deux composés sont comparables.

Les distances interatomiques et les angles de liaisons des deux cations adéninium sont comparables à ceux du cation diprotoné dans la structure du composé adéninium sulfate (Langer et Huml, 1978b) (annexe3).

La structure du composé adéninium bisulfate hémisulfate est constituée de chaînes cationiques se développant suivant l'axe c intercalées selon a par des chaînes anioniques (figure3).

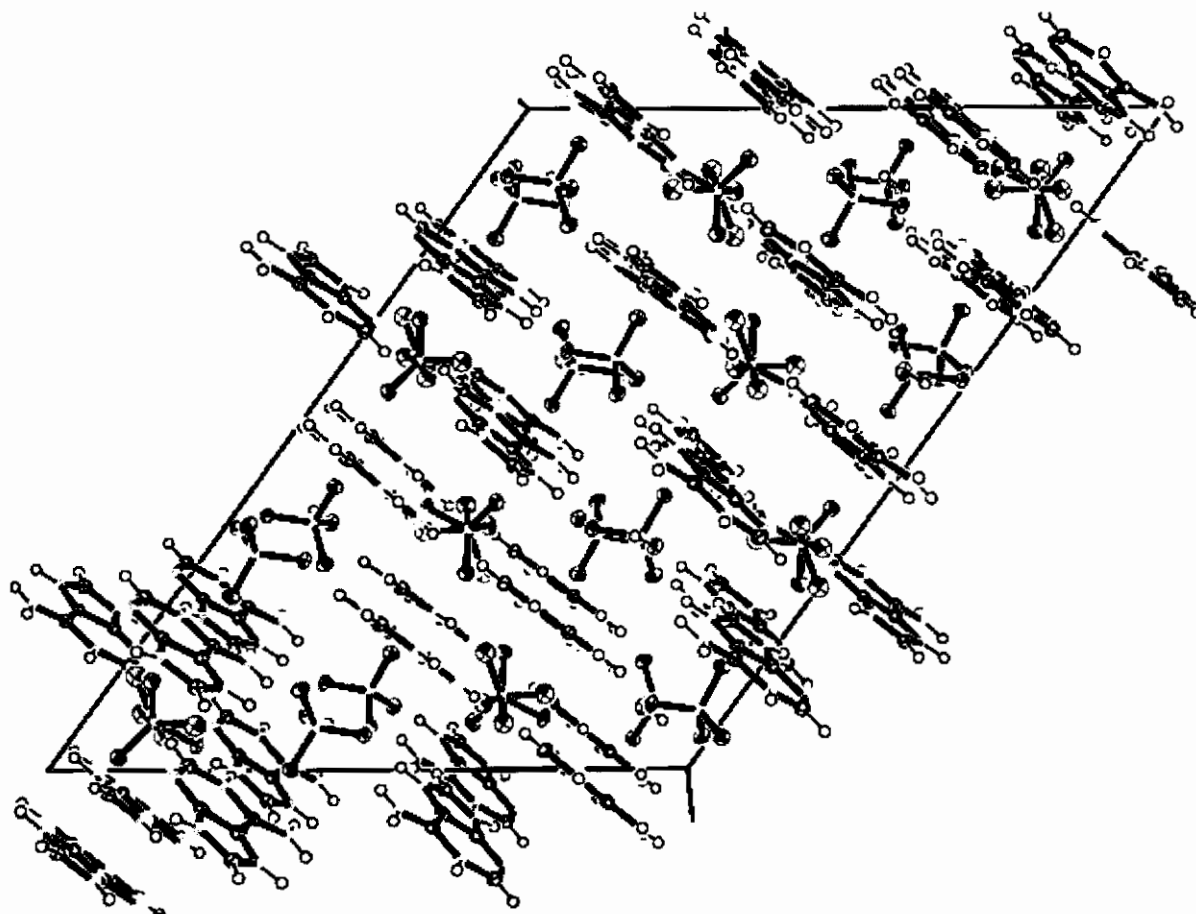


Figure4: Empilement de la structure parallèlement au plan (ac)

Les chaînes cationiques sont formées d'un même type de cation A ou B et s'alternent suivant l'axe a (adéniniumA, adéniniumB), les cycles des différentes chaînes ne sont pas parallèles. Ces chaînes sont intercalées par des chaînes d'anions qui sont formées d'une succession de paires sulfate (S1)-bisulfate (S3) alternées par des bisulfates (S2) (figure5). Les interactions, principalement de type liaisons hydrogène, sont responsables de la création de ces chaînes et assurent la jonction entre elles.

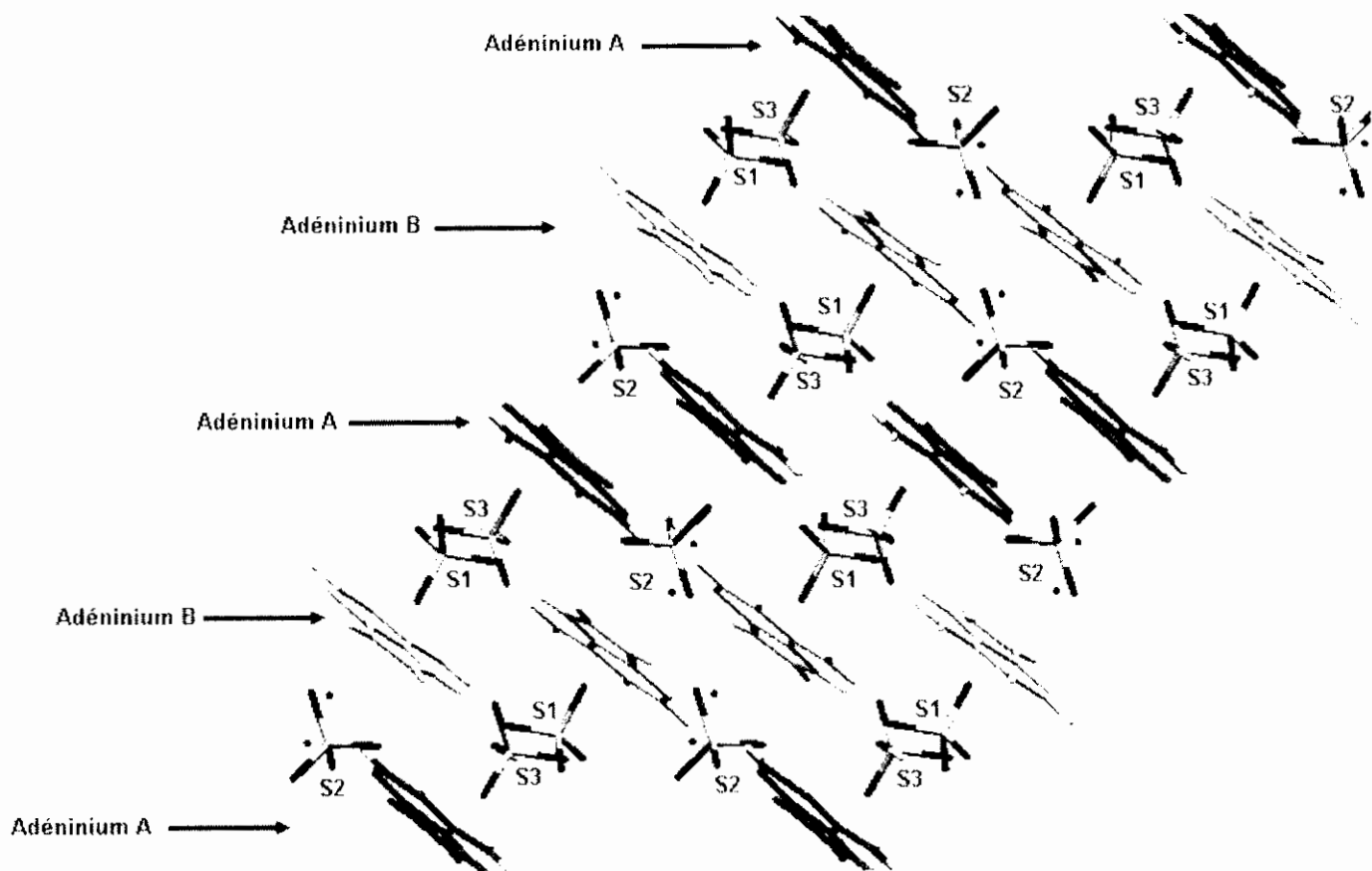


Figure5: Couches de cations et d'anions définissant l'empilement cristallin de la structure

V- Liaisons hydrogène:

Les liaisons hydrogène assurant la cohésion de l'édifice cristallin sont majoritairement entre les anions et les cations, on n'observe qu'une seule liaison cation-cation et une anion-anion. Ces liaisons sont modérées et sont principalement de type N-H...O (tableau).

Tableau: Liaisons hydrogène dans la structure du composé adéninium bisulfate hémisulfate :

D	H	A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A(°)
N1A	H1A	O22 ^(vi)	0.88	2.29	3.028(3)	127.22
N1A	H1A	O22 ^(vi)	0.88	2.113	2.737(3)	142
N1A	H1A	O31 ^(vi)	0.88	2.17	2.872(3)	136
N1B	H1B	O11 ^(viii)	0.88	2.00	2.762(3)	144
N1B	H1B	O23 ^(vii)	0.88	2.53	3.049(3)	119
N7A	H7A	O12 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.88	2.31	2.861(3)	121
N7A	H7A	O32 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.88	1.98	2.759(3)	147
N7B	H7B	O13	0.88	1.97	2.755(3)	147
N7B	H7B	O33	0.88	2.37	2.926(3)	121
N9A	H9A	O22	0.88	1.95	2.771(3)	155
N9A	H9A	O22'	0.88	2.761	3.558(3)	151,27
N9A	H9A	O23	0.88	2.708	3.444(3)	142
N9A	H9A	O23'	0.88	1.85	2.632(3)	146.7
N9B	H9B	O24 ⁽ⁱ⁾	0.88	1.97	2.773(3)	151
N9B	H9B	O24 ⁽ⁱ⁾	0.88	1.819	2.689(3)	169.43
N9B	H9B	O11 ⁽ⁱⁱ⁾	0.88	2.677	2.984(3)	101.77
N0A	H10A	O31 ^(vi)	0.88	1.99	2.747(3)	143
N0A	H10A	O14 ^(v)	0.88	2.41	2.814(3)	108
N0A	H10A	O21 ^(iv)	0.88	2.69	2.996(2)	101.34
N0B	H10B	O11 ^(viii)	0.88	2.16	2.877(3)	138
N0B	H10B	O34 ^(vi)	0.88	2.27	2.812(3)	120
N0A	H11A	O32 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.88	1.98	2.812(3)	158
N0B	H11B	O13	0.88	1.94	2.787(3)	162
O33	H33	O12	0.84	1.63	2.458(2)	166
O33	H33	O13	0.84	2.70	3.073(2)	108.64
C2B	H2B	O23 ^(vii)	0.95	2.20	2.912(3)	131
C2B	H2B	O23 ^(vii)	0.95	2.587	3.442(3)	150
C2B	H2B	N3A ^(vii)	0.95	2.47	3.187(3)	132
C8A	H8A	O31	0.95	2.45	2.988(4)	115
C8A	H8A	O12 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.95	2.54	2.989(3)	109

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

V-1 Environnement des différentes entités :

Le cation A établit des liaisons hydrogène essentiellement de type N-H...O avec les différents anions l'entourant (figure 6), deux liaisons faibles de type C-H...O entre l'hydrogène du carbone C8 et deux oxygènes des deux anions bisulfate (S3) et sulfate (S1) sont aussi présentes. Les liaisons autour du cation A sont majoritairement à trois centres et asymétriques sauf pour les atomes d'hydrogène du groupement

amine, où l'on note une liaison à deux centres pour l'atome d'hydrogène H11A et une liaison à quatre centres pour l'atome d'hydrogène H10A. Les atomes d'hydrogène engagés dans les liaisons à trois centres sont inclus dans les plans définis par le donneur et les deux accepteurs, cette constatation n'est pas valable pour les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène désordonnés ($\Sigma < 360^\circ$). Cette différence est probablement due à l'agitation élevée des atomes accepteurs.

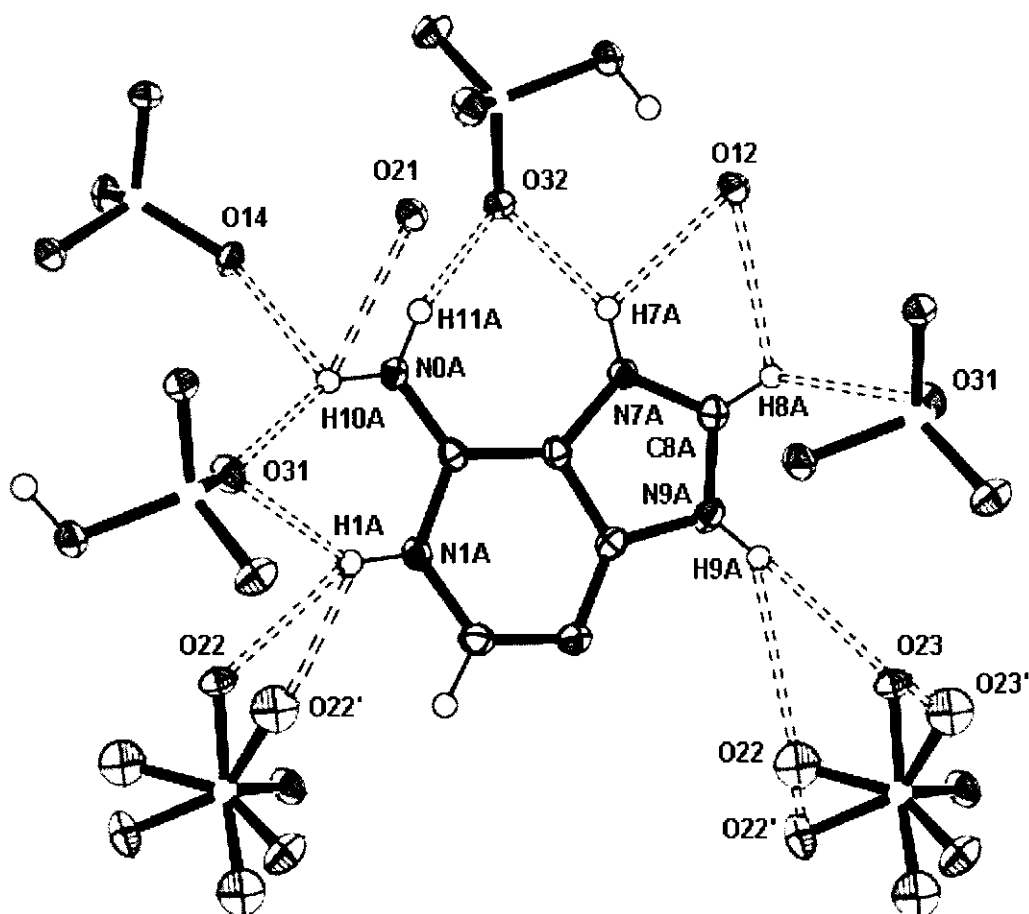


Figure6: Liaisons hydrogène autour du cation A.

(Les molécules environnantes sont incomplètes par soucis de clarté)

Les liaisons hydrogène engageant le cation B sont au nombre de onze, dont deux avec l'anion bisulfate S3, trois avec le bisulfate désordonné S2, cinq avec le sulfate S1 et une liaison avec le cation adéninium A (figure 7). Les liaisons sont de type cation-anion sont de type N-H...O, mis à part une faible de type C-H...O avec l'oxygène désordonné du bisulfate S2. La liaison cation-cation est à deux centres et de type C-H...N. De même que pour le cation A, les liaisons sont majoritairement à trois centres et asymétriques sauf pour les atomes d'hydrogène H11B, où l'on

observe une liaison à deux centres. La plus courte liaison observée dans ce cation est, comme pour le cation A, celle qui engage l'atome d'hydrogène H9 lié à l'atome d'azote protoné N9. De même que pour le cation A, les atomes d'hydrogène engagés dans les liaisons à trois centres sont inclus dans les plans définis par l'atome donneur et les deux atomes accepteurs, sauf pour les hydrogène liés aux atomes désordonnés.

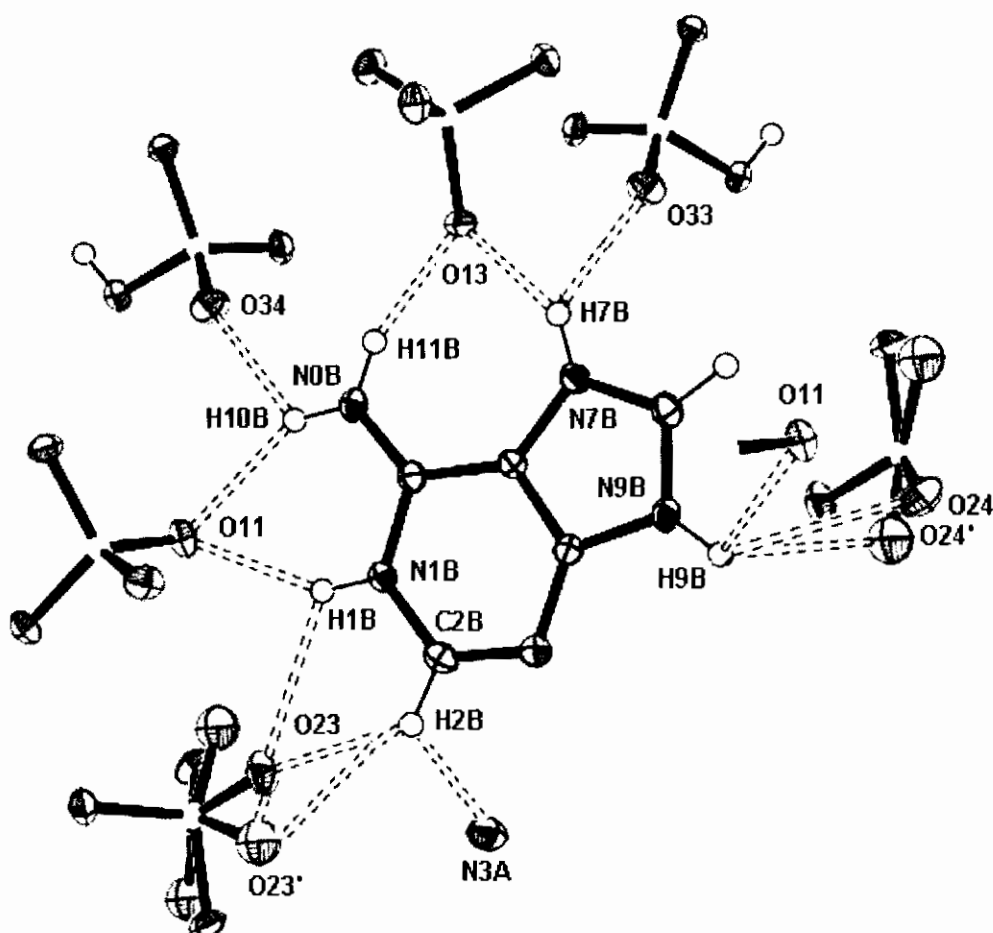


Figure7: Liaisons hydrogène du cation B.

(Les molécules environnantes sont incomplètes par soucis de clarté)

En plus des liaisons hydrogène décrites ci-dessus, on relève dans la structure du composé adéninium bisulfate hémisulfate, deux liaisons hydrogène anion-anion de type O-H...O entre le bisulfate S3 et le sulfate S1 (figure8). Ces interactions mettent en jeu le même atome d'hydrogène H33 du bisulfate S3 générant ainsi une liaison à trois centres pour ce dernier, elles sont responsables de la présence des dimères bisulfate-sulfate (S1-S3) dans les chaînes d'anions.

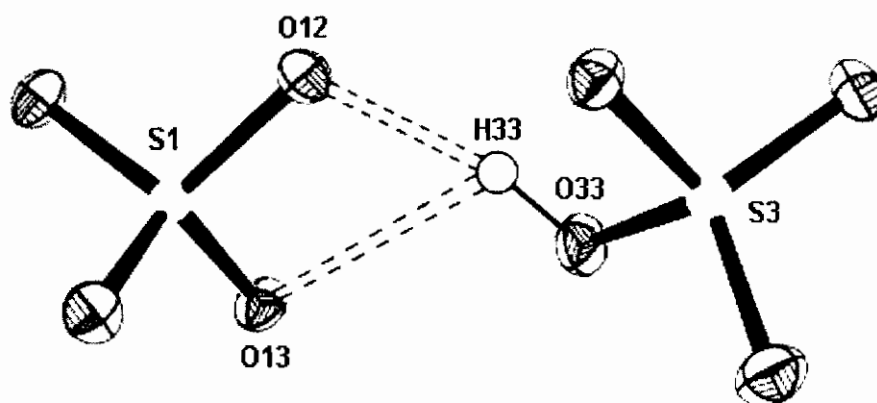


Figure8: Liaison hydrogène anion-anion

V-2 Réseau de liaisons hydrogène :

V-2-a- Liaisons de type N-H...O:

Les liaisons hydrogène type N-H...O dans la structure du composé se présentent sous forme d'une longue chaîne unique ramifiée (figure9). Cette chaîne est infinie suivant une seule direction, celle de l'atome H9 du cation B. Les deux bouts de chaîne sont l'atome N7 du cation B et l'atome O12 de l'anion sulfate S1, le passage d'un bout à l'autre se fait par l'intermédiaire des différents anions et du cation A.

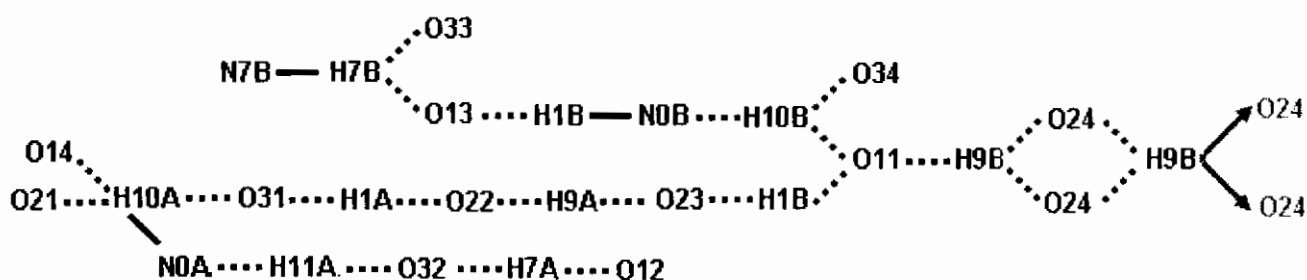


Figure9: Liaisons hydrogène type N-H...O présentes dans le composé Adéninium bisulfate hémisulfate

V-2-b - Liaisons de type O-H...O:

Les liaisons type O-H...O sont exclusivement entre les anions (absence d'atome d'oxygène dans la structure du cation). Elles se présentent sous forme de cycle incluant quatre atomes, dont un deux fois donneurs et deux accepteurs (figure10).

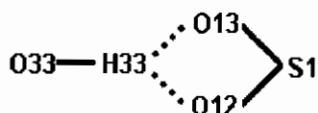


Figure10: Liaisons hydrogène type O-H...O présentes dans le composé Adéninium bisulfate hémisulfate

V-2-c - Liaisons de type C-H...N :

Ce type de liaison est unique et assure la jonction inter-cations, elle se présente sous forme d'une chaîne finie ne mettant en jeu qu'un donneur et un accepteur (figure11).

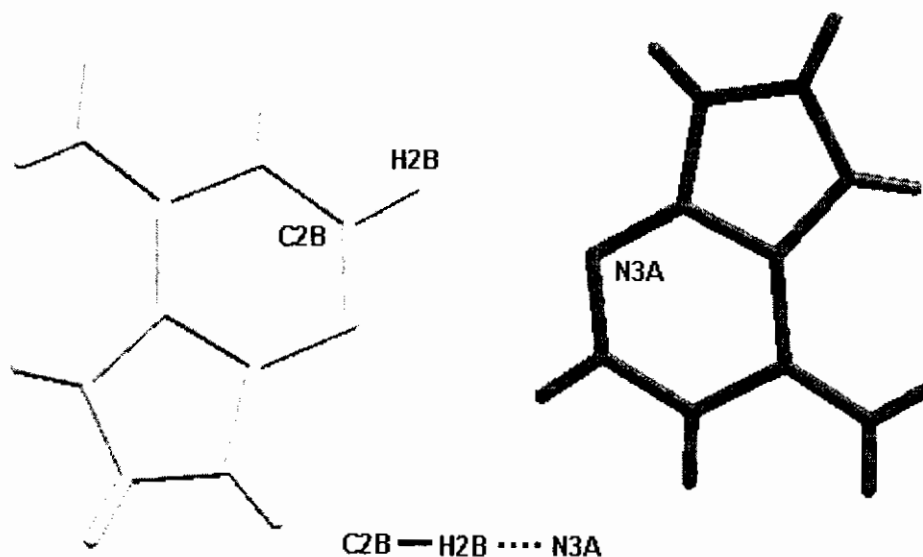


Figure11: Liaison hydrogène type C-H...N présente dans le composé Adéninium bisulfate hémisulfate

Tableau III: Graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène cation A-anion et anion-anion:

	a N1- H1...O22	b N1- H1...O31	c N0- H10...O31	d N0A- H10...O14	e N0A- H10...O21	f N0A- H11...O32	g N7- H7...O32	h N7- H7...O12	i C8- H8...O12	j C8- H8...O31	k N9- H9...O22	l N9- H9...O23	m O33- H33...O12	n O33- H33...O13
a N1-H1...O22	D	$D_2^2(3)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(7)$	$R_4^4(16)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$C_2^2(8)$	$C_2^2(10)$	Pas de contact	Pas de contact
b N1-H1...O31	$D_2^2(3)$	D	$R_2^2(6)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(7)$	$R_4^4(16)$	$R_4^4(18)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(9)$	$C_2^2(8)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$
c N0-H10...O31	$D_2^2(7)$	$R_2^2(6)$	D	$D_2^2(3)$	$D_2^2(3)$	$R_4^4(12)$	$R_4^4(18)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$
d N0A-H10...O14	$D_2^2(7)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(3)$	D	$D_2^2(3)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(8)$	$C_2^2(9)$	$C_2^2(10)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$
e N0A-H10...O21	$R_4^4(16)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(3)$	$D_2^2(3)$	D	$D_2^2(5)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$C_2^2(10)$	$C_2^2(10)$	Pas de contact	Pas de contact
f N0A-H11...O32	$D_2^2(7)$	$R_4^4(16)$	$R_4^4(12)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	D	$R_2^2(7)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(9)$	$R_4^4(20)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$
g N7-H7...O32	$D_2^2(8)$	$R_4^4(18)$	$R_4^4(18)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$R_2^2(7)$	D	$D_2^2(3)$	$D_2^2(6)$	$R_4^4(14)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$
h N7-H7...O12	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$C_2^2(9)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(3)$	D	$R_2^2(5)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(3)$	$D_2^2(5)$
i C8-H8...O12	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$C_2^2(10)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(6)$	$R_2^2(5)$	D	$D_2^2(3)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(3)$	$D_2^2(5)$
j C8-H8...O31	$D_2^2(9)$	$C_2^2(8)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$R_4^4(20)$	$R_4^4(14)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(3)$	D	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$
k N9-H9...O22	$C_2^2(8)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$C_2^2(10)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	D	$R_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact
l N9-H9...O23	$C_2^2(10)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(9)$	$C_2^2(10)$	$D_2^2(9)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$R_2^2(5)$	D	Pas de contact	Pas de contact
m O33-H33...O12	Pas de contact	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(5)$	Pas de contact	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(3)$	$D_2^2(3)$	$D_2^2(6)$	Pas de contact	Pas de contact	D	$R_2^2(4)$
n O33-H33...O13	Pas de contact	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(5)$	Pas de contact	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(6)$	Pas de contact	Pas de contact	$R_2^2(4)$	D

Le cation B établit avec son environnement onze liaisons hydrogène symétriquement indépendantes, dont une avec le cation B (figure14). Les différentes liaisons se présentent sous forme de chaînes finies adoptant ainsi un motif du type D. Toutefois on note la présence d'un motif de type R pour la liaison (i) qui est entre l'atome H9 du cation et l'atome O24 du bisulfate désordonné. Ce cycle est généré par la présence du centre de symétrie. Le graphe unitaire du modèle des liaisons hydrogène dans ce cation s'écrit donc: $N1 = DDDDDDDDDDR_4^4(4)$.

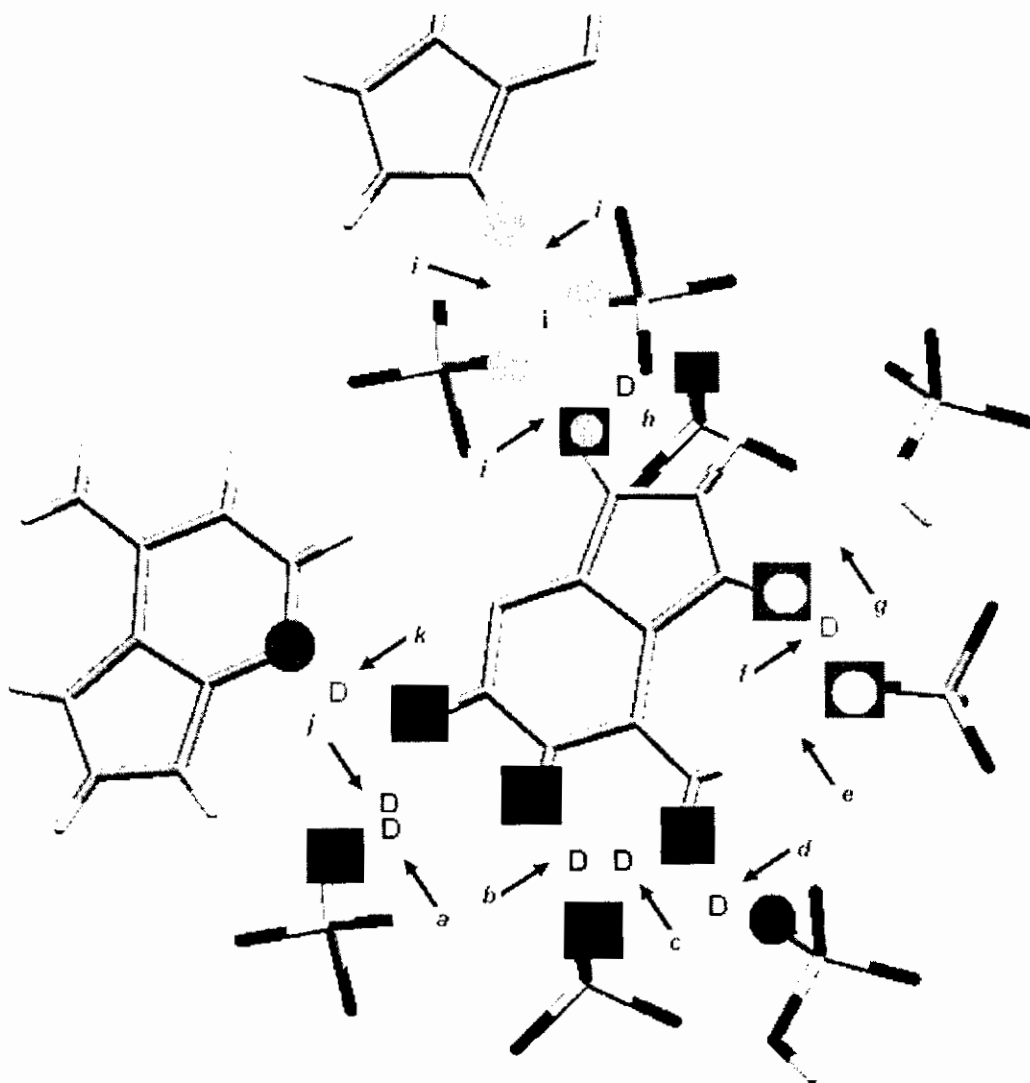


Figure14: Graphe unitaire du modèle des liaisons hydrogène autour du cation B

La construction des graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène cation B-anion et anion-anion montre une similitude entre les deux cations de la structure

Tableau V : Graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène des deux cations A et B

Cation A \ Cation B	a N1- H1...O22	b N1- H1...O31	c N0- H10...O31	d N0A- H10...O14	e N0A- H10...O21	f N0A- H11...O32	g N7- H7...O32	h N7- H7...O12	i C8- H8...O12	j C8- H8...O31	k N9- H9...O22	l N9- H9...O23
a N1-H1...O23	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	$D_2^2(3)$
b N1-H1...O11	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact
c N0-H10...O11	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact
d N0B-H10...O34	Pas de contact	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact
e N0B-H11...O13	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact
f N7-H7...O13	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact
g N7-H7...O33	Pas de contact	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact
h N9-H9...O11	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact
i N9-H9...O24	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$
j C2-H2...O23	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	Pas de contact	$D_2^2(5)$	$D_2^2(3)$
k C2-H2...N3A	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$

Le graphe unitaire de la structure du modèle des liaisons hydrogène dans la structure du composé adéninium bisulfate hémisulfate n'étant autre que la somme des graphes unitaire des différentes entités, il s'écrit donc:

$$N_1 = \text{DDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDR}_4^4(4)$$

Les graphes binaires de base et complexe du modèle des liaisons hydrogène de ce composé sont ceux issus des combinaisons des liaisons hydrogène du cation A, et sont respectivement $D_2^2(3)$ et $R_4^4(18)$.

VI- Discussion de la structure

Le léger désordre présent dans ce bisulfate est probablement dû au fait que chaque atome d'oxygène agité est engagé dans deux liaisons hydrogène avec deux cations différents. Ces différentes liaisons hydrogène l'attirent de part et d'autre de la molécule créant ainsi un léger désordre au niveau de ces atomes (figure17).

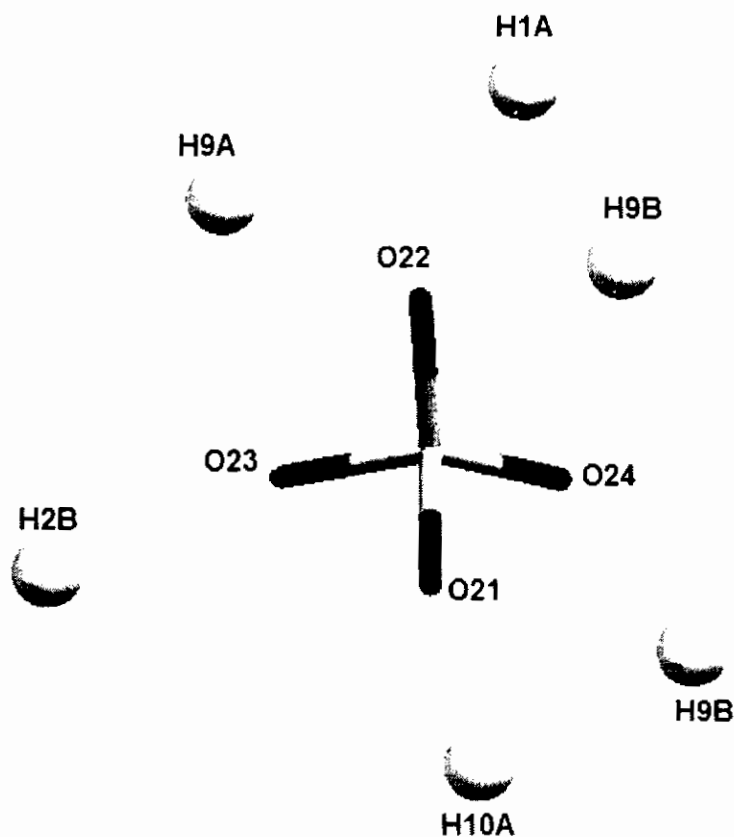


Figure17: Liaisons hydrogène de l'anion désordonné bisulfate S2

Le désordre observé au niveau de l'anion bisulfate (S2) a rendu impossible la localisation de l'atome d'hydrogène sur cet anion. Les liaisons hydrogène relatives à cet atome n'ont pu être donc étudiés et les graphes unitaires et binaires du modèle des liaisons hydrogène de ce composé sont incomplètes.

Les liaisons hydrogène établies par les cations adéninium dans le composé adéninium bisulfate hémisulfate et dans le composé adéninium sulfate (*Langer et Huml, 1978b*) ne sont pas comparables vu la diversité d'anions présents dans la structure du composé adéninium bisulfate hémisulfate par rapport au composé adéninium sulfate.

VII- Conclusion

Le composé adéninium bisulfate hémisulfate a été obtenu par réaction de l'adénine avec l'acide sulfurique en milieu contrôlé.

L'unité asymétrique du composé est constituée de deux cations diprotonés adéninium, d'un anion sulfate et de deux autres anions bisulfate dont un présentant un léger désordre au niveau de trois de ces oxygène. Le désordre présent dans ce bisulfate est essentiellement dû aux liaisons hydrogène engageant ces trois atomes.

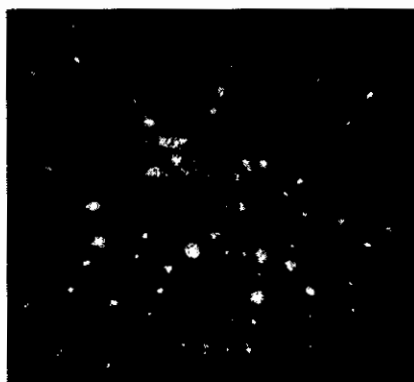
La structure se présente comme une alternance de plans de cations A, cations B suivant l'axe a. Ces plans de cations sont intercalés par des plans d'anions formés par une succession de paires bisulfate-sulfate (S3-S1), engendrés par une interaction type O-H...O entre les deux anions, et de bisulfate désordonné S2.

La construction de l'édifice cristallin de cette structure est assurée par des liaisons hydrogène faible cation-cation et des liaisons moyennes anion-anion et cation-anion. Ces liaisons hydrogène assurent la jonction des différents plans et la cohésion du cristal.

La construction du graphe binaire du modèle des liaisons hydrogène dans ce composé a donné des graphes binaires de base et complexe de type $D_2^2(3)$ et $R_4^4(18)$. Toutefois, cette étude reste incomplète du fait de l'impossibilité de localisation de l'atome d'hydrogène de l'anion bisulfate désordonné.

CHAPITRE VI

LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE M-CARBOXYPHENYL AMMONIUM BISULFATE A 120K



LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE M-CARBOXYPHENYL AMMONIUM BISULFATE (à 120K)

I- Introduction:

Le m-carboxyphenyl ammonium bisulfate est un composé hybride obtenu par réaction de l'acide m-aminobenzoïque et de l'acide sulfurique.

L'acide aminobenzoïque est un acide aminé synthétique très utilisé dans le domaine de la pharmacologie (acide para-aminobenzoïque).

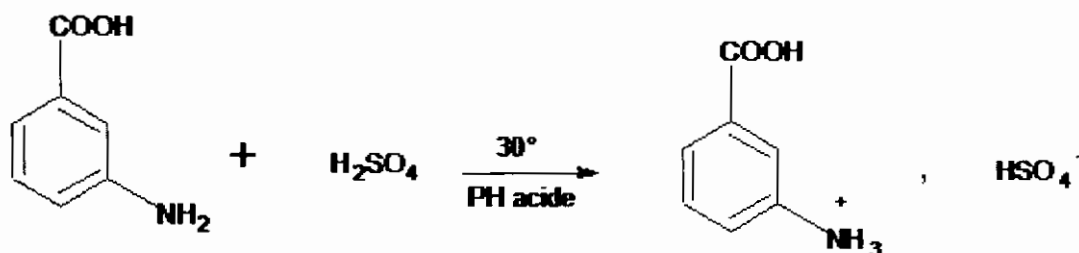
Comme tout acide aminé, les composé à base de l'acide amnobenzoïque présentent la particularité de leur richesse en liaisons hydrogène. Dans le but d'étudier profondément cet acide et les liaisons hydrogène qui assurent l'édifice cristallin, une série de composés à base d'acide m-aminobenzoïque et de différents acides inorganiques a été notamment préparée et étudiée par diffraction des rayons X. Cette investigation sur l'acide m-aminobenzoïque a permis l'obtention des composés suivants: m-carboxyphenyl ammonium nitrate (*Benali-Cherif.N, Cherouana et al. 2002*), m-carboxyphenyl ammonium perchlorate (*Bendjeddou, Cherouana, Berrah et al., 2003*), m-carboxyphenyl ammonium bisulfate (*Cherouana, Bendjeddou et al. 2003*).

La structure présentée dans ce chapitre est celle du composé m-carboxyphenyl ammonium bisulfate enregistré à une température de 120K.

II- Synthèse:

Le composé m-carboxyphenyl ammonium a été préparé en faisant chauffer à pH contrôlé pendant 45 minutes un mélange aqueux d'acide m-aminobenzoïque et d'acide sulfurique dans les proportions 1/1. Ce mélange est obtenu par dissolution complète de l'acide m-aminobenzoïque dans de l'eau à 30° et sous agitation pendant

30 minutes puis par ajout de l'acide sulfurique à ce dernier. L'obtention de monocristaux de couleur marron s'est faite par évaporation de cette solution à température ambiante pendant 15 jours.



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

L'affinement de la maille et la collecte des données d'un monocristal de couleur marron préalablement sélectionné, a été réalisée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS Mach3 muni d'un détecteur CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau suivant (tableau I).

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques:

$\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_6^+ \cdot \text{HSO}_4^-$.

Mr = 235.21

Monoclinique. P21/c.

a = 11.3220(3) Å.

b = 10.3990(2) Å.

c = 7.68100(10) Å.

$\beta = 92.947(2)^\circ$

V = 903.1(13) Å³.

Z = 4.

Dx = 1.730 mg m⁻³.

Radiation $K\alpha$ du Mo.

Paramètres de maille à partir de 6008 réflexions.

$\theta = 3.30\text{-}35.63^\circ$.

$\mu = 0.369 \text{ mm}^{-1}$

T = 120(2) °K .

Parallélépipédiques, marron.

0.25 x 0.10 x 0.07 mm.

Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre Enraf-Nonius Mach3

Kappa CCD.

Rint = 2.5%.

Mode de balayage : ω .

$\Theta_{\max} = 35.63^\circ$.

Correction d'absorption : Aucune.

$h = -18 \rightarrow 18$.

37348 réflexions mesurées.

$k = -17 \rightarrow 0$.

4166 réflexions indépendantes.

$l = 0 \rightarrow 12$.

3706 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

La structure a été déterminée par méthodes directes à l'aide du programme SIR 2002 (Burla et al. 2003). Les atomes d'hydrogène de l'anion bisulfate et de l'hydroxyle OH du groupement carboxylique du cation ont été localisés à partir des cartes de Fourier différences, les autres atomes d'hydrogène ont été positionnés par calcul géométrique.

La structure a été affinée par la méthode des moindres carrée, à l'aide du programme SHELXL-97 (Sheldrick, 1997), en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène. Les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont été définis isotropes, tels que $B(H) = 1.2B(X)$, X étant l'atome auquel est lié l'atome d'hydrogène. Cet affinement a conduit aux facteurs de reliabilités : $R = 2,73\%$ et $R_w = 8,41\%$ (tableau II).

Tableau II: Affinement de la structure

Affinement en F^2

$$w = 1/[\sigma^2 (Fo^2) + (0.0331P)^2 + 0.3591P]$$

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0273$

$$\text{Où } P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3.$$

$R_w(F^2) = 0.0841$

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

$S = 1.086$

$$\Delta/\rho_{\max} = 0.520 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

4166 réflexions

$$\Delta/\rho_{\min} = -0.482 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

137 paramètres

IV- Description de la structure:

L'unité asymétrique est constituée d'un cation m-carboxyphenyl ammonium et d'un anion bisulfate (figure1). Tous les atomes occupent des positions générales.

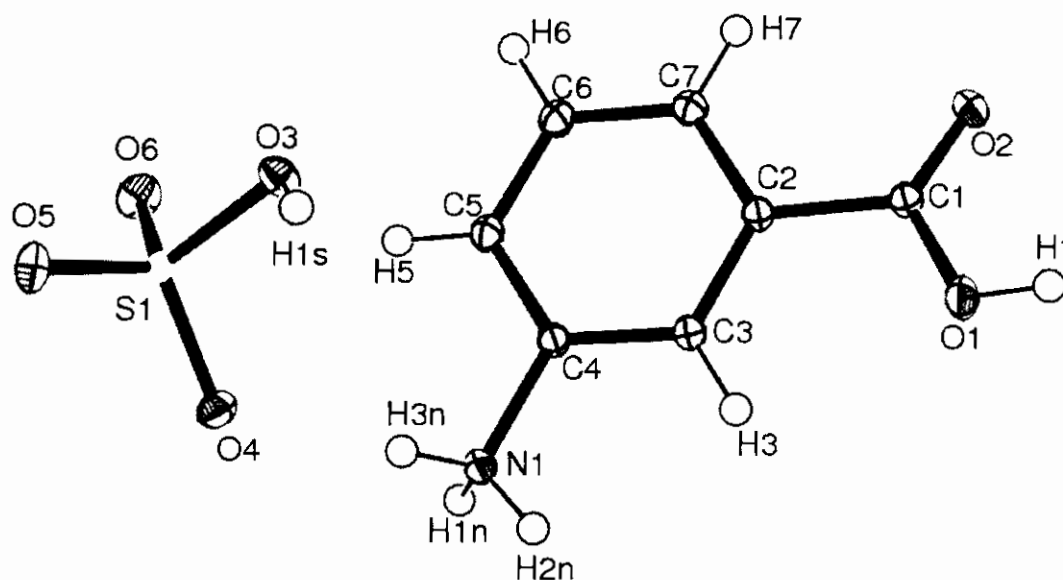


Figure1: ORTEP(Farrujia, 1997) de l'unité asymétrique du composé m-carboxyphenyl ammonium bisulfate

La protonation de la matrice organique a lieu sur la fonction amine, seul site susceptible de recevoir un proton. Les liaisons inter atomiques et les angles de liaisons dans le cation sont comparables à ceux trouvés dans le composé contenant le même cation enregistré à basse température (Bendjedou, Cherouana, Berrah et al., 2003). Les autres composés trouvés dans la littérature ou synthétisés dans notre laboratoire ont été étudiés à température ambiante, la comparaison de leurs distances inter atomiques et leurs angles de liaisons avec les nôtres relève des petites différences dues à l'enregistrement à basse température.

Le cycle benzénique est plan, cependant le groupement carboxylique se situe à l'extérieur du plan du cycle (angle de torsion O1-C1-C2-C7 = $-167.48(8)^\circ$), ceci est

Atome1	Atome2	Atome3	Angle(°)
O6	S1	O5	114.15(4)
O6	S1	O4	113.23(4)
O5	S1	O4	111.09(4)
O6	S1	O3	103.59(4)
O5	S1	O3	106.90(4)
O4	S1	O3	107.16(4)
S1	O3	H1S	109.5

L'empilement cristallin du composé se présente comme une succession de plans cationiques et de plans anionique (figure2).

L'étude du plan cationique fait ressortir des chaînes de cations construites sur la base d'une répétition d'une entité asymétrique (figure3). Cette entité est formée de quatre cycles parallèles deux à deux. Les cycles parallèles sont inversés par l'action du centre de symétrie (i) et sont lié par le biais de liaisons hydrogènes. Les deux cycles orientés dans le même sens forment entre eux un angle de 135.31(3)°.

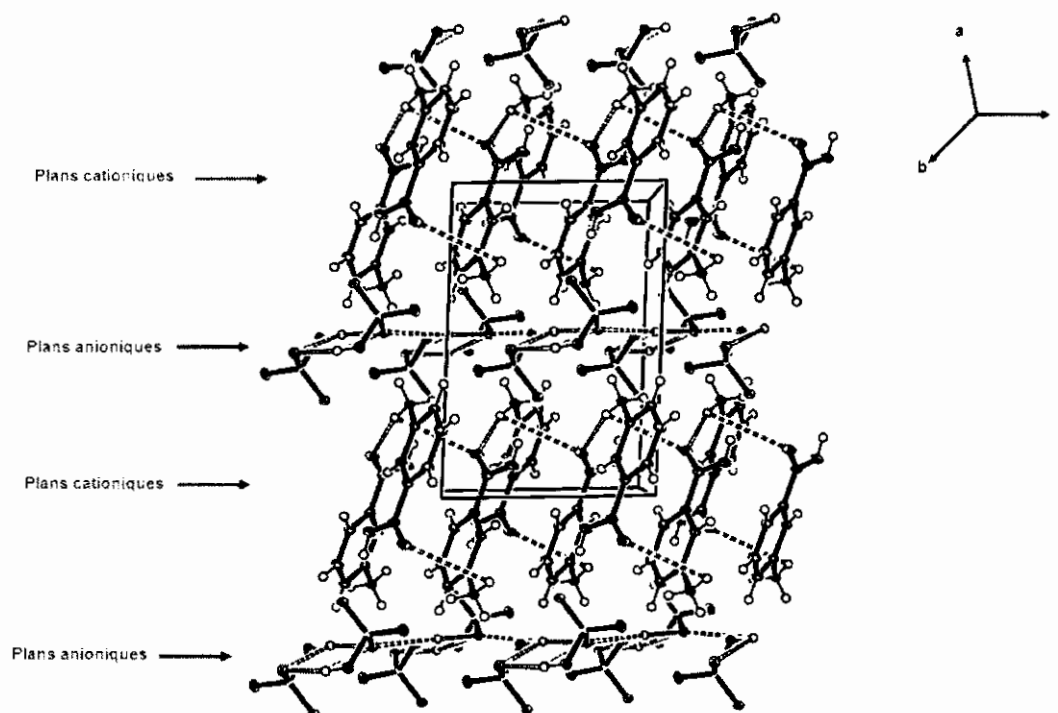


Figure2: ORTEP (Farrujia, 1997) montrant l'empilement selon le plan (ac)

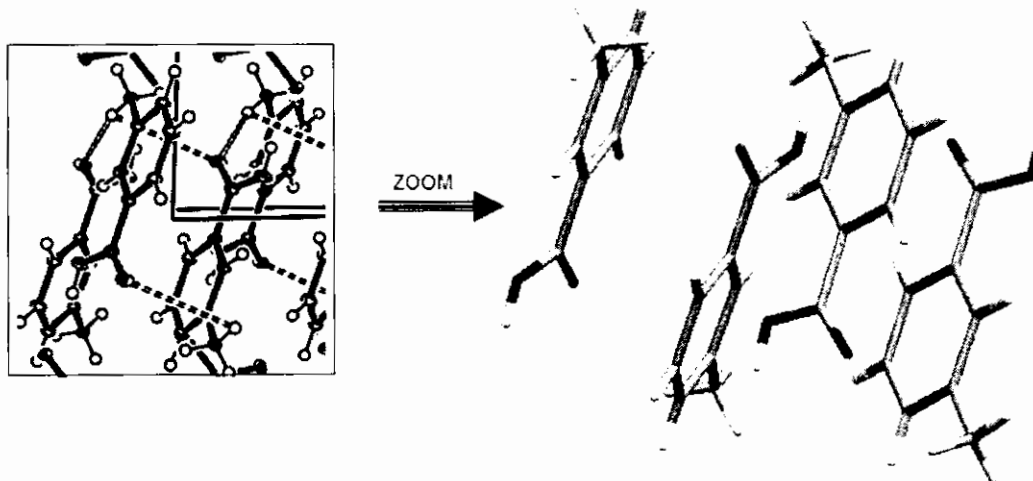


Figure3: Agrandissement de l'entité asymétrique de la chaîne cationique

Les plans anioniques sont constitués de chaînes de bisulfate. Ces chaînes sont générées par l'assemblage de paires d'anions bisulfate inversées par l'action du centre de symétrie (i), créant ainsi des dimères liés par des liaisons hydrogène (figure4).

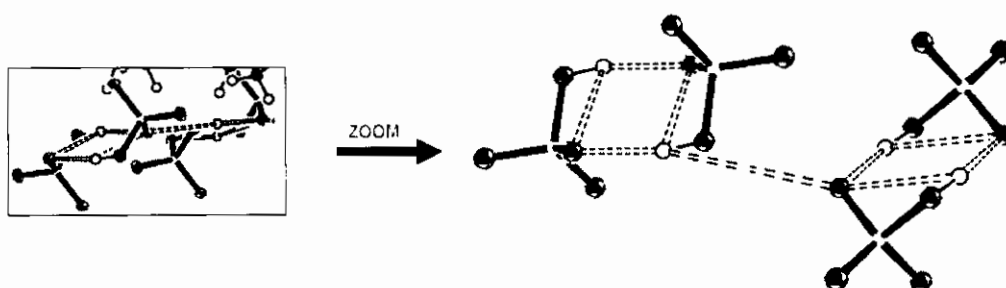


Figure4: Paires d'anions formant la chaîne anionique

V- Liaisons hydrogènes:

L'empilement de la structure est principalement assuré par un réseau complexe tridimensionnel de liaisons hydrogènes anion-anion, cation-cation et anion-cation (tableau IV). Ces liaisons hydrogènes peuvent être subdivisés en deux catégories:

des liaisons hydrogène modérées de type N-H...O et O-H...O, et des liaisons hydrogènes faibles type C-H...O.

Pour détailler ces liaisons une étude de l'environnement de chaque entité s'avère indispensable.

TableauIV: Liaisons hydrogènes du composé m-carboxyphenyl ammonium bisulfate

D	H	A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A(°)
O1	H1	O5 ^{vi}	0.84	1.84	2.6687(9)	171
N1	H1N	O6 ⁱⁱ	0.91	2.00	2.7891(9)	144
N1	H1N	O5 ⁱⁱⁱ	0.91	2.719	3.239(10)	116.82
N1	H1N	O2 ^v	0.91	2.669	3.265(10)	123.90
O3	H1S	O4 ⁱ	0.84	1.84	2.6560(9)	165
N1	H2N	O2 ^{iv}	0.91	2.00	2.8884(9)	165
N1	H2N	O5 ⁱ	0.91	2.70	3.064(10)	105.03
N1	H2N	O6 ⁱⁱⁱ	0.91	2.685	3.095(9)	108.39
N1	H3N	O4	0.91	1.94	2.8423(9)	171
C3	H3	O2 ^{iv}	0.95	2.43	3.2062(10)	139

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

V-1- Liaisons hydrogènes des différentes entités:

Le cation m-carboxyphenyl ammonium établit dans cette structure des liaisons hydrogène inter-cations et cation-anion (figure5). Les deux liaisons inter-cations existant dans la structure sont à deux centres dont l'une modérée de type N-H...O et l'autre faible de type C-H...O. Ces liaisons, et notamment la plus forte, sont responsables de la différence d'orientation des deux cycles des deux cations et de l'angle cité ci-dessus de $135.31(3)^\circ$ entre les deux cycles liés.

On observant les liaisons hydrogène anion-cation dans la figure5, on remarque la présence de liaisons hydrogène, rarement observées, à quatre centres pour les atomes d'hydrogène H1N et H2N.

Cet ensemble de liaisons, pour la majorité modérées, entourant le cation stabilise ce dernier et confère à son cycle une géométrie parfaitement plane. La déviation du groupement carboxylique du plan du cycle est due uniquement à la forte liaison établie par l'hydrogène de ce dernier avec l'oxygène de l'anion (plus courte liaison hydrogène de la structure).

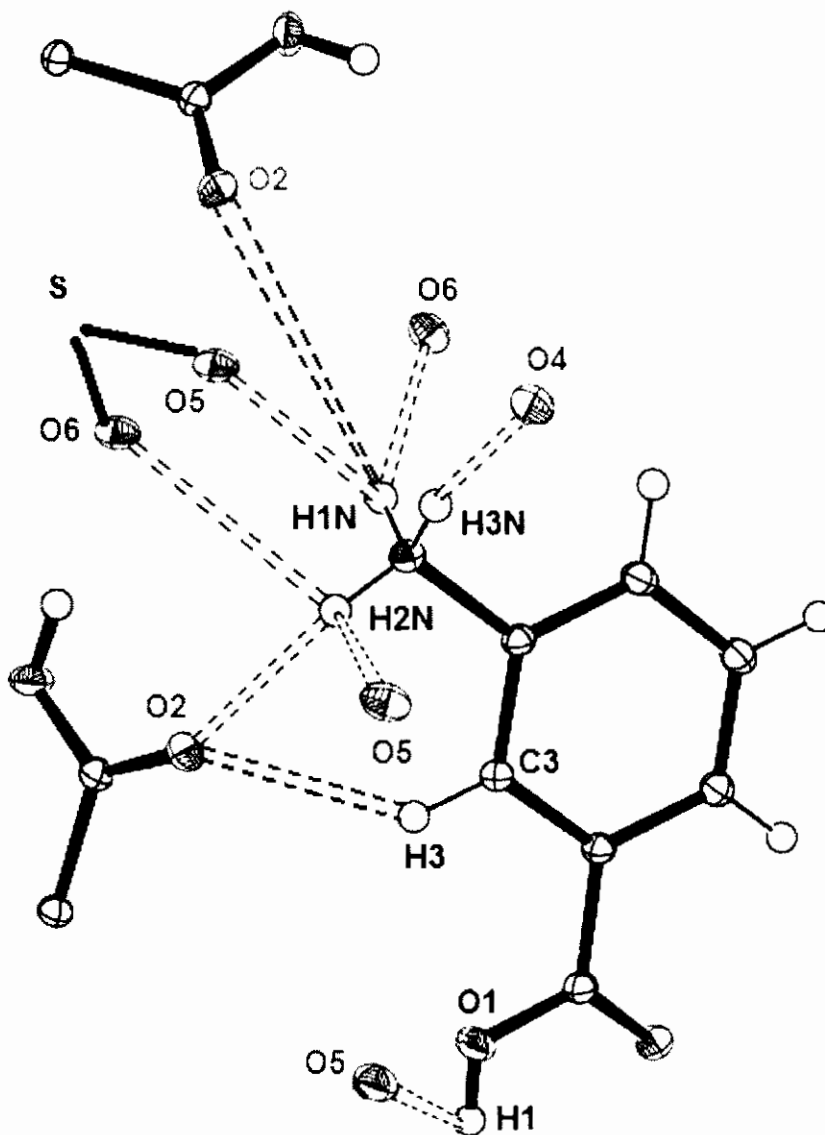


Figure5: Liaisons hydrogène autour du cation

En plus des interactions avec le cation, l'anion bisulfate dans cette structure, établit une interaction type O-H...O avec un autre anion similaire par le biais de son proton (figure6) donnant ainsi naissance à des dimères de bisulfate le long de l'axe b. Cette

liaison est à deux centres et est, avec la liaison O1-H1...O5, la plus forte interaction de ce type dans la structure cristalline du composé.

La présence et la force de cette liaison sont responsables de la formation des dimères d'anions bisulfates dans l'empilement cristallin.

Cet ensemble de liaisons cation-cation, anion-anion et cation-anion provoque un enchevêtrement de ces entités dans l'empilement cristallin, créant ainsi des chaînes de cations et des dimères d'anions contenant des entités inversées.

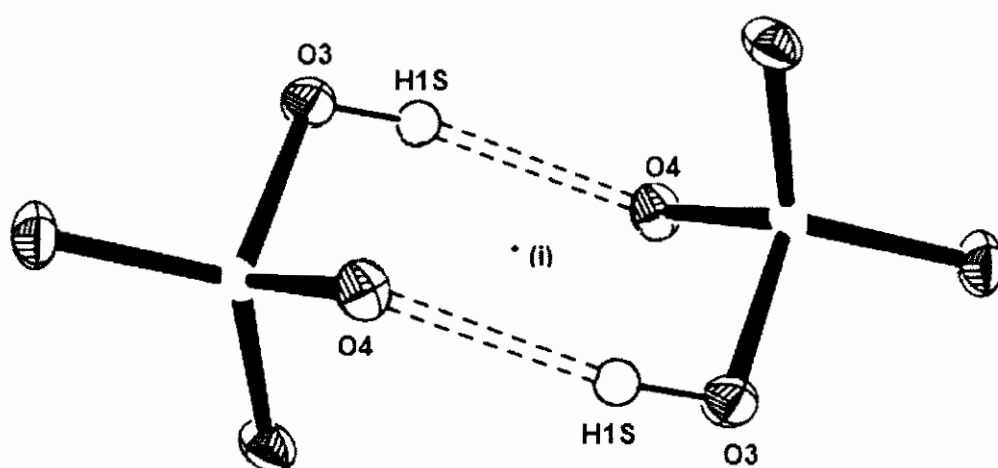


Figure6: interactions anion-anion dans le composé

V-3- Réseau de liaisons hydrogène :

V-3-a- Liaisons hydrogène de type N-H...O :

Les liaisons hydrogène de type N-H...O présentés dans ce composé sont autour du groupement amine NH₃ (figure7). Ces liaisons ont deux formes différentes: une chaîne finie en partant de l'atome d'hydrogène H3N et trois chaînes infinies en partant de H1N et H2N. Ces deux atomes d'hydrogène sont liés aux mêmes atomes d'oxygène (O2, O5 et O6), générant ainsi trois cycles imbriqués entre deux cations différents.

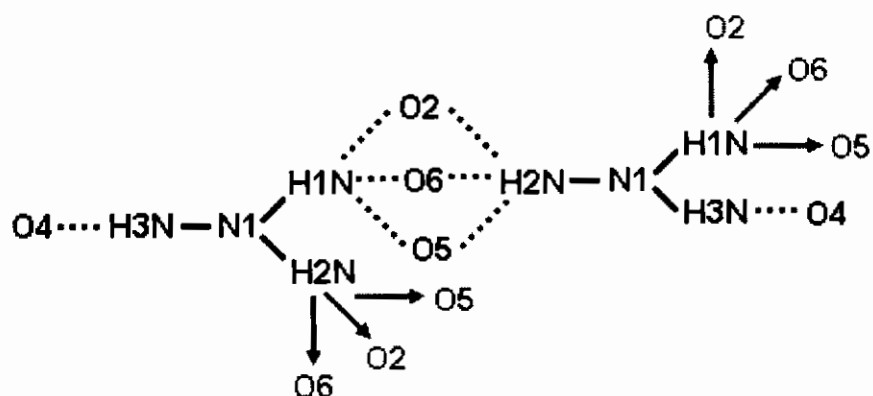
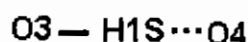
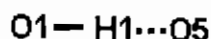


Figure7: Liaisons hydrogène de type N-H...O

V-3-b- Liaisons hydrogène de type O-H...O :

Deux liaisons de type O-H...O sont présentes dans cette structure dont une, entre l'hydrogène du groupement carboxylique du cation et un atome d'oxygène de l'anion, et l'autre entre l'atome d'hydrogène de l'anion bisulfate et l'atome d'oxygène d'un autre anion. Ces deux liaisons se présentent sous forme de chaînes finies indépendantes.



V-4- Graphes du modèle des liaisons hydrogène dans la structure :

L'étude des liaisons hydrogène établies par les atomes du groupement amine H1N et H2N (figure8) met en évidence six liaisons différentes de type N-H...O (a, b, c, d, e et f) . Les motifs de ces liaisons sont :

- Liaison a: D - Liaison b: D - Liaison c: D
- Liaison d: D - Liaison e: R²₂(14) - Liaison f: C(7)

La liaison hydrogène N-H3N...O4, notée g, a un motif de type D (figure9). Le premier niveau du graphe du modèle des liaisons hydrogène pour le type N-H...O s'écrit donc :



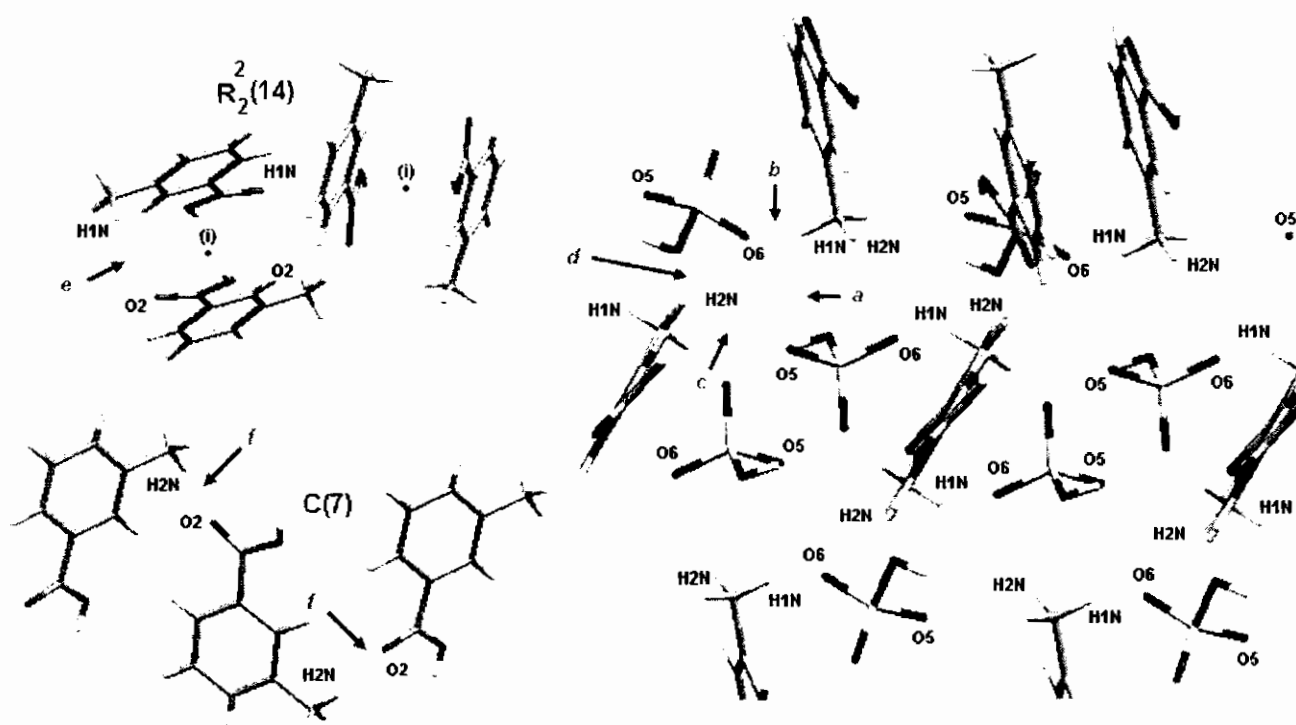


Figure8: Motifs et premier niveau du graphe des liaisons hydrogènes pour les atomes H1N et H2N

L'étude du deuxième niveau du graphe (ou graphe binaire) du modèle des liaisons hydrogène du type N-H...O (tableau V et figure9) fait ressortir plusieurs formes de combinaisons de ces liaisons, la diagonale du tableau étant le motif de chaque liaison.

La présence d'un centre de symétrie dans la structure génère les cycles de liaisons hydrogène dans le graphe unitaire pour la liaisons e et dans le graphe binaire pour les combinaisons : (a,d), (b,g) et (c,g).

Le motif de la liaison e étant $R^2_2(14)$, tous les graphe binaires incluant cette liaison se présentent sous forme de chaînes finies ou infinies contenant ces cycles (figure10).

Le graphe binaire de base pour ce type de liaison est la chaîne infinie $C^2_2(4)$ et le graphe binaire complexe est partagé entre la chaîne finie $D^3_3(12)$ et le cycle $R^4_4(12)$.

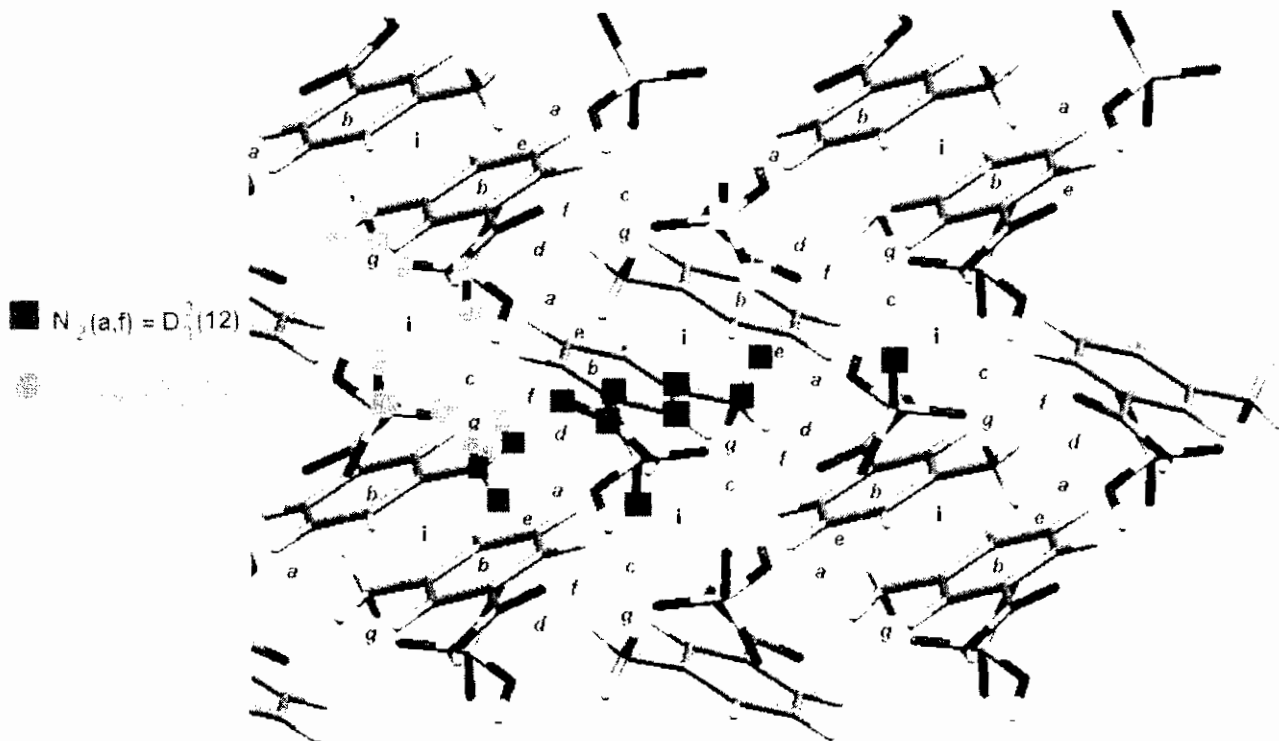


Figure9: Graphe binaire du modèle des liaisons hydrogène type N-H...O dans la structure.

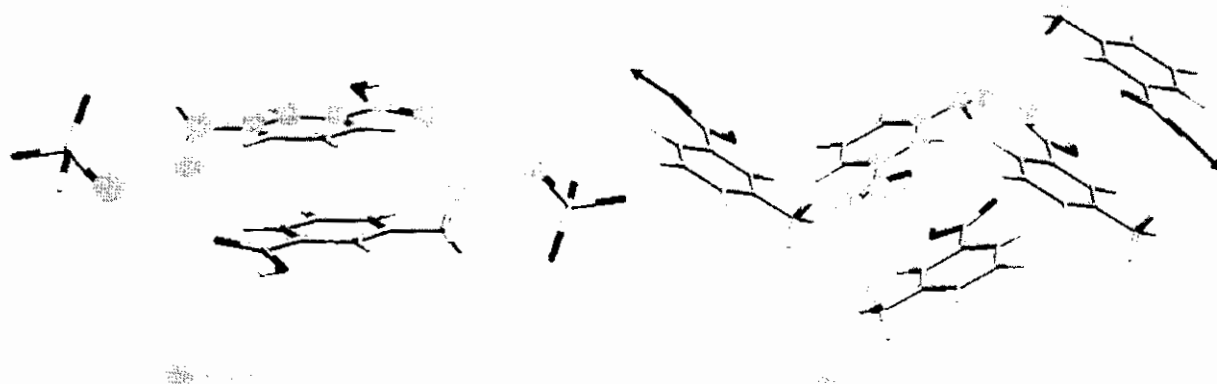


Figure10: Graphes binaires incluant la liaison e.

Les liaisons O-H...O présentes dans cette structure sont au nombre de deux, elles sont notées *h* (anion-cations) et *i* (inter-anions) (figure11a). Le motif de ces deux

liaisons est D pour la liaison i et $R^2_2(8)$ pour la liaison h , créé par le centre de symétrie, donnant ainsi un graphe unitaire ou un premier niveau du graphe $N_1 = DR^2_2(8)$. Le graphe binaire pour ces liaisons de type O-H...O est $N_2(h,i) = D^3_3(8)[R^2_2(8)]$.

De même que pour la liaison e , les graphes binaires des liaisons hydrogène incluant l'interaction h , sont tous sous forme de chaînes finies ou infinies de cycle $R^2_2(8)$.

Une seule interaction de type C-H...O contribue à l'élaboration de l'édifice cristallin de la structure. Elle est notée j , et son motif se présente sous forme d'une chaîne infinie incluant un donneur et un accepteur et contenant cinq atomes, elle est donc représentée par la notation $C(5)$ (figure 11b).

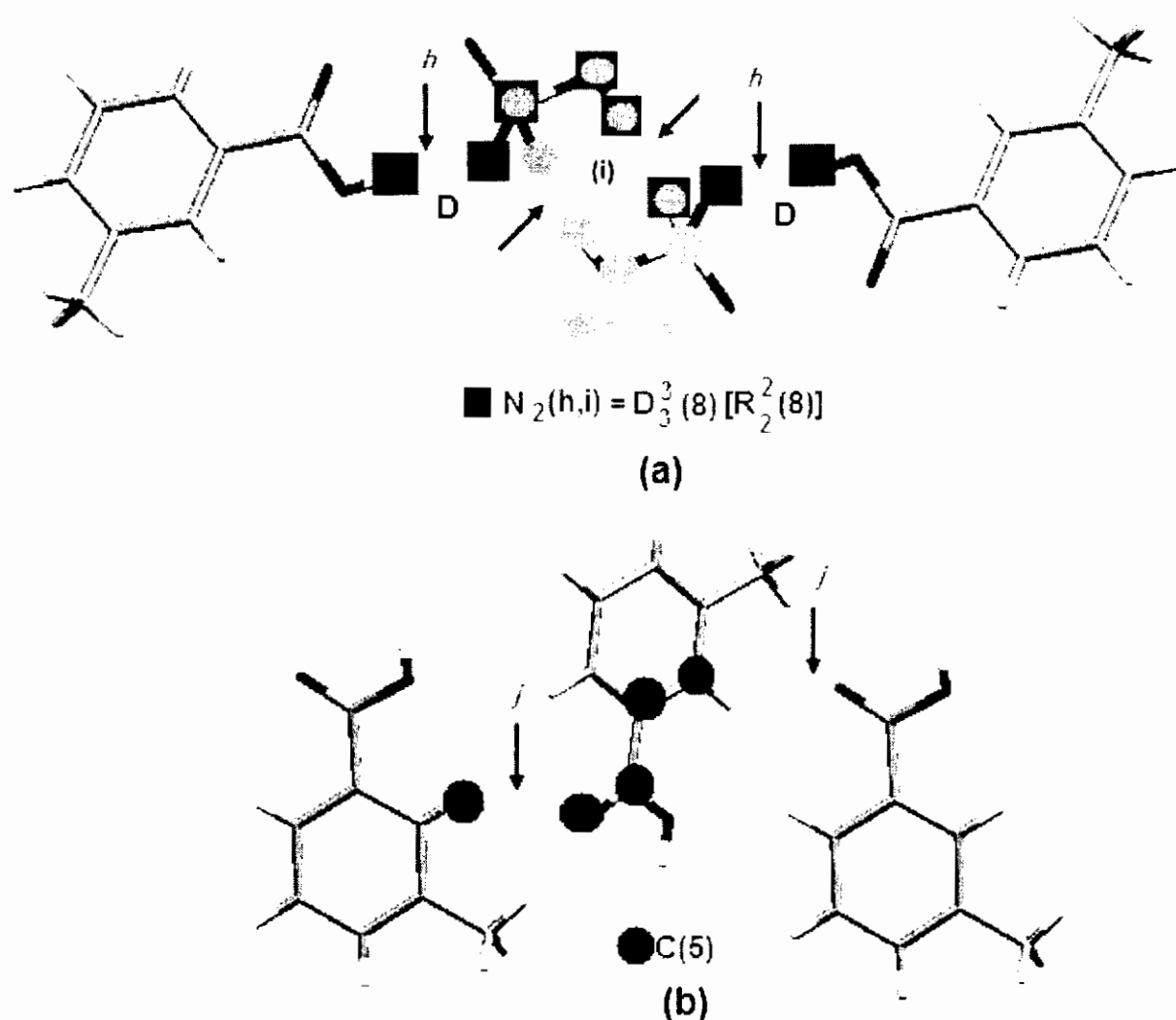


Figure 11: (a) Motifs et graphe binaire des liaisons N-H...O.
(b) Motif de la liaison C-H...O.

Le graphe unitaire du modèle des liaisons hydrogène du composé m-carboxyphényl ammonium bisulfate étant la somme des graphes unitaires des différents types de ces liaisons, il s'écrit sous la forme $N_1 = DDDDDDR^2_2(14)R^2_2(8)C(7)C(5)$.

Les graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène du composé m-carboxyphényl ammonium bisulfate sont consignés dans le tableau V et la figure 12. En étudiant ce tableau on en tire le graphe binaire de base pour ce composé, qui est le même que celui du type N-H...O, c'est le $C^2_2(4)$ et le graphe binaire complexe qui est un cycle formé par les interactions h et b et qui prend la forme $R^4_4(22)$.

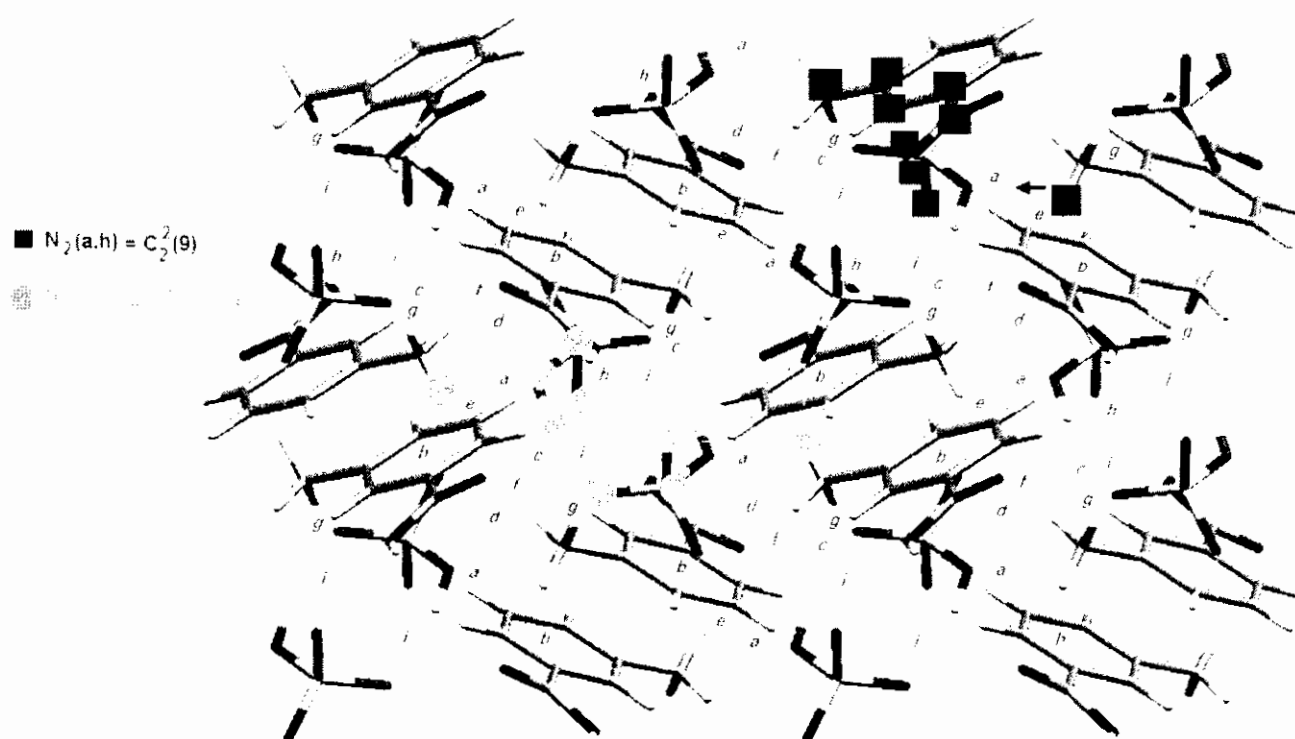


Figure 12: Graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène du composé
(La liaison (j) est omise par soucis de clarté)

**TableauV: Graphes binaires (N_2) du modèle des liaisons hydrogène dans le composé
m-carboxyphenyl ammonium bisulfate.**

	<i>a</i> N1-H1N...O5	<i>b</i> N1-H1N...O6	<i>c</i> N1-H2N...O5	<i>d</i> N1-H2N...O6	<i>e</i> N1-H1N...O2	<i>f</i> N1-H2N...O2	<i>g</i> N1-H3N...O4	<i>h</i> O1-H1...O5	<i>i</i> O3-H1S...O4	<i>j</i> C3-H3...O2
<i>a</i> N1-H1N...O5	D	$C^2_2(4)$	$C^2_2(4)$	$R^2_2(6)$	$D^3_3(10)[R^2_2(14)]$	$D^3_3(12)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(9)$	$D^3_3(9) [R^2_2(8)]$	$D^3_3(14)$
<i>b</i> N1-H1N...O6	$C^2_2(4)$	D	$C^2_2(6)$	$C^2_2(4)$	$D^3_3(10)[R^2_2(14)]$	$D^3_3(11)$	$R^4_4(12)$	$R^4_4(22)$	$D^3_3(9) [R^2_2(8)]$	$D^3_3(14)$
<i>c</i> N1-H2N...O5	$C^2_2(4)$	$C^2_2(6)$	D	$C^2_2(4)$	$D^3_3(12)[R^2_2(14)]$	$D^3_3(10)$	$R^4_4(12)$	$R^3_3(18)$	$D^3_3(9) [R^2_2(8)]$	$D^3_3(14)$
<i>d</i> N1-H2N...O6	$R^2_2(6)$	$C^2_2(4)$	$C^2_2(4)$	D	$D^3_3(12)[R^2_2(14)]$	$D^3_3(11)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(11)$	$D^3_3(9) [R^2_2(8)]$	$D^3_3(14)$
<i>e</i> N1-H1N...O2	$D^3_3(10)[R^2_2(14)]$	$D^3_3(10)[R^2_2(14)]$	$D^3_3(12) [R^2_2(14)]$	$D^3_3(12)[R^2_2(14)]$	$R^2_2(14)$	$C^2_2(9)[R^2_2(14)]$	$D^3_3(12)[R^2_2(14)]$	$D^3_3(14)[R^2_2(14)]$	Pas de contact	$C^2_2(5)$
<i>f</i> N1-H2N...O2	$D^3_3(12)$	$D^3_3(11)$	$D^3_3(10)$	$D^3_3(11)$	$C^2_2(9)[R^2_2(14)]$	$C(7)$	$D^3_3(12)$	$D^3_3(14)$	Pas de contact	$R^2_2(6)$
<i>g</i> N1-H3N...O4	$C^2_2(6)$	$R^4_4(12)$	$R^4_4(12)$	$C^2_2(6)$	$D^3_3(12)[R^2_2(14)]$	$D^3_3(12)$	D	$C^2_2(11)$	$D^4_4(7) [R^2_2(8)]$	$D^3_3(14)$
<i>h</i> O1-H1...O5	$C^2_2(9)$	$R^4_4(22)$	$R^3_3(18)$	$C^2_2(11)$	$D^3_3(14)[R^2_2(14)]$	$D^3_3(14)$	$C^2_2(11)$	D	$D^3_3(9) [R^2_2(8)]$	$D^3_3(12)$
<i>i</i> O3-H1S...O4	$D^3_3(9) [R^2_2(8)]$	$D^3_3(9) [R^2_2(8)]$	$D^3_3(9) [R^2_2(8)]$	$D^3_3(9) [R^2_2(8)]$	Pas de contact	Pas de contact	$D^4_4(7) [R^2_2(8)]$	$D^3_3(9) [R^2_2(8)]$	$R^2_2(8)$	Pas de contact
<i>j</i> C3-H3...O2	$D^3_3(14)$	$D^3_3(14)$	$D^3_3(14)$	$D^3_3(14)$	$C^2_2(5)$	$R^2_2(6)$	$D^3_3(14)$	$D^3_3(12)$	Pas de contact	$C(5)$

VI- Discussion de la structure:

La structure du composé m-carboxyphenyl ammonium a été aussi étudiée à température ambiante (*Cherouana, Bendjeddou et al., 2003. Voir annexe articles*) avec les paramètres de maille consignés dans le tableau suivant:

Tableau VI: mailles du m-carboxyphenyl ammonium bisulfate à 293K et 120K

Composé à 293K	Composé à 120K
Monoclinique. P21/c.	Monoclinique. P21/c.
a= 11.4160(3) Å.	a= 11.3220(3) Å.
b = 10.5090(3) Å.	b = 10.3990(2) Å.
c = 7.68100(2)Å.	c = 7.68100(10)Å.
$\beta = 92.562(2)^\circ$	$\beta = 92.947(2)^\circ$
V = 920.57(4) Å ³ .	V = 903.1(13) Å ³ .

Cette légère contraction de la maille en passant de la température ambiante à basse température est directement liée à la variation des valeurs des liaisons hydrogènes assurant l'empilement cristallin. En effet le passage de la température ambiante à basse température a eu une influence sur les valeurs des liaisons hydrogènes en les diminuant légèrement, sans pour autant affecter l'environnement des différentes entités ou les graphes unitaires et binaires du modèle de ces liaisons.

La substitution de l'anion bisulfate par un anion exclusivement accepteur (absence de proton dans sa structure) comme l'anion perchlorate (*Bendjeddou, 2004*) et l'anion nitrate (*Benali-Cherif, Cherouana et al., 2002*) (voir tableau VII et figure13) est directement ressentie au niveau des graphes unitaires et binaires du modèle des liaisons hydrogène. La comparaison des premiers niveaux des graphes (graphes unitaires) des trois composé met en évidence une similitude dans ceux des composés nitrate et perchlorate (anions exclusivement accepteurs). Les graphes unitaires des trois composés étant :

Pour le nitrate: $N_1 = DDDDDDDDR^2_2(8)$ (tableau VII).

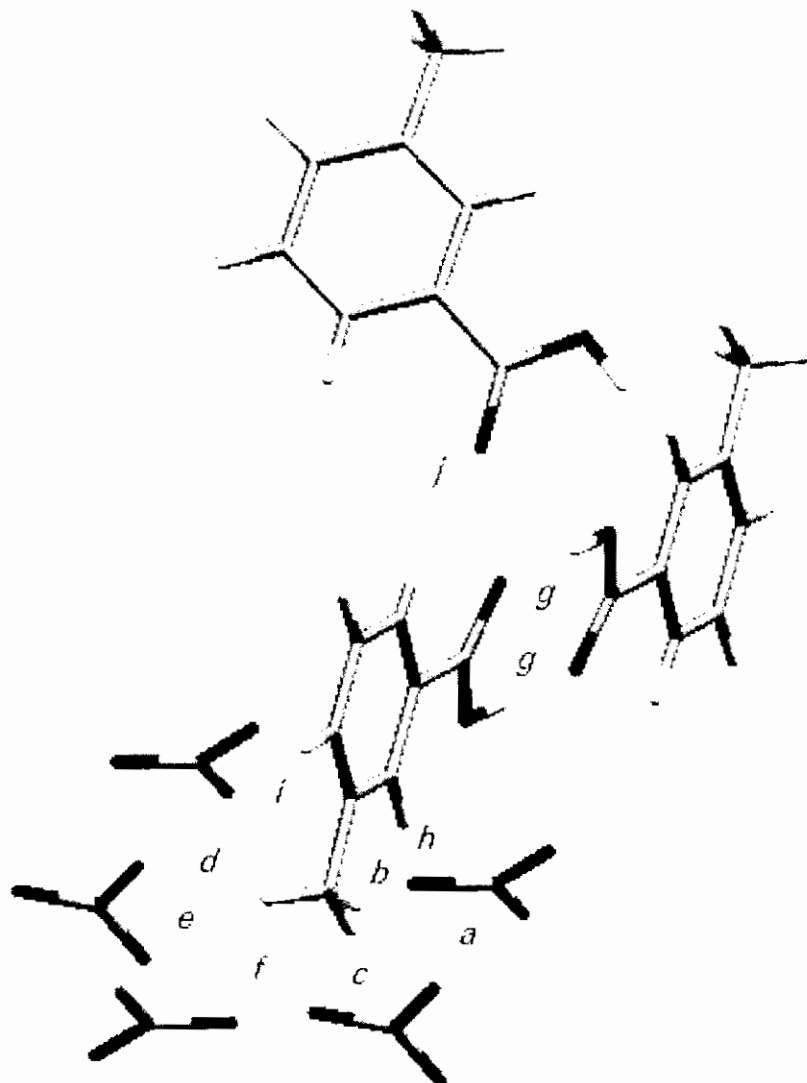
Pour le perchlorate : $N_1 = DDDDDDDDR^2_2(14)$.

Pour le bisulfate: $N_1 = DDDDDDR^2_2(14)R^2_2(8)C(7)C(5)$.

La présence d'un proton dans la structure de l'anion n'a pas eu d'influence sur la liaison hydrogène cation-cation observée dans les deux autres composés. Cette liaison se présente sous forme d'un cycle généré par la présence d'un centre de symétrie ($R^2_2(14)$ pour les composés bisulfate et perchlorate et $R^2_2(8)$ pour le composé nitrate), de ce fait, les graphes binaires inter-cations dans les trois composés se présentent essentiellement sous forme de chaînes finies ou infinies de cycles incluant deux donneurs et deux accepteurs.

Cependant le graphe unitaire en passant d'un composé possédant un anion non protoné à un composé possédant un anion protoné se trouve complètement changé. On remarque la présence du même nombre de liaisons hydrogène dans les deux cas, mais avec des motifs différents. Les chaînes qui étaient finies dans le cas des anions non protonés, sont devenues infinies dans le cas de l'anion protoné.

Les différences observées au niveau des graphes binaires des trois composés peuvent disparaître en allant à des niveaux supérieurs (tertiaires, quaternaire,...), comme elles peuvent se confirmer.



**Figure13: Liaisons hydrogène dans le composé
m-carboxyphényl ammonium nitrate
(Benali-Cherif, Cherouana et al., 2002)**

Tableau VII: Graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène du composé *m*-carboxyphényl ammonium nitrate

	a N-H...O	b N-H...O	c N-H...O	d N-H...O	e N-H...O	f N-H...O	g O-H...O	h C-H...O	i C-H...O	j C-H...O
a N-H...O	D	R ² ₂ (4)	C ² ₂ (6)	C ² ₂ (6)	C ² ₂ (4)	R ⁴ ₄ (8)	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (8)	D ³ ₃ (16)
b N-H...O	R ² ₂ (4)	D	C ² ₂ (6)	C ² ₂ (6)	C ² ₂ (6)	R ⁴ ₄ (12)	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (6)	D ³ ₃ (16)
c N-H...O	C ² ₂ (6)	C ² ₂ (6)	D	C ² ₂ (4)	C ² ₂ (6)	C ² ₂ (6)	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	R ² ₂ (6)	C ² ₂ (8)	D ³ ₃ (16)
d N-H...O	C ² ₂ (6)	C ² ₂ (6)	C ² ₂ (4)	D	R ² ₂ (4)	R ⁴ ₄ (8)	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	C ² ₂ (5)	C ² ₂ (8)	D ³ ₃ (16)
e N-H...O	C ² ₂ (4)	C ² ₂ (6)	C ² ₂ (6)	R ² ₂ (4)	D	R ⁴ ₄ (8)	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	C ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	D ³ ₃ (16)
f N-H...O	R ⁴ ₄ (8)	R ⁴ ₄ (12)	C ² ₂ (6)	R ⁴ ₄ (8)	R ⁴ ₄ (4)	D	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (8)	D ³ ₃ (16)
g O-H...O	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	R ² ₂ (8)	D ³ ₃ (13)[R ² ₂ (8)]	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	C ² ₂ (7)[R ² ₂ (8)]
h C-H...O	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (8)	R ² ₂ (6)	C ² ₂ (5)	C ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	D ³ ₃ (13)[R ² ₂ (8)]	D	C ² ₂ (8)	D ³ ₃ (12)
i C-H...O	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (6)	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (8)	D ³ ₃ (17)[R ² ₂ (8)]	C ² ₂ (8)	D	D ³ ₃ (14)
j C-H...O	D ³ ₃ (16)	D ³ ₃ (16)	D ³ ₃ (16)	D ³ ₃ (16)	D ³ ₃ (16)	D ³ ₃ (16)	C ² ₂ (7)[R ² ₂ (8)]	D ³ ₃ (12)	D ³ ₃ (14)	D

VII- Conclusion:

La supramolécule du m-carboxyphenyl ammonium est bâtie sur la base d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène fortes anion-anion, anion-cation et cation-cation.

Les interactions inter cations, de type O-H...O et C-H...O, génèrent des chaînes en zigzag de cations se développant suivant l'axe b.

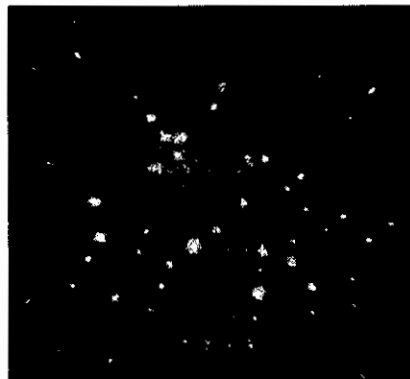
Les interactions anion-anion, principalement de type O-H...O, donnent naissance à des dimères de bisulfates s'enchaînant le long de l'axe b et intercalant les couches de cations.

Les interactions cation-anion, de type N-H...O et O-H...O, assurent la jonction tridimensionnelle des différentes couches (anion et cation).

La construction des graphes unitaires et binaires du modèle des liaisons hydrogène présentes dans ce composé met en évidence un modèle de chaînes finies ou infinies de cycles pour les interactions inter-cations et pour les combinaisons où l'anion est donneur et le cation est accepteur. Les interactions cation-anion sont en majorité des chaînes infinies.

CHAPITRE VII

LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE CYTOSINIUM BISULFATE A 120K



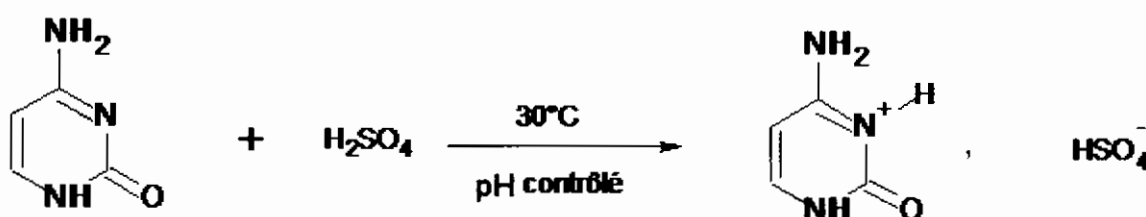
LIAISONS HYDROGENE DANS LE COMPOSE CYTOSINIUM BISULFATE (à 120K).

I- Introduction:

La cytosine ou 6-aminopyrimidine-2-one, est une base azotée, principal constituant de l'ADN. Elle est toujours appariée avec la guanine par des liaisons hydrogène, contribuant ainsi à l'élaboration de la double hélice de l'ADN. Dans le but d'étudier la réactivité de cette base et les modèles de liaisons hydrogène qu'elle établit avec son environnement, une série de synthèse à base de la cytosine et de différents acides minéraux a été réalisée. Cette série de synthèse a abouti à trois nouveaux composés: Cytosinium nitrate (*Cherouana, Bouchouit et al. 2003*), cytosinium perchlorate (*Bendjedou, 2004*) et cytosinium bisulfate (*objet de cette étude*).

II- Synthèse:

Le composé cytosinium bisulfate a été synthétisé en ajoutant des quantités stœchiométriques d'acide sulfurique à une solution aqueuse de cytosine. Le mélange acide sulfurique-cytosine est équimolaire. La réaction est maintenue sous agitation à une température de 30° et à pH contrôlé. Les monocristaux de taille appréciable et de couleur blanches sont apparus après une semaine d'évaporation de la solution à température ambiante.



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

L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal de couleur blanche et de dimension (0.4 x 0.3 x 0.2 mm) ont été réalisés sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS Mach3 muni d'un détecteur CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau suivant (tableau I).

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques:

$C_4H_6N_3O^+ \cdot HSO_4^-$	Radiation $K\alpha$ du Mo.
Mr = 209.19	Paramètres de maille à partir de 6008 réflexions.
Monoclinique. Cc.	$\theta = 4.62-33.10^\circ$.
a = 14.6760(14) Å.	$\mu = 0.419 \text{ mm}^{-1}$
b = 7.4350(2) Å.	T = 120(2) °K .
c = 7.5740(9) Å.	Plaques, blanches.
$\beta = 111.797 (8)^\circ$	0.20 x 0.12 x 0.06 mm.
V = 767.36 (13) Å ³ .	
Z = 4.	
Dx = 1.811 mg m ⁻³ .	

Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre Enraf-Nonius Mach3	
Kappa CCD.	Rint = 4.3%.
Mode de balayage : ω .	$\Theta_{\max} = 33.10^\circ$.
Correction d'absorption : Aucune.	h = 0 → 22.
6008 réflexions mesurées.	k = 0 → 11.
1444 réflexions indépendantes.	l = -11 → 10.
1241 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	

La structure a été déterminée par méthodes directes à l'aide du logiciel SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) disponible dans le logiciel WINGX (Farrugia, 1999). Les positions

des atomes de carbone et d'azote ont été trouvées en premier. L'atome d'hydrogène de l'anion bisulfate a été localisé à partir des cartes de Fourier différences, les autres atomes d'hydrogène ont été positionnés par calcul géométrique.

La structure a été affinée par la méthode des moindres carrée, à l'aide du programme SHELXL-97 (Sheldrick, 1997), en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes non hydrogène. Les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont été définis isotropes, tels que $B(H) = 1.2B(X)$, X étant l'atome auquel est lié l'atome d'hydrogène. Cet affinement a conduit aux facteurs de reliabilités : $R = 3,23\%$ et $R_w = 7,44\%$ (tableau II).

Tableau II: Affinement de la structure:

Affinement en F^2	Paramètre de Flack = 0.17(8)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0323$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0331P)^2 + 0.3591P]$
$R_w(F^2) = 0.0744$	Où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.
$S = 0.985$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.000$
1444 réflexions	$\Delta/\rho_{\max} = 0.320 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
118 paramètres	$\Delta/\rho_{\min} = -0.350 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

IV- Description de la structure

L'unité asymétrique est constituée d'un cation cytosinium et d'un anion bisulfate (Figure1)

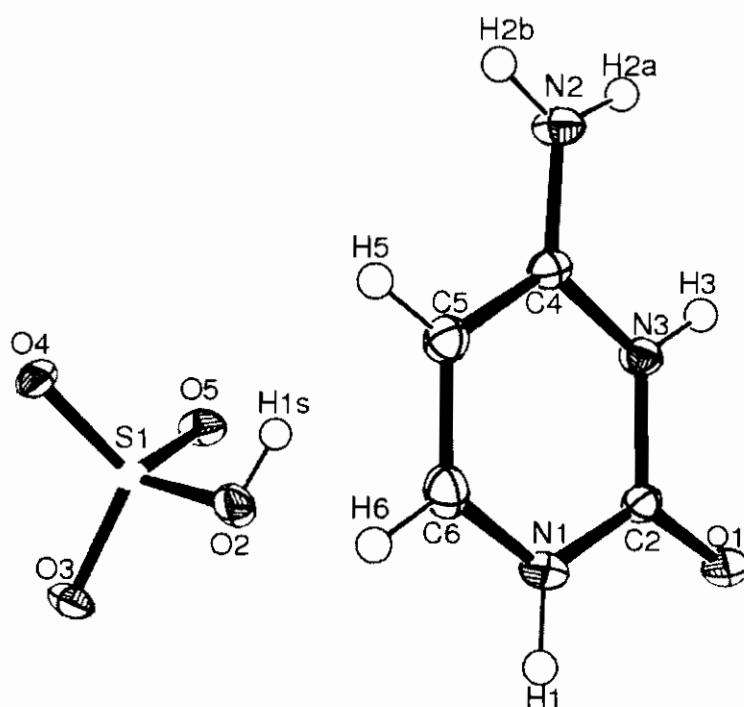


Figure1: ORTEP (Farrujia, 1997) de l'unité asymétrique du composé cytosinium bisulfate

Comme il a déjà été observé dans les composés contenant un cation identique à celui présent dans notre structure (Cherouana, Bouchouit et al., 2003), (Mandel, 1977), la protonation de la cytosine s'effectue sur l'azote N3 du cycle. L'effet de cette protonation est clairement visible sur la géométrie de l'atome N3, en effet on note une augmentation de l'angle C2-N3-C4 par rapport à celui de la cytosine (Barker & Marsh, 1964) de 4.65° et une diminution des angles N3-C4-C5 et N1-C2-N3 de 4.70° et 1.66° respectivement (annexe5).

Les atomes du cation occupent tous des positions générales et l'angle entre le plan du cycle et le plan formé par le groupement $-NH_2$ de $1.12(0.56)^\circ$ renseigne sur la planéité de la molécule.

Les distances interatomiques et les angles de liaison du cation sont comparables à ceux observés dans les structures cristallines des composés contenant un cation cytosinium (annexe5).

Les valeurs des distances et des angles interatomiques de l'anion sont consignées dans les tableaux (annexe5). On y relève une longue distance S1-O2 de 1.560(19) Å, indiquant la présence d'un -O-H caractéristique d'un anion bisulfate HSO_4^- . L'empilement cristallin de la structure suivant le plan (b,c) est représenté dans la figure2. On remarque que les ions s'enchaînent le long de l'axe b pour former des plans d'anions et des plans de cations. Les plans s'alternent en zigzag le long de l'axe a formant ainsi des chaises se déployant selon la direction [101].

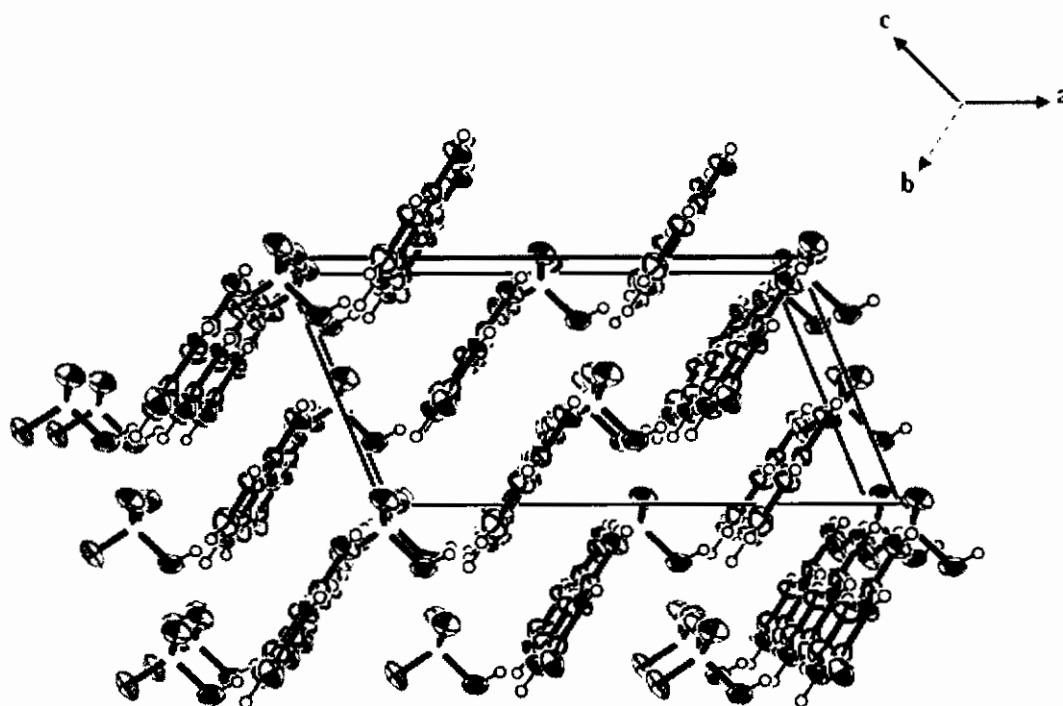


Figure2: ORTEP(Farrujia, 1997) montrant les chaises cations-anions le long de la direction [101]

Chaque plan de cations est formé de doubles chaînes à $a = 1/3$ et $a = 2/3$ se développant le long de l'axe b (figure3). Ces doubles chaînes de cations sont générées par l'assemblage par le biais d'interactions type Van Der Waals entre l'atome d'oxygène O1 et l'atome d'azote N3 du cation cytosinium, d'une chaîne à $c = 0$ et de son équivalente par l'action du plan de glissement à $c = 1/2$ (figure4).

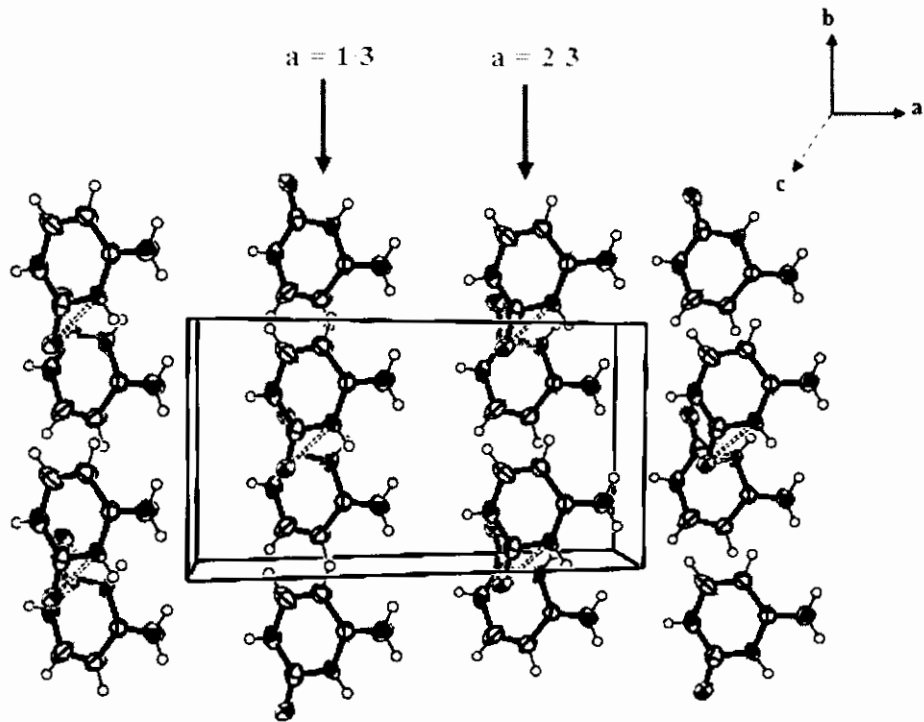


Figure3: ORTEP (Farrujia, 1997) montrant les doubles chaînes. Plan (*ab*)

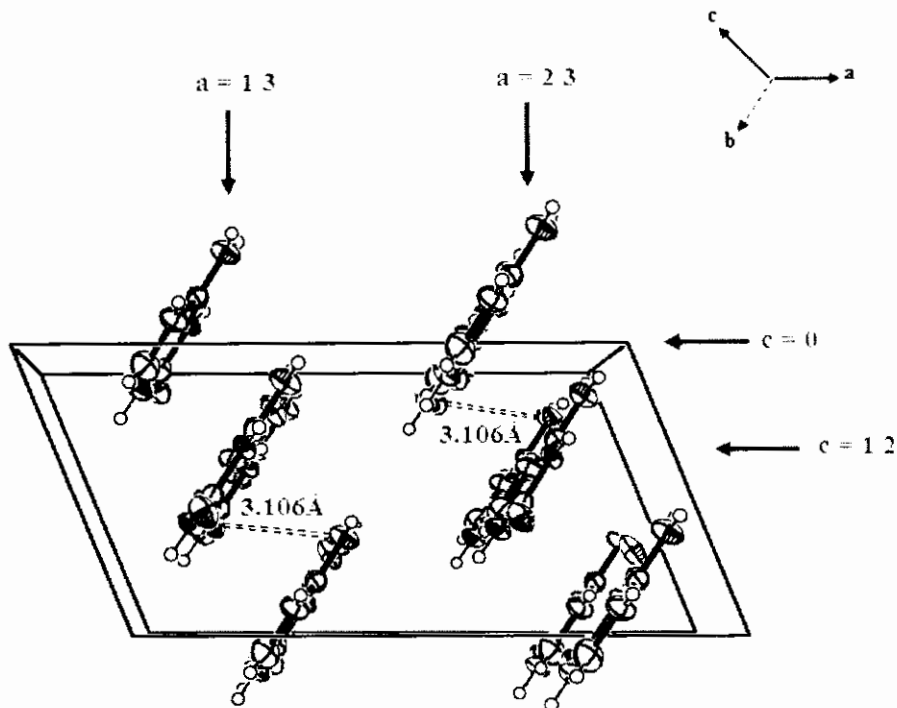


Figure4: ORTEP (Farrujia, 1997) montrant les doubles chaînes. Plan (*ac*)

Chaque plan d'anions est constitué de bisulfates à $b = 1/4$ et $3/4$ enchaînés par l'intermédiaire d'interactions type Van Der Waals entre les atomes d'oxygène O2 et

O4. Ces chaînes se développent parallèlement à l'axe c à $a = 0$ et $a = 1/2$ (figure 5a et 5b).

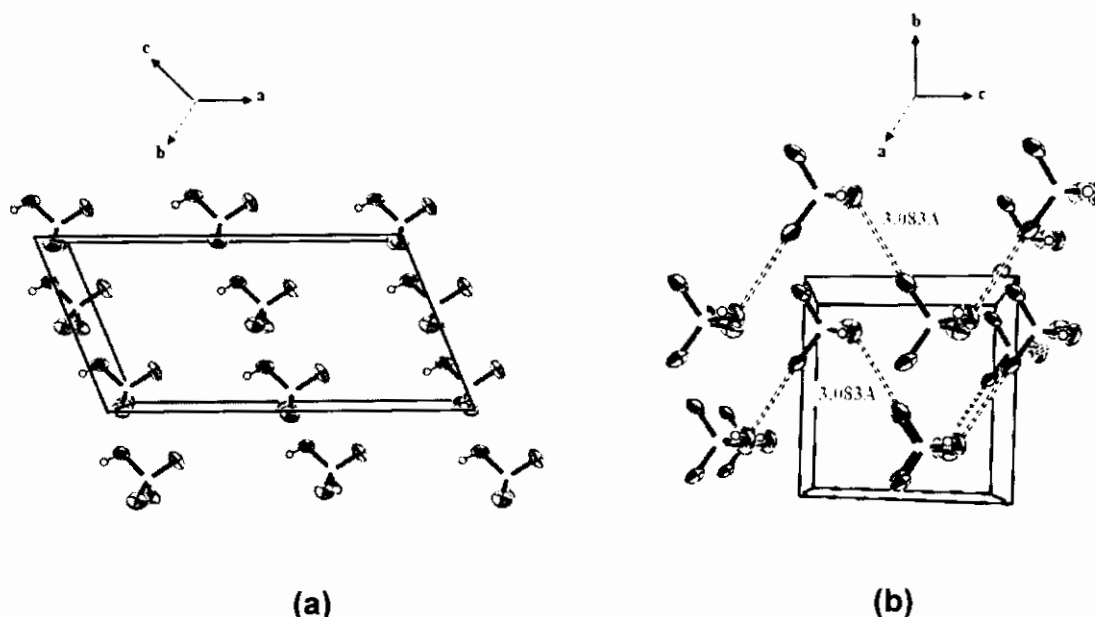


Figure 5: ORTEP (Farrugia, 1997) montrant les chaînes d'anions.

(a): plan (ac), (b): plan (bc).

V- Liaisons hydrogènes:

La structure du composé cytosinium bisulfate est construite sur la base de liaisons hydrogène modérées type N-H...O et O-H...O et de liaisons hydrogène faibles type C-H...O (tableau III).

Tableau II: Liaisons hydrogène du composé cytosinium bisulfate

D	H	A	D-H(A)	H...A(A)	D...A(A)	D-H...A(°)
N1	H1	O5 ⁱ	0.88	2.01	2.870(3)	167
N1	H1	O4 ⁱ	0.88	2.62	3.235(2)	127
N2	H2A	O4 ⁱⁱⁱ	0.88	2.13	3.006(2)	175
N2	H2A	O2 ^{iv}	0.88	2.57	2,913(3)	104
N2	H2B	O5 ^v	0.88	2.10	2,963(2)	169
N3	H3	O3 ⁱⁱⁱ	0.88	1.84	2.700(7)	164
O2	H1S	O1 ⁱⁱ	0.84	1.79	2.555(3)	150
C5	H5	O3 ^v	0.95	2.33	3.255(3)	164

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

(v) $1/2+x, y-1/2, z$; (v) $1/2+x, y-1/2, z$.

V-1- Environnement des différentes entités

L'étude détaillée de l'environnement du cation cytosinium (figure6) met en évidence plusieurs contacts exclusivement intermoléculaires entre le cation et les anions. On observe trois types de contacts : N-H...O, O-H...O et C-H...O.

Les liaisons hydrogènes entre les cycles de cytosines souvent observées dans les composés contenant cette base azotée comme dans la cytosine (Barker et Marsh, 1964), de la cytosine monohydrate (Jeffrey et Kinoshita, 1963) et le chlorure de cytosine (Mandel, 1977) sont inexistantes dans notre composé. La présence de l'anion bisulfate éloigne les cations, et la liaison hydrogène (N3-H3...O) qui était présente dans le cas des autres composés, a une valeur dans ce cas beaucoup plus proche d'une interaction type Van Der Waals que d'une liaison hydrogène. Ce phénomène déjà observé dans les composés [cytosine.H⁺]²[PdCl₄²⁻] (Kindberg et Amma, 1975).

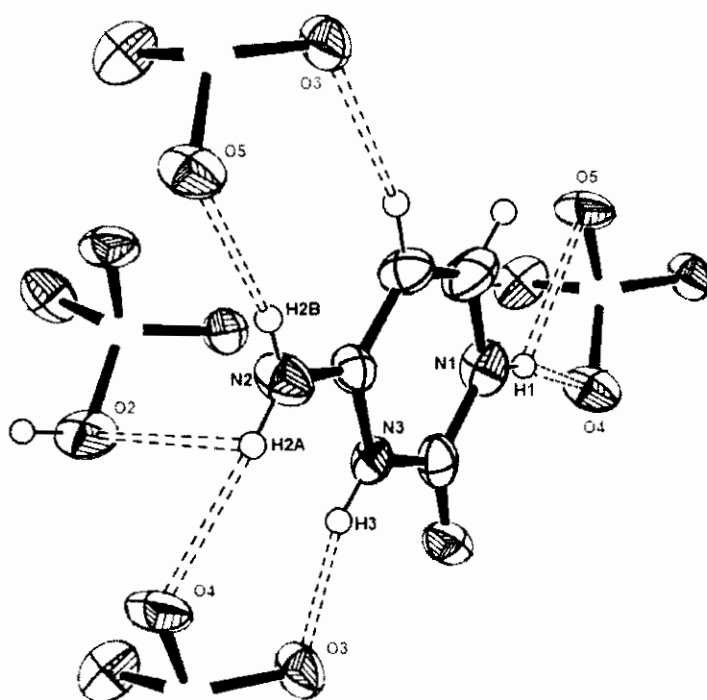


Figure6: ORTEP (Farrujia, 1997) montrant les liaisons hydrogène du cation cytosinium

On observe sur la figure6 deux liaisons hydrogène à trois centres pour le cation cytosinium. La liaison mettant en jeu l'atome d'hydrogène H1 est une liaison à trois

centres chélatée et la liaison mettant en jeu l'atome d'hydrogène H2A est une liaison à trois centre non chélatée.

L'étude géométrique de ces deux types de liaisons (figure7), révèle une asymétrie pour ces deux dernières. L'atome d'hydrogène dans la liaison hydrogène à trois centres chélatée est en dehors du plan de la liaison défini par les atomes N1, O4 et O5 ($\Sigma = 356^\circ$), alors que celui de la liaison hydrogène à trois centres non chélatée est pratiquement inclus dans le plan de la liaison défini par les atomes N2, O4 et O2 ($\Sigma = 359^\circ$).

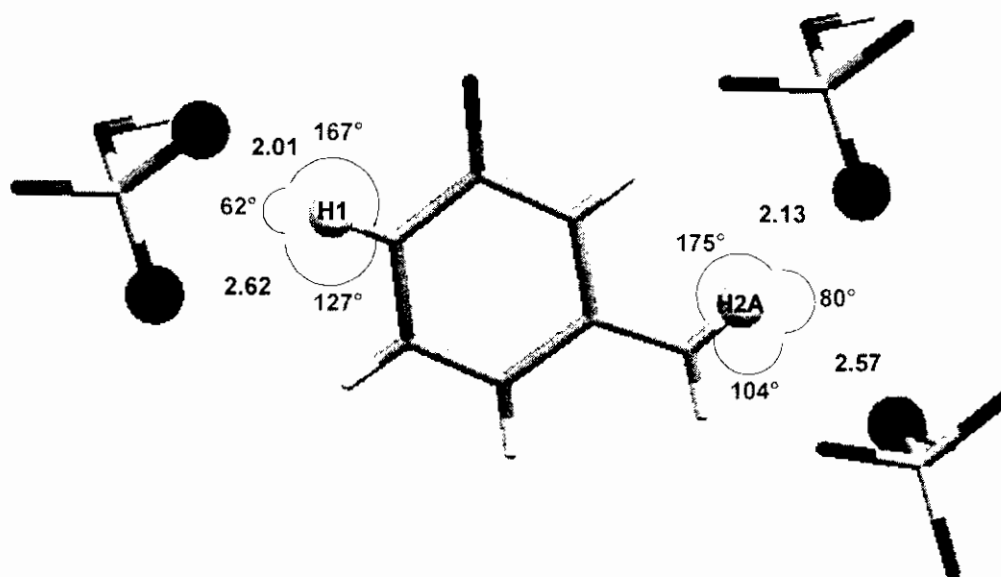


Figure7: Géométrie des liaisons à trois centre du cation cytosinium (Å).

Une seule liaison hydrogène impliquant l'anion bisulfate comme donneur et le cation cytosinium comme accepteur est observée dans cette structure (figure8). Cette liaison est établie entre l'oxygène du groupement carboxylique du cation et l'hydrogène de l'anion bisulfate. Contrairement à ce qui a été relevé précédemment, le cation est accepteur et l'anion est donneur.

Cette liaison, de type O-H...O, est très forte (plus courte liaison hydrogène observée dans la structure) et est directionnelle, elle est responsable de l'orientation de l'hydrogène du bisulfate (S-O2...H = 109.5°) conférant ainsi cet anion la forme d'une chaise.

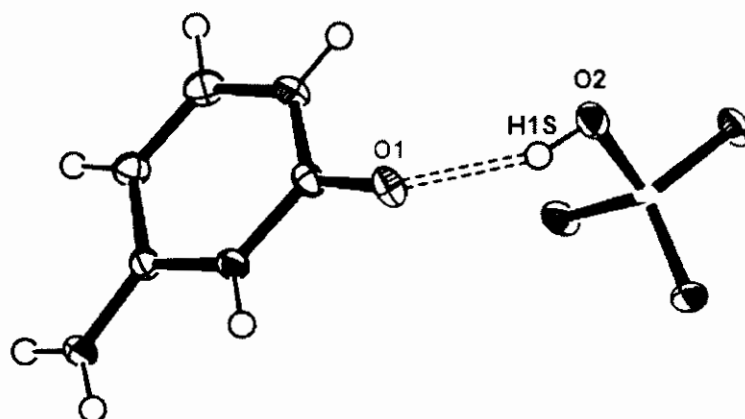


Figure8: ORTEP (*Farrujia, 1997*) montrant l'environnement de l'anion bisulfate.

Le cation cytosinium étant engagé de tous les côtés dans des liaisons hydrogènes où il est sept fois donneur et une fois accepteur se retrouve de ce fait stabilisé. Cet ensemble de liaisons hydrogène confère à ce cation une planéité parfaite (angle de torsion H2N N C4 N3 = 180(0.1)°).

VI-2- Réseau de liaisons hydrogène

VI-2-a- Liaisons type N-H...O

L'édifice cristallin du composé est principalement basé sur les liaisons hydrogène type N-H...O, qui sont les plus importantes dans ce composé. Elles se présentent sous forme d'une chaîne infinie mettant en jeu l'atome d'azote N2 du groupement amine et l'atome N1 de l'hétérocycle comme donneurs et les atomes d'oxygène de l'anion bisulfate comme accepteurs (Figure9). Cette chaîne, qui se développe parallèlement à la rangée [101], génère ainsi les chaînes anion-cation décrites précédemment

L'atome d'azote protoné N3 établit, quand à lui, une seule liaison hydrogène avec l'anion bisulfate (figure9).

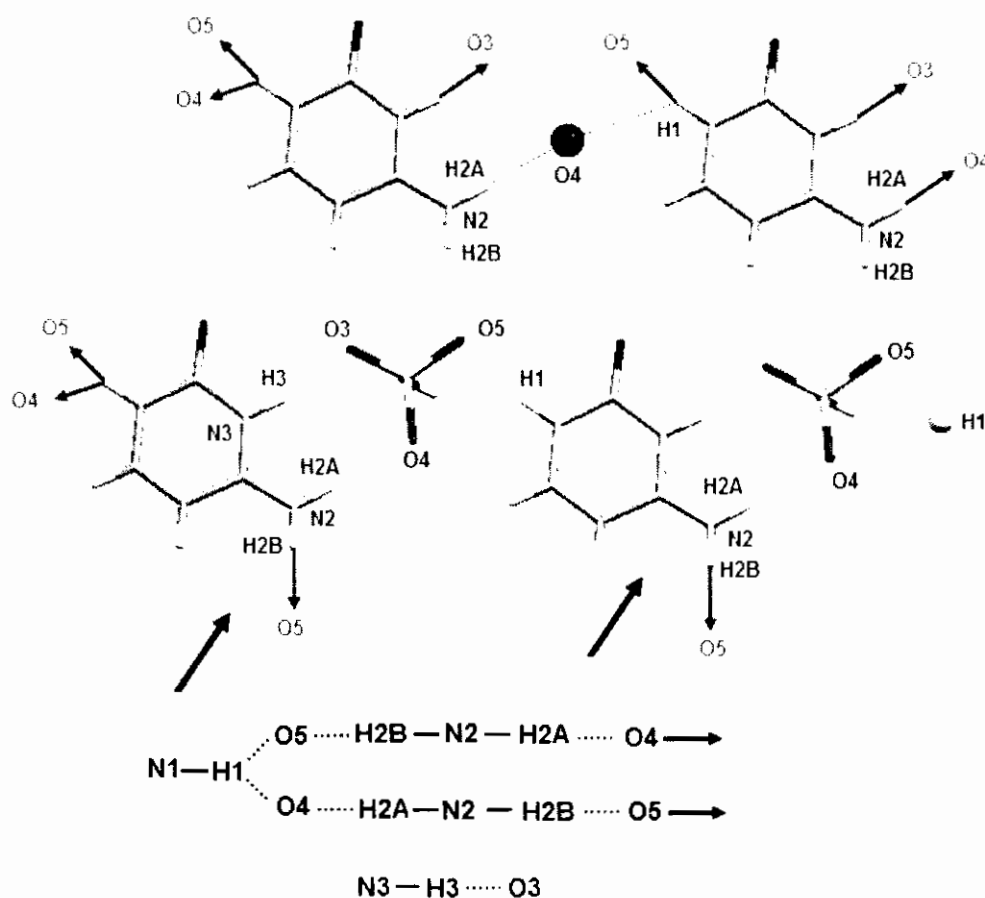


Figure9: Chaînes de liaisons hydrogène type N-H...O dans le composé

VI-2-b- Liaisons type O-H...O

Une seule liaison de type O-H...O est présente dans cette structure, elle est observée entre l'hydrogène de l'anion bisulfate et l'oxygène du groupement carboxylique du cation cytosinium, qui est dans ce seul cas accepteur. C'est la plus forte liaison hydrogène présente dans cette structure.

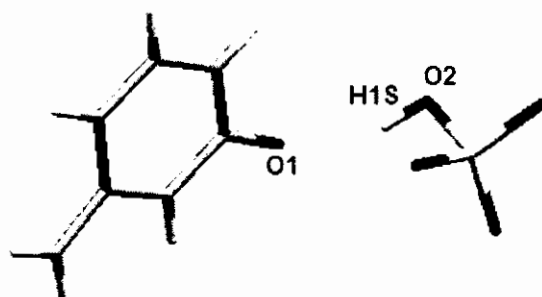


Figure10: Liaison hydrogène type O-H...O dans le composé

VI-2-c - Liaisons type C-H...O

Une seule liaison faible de type C-H...O est présente dans ce composé. Elle contribue au renforcement des couches anion-cation (figure11).

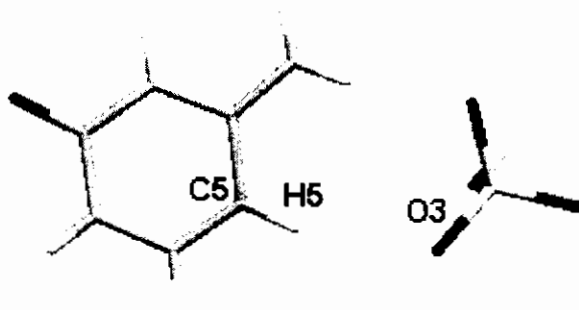


Figure11: Liaison hydrogène type C-H...O dans le composé

L'assemblage des cations et des anions en couches, décrites dans le paragraphe (IV), est exclusivement dû aux liaisons hydrogène type N-H...O. Les liaisons hydrogène, de type O-H...O, assurent quand à elles, la jonction entre ces couches (figure12).

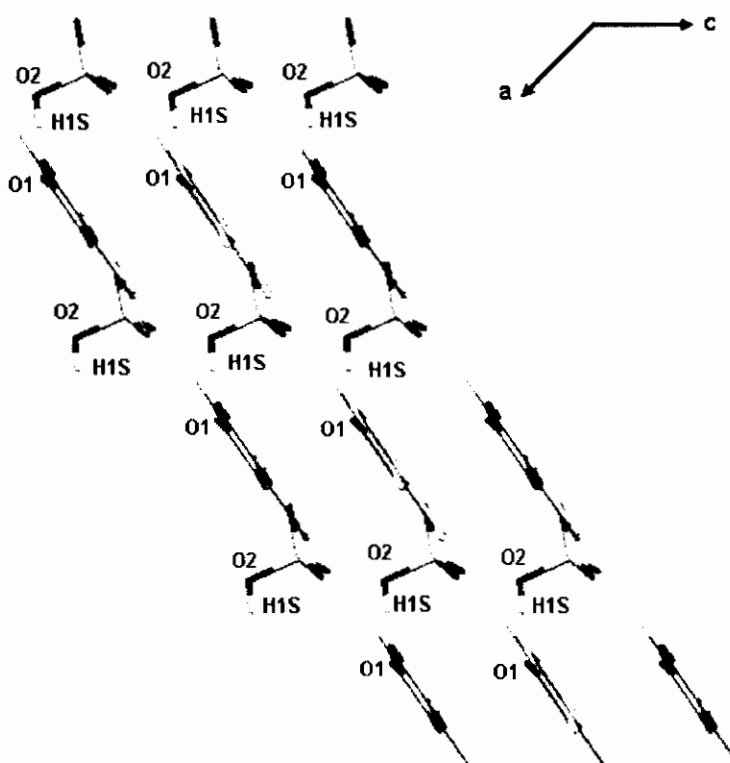


Figure12: Réseau de liaisons hydrogènes dans le composé.

Toutes les liaisons hydrogène responsables de l'empilement cristallin de la structure du composé cytosinium bisulfate sont établies selon la direction de la diagonale de la face (bc), impliquant ainsi des valeurs proches à ces deux paramètres et largement inférieures à celle du paramètre a.

V-3- Graphes du modèle des liaisons hydrogène :

La structure cristalline du composé est bâtie sur un réseau de liaisons hydrogène créé par la combinaison de huit liaisons hydrogène différentes. Ces liaisons sont toutes sous forme d'une chaîne finie notée D (figure13). On n'observe pas de cycles pour les motifs de ces liaisons à cause de l'absence du centre de symétrie dans la structure du composé (groupe d'espace non centro-symétrique). Le graphe unitaire des liaisons hydrogène du composé s'écrit donc :

$$N_1 = \text{DDDDDDDD}.$$

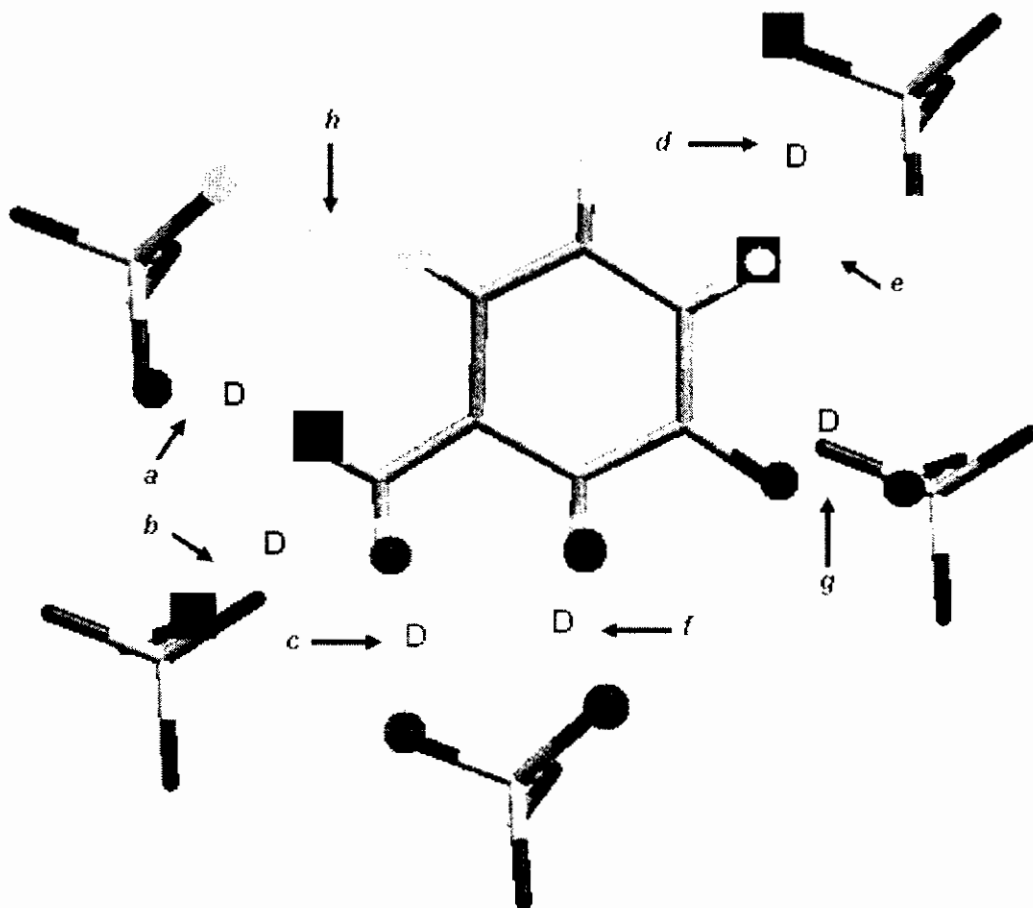


Figure13 : Motifs des liaisons hydrogène présentes dans le composé cytosinium bisulfate

L'étude du graphe binaire du modèle des liaisons hydrogène de ce composé (tableau IV et figures 14) met en évidence pour la majorité des combinaisons des chaînes infinies incluant deux donneurs et deux accepteurs. Deux cycles sont présents dans ces graphes, un cycle est le résultat de la combinaison de deux liaisons mettant en jeu l'atome d'azote protoné et l'atome d'azote de la fonction amine. L'autre cycle est le résultat de la combinaison de deux liaisons mettant en jeu le même atome d'azote N1.

Le graphe binaire de base pour ce composé est la chaîne infinie contenant cinq atomes $C^2_2(5)$, et le graphe binaire complexe est toujours une chaîne infinie contenant cette fois-ci dix atomes $C^2_2(10)$.

L'absence de chaînes finies dans le cas de cette structure est due à l'absence d'interactions cation-cation.

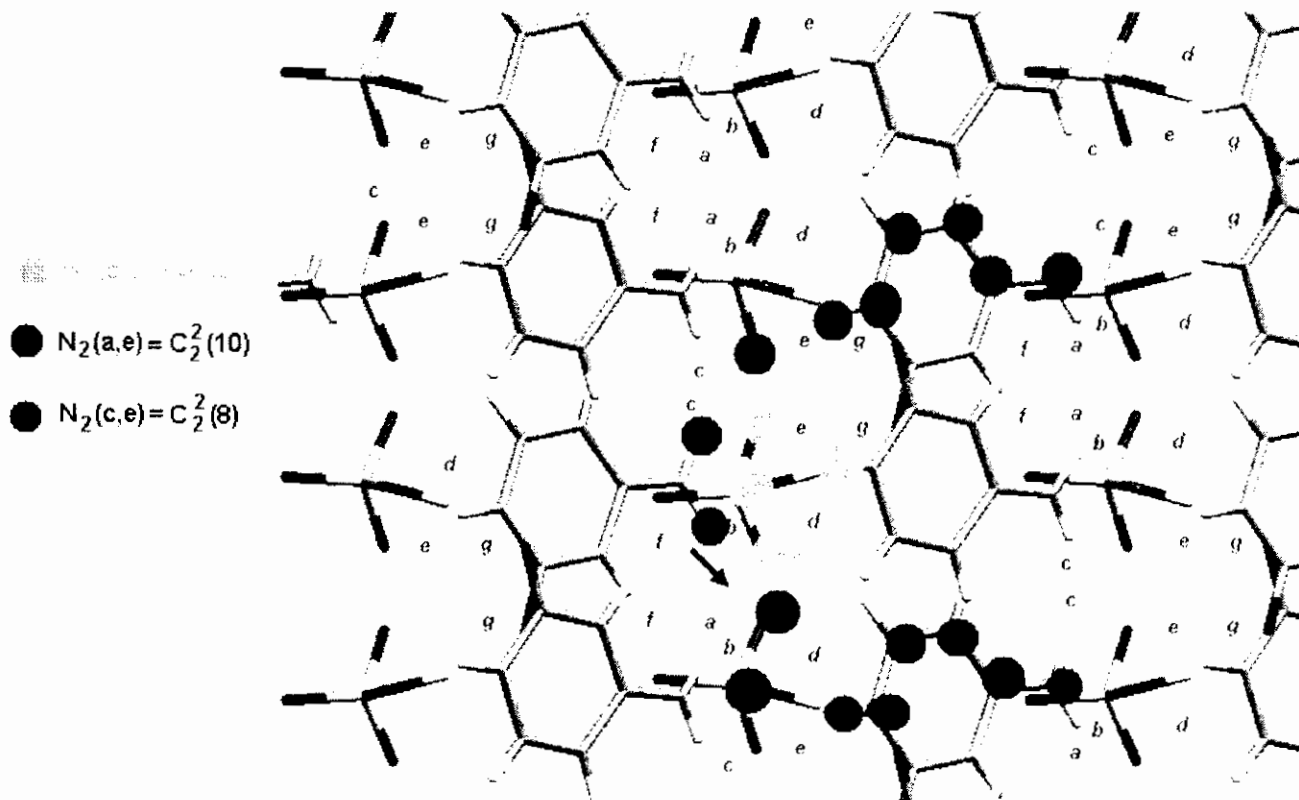


Figure 14 : Graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène dans le composé cytosinium bisulfate (les liaisons C-H...O ne sont pas représentées)

Tableau IV: Graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène dans le composé Cytosinium bisulfate

	a N-H2A...O4	b N-H2A...O2	c N-H2B...O5	d N1-H1...O4	e N1-H1...O5	f N3-H3...O3	g O2-H1S...O1	h C5-H5...O3
a N-H2A...O4	D	$C^2_2(5)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(10)$	$R^2_2(8)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(8)$
b N-H2A...O2	$C^2_2(5)$	D	$C^2_2(6)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(7)$	$C^2_2(8)$
c N-H2B...O5	$C^2_2(6)$	$C^2_2(6)$	D	$C^2_2(10)$	$C^2_2(7)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(10)$	$R^2_2(8)$
d N1-H1...O4	$C^2_2(8)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(10)$	D	$R^2_2(4)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$
e N1-H1...O5	$C^2_2(10)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(7)$	$R^2_2(4)$	D	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$
f N3-H3...O3	$R^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	D	$C^2_2(8)$	$C^2_2(6)$
g O2-H1S...O1	$C^2_2(10)$	$C^2_2(7)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	D	$C^2_2(10)$
h C5-H5...O3	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$R^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(9)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(10)$	D

VI- Discussion de la structure

Le composé cytosinium bisulfate a aussi été enregistré à température ambiante. Le passage de cette température à une température plus basse (293K à 120K) agit sur la maille en contractant le volume de 23.28 Å³ (tableauV). Pour expliquer cette contraction une étude des distances, des angles de liaison et de l'empilement dans la structure est nécessaire.

TableauV: paramètres de mailles du composé à 293K et 120K

Cytosinium HSO ₄ à 120K	Cytosinium HSO ₄ à 293K	Variation
Monoclinique. Cc.	Monoclinique. Cc.	
a= 14.6760(14) Å.	a= 14.8947(14) Å.	$\Delta a/a = 0.0147$
b = 7.4350(2) Å.	b = 7.4697(4) Å.	$\Delta b/b = 0.0047$
c = 7.5740(9) Å.	c = 7.6839(9) Å.	$\Delta c /c= 0.0143$
$\beta = 111.797 (8)^\circ$	$\beta = 112.357 (8)^\circ$	$\Delta\beta/\beta = 0.0050$
V = 767.36 (13) Å ³ .	V = 790.64 (13) Å ³ .	$\Delta V/V = 0.0294$

En comparant les distances interatomiques et les angles de liaisons du composé à différentes températures (tableauVI), on remarque que lors du passage de la température ambiante à 120K, les distances dans le cycle se sont légèrement rallongées (mis à part pour l'azote protoné N3 où les distances se sont raccourcies) et les angles se sont ouverts (à part ceux relatifs à l'atome N3). Les distances des atomes liés au cycle N2 et O1 se sont respectivement raccourcie et rallongée. Le cation cytosinium a subi donc une dilatation lors du passage de la température ambiante à la basse température. La contraction de la maille ne peut s'expliquer donc que par l'empilement cristallin et donc par l'étude des liaisons hydrogène.

Tableau VI: Différences entre les distances interatomiques et les angles de liaisons du composé à 293K et 120K

Atomes	$\Delta_1 = d(293K)-d(120K)$ Å	$\Delta_2 = d(293K)-d(120K)$ Å	$\Delta_3 = a(293K)-a(120K)$ °
N1-C2-O1	-0.01	-0.01	1.85
C2-N3-C4	0.028	-0.06	0.05
N3-C4-C5	-0.06	-0.027	0.2
C4-C5-C6	-0.027	0.06	1.49
C5-C6-N1	0.06	-0.09	-1.1
C2-N1-C6	-0.01	-0.09	1.54
O1-C2-N3	-0.01	0.028	0.00
N1-C2-N3	-0.01	0.028	-1.84
N2-C4-N3	0.039	0.028	-0.69
N2-C4-C5	0.039	-0.027	0.06

d: distance interatomique. a: angle de liaison

L'étude des liaisons hydrogènes dans la structure à 293K et 120K (figure16) met en évidence un raccourcissement de toutes ces liaisons sans variation notable dans les angles D-H...A.

Le raccourcissement des liaisons hydrogènes à 120K explique très bien la dilatation du cation cytosinium, en effet les distances et les angles de ce dernier ont augmenté suite au tiraillement de l'anion en faveur d'une plus courte liaison hydrogène.

L'empilement de la structure n'étant majoritairement assuré que par ces liaisons hydrogène, la diminution de la valeur de ces dernières implique une contraction de l'empilement et donc une contraction de la maille.

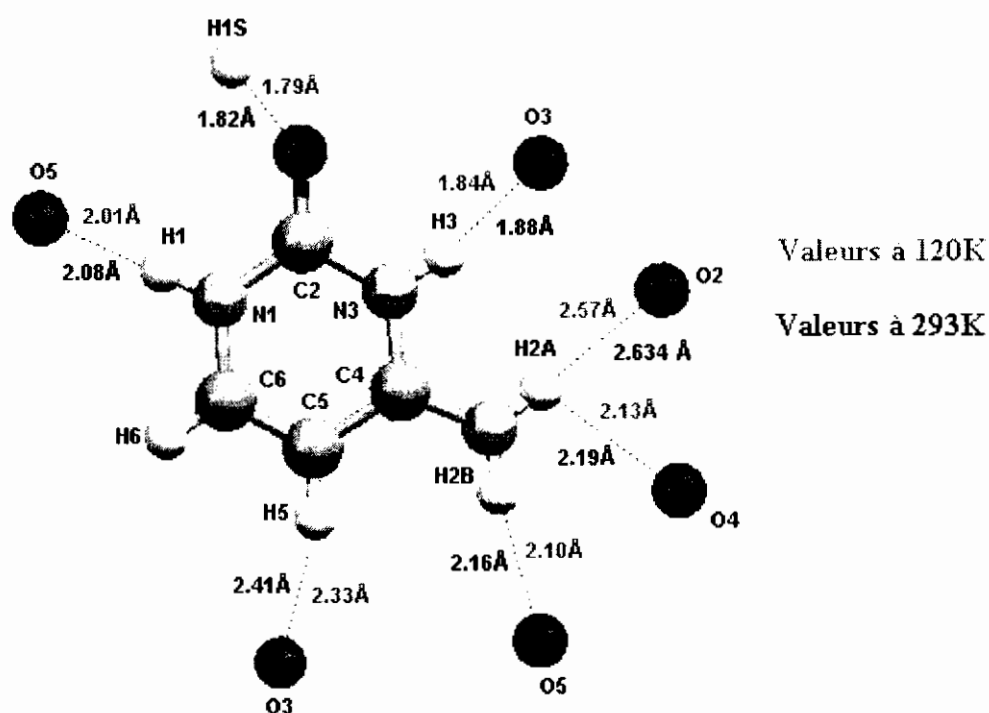


Figure16: Environnement du cation cytosinium à 120K et 293K

Une étude comparative des liaisons hydrogène établies par le cation cytosinium dans les composés cytosinium bisulfate, cytosinium nitrate (*Cherouana, Bouchouit et al., 2003*) et cytosinium perchlorate (*Bendjeddou, 2004.*), révèle que pour le composé cytosinium nitrate, à part la présence de l'interaction cation-cation (C6-H6...O), l'environnement du cation est identique à celui du composé cytosinium bisulfate. Cette ressemblance peut s'expliquer par le fait que l'anion bisulfate a un donneur de plus que l'anion nitrate, qui lui a un accepteur en moins.

L'absence de proton sur l'anion nitrate fragilise l'édifice cristallin, en effet on observe dans les deux composés les mêmes couches parallèles anion cation, mais la jonction entre ces couches, dans le cas du composé cytosinium bisulfate, est assurée par la liaison hydrogène anion-cation la plus forte de la structure (O-H...O), alors que dans le cas du composé cytosinium nitrate, elles est assuré par des interactions type Van Der Waals (figure17).

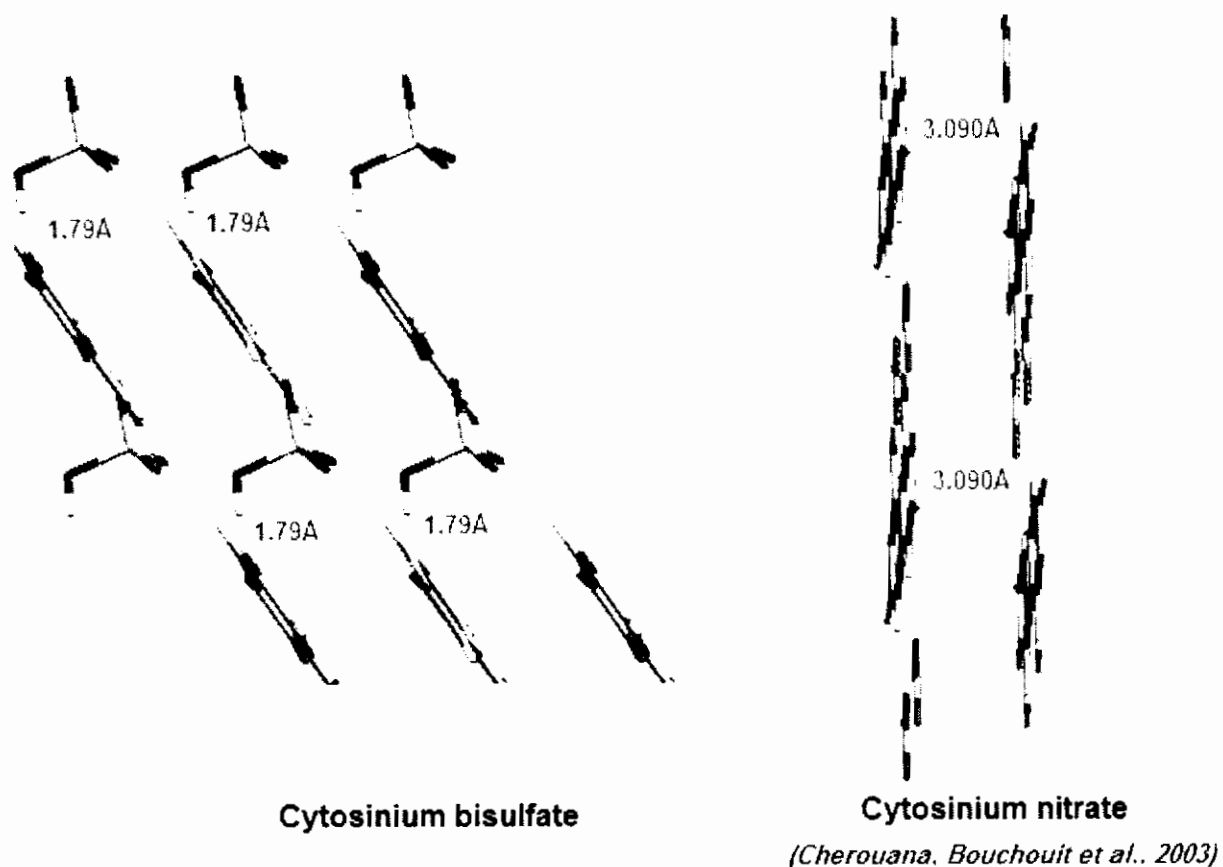


Figure17 : Liaisons inter-couches dans les composés cytosinium nitrate et cytosinium bisulfate

Les graphes unitaires des composés cytosinium nitrate et cytosinium bisulfates sont identiques, avec une liaison en plus pour le premier composé qui est une interaction cation-cation (figure18). La présence de cette liaison inter-cations, se fait sentir au niveau du graphe binaire du modèle de ces liaisons (tableau VII). En effet on remarque l'apparition de chaînes finies dans ces graphes générées par la combinaison de cette liaison inter-cations avec les autres liaisons.

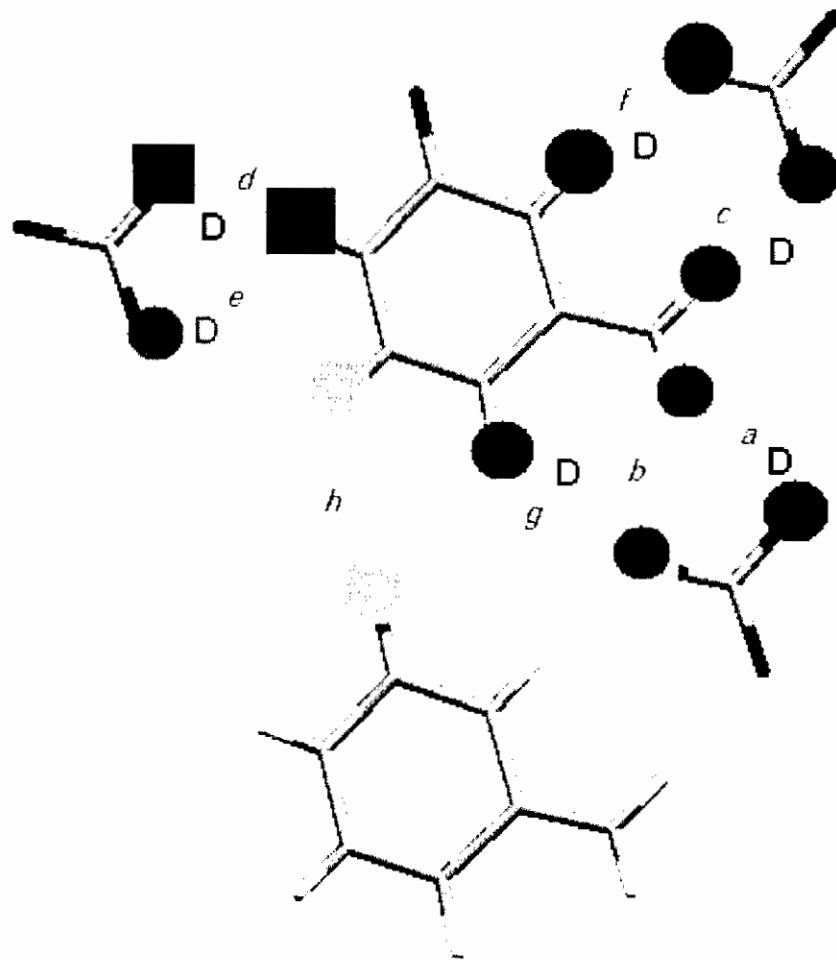


Figure18 : Motifs et graphe unitaire du modèle des liaisons hydrogène dans le composé cytosinium nitrate

Tableau VII : Graphes binaires du composé cytosinium nitrate

	a N-H2B*...O2	b N-H2A*...O3	c N-H2A*...O1	d N1-H1...O1	e N1-H1...O2	f N3-H3...O3	g C5-H5...O3	i C6-H6...O
a N-H2N...O2	D	$C^2_2(6)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$R^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$D^3_3(14)$
b N-H1N...O3	$C^2_2(6)$	D	$R^2_2(4)$	$C^2_2(11)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(6)$	$R^2_2(6)$	$D^3_3(14)$
c N-H2N...O1	$C^2_2(6)$	$R^2_2(4)$	D	$C^2_2(8)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$R^2_2(8)$	$D^3_3(14)$
d N1-H1...O1	$C^2_2(10)$	$C^2_2(11)$	$C^2_2(8)$	D	$R^2_2(4)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$D^3_3(10)$
e N1-H1...O2	$C^2_2(8)$	$C^2_2(10)$	$C^2_2(10)$	$R^2_2(4)$	D	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$D^3_3(10)$
f N3-H3...O3	$R^2_2(8)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	D	$C^2_2(6)$	$D^3_3(12)$
g C5-H5...O3	$C^2_2(8)$	$R^2_2(6)$	$R^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(6)$	D	$D^3_3(12)$
i C6-H6...O	$D^3_3(14)$	$D^3_3(14)$	$D^3_3(14)$	$D^3_3(10)$	$D^3_3(10)$	$D^3_3(12)$	$D^3_3(12)$	D

* La nomenclature des atomes d'hydrogène du groupement amine a été changée par rapport à l'article pour faciliter la comparaison (H2B (H8A) et H2A (H8B))

VII- Conclusion

L'étude de la cytosine par diffraction des RX nous a permis d'étudier en détail sa structure et en conséquence l'empilement cristallin qui est principalement assuré par des liaisons hydrogène. Ces liaisons hydrogène s'effectuant parallèlement à la diagonale (ac) sont modérées pour la majorité, stabilisant de cette façon le cation cytosinium et générant des plans alternés cations-anions en forme chaise le long de la même diagonale. Les graphes binaires du modèle de liaisons hydrogène du composé sont pour la majorité des chaînes infinies contenant deux accepteurs et deux donneurs, toutefois deux cycles sont observés au niveau de ces graphes. L'absence d'interaction cation-cation dans la structure est responsable de l'absence des chaînes fines dans les graphes binaires.

Le passage de la température ambiante à basse température a causé la dilatation du cycle cytosinium par effet de raccourcissement des liaisons hydrogène sans changement d'orientation de ces dernières.

L'étude comparative des graphes unitaires et binaires des composés cytosinium bisulfate et cytosinium nitrate a révélé une similitude pour les deux composés. La seule différence relevée est la présence, pour le cas du composé cytosinium nitrate, d'une liaison cation-cation en plus, générant des chaînes finies dans le graphe binaire du modèle des liaisons hydrogène de ce dernier.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Durant cette étude sur les sulfates et les bisulfates de bases azotées et d'acides aminées nous avons synthétisé cinq nouveaux composés dont trois à base de bases azotées et deux à base d'acides aminés. L'étude structurale par diffraction des rayons X a mis en évidence pour tous ces composés un réseau de liaisons hydrogène assurant la cohésion de l'édifice cristallin et la jonction des différentes entités dans le cristal.

- Le composé diglycinium sulfate (DGS) qui cristallise dans le système monoclinique présente un désordre au niveau de la liaison C-O du groupement carboxylique. Ce désordre est dû au fait que cet oxygène est partagé entre deux liaisons hydrogène de part et d'autre de l'axe de cette liaison. Ces mêmes liaisons hydrogène dans lesquelles sont engagées les deux glycines, font que ces deux entités présentent deux conformation différentes, phénomène qui n'a pas été observé précédemment dans des structures similaires. La structure de la DGS peut être décrite comme une succession alternée d'un plan de glycine et de deux plans mixtes glycine-sulfates. La jonction entre ces plans est assurée par des liaisons hydrogène type N-H...O et O-H...O. Une liaison C-H...O inter-glycines est aussi présente dans la structure. La construction des graphes binaires et unitaires du modèle des liaisons hydrogène dans cette structure a donné un graphe binaire de base du type $D_2^2(3)$ et un graphe binaire complexe du type $R_4^4(18)$.
- Le composé guaninium sulfate monohydrate cristallise dans le système orthorombique. Les liaisons hydrogène assurant la cohésion de l'empilement cristallin du type anion-cation sont bidimensionnels et génèrent un grillage anion-cation parallèle au plan (b,c). La jonction entre les différents grillages suivant la direction a est assurée par les liaisons hydrogène établies par les différentes entités avec les molécules d'eau. La construction des graphes unitaires et binaires du modèle des liaisons hydrogène dans

la structure du composé a mis en évidence un graphe binaire de base de type $D_2^2(3)$ et un graphe binaire complexe du type $R_4^4(16)$.

- Le composé adéninium bisulfate hémisulfate est constitué de deux cations adéninium, de deux anions bisulfate et d'un anion sulfate. Il présente la particularité d'avoir deux types d'anion dans sa structure: un anion protoné (bisulfate) et un autre ne contenant aucun proton (sulfate). L'atome d'hydrogène d'un anion bisulfate n'a pu être localisé vu que cet anion présente un léger désordre au niveau de trois de ces atomes d'oxygène. La structure cristalline de ce composé est bâtie par une alternance de deux cationiques et d'une chaîne anionique se développant suivant l'axe a. La cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogène inter-anions, inter-cations et cation-anion. La construction des graphes binaires du modèle de liaisons de ce composé s'est faite en trois étapes vu la richesse de ce composé en ce type d'interactions. Les graphes binaires de base et complexe sont respectivement $D_2^2(3)$ et $R_4^4(18)$.

- Le composé m-carboxyphenylammonium bisulfate présente l'originalité d'avoir un anion rarement observé dans les composés qui est le bisulfate (HSO_4^-). Sa structure est basée sur un réseau de liaisons hydrogène anion-anion, anion-cation et cation-cation. Elle est constituée par des chaînes de cations construites sur la base d'une répétition d'une entité asymétrique formée de quatre cycles parallèles deux à deux et des chaînes de dimères d'anions générés par la liaison hydrogène inter-anions. Les graphes binaires de base et complexe dans le modèle des liaisons hydrogène dans ce composé sont respectivement $C_2^2(4)$ et $R_4^4(22)$.

La baisse de température de 298°K à 120°K a renforcé les liaisons hydrogène qui ont affecté directement la maille en la contractant.

- Le composé cytosinium bisulfate est formé d'un enchaînement en zigzag alternatif d'anions et de cation formant des chaises se déployant selon la direction [101]. Dans cette structure et contrairement à ce qui a été observé dans d'autre structure à base de cation cytosinium, l'interaction cation-cation est rompue par la présence de l'anion bisulfate. L'empilement cristallin est donc bâti sur la base de liaisons hydrogène cation-

anion et inter-anions. Les graphes binaires et complexe du modèle des liaisons hydrogène dans ce composé sont respectivement $C_2^2(5)$ et $C_2^2(10)$.

Le passage de la température 298°K à une température plus basse 120°K a directement affecté les liaisons hydrogène autour du cation cytosinium en les raccourcissant. Ce racornissement a dilaté ce cation (augmentation des distances et des angles du cation) et a comprimé la maille.

La méthode des graphes du modèle des liaisons hydrogène utilisée pour étudier ce type de composé est un moyen efficace pour "pénétrer" à l'intérieur de la structure et comprendre l'agencement des atomes par le biais des liaisons hydrogène dans l'édifice cristallin. Le passage par cette méthode pour élucider certaines propriétés liées à ce type d'interactions devient nécessaire, elle est même préconisée pour être un outil de diagnostic, de compréhension, d'analyse et de prédiction d'assemblages de supramolécules basés sur les liaisons hydrogène.

REFERENCES

Références bibliographiques

- 1- Altomare,A., Cascarano,G., Giacovazzo,C. & Guagliardi,A. (1993). *J. Appl. Cryst.* 26, 343-350.
- 2- Amos, L., Henderson, R., & Unwin, P. (1982). *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 39, 183.
- 3- Asturby,W.T. & Street,H. (1931). X-ray studies of the structure of hair, wool and related fibres, I. General. *Phil.Trans. Roy Soc.* 230: 75-101.
- 4- Asturby,W.T. & Woods,H.J. (1933). X-ray studies of the structure of hair, wool and related fibres, II. Molecular structure and elastic properties of hair keratu. *Phil.Trans. Roy Soc.* 232: 333-94.
- 5- Balis, M. E. (1968) *Antagonists and Nucleic Acids*. New York: American Elsevier.
- 6- Barker,D.L. & Marsh,R.E. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1581-1587.
- 7- Belghazi,M. et al., (2001) *European Journal of Mass Spectrometry* 7, 101.
- 8- Benali-Cherif,N., Cherouana,A, A., Bendjeddou,L., Merazig,H., Bendheif,L. Bouchouit, K. (2002). *Acta Cryst.* E58, o156-o157.
- 9- Bendjeddou,L. (2004). Thèse de doctorat. Université Mentouri-Constantine. Algérie.
- 10-Bendjeddou,L., Cherouana,A., Berrah,F. & Benali-Cherif,N. (2003). *Acta Cryst.* E59, o574-o576.
- 11-Bendjeddou,L., Cherouana,A., Dahaoui,S., Benali-Cherif,N. & Lecomte,C., (2003). *Acta Cryst.* E59, o649-o651.
- 12- Berriz, G., Gutin, A., & Shakhnovich, E. (1997). *Journal of Chemical Physics* 106, 9276.
- 13- Bernal,J.D. & Megaw,H.D. (1935). Fonction of hydrogen in intermolecular forces. *Proc Roy Soc (London)* 151A: 384-410.
- 14- Bernstein,J. (1991). Polymorphism of L-glutamic acid. Decoding the a-b phase relationships using graph-set analysis. *Acta Cryst.* B47: 1004-10.
- 15- Bernstein,J., Davis,R.E., Shimoni,L. & Chang,N.L. (1995). Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph-set analysis in crystals. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 34: 1555-73.

- 16-Botstein,D. & Shortle,D. *Science* **229**, 1193 (1985).
- 17-Bouchouit,K., Benali-cherif,N., Benguedouar,L., Bendheif,L. & Merazig,H. (2002). *Acta Cryst.* E58, o1397-o1399.
- 18-Burla,M.C., Camalli,M., Carrozzini,B., Cascarano,G.L., Giacovazzo,C., Polidori,G. & Spagna,R. (2003). *J. Appl. Cryst.* 36, 1103.
- 19-Cano,F.H., and Martinez-Carrera,S., (1974). *Acta Cryst.* B30, 2729-2732.
- 20- Cherouana,A., Benali-Cherif,N. Bendjeddou,L. & Merazig,H. (2002). *Acta Cryst.* E58, o1351-o1353.
- 21- Cherouana,A., Benali-Cherif,N. & Bendjeddou,L. (2003). *Acta Cryst.* E59, o180-o182.
- 22-Cherouana,A., Bendjeddou,L. & Benali-Cherif,N. (2003). *Acta Cryst.* E59, o1790-o1792.
- 23- Cherouana,A., Bouchouit,K., Bendjeddou,L. & Benali-Cherif,N., (2003). *Acta Cryst.* E59, o983-o985.
- 24- Dinner, A., Sali, A., Karplus, M. & Shakhnovich, E. (1994). *Journal of Chemical Physics* **2**, 1444.
- 25- Drebuschak,T.N., Bolyreva,E.V. & Shutova,E.S. (2002). *Acta Cryst.* E58, o634-o636.
- 26- Eaton, W., Munoz, V., Thompson, P., Chan, C., & Hofrichter, J. (1997). *Current Opinion in Structural Biology* **7**, 10.
- 27- Etter, M.C. (1990). Decoding hydrogen-bond patterns. *Accts. Chem. Res.* **23**: 120-126.
- 28- Etter, M.C. (1991). Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. *J.Phys.Chem.* **95**: 4601-10.
- 29- Etter, M.C., MacDonald,J.C., Bernstein,J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Cryst.* B46: 256-62.
- 30- Etter,M.C., Reutzler,S.M. & Vojta,G.M. (1990). Analysis of isotropic chemical shift data from high resolution solid-state NMR studies of hydrogen-bonded organic compounds. *J.Molec. Struct.* **237**: 165-85.
- 31- Farrujia,L.J. (1997). *J.Appl.Cryst.* **30**,565.
- 32- Farrujia, L.J., (1999). *J.Appl.Cryst.* **32**, 837-838.
- 33- Fasman, G. (1989) *The development of the prediction of protein structure*, Plenum, New York, p. 193-316.
- 34- Gomathi, L. et Subramanian, S. (1996). *Current Science* **71**, 553.

- 35- Hantzsch,A. (1910). Über die isomerie-gleichgewichte des acetessigesters und die sogenannte isorrhopesis seiner saltz. *Berrichte* 43: 3049-76.
- 36- Hendricks,S.B., Wulf, O.R., Hilbert,G.E. & Liddell,V. (1936). Hydrogen bond formation between hydroxyl groups ans nitrogen atoms in some organic compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 58:1991-96.
- 37- Hilbert,G.E., Wulf,O.R., Hendricks, S.B. & Liddell,U. (1936). The hydrogen bond between oxygen atoms in some organic compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 58:584 -55.
- 38-Hitchings, G. H. & Elion, G. B. (1963) In *Metabolic Inhibitors*, Vol. I, edited by Quastel, J. H. & Hochster, R.M., pp. 215-237. New York: Academic Press.
- 39- Huggins,M.L. (1931). The role of hydrogen bonds in conduction by hydrogen and hydroxyl ions. *J. Am. Chem. Soc.* 53: 3190-91.
- 40- Huggins,M.L. (1936a). hydrogen bridges in ice and liquid water. *J. Phys. Chem.* 40: 723-31.
- 41- Huggins,M.L. (1936b). Hydrogen bridges in organic compounds. *J. Org. Chem.* 1: 405-56.
- 42- Jeffrey,G.A. (1997). *An introduction to hydrogen bonding*. New York. Oxford University Press. pp. 109.
- 43- Jeffrey,G.A. & Kinoshita,Y. (1963). *Acta Cryst.* 16, 20-28.
- 44- Jeffrey, G.A. & Saenger,W. (1991). *Hydrogen bonding in biological structures*. Berlin, New York, Heidelberg: Springer-Verlag.
- 45- Johnson, W. (1988). *Annual Review of Biophysics and Biophysical Chemistry* 17, 145.
- 46- Kay,H.I. & Kleindrerg,R. (1973). *Ferroelectrics*, 5, 42-45.
- 47- Kindberg, B.L. & Amma,E.,L. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1492-1494.
- 48- Langer,V., Huml,K., (1978a). *Acta Cryst.* B34, 2229-2234.
- 49-Langer,V., Huml,K., (1978b). *Acta Cryst.* B34, 1157-1163.
- 50- Lattman, E. (2001). editor, *Fourth Meeting on the Critical Assessment of Techniques for Protein Structure Prediction*, volume 45 of *Proteins: Structure,Function and Genetics*, Wiley-Liss.
- 51- Liddell,U. & Ramsey,N.F. (1951). Temperature dependent magnetic shielding in ethyl alcohol. *J. Chem. Phys.* 19: 1608.
- 52- Liddell,U. & Wulf,O.R. (1933). The character of the absorptio of some amines in the near infrared. *J. Am. Chem. Soc.* 55: 3574-88.

- 53- Mandel, N.S., (1977). *Acta Cryst.* B33, 1079-1082.
- 54- Matkovic-Calgovic, D., Sankovic, K. (1999). *Acta Cryst.* C55, 467-469.
- 55- McPherson, A. (1982). *The Preparation and Analysis of Protein Crystals*, Wiley, New York.
- 56- Moore, T.S. & Winmill, T.F. (1912). The state of amines in aqueous solution. *J. Chem. Soc.* 101: 1635-76.
- 57- Ondraček, J., (1992). *Acta Cryst.* C48, 391-392.
- 58- Olejnik, S. & Lukaszewicz, K. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1785-1787.
- 59- Pande, V., Grosberg, A., & Tanaka, T. (1997). *Folding & Design* 2, 109.
- 60- Pauling, L. (1931). The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 57: 1367-1400.
- 61- Pauling, L. (1939). The nature of the chemical bond. Ithaca, NY : Cornell University Press.
- 62- Pauling, L. (1935). The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. *J. Am. Chem. Soc.* 57: 2680-84.
- 63- Pfeifer, P. (1914). Zur Kenntnis der sauren Salze der Carbonsäuren. *Berichte* 47: 1580-95.
- 64- Pople, J.A., Schneider, W.G. & Bernstein, H.J. (1959). High resolution nuclear magnetic resonance. New York : MacGraw Hill.
- 65- Power, L.F. & Turner, K.E. (1976). *Acta Cryst.* B32, 11-13.
- 66- Presnell, S., Cohen, B., & Cohen, F. (1992). *Biochemistry* 31, 983.
- 67- Rao, S. & Bhattacharjee, S. (1996) *Physica A* 224, 279.
- 68- Rost, B. & Sander, C. (1994). *Proteins: Structure, Function and Genetics* 19, 55.
- 69- Roy-Burman, P. (1970). Analogues of Nucleic Acids Components New York : Springer-Verlag.
- 70- Sheldrick, G.M., (1997). SHELXL97 and SHELXS97. University of Göttingen, Germany.
- 71- Saenger, W. (1984). *Principles of nucleic acid structure*, Springer-Verlag, New York.
- 72- Skolnick, J. & Kolinski, A. (1989) *Annual Review of Physical Chemistry* 40, 207.

- 73- Werner,A. (1902). Über haupt- und nebervalenzen und die constitution der ammoniumverbindungen. *Liebigs Ann.* 322: 261-97.
- 74- Wuthrich, K., (1989). *Science* **243**, 45.
- 75- Zubay,G. (1988). *Biochemistry*, Macmillan Publishing Co., New York, 2e edition.

ARTICLES

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Cytosinium nitrate

Aouatef Cherouana, Karim Bouchouit, Lamia Bendjeddou and Nourredine Benali-Cherif

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Reproduction of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Cytosinium nitrate

Aouatef Cherouana, Karim Bouchouit, Lamia Bendjeddou and Nourredine Benali-Cherif*

Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle, de l'Environnement et des Mesures Physico-Chimiques, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Mentouri de Constantine, 25000 Constantine, Algeria

Correspondence e-mail: benalicherif@hotmail.com

Key indicators

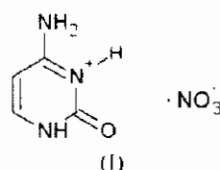
Single-crystal X-ray study
 T = 293 K
 Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002 \text{ \AA}$
 R factor = 0.040
 wR factor = 0.112
 Data-to-parameter ratio = 11.1

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

In the title compound, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O}^+\cdot\text{NO}_3^-$, a two-dimensional network of $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds between the anions and cations generates cytosinium–nitrate parallel layers, linked by enclosed van der Waals interactions. Cytosinium stacking is present, but cytosinium–cytosinium hydrogen bonds are prevented by the presence of planar nitrate anions.

Comment

Analogs of natural purine and pyrimidine nucleosides have proved to be quite effective as antibacterial, antiviral and antitumor agents, due to their roles as enzyme inhibitors and antagonists. Cytosine (6-aminopyrimidin-2-one) is one of the pyrimidines found in deoxyribonucleic acids. It has been the subject of several investigations aiming to study the electrostatic properties of its monohydrate form (Weber & Craven, 1990), the relative stabilities of tautomeric forms (Kobayashi, 1998) and hydration effects and hydrogen bonding (Sivanesan *et al.*, 2000). In several crystal structures of purines and pyrimidines with inorganic anions, the structural cohesion is assured by strong hydrogen bonds, as was observed in guaninium sulfate monohydrate (Cherouana *et al.*, 2003) and adeninium perchlorate (Bendjeddou, Cherouana, Berrah & Benali-Cherif, 2003). The potential importance of hydrogen bonding in the structure and function of biomolecules has been well established (Jeffrey & Saenger, 1991); in particular, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds are most predominant in determining the formation of secondary structure elements in proteins, base-pairing in nucleic acids and their biomolecular interactions. This structure analysis of cytosinium nitrate (I) was undertaken as part of a more general investigation into the nature of hydrogen bonding between organic bases or amino acids and inorganic acids in their crystalline forms (Benali-Cherif, Abouimrane *et al.*, 2002; Benali-Cherif, Benguedouar *et al.*, 2002; Benali-Cherif, Bendheif *et al.*, 2002; Benali-Cherif, Cherouana *et al.*, 2002; Cherouana *et al.*, 2002; Bendjeddou, Cherouana, Dahaoui *et al.*, 2003).



The structure of (I) consists of nitrate ions and proton[force]b]ated cytosine rings (Fig. 1) forming a two-dimensional network of hydrogen bonds (Fig. 2). As observed in [cytosine·H⁺]₂[PdCl₄²⁻] (Kindberg & Amma, 1975) and cytosine hydrochloride (Mandel, 1977), cytosine is mono-

Received 29 May 2003
 Accepted 10 June 2003
 Online 24 June 2003

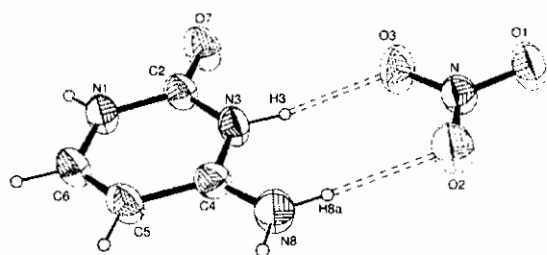


Figure 1
ORTEP-3 (Farrugia, 1997) view of the title compound, showing the hydrogen-bond interactions within the asymmetric unit. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

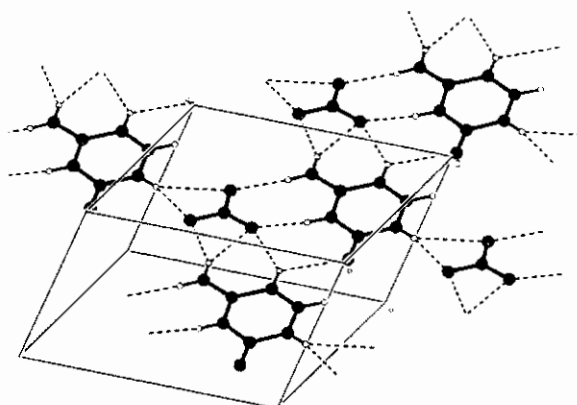


Figure 2
PLATON (Spek, 1990) view of the two-dimensional hydrogen-bond network in (I).

protonated at atom N3. Some base stacking is retained but hydrogen bonding between cytosine rings, as found in cytosine (Barker & Marsh, 1964), cytosine monohydrate (Jeffrey & Kinoshita, 1963) and cytosine hydrochloride, is completely prevented by the presence of the planar nitrate ions. The protonated cytosine rings are planar, with the greatest deviation from the least-squares plane being 0.0057 (17) Å for C4; the amino H atoms also lie in this plane. The pyrimidine ring bond distances are, in general, not significantly different from those found in cytosine or cytosine monohydrate. Each ring is linked to three nitrate anions by strong N—H...O hydrogen bonds *via* atoms N1, N3 and N8. The shortest hydrogen bond is observed between the protonated atom N3 of pyrimidine and atom O3 of nitrate. As observed in the crystal structure of guaninium dinitrate dihydrate (Bouchouit *et al.*, 2002), the hydrogen-bond system between cations and anions is two-dimensional and generates a succession of parallel layers of cytosinium and nitrate ions perpendicular to their stacking direction (*b* axis). The shortest interaction ensuring junction of parallel layers is a van der Waals interaction, between atoms C2 and O7 of the cytosinium cations [3.09 (2) Å; Fig. 3].

Experimental

Colorless single crystals of cytosinium nitrate were obtained after one week by slow evaporation, at room temperature, of an equimolar aqueous solution of cytosine and nitric acid.

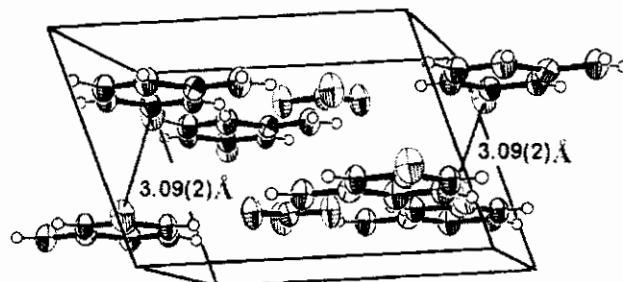


Figure 3
The layered structure in (I), viewed down the *c* axis.

Crystal data

$C_4H_6N_3O^+ \cdot NO_3^-$
 $M_r = 174.13$
Triclinic, *P1*
 $a = 6.5300$ (2) Å
 $b = 6.7240$ (2) Å
 $c = 9.2110$ (3) Å
 $\alpha = 71.96$ (2)
 $\beta = 72.84$ (3)
 $\gamma = 73.75$ (3)
 $V = 359.44$ (7) Å³

$Z = 2$
 $D_x = 1.609$ Mg m⁻³
Mo $K\alpha$ radiation
Cell parameters from 3964 reflections
 $\theta = 2.4$ – 25.5
 $\mu = 0.14$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
Prism, colorless
0.60 × 0.25 × 0.15 mm

Data collection

Nonius KappaCCD diffractometer
 φ scans
Absorption correction: none
3964 measured reflections
1206 independent reflections
1065 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0.033$
 $\theta_{max} = 25.5$
 $h = -7 \rightarrow 7$
 $k = -8 \rightarrow 8$
 $l = -10 \rightarrow 11$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.040$
 $wR(F^2) = 0.113$
 $S = 1.07$
1206 reflections
109 parameters
H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0625P)^2 + 0.0661P]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$
 $\Delta\rho_{max} = 0.14$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0.19$ e Å⁻³

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

O1—N	1.2483 (17)	N1—C6	1.355 (2)
O2—N	1.2352 (17)	N1—C2	1.3670 (18)
O3—N	1.2432 (17)	N8—C4	1.310 (2)
O7—C2	1.2084 (18)	C4—C5	1.415 (2)
N3—C4	1.3510 (19)	C6—C5	1.339 (2)
N3—C2	1.3799 (19)		
O2—N—O3	120.97 (12)	O3—N—O1	118.56 (13)
O2—N—O1	120.46 (12)		

Table 2

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
N3—H3...O3	0.86	1.99	2.8419 (18)	170
N1—H1...O1 ⁱ	0.86	2.01	2.8553 (18)	169
N1—H1...O2 ⁱ	0.86	2.56	3.2285 (18)	135
N8—H8A...O2	0.86	2.08	2.9392 (19)	176
N8—H8B...O1 ⁱⁱ	0.86	2.30	3.0846 (19)	152
N8—H8B...O3 ⁱⁱ	0.86	2.36	3.1513 (19)	153

Symmetry codes: (i) *x*, *y*, *z* − 1; (ii) *x*, *y* − 1, *z*.

All H atoms were located at idealized positions. Riding isotropic displacement parameters were used for all H atoms.

Data collection: *KappaCCD Software* (Nonius, 1998); cell refinement: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK*; program(s) used to solve structure: *SIR2002* (Burla *et al.*, 2003); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997) and *PLUTON* (Spek, 1990); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

We thank Drs M. Pierrot and M. Giorgi (LBS-UMR 6517, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France) for providing diffraction facilities.

References

- Barker, D. L. & Marsh, R. E. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1581–1587.
- Benali-Cherif, N., Abouimrane, A., Sbai, K., Merazig, H., Cherouana, A. & Bendjeddou, L. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o160–o161.
- Benali-Cherif, N., Bendheif, L., Merazig, H., Cherouana, A. & Bendjeddou, L. (2002). *Phosphorus Sulfure Silicon Relat. Elem.* **178**, 411–421.
- Benali-Cherif, N., Benguedouar, L., Cherouana, A., Bendjeddou, L. & Merazig, H. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o822–o824.
- Benali-Cherif, N., Cherouana, A., Bendjeddou, L., Merazig, H., Bendheif, L. & Bouchouit, K. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o156–o157.
- Bendjeddou, L., Cherouana, A., Berrah, F. & Benali-Cherif, N. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o574–o576.
- Bendjeddou, L., Cherouana, A., Dahaoui, S., Benali-Cherif, N. & Lecomte, C. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o649–o651.
- Bouchouit, K., Benali-Cherif, N., Benguedouar, L., Bendheif, L. & Merazig, H. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o1397–o1399.
- Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2003). *J. Appl. Cryst.* In preparation.
- Cherouana, A., Benali-Cherif, N. & Bendjeddou, L. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o180–o182.
- Cherouana, A., Benali-Cherif, N., Bendjeddou, L. & Merazig, H. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o1351–o1353.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Jeffrey, G. A. & Kinoshita, Y. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 20–28.
- Jeffrey, G. A. & Saenger, W. (1991). *An Introduction to Hydrogen Bonding*, pp. 245–250. Berlin: Springer Verlag.
- Kindberg, B. L. & Amma, E. L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1492–1494.
- Kobayashi, R. (1998). *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10813–10817.
- Mandel, N. S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1079–1082.
- Nonius (1998). *KappaCCD Software*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Sivanesan, D., Babu, K., Gadre, S. R., Subramanian, V. & Ramasami, T. (2000). *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10887–10894.
- Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.
- Weber, H.-P. & Craven, B. M. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 532–538.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Diglycinium sulfate

Aouatef Cherouana, Nourredine Benali-Cherif, Lamia Bendjeddou and Hocine Merazig

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Aouatef Cherouana, Nourredine Benali-Cherif,* Lamia Bendjeddou and Hocine Merazig

Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et des Mesures Physico-Chimiques, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Mentouri de Constantine, 25000 Constantine, Algeria

Correspondence e-mail:
benalicherif@hotmail.com

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002 \text{ \AA}$
Disorder in main residue
R factor = 0.034
wR factor = 0.097
Data-to-parameter ratio = 12.2

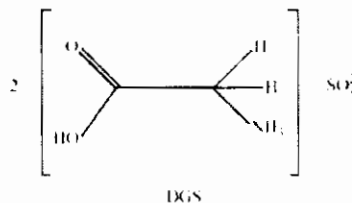
For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

Diglycinium sulfate

The crystal structure of diglycinium sulfate (DGS), $2\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}_2^+\cdot\text{SO}_4^{2-}$, consists of two layers of glycinium and sulfate groups inserted between a layer of glycinium cations linked by strong hydrogen bonds. The two glycinium cations have different conformations, *viz.* *E* for glycine A and *Z* for glycine B.

Comment

Many glycine salts and adducts exhibit interesting dielectric properties, the best known compound of this family being TGS (triglycine sulfate), which orders ferroelectrically below 322 K (Matthias *et al.*, 1956). In addition to their importance in the field of new materials chemistry (Siegel *et al.*, 1998; Baker *et al.*, 1992), hybrid compounds are of interest because of their electrical, magnetic and optical properties (Kagan *et al.*, 1999; Hill, 1998). The title compound, diglycinium sulfate (DGS), results from a search for new organic–inorganic hybrid materials (Benali-Cherif, Cherouana *et al.*, 2002; Benali-Cherif, Abouimrane *et al.*, 2002; Benali-Cherif, Bendheif *et al.*, 2002; Benali-Cherif, Benguedouar *et al.*, 2002.). The asymmetric unit of DGS contains two monoprotonated glycine molecules ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2^+$) and one sulfate ion (SO_4^{2-}).



The mean bond lengths and angles in the SO_4^{2-} group are 1.472 Å and 109.5°, respectively, showing a normal tetrahedral geometry for the S atom. Interatomic distances in the glycinium cations compare well with distances observed in diglycine sulfate monohydrate (Cano & Martinez-Carrera, 1974). Although their carboxy skeletons are both planar, atom N1B is displaced from the plane by 0.170 (15) Å, whereas atom N1A is displaced by 0.075 (15) Å. The relevant torsion angles of the glycinium cations [$\text{O1A}-\text{C2A}-\text{C1A}-\text{N1A} = 176.71 (15)^\circ$ and $\text{N1B}-\text{C2B}-\text{C1B}-\text{O1B} = 23.9 (7)^\circ$] indicate different conformations for the two glycinium cations in the asymmetric unit, *viz.* *E* for glycine A and *Z* for glycine B; this difference in conformation is not observed in diglycine selenate (Olejnik & Lukaszewicz, 1975). The crystal structure is composed of two layers of glycine B ions and sulfate groups inserted between layers of glycine A along their stacking direction (*b* axis). The layers are linked together by an intricate network of hydrogen-bond interactions. The strongest of

Received 17 October 2002

Accepted 29 October 2002

Online 15 November 2002

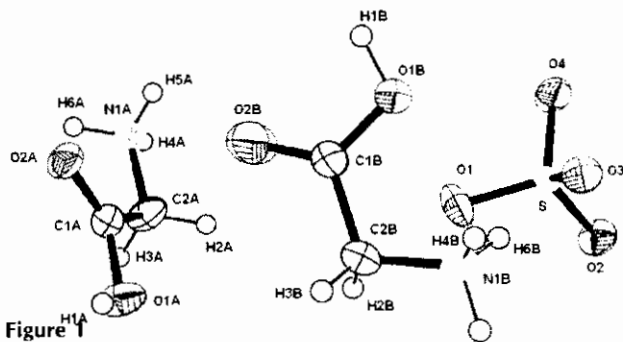


Figure 1
ORTEP-3 (Farrugia, 1997) view of the title compound with the atomic labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Only one disorder component is shown.

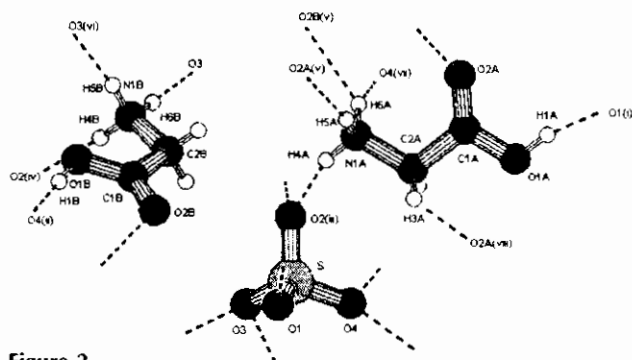


Figure 2
PLUTON (Spek, 1990) view of the title compound, showing the immediate hydrogen-bonding environment of the anion and cations.

these bonds involve atoms O2A and O2B of the glycinium cations (A and B) as donors and O atoms of sulfate anions as acceptors; details of hydrogen bonds are given in Table 1. Atom N1B forms three hydrogen bonds with sulfate anions. Weak hydrogen bonds are observed in the glycine A layers, between N and O atoms, and between C and O atoms.

Experimental

Colorless single crystals of DGS were obtained by slow evaporation, at room temperature, of an equimolar solution of glycine and sulfuric acid.

Crystal data

$2C_2H_6NO_2^+ \cdot SO_4^{2-}$
 $M_r = 248.23$
 Orthorhombic, *Phca*
 $a = 8.9350$ (4) Å
 $b = 10.2770$ (3) Å
 $c = 21.7640$ (3) Å
 $V = 1998.48$ (11) Å³
 $Z = 8$
 $D_x = 1.65$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation
 Cell parameters from 12129 reflections
 $\theta = 3.6$ – 26.4
 $\mu = 0.35$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
 Prism, colorless
 $0.5 \times 0.4 \times 0.3$ mm

Data collection

Nonius KappaCCD diffractometer
 φ scans
 Absorption correction: none
 12129 measured reflections
 1997 independent reflections
 1844 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0.092$
 $\theta_{max} = 26.4$
 $h = -11 \rightarrow 11$
 $k = -12 \rightarrow 12$
 $l = -27 \rightarrow 25$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.034$
 $wR(F^2) = 0.098$
 $S = 1.10$
 1997 reflections
 164 parameters
 H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0331P)^2 + 0.3591P]$$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$
 1997 reflections
 $\Delta\rho_{max} = 0.25$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0.38$ e Å⁻³

Table 1
Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1A—H1A...O1 ⁱ	0.82	1.77	2.567 (2)	164
O1B—H1B...O4 ⁱⁱ	0.88 (3)	1.70 (3)	2.573 (2)	172 (3)
N1A—H4A...O2 ⁱⁱⁱ	0.89	1.92	2.762 (2)	156
N1B—H4B...O2 ^{iv}	0.89	1.96	2.838 (2)	170
N1A—H5A...O2A ^v	0.89	2.13	2.958 (2)	154
N1B—H5B...O3 ^{vi}	0.89	1.96	2.851 (2)	175
N1A—H6A...O21B ^{vii}	0.89	2.48	3.018 (5)	119
N1A—H6A...O22B ^{viii}	0.89	2.56	3.177 (6)	127
N1A—H6A...O4 ^{ix}	0.89	2.03	2.805 (2)	145
N1B—H6B...O3	0.89	1.93	2.813 (2)	170
C2A—H3A...O2A ^x	0.97	2.51	3.264 (2)	134

Symmetry codes: (i) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, z$; (ii) $-\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, z$; (iii) $-x, 1 - y, 1 - z$; (iv) $-x, y - \frac{1}{2}, z$; (v) $-x, -y, 1 - z$; (vi) $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$; (vii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (viii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$.

In the initial refinement of the title compound, atom O2B showed high anisotropy of apparent thermal motion normal to the carboxyl plane. The final refinement was carried out with a model in which atoms O2B and C1B each have two alternative sites with equal occupancy, to simulate a disorder that occurs by a twist of the C1B—O2B arm. All H atoms (except H1B, which was refined isotropically) were then fixed at geometrically determined positions. Riding isotropic displacement parameters were used for all H atoms.

Data collection: *KappaCCD Reference Manual* (Nonius, 1998); cell refinement: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK*; program(s) used to solve structure: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1993); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997) and *PLUTON* (Spek, 1990); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

This work was supported by Mentouri-Constantine University, Algeria. We thank Dr M. Pierrot and Dr M. Giorgi from LBS-UMR 6517, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France, for the use of their diffraction facilities.

References

Altomare, A., Casciarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. (1993). *J. Appl. Cryst.* **26**, 343–350.
 Baker, L. J., Bowmaker, G. A., Healy, P. C., Skelton, B. W., & White, A. H. (1992). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 989–998.
 Benali-Cherif, N., Aboumrane, A., Sbai, K., Merazig, H., Cherouana, A. & Bendjeddou, L. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o160–o161.
 Benali-Cherif, N., Bendheif, L., Merazig, H., Cherouana, A. & Bendjeddou, L. (2002). *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **178**, 411–421.
 Benali-Cherif, N., Benguedouar, L., Cherouana, A., Bendjeddou, L. & Merazig, H. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o822–o824.

- Benali-Cherif, N., Cherouana, A., Bendjeddou, L., Merazig, H., Bendheif, I. & Bouchouit, K. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o156–o157.
- Cano, H. F. & Martinez-Carrera, S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2729–2732.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Hill, C. L. (1998). *Chem. Rev.* **98**, 1–2.
- Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. (1999). *Science*, **286**, 945–947.
- Matthias, B. T., Miller, C. E. & Remeika, J. P. (1956). *Phys. Rev.* **104**, 849–850.
- Nonius (1998). *KappaCCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Olejnik, S. & Lukaszewicz, K. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1785–1787.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276. *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr and R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Siegel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12000–12007.
- Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Guaninium sulfate monohydrate

Aouatef Cherouana, Nourredine Benali-Cherif and Lamia Bendjeddou

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Aouatef Cherouana,
Nourredine Benali-Cherif* and
Lamia Bendjeddou

Laboratoire de Chimie Moléculaire, du
Contrôle de l'Environnement et des Mesures
Physico-Chimiques, Faculté des Sciences,
Département de Chimie, Université Mentouri
de Constantine, 25000 Constantine, Algeria

Correspondence e-mail:
benalicherif@hotmail.com

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003 \text{ \AA}$
R factor = 0.032
wR factor = 0.081
Data-to-parameter ratio = 11.3

For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

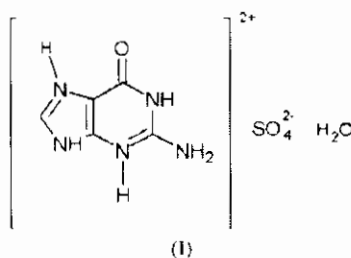
Guaninium sulfate monohydrate

In the crystal structure of the title compound, $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5\text{O}^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$, the guaninium cation, the sulfate anion and the water molecule form a network of hydrogen bonds. The structure consists of layers of guaninium ions and water molecules parallel to the diagonal of the *ac* plane, linked by strong hydrogen bonds.

Received 18 December 2002
Accepted 8 January 2003
Online 17 January 2003

Comment

The structure elucidation of nucleic acids and their derivatives is of interest, because of their widespread biological occurrence (Richards *et al.*, 1972; Perutz & Eyck, 1972). A number of these compounds are effective metabolic inhibitors with useful chemotherapeutic activity (Roy-Burman, 1970; Balis, 1968; Hitchings & Elion, 1963). In several crystal structures of compounds with organic bases and inorganic acids, the structural cohesion is assured by strong hydrogen bonds, as was observed in guaninium dinitrate dihydrate (Bouchouit *et al.*, 2002), adeninium sulfate (Langer & Huml, 1978*a*), adeninium hemisulfate hydrate (Langer & Huml, 1978*b*) and adeninium hydrobromide hemihydrate (Langer & Huml, 1978*c*). Two structures of guanine with inorganic acids have been reported, namely guaninium dinitrate dihydrate and guaninium dichloride (Matković-Čalogović & Sanković, 1999).



The determination of the crystal and molecular structure of guaninium sulfate hydrate, (I), forms part of a study of the interactions between organic bases and inorganic acids. The dimensions of the sulfate anion (Fig. 1) are comparable with those found in other sulfates (*e.g.* Cherouana *et al.*, 2002; Srinivasan *et al.*, 2001). The S—O bond lengths are in the range 1.4653 (16)–1.4874 (13) Å, while the O—S—O angles range from 108.23 (8) to 110.88 (9)°. As was observed in guaninium dinitrate dihydrate, the imino groups of the pyrimidine and imidazolyl moieties (N3 and N7) in guanine are protonated. There is an intricate hydrogen-bond network (Fig. 2). The diprotonated guanine in (I) is hydrogen bonded

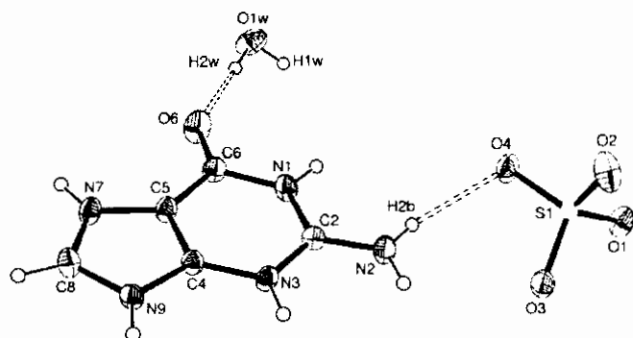


Figure 1
ORTEP-3 (Farrugia, 1997) view of the title compound, with the atomic labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

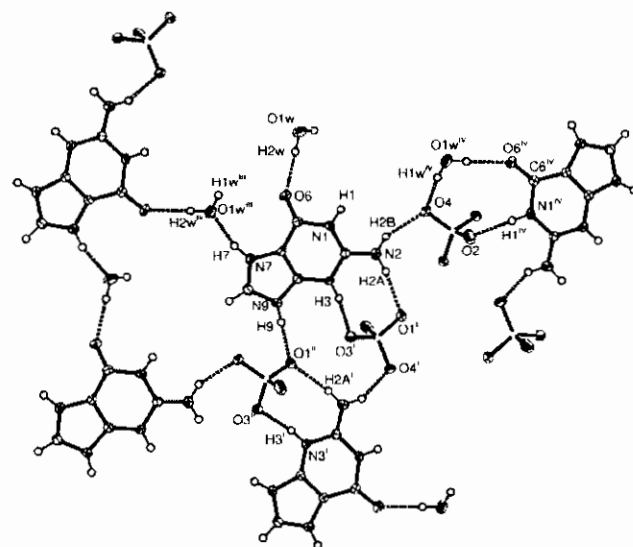


Figure 2
ORTEP-3 (Farrugia, 1997) view, showing the intricate hydrogen-bond interactions between anions and cations. [Symmetry codes: (i) $-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (ii) $x, y + 1, z$; (iii) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (iv) $x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$.]

to four sulfate groups [via N1—H1...O2 for the first group, N3—H3...O3 and N2—H21...O1 for the second group, N9—H9...O1 for the third and N2—H21...O3 and N2—H22...O4 for the last group]. We also observed that the water molecule forms three hydrogen bonds with the guaninium and sulfate ions, in two modes, *viz.* as donor with the sulfate anion [via O1W—H1W...O4 and O1W—H2W...O6] and as acceptor with the guaninium ion [via N7—H7...O1W]. This system of hydrogen bonds among the guaninium cations, the sulfate anions and the water molecule generates a succession of layers parallel to the diagonal of the *ac* plane (Fig. 3). Layers of guaninium cations and water molecules are linked by strong anion–cation and anion–water hydrogen bonds *via* the sandwiched sulfates.

Experimental

Colorless single crystals of guaninium sulfate monohydrate were obtained after two weeks by slow evaporation, at room temperature, of an equimolar aqueous solution of guanine and sulfuric acid.

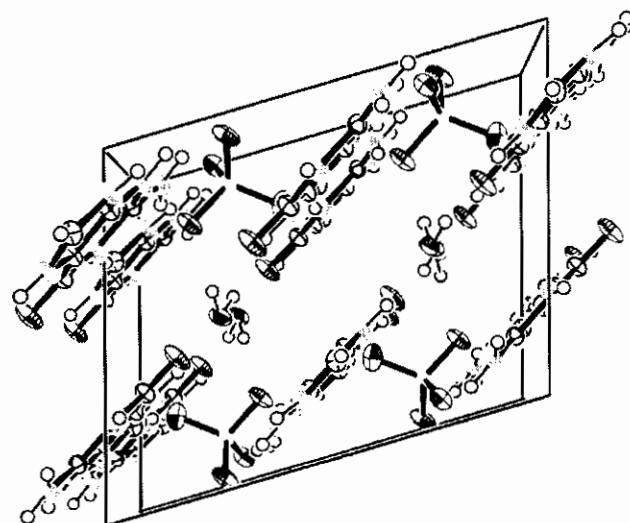


Figure 3
ORTEP-3 (Farrugia, 1997) diagram of the layered packing of the title compound, viewed down the *b* axis.

Crystal data

$C_5H_7N_5O^{2+} \cdot SO_4^{2-} \cdot H_2O$
 $M_r = 267.24$
Monoclinic, $P2_1/c$
 $a = 8.9940$ (3) Å
 $b = 10.2020$ (2) Å
 $c = 11.0440$ (3) Å
 $\beta = 106.04$ (2)
 $V = 973.9$ (1) Å³
 $Z = 4$

$D_x = 1.823$ Mg m⁻³
Mo $K\alpha$ radiation
Cell parameters from 6875 reflections
 $\theta = 2.8$ – 26.4
 $\mu = 0.37$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
Plate, colorless
 $0.40 \times 0.10 \times 0.01$ mm

Data collection

Nonius KappaCCD diffractometer
 φ scans
Absorption correction: none
6875 measured reflections
1821 independent reflections
1631 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0.033$
 $\theta_{max} = 26.4$
 $h = -11 \rightarrow 11$
 $k = -12 \rightarrow 12$
 $l = -12 \rightarrow 12$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.032$
 $wR(F^2) = 0.081$
 $S = 1.11$
1821 reflections
161 parameters
H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0361P)^2 + 0.4753P]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{max} = 0.26$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0.41$ e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
N3—H3...O3 ⁱ	0.86	1.75	2.6011 (19)	167
N9—H9...O1 ⁱⁱ	0.86	1.81	2.6526 (19)	167
N7—H7...O1W ⁱⁱⁱ	0.86	1.80	2.637 (2)	164
N1—H1...O2 ⁱⁱⁱ	0.86	1.91	2.738 (2)	160
N2—H2A...O1 ⁱ	0.86	2.09	2.934 (2)	166
N2—H2B...O4	0.86	2.07	2.829 (2)	146
O1W—H1W...O4 ⁱⁱⁱ	0.86 (2)	2.00 (2)	2.838 (2)	164 (3)
O1W—H2W...O6	0.86 (2)	1.93 (2)	2.793 (2)	178 (1)

Symmetry codes: (i) $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (ii) $x, 1 + y, z$; (iii) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (iv) $x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$.

H atoms attached to C and N atoms were fixed at localized positions and refined using a riding model. H atoms belonging to the water molecule were refined with an overall isotropic displacement parameter, using restraints.

Data collection: *KappaCCD Reference Manual* (Nonius, 1998); cell refinement: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK*; program(s) used to solve structure: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1993); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

This work is supported by Mentouri-Constantine University, Algeria. We thank Drs M. Pierrrot and M. Giorgi (LBS-UMR 6517, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France) for providing diffraction facilities.

References

- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. (1993). *J. Appl. Cryst.* **26**, 343–350.
- Balis, M. E. (1968). *Antagonists and Nucleic Acids*. New York: American Elsevier.
- Bouchout, K., Benali-Cherif, N., Benguedouar, L., Bendheif, L. & Merazig, H. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o1397–o1399.
- Cherouana, A., Benali-Cherif, N., Bendjeddou, L. & Merazig, H. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o1351–o1353.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Hitchings, G. H. & Elion, G. B. (1963). In *Metabolic Inhibitors*, Vol. 1, edited by J. H. Quastel and R. M. Hochster, pp. 215–237. New York: Academic Press.
- Langer, V. & Huml, K. (1978a). *Acta Cryst.* **B34**, 1157–1163.
- Langer, V. & Huml, K. (1978b). *Acta Cryst.* **B34**, 2229–2234.
- Langer, V. & Huml, K. (1978c). *Acta Cryst.* **B34**, 1881–1884.
- Matković-Čalogović, D. & Sanković, K. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 467–469.
- Nonius (1998). *KappaCCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr and R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Perutz, M. F. & Ten Eyck, L. F. (1972). *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **36**, 295–310.
- Richards, M. F., Wyckoff, H. W., Carlson, W. D., Allewell, N. M., Lee, M. & Mitsui, Y. (1972). *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* **36**, 25–43.
- Roy-Burman, P. (1970). *Analogs of Nucleic Acid Components*. New York: Springer-Verlag.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Srinivasan, N., Sridhar, B. & Rajaram, R. K. (2001). *Acta Cryst.* **E57**, o754–o756.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Hydrogen bonding in *m*-carboxyphenylammonium bisulfate

Aouatef Cherouana, Lamia Bendjeddou and Nourredine Benali-Cherif

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Reproduction of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Aouatef Cherouana,^a Lamia
Bendjeddou^a and Nouredine
Benali-Cherif^{b*}^aLaboratoire de Chimie Moléculaire, du
Contrôle de l'Environnement et des Mesures
Physico-Chimiques, Faculté des Sciences,
Département de Chimie, Université Mentouri de
Constantine, 25000 Constantine, Algeria, and
^bInstitut des Sciences Exactes, Technologie et
Informatique, Centre Universitaire de
Khenchela, 40000, Khenchela, AlgeriaCorrespondence e-mail:
benalicherif@hotmail.com

Key indicators

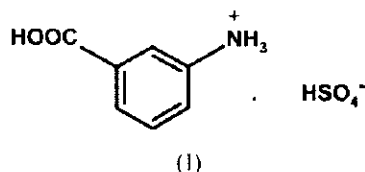
Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002 \text{ \AA}$
R factor = 0.035
wR factor = 0.115
Data-to-parameter ratio = 19.4For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.Hydrogen bonding in *m*-carboxyphenyl-
ammonium bisulfate

In the title compound, $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$, there is an intricate cation–cation, cation–anion and anion–anion three-dimensional hydrogen-bond network. Cations are linked two-dimensionally by $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds, and anions are linked two-dimensionally by $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds; however, interactions between cations and anions involve a three-dimensional network of $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ and $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds. The strongest hydrogen bond is observed between anions.

Received 12 October 2003
Accepted 13 October 2003
Online 23 October 2003

Comment

Crystal engineering of organic–inorganic hybrid materials is currently of great interest and these materials have received increasing attention during the past few decades (Mazeaud *et al.*, 2000; Shogomonian *et al.*, 1998) owing to their interesting structural topologies and potential application in materials science, such as ion-exchange, adsorption, molecular recognition, catalysis and magnetism (Aakeroy *et al.*, 1999; Hagerman *et al.*, 1999). In our systematic investigation of organic–inorganic hybrid materials, including aminobenzoic acid and various inorganic acids, three structures have been already reported: *m*-carboxyphenylammonium nitrate (Benali-Cherif, Cherouana *et al.*, 2002), *p*-carboxyphenylammonium dihydrogenmonophosphate monohydrate (Benali-Cherif, Abouimrane *et al.*, 2002) and *m*-carboxyphenylammonium perchlorate (Bendjeddou *et al.*, 2003). In this paper, we describe our fourth crystal structure with aminobenzoic acid and a bisulfate ion, *m*-carboxyphenylammonium bisulfate, (I).



The carboxy moiety of the *m*-carboxyphenylammonium cation makes an angle of $11.4(2)^\circ$ with the benzene ring. The weighted average of the ring C–C bond lengths, 1.387 \AA , is about 0.006 \AA shorter than the value found in the crystalline form of benzene (Cox *et al.*, 1958).

The anion in compound (I) is monoprotonated and adopts a tetrahedral geometry; the bond distance between S and O5 confirms the presence of the H atom in the bisulfate [HSO_4^-] (Fig. 1). The crystal structure of (I) is built up from intricate cation–cation, anion–anion and anion–cation hydrogen-bond interactions in a three-dimensional network: (i) cation–cation

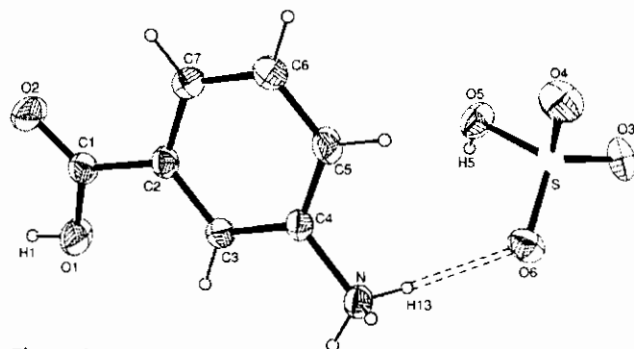


Figure 1
ORTEP (Burnett & Johnson, 1996) view of the title compound, with the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

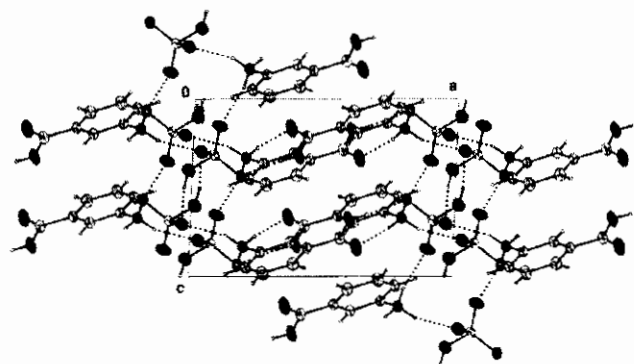


Figure 2
Packing view (CAMERON; Watkin *et al.*, 1993) of the intricate three-dimensional hydrogen-bond network forming a supramolecular structure.

interactions through $N1-H11 \cdots O2^i$ form zigzag chains, which extend along the *b* axis; (ii) anion-anion interactions through $O5-H5 \cdots O6^{iii}$ lead to the formation of dimers; and (iii) anion-cation interactions through $N-H13 \cdots O6$, $O1-H11 \cdots O3^{iv}$ and $N-H12 \cdots O4^{ii}$ assure the cohesion of the crystal through the formation of a three-dimensional hydrogen-bond network. All these hydrogen-bonds interactions build a supramolecular structure, as shown in Fig. 2; geometrical details of hydrogen bonds and symmetry codes are given in Table 2.

Experimental

Brown single crystals of *m*-carboxyphenylammonium bisulfate were obtained after a few days by slow evaporation, at room temperature, of an equimolar aqueous solution of *m*-aminobenzoic and sulfuric acid.

Crystal data

$C_7H_8NO_2^+ \cdot HSO_4^-$	$\beta = 92.562(2)$
$M_r = 235.21$	$V = 920.57(4) \text{ \AA}^3$
Monoclinic, $P2_1/c$	$Z = 4$
$a = 11.4160(3) \text{ \AA}$	$D_x = 1.697 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 10.5090(3) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation
$c = 7.6810(2) \text{ \AA}$	

Cell parameters from 12041 reflections
 $\theta = 1.8\text{--}30.0$
 $\mu = 0.36 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 \text{ K}$
 Prism, brown
 $0.40 \times 0.30 \times 0.25 \text{ mm}$

Data collection

Nonius KappaCCD diffractometer
 φ scans
 Absorption correction: none
 12041 measured reflections
 2694 independent reflections
 2331 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{int} = 0.034$
 $\theta_{max} = 30.0$
 $h = -10 \rightarrow 12$
 $k = 15 \rightarrow 15$
 $l = -18 \rightarrow 13$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.035$
 $wR(F^2) = 0.115$
 $S = 1.17$
 2654 reflections
 137 parameters
 H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0573P)^2 + 0.3395P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{max} = 0.44 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{min} = -0.48 \text{ e \AA}^{-3}$

Table 1

Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$).

S—O4	1.4343 (12)	S—O6	1.4589 (12)
S—O3	1.4554 (12)	S—O5	1.5574 (12)
O4—S—O3	114.11 (8)	O4—S—O5	103.51 (8)
O4—S—O6	113.31 (8)	O3—S—O5	106.72 (7)
O3—S—O6	111.34 (8)	O6—S—O5	107.06 (7)

Table 2

Hydrogen-bonding geometry (\AA , $^\circ$).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$N-H11 \cdots O2^i$	0.89	2.03	2.9101 (18)	169
$N-H12 \cdots O4^{ii}$	0.89	1.98	2.8010 (18)	153
$N-H13 \cdots O6$	0.89	2.02	2.8757 (18)	162
$O5-H5 \cdots O6^{iii}$	0.82	1.87	2.6776 (17)	166
$O1-H11 \cdots O3^{iv}$	0.82	1.87	2.6843 (16)	173

Symmetry codes: (i) $1-x, \frac{1}{2}-y, -z$; (ii) $2-x, 1-y, 1-z$; (iii) $2-x, 1-y, 2-z$; (iv) $x-1, y, z$

All H atoms were placed geometrically and treated as riding, with C—H distances of 0.93 \AA , O—H distances of 0.82 \AA and N—H distances of 0.89 \AA , and $U_{iso}(H)$ values of 1.2 times U_{eq} of the carrier atom.

Data collection: *KappaCCD Reference Manual* (Nonius, 1998); cell refinement: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK*; program(s) used to solve structure: *SIR2002* (Burla *et al.*, 2003); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-III* (Burnett & Johnson, 1996), *ORTEP-3* (Farrugia, 1997) and *CAMERON* (Watkin *et al.*, 1993); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

The authors thank Drs M. Pierrot and M. Giorgi from LBS-UMR 6517, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20, France, for providing diffraction facilities.

References

- Aakeroy, C. B., Beatty, A. M. & Leinen, D. S. (1999). *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 1815–1819.
- Benali-Cherif, N., Abouimrane, A., Sebai, K., Merazig, H., Cherouana, A. & Bendjeddou, L. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o160–o161.
- Benali-Cherif, N., Cherouana, A., Bendjeddou, L., Merazig, H., Bendheif, I. & Bouchouit K. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o156–o157.
- Bendjeddou, L., Cherouana, A., Berrah, F. & Benali-Cherif, N. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o574–o576.
- Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 1103.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEP*III. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Cox, E. C., Cruickshank, D. W. J. & Smith, J. A. S. (1958). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **247**, 1–21.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Hagman, J. P., Hagman, D. & Zubieta, J. (1999). *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2638–2684.
- Mazeaud, A., Dromzee, Y. & Thouvenot, R. (2000). *Inorg. Chem.* **39**, 4735–4740.
- Nonius (1998). *KappaCCD Reference Manual*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr and R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Gottingen, Germany.
- Shogomonian, V., Chen, Q. & Haushalter, R. C. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 223–232.
- Watkin, D. M., Pearce, L. & Prout, C. K. (1993). *CAMERON*. Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, England.

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

***m*-Carboxyphenylammonium nitrate**

Noureddine Benali-Cherif, Aouatef Cherouana, Lamia Bendjeddou, Hocine Merazig, Leulmi Bendheif and Karim Bouchouit

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Noureddine Benali-Cherif,*
Aouatef Cherouana, Lamia
Bendjeddou, Hocine Merazig,
Leulmi Bendheif and Karim
Bouchouit

Laboratoire de Chimie Moléculaire, du
Contrôle, de l'Environnement et de Mesures
Physico-Chimiques, Faculté des Sciences,
Département de Chimie, Université Mentouri de
Constantine, 25000 Constantine, Algeria

Correspondence e-mail:
benalicherif@hotmail.com

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 298 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002 \text{ \AA}$
R factor = 0.040
wR factor = 0.057
Data-to-parameter ratio = 10.4

For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

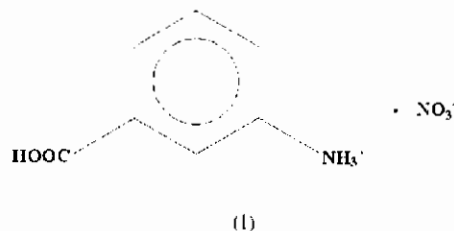
m-Carboxyphenylammonium nitrate

The crystal structure of the title compound, $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+\cdot\text{NO}_3^-$, consists of anionic and cationic layers linked by a complex three-dimensional hydrogen-bond network. Each cationic layer contains organic groups $(\text{NH}_3^+\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})^+$, and each anionic layer contains inorganic $(\text{NO}_3)^-$. The structure is stabilized by two types of hydrogen-bonding interaction: anion–cation and cation–cation contacts.

Received 23 October 2001
Accepted 9 January 2002
Online 25 January 2002

Comment

Organic–inorganic hybrid materials have received increasing attention during the past few decades (Mazeaud *et al.*, 2000; Soghomonian *et al.*, 1995; Mayer *et al.*, 1999). They are of intense interest (Sigel *et al.*, 1998; Baker *et al.*, 1992) in the field of new materials chemistry as they can exhibit synergic properties, such as electrical, magnetic and optical properties (Kagan *et al.*, 1999; Hill, 1998).



Systematic investigation of organic–inorganic hybrid materials, including amino acids and various inorganic acids, led us to investigate crystals of *m*-carboxyphenylammonium nitrate, (I), which is described in this paper. The structure of (I) is composed of cationic $(\text{NH}_3^+\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})^+$ and anionic $[(\text{NO}_3)^-]$ layers alternating along the *a* axis.

Each nitrate ion is an acceptor of three hydrogen bonds from three neighbouring ammonium groups. The keto O atom of the carboxylic acid group is also an acceptor of one H atom, donated by the neighbouring carboxylic acid group.

Two types of hydrogen bonding, $\text{N1}-\text{H}\cdots\text{N2}$ and $\text{O1}-\text{H}\cdots\text{O2}$, ensure the cohesion of the structure (Table 1). Nitrate anions link ammonium groups in a three-dimensional array, and cation–cation interactions between carboxylic acid groups link them in a one-dimensional quasi-linear array.

Experimental

Brown single crystals of the title salt were obtained by slow evaporation at room temperature of an equimolar solution of *m*-aminobenzoic and nitric acids.

Crystal data

$C_7H_8NO_2^+ \cdot NO_3^-$
 $M_r = 200.15$
 Monoclinic, $C2/c$
 $a = 31.838$ (2) Å
 $b = 5.208$ (1) Å
 $c = 11.117$ (3) Å
 $\beta = 108.06$ (4)°
 $V = 1752.4$ (7) Å³
 $Z = 8$

$D_x = 1.517$ Mg m⁻³
 Mo K α radiation
 Cell parameters from 25 reflections
 $\theta = 10$ –14
 $\mu = 0.13$ mm⁻¹
 $T = 298$ K
 Prism, brown
 $0.60 \times 0.40 \times 0.30$ mm

Data collection

Enraf–Nonius MACH3 diffractometer
 $\theta/2\theta$ scans
 2923 measured reflections
 2551 independent reflections
 1654 reflections with $I > 3\sigma(I)$
 $R_{int} = 0.018$

$\theta_{max} = 30.0$
 $h = 0 \rightarrow 44$
 $k = 0 \rightarrow 7$
 $l = -15 \rightarrow 14$
 2 standard reflections every 60 reflections
 intensity decay: 4.2%

Refinement

Refinement on F
 $R = 0.040$
 $wR = 0.057$
 $S = 1.13$
 1654 reflections
 159 parameters

All H-atom parameters refined
 $w = 4F_o^2 / [\sigma^2(F_o^2) + 0.0016F_o^4]$
 $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.006$
 $\Delta\rho_{max} = 0.14$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0.07$ e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$O1-H \cdots O2^i$	0.90 (2)	1.78 (2)	2.676 (1)	177 (2)
$N1-H1n \cdots O4^{ii}$	0.90 (2)	2.03 (2)	2.883 (2)	159 (2)
$N1-H3n \cdots O3$	0.91 (2)	1.98 (2)	2.842 (2)	158 (2)
$N1-H2n \cdots O3^{iii}$	0.92 (2)	1.97 (2)	2.849 (2)	161 (2)

Symmetry codes: (i) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} - y, -z$; (ii) $x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$; (iii) $x, y - 1, z$.

Data collection: *CAD-4 Operations Manual* (Enraf–Nonius, 1989); cell refinement: *CAD-4 Operations Manual*; data reduction: *BEGIN SDP* (Frenz, 1985); program(s) used to solve structure: *MULTAN* (Main *et al.*, 1980); program(s) used to refine structure: *LSFM* in *SDP*; molecular graphics: *ORTEPII* (Johnson, 1976); software used to prepare material for publication: *CIFVAX* in *MolEN* (Fair, 1990).

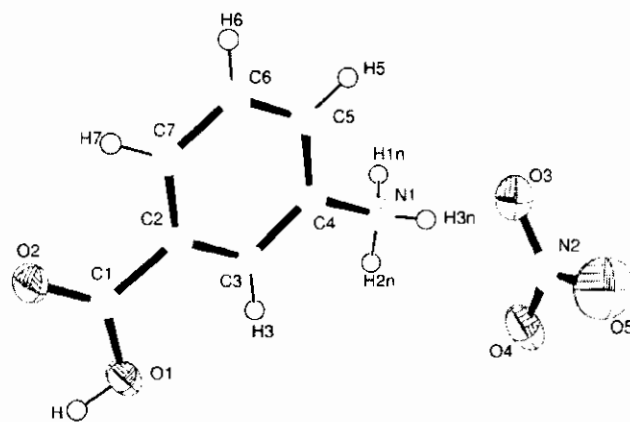


Figure 1

An *ORTEPII* (Johnson, 1976) view of the title compound with the atomic labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

References

- Baker, L. J., Bowmaker, G. A., Healy, P. C., Skelton, B. W. & White, A. H. (1992). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 989–998.
 Enraf–Nonius (1989). *CAD-4 Operations Manual*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
 Fair, C. K. (1990). *MolEN*. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
 Frenz, B. A. (1985). *Enraf–Nonius SDP-Plus Structure Determination Package*. Version 1.1. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
 Hill, C. L. (1998). *Chem. Rev.* **98**, 1–2.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. (1999). *Science*, **286**, 945–947.
 Main, P., Fiske, S. J., Hull, S. E., Lessinger, L., Germain, G., Declercq, J.-P. & Woolfson, M. M. (1980). *MULTAN80*. Universities of York, England, and Louvain, Belgium.
 Mayer, C. R., Herson, P. & Thouvenot, R. (1999). *Inorg. Chem.* **38**, 6152–6158.
 Mazeaud, A., Dromzee, Y. & Thouvenot, R. (2000). *Inorg. Chem.* **39**, 4735–4740.
 Sigel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12000–12007.
 Sghomonian, V., Chen, Q., Haushalter, R. C. & Zubieta, J. (1995). *Angew. Chem.* **107**, 229–232.

ANNEXES

ANNEXE 1

DIGLYCINIUM SULFATE

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) et les facteurs d'agitation thermique isotropes correspondants ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
 $U(\text{eq})$ est définie comme le 1/3 du tenseur.

	x	y	z	U(eq)
S	-1069(1)	5579(1)	6635(1)	24(1)
O(2A)	2163(1)	-329(1)	5148(1)	33(1)
O(1)	-96(2)	4865(1)	6209(1)	42(1)
O(3)	-878(1)	5082(1)	7263(1)	33(1)
O(1A)	3866(1)	1215(1)	5355(1)	41(1)
O(2)	-714(2)	6981(1)	6624(1)	36(1)
O(4)	-2647(1)	5394(1)	6454(1)	41(1)
N(1A)	707(2)	1237(1)	4327(1)	30(1)
N(1B)	1674(2)	3493(1)	7359(1)	32(1)
C(2B)	2030(2)	2757(2)	6796(1)	43(1)
C(1B)	806(9)	1794(8)	6634(4)	34(2)
O(2B)	1050(6)	918(5)	6278(3)	69(2)
O(1B)	-500(1)	2107(1)	6860(1)	34(1)
C(11B)	690(9)	2090(8)	6509(4)	33(2)
O(21B)	744(6)	1476(6)	6040(2)	69(2)
C(1A)	2673(2)	755(2)	5083(1)	28(1)
C(2A)	1997(2)	1755(2)	4664(1)	35(1)
H(1A)	4203	665	5590	61
H(5A)	957	487	4150	45
H(6A)	430	1804	4039	45
H(4A)	-48	1107	4586	45
H(4B)	914	4030	7285	48
H(5B)	2471	3951	7474	48
H(6B)	1423	2941	7657	48
H(3B)	2965	2293	6854	52
H(2B)	2165	3361	6458	52
H(2A)	1682	2501	4905	42
H(3A)	2748	2048	4373	42
H(1B)	-1190(30)	1580(30)	6712(13)	67(8)

**Tableau 2. distances interatomiques [Å] et
angles de liaisons [°]**

S-O(1)	1.4671(12)
S-O(3)	1.4687(12)
S-O(4)	1.4756(13)
S-O(2)	1.4761(12)
O(2A)-C(1A)	1.213(2)
O(1A)-C(1A)	1.308(2)
N(1A)-C(2A)	1.466(2)
N(1B)-C(2B)	1.474(2)
C(2B)-C(11B)	1.515(8)
C(2B)-C(1B)	1.517(8)
C(1B)-O(2B)	1.207(8)
C(1B)-O(1B)	1.307(8)
O(1B)-C(11B)	1.310(8)
C(11B)-O(21B)	1.201(8)
C(1A)-C(2A)	1.500(2)
O(1)-S-O(3)	110.13(7)
O(1)-S-O(4)	109.51(8)
O(3)-S-O(4)	108.30(8)
O(1)-S-O(2)	110.55(8)
O(3)-S-O(2)	109.27(7)
O(4)-S-O(2)	109.03(8)
N(1B)-C(2B)-C(11B)	113.9(3)
N(1B)-C(2B)-C(1B)	111.9(3)
C(11B)-C(2B)-C(1B)	16.0(5)
O(2B)-C(1B)-O(1B)	125.9(7)
O(2B)-C(1B)-C(2B)	120.4(7)
O(1B)-C(1B)-C(2B)	113.3(6)
C(1B)-O(1B)-C(11B)	18.5(6)
O(21B)-C(11B)-O(1B)	122.4(7)
O(21B)-C(11B)-C(2B)	123.9(7)
O(1B)-C(11B)-C(2B)	113.2(6)
O(2A)-C(1A)-O(1A)	125.79(15)
O(2A)-C(1A)-C(2A)	123.35(15)
O(1A)-C(1A)-C(2A)	110.86(14)
N(1A)-C(2A)-C(1A)	111.81(13)

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes
(A² x 10³)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S	20(1)	20(1)	31(1)	2(1)	2(1)	2(1)
O(2A)	36(1)	22(1)	40(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
O(1)	42(1)	32(1)	51(1)	5(1)	23(1)	10(1)
O(3)	37(1)	30(1)	34(1)	6(1)	0(1)	-2(1)
O(1A)	38(1)	37(1)	48(1)	11(1)	-16(1)	-10(1)
O(2)	43(1)	21(1)	44(1)	5(1)	0(1)	-3(1)
O(4)	24(1)	43(1)	58(1)	-17(1)	-11(1)	4(1)
N(1A)	31(1)	24(1)	34(1)	2(1)	-3(1)	2(1)
N(1B)	24(1)	29(1)	43(1)	-1(1)	-9(1)	-1(1)
C(2B)	23(1)	46(1)	60(1)	-16(1)	4(1)	-2(1)
C(1B)	33(3)	34(4)	34(3)	-5(3)	6(2)	-6(2)
O(2B)	45(3)	81(4)	81(4)	-52(3)	19(2)	-13(2)
O(1B)	26(1)	33(1)	43(1)	-7(1)	2(1)	-3(1)
C(11B)	30(2)	29(3)	40(4)	-7(3)	6(2)	1(2)
O(21B)	47(3)	88(4)	72(3)	-48(3)	22(2)	-17(3)
C(1A)	28(1)	25(1)	30(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(2A)	40(1)	25(1)	41(1)	5(1)	-11(1)	-6(1)

ANNEXE 2

GUANINIUM SULFATE MONOHYDRATE

Tableau 1. Positions atomiques (x 10⁴) et les facteurs d'agitation thermique isotropes correspondants (A² x 10³)
U(eq) est définie comme le 1/3 du tenseur.

	x	y	z	U(eq)
S	1517(1)	3111(1)	2661(1)	20(1)
O(1)	750(2)	4395(1)	2273(1)	28(1)
O(4)	2366(2)	2716(1)	1764(1)	31(1)
O(3)	304(2)	2130(1)	2658(1)	32(1)
O(1W)	5085(2)	4275(2)	2391(1)	33(1)
O(2)	2560(2)	3224(1)	3936(1)	36(1)
O(6)	6026(2)	3592(1)	6531(1)	35(1)
N(3)	8484(2)	2849(1)	4002(1)	20(1)
N(9)	8144(2)	544(1)	4452(1)	21(1)
N(7)	6782(2)	793(1)	5790(1)	22(1)
N(1)	7315(2)	4280(1)	5129(1)	21(1)
N(2)	8605(2)	5087(1)	3747(2)	25(1)
C(4)	7938(2)	1854(2)	4579(2)	19(1)
C(8)	7423(2)	-76(2)	5205(2)	23(1)
C(5)	7083(2)	2030(2)	5408(2)	20(1)
C(2)	8140(2)	4083(2)	4284(2)	19(1)
C(6)	6728(2)	3314(2)	5767(2)	22(1)
H(1W)	4370(30)	3660(30)	2240(20)	50
H(8)	7365	-1029	5323	50
H(2W)	4730(30)	4910(30)	2710(30)	50
H(7)	6312	620	6353	50
H(1)	7260	5084	5323	50
H(21)	9161	4992	3236	50
H(22)	8196	5884	3788	50
H(9)	8481	174	3853	50
H(3)	9052	2677	3441	50

**Tableau 2. distances interatomiques [Å]
et angles de liaisons [°]**

O(4)-S-O(2)	110.92(9)
O(4)-S-O(3)	109.57(7)
O(2)-S-O(3)	109.38(9)
O(4)-S-O(1)	109.50(8)
O(2)-S-O(1)	109.25(8)
O(3)-S-O(1)	108.18(8)
H(1W)-O(1W)-H(2W)	106(2)
C(2)-N(3)-C(4)	116.83(14)
C(2)-N(3)-H(3)	122.43(14)
C(4)-N(3)-H(3)	120.74(14)
C(8)-N(9)-C(4)	107.15(14)
C(8)-N(9)-H(9)	125.79(15)
C(4)-N(9)-H(9)	125.49(15)
C(8)-N(7)-C(5)	108.39(14)
C(8)-N(7)-H(7)	125.73(16)
C(5)-N(7)-H(7)	125.75(15)
C(2)-N(1)-C(6)	126.64(14)
C(2)-N(1)-H(1)	113.31(15)
C(6)-N(1)-H(1)	119.70(15)
C(2)-N(2)-H(21)	121.86(16)
C(2)-N(2)-H(22)	119.88(16)
H(21)-N(2)-H(22)	117.24(16)
N(3)-C(4)-C(5)	124.15(15)
N(3)-C(4)-N(9)	127.35(15)
C(5)-C(4)-N(9)	108.49(14)
N(7)-C(8)-N(9)	109.70(15)
N(7)-C(8)-H(8)	123.51(17)
N(9)-C(8)-H(8)	126.80(17)
C(4)-C(5)-N(7)	106.27(14)
C(4)-C(5)-C(6)	121.20(15)
N(7)-C(5)-C(6)	132.46(15)
N(2)-C(2)-N(3)	120.12(15)
N(2)-C(2)-N(1)	119.96(15)
N(3)-C(2)-N(1)	119.92(14)
O(6)-C(6)-N(1)	121.72(16)
O(6)-C(6)-C(5)	127.05(16)
N(1)-C(6)-C(5)	111.22(14)

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes
(A² x 10³)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S	29(1)	13(1)	23(1)	-1(1)	16(1)	-1(1)
O(1)	38(1)	18(1)	34(1)	6(1)	19(1)	6(1)
O(4)	41(1)	24(1)	40(1)	-8(1)	29(1)	-5(1)
O(3)	41(1)	19(1)	48(1)	-7(1)	31(1)	-9(1)
O(1W)	29(1)	38(1)	38(1)	-12(1)	19(1)	-4(1)
O(2)	53(1)	23(1)	28(1)	-2(1)	5(1)	4(1)
O(6)	50(1)	27(1)	40(1)	-5(1)	34(1)	1(1)
N(3)	26(1)	17(1)	22(1)	-1(1)	14(1)	-1(1)
N(9)	27(1)	16(1)	21(1)	-2(1)	10(1)	1(1)
N(7)	30(1)	20(1)	21(1)	1(1)	13(1)	-3(1)
N(1)	31(1)	15(1)	21(1)	-3(1)	12(1)	0(1)
N(2)	31(1)	19(1)	27(1)	4(1)	13(1)	-1(1)
C(4)	22(1)	16(1)	19(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(8)	30(1)	17(1)	23(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
C(5)	25(1)	18(1)	20(1)	0(1)	12(1)	-2(1)
C(2)	21(1)	19(1)	18(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
C(6)	26(1)	20(1)	23(1)	-2(1)	12(1)	-1(1)

ANNEXE 3

ADENINIUM BISULFATE HEMISULFATE

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) et les facteurs d'agitation thermique isotropes correspondants ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

$U(\text{eq})$ est définie comme le 1/3 du tenseur.

	x	y	z	U(eq)
S(2)	1252(1)	2392(1)	3806(1)	16(1)
O(22')	1217(11)	1660(30)	3135(14)	25(6)
O(23')	969(11)	3830(30)	3544(16)	22(6)
O(24')	1902(12)	2260(30)	4510(16)	24(6)
O(22)	926(1)	2341(2)	2925(1)	23(1)
O(23)	1260(1)	3892(2)	4080(1)	27(1)
O(24)	1866(1)	1685(3)	4251(1)	27(1)
O(21)	813(1)	1425(2)	3932(1)	23(1)
S(1)	1361(1)	7233(1)	899(1)	15(1)
O(11)	1955(1)	6837(2)	1010(1)	20(1)
O(13)	1477(1)	7528(2)	1689(1)	19(1)
O(14)	1060(1)	8519(2)	355(1)	20(1)
O(12)	909(1)	5933(2)	520(1)	21(1)
S(3)	1151(1)	2510(1)	1371(1)	15(1)
O(33)	1220(1)	4167(2)	1621(1)	21(1)
O(31)	595(1)	1934(2)	1297(1)	20(1)
O(32)	1043(1)	2511(2)	574(1)	17(1)
O(34)	1736(1)	1794(2)	2000(1)	25(1)
N(7N)	2132(1)	5865(2)	3099(1)	16(1)
N(9B)	2609(1)	4699(2)	4258(1)	17(1)
N(7A)	-216(1)	5985(2)	870(1)	16(1)
N(0A)	-118(1)	9374(2)	678(1)	17(1)
N(1A)	576(1)	9323(2)	2095(1)	17(1)
N(1B)	2928(1)	9053(2)	4465(1)	16(1)
N(3A)	876(1)	7149(2)	2908(1)	20(1)
N(9A)	357(1)	4935(2)	2063(1)	19(1)
N(0B)	2267(1)	9322(2)	3051(1)	20(1)
C(6B)	2539(1)	8474(2)	3700(1)	15(1)

C(5A)	114(1)	7102(2)	1437(1)	15(1)
C(6A)	171(1)	8642(2)	1358(1)	15(1)
C((4A))	477(1)	6437(3)	2192(1)	16(1)
C(8A)	-57(1)	4700(3)	1265(1)	17(1)
C(5B)	2469(1)	6915(2)	3709(1)	14(1)
C(8B)	2227(1)	4549(2)	3451(1)	17(1)
C(4B)	2774(1)	6178(2)	4437(1)	14(1)
N(3B)	3165(1)	6784(2)	5191(1)	17(1)
C(2A)	903(1)	8581(3)	2816(1)	20(1)
C(2B)	3225(1)	8220(3)	5160(1)	17(1)
H(33)	1054	4708	1206	32
H(7N)	1897	6039	2572	19
H(9B)	2734	3976	4615	20
H(7A)	-485	6105	340	20
H(10A)	-56	10339	683	20
H(11A)	-376	8905	213	20
H(1A)	628	10293	2103	21
H(1B)	2991	10023	4514	19
H(9A)	525	4244	2443	23
H(10B)	2333	10291	3103	23
H(11B)	2018	8922	2563	23
H(8A)	-215	3752	1017	21
H(8B)	2049	3634	3169	21
H(2A)	1174	9155	3296	24
H(2B)	3498	8730	5662	21

Tableau 2. distances interatomiques [Å]
et angles de liaisons [°]

S(2)-O(23')	1.42(2)
S(2)-O(24)	1.439(2)
S(2)-O(24')	1.44(3)
S(2)-O(23)	1.452(2)
S(2)-O(22)	1.4640(19)
S(2)-O(22')	1.47(2)
S(2)-O(21)	1.5724(17)
S(1)-O(14)	1.4653(16)
S(1)-O(11)	1.4693(17)
S(1)-O(13)	1.4734(16)
S(1)-O(12)	1.5066(17)
S(3)-O(34)	1.4387(17)
S(3)-O(31)	1.4584(16)
S(3)-O(32)	1.4729(16)
S(3)-O(33)	1.5473(17)
O(33)-H(33)	0.8400
N(7N)-C(8B)	1.327(3)
N(7N)-C(5B)	1.383(3)
N(7N)-H(7N)	0.8800
N(9B)-C(8B)	1.334(3)
N(9B)-C(4B)	1.376(3)
N(9B)-H(9B)	0.8800
N(7A)-C(8A)	1.324(3)
N(7A)-C(5A)	1.380(3)
N(7A)-H(7A)	0.8800
N(0A)-C(6A)	1.297(3)
N(0A)-H(10A)	0.8800
N(0A)-H(11A)	0.8800
N(1A)-C(2A)	1.359(3)
N(1A)-C(6A)	1.367(3)
N(1A)-H(1A)	0.8800
N(1B)-C(6B)	1.363(3)
N(1B)-C(2B)	1.366(3)
N(1B)-H(1B)	0.8800
N(3A)-C(2A)	1.306(3)
N(3A)-C(4A)	1.350(3)
N(9A)-C(8A)	1.334(3)

N(9A)-C(4A)	1.373(3)
N(9A)-H(9A)	0.8800
N(0B)-C(6B)	1.311(3)
N(0B)-H(10B)	0.8800
N(0B)-H(11B)	0.8800
C(6B)-C(5B)	1.412(3)
C(5A)-C(4A)	1.378(3)
C(5A)-C(6A)	1.408(3)
C(8A)-H(8A)	0.9500
C(5B)-C(4B)	1.370(3)
C(8B)-H(8B)	0.9500
C(4B)-N(3B)	1.358(3)
N(3B)-C(2B)	1.303(3)
C(2A)-H(2A)	0.9500
C(2B)-H(2B)	0.9500
O(23')-S(2)-O(24)	140.6(9)
O(23')-S(2)-O(24')	119.5(14)
O(24)-S(2)-O(24')	28.4(11)
O(23')-S(2)-O(23)	36.1(10)
O(24)-S(2)-O(23)	114.14(13)
O(24')-S(2)-O(23)	87.2(11)
O(23')-S(2)-O(22)	76.7(10)
O(24)-S(2)-O(22)	112.46(13)
O(24')-S(2)-O(22)	135.1(11)
O(23)-S(2)-O(22)	111.48(12)
O(23')-S(2)-O(22')	108.7(13)
O(24)-S(2)-O(22')	79.8(10)
O(24')-S(2)-O(22')	106.2(14)
O(23)-S(2)-O(22')	138.6(10)
O(22)-S(2)-O(22')	34.3(10)
O(23')-S(2)-O(21)	107.2(9)
O(24)-S(2)-O(21)	107.43(11)
O(24')-S(2)-O(21)	109.5(10)
O(23)-S(2)-O(21)	107.20(10)
O(22)-S(2)-O(21)	103.31(10)
O(22')-S(2)-O(21)	104.7(9)
O(14)-S(1)-O(11)	110.60(10)
O(14)-S(1)-O(13)	110.87(10)
O(11)-S(1)-O(13)	110.92(10)
O(14)-S(1)-O(12)	108.33(10)

O(11)-S(1)-O(12)	109.00(10)
O(13)-S(1)-O(12)	107.01(10)
O(34)-S(3)-O(31)	113.49(10)
O(34)-S(3)-O(32)	113.27(10)
O(31)-S(3)-O(32)	110.68(10)
O(34)-S(3)-O(33)	106.24(10)
O(31)-S(3)-O(33)	106.80(10)
O(32)-S(3)-O(33)	105.74(9)
S(3)-O(33)-H(33)	109.5
C(8B)-N(7N)-C(5B)	107.70(18)
C(8B)-N(7N)-H(7N)	126.2
C(5B)-N(7N)-H(7N)	126.2
C(8B)-N(9B)-C(4B)	108.21(19)
C(8B)-N(9B)-H(9B)	125.9
C(4B)-N(9B)-H(9B)	125.9
C(8A)-N(7A)-C(5A)	107.93(19)
C(8A)-N(7A)-H(7A)	126.0
C(5A)-N(7A)-H(7A)	126.0
C(6A)-N(0A)-H(10A)	120.0
C(6A)-N(0A)-H(11A)	120.0
H(10A)-N(0A)-H(11A)	120.0
C(2A)-N(1A)-C(6A)	123.5(2)
C(2A)-N(1A)-H(1A)	118.2
C(6A)-N(1A)-H(1A)	118.2
C(6B)-N(1B)-C(2B)	124.01(19)
C(6B)-N(1B)-H(1B)	118.0
C(2B)-N(1B)-H(1B)	118.0
C(2A)-N(3A)-C(4A)	112.5(2)
C(8A)-N(9A)-C(4A)	108.48(19)
C(8A)-N(9A)-H(9A)	125.8
C(4A)-N(9A)-H(9A)	125.8
C(6B)-N(0B)-H(10B)	120.0
C(6B)-N(0B)-H(11B)	120.0
H(10B)-N(0B)-H(11B)	120.0
N(0B)-C(6B)-N(1B)	121.7(2)
N(0B)-C(6B)-C(5B)	126.2(2)
N(1B)-C(6B)-C(5B)	112.13(19)
C(4A)-C(5A)-N(7A)	107.26(19)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	120.2(2)
N(7A)-C(5A)-C(6A)	132.3(2)
N(0A)-C(6A)-N(1A)	122.0(2)

N(0A)-C(6A)-C(5A)	125.7(2)
N(1A)-C(6A)-C(5A)	112.22(19)
N(3A)-C(4A)-N(9A)	127.8(2)
N(3A)-C(4A)-C(5A)	125.7(2)
N(9A)-C(4A)-C(5A)	106.43(19)
N(7A)-C(8A)-N(9A)	109.9(2)
N(7A)-C(8A)-H(8A)	125.1
N(9A)-C(8A)-H(8A)	125.1
C(4B)-C(5B)-N(7N)	107.34(19)
C(4B)-C(5B)-C(6B)	119.7(2)
N(7N)-C(5B)-C(6B)	132.9(2)
N(7N)-C(8B)-N(9B)	110.0(2)
N(7N)-C(8B)-H(8B)	125.0
N(9B)-C(8B)-H(8B)	125.0
N(3B)-C(4B)-C(5B)	126.8(2)
N(3B)-C(4B)-N(9B)	126.4(2)
C(5B)-C(4B)-N(9B)	106.77(19)
C(2B)-N(3B)-C(4B)	111.82(19)
N(3A)-C(2A)-N(1A)	125.7(2)
N(3A)-C(2A)-H(2A)	117.2
N(1A)-C(2A)-H(2A)	117.2
N(3B)-C(2B)-N(1B)	125.5(2)
N(3B)-C(2B)-H(2B)	117.3
N(1B)-C(2B)-H(2B)	117.3

**Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes
(A² x 10³)**

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(2)	19(1)	13(1)	16(1)	1(1)	10(1)	-1(1)
O(22)	30(1)	23(1)	14(1)	2(1)	12(1)	1(1)
O(23)	35(1)	15(1)	36(1)	-5(1)	24(1)	-4(1)
O(24)	25(1)	30(1)	25(1)	9(1)	15(1)	10(1)
O(21)	26(1)	20(1)	25(1)	-4(1)	17(1)	-10(1)
S(1)	16(1)	12(1)	14(1)	1(1)	7(1)	0(1)
O(11)	19(1)	14(1)	26(1)	2(1)	13(1)	3(1)
O(13)	24(1)	18(1)	13(1)	-1(1)	11(1)	-2(1)
O(14)	24(1)	14(1)	21(1)	6(1)	12(1)	6(1)
O(12)	22(1)	17(1)	18(1)	-2(1)	9(1)	-6(1)
S(3)	15(1)	15(1)	14(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
O(33)	27(1)	15(1)	20(1)	-2(1)	13(1)	-5(1)
O(31)	21(1)	18(1)	23(1)	-2(1)	14(1)	-6(1)
O(32)	20(1)	17(1)	15(1)	0(1)	10(1)	0(1)
O(34)	21(1)	27(1)	20(1)	6(1)	9(1)	5(1)
N(7N)	17(1)	14(1)	15(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
N(9B)	19(1)	12(1)	18(1)	2(1)	10(1)	1(1)
N(7A)	15(1)	14(1)	17(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
N(0A)	19(1)	12(1)	16(1)	2(1)	9(1)	0(1)
N(1A)	17(1)	14(1)	19(1)	-1(1)	9(1)	-2(1)
N(1B)	18(1)	13(1)	16(1)	-2(1)	9(1)	-2(1)
N(3A)	19(1)	22(1)	15(1)	1(1)	8(1)	0(1)
N(9A)	18(1)	16(1)	20(1)	5(1)	10(1)	2(1)
N(0B)	23(1)	13(1)	19(1)	2(1)	11(1)	-2(1)
C(6B)	15(1)	14(1)	16(1)	0(1)	9(1)	0(1)
C(5A)	14(1)	13(1)	18(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
C(6A)	14(1)	14(1)	17(1)	-2(1)	10(1)	0(1)
C(4A)	15(1)	17(1)	17(1)	2(1)	10(1)	0(1)
C(8A)	16(1)	17(1)	20(1)	0(1)	11(1)	0(1)
C(5B)	15(1)	13(1)	14(1)	-2(1)	8(1)	-2(1)
C(8B)	17(1)	14(1)	20(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
C(4B)	16(1)	14(1)	15(1)	1(1)	10(1)	0(1)
N(3B)	17(1)	18(1)	16(1)	0(1)	9(1)	-1(1)
C(2A)	17(1)	22(1)	17(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
C(2B)	16(1)	19(1)	17(1)	-4(1)	9(1)	-1(1)

ANNEXE 4

m-CARBOXYPHENYL-AMMONIUM BISULFATE

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) et les facteurs d'agitation thermique isotropes correspondants ($A^2 \times 10^3$)
 $U(eq)$ est définie comme le 1/3 du tenseur.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	4216(1)	4158(1)	1842(1)	11(1)
O(5)	3174(1)	4122(1)	639(1)	16(1)
N(1)	2999(1)	3886(1)	6657(1)	12(1)
O(3)	5190(1)	3327(1)	1009(1)	15(1)
O(1)	-1009(1)	5521(1)	8243(1)	18(1)
O(4)	4684(1)	5470(1)	2026(1)	14(1)
O(2)	-1355(1)	7274(1)	6591(1)	18(1)
C(4)	2322(1)	5072(1)	6348(1)	11(1)
O(6)	4055(1)	3536(1)	3489(1)	18(1)
C(7)	1029(1)	7288(1)	5657(1)	14(1)
C(1)	-699(1)	6408(1)	7122(1)	13(1)
C(5)	2837(1)	6073(1)	5455(1)	14(1)
C(2)	533(1)	6272(1)	6558(1)	12(1)
C(6)	2180(1)	7189(1)	5118(1)	16(1)
C(3)	1184(1)	5153(1)	6923(1)	12(1)
H(3N)	3712	4078	7193	15
H(2N)	3111	3491	5621	15
H(1N)	2593	3351	7349	15
H(1S)	5289	3587	-8	18
H(1)	-949	4790	7792	21
H(7)	581	8046	5413	17
H(5)	3621	5999	5082	17
H(6)	2520	7885	4518	19
H(3)	855	4465	7551	14

Tableau 2. distances interatomiques [Å]
et angles de liaisons [°]

S(1)-O(6)	1.4408(7)
S(1)-O(5)	1.4616(7)
S(1)-O(4)	1.4675(7)
S(1)-O(3)	1.5632(7)
N(1)-C(4)	1.4651(11)
N(1)-H(3N)	0.9100
N(1)-H(2N)	0.9100
N(1)-H(1N)	0.9100
O(3)-H(1S)	0.8400
O(1)-C(1)	1.3209(11)
O(1)-H(1)	0.8400
O(2)-C(1)	1.2239(11)
C(4)-C(3)	1.3859(12)
C(4)-C(5)	1.3909(12)
C(7)-C(6)	1.3912(12)
C(7)-C(2)	1.3968(12)
C(7)-H(7)	0.9500
C(1)-C(2)	1.4882(12)
C(5)-C(6)	1.3954(13)
C(5)-H(5)	0.9500
C(2)-C(3)	1.3987(12)
C(6)-H(6)	0.9500
C(3)-H(3)	0.9500
O(6)-S(1)-O(5)	114.15(4)
O(6)-S(1)-O(4)	113.23(4)
O(5)-S(1)-O(4)	111.09(4)
O(6)-S(1)-O(3)	103.59(4)
O(5)-S(1)-O(3)	106.90(4)
O(4)-S(1)-O(3)	107.16(4)
C(4)-N(1)-H(3N)	109.5
C(4)-N(1)-H(2N)	109.5
H(3N)-N(1)-H(2N)	109.5
C(4)-N(1)-H(1N)	109.5
H(3N)-N(1)-H(1N)	109.5
H(2N)-N(1)-H(1N)	109.5
S(1)-O(3)-H(1S)	109.5
C(1)-O(1)-H(1)	109.5

C(3)-C(4)-C(5)	122.11(8)
C(3)-C(4)-N(1)	119.09(7)
C(5)-C(4)-N(1)	118.79(7)
C(6)-C(7)-C(2)	119.87(8)
C(6)-C(7)-H(7)	120.1
C(2)-C(7)-H(7)	120.1
O(2)-C(1)-O(1)	123.64(8)
O(2)-C(1)-C(2)	122.29(8)
O(1)-C(1)-C(2)	114.07(8)
C(4)-C(5)-C(6)	118.77(8)
C(4)-C(5)-H(5)	120.6
C(6)-C(5)-H(5)	120.6
C(7)-C(2)-C(3)	120.51(8)
C(7)-C(2)-C(1)	118.65(8)
C(3)-C(2)-C(1)	120.84(8)
C(7)-C(6)-C(5)	120.32(8)
C(7)-C(6)-H(6)	119.8
C(5)-C(6)-H(6)	119.8
C(4)-C(3)-C(2)	118.40(8)
C(4)-C(3)-H(3)	120.8
C(2)-C(3)-H(3)	120.8

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes
(A² x 10³)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	10(1)	12(1)	10(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
O(5)	10(1)	22(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
N(1)	11(1)	13(1)	14(1)	0(1)	1(1)	1(1)
O(3)	16(1)	15(1)	15(1)	0(1)	3(1)	4(1)
O(1)	13(1)	18(1)	23(1)	5(1)	6(1)	2(1)
O(4)	15(1)	13(1)	15(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
O(2)	13(1)	15(1)	25(1)	3(1)	4(1)	4(1)
C(4)	10(1)	12(1)	12(1)	0(1)	1(1)	1(1)
O(6)	21(1)	20(1)	13(1)	4(1)	4(1)	-2(1)
C(7)	13(1)	13(1)	16(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(1)	11(1)	12(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(5)	11(1)	15(1)	16(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(2)	10(1)	13(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(6)	13(1)	15(1)	19(1)	4(1)	3(1)	-1(1)
C(3)	10(1)	12(1)	14(1)	0(1)	2(1)	0(1)

ANNEXE 5

CYTOSINIUM BISULFATE

Tableau 1. Positions atomiques ($\times 10^4$) et les facteurs d'agitation thermique isotropes correspondants ($A^2 \times 10^3$)
 $U(eq)$ est définie comme le 1/3 du tenseur.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	650(1)	2361(1)	6437(1)	15(1)
O(3)	-398(1)	2240(2)	5322(3)	20(1)
O(1)	2821(1)	6017(2)	1383(3)	20(1)
O(4)	1038(1)	729(2)	7509(2)	20(1)
O(5)	918(1)	3970(2)	7630(2)	20(1)
N(2)	4924(1)	2347(2)	5859(3)	19(1)
O(2)	1119(1)	2563(2)	4906(3)	21(1)
N(1)	2502(1)	2999(3)	1079(3)	18(1)
N(3)	3841(1)	4130(2)	3545(3)	15(1)
C(2)	3032(2)	4453(3)	1953(3)	16(1)
C(4)	4140(2)	2468(2)	4288(3)	15(1)
C(5)	3576(2)	974(3)	3308(3)	19(1)
C(6)	2776(2)	1288(3)	1743(4)	21(1)
H(2A)	5241	3326	6403	22
H(2B)	5131	1287	6365	22
H(1S)	1731	2639	5445	25
H(1)	1969	3154	58	22
H(3)	4194	5060	4133	19
H(5)	3759	-218	3748	22
H(6)	2390	300	1078	25

Tableau 2. distances interatomiques [Å]
et angles de liaisons [°]

S(1)-O(4)	1.4535(16)
S(1)-O(3)	1.4564(17)
S(1)-O(5)	1.4622(16)
S(1)-O(2)	1.5596(19)
O(1)-C(2)	1.239(2)
N(2)-C(4)	1.316(3)
N(2)-H(2A)	0.8800
N(2)-H(2B)	0.8800
O(2)-H(1S)	0.8400
N(1)-C(2)	1.353(3)
N(1)-C(6)	1.372(3)
N(1)-H(1)	0.8800
N(3)-C(4)	1.361(3)
N(3)-C(2)	1.363(3)
N(3)-H(3)	0.8800
C(4)-C(5)	1.419(3)
C(5)-C(6)	1.343(3)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-H(6)	0.9500
O(4)-S(1)-O(3)	112.50(9)
O(4)-S(1)-O(5)	112.23(10)
O(3)-S(1)-O(5)	113.15(9)
O(4)-S(1)-O(2)	107.82(10)
O(3)-S(1)-O(2)	103.71(11)
O(5)-S(1)-O(2)	106.76(9)
C(4)-N(2)-H(2A)	120.0
C(4)-N(2)-H(2B)	120.0
H(2A)-N(2)-H(2B)	120.0
S(1)-O(2)-H(1S)	109.5
C(2)-N(1)-C(6)	121.66(18)
C(2)-N(1)-H(1)	119.2
C(6)-N(1)-H(1)	119.2
C(4)-N(3)-C(2)	124.55(19)
C(4)-N(3)-H(3)	117.7
C(2)-N(3)-H(3)	117.7
O(1)-C(2)-N(1)	123.75(18)

O(1)-C(2)-N(3)	119.80(19)
N(1)-C(2)-N(3)	116.44(18)
N(2)-C(4)-N(3)	118.39(19)
N(2)-C(4)-C(5)	124.34(18)
N(3)-C(4)-C(5)	117.3(2)
C(6)-C(5)-C(4)	118.31(19)
C(6)-C(5)-H(5)	120.8
C(4)-C(5)-H(5)	120.8
C(5)-C(6)-N(1)	121.7(2)
C(5)-C(6)-H(6)	119.1
N(1)-C(6)-H(6)	119.1

Tableau 3. Facteurs d'agitation thermique anisotropes
(A² x 10³)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	15(1)	14(1)	13(1)	0(1)	1(1)	0(1)
O(3)	12(1)	19(1)	23(1)	-3(1)	0(1)	0(1)
O(1)	15(1)	21(1)	21(1)	5(1)	3(1)	3(1)
O(4)	23(1)	14(1)	19(1)	5(1)	2(1)	1(1)
O(5)	23(1)	16(1)	16(1)	-5(1)	1(1)	2(1)
N(2)	17(1)	18(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
O(2)	21(1)	26(1)	14(1)	-4(1)	5(1)	-8(1)
N(1)	15(1)	21(1)	14(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
N(3)	14(1)	14(1)	15(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(2)	14(1)	20(1)	13(1)	4(1)	5(1)	1(1)
C(4)	14(1)	16(1)	14(1)	1(1)	5(1)	2(1)
C(5)	21(1)	16(1)	18(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
C(6)	23(1)	18(1)	22(1)	-2(1)	9(1)	-5(1)

(figure15 et tableauIV). En effet on remarque la présence majoritaire de chaînes finies dues à la diversité des entités environnant le cationB. Le motif cyclique de la liaison i $[R_4^4(4)]$, génère des chaînes finies ou infinies de cycle $R_4^4(4)$ dans les graphes binaires incluant cette liaison. Les graphes binaires de base et complexe pour ce cation sont respectivement: $D_2^2(3)$ et $D_4^4(17)$ $[R_4^4(4)]$.

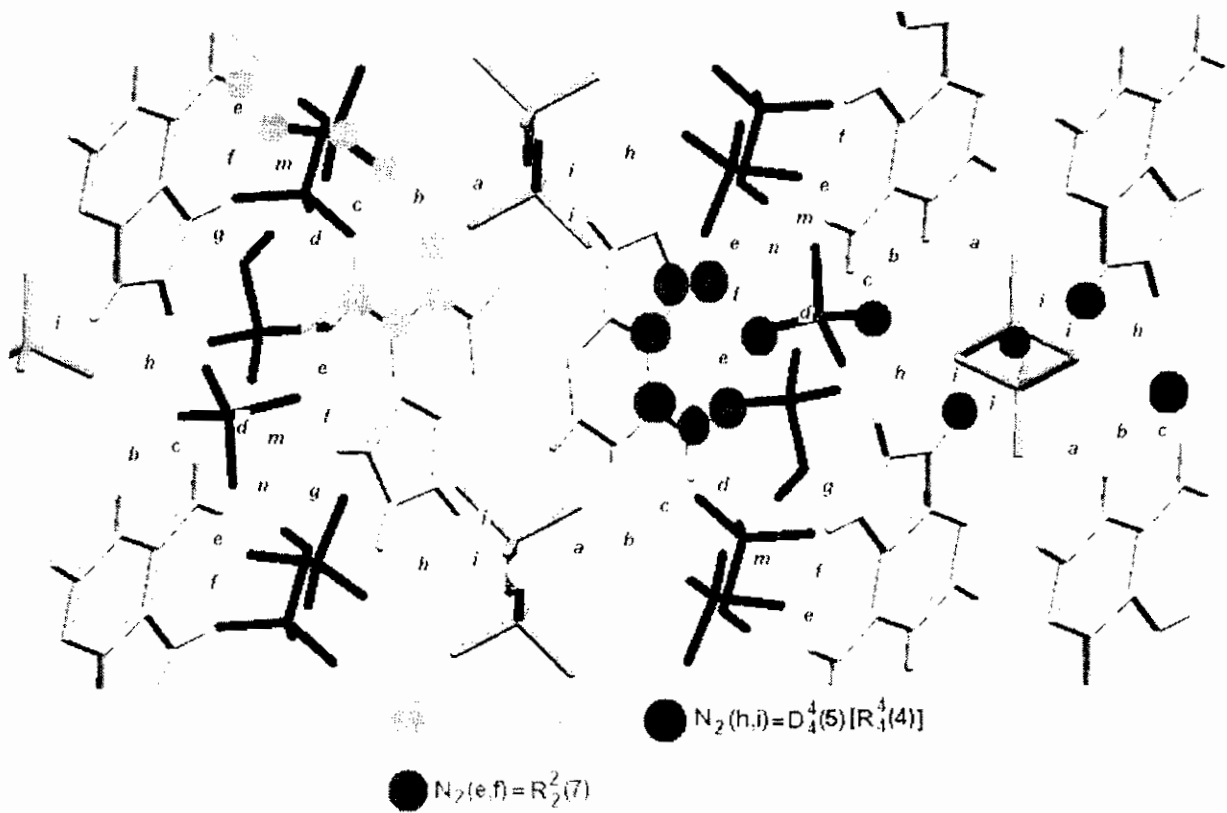


Figure15: Graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène cation B-anion et anion -anion.

Résumé

Les acides nucléiques et les protéines représentent sans aucun doute les macromolécules les plus fonctionnelles du monde vivant, pour ces deux familles, un enchaînement linéaire et sans branchement d'éléments de base choisis parmi un nombre limité (cinq nucléotides pour l'ADN et l'ARN et vingt acides aminés pour les protéines) aboutit à une immense variété de macromolécules donnant une richesse extraordinaire de possibilités de fonctionnement.

La fonction de ces macromolécules biologiques est étroitement liée à l'agencement de leurs monomères au sein de la chaîne polymérique mais également à leur répartition dans l'espace à trois dimensions. La stabilité de la structure de ces macromolécules est assurée par un jeu d'interactions intramoléculaires présentes au sein même de la structure dont les plus importantes sont de types liaisons hydrogènes.

Afin d'élucider les mécanismes réactionnels qui régissent le fonctionnement des organismes vivants, il est important d'étudier la réactivité des monomères constituant ces macromolécules, pour cela une série de synthèses incluant les acides aminés et/ou les bases azotées a été réalisée a permis l'étude structurale d'un certain nombre de composés.

المخلص

الأحماض الأمينية و البروتينات تشكل بدون شك الجزيئات الكبرى الأكثر حيوية في عالم الأحياء. في هذين المركبين هناك تسلسل خطي بدون تشعب مكون من عناصر أساسية مختارة من بين عدد محدد (5 نكليوتيدات لكل من حمض ARN و ADN و 20 حمضا أمينيا للبروتينات) ينتج عدد متنوع من الجزيئات الكبرى، التي تعطي إمكانيات هائلة من الوظائف.

وظيفة هذه الجزيئات الكبرى مرتبطة بتناسب المركبات المستقلة داخل السلسلة البوليمرية و كذلك انتشارهم في الفضاء ثلاثي الأبعاد. استقرار بنية هذه الجزيئات الكبرى مقبول بالتفاعلات داخل الجزيئات المكونة لهذه الجزيئات الكبرى، و أهمها الروابط الميحدرو جينية.

من أجل التعرف على الآليات التفاعلية التي تتحكم في الوظائف الحية، إنه من المهم دراسة تفاعل الجزيئات المستقلة التي تكون الجزيئات الكبرى، لهذا تم إعداد و دراسة بنية عدد من مركبات تحتوي على أحماض أمينية أو أسس نيتروجينية.

Mots clés :

Liaisons hydrogène. Diffraction des rayons X. Acides aminés. Bases Azotées. Sulfates. Bisulfates