

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Frères Mentouri, Constantine I
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :

Série :

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat ès Sciences en Cristallographie

Par

M^{elle} Amani DIREM

Intitulée :



**COMPOSES A TRANSFERT DE PROTONS : SYNTHÈSE,
STRUCTURE ET ETUDE DES DIFFÉRENTES
INTERACTIONS INTERATOMIQUES**

Soutenue le : 16/05/2016 devant la commission d'examen :



M^r. Abdelhamid MOUSSER

Professeur à l'Université Mentouri-Constantine

Président

M^r. Nourredine BENALI-CHERIF

Professeur à l'École Nationale Polytechnique-Constantine

Directeur de thèse

M^r. Ali RAHMOUNI

Professeur à l'Université Moulay Tahar-Saida

Examineur

M^r. Abdelkader DJELLOUL

Professeur à l'Université Abbes Laghrour-Khenchela

Examineur

M^r. Hocine MERAZIG

Professeur à l'Université Mentouri-Constantine

Examineur

M^{me}. Aouatef CHEROUANA

Professeur à l'Université Mentouri-Constantine

Examinatrice

À mes très chers PARENTS

À mon Frère et mes Sœurs

À ma Nièce et mes Neveux

REMERCIEMENT

Cette thèse de doctorat a été réalisée au sein du Laboratoire des Structures, Propriétés et interactions intermoléculaires, LASPI²A, de l'Université Abbes Laghrour-Khenchela. Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, le Professeur Nourredine BENALI-CHERIF, pour m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions. Sa disponibilité, son expérience et ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

M^r Abdelhamid MOUSSER, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, qui me fait l'honneur de présider ce jury de thèse ;

Mes remerciements vont à M^r Ali RAHMOUNI, Professeur à l'Université Moulay Tahar-Saida qui a accepté de lire le présent manuscrit et de s'être déplacé pour venir assister à ma soutenance ;

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M^r Abdelkader DJELLOUL, Professeur à l'Université Abbes Laghrour-Khenchela, pour avoir accepté de juger ce travail et pour l'aide qu'il m'a apportée au cours de la réalisation de cette thèse ;

Je tiens à adresser ma reconnaissance à M^r Hocine MERAZIG, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine, pour avoir accepté de faire partie de ce jury d'examen ;

Je remercie chaleureusement M^{me} Aouatef CHEROUANA, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine, qui a eu l'amabilité d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur C. Boumaza, de l'Université Abbes Laghrour- Khenchela, pour son aide inestimable et pour les discussions précieuses. Je le remercie, en particulier pour m'avoir réalisé tous les spectres FTIR.

Un grand merci à François (Université de Bretagne Occidentale-Brest) et Andrea (Università degli Studi di Modena et Reggio-Emilia) qui m'ont initié à l'utilisation du diffractomètre. Je remercie également tous ceux qui, par leurs compétences ont contribué à l'avancement de ce travail : Pr. Santiago, Mohammed, Rafael, David (Universidad de Oviedo), Angela, Anna (Istituto di Cristallographia di Bari), Pr. Mohammed (Université de Fès), Brahim (Université de Oujda), Cemal et Mahir (University of Dumrupinar), Guillaume (Université Claude Bernard-Lyon) pour la collecte des données ...

Il m'est impossible de dresser la liste exhaustive de tous mes collègues et amis sans risquer d'en oublier quelques-uns. Qu'ils sachent simplement que je les associe à ce travail. Mes remerciements s'étendent également à l'ensemble du personnel du laboratoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

PARTIE A

COMPOSES A TRANSFERT DE PROTONS

Chapitre 01. Perchlorate de 2-ammonio-5-méthylcarboxybenzène.

I. Introduction	09
II. Synthèse	10
III. Caractérisation par spectroscopie IR	11
III. 1. Modes de vibration du groupement ammonium.....	11
III. 2. Modes de vibration du groupement carboxyle	11
III. 3. Modes de vibration du cycle aromatique et du méthyle.....	12
III. 4. Modes de vibration de l'anion perchlorate.....	12
IV. Etude cristallographique	13
IV. 1. Enregistrement des intensités.....	13
IV. 2. Résolution et affinement	14
IV. 3. Programmes de visualisation de la structure.....	14
IV. 4. Unité asymétrique	15
IV. 5. Description de la structure	15
IV. 5. a. Entités cationiques	16
IV. 5. b. Entités anioniques	18
IV. 6. Liaisons hydrogène	19
IV. 6. a. Liaisons cation-cation	20
IV. 6. b. Liaisons cation-anion.....	21
V. Analyse de la Surface Hirshfeld.....	22
V. 1. Contacts de type O...H/H...O	27
V. 1. a. Contacts de type O...H.....	27
V. 1. b. Contacts de type H...O	29
V. 2. Contacts de type C...H/H...C.....	31
V. 3. Contacts de type H...H	33
V. 4. Contacts de type O...O	34
V. 4. a. Autour des cations	34
V. 4. b. Autour des anions.....	35
V. 5. Contacts de type C...C.....	36
V. 6. Contacts de type C...O/O...C.....	37

V. 6. a. Contacts de type O...C.....	37
V. 6. b. Contacts de type C...O.....	39
VI. Conclusion.....	43
VII. Références.....	45

Chapitre 02. Nitrate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène.

I. Introduction.....	48
II. Synthèse.....	49
III. Caractérisation par spectroscopie IR.....	49
III. 1. Modes de vibration du groupement ammonium.....	50
III. 2. Modes de vibration du groupement carboxyle.....	50
III. 3. Modes de vibration du cycle aromatique et du groupement méthylène.....	51
III. 4. Modes de vibration de l'anion nitrate.....	51
IV. Etude cristallographique.....	52
IV. 1. Enregistrement des intensités.....	52
IV. 2. Résolution et affinement.....	53
IV. 3. Programmes de visualisation de la structure.....	54
IV. 4. Unité asymétrique.....	54
IV. 5. Description de la structure.....	54
IV. 5. a. Entités cationiques.....	55
IV. 5. b. Entités anioniques.....	56
IV. 6. Liaisons hydrogène.....	57
IV. 6. a. Liaisons cation-cation.....	58
IV. 6. b. Liaisons cation-anion.....	59
V. Analyse de la Surface Hirshfeld.....	61
V. 1. Contacts de type O...H/H...O.....	66
V. 1. a. Contacts de type O...H.....	66
V. 1. b. Contacts de type H...O.....	69
V. 2. Contacts de type H...H.....	69
V. 3. Contacts de type C...H/H...C.....	71
V. 3. a. Contacts de type C...H.....	72
V. 3. b. Contacts de type H...C.....	72
V. 4. Contacts de type C...C.....	73
V. 5. Contacts de type O...O.....	74
V. 5. a. Autour des anions.....	74
V. 5. b. Autour des cations.....	76
V. 6. Contacts de type C...O/O...C.....	77
V. 7. Contacts de type N...O/O...N.....	78
V. 8. Contacts de type N...N.....	79
V. 9. Contacts de type N...H/H...N.....	80
VI. Conclusion.....	84
VII. Références.....	86

Chapitre 03. Perchlorate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène.

I.	Introduction	88
II.	Synthèse	88
III.	Caractérisation par spectroscopie IR	89
III. 1.	Modes de vibration du groupement ammonium	90
III. 2.	Modes de vibration du groupement carboxyle	90
III. 3.	Modes de vibration du cycle aromatique et du groupement méthylène	90
III. 4.	Modes de vibration de l'anion perchlorate	91
IV.	Etude cristallographique	91
IV. 1.	Enregistrement des intensités	91
IV. 2.	Résolution et affinement	92
IV. 3.	Programmes de visualisation structurale	93
IV. 4.	Unité asymétrique	93
IV. 5.	Description de la structure	94
IV. 5. a.	Entités cationiques	95
IV. 5. b.	Entités anioniques	96
IV. 6.	Liaisons hydrogène	97
IV. 6. a.	Liaisons cation-cation	98
IV. 6. b.	Liaisons cation-anion	99
V.	Analyse de la Surface Hirshfeld	101
V. 1.	Contacts de type O...H/H...O	105
V. 1. a.	Contacts de type O...H	105
V. 1. b.	Contacts de type H...O	109
V. 2.	Contacts de type H...H	111
V. 2. a.	Interactions de type O-H...H-O	112
V. 2. b.	Interactions de type O-H...H-C	113
V. 2. c.	Interactions de type N-H...H-N	113
V. 2. d.	Interactions de type C-H...H-C	114
V. 2. e.	Interactions de type N-H...H-C	115
V. 3.	Contacts de type C...H/H...C	115
V. 3. a.	Contacts de type C...H	116
V. 3. b.	Contacts de type H...C	118
V. 4.	Contacts de type O...C/C...O	119
V. 4. a.	Contacts de type O...C	119
V. 4. b.	Contacts de type C...O	123
V. 5.	Contacts de type O...O	125
V. 5. a.	Autour des anions	125
V. 5. b.	Autour des cations	127
V. 6.	Contacts de type C...C	129
VI.	Conclusion	137
VII.	Références	138

PARTIE B
COMPLEXES DE COORDINATION

Chapitre 01. Diaquabis (éthylènediamine- $\kappa^2 N, N'$) Cuivre (II) bis (sulfamérazinate).

I.	Introduction	140
II.	Synthèse	143
III.	Caractérisation par spectroscopie IR	143
III. 1.	Modes de vibration du cation $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	143
III. 1. a.	Vibrations des molécules d'eau coordonnées	143
III. 1. b.	Vibrations des groupements amine	144
III. 1. c.	Vibrations des groupements méthylène	144
III. 1. d.	Vibrations Ligand-Métal	145
III. 2.	Modes de vibration de l'anion sulfamérazinate	145
III. 2. a.	Vibrations du groupement amine	145
III. 2. b.	Vibrations des groupements $-\text{CH}$ et $-\text{CH}_3$	145
III. 2. c.	Vibrations du groupement $-\text{SO}_2$	145
IV.	Etude cristallographique	146
IV. 1.	Collecte et conditions d'enregistrement	146
IV. 2.	Résolution et Affinement de la structure	147
IV. 3.	Visualisation de la structure	147
IV. 4.	Unité asymétrique	148
IV. 5.	Description de la structure cristalline	148
IV. 5. a.	Entités cationiques	150
IV. 5. b.	Entités anioniques	151
IV. 6.	Liaisons hydrogène	153
IV. 6. a.	Liaisons cation-anion	153
IV. 6. b.	Liaisons anion-anion	155
V.	Analyse de la Surface Hirshfeld	156
V. 1.	Contacts de type O...H/H...O	160
V. 1. a.	Contacts de type H...O	160
V. 1. b.	Contacts de type O...H	163
V. 2.	Contacts de type N...H/H...N	164
V. 2. a.	Contacts de type H...N	165
V. 2. b.	Contacts de type N...H	167
V. 3.	Contacts de type H...H	168
V. 4.	Contacts de type C...H/H...C	170
V. 4. a.	Contacts de type H...C	170
V. 4. b.	Contacts de type C...H	172
V. 5.	Contacts de type C...C et C...N/N...C	172
VI.	Propriétés magnétiques	177
VII.	Conclusion	179
VIII.	Références	180

Chapitre 02. *Trans*-dichlorotetrakis (1*H*-pyrazole- κN^2) Cuivre(II).

I.	Introduction	185
II.	Synthèse	188
III.	Caractérisation par spectroscopies IR et Raman	188
III. 1.	Modes de vibration de la Liaison N–H.....	188
III. 2.	Modes de vibration des Liaisons C–H.....	189
III. 3.	Modes de vibration du cycle aromatique.....	189
III. 4.	Modes de vibration des Liaisons Métal–Ligand.....	190
III. 5.	Modes de vibration des Liaisons Métal–Contre-ion.....	190
IV.	Etude cristallographique	190
IV. 1.	Collecte et conditions d’enregistrement	190
IV. 2.	Résolution et Affinement	191
IV. 3.	Visualisation de la structure	192
IV. 4.	Unité asymétrique	192
IV. 5.	Description de la structure cristalline	193
IV. 6.	Liaisons hydrogène	196
V.	Analyse de la Surface Hirshfeld	199
V. 1.	Contacts de type Cl...H/H...Cl.....	203
V. 1. a.	Contacts de type Cl...H.....	203
V. 1. b.	Contacts de type H...Cl	203
V. 2.	Contacts de type N...H/H...N	204
V. 2. a.	Contacts de type N...H.....	204
V. 2. b.	Contacts de type H...N	205
V. 3.	Contacts de type H...H	206
V. 4.	Contacts de type C...H/H...C.....	207
V. 4. a.	Contacts de type C...H.....	207
V. 4. b.	Contacts de type H...C.....	208
V. 5.	Contacts de type C...C.....	210
V. 6.	Contacts de type C...N/N...C.....	210
V. 7.	Contacts de type N...N	211
VI.	Structure électronique.....	215
VI.1.	Méthodes de calculs	215
VI.2.	Paramètres énergétiques	215
VI.3.	Paramètres géométriques optimisés	215
VI.4.	Etude des propriétés vibrationnelles.....	216
VI.4. a.	Elongation (N–H)	217
VI.4. b.	Elongation (C–H)	217
VI.4. c.	Modes de vibration du cycle aromatique.....	217
VI.4. d.	Vibrations Métal-Ligand	217
VI.5.	Etude des propriétés électroniques	219
VII.	Propriétés magnétiques	220
VIII.	Conclusion	222
IX.	Références	223

CONCLUSION GENERALE	228
---------------------------	-----

ANNEXES

ANNEXE A. Données Expérimentales des Composés à Transfert de Protons.	231
Annexe A1. Perchlorate de 2-ammonio-5-méthylcarboxybenzène	232
Annexe A2. Nitrate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène	238
Annexe A3. Perchlorate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène	244
ANNEXE B. Données Expérimentales des Complexes de Coordination.	253
Annexe B1. Diaquabis(éthylènediamine- κ^2 N,N') Cuivre(II)bis(sulfamérazinate)	254
Annexe B2. Trans-dichlorotetrakis (1H-pyrazole- κ^2) Cuivre(II)	264
ANNEXE C. Généralités et Concepts Fondamentaux	276
Annexe C1. Surface Hirshfeld	277
Annexe C2. Magnétisme Moléculaire	286
Annexe C3. Méthodes de Calculs Théoriques	298
PUBLICATIONS	311



INTRODUCTION GENERALE

COMPOSES A TRANSFERT DE PROTONS :
Synthèse, Structure et Etudes des Différentes Interactions
Interatomiques

Les composés azotés, dont les acides aminés, les amines et les hétérocycles, saisissent l'attention parce qu'ils représentent des composés de choix pour la conception de dérivés chimiques à propriétés biologiques et physiques intéressantes. L'association de ces molécules avec des acides inorganiques [1-3] suscite un intérêt immense vu la possibilité de combiner les propriétés complémentaires de chaque constituant en contrôlant la composition de ces composés, afin d'obtenir des matériaux de synthèse aux propriétés intéressantes.

Outre leurs topologies structurales intéressantes, les matériaux développés à partir de ces recherches, dits composés à transfert de protons, couvrent un vaste champ d'utilisation dans différents domaines d'applications [4] tels que l'industrie des appareils d'analyse spectroscopiques [5,6], la préparation d'antibactériens [7], en tant qu'agents antiviraux et anticancéreux [8-10], des matériaux anticorrosifs [11], etc.

Leurs propriétés physiques (propriétés électriques [12], propriétés optiques [13-17], propriétés magnétiques [18,19], ioniques [20-22] et d'électroluminescence [23]) ont été largement décrites. L'étude de leurs propriétés thermodynamiques en solution aqueuse a fait également l'objet d'un grand nombre de travaux [24].

¹ Sanchez, C. & Ribot, F. (1994). *New J. Chem.* **18**, 1007-1047.

² Wen, J. & Wilkes, G. L. (1996). *Chem. Mater.* **8**, 1667-1681.

³ Siegel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12000-12007.

⁴ Hill, C. L. (1998). *Chem. Rev.* **98**, 1-2.

⁵ Ravi, G., Anbukumar, S. & Ramasamy, P. (1994). *Mater. Chem. Phys.* **37**, 180-183.

⁶ Wang, M. & Fang, C. S. (1989). *Ferroelectrics.* **91**, 341.

⁷ Yamase, T., Fukuda, N. & Tajima, Y. (1996). *Biol. Pharm. Bull.* **19**, 459-65.

⁸ Hill, C. L., Kim, G. -S., Prosser-McCartha, C. M. & Judd, D. (1994). In *Topics in Molecular Organization and Engineering*. Pope, M. T. & Müller, A. Eds. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands.

⁹ Hill, C. L., Kim, G. -S., Prosser-McCartha, C. M. & Judd, D. (1993). *Mol. Eng.* **3**, 263-275.

¹⁰ Krebs, B. (1995). In *Bioinorganic Chemistry*. Kessissoglou, D. P. Ed. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands.

¹¹ Besecker, C. J. & Marritt, W. A. (1990). *Chem. Abstr.* **113**, 134256.

¹² Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. (1999). *Science.* **286**, 945-947.

¹³ Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D. & Kosbar, L. L. (2001). *Chem. Mater.* **13**, 3728-3740.

¹⁴ Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Mousdis, G. A. & Papavassiliou, G. C. (2002). *Z. Naturforsch. Teil B.* **57**, 645-650.

¹⁵ Espinosa, E., Lecomte, C., Molins, E., Veintemillas, S., Cousson, A. & Paulus, W. (1996). *Acta Cryst.* **B52**, 519-534.

¹⁶ Masse, R., Bagieu-Beucher, M., Pécaut, J., Levy, J. P. & Zyss, J. (1993). *Nonlinear Opt.* **5**, 413.

¹⁷ Pécaut, J., Levy, J. P. & Masse, R. (1993). *J. Mater. Chem.* **3**(10), 999-1003.

¹⁸ Taketoshi, S., Tsunehisa, O. & Kunio, A. (1996). *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sc. Tech.* **A279**, 65-72.

¹⁹ Aruta, C., Licci, F., Zappettini, A., Bolzoni, F., Rastelli, F., Ferro, P. & Besagni, T. (2005). *Appl. Phys. A.* **81**, 963-968.

²⁰ Tominaga, Y. & Ohno, H. (2000). *Electrochimica, Acta.* **45**(19), 3081-3086.

²¹ Di Noto, V., Fauri, M., Vittadello, M., Lavina, S. & Biscazzo, S. (2001). *Electrochimica, Acta.* **46**(10-11), 1587-1594.

²² Haruo, S. & Yuka, S. (2004). *Electrochem. (Tokyo, Japan).* **72**(2), 111-116.

²³ Chondroudís, K. & Mitzi, D. B. (1999). *Chem. Mater.* **11**, 3028-3030.

²⁴ Tiezzi, E. (1975). *J. Chem. Soc., Perkin II.* 769-773.

De plus, ces dérivés jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire [25] ; ils interviennent dans le transfert d'énergie vu leurs richesses en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène et peuvent servir de mimes expliquant certains comportements des macromolécules biologiques *in vivo*. Les interactions types liaisons hydrogène fortes observées dans ces composés sont de même nature que celles formées entre les molécules actives et leurs sites de fixation dans l'organisme [26], elles sont aussi identiques aux interactions qui régissent les réactions entre les acides aminés et les phosphates et qui sont à la base d'une multitude de mécanismes réactionnels faisant participer l'ADN, l'ARN, l'ATP et l'ADP [27].

Ces molécules sont d'excellents ligands et par conséquent peuvent se lier à des cations métalliques en raison de leur mode de coordination flexible et leur richesse en sites de coordination [28]. De ce fait, les complexes métalliques des composés azotés jouent un rôle important dans le domaine de la chimie bio-inorganique car ils représentent des systèmes simples pouvant servir de modèle des systèmes métallo-protéïques.

Au cours de notre investigation dans ce travail de thèse nous nous sommes intéressés aux composés à transfert de protons et à leurs complexes de coordination : leur synthèse, leur caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur monocristaux et par spectroscopie infrarouge, et ce afin d'évaluer la corrélation structure-propriété au sein de ces composés.

Nous avons en particulier axé notre recherche sur la synthèse et l'étude des interactions intermoléculaires au sein de quelques composés à transfert de protons dérivés d'acides aminés aromatiques et d'acides minéraux. Les propriétés magnétiques de quelques complexes de coordination à base de cuivre, dérivés de composés azotés, notamment les amines, ont été également élucidées. Ainsi, ce manuscrit est organisé en deux parties principales qui concernent une étude expérimentale détaillée des composés sujets de cette thèse.

- ❖ La première partie est divisée en trois chapitres qui traitent de la synthèse de trois composés à transfert de protons dérivés de deux acides aminés aromatiques, en l'occurrence l'acide 2-amino-5-méthylbenzoïque et l'acide 2-amino-5-méthylbenzoïque, mis en réaction avec l'acide perchlorique et l'acide nitrique. Une étude spectroscopique et cristallographique ainsi que l'analyse des réseaux des liaisons

²⁵ Jeffrey, G. A. & Saenger, W. (1991). *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Berlin: Springer Verlag. pp. 245-250.

²⁶ Cooperman, B. S. & Chiu, N. Y. (1973). *Biochemistry*. **12**, 1676-1682.

²⁷ Kotsyubynskyy, D., Molchanov, S. & Gryff-Keller. (2004). *Polish J. Chem.* **78**, 239-248.

²⁸ Zhang, P. P., Peng, J., Tian, A. X., Sha, J. Q., Pang, H. -J., Chen, Y., Zhu, M. & Wang, Y. -H. (2009). *J. Mol. Struct.* **931**, 50-54.

hydrogène dans les trois composés : le perchlorate du 2-ammonio-5-méthyl-carboxybenzène, le nitrate du 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène et le perchlorate du 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène, ont été décrites explicitement. Toutes les interactions intermoléculaires présentes dans ces composés ont été élucidées et étudiées en établissant des surfaces *Hirshfeld* autour des composés étudiés.

- ❖ Quant à la deuxième partie de notre travail constitué de deux chapitres, une autre famille de composés a été synthétisée, notamment les complexes de coordination à base de cuivre.

Le premier chapitre concerne un complexe de cuivre dérivé de l'éthylènediamine et de la sulfamérazine en tant que contre-ion, à savoir le diaquabis (éthylènediamine- $\kappa^2 N,N'$) cuivre (II) bis (sulfamérazinate), qui a été étudié par spectroscopie FTIR et par diffraction des rayons X sur monocristaux. La surface *Hirshfeld* a été également établit autour du complexe afin de déterminer et d'expliquer les différentes interactions intermoléculaires émanant des atomes constitutifs du complexe. Une étude de ses propriétés magnétiques vient conclure ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre consacré au complexe *Trans*-dichlorotetrakis (1*H*-pyrazole- κN^2) Cuivre(II), les résultats de l'étude structurale, l'analyse de la surface *Hirshfeld* ainsi que le comportement magnétique du complexe ont été présentés. De plus, les paramètres géométriques du complexe ont été optimisés par l'intermédiaire de calculs de DFT et comparés avec ceux obtenus à partir des données cristallographiques. De même, des spectres obtenus par calculs théoriques ont été comparés aux spectres infrarouge et Raman enregistrés.

Une synthèse des résultats obtenus et la présentation des diverses perspectives concluront ce travail. De plus, les résultats des mesures expérimentales des cinq composés sont rassemblés dans deux annexes. Enfin, une troisième annexe est dédiée à quelques généralités et concepts fondamentaux.

Cette thèse a fait l'objet de trois publications internationales :

- Diaquabis (ethylenediamine- $\kappa^2 N,N'$)-copper(II) bis(sulfamerazinate) [29] ;
- *Trans*-dichlorotetrakis (1*H*-pyrazole- κN^2) copper(II) : Synthesis, crystal structure, hydrogen bonding graph-sets, vibrational and DFT studies [30] ;
- Intermolecular Interactions of Proton Transfer Compounds: Synthesis, Crystal Structure and Hirshfeld Surface Analysis [31].

²⁹ Direm, A., Falek, W., Pilet, G. & Benali-Cherif, N. (2014). *Acta Cryst.* E70, m222–m223.

³⁰ Direm, A., Tursun, M., Parlak, C. & Benali-Cherif, N. (2015). *J. Mol. Struct.* 1093, 208–218. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.03.068.

³¹ Direm, A., Altomare, A., Moliterni, A. & Benali-Cherif, N. (2015). *Acta Cryst.* B71, 427–436.

RÉFÉRENCES :


- [1]. Sanchez, C. & Ribot, F. (1994). *New J. Chem.* **18**, 1007-1047.
- [2]. Wen, J. & Wilkes, G. L. (1996). *Chem. Mater.* **8**, 1667-1681.
- [3]. Siegel, R. K. O., Freisinger, E., Metzger, S. & Lippert, B. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12000–12007.
- [4]. Hill, C. L. (1998). *Chem. Rev.* **98**, 1–2.
- [5]. Ravi, G., Anbukumar, S. & Ramasamy, P. (1994). *Mater. Chem. Phys.* **37**, 180-183.
- [6]. Wang, M. & Fang, C. S. (1989). *Ferroelectrics.* **91**, 341.
- [7]. Yamase, T., Fukuda, N. & Tajima, Y. (1996). *Biol. Pharm. Bull.* **19**, 459-65
- [8]. Hill, C. L., Kim, G. -S., Prosser-McCartha, C. M. & Judd, D. (1994). In *Topics in Molecular Organization and Engineering*. Pope, M. T. & Müller, A. Eds. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands.
- [9]. Hill, C. L., Kim, G. -S., Prosser-McCartha, C. M. & Judd, D. (1993). *Mol. Eng.* **3**, 263-275.
- [10]. Krebs, B. (1995). In *Bioinorganic Chemistry*. Kessissoglou, D. P. Ed. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands.
- [11]. Besecker, C. J. & Marritt, W. A. (1990). *Chem. Abstr.* **113**, 134256.
- [12]. Kagan, C. R., Mitzi, D. B. & Dimitrakopoulos, C. D. (1999). *Science.* **286**, 945–947.
- [13]. Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D. & Kosbar, L. L. (2001). *Chem. Mater.* **13**, 3728-3740.
- [14]. Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Mousdis, G. A. & Papavassiliou, G. C. (2002). *Z. Naturforsch. Teil B.* **57**, 645-650.
- [15]. Espinosa, E., Lecomte, C., Molins, E., Veintemillas, S., Cousson, A. & Paulus, W. (1996). *Acta Cryst.* **B52**, 519–534.
- [16]. Masse, R., Bagieu-Beucher, M., Pécaut, J., Levy, J. P. & Zyss, J. (1993). *Nonlinear Opt.* **5**, 413.
- [17]. Pécaut, J., Levy, J. P. & Masse, R. (1993). *J. Mater. Chem.* **3**(10), 999-1003.

- [18]. Taketoshi, S., Tsunehisa, O. & Kunio, A. (1996). *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sc. Tech.* **A279**, 65–72.
- [19]. Aruta, C., Licci, F., Zappettini, A., Bolzoni, F., Rastelli, F., Ferro, P. & Besagni, T. (2005). *Appl. Phys. A.* **81**, 963-968.
- [20]. Tominaga, Y. & Ohno, H. (2000). *Electrochimica, Acta.* **45**(19), 3081-3086.
- [21]. Di Noto, V., Fauri, M., Vittadello, M., Lavina, S. & Biscazzo, S. (2001). *Electrochimica, Acta.* **46**(10-11), 1587-1594.
- [22]. Haruo, S. & Yuka, S. (2004). *Electrochem. (Tokyo, Japan).* **72**(2), 111-116.
- [23]. Chondroudīs, K. & Mitzi, D. B. (1999). *Chem. Mater.* **11**, 3028-3030.
- [24]. Tiezzi, E. (1975). *J. Chem. Soc., Perkin II.* 769-773.
- [25]. Jeffrey, G. A. & Saenger, W. (1991). *An Introduction to Hydrogen Bonding.* Berlin: Springer Verlag. pp. 245-250.
- [26]. Cooperman, B. S. & Chiu, N. Y. (1973). *Biochemistry.* **12**, 1676-1682.
- [27]. Kotsyubynskyy, D., Molchanov, S. & Gryff-Keller. (2004). *Polish J. Chem.* **78**, 239-248.
- [28]. Zhang, P. P., Peng, J., Tian, A. X., Sha, J. Q., Pang, H. -J., Chen, Y., Zhu, M. & Wang, Y. -H. (2009). *J. Mol. Struc.* **931**, 50-54.
- [29]. Direm, A., Falek, W., Pilet, G. & Benali-Cherif, N. (2014). *Acta Cryst.* **E70**, m222–m223.
- [30]. Direm, A., Tursun, M., Parlak, C. & Benali-Cherif, N. (2015). *J. Mol. Struc.* **1093**, 208–218. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.03.068.
- [31]. Direm, A., Altomare, A., Moliterni, A. & Benali-Cherif, N. (2015). *Acta Cryst.* **B71**, 427–436.



PARTIE A. Composés à Transfert de Protons

COMPOSES A TRANSFERT DE PROTONS :
Synthèse, Structure et Etudes des Différentes Interactions
Interatomiques

A thick dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A blue arrow points from the right side of this bar towards the title.

CHAPITRE 01. **Perchlorate de** **2-ammonio-5-** **méthylcarboxy** **benzène**

Étude Structurale et Analyse de la
Surface Hirshfeld des Différentes
Interactions Intermoléculaires

Several thin, light blue wavy lines originate from the bottom of the vertical bar and curve upwards and to the right.

PARTIE A.

Composés à Transfert de Protons

PERCHLORATE DE 2-AMMONIO- -5-MÉTHYLCARBOXYBENZÈNE

I. INTRODUCTION :

L'acide 2-amino-5-méthylbenzoïque, ou 2-carboxy-4-méthylaniline, est une molécule biologiquement active utilisée en tant qu'intermédiaire pharmaceutique [1]. Une variété de dérivés de cet acide aminé ont été synthétisés et ont fait l'objet de beaucoup de travaux visant à tester leur effet anti-cancéreux afin de les utiliser en chimiothérapie [2-4].

Une recherche bibliographique des dérivés de l'acide 2-amino-5-méthylbenzoïque répertoriés au niveau de la base des données structurales (Cambridge Structural Data Bank CSD, Version 5.35, Mai 2014 [5]) n'a révélé aucun résultat associé à des composés à transfert de protons contenant des cations 2-carboxy-4-toluidinium. Toutefois, une seule structure cristalline du chlorure de 2-carboxy-4-méthylanilinium monohydraté (*CMACH*) a été rapportée par Dadda et ses collègues en 2012 [6].

Ce composé (Figure 1) a été déterminé à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristaux à 100K et sa densité électronique modélisée par différentes méthodes. Les auteurs ont comparé les distributions de charge obtenues par affinement contre des données expérimentales et théoriques, en employant le modèle multipolaire, le modèle d'atomes virtuels et le modèle d'atomes sphériques.

Les résultats obtenus ont montré que les statistiques d'affinement sont meilleures et que les cartes résiduelles de densité sont plus claires pour les modèles de densité de charge autres que celui utilisant l'affinement d'atomes sphériques. La structure a été ensuite analysée en termes de géométrie, d'empilement moléculaire et d'interactions intra et intermoléculaires. L'analyse de la *surface Hirshfeld* des contacts intermoléculaires a par conséquent montré que les contacts H...H, suivis par les interactions O...H sont ceux qui dominent dans cette structure cristalline.

¹ Zheng, B. H., Fang, Z. J., Jiao, Y. & Jiang, Y. H. (2007). *Jiangsu Chem. Ind.* **1**(55), 39–41. DOI : CNKI : ISSN : 1002-1116.0.2007-01-015.

² Cao, S. L., Feng, Y. -P., Jiang, Y. -Y., Liu, S. Y., Ding, G. Y. & Li, R. T. (2005). *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **15**, 1915–1917.

³ Cao, S. L., Feng, Y. P., Zheng, X. L., Jiang, Y. Y., Zhang, M., Wang, Y. & Xu, M. (2006). *Archiv Pharm.* **339**, 250–254.

⁴ Cao, S. L., Guo, Y. W., Wang, X. B., Zhang, M., Feng, Y. P. Jiang, Y. Y., Wang, Y., Gao, Q. & Ren, J. (2009). *Archiv Pharm.* **342**, 182–189.

⁵ Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 662–671.

⁶ Dadda, N., Nassour, A., Guillot, B., Benali-Cherif, N. & Jelsch, C. (2012). *Acta Cryst.* **A68**, 452-463.

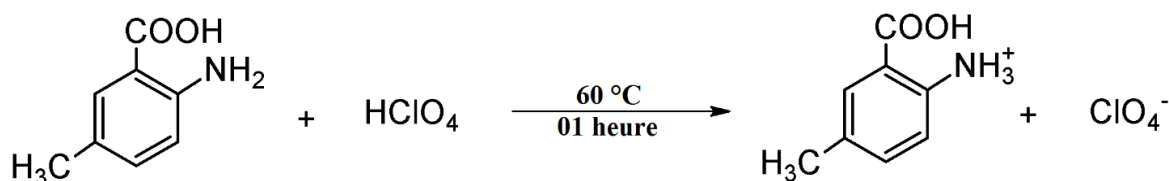


Figure 1. Structure cristalline du composé (*CMACH*).

Dans ce chapitre, nous allons traiter de la synthèse, de la caractérisation structurale par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR d'un composé à transfert de protons dérivés de l'acide 2-amino-5-méthylbenzoïque et de l'acide perchlorique. L'étude des réseaux des liaisons hydrogène présents dans la structure ainsi que l'analyse des différents contacts interatomiques par le biais de la *surface Hirshfeld* seront discutés.

II. SYNTHÈSE :

A une solution aqueuse contenant de l'acide 2-amino-5-méthylbenzoïque, nous avons ajouté un excès d'acide perchlorique, selon le schéma réactionnel ci-dessous. Le mélange a été chauffé à 60°C et maintenu sous agitation pendant une heure. La solution a été ensuite filtrée et laissée évaporer à température ambiante. Au bout de quelques jours des cristaux jaunâtres de forme longitudinale, du composé à transfert de protons (*PI*), ont été obtenus et isolés en vue d'une ultérieure analyse aux rayons X.



III. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE IR :

Afin de confirmer si la protonation a eu lieu au niveau de l'acide aminé aromatique, une étude préliminaire de caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été effectuée. Le spectre FTIR a été enregistré dans le domaine 4000-400 cm^{-1} en utilisant des pastilles de KBr à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer FTIR GX 2000 à température ambiante (Figure 2).



Figure 2. Spectre infrarouge enregistré pour le composé (*PI*).

L'examen du spectre infrarouge du composé (*PI*) en comparaison avec la littérature a permis de relever les points suivants :

III. 1. Modes de vibration du groupement ammonium :

Les acides aminés protonés présentent deux bandes d'absorption dans les régions 3150-3000 et 1550-1480 cm^{-1} , associées aux modes de vibration d'élongation et de déformation du groupement ammonium [7,8]. L'observation de deux bandes à 3030 et 1507 cm^{-1} dans le spectre de (*PI*) confirme la protonation de la fonction amine de l'acide 2-amino-5-méthylbenzoïque et la formation d'un composé à transfert de protons.

III. 2. Modes de vibration du groupement carboxyle :

Le spectre exhibe un pic caractéristique à l'élongation de la liaison (O-H) vers 3446 cm^{-1} . Le mode de vibration d'élongation de la fonction (C=O) a été observé vers 1698 cm^{-1} . En outre, deux bandes d'absorption supplémentaires ont été mesurées à 1310 et 1393 cm^{-1} . Ces bandes ont été observées dans les spectres infrarouge des acides carboxyliques dans les domaines 1320–1210 cm^{-1} et 1440–1395 cm^{-1} [9,10], et sont associées à l'élongation de la liaison (C-

⁷ Joe, I. H., Philip, D., Aruldas, G. & Botto, I. L. (1991). *J. Raman Spectrosc.* **22**, 423-425.

⁸ Bellamy, L. J. (1995). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York.

⁹ Silverstein, R. M. & Webster, F. X. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Sixth ed., Wiley, New York.

O) et la déformation de la liaison (O–H), respectivement [11]. Quant au pic, large et d'intensité moyenne, observé à 913 cm^{-1} , il résulte du mode de déformation hors du plan de la liaison (O–H).

III. 3. Modes de vibration du cycle aromatique et du méthyle :

L'élongation (C=C) du cycle aromatique a été mesurée vers 1619 cm^{-1} dans le spectre FTIR du composé (**PI**). De plus, les absorptions dues aux vibrations d'élongation des (C–H) aromatiques ont été observées aux alentours de 3030 cm^{-1} . Cette bande d'absorption se chevauche avec celle assignée aux élongations du groupement ammonium. En ce qui concerne la présence d'une bande fine et intense vers 1255 cm^{-1} , elle démontre le mode de déformation dans le plan de ces liaisons C(sp²)–H [12-14]. Le spectre FTIR présente également deux pics vers $2976/2938$ et 2857 cm^{-1} , ces absorptions sont attribuables aux élongations asymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{C–H})$ et symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{C–H})$ du groupement méthyle. De plus, le mode de balancement (*rocking*) caractéristique aux (C–H) du méthyle apparaît sous forme d'une bande d'absorption très intense vers 1148 cm^{-1} [15]. En effet, ces valeurs sont en parfait accord avec les données des spectres infrarouge mesurés pour des composés similaires, notamment le m-toluidinium picrate [16] qui exhibe des pics vers 1612 cm^{-1} (associé au mode de vibration $\nu(\text{C=C})$), 3075 cm^{-1} (dû à l'élongation $\nu_{\text{as}}(\text{C–H})_{\text{cycle}}$), 2927 cm^{-1} (résultant des vibrations d'élongation $\nu_{\text{as}}(\text{C–H})_{\text{CH}_3}/\nu_{\text{s}}(\text{C–H})_{\text{cycle}}$) et 2851 cm^{-1} (cette fréquence est attribuée à l'élongation symétrique du méthyle $\nu_{\text{s}}(\text{C–H})_{\text{CH}_3}$).

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

Quant au mode d'élongation associée aux anions perchlorate, il apparaît à 1115 cm^{-1} . En outre, l'absorption observée vers 626 cm^{-1} est attribuable à la déformation asymétrique de l'anion [12,17]. Quant à sa déformation symétrique, elle est observée vers 475 cm^{-1} . Ces valeurs concordent également aux bandes d'absorption observées dans les spectres infrarouge de composés à transfert de protons dérivés de perchlorate et d'acides aminés [18] ou d'amines [13]. L'ensemble des fréquences mesurées au niveau du spectre infrarouge du composé (**PI**), dans le domaine ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), ainsi que les modes de vibration correspondants sont présentées dans le (Tableau A1.1) de l'Annexe A1.

¹⁰ Pearson, J. F. & Slifkin, M. A. (1972). *Spectrochim. Acta*. **28A**, 2403-2417.

¹¹ Krishnan, R. S., Sankaranarayanan, V. N. & Krishnan, K. (1973). *J. Indian Inst. Sci.* **55**, 66-116.

¹² Marchewka, M. K., Drozd, M. & Pietraszko, A. (2003). *Mat. Sci. Eng.* **100B**, 225-233.

¹³ Wojciechowski, P. M., Zierkiewicz, W. & Michalska, D. (2003). *J. Chem. Phys.* **118**(24), 10900-10911.

¹⁴ Panicker, C. Y., Varghese, H. T., Pillai, K. M., Nair, M., Raju, K. & Laila, M. (2009). *Orient. J. Chem.* **25**(3), 695-700.

¹⁵ Pawlukojs, A., Bobrowicz, L., Natkaniec, I. & Leciejewicz, J. (1995). *Spectrochim. Acta A*. **51**(2). 303–308.

¹⁶ Mohana Priyadarshini, K., Chandramohan, A., Uma Devi, T., Selvanayagam, S. & Sridhar, B. (2013). *Int. J. Chem Tech Res.* **5**(6), 2678-2689. ISSN : 0974-4290.

¹⁷ Pandiarajan, S., Umadevi, M., Rajaram, R. K. & Ramakrishnan, V. (2005). *Spectrochimica Acta Part A*. **62**, 630–636.

¹⁸ Siva Shankar, V., Siddheswaran, R., Sankar, R., Jayavel, R. & Murugakoothan, P. (2009). *Materials Letters*. **63**, 363–365.

IV. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE :

Un cristal jaunâtre sous forme prismatique, de dimensions 0.1 x 0.2 x 0.3 (mm), a été choisi pour l'étude structurale par diffraction des rayons X du composé (**PI**). Cette étude a révélé que ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/a$, avec les paramètres de la maille : $a = 7.3914(2)$ Å, $b = 11.6712(10)$ Å, $c = 12.5913(9)$ Å et $\beta = 91.455(4)$ °.

IV. 1. Enregistrement des intensités :

L'enregistrement des intensités a été fait, à température ambiante, sur un diffractomètre Bruker Nonius équipé d'un détecteur Kappa CCD, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073$ Å), dans le domaine angulaire en θ allant de 5.164 à 27.506 °, avec un mode de balayage ω - ϕ scan. La collecte et la réduction des données ont été faites en utilisant les logiciels *COLLECT* [19] et *EVAL* [19,20], respectivement. Les paramètres de la maille ont été obtenus avec le programme *DIRAX* [21,22]. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont illustrées dans le tableau suivant. La stratégie de collecte des données ainsi que les paramètres de l'affinement ont été détaillés dans (Tableau A1.2) de l'Annexe A1.

Tableau 1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	(PI)
Formule Chimique	$C_8H_{10}NO_2^+ \cdot ClO_4^-$
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	251.62
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/a$
a (Å)	7.3914(2)
b (Å)	11.6712(10)
c (Å)	12.5913 (9)
β (°)	91.455(4)
V (Å ³)	1085.86(12)
Z	4
Dimension du cristal (mm)	0.1 × 0.2 × 0.3
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Bruker-Nonius KappaCCD
Réflexions mesurées	31541
Réflexions indépendantes	2503
Réflexions avec $[I > 2\sigma(I)]$	1866
R_{int}	0.0703
θ_{min} (°), θ_{max} (°)	5.164, 27.506

¹⁹ Nonius (2002). *COLLECT and EVAL*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.

²⁰ Duisenberg, A. J. M., Kroon-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 220–229.

²¹ Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.

²² Duisenberg, A. J. M., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 893–898.

IV. 2. Résolution et Affinement :

La résolution structurale a été faite à l'aide de la chaîne des logiciels *WinGX* [23]. Les premières solutions ont été proposées par le programme *SIR2014* [24]. L'affinement final de la structure à l'aide du programme *SHELXL2014* [25] a conduit aux facteurs de reliabilité suivants : $R = 5.61\%$ et $wR = 14.8\%$ avec une estimée de la variance S de 1.031. Les principaux résultats de l'affinement sont consignés dans le (Tableau 2). À ce stade de l'affinement, une Fourier différence finale n'a révélé aucun pic significatif ($\Delta\rho_{\max} = 0.343$ e \AA^{-3} , $\Delta\rho_{\min} = -0.427$ e \AA^{-3}). Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont consignés dans les (Tableaux A1.3 et A1.4) de l'Annexe A1, respectivement.

Tableau 2. Paramètres et résultats de l'affinement de la structure (*PI*).

Affinement en F^2	(<i>PI</i>)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0561
$wR(F^2)$	0.148
S	1.031
Nombre de réflexions	2503
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e \AA^{-3})	0.343, -0.427

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur une carte de Fourier différence puis placés en fixant les distances N–H et O–H à 0.89 Å et 0.82 Å, respectivement, avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{N}, \text{O})$. En ce qui concerne les hydrogènes liés au cycle aromatique et au groupement méthyle, les distances C–H ont été fixées à 0.93 Å et 0.96 Å, respectivement, avec pour paramètre d'agitation isotrope $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$.

IV. 3. Programmes de visualisation de la structure :

Les programmes *Ortep-3* [26], *Mercury 3.3.1* [27], *Platon* [28] et *Diamond 4.0 Beta 1* [29] ont permis la représentation moléculaire et cristalline du composé, ainsi que l'analyse des différentes interactions.

²³ Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

²⁴ Burla, M. C., Caliendo, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 306–309.

²⁵ Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.

²⁶ Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

²⁷ Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389–397.

²⁸ Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.

²⁹ Crystal Impact (2014). *DIAMOND- Crystal and Molecular Structure Visualization, version 4.0 Beta 1*. Crystal Impact, H.Putz & K.Brandenburg GbR, Bonn, Germany.

IV. 4. Unité asymétrique :

Les molécules dépeintes à la (Figure 3) représentent l'unité asymétrique du composé (*PI*) qui est formée d'une matrice organique protonée, à savoir le cation 2-ammonio-5-méthylbenzène, et d'un anion perchlorate.



Figure 3. Unité asymétrique du composé à transfert de protons (*PI*).

IV. 5. Description de la structure :

L'empilement de la structure cristalline du composé (*PI*) se présente comme une alternance de chaînes anioniques et de chaînes cationiques parallèlement au plan (*bc*), comme c'est illustré à la (Figure 4). Chaque chaîne résulte de la répétition périodique en forme de zig-zag de dimères cationiques (ou anioniques) suivant ce plan.

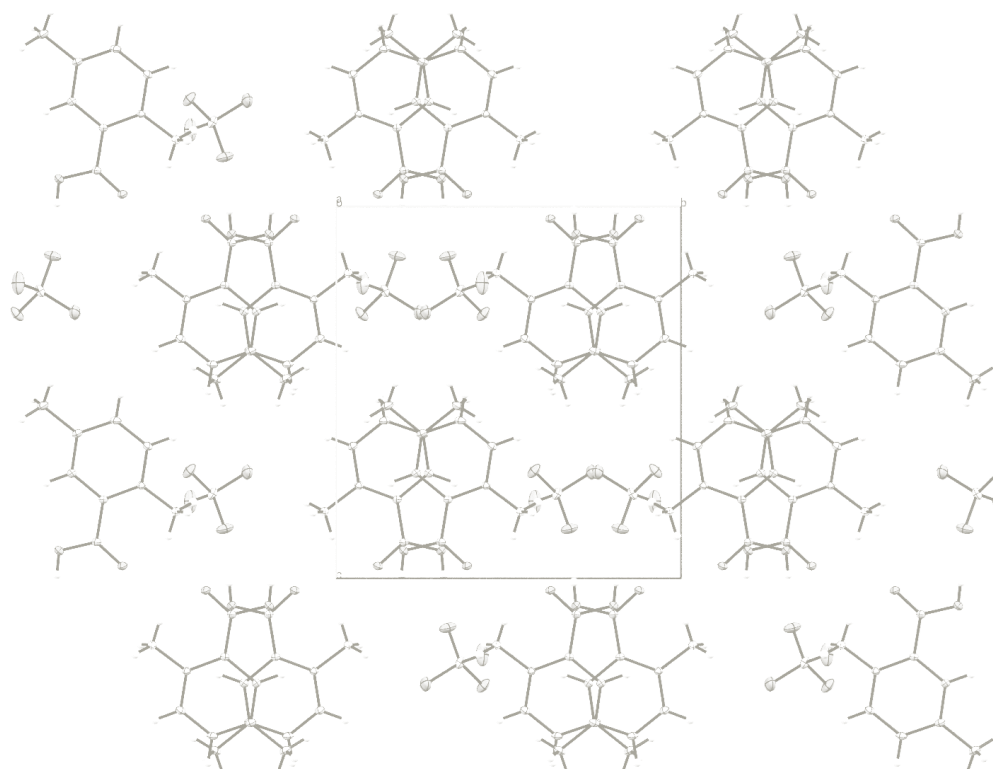


Figure 4. Empilement des anions et des cations dans la structure cristalline de (*P1*).

IV.5.a. Entités cationiques :

La protonation de l'acide aminé au niveau du site N1 est justifiée par les valeurs des angles de liaisons N1–C2–C3 et N1–C2–C1 qui varient entre 117.7(2) et 121.8(2)°. Ces valeurs ont été également observées dans des composés à transfert de protons contenant le cation toluidinium [12].

Tandis que, la longueur de la liaison C7–O1 [1.316(3) Å] entre les atomes de carbone et d'oxygène du groupement carboxyle est plus courte que celle reliant les mêmes atomes dans le dérivé à base de chlorure, en l'occurrence le chlorure de 2-carboxy-4-méthyl anilinium monohydraté (*CMACH*) [6].

Tableau 3. Quelques longueurs de liaisons (Å) relevées autour des cations 2-ammonio-5-méthylbenzène dans les dérivés (*P1*) et (*CMACH*).

	(<i>P1</i>)	(<i>CMACH</i>)
C1–C7	1.499(3)	1.497(2)
C2–N1	1.465(3)	1.472(3)
C5–C8	1.507(4)	1.517(3)
<C–C> _{Ar}	1.391(3)	1.397(2)

Il est à noter que conformément à ce qui a été observé pour le dérivé (*CMACH*), les cations de (*PI*) adoptent une conformation plane avec une déviation de 0.007 Å. Cependant le groupement carboxyle est plus proche du plan porteur du cycle aromatique [0.045 Å pour O2, 0.047 Å pour O1 et 0.029 Å pour C7] en comparaison avec ce qui a été mesuré pour (*CMACH*), avec des valeurs de [0.248 Å, 0.336 Å et 0.048 Å], respectivement.

En outre, l'angle dièdre entre le plan portant le groupement carboxyle (C7, O1, O2) et le plan du benzène de 1.60° est plus petite que la valeur du même angle mesuré dans le cas de (*CMACH*) [15.11°]. Les distances et angles de liaison dans le composé (*PI*) sont rapportés dans les (Tableaux A1.5 et A1.6) de l'Annexe A1.

Les cations se rassemblent en dimères liés par l'action du plan de glissement *a* en formant ainsi des couches alternées, (couches A formée à partir des cations jaunes et verts, couches B construite par les cations gris et violets), en forme de zig-zag parallèlement au plan (*bc*) (Figure 5).

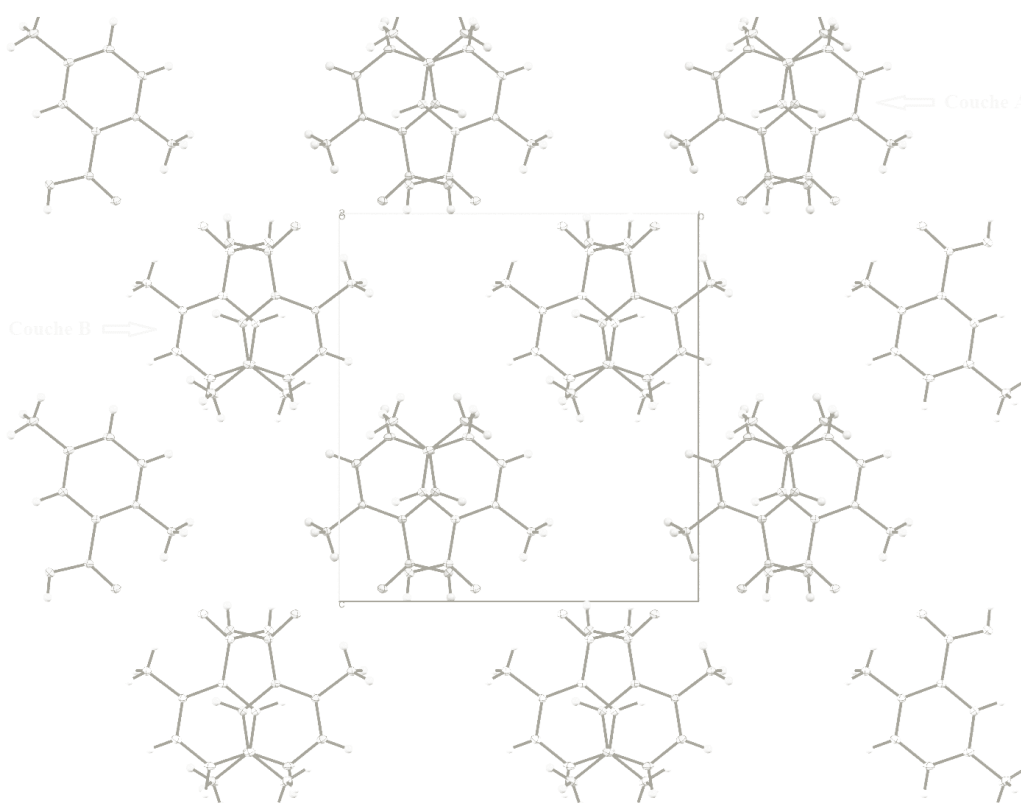


Figure 5. Projection des entités cationiques dans le plan (*bc*).

IV.5.b. Entités anioniques :

Les distances Cl–O et les angles de liaisons O–Cl–O sont conformes aux valeurs rapportées dans la littérature, notamment le perchlorate de 4-Bromo-3-méthylanilinium (*PBMA*) [30], le perchlorate de 4-Cyanoanilinium (*PCA*) [31] et le perchlorate de 4-Ethoxyanilinium (*PEA*) [32], avec 1.417(3) Å et 109.47(3) ° comme valeurs moyennes, respectivement. Dans le tableau suivant (Tableau 4) sont consignées les distances des liaisons Cl–O mesurées pour (*PI*) et celles relevées dans des composés similaires. De plus, les (Tableaux A1.6 et A1.7) de l'Annexe A1 exhibent les angles de liaison ainsi que les angles de torsion autour des anions perchlorate constituant le composé (*PI*).

Tableau 4. Comparaison des longueurs des liaisons Cl–O (Å) autour du perchlorate dans (*PI*) et quelques dérivés à base de perchlorate.

	(<i>PI</i>)	(<i>PBMA</i>) [30]	(<i>PCA</i>) [31]	(<i>PEA</i>) [32]
Cl1–O3	1.429(3)	1.437(3)	1.4346(16)	1.4426(19)
Cl1–O4	1.422(3)	1.428(3)	1.4222(14)	1.4358(19)
Cl1–O5	1.422(2)	1.421(3)	1.4215(14)	1.422(2)
Cl1–O6	1.397(3)	1.419(3)	1.4202(15)	1.408(2)
<Cl1–O>	1.417(3)	1.426(3)	1.424(15)	1.427(19)

Les tétraèdres de perchlorate se développent en doubles couches parallèlement au plan (*bc*), à $y = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{1}{4}$ pour la couche B à et $y = \frac{3}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ pour la couche A (Figure 6). Chaque couche est construite de dimères anioniques reliés par un plan de glissement (les anions représentés en jaune et vert, et les anions illustrés en gris et violet). Les anions A et B sont cristallographiquement reliés et sont issus de la symétrie du groupe d'espace.

³⁰ Zhang, L. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o2422.

³¹ Dai, J. (2008). *Acta Cryst.* **E64**, o2025.

³² Fu, X-Q. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o2345.

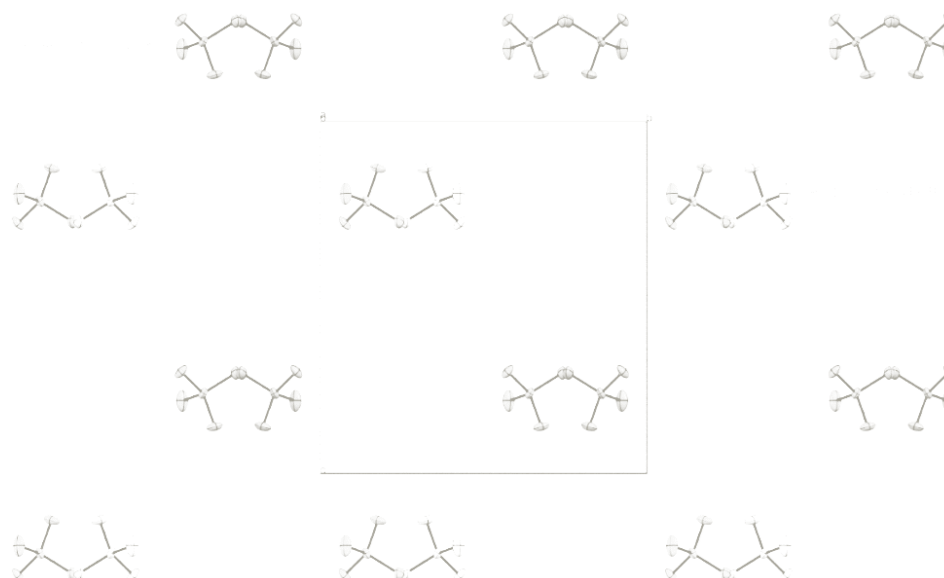


Figure 6. Projection sur le plan (bc) des doubles couches anioniques au sein du dérivé (**P1**).

IV. 6. Liaisons hydrogène :

La jonction entre les anions et les cations de (**P1**) est principalement assurée par des liaisons hydrogène fortes et intermédiaires de type O–H...O et N–H...O. De même, les cations sont connectés ensemble via des interactions cation-cation de type O–H...O et N–H...O (Figure 7 et Tableau 5).

Tableau 5. Distances et angles des liaisons hydrogène dans le cristal (**P1**).

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
N1—H1A...O2	0.89	1.92	2.674 (3)	142
N1—H1A...O2 ⁱ	0.89	2.24	2.861 (3)	126
N1—H1C...O6 ⁱⁱ	0.89	1.99	2.821 (4)	155
N1—H1B...O5	0.89	2.25	2.960 (4)	136
N1—H1B...O4 ⁱⁱⁱ	0.89	2.32	2.939 (4)	126
O1—H1...O3 ^{iv}	0.82	1.98	2.781 (3)	167

Codes de symétrie :

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

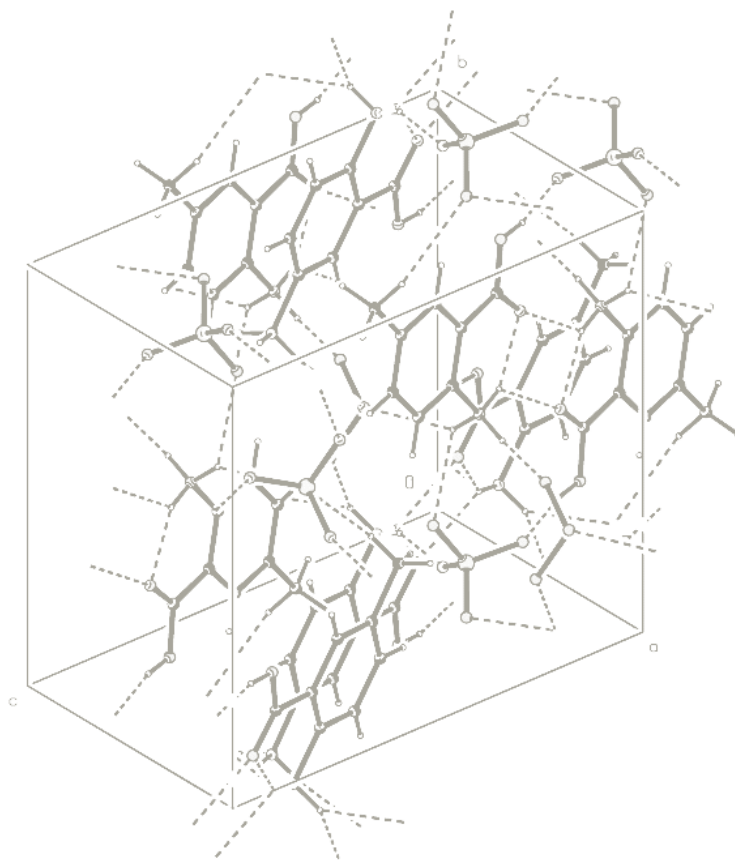


Figure 7. Projection des réseaux de liaisons hydrogène dans la structure de (P1).

IV.6.a. Liaisons cation-cation :

Chaque deux cations sont liés par l'intermédiaire de l'interaction intermoléculaire N1–H1A...O2 [2.861(3) Å], construite entre l'hydrogène H1A du groupement ammonium et l'oxygène terminal O2 de la fonction acide carboxylique. Cette interaction décrit un cycle $R^2_2(12)$ [33-36] avec douze membres. En outre, une interaction intramoléculaire plus forte a été observée entre les mêmes atomes appartenant au même cation, N1–H1A...O2 [2.674(3) Å].

La combinaison de ces deux interactions engendre des dimères cationiques construisant des graphes binaires $R(6)$ - $R^2_2(6)$ - $R(6)$ sous formes de trois cycles alternés (Figure 8). Le graphe de cette figure dessiné en bleu résulte de l'interaction intermoléculaire et celui illustré en vert correspond à la liaison intramoléculaire. Tandis que les atomes dessinés en jaune représentent le graphe binaire décrivant la combinaison des deux interactions inter- et intramoléculaire.

³³ Etter, M. C. (1990). *Chem. Res.* 23, 120-126.

³⁴ Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* B46, 256-262.

³⁵ Etter, M. C. (1991). *J. Phys. Chem.* 95, 4601-4610.

³⁶ Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1555-1573.

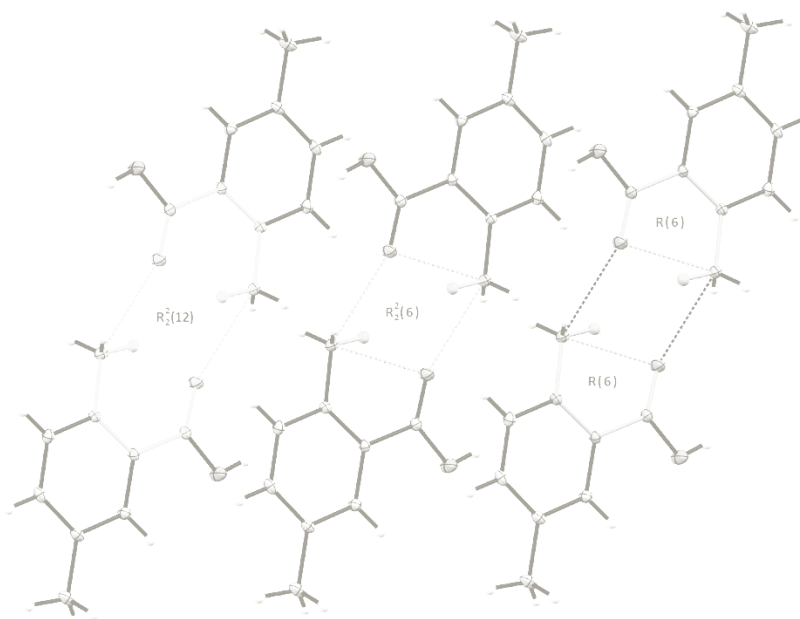


Figure 8. Graphes résultant des deux liaisons hydrogène $N1-H1A...O2$ inter- et intramoléculaires.

IV.6.b. Liaisons cation-anion :

Les cations 2-ammonio-5-méthylbenzène sont engagés avec quatre anions perchlorate différents en formant ainsi quatre liaisons hydrogène intermoléculaires dont une de type $O-H\cdots O$ et trois de type $N-H\cdots O$. Etant de distance $H\cdots O$ de 1.98 Å, l'interaction $O-H\cdots O$ est générée à partir de l'hydrogène H1 lié à l'oxygène O1 du groupement carboxyle et l'oxygène O3 appartenant à l'anion. Quant aux trois autres interactions de type $N-H\cdots O$, elles impliquent les hydrogènes H1B et H1C du groupement ammonium et les atomes d'oxygène O4, O5 et O6, avec l'atome H1B comme étant doublement-lié à O4 et O5 (Figure 9).

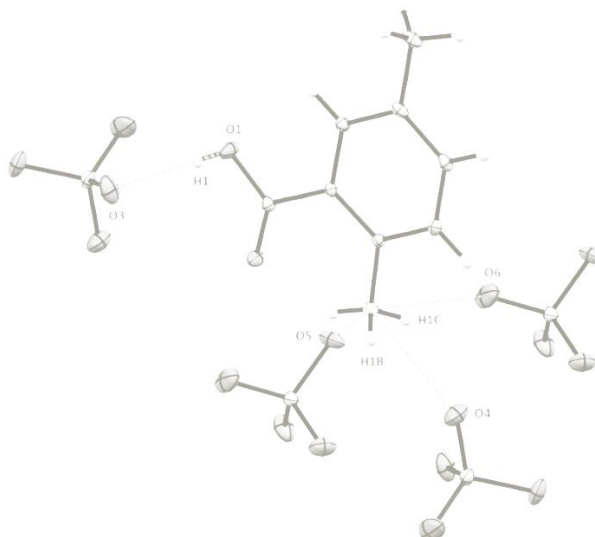


Figure 9. Environnement moléculaire et liaisons hydrogène autour des cations de (**P1**).

La combinaison de la liaison N1–H1B...O4 [2.939(4) Å] avec N1–H1C...O6 [2.821(4) Å] donne naissance à des chaînes infinies à six membres $C^2_2(6)$ parallèles à [100], en tant que graphe binaire. Ces chaînes sont en plus liées via l'interaction N1–H1B...O5 [2.960(4) Å] en établissant ainsi des graphes tertiaires décrits sous forme d'une succession de cycles adjacents $R^4_3(11)$ (Figure 10).

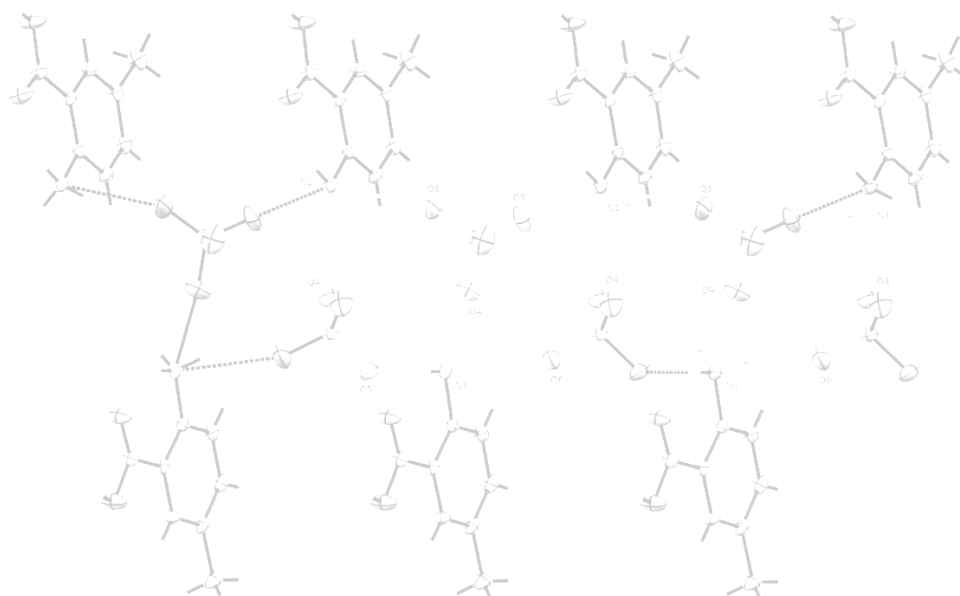


Figure 10. Alternance des Chaînes infinies $C^2_2(6)$, dessinées en jaune, et des cycles $R^4_3(11)$ illustrés en violet, suivant l'axe a .

V. ANALYSE DE LA SURFACE HIRSHFELD :

La *surface Hirshfeld* représente une propriété caractéristique à chaque molécule appartenant à une structure cristalline. Du fait que la *surface Hirshfeld* dépend de l'environnement moléculaire ; il existe pour une seule molécule plusieurs surfaces en fonction de la structure cristalline à laquelle elle fait partie. L'image dépeinte à la (Figure 11) fait étalage de l'environnement moléculaire entourant la *surface Hirshfeld* établie autour du composé à transfert de protons (**PI**). Dans la (Figure 11.a), il y a des taches rouges qui sont issues de contacts rapprochés entre les molécules situées sous la surface et celles situées à son extérieur. Quant à la (Figure 11.b) résultant d'une rotation de 180° par rapport à la (Figure 11.a), on peut y observer que les molécules environnantes ne sont pas les mêmes que celles dépeintes dans la figure précédente. En effet, la différence de taille des taches rouges implique l'existence de contacts interatomiques moins prononcés que ceux observés à la (Figure 11.a). Les *surfaces Hirshfeld* ainsi que les *empreintes digitales* caractéristiques au composé (**PI**) ont été dessinées à l'aide du programme *CrystalExplorer* [37].

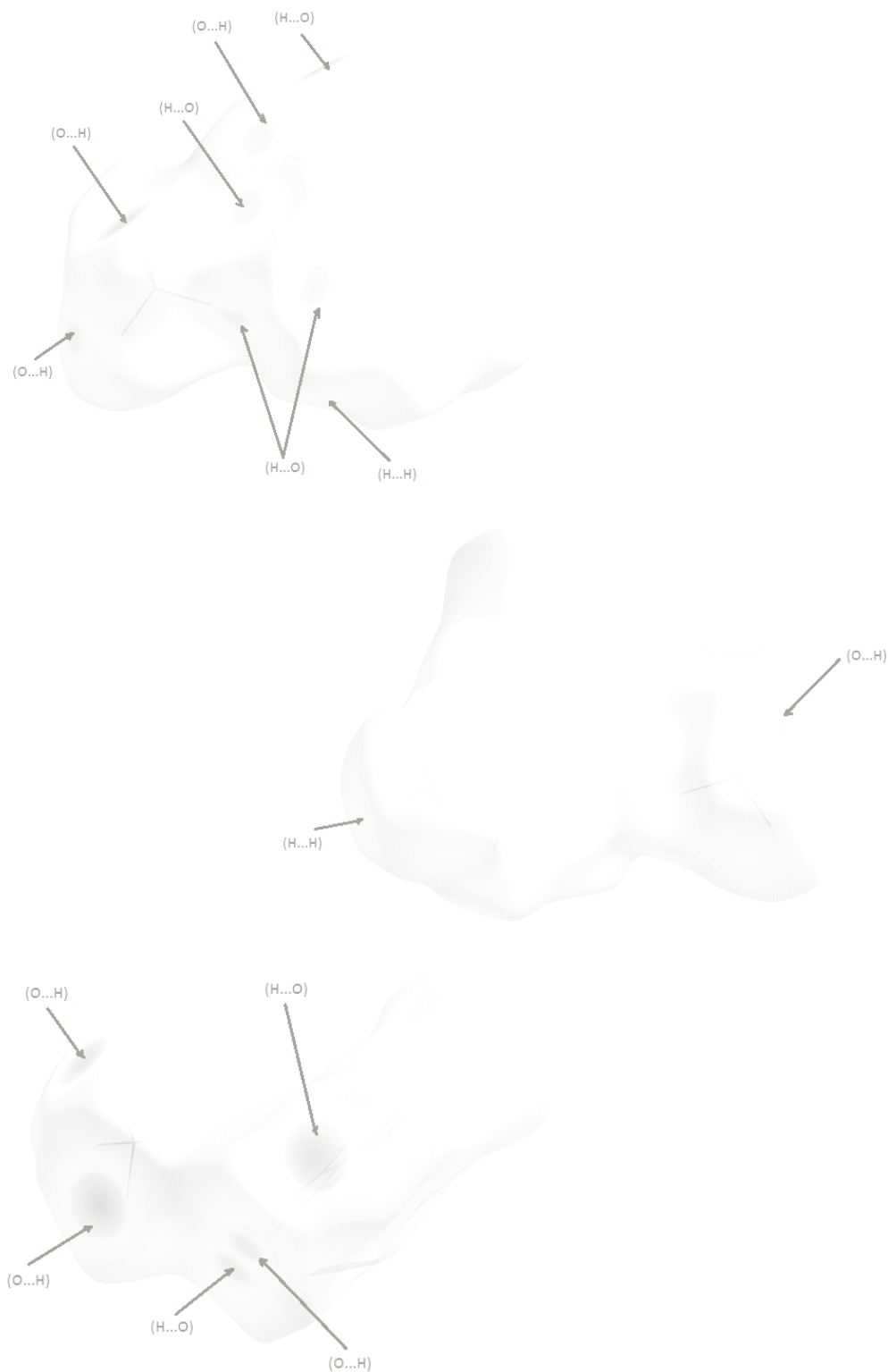
³⁷ Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.



Figure 11. *a) Environnement moléculaire entourant la surface Hirshfeld établie autour de (PI), b) Rotation de 180°.*

L'analyse de la *surface Hirshfeld* du composé à transfert de protons (*PI*) se veut une interprétation qualitative et quantitative des interactions non covalentes ayant lieu dans la structure cristalline du composé. Ce type d'analyse permet de dresser une carte tridimensionnelle relativement exacte des contacts reliant les cations organiques et les anions inorganiques.

La (Figure 12) représente le mode de représentation d_{norm} de la SH établie autour du composé (**PI**) et montre des taches rouges pouvant être attribuées à des contacts intermoléculaires, et indiquant des positions de donneurs et/ou d'accepteurs d'hydrogène. Elle rassemble les principales interactions ayant lieu entre les différentes entités organiques et inorganiques dans le cristal ; en l'occurrence les interactions de type O–H...O, N–H...O et C–H...H–C.



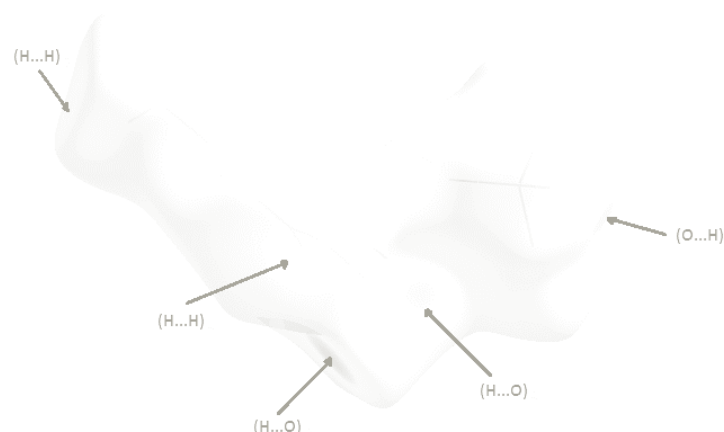
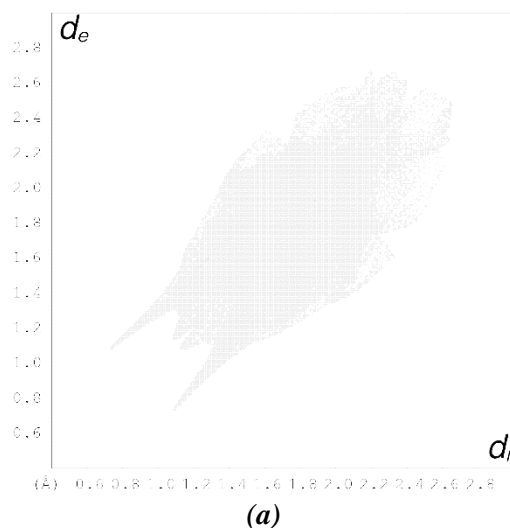


Figure 12. Attribution des principales interactions intermoléculaires aux taches rouges du mode de représentation d_{norm} de la SH.

La (Figure 13.a) illustre le *graphique 2D* de la totalité des contacts contribuant à la SH entourant le composé (**PI**). Concernant le reste des figures (Figure 13.b-g), elles rassemblent les *empreintes digitales* résultant de la distribution des couples (d_i , d_e) et représentant la participation des éventuels contacts à la structure cristalline.

Ces figures montrent que la structure de (**PI**) est prédominée par des contacts de type H...O/O...H qui représentent la moitié de la contribution totale (56.5%), suivis des contacts H...H et H...C/C...H avec 19.1% et 10.2%, respectivement. Quant à la participation des contacts observés entre oxygène et/ou carbone, elle varie de 7.7 à 3.2%.



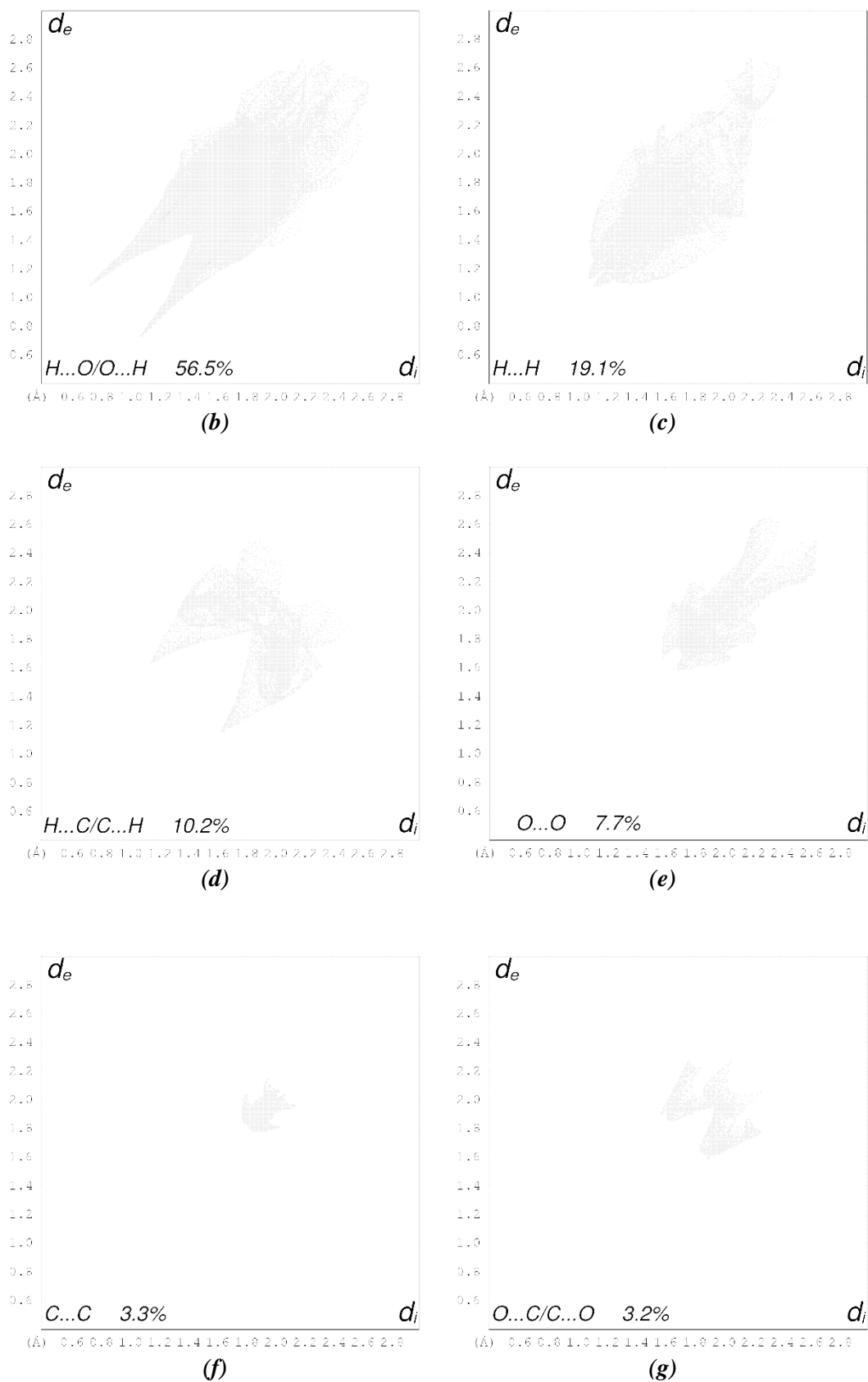


Figure 13. Empreintes digitales avec pourcentages de contribution, à la SH globale autour du composé (P1), des différents contacts interatomiques présents.

V.1. Contacts de type O...H/H...O :

Représentant la moitié de la totalité des contacts intermoléculaires (56.5%) présents dans la structure cristalline de (*PI*), les plus proches contacts O...H/H...O, situés à l'extrémité de la zone de points en forme de griffes symétriques, sont à environ 1.80 Å (Figure 13.b). La griffe supérieure est attribuée aux donneurs d'hydrogène, tandis que celle située au niveau de la partie inférieure du graphique correspond aux accepteurs d'hydrogène.

Dans le *graphique 2D* illustré à cette figure, on remarque un grand nombre de paires (d_i , d_e) avec une valeur de ($d_i + d_e$) plus petites ou égales de la somme des rayons de van der Waals des atomes en question (2.72 Å). Afin de mieux visualiser ce type de contacts et mettre en évidence les atomes qui y participent, une *SH* a été dessinée autour des anions et des cations séparément.

V.1.a. Contacts de type O...H :

L'*empreinte digitale* dépeinte à la (Figure 14.a) illustre la relation existant entre les atomes d'oxygène des anions logés à l'intérieur de la *surface Hirshfeld* et les atomes d'hydrogène appartenant aux cations 2-carboxy-4-toluidiniums, situés à l'extérieur de celle-ci. Elle montre que les contacts O...H de type anion-cation sont prédominants (86.3%) autour des anions. Alors que les contacts O...H de la (Figure 14.b) ne représentent que 6.8% de la totalité des interactions intermoléculaires entourant les cations et sont de types cation-anion et cation-cation.

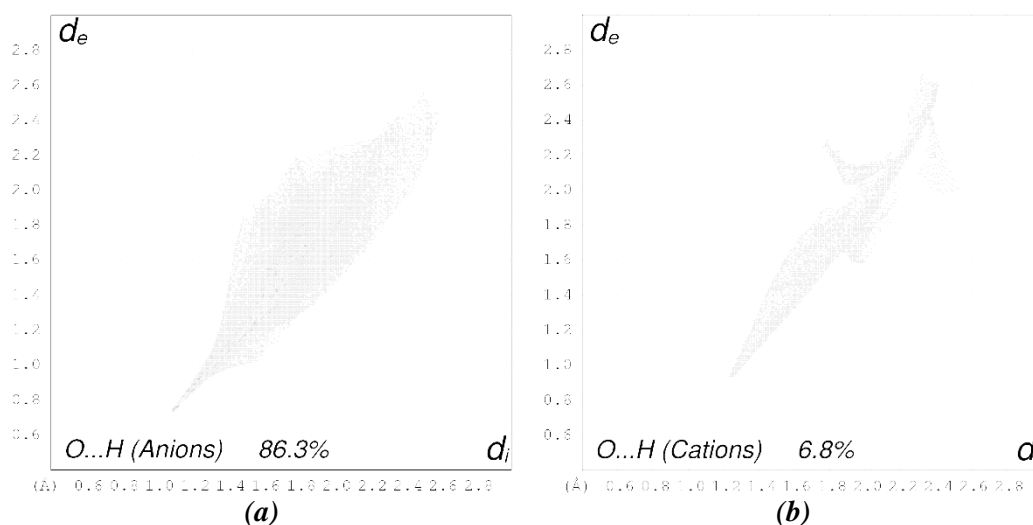


Figure 14. Empreintes digitales caractéristiques des contacts O...H présents autour a) des anions et b) des cations.

V.1.a.1. Autour des anions :

L'examen du mode de représentation d_{norm} de la SH entourant les anions perchlorate (Figure 14.a) montre que tous les oxygènes contribuent à la surface en tant qu'accepteurs d'hydrogène. Les étiquettes (1) et (4) des (Figures 15.a et b) exhibent deux grandes taches rouges qui révèlent de proches contacts de 1.80 et 1.95 Å, respectivement. La première tache (étiquette (1)) est attribuée à l'interaction O...H-O issue de l'atome d'oxygène du perchlorate O3 et l'hydrogène H1 du groupement carboxyle appartenant à un cation faisant partie de l'entourage immédiat de l'anion. Alors que la deuxième tache (étiquette (4)) découle de l'interaction O...H-N entre l'oxygène O6 et l'hydrogène H1C du groupement ammonium. En procédant à l'examen des deux taches restantes de la (Figure 15.a), identifiées avec les étiquettes (2) et (3), qui marquent la présence de deux interactions de type O...H-N, on observe que l'hydrogène H1B est impliqué dans les deux interactions en formant une liaison hydrogène à trois centres [O5...H1B-N1 et O4...H1B-N1]. Les distances O...H de ces deux interactions varient de 2.15 à 2.26 Å.

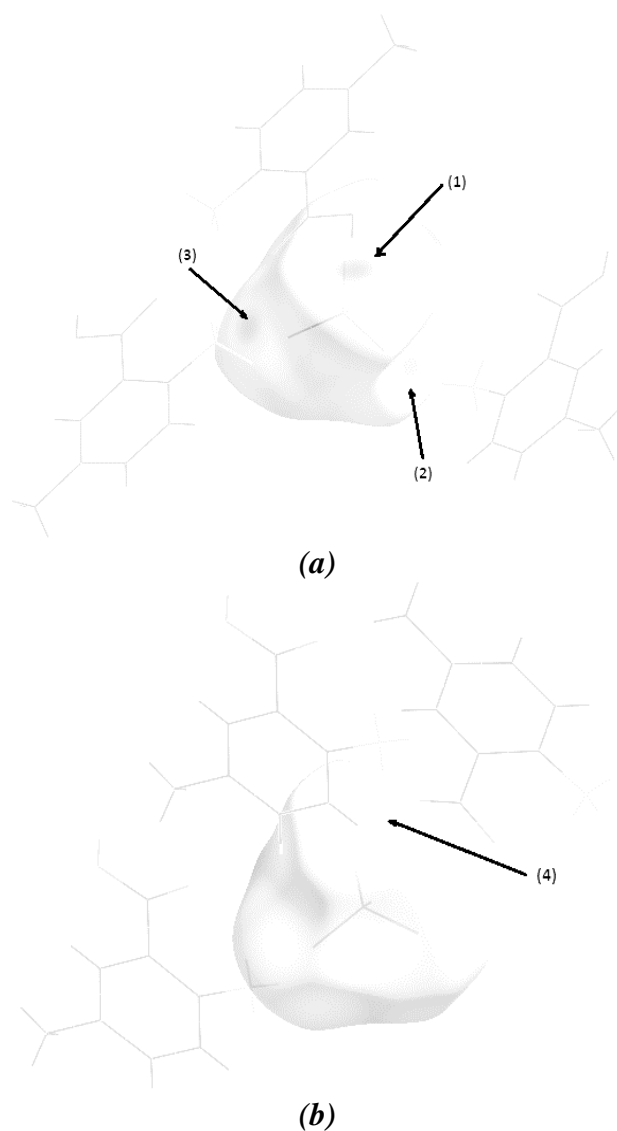


Figure 15. a) Contacts O...H visualisés sur le mode de représentation d_{norm} de la SH autour des anions, b) Rotation de 180°.

V.1.a.2. Autour des cations :

L'extrémité de la zone représentée dans le graphique de la (Figure 14.b) est localisée sur le point ($d_i = 1.22 \text{ \AA}$, $d_e = 0.95 \text{ \AA}$). Ces valeurs supportent la présence de proches contacts de type cation-cation entre l'oxygène O2 situé à l'intérieur de la surface et l'hydrogène H1A situé à l'extérieur de celle-ci (étiquette (5) de la (Figure 16)).

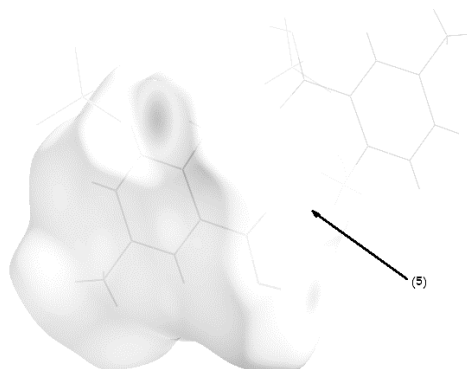


Figure 16. Représentation d_{norm} visualisant les contacts O...H entourant les cations.

V.1.b. Contacts de type H...O :

En ce qui concerne les contacts H...O, ils sont tous de type cations-anions ou cations-cations. Le graphique représenté à la (Figure 17) répertorie les paires (d_i , d_e) des contacts entre les atomes d'hydrogène du cation logés sous la SH et les oxygènes situés à l'extérieur de la surface. L'extrémité de la pointe caractéristique des contacts H...O au sein des cations est localisée sur le point ($d_i = 0.72 \text{ \AA}$, $d_e = 1.08 \text{ \AA}$). Il est à noter qu'il existe un nombre important de paires (d_i , d_e) dont les valeurs sont inférieures ou égales au rayon de van der Waals des atomes en question.

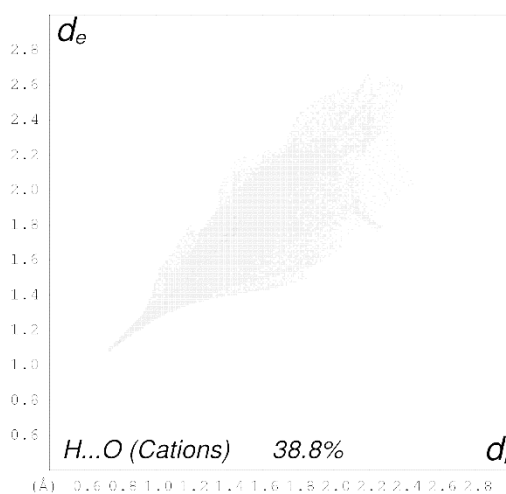


Figure 17. Graphique 2D représentant la contribution des contacts H...O à la SH autour des cations.

Le mode de représentation d_{norm} de la SH établi autour des cations a permis de mettre en évidence la nature des contacts $H...O$ et de les attribuer à des interactions intermoléculaires entourant les cations du composé (**PI**). L'examen de la (Figure 18) a révélé la présence de quatre contacts $H...O$ de type cations-anions et cations-cations pouvant être attribués à des interactions $N-H...O$ et $O-H...O$.

Le premier type d'interactions ($N-H...O$ entre cations et anions) est issu des deux atomes d'hydrogène H1B et H1C du groupement ammonium des cations et les oxygènes anioniques O4, O6 et O5 (étiquettes (6), (7) et (10)), de telle sorte que l'hydrogène H1B soit engagé dans interactions intermoléculaires à trois centres (étiquettes (6) et (10)).

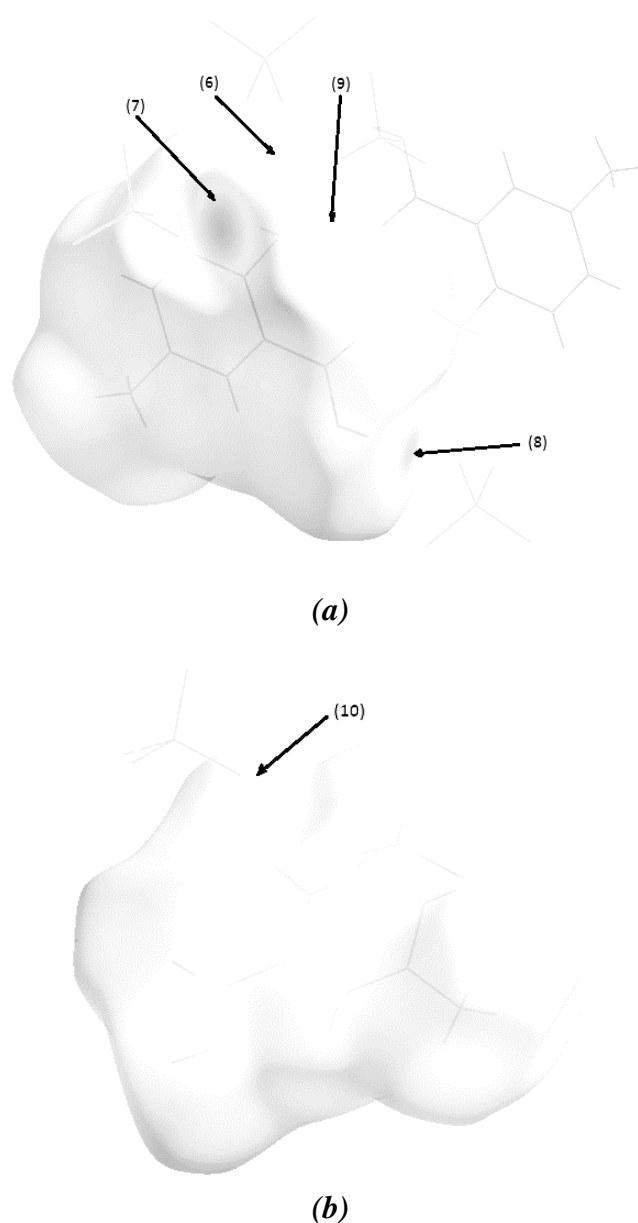


Figure 18. a) Mode de représentation d_{norm} de la SH autour des cations mettant en évidence la présence de contacts $H...O$, b) Rotation de 180° .

Par ailleurs, l'étiquette (8) de la (Figure 18.a) identifie un second groupe de taches qui indiquent la présence d'interactions O–H...O entre l'hydrogène H1 du groupement carboxyle et l'oxygène anionique O3, localisés des deux côtés de la surface. Quant au deuxième type d'interactions (N–H...O), il est observé entre l'atome d'hydrogène H1A et l'oxygène cationique O2 et est désigné avec l'étiquette (9). Cette interaction est responsable de la formation de dimères cationiques. Les contacts définis avec les étiquettes (6), (7), (8), (9) et (10) représentent les contacts réciproques de ceux décrits plus haut ; en l'occurrence les étiquettes (3), (4), (1), (5) et (2), respectivement, montrées aux (Figures 15.a, b) et (Figure 16).

V.2. Contacts de type C...H/H...C :

La (Figure 13.d) illustre le *graphique 2D* des tous les contacts C...H/H...C contribuant à la surface totale autour du composé à transfert de protons (**PI**) et représentant environ 10.2% de la totalité des contacts interatomiques au sein de sa structure cristalline. La (Figure 19) est la représentation simplifiée qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes d'hydrogène et les atomes de carbone appartenant aux cations 2-carboxy-4-toluidinium, campés des deux côtés de la surface étudiée.

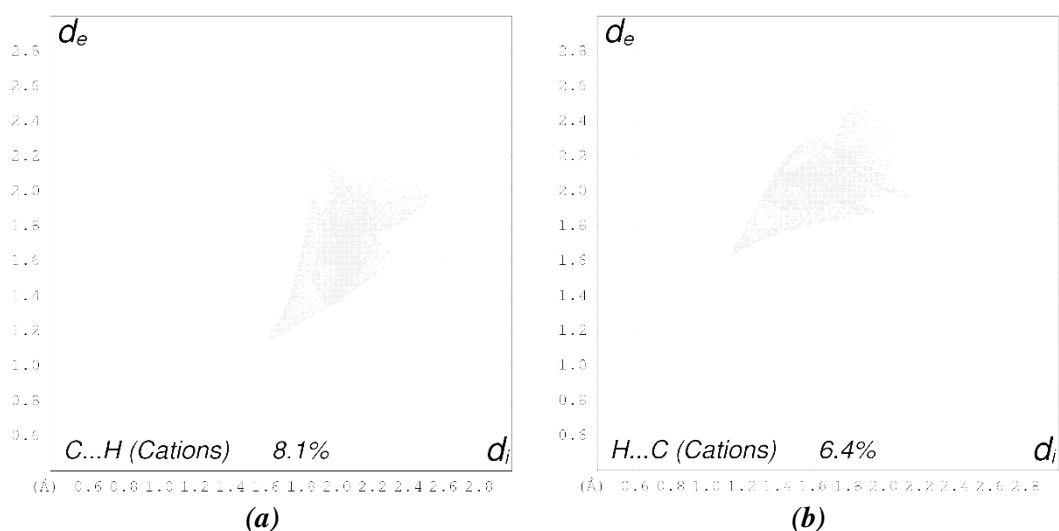


Figure 19. Graphiques 2D représentant la contribution des contacts a) C...H et b) H...C à la SH établie autour des cations.

Cette figure démontre que l'extrémité de la distribution des points caractéristiques de ce type de contacts pointe vers le point ($d_i = 1.65 \text{ \AA}$, $d_e = 1.18 \text{ \AA}$), associés à l'atome H4, pour les contacts C...H (Figure 23.a) et ($d_i = 1.18 \text{ \AA}$, $d_e = 1.65 \text{ \AA}$) pour les contacts réciproques H...C (Figure 19.b).

La représentation d_e de la SH entourant les cations est représentée à la (Figure 20). Dans cette figure, on remarque une tache orange au centre du noyau benzénique qui résulte des contacts $C...H$ (étiquette (11)), issus de l'interaction $\pi...H-C$ de type cation-cation entre les électrons π du cycle benzénique et l'hydrogène H4 appartenant au noyau d'un autre cation situé à l'extérieur de la surface. La distance entre l'atome d'hydrogène et le centroïde du cycle à six membres est de 2.95 Å.



Figure 20. Construction du mode d_e de la SH autour des cations, exhibant des contacts de type $C...H$.

La représentation d_i de la SH autour des cations de (**PI**) est illustrée à la (Figure 21). Dans cette figure, l'étiquette (12) montre une tache jaune résultant des contacts $H_{cation}...C_{cation}$. Ce contact est attribuable à l'interaction $C4-H4... \pi$, interaction réciproque de celle illustrée avec l'étiquette (11).



Figure 21. Contacts $H...C$ mis en évidence avec la représentation d_i de la surface des cations.

V.3. Contacts de type H... H :

Ce type de contact contribue à la surface totale autour de la molécule (**PI**) avec un pourcentage de 19.1% (Figure 13.c) et représente 25.7% de l'ensemble des interactions intermoléculaires entourant les cations. Dans cette figure, il est intéressant de noter l'existence de plusieurs paires (d_i , d_e) possédant des valeurs plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome d'hydrogène (1.20 Å) et s'étalant dans la région $1.10 \text{ \AA} \leq d_i, d_e \leq 1.20 \text{ \AA}$. Cette région est issue de la proximité des hydrogènes H3 et H8B et dont l'extrémité pointe vers le point ($d_i = 1.15 \text{ \AA}$, $d_e = 1.10 \text{ \AA}$).

La (Figure 22) illustre le mode de représentation d_e de la *surface Hirshfeld* englobant les cations de (**PI**). Dans cette figure, les deux étiquettes (13) et (14) exhibent deux taches orange attribuables aux interactions réciproques C3–H3...H8B–C8 et C8–H8B...H3–C3 issues des hydrogènes liés au carbone en position *ortho* (par rapport au groupement ammonium) du noyau benzénique et au carbone du groupement méthyle, situés de part et d'autre de la surface entourant le cation.

Sur la même figure, les étiquettes (27) et (15) mettent en évidence la présence de deux autres interactions réciproques C–H...H–C faisant interagir les deux hydrogènes H3 et H4 situés en positions *ortho* et *mé*ta par rapport au groupement ammonium et délimitant la surface du cation. La distance entre les deux atomes d'hydrogène est de 2.66 Å (Figure 13.c).

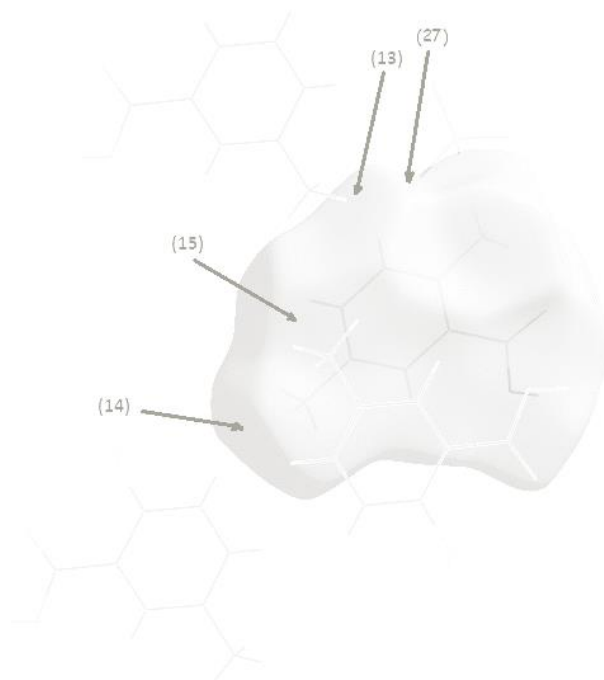


Figure 22. Mode d_e de la SH dessinée autour des cations visualisant les contacts H...H.

V.4. Contacts de type O...O :

La (Figure 13.e) exhibe un graphique répertoriant les contacts entre les atomes d'oxygène situés de part et d'autre de la surface. La distribution des points issus de la relation entre (d_i et d_e) et résultant des contacts O...O représente 7.7% de l'ensemble des contacts intermoléculaires présents dans le cristal (*PI*). Dans ce graphique, présentant une distribution symétrique de points autour de la diagonale, le contact le plus court est observé pour une distance de 3.30 Å. Afin de mieux comprendre la nature de ces contacts et identifier les atomes impliqués, des *SH* ont été construites autour des anions et des cations indépendamment.

V.4.a. Autour des cations :

Le graphique dépeint à la (Figure 23.a) illustre la relation existant entre les atomes d'oxygène délimitant la *SH* qui englobe les cations. L'analyse de ce graphique montre que la position de l'amas de points, dont l'extrémité est à ($d_i = 1.70$ Å, $d_e = 1.70$ Å), est une évidence de la trop grande distance séparant les atomes d'oxygène pour qu'il y ait existence de proches contacts, en les comparant avec la valeur du rayon de van der Waals de l'oxygène (1.52 Å).

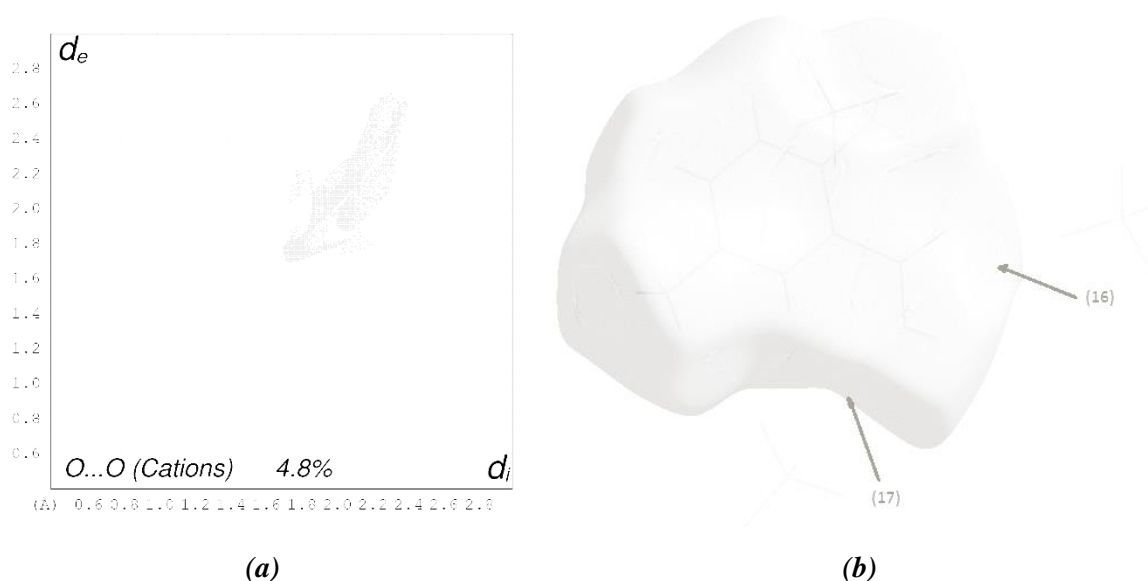


Figure 23. a) Distribution des points issus des contacts intermoléculaires de type O...O et b) mode de représentation *shape index* de la *SH* dessinée autour des cations.

Cependant, l'établissement du mode de représentation *shape index* (Figure 23.b) de la surface entourant les cations met en évidence la présence de deux taches jaunes entourées de vert à l'interface des atomes O2 et O1 et issues des deux contacts O2...O3 et O1...O6.

Etant localisée sur le point ($d_i = 1.75 \text{ \AA}$, $d_e = 1.68 \text{ \AA}$), l'étiquette (16) désignant le premier contact résulte du rapprochement des doublets libres de l'oxygène du groupement carboxyle et de celui de l'anion, en générant une interaction intermoléculaire de type $O2_{\text{doublets libres}} \dots O3_{\text{doublets libres}}$ entre cation-anion. Alors que, la vignette (17) indiquant la deuxième tache jaune découle de l'interaction $O1_{\text{doublets libres}} \dots O6_{\text{doublets libres}}$ entre les deux oxygènes de l'hydroxyle du groupement carboxylique et de celui du perchlorate, d'une distance de 3.58 \AA .

V.4.b. Autour des anions :

Il en est de même pour le graphique de la (Figure 24.a) exhibant la relation entre les atomes d'oxygène situés de part et d'autre de la *surface Hirshfeld* autour des anions, qui représente 12.6% de la contribution totale à la surface. Le plus proche contact situé au bout de la distribution des points est localisé au niveau du point ($d_i = 1.65 \text{ \AA}$, $d_e = 1.62 \text{ \AA}$), valeur beaucoup plus importante que le rayon de van der Waals de l'atome d'oxygène.

Toutefois, la représentation *shape index* dépeinte à la (Figure 24.b) dévoile une tache rouge (étiquette (18)) située à ($d_i = 1.60 \text{ \AA}$, $d_e = 1.75 \text{ \AA}$) et issue de l'interaction anion-anion ($O4_{\text{doublets libres}} \dots O6_{\text{doublets libres}}$) entre les oxygènes O4 et O6 délimitant la surface. Quant à l'étiquette (19), elle indique la présence d'une tache résultant de la proximité des oxygènes O6 et O4 et mettant en évidence l'interaction réciproque $O6_{\text{doublets libres}} \dots O4_{\text{doublets libres}}$.

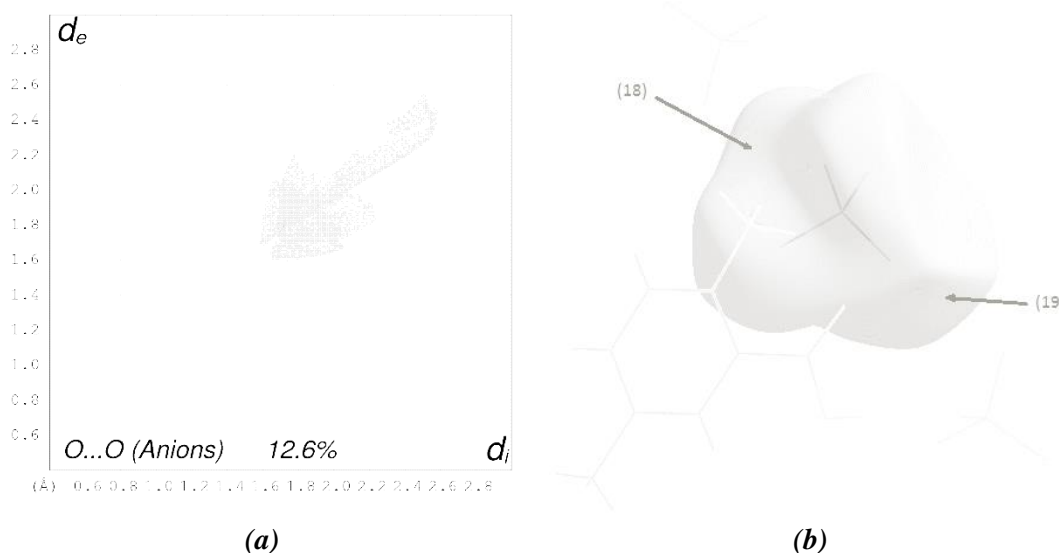


Figure 24. a) Empreintes digitales des contacts interatomiques de type $O \dots O$ et b) représentation *shape index* de la surface établie autour des anions.

La *SH* illustré à la (Figure 25) est construite à partir de la représentation d_i , qui présente deux taches marquées avec les étiquettes (28) et (29). Ces taches résultent des contacts entre anions et cations, issus des oxygènes anioniques O3 et O6 et des oxygènes du groupement carboxylique O2 et O1, et sont associés aux interactions réciproques à celles mentionnées précédemment (étiquettes (16) et (17) de la (Figure 23.b)).

En outre, deux autres contacts O...O de type anion-anion, présentés à la (Figure 25), découlent de la proximité des oxygènes O5 et O4 qui conduit à deux interactions réciproques [O5...O4 : (30) et O4...O5 : (31)] entre les électrons π de ces oxygènes, dont la distance est de 3.27 Å.

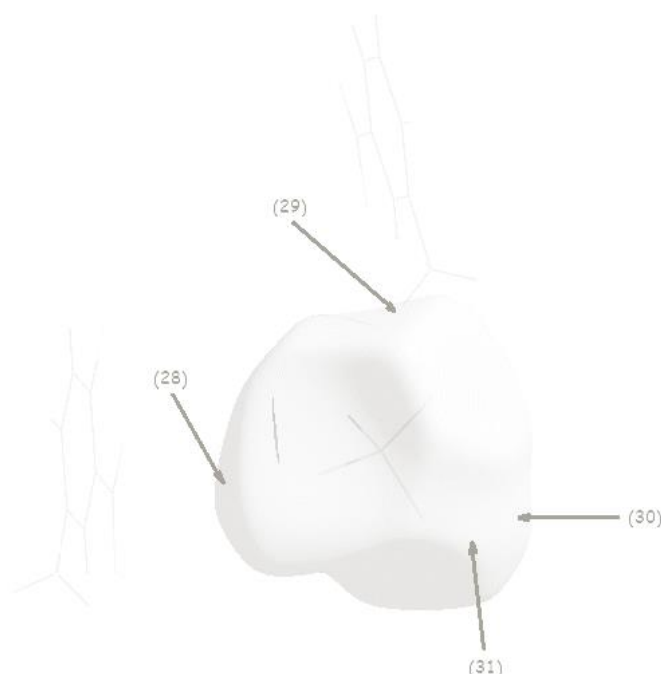


Figure 25. Contacts O...O entre anions-anions et anions-cations, visualisés sur la fonction d_i de la *SH* dessinée autour des anions.

V.5. Contacts de type C...C :

Le *graphique 2D* de la (Figure 13.f) illustre les distances des contacts C...C représentant 3.5% de la *surface Hirshfeld* totale entourant le composé (**PI**). C'est le même type de contacts qui contribue de 4.4% à l'ensemble des interactions intermoléculaires autour du cation. Les distances mesurées entre les atomes de carbone localisés de chaque côté de la surface varient de 3.64 à 4.20 Å. Ce sont des grandeurs supérieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés (3.40 Å).

L'établissement du mode de représentation *shape index* de la SH autour des cations (Figure 26.a) a permis de mettre en évidence la présence d'interactions $\pi \dots \pi$ entre les atomes de carbone appartenant aux noyaux benzéniques situés de part et d'autre de la surface. L'étiquette (20), de la même figure, pointe vers une zone de taches de couleurs allant du rouge au bleu résultant de ce type d'interactions. Ce fait est illustré à la (Figure 26.b), construite à partir du mode d_i de la surface englobant le cation, qui montre une région ayant l'apparence d'une fleur à six pétales issue des carbones benzéniques appartenant à des cations voisins. Ces derniers ne sont pas suffisamment accolés pour établir des interactions significatives car l'extrémité de la zone analysée est située au niveau du point ($d_i = 1.82 \text{ \AA}$, $d_e = 1.82 \text{ \AA}$).

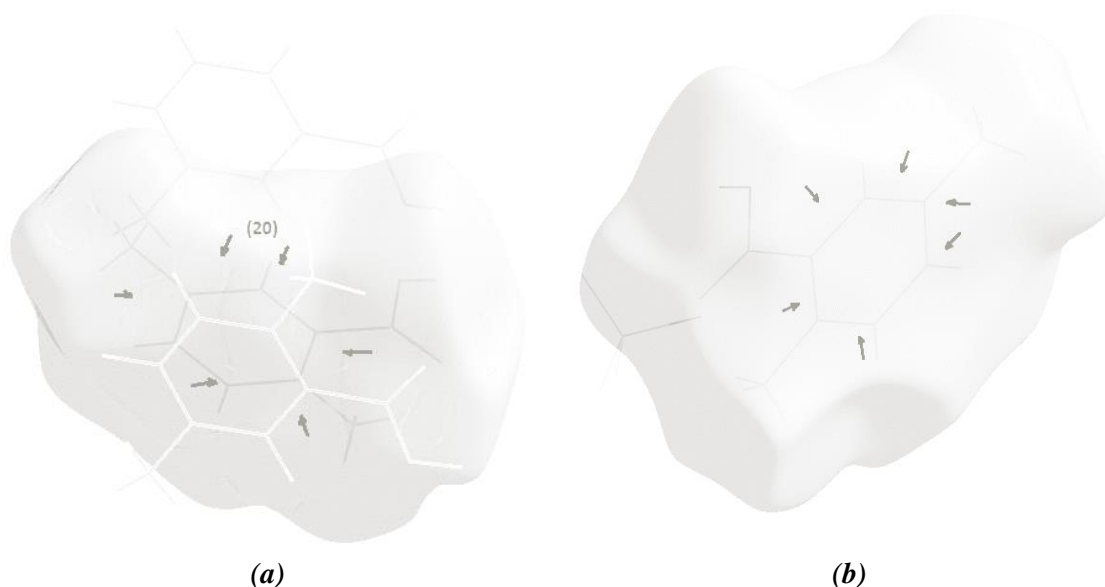


Figure 26. Modes de représentation a) *shape index* et b) d_i de la SH entourant les cations, établis afin d'illustrer les contacts interatomiques de type C...C.

V.6. Contacts de type C...O/O...C :

La (Figure 13.g) exhibe le graphique répertoriant les contacts entre les atomes de carbone et/ou d'oxygène délimitant la SH construite autour de (**PI**). Ce graphique présente deux ailes symétriques et caractéristiques de ces contacts qui participent aux interactions intermoléculaires entourant le composé à transfert de protons avec une contribution de 3.2%.

V.6.a. Contacts de type O...C :

V.6.a.1. Autour des anions :

La représentation simplifiée qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes d'oxygène logés à l'intérieur de la surface et les carbones situés à son extérieur et qui contribue avec 1.6% à la surface englobant les anions est exhibée à la (Figure 27.a).

Sur cette figure, on remarque un amas de points dont l'extrémité est située sur la paire ($d_i = 1.48 \text{ \AA}$, $d_e = 1.75 \text{ \AA}$). Ces valeurs sont justifiées par la construction de la représentation de la SH en mode d_{norm} (Figure 27.b), qui exhibe une petite marque rouge (étiquette (21)) au niveau de la surface délimitant l'oxygène anionique O5 et dévoile la proximité du carbone benzénique C3 appartenant au cation voisin. Le contact résultant de cette proximité est attribué à l'interaction $O_{\text{paires libres}} \dots \pi$ de type anion-cation, issue des doublets libres de l'oxygène et des électrons π du cycle benzénique.

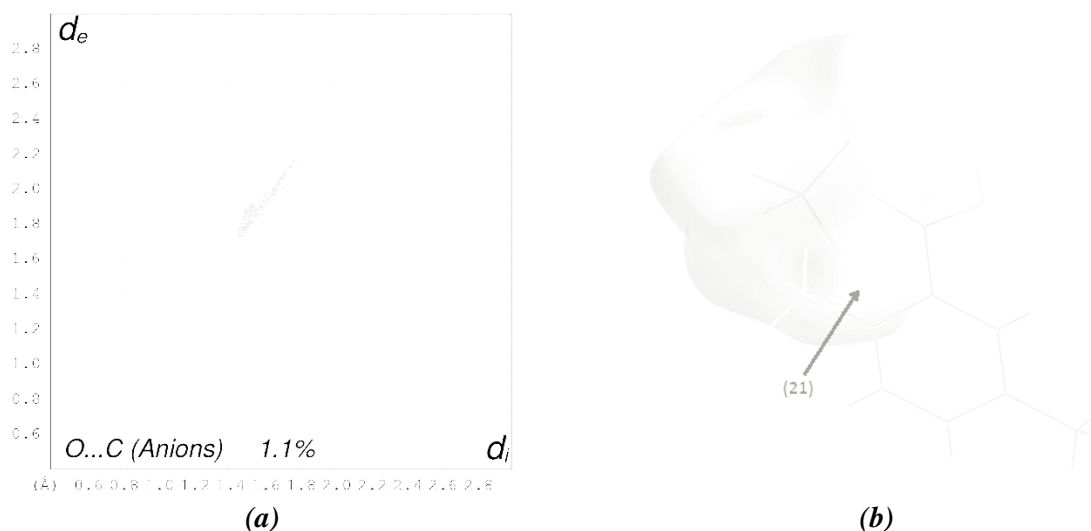


Figure 27. a) Empreintes digitales, b) représentation d_{norm} de la SH autour des perchlorates.

De plus, un autre contact $O \dots C$ a été observé en dessinant le mode de représentation d_e dépeint à la (Figure 28). L'étiquette (22) exhibe une tache verte, à l'interface de l'oxygène O6, qui identifie une autre interaction $O_{\text{paires libres}} \dots \pi$ de type anion-cation impliquant le carbone C2 du noyau aromatique. La distance entre ces deux atomes est de 3.46 \AA .



Figure 28. Contact $O \dots C$, entre anion-cation, mis en évidence via la représentation d_e de la surface englobant les anions.

V.6.a.2. Autour des cations :

L'*empreinte digitale* dépeinte à la (Figure 29.a) représente la distribution des paires (d_i , d_e) résultant des contacts O...C qui contribuent avec 2.0 % à la *SH* construite autour des cations. Il est à noter que les plus proches contacts sont situés à ($d_i = 1.72 \text{ \AA}$, $d_e = 1.46 \text{ \AA}$), valeurs plus petites que les rayons de van der Waals des atomes impliqués dans ce contact.

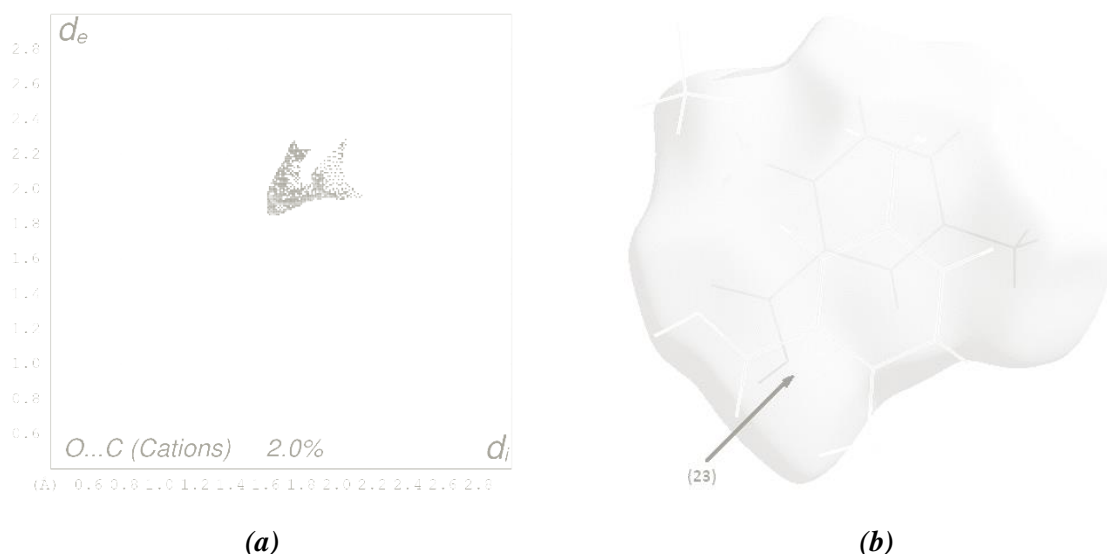


Figure 29. a) Empreinte digitale et b) mode de représentation d_i de la *SH* représentant les contacts O...C autour des cations.

Toutefois, l'examen de la représentation d_i de la *SH* autour des cations, a révélé l'existence d'une marque verte observée vers ($d_i = 1.62 \text{ \AA}$, $d_e = 1.82 \text{ \AA}$) et désignée avec l'étiquette (23) de la (Figure 29.b). Cette tache découle de l'interaction $O_{\text{paires libres}} \dots \pi$ de type cation-cation générée à partir du rapprochement de l'oxygène O1, du groupement carboxyle appartenant au cation logé à l'intérieur de la *SH*, et du carbone C7 d'une autre fonction carboxylique du cation situé à l'extérieur de la surface.

V.6.b. Contacts de type C...O :

Les contacts C...O participent avec 3.0% à l'ensemble des interactions intermoléculaires visualisées sur la *SH* dessinée autour des cations (Figure 30.a). Afin d'identifier la nature des atomes qui ont engendré ces contacts, le mode de représentation d_e a été construit autour des cations. La (Figure 340b) démontre la présence de trois taches vertes au niveau de la surface entourant les atomes de carbone C7, C2 et C3.

La première tache (vignette (24)) représente l'interaction $\pi \dots O_{\text{paires libres}}$ de type cation-cation dont la distance est de 3.44 Å. Elle résulte du carbone carboxylique C7 du cation situé à l'intérieur de la surface et de l'oxygène O1 appartenant au cation voisin situé de l'autre côté de celle-ci, et est l'interaction réciproque de celle marquée avec l'étiquette (23).

Etant les réciproques des contacts (22) et (21), les deux taches restantes marquées avec les étiquettes (25) et (26), respectivement, sont le résultat de l'interaction $\pi \dots O_{\text{paires libres}}$ impliquant les carbones cationiques C2 et C3 avec les oxygènes anioniques O6 et O5 localisés à l'extérieur de la surface. Ces deux interactions cation-anion sont définies par les paires ($d_i = 1.88$ Å, $d_e = 1.58$ Å) et ($d_i = 1.72$ Å, $d_e = 1.46$ Å), respectivement.

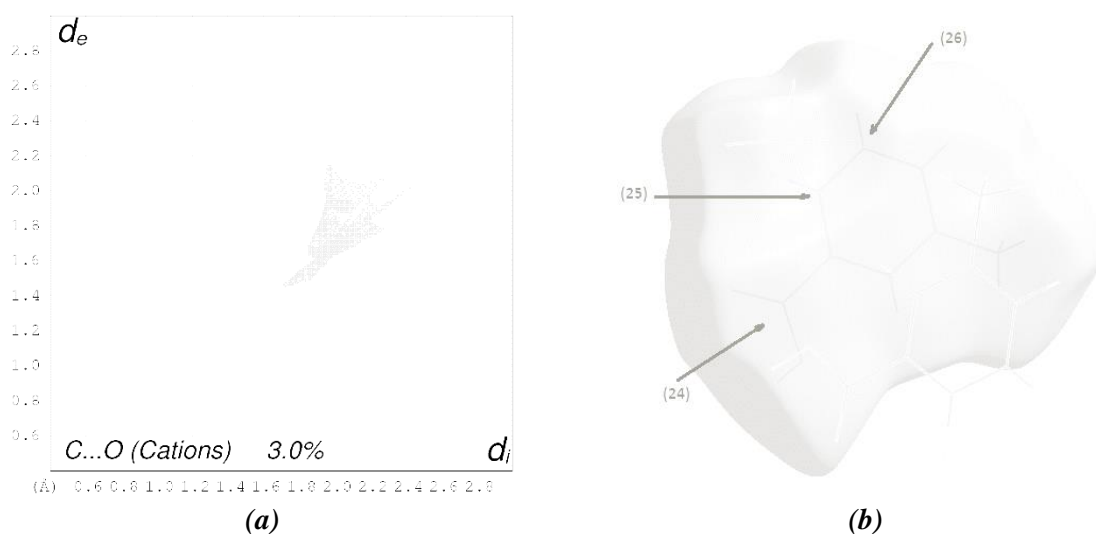


Figure 30. a) Graphique 2D et b) représentation d_e de la SH autour des cations.

Le (Tableau 6) regroupe tous les contacts identifiés dans la structure du composé à transfert de protons (**PI**), ainsi que les différentes interactions intermoléculaires qui leur sont attribuées. Les valeurs calculées avec le programme *Platon* [28] y ont été également ajoutées.

Tableau 6. Principaux contacts et interactions intermoléculaires dans le composé (**P1**).*ClO* = Anions Perchlorate, *CTol* = Cations 2-carboxy-4-toluidinium.

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type O...H/H...O						
Anion-cation						
(O...H) _A (1)	O _(ClO) ...H-O _(CO2H-CTol) : <i>O3...H1-O1</i>	(H...O) _B (8)	1.08	0.72	1.80	1.98 ^{(i), (ii)}
(O...H) _B (2)	O _(ClO) ...H-N _(NH3-CTol) : <i>O5...H1B-N1</i>	(H...O) _A (10)	1.25	0.90	2.15	2.25
(3)	<i>O4...H1B-N1</i>	(6)	1.28	0.98	2.26	2.32 ^{(iii), (iv)}
(4)	<i>O6...H1C-N1</i>	(7)	1.15	0.80	1.95	1.99 ^{(v), (vi)}
Cation-anion						
(H...O) _A (6)	N _(CTol-NH3) -H...O _(ClO) : <i>N1-H1B...O4</i>	(O...H) _B (3)	0.98	1.28	2.26	2.32 ^{(iii), (iv)}
(7)	<i>N1-H1C...O6</i>	(4)	0.80	1.15	1.95	1.99 ^{(v), (vi)}
(10)	<i>N1-H1B...O5</i>	(2)	0.90	1.25	2.15	2.25
(H...O) _B (8)	O _(CTol-CO2H) -H...O _(ClO) : <i>O1-H1...O3</i>	(O...H) _A (1)	0.72	1.08	1.80	1.98 ^{(i), (ii)}
Cation-cation						
(O...H) _C (5)	O _(CTol-CO2H) ...H-N _(NH3-CTol) : <i>O2...H1A-N1</i>	(H...O) _C (9)	1.22	0.95	2.17	2.24 ^(vii)
(H...O) _C (9)	N _(CTol-NH3) -H...O _(CO2H-CTol) : <i>N1-H1A...O2</i>	(O...H) _C (5)	0.95	1.22	2.17	2.24 ^(vii)
Contacts de type C...H/H...C						
Cation-cation						
(C...H) _A (11)	π _(CTol-Benz) ...H-C _(Benz-CTol) : π ...H4-C4	(H...C) _A (12)	1.65	1.18	2.95	
(H...C) _A (12)	C _(CTol-Benz) -H... π _(Benz-CTol) : C4-H4... π	(C...H) _A (11)	1.18	1.65	2.95	

Tableau 6. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type H...H						
Cation-cation						
(H...H) _A	C _(CTol-Benz) -H...H-C _(Benz-CTol) :	(H...H) _A				
(27)	C3-H3...H4-C4	(15)	1.28	1.38	2.66	2.31
(15)	C4-H4...H3-C3	(27)	1.38	1.28	2.66	2.31
(H...H) _B	C _(CTol-CH3) -H...H-C _(Benz-CTol) :	(H...H) _C				
(14)	C8-H8B...H3-C3	(13)	1.15	1.10	2.25	2.41 ^{(viii), (ix)}
(H...H) _C	C _(CTol-Benz) -H...H-C _(CH3-CTol) :	(H...H) _B				
(13)	C3-H3...H8B-C8	(14)	1.10	1.15	2.25	2.41 ^{(viii), (ix)}
Contacts de type C...C						
Cation-cation						
(C...C) _A	π _(CTol-Benz) ... π _(Benz-CTol) :	(C...C) _A				
(20)	C1C2C3C4C5C6...C1C6C5 C4C3C2	(20)	1.82	1.82	3.64	
Contacts de type O...C/C...O						
Anion-cation						
(O...C) _A	O _{paire} s libres(CIO)... π _(Benz-CTol) :	(C...O) _A				
(21)	O5...C3	(26)	1.46	1.72	3.18	3.359(4)
(22)	O6...C2	(25)	1.58	1.88	3.46	3.227(4)
Cation-anion						
(C...O) _A	π _(CTol-Benz) ... O _{paire} s libres(CIO) :	(O...C) _A				
(25)	C2...O6	(22)	1.88	1.58	3.46	3.227(4) ^(vi)
(26)	C3...O5	(21)	1.72	1.46	3.18	3.359(4) ^(vi)
Cation-cation						
(O...C) _B	O _{paire} s libres(CTol-CO2H)... π _(CO2H-CTol) :	(C...O) _B				
(23)	O1...C7	(24)	1.62	1.82	3.44	
(C...O) _B	π _(CTol-CO2H) ... O _{paire} s libres(CO2H-CTol) :	(O...C) _B				
(24)	C7...O1	(23)	1.82	1.62	3.44	

Tableau 6. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type O...O						
Cation-anion						
(O...O) _A	O _{paires} libres(CToI-CO ₂ H)...O _{paires} libres(ClO) :	(O...O) _B				
(16)	O2...O3	(28)	1.75	1.68	3.43	
(17)	O1...O6	(29)	1.80	1.78	3.58	
Anion-cation						
(O...O) _B	O _{paires} libres(ClO)...O _{paires} libres(CO ₂ H-CTol) :	(O...O) _A				
(28)	O3...O2	(16)	1.68	1.75	3.43	
(29)	O6...O1	(17)	1.78	1.80	3.58	
Anion-anion						
(O...O) _C	O _{paires} libres(ClO)...O _{paires} libres(ClO) :	(O...O) _C				
(18)	O4...O6	(19)	1.60	1.75	3.35	
(19)	O6...O4	(18)	1.75	1.60	3.35	
(30)	O5...O4	(30)	1.62	1.65	3.27	
(31)	O4...O5	(31)	1.65	1.62	3.27	

^a Distances calculées avec *Crystal Explorer* [36] ; ^b Distances calculées avec *Platon* [28].

Codes de symétrie :

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

VI. CONCLUSION :

Le premier composé (**PI**) faisant partie de la famille des composés à transfert de protons sujets de cette thèse a été tout d'abord caractérisé par spectroscopie FTIR, qui a mis en évidence la protonation de l'acide aminé et par conséquent l'existence du phénomène de transfert de protons, et ce en observant une bande d'absorption caractéristique de l'élongation (N-H) des groupements ammonium vers 3030 cm^{-1} ainsi que le mode d'élongation résultant des anions perchlorate à 1115 cm^{-1} .

En outre, l'étude cristallographique effectuée sur monocristal a permis de confirmer les résultats obtenus à partir de l'étude spectroscopique et de déterminer les paramètres structuraux de (**PI**). Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/a$, avec les paramètres de maille $a = 7.3914(2) \text{ Å}$, $b = 11.6712(10) \text{ Å}$, $c = 12.5913(9) \text{ Å}$ et $\beta = 91.455(4)^\circ$.

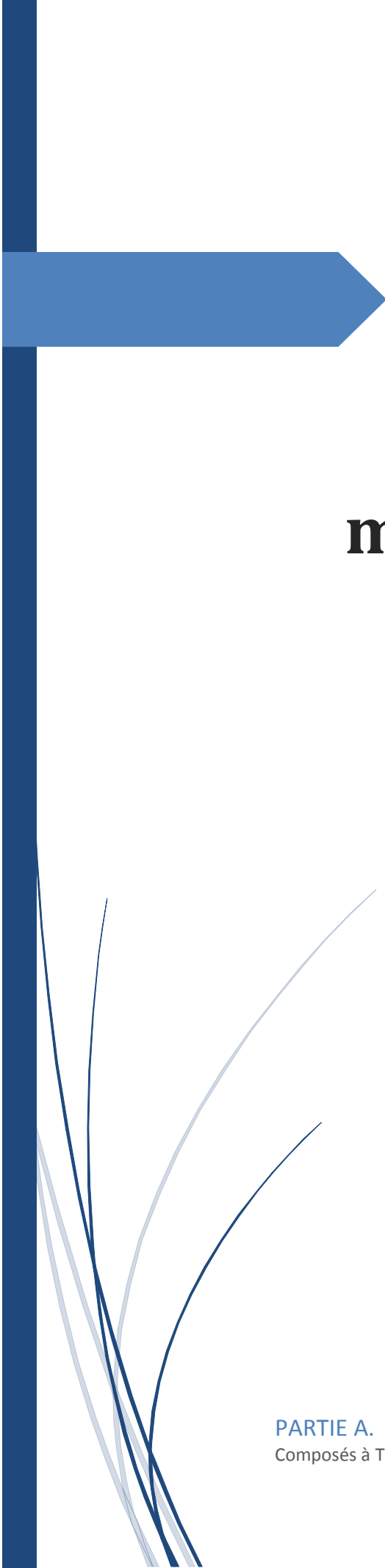
Son unité asymétrique est construite d'un cation (2-ammonio-5-méthylcarboxybenzène) et d'un anion perchlorate. Sa structure cristalline est maintenue par le biais de six liaisons hydrogène de type O–H...O et N–H...O qui joignent les cations ensemble, les cations et les anions en générant des graphes décrits sous forme de cycles à douze membres $R^2_2(12)$ et de chaînes infinies à six éléments $C^2_2(6)$, respectivement.

Dans l'objectif d'étudier l'ensemble des interactions intermoléculaires non-conventionnelles reliant les différentes molécules constitutives de ce composé, une analyse de la *surface Hirshfeld* construite autour de (**PI**), ou autour de ses anions et ses cations séparément, a été effectuée. L'examen de l'*empreinte digitale* du composé ainsi obtenue a révélé qu'il est principalement dominé par des contacts de type O...H/H...O, représentant la moitié des contacts intermoléculaires, suivis de ceux de type H...H avec une contribution de 19.1%. Ces contacts ont été attribués aux interactions N–H...O, O–H...O (relatives aux liaisons hydrogène décrites précédemment) et C–H...H–C.

VII. RÉFÉRENCES :

- [1]. Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 662–671.
- [2]. Dadda, N., Nassour, A., Guillot, B., Benali-Cherif, N. & Jelsch, C. (2012). *Acta Cryst.* **A68**, 452-463.
- [3]. Joe, I. H., Philip, D., Aruldas, G. & Botto, I. L. (1991). *J. Raman Spectrosc.* **22**, 423-425.
- [4]. Bellamy, L. J. (1995). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York.
- [5]. Silverstein, R. M. & Webster, F. X. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Sixth ed., Wiley, New York.
- [6]. Pearson, J. F. & Slifkin, M. A. (1972). *Spectrochim. Acta.* **28A**, 2403-2417.
- [7]. Krishnan, R. S., Sankaranarayanan, V. N. & Krishnan, K. (1973). *J. Indian Inst. Sci.* **55**, 66-116.
- [8]. Mohana Priyadarshini, K., Chandramohan, A., Uma Devi, T., Selvanayagam, S. & Sridhar, B. (2013). *Int. J. Chem Tech Res.* **5(6)**, 2678-2689. ISSN : 0974-4290.
- [9]. Marchewka, M. K., Drozd, M. & Pietraszko, A. (2003). *Materials Science and Engineering.* **B100**, 225-233.
- [10]. Wojciechowski, P. M., Zierkiewicz, W. & Michalska, D. (2003). *J. Chem. Phys.* **118(24)**, 10900-10911.
- [11]. Panicker, C. Y., Varghese, H. T., Pillai, K. M., Nair, M., Raju, K. & Laila, M. (2009). *Orient. J. Chem.* **25(3)**, 695-700.
- [12]. Pandiarajan, S., Umadevi, M., Rajaram, R. K. & Ramakrishnan, V. (2005). *Spectrochimica Acta Part A.* **62**, 630–636.
- [13]. Siva Shankar, V., Siddheswaran, R., Sankar, R., Jayavel, R. & Murugakoothan, P. (2009). *Materials Letters.* **63**, 363–365.
- [14]. Nonius (2002). *COLLECT and EVAL*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [15]. Duisenberg, A. J. M., Kroon-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 220–229.
- [16]. Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- [17]. Duisenberg, A. J. M., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 893–898.

- [18]. Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- [19]. Burla, M. C., Caliandro, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 306-309.
- [20]. Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3-8.
- [21]. Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- [22]. Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389-397.
- [23]. Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148-155.
- [24]. Zhang, L. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o2422.
- [25]. Dai, J. (2008). *Acta Cryst.* **E64**, o2025.
- [26]. Fu, X-Q. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o2345.
- [27]. Etter, M. C. (1990). *Chem. Res.* **23**, 120-126.
- [28]. Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 256-262.
- [29]. Etter, M. C. (1991). *J. Phys. Chem.* **95**, 4601-4610.
- [30]. Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth : University of Western Australia.



CHAPITRE 02. **Nitrate de 4-** **(ammonio-** **méthyl)carboxy** **benzène**

Étude Structurale et Analyse de la
Surface Hirshfeld des Différentes
Interactions Intermoléculaires

PARTIE A.

Composés à Transfert de Protons

NITRATE DE 4-(AMMONIOMÉTHYL) CARBOXYBENZÈNE

I. INTRODUCTION :

Les dérivés de l'acide aminométhylbenzoïque sont des acides aminés synthétiques utilisés en tant que briques dans la synthèse polymérique, notamment pour l'obtention de polymères conducteurs [1,2], des peptides et des molécules peptido-mimétiques. Ainsi, les dérivés de l'acide aminométhylbenzoïque ont été incorporés comme des espaceurs hydrophobes dans des molécules peptido-mimétiques qui sont largement utilisées pour l'inhibition de l'activité enzymatique dans le catabolisme des produits oncoprotéiques [3,4].

Une recherche bibliographique approfondie sur les composés à transfert de protons à base de l'acide 4-(aminométhyl)benzoïque dans la base des données structurales (Cambridge Structural Data Bank CSD, Version 5.35, Mai 2014 [5]) n'a mis en évidence l'existence d'aucun dérivé contenant des cations 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène.

Cependant, la forme *zwitterion* de l'acide aminé en question, en l'occurrence le 4-(ammoniométhyl) benzoate monohydraté (**4AMB**) (Figure 1), a été étudiée et sa structure élucidée par Atria et ses collaborateurs [6]. Le papier publié en 2014 a été consacré à la synthèse, la diffraction des rayons X sur monocristaux ainsi que l'étude structurale du composé à 297 K.

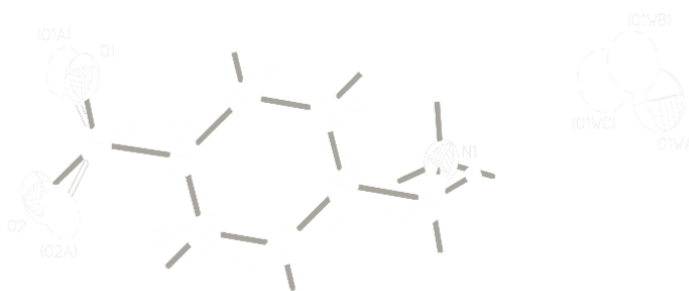


Figure 1. Ortep de l'unité asymétrique du composé (**4AMB**).

¹ Brett, C. M. A. & Thiemann, C. (2002). *J. Electroanal. Chem.* **538-539**, 215-222.

² Benyoucef, A., Huerta, F., Vazquez, J. L. & Morallon, E. (2005). *Eur. Polym. J.* **41**, 843-852.

³ Nigam, M., Seong, C. M., Qian, Y., Hamilton, A. D. & Sebti, S. M. (1993). *J. Biol. Chem.* **268**, 20695-20698.

⁴ Qian, Y., Blaskovich, M. A., Saleem, M., Seong, C. M., Wathen, S. P., Hamilton, A. D. & Sebti, S. M. (1994). *J. Biol. Chem.* **269**, 12410-12413.

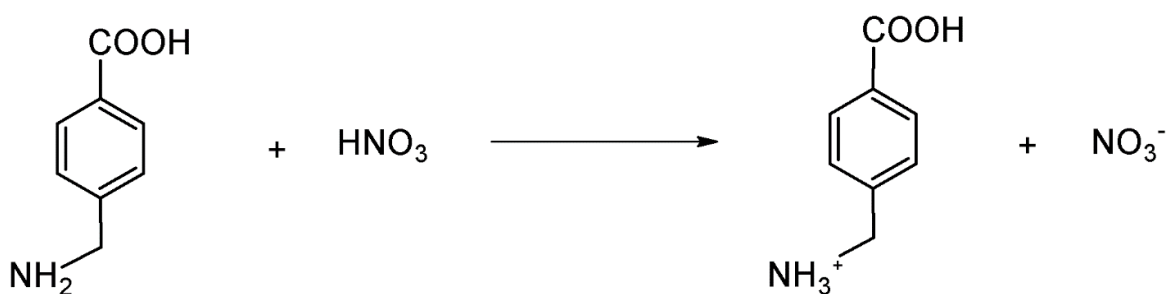
⁵ Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 662-671.

⁶ Atria, A. M., Garland, M. T. & Baggio, R. (2014). *Acta Cryst.* **E70**, 385-388.

Un nouveau composé à transfert de protons dérivés de l'acide 4-(aminométhyl) benzoïque et de l'acide nitrique a été préparé et étudié dans ce chapitre. La caractérisation spectroscopique ainsi que l'étude cristallographique de ce composé seront dûment présentées. Vu la richesse de sa structure en termes de liaisons hydrogène, une analyse de la *surface Hirshfeld* de ces interactions ainsi que les interactions non-conventionnelles a été menée.

II. SYNTHÈSE :

Le nitrate du 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène (**P2**) a été préparé en ajoutant un excès d'acide nitrique à une solution éthanolique (10 ml) d'acide 4-(aminométhyl) benzoïque. Après avoir chauffé le mélange réactionnel à 60°C pendant une heure, la solution résultante a été ensuite filtrée. Après quelques jours d'évaporation lente à température ambiante, des cristaux incolores sous forme de plaquettes se sont formés. Le schéma de la synthèse du composé (**P2**) est présenté ci-dessous.



III. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE IR :

Afin de confirmer la protonation de l'acide 4-(aminométhyl)benzoïque, nous avons procédé à une étude préliminaire par spectroscopie FTIR. Le spectre FTIR a été enregistré dans le domaine 4000-400 cm⁻¹ en utilisant des pastilles de KBr à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Perkin-Elmer à température ambiante (Figure 2).

Les modes de vibration des groupements fonctionnels et des liaisons au sein du composé (**P2**) ont été attribués comme suit :

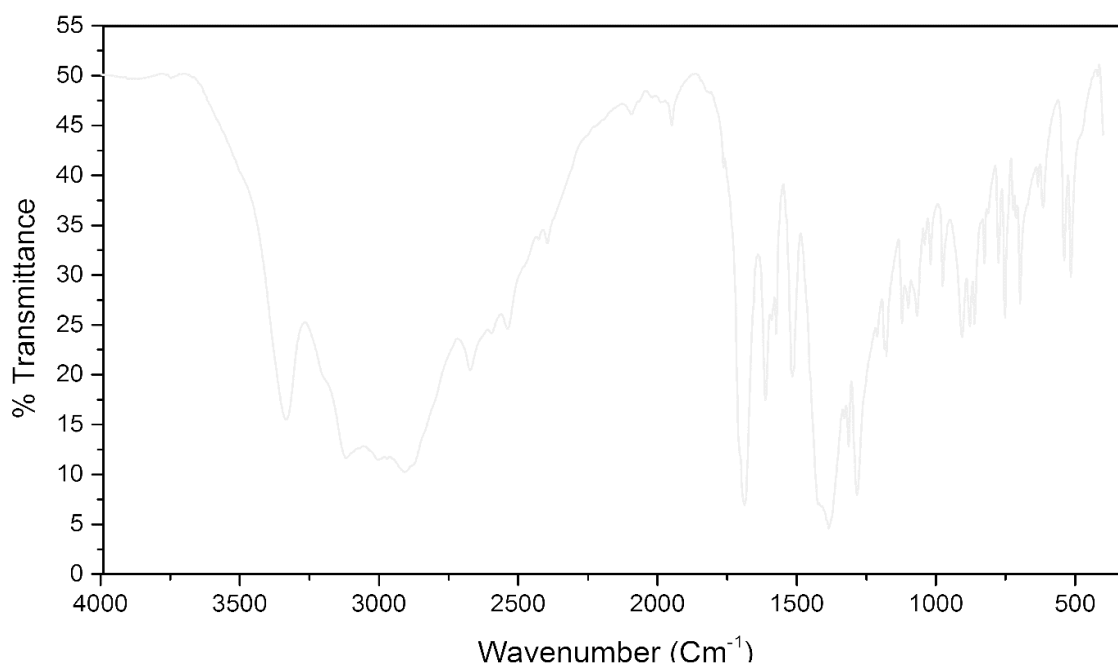


Figure 2. Spectre FTIR du composé à transfert de protons (**P2**).

III. 1. Modes de vibration du groupement ammonium :

Le spectre infrarouge du dérivé (**P2**) présente deux bandes situées autour de 3119 et 1516 cm^{-1} . Ces bandes, assignées aux vibrations d'élongation $\nu(\text{N-H})$ et de déformation $\delta(\text{N-H})$ du groupement ammonium [7-9] au sein des cations 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène, sont proche de celles observées pour les composés à transfert de protons dérivés d'acides aminés aromatiques, notamment le picrate de DL-phényl-alanine DL-phénylalaninium (3084 et 1668 cm^{-1}) [10]. Cette observation est synonyme de l'existence d'un phénomène de transfert de protons ayant lieu dans l'acide aminé. Ceci a été clairement confirmé par les études structurales issues de la diffraction des rayons X sur monocristaux développées dans le titre suivant (Cf. étude cristallographique).

III. 2. Modes de vibration du groupement carboxyle :

Dans le spectre illustré à la (Figure 2) sont observées deux bandes caractéristiques des vibrations d'élongation de la fonction acide carboxylique vers 3338 cm^{-1} (O-H) et 1688 cm^{-1} (C=O). Conformément à ce qui a été observé pour les acides carboxyliques [11,12], le spectre

⁷ Bellamy, L. J. (1995). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York.

⁸ Nakamoto, K. (1978). *IR Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., Wiley Interscience, New York.

⁹ Sajan, D., Binoy, J., Pradeep, B., Krishna, K. V., Kartha, V. B., Joe, I. H. & Jayakumar, V. S. (2004). *Spectrochim. Acta A*, **60**, 173.

¹⁰ Briget Mary, M., Sasirekha, V. & Ramakrishnan, V. (2006). *Spectrochimica Acta Part A*, **65**, 414-420.

¹¹ Silverstein, R. M. & Webster, F. X. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Sixth ed.,

du composé (**P2**) présente également deux autres bandes à 1312 et 1420 cm^{-1} , attribuables à l'élongation de la liaison (C–O) et la déformation de la liaison (O–H), respectivement. En outre, un pic large et d'intensité moyenne, situé vers 906 cm^{-1} et associé à la déformation hors du plan de la fonction (O–H) [13], confirme que le groupement carboxyle n'a pas subi une déprotonation et que l'acide aminé n'est pas sous forme *zwitterion*.

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

Le pic observé à 1613 cm^{-1} est issu de l'élongation de la liaison (C=C) du cycle benzénique. En outre, la fréquence mesurée à 3006 cm^{-1} revient au mode de vibration d'élongation des (C–H) aromatiques. Vers 1283 cm^{-1} apparaît le mode de déformation dans le plan de ces liaisons [14-16]. Cependant, les élongations asymétriques et symétriques dues au groupement méthylène sont localisées au niveau des fréquences respectives 2910 et 2875 cm^{-1} . De plus, les deux bandes situées à 1177 et 751 cm^{-1} sont issues des deux modes de balancement (*wagging*) $\omega(\text{CH}_2)$ et (*rocking*) $\rho(\text{CH}_2)$ du méthylène [17].

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

La formation des anions nitrates est mise en évidence avec la présence des bandes situées à 1385 et 1019 cm^{-1} qui sont associées aux élongations asymétrique et symétrique de ces derniers. Tandis que, les modes de déformation hors du plan et dans le plan sont observés vers 824 et 690 cm^{-1} [18-20], respectivement. Des pics similaires ont été également relevés dans les spectres infrarouge de quelques dérivés de nitrate, en l'occurrence le nitrate de DL-phenylalaninium (1330, 1036, 817 et 696 cm^{-1}) [21] et le nitrate d'anilinium (1330, 1036, 817 et 696 cm^{-1}) [22].

Les fréquences des principaux modes de vibration apparaissant sur le spectre FTIR du composé (**P2**), mesurées dans le domaine (4000-400 cm^{-1}), sont consignées dans le (Tableau A2.1) de l'Annexe A2.

Wiley, New York.

¹² Pearson, J. F. & Slifkin, M. A. (1972). *Spectrochim. Acta*. **28A**, 2403-2417.

¹³ Krishnan, R. S., Sankaranarayanan, V. N. & Krishnan, K. (1973). *J. Indian Inst. Sci.* **55**, 66-116.

¹⁴ Marchewka, M. K., Drozd, M. & Pietraszko, A. (2003). *Materials Science and Engineering*. **B100**, 225-233.

¹⁵ Wojciechowski, P. M., Zierkiewicz, W. & Michalska, D. (2003). *J. Chem. Phys.* **118**(24), 10900-10911.

¹⁶ Panicker, C. Y., Varghese, H. T., Pillai, K. M., Nair, M., Raju, K. & Laila, M. (2009). *Orient. J. Chem.* **25**(3), 695-700.

¹⁷ Lydia Caroline, M. & Vasudevan, S. (2009). *Materials Letters*. **63**, 41-44.

¹⁸ Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, New York.

¹⁹ Banwell, C. N. (1995). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. Tata McGraw-Hill, New Delhi.

²⁰ Marchewka, M. K. & Pietraszko, A. (2005). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **66**, 1039-1048.

²¹ Briget Mary, M., Sasirekha, V. & Ramakrishnan, V. (2005). *Spectrochimica Acta Part A*. **62**, 446-452.

²² Marchewka, M. K. & Pietraszko, A. (2005). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **66**, 1039-1048.

IV. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE :

L'expérience de diffraction des rayons X sur un cristal incolore, sous forme de plaquette et de dimensions 0.10 x 0.3 x 0.35 (mm) a révélé que le composé (**P2**) cristallise dans le groupe d'espace $C 2/a$, avec les paramètres de la maille : $a = 13.3114(10) \text{ \AA}$, $b = 6.0032(4) \text{ \AA}$, $c = 24.1094(15) \text{ \AA}$ et $\beta = 101.854(5)^\circ$.

IV.1. Enregistrement des intensités :

L'enregistrement des données a été réalisé, à température ambiante, sur un diffractomètre Bruker Nonius à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), dans un domaine angulaire allant de 5.117 à 27.501° en θ . L'acquisition des données a été réalisée par l'intermédiaire du programme *COLLECT* [23]. Le programme *EVAL* [23,24] a été utilisé pour l'indexation et l'intégration des pics de diffraction.

Les paramètres de la maille ont été obtenus avec le programme *DIRAX* [25,26]. Sur les 10974 réflexions enregistrées dans le domaine ($h : -17 \rightarrow 17$, $k : -7 \rightarrow 7$, $l : -31 \rightarrow 29$), 1379 avec $I > 2\sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution de la structure. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le (Tableau 1). La stratégie de l'acquisition des données ainsi que les paramètres de l'affinement ont été rapportés dans le (Tableau A2.2) de l'Annexe A2.

Tableau 1. Données structurales et conditions d'enregistrement pour le composé (**P2**).

Données cristallographiques	(P2)
Formule Chimique	$C_8H_{10}NO_2^+ \cdot NO_3^-$
Masse molaire	214.18
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$I2/a$
a (Å)	13.3114(10)
b (Å)	6.0032(4)
c (Å)	24.1094(15)
β (°)	101.854(5)
V (Å ³)	1885.5(2)
Z	8
Dimension du cristal (mm)	$0.1 \times 0.3 \times 0.35$

²³ Nonius (2002). *COLLECT and EVAL*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.

²⁴ Duisenberg, A. J. M., Kroon-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 220–229.

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

²⁶ Duisenberg, A. J. M., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 893–898.

Conditions d'enregistrement

Diffractomètre	Bruker-Nonius KappaCCD
Réflexions mesurées	10974
Réflexions indépendantes	2146
Réflexions avec [$I > 2\sigma(I)$]	1379
R_{int}	0.073
$\theta_{\text{min}} (^{\circ}), \theta_{\text{max}} (^{\circ})$	5.117, 27.501

IV.2. Résolution et affinement :

La structure cristalline de ce composé a été résolue par le biais de l'interface *WinGX* [27] à l'aide du programme *SIR2014* [28] grâce auquel nous avons pu localiser tous les atomes du composé (**P2**). En tenant compte des facteurs d'agitation anisotropes des atomes non-hydrogène et après plusieurs cycles d'affinement à l'aide du programme *SHELXL2014* [29], nous avons obtenu les facteurs d'accord suivant : $R = 4.82\%$ et $wR = 13.00\%$ avec un GoF de 1.013. La Fourier différence finale a conduit à une densité résiduelle de ($\Delta\rho_{\text{max}} = 0.241\text{e}\text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.230\text{e}\text{\AA}^{-3}$).

Les paramètres de l'affinement les plus pertinents sont illustrés dans le (Tableau 2). La numérotation des atomes, les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique relatifs à la structure décrite dans ce chapitre sont récapitulés dans les (Tableaux A2.3 et A2.4) de l'Annexe A2.

Tableau 2. Résultats d'affinement les plus pertinents du composé (**P2**).

Affinement en F^2	(P2)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0482
$wR(F^2)$	0.130
S	1.013
Nombre de réflexions	2146
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} (\text{e}\text{\AA}^{-3})$	0.241, -0.230

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés en calculant des cartes de Fourier différence tridimensionnelles et ensuite fixés en appliquant des contraintes géométriques sur les distances N–H et O–H (0.89 Å et 0.82 Å). Leurs facteurs d'agitation thermique ont été définis comme étant isotropes avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{X})$, tel que X est l'atome parent auquel l'hydrogène est lié.

²⁷ Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

²⁸ Burla, M. C., Caliandro, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 306-309.

²⁹ Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3-8.

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

IV.3. Programmes de visualisation de la structure :

Les représentations graphiques, les études cristallographiques et l'analyse des différentes interactions ont été réalisées à l'aide des logiciels *Ortep-3* [30], *Mercury 3.3.1* [31], *Platon* [32] et *Diamond 4.0 Beta 1* [33].

IV.4. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé (**P2**) est construite d'un cation 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène et d'un anion nitrate (Figure 3).

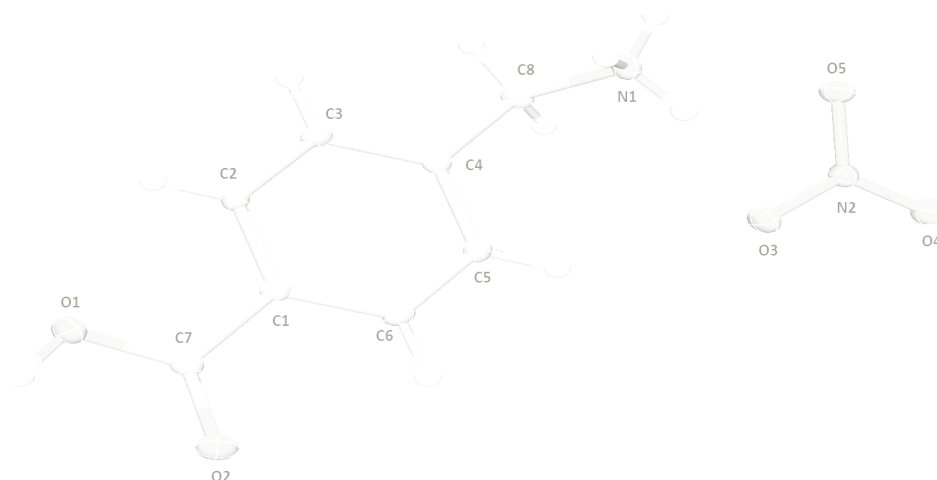


Figure 3. Ortep-3 de l'unité asymétrique de la structure du cristal (**P2**).

IV.5. Description de la structure :

L'empilement de la structure cristalline du composé (**P2**) peut être décrit comme une alternance de réseaux anioniques et de réseaux cationiques parallèlement à la direction [001], comme il est illustré à la (Figure 4).

³⁰ Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

³¹ Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389-397.

³² Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148-155.

³³ Crystal Impact (2014). *DIAMOND- Crystal and Molecular Structure Visualization, version 4.0 Beta 1*. Crystal Impact, H.Putz & K.Brandenburg GbR, Bonn, Germany.

Chaque réseau anionique ou cationique est constitué de dimères, reliés par l'action d'un élément de symétrie, de telle sorte qu'elle forme quatre couches superposées (molécules A-D) dans le plan (bc) (Figure 4). Les couches anioniques se situent à $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$ le long de l'axe c , et les couches cationiques viennent s'insérer entre elles à $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ suivant la même direction.

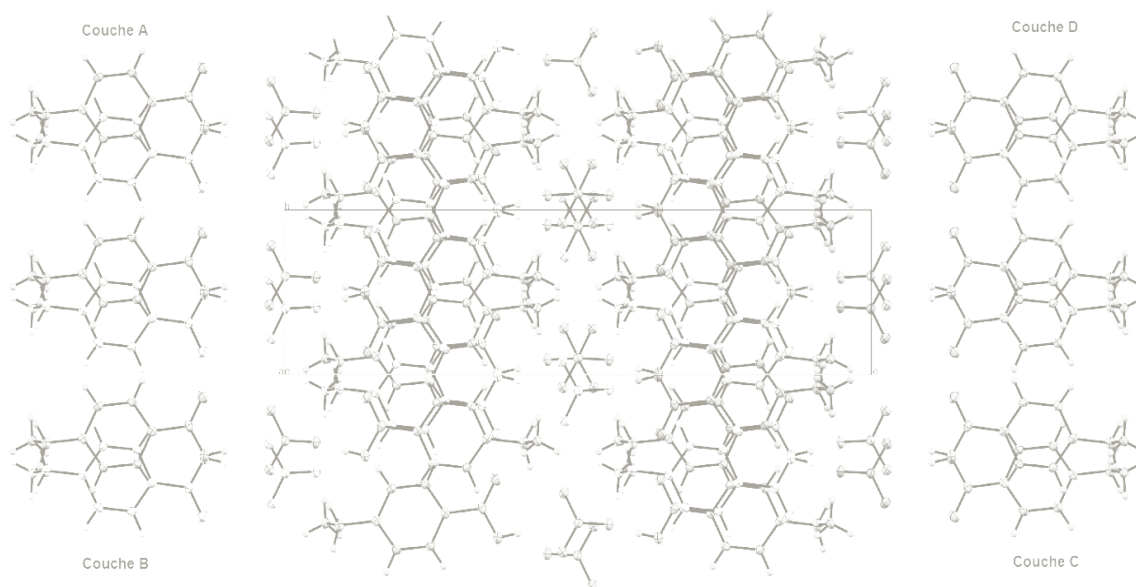


Figure 4. Empilement de la structure cristalline suivant le plan (bc) visualisant les couches quaternaires superposées dans la structure de (**P2**).

IV.5.a. Entités cationiques :

Les valeurs des longueurs et angles des liaisons du cycle aromatique sont comparables à celles observées dans le *zwitterion* 4-(ammoniométhyl)benzoate (**4AMB**) [6]. La liaison $C_{\text{Aromatique}}-C_{\text{Carboxyle}}$, entre le groupement carboxyle et le carbone C1 du noyau benzénique de 1.487(3) Å, est légèrement plus courte que celle mesurée pour (**4AMB**) de valeur égale à 1.509(4) Å, indiquant ainsi que la déprotonation du groupement carboxyle n'a pas eu lieu dans le cristal (**P2**).

Quant à la longueur de la liaison C8-N1, entre le carbone du méthylène et le groupement ammonium, elle est plus longue [1.486(3) Å pour (**P2**) et 1.472(4) Å pour (**4AMB**)], ce qui peut être justifié par le fait que l'ammonium dans le dérivé nitraté soit engagé dans la formation d'un nombre plus important de liaisons hydrogène fortes en comparaison avec la forme *zwitterion*. Le noyau aromatique dans les cations de (**P2**) est essentiellement planaire avec une déviation maximale de 0.009 Å mesurée pour l'atome C1 par rapport au plan moyen. L'angle dièdre entre le plan moyen du cycle aromatique et le plan moyen formé par les atomes de la fonction carboxylique C-CO₂ est de 3.95°.

Cependant la valeur qui correspond au même angle pour (**4AMB**) est de 6.86° . Tous les distances et angles de liaison dans le composé (**P2**) sont consignés dans le (Tableaux A2.5 et A2.6) de l'Annexe A2.

IV.5.b. Entités anioniques :

Les anions nitrate présentent des distances N–O et des angles de liaisons O–N–O comparables à ceux observés dans quelques composés à transfert de protons dérivés de nitrate, en l'occurrence le nitrate de 2,5-Diméthylanilinium (**NDMA**) [34], le nitrate de mélaminium (**NDM**) [35] et le nitrate de 2-Amino-5-cyanopyridinium (**NACP**) [36].

Les longueurs des liaisons N–O ainsi que la valeur moyenne relatives à ces deux composés et celles observées dans le présent travail sont récapitulées dans le tableau suivant (Tableau 3). De plus, les (Tableaux A2.6 et A2.7) de l'Annexe A2 présentent les angles des liaisons et les angles de torsion autour des anions nitrate dans le cristal (**P2**).

Tableau 3. Longueurs des liaisons N–O (Å) autour des nitrates constitutifs de (**P2**) et quelques dérivés à base de nitrate.

	(P2)	(NDMA) [33]	(NDM) [34]	(NACP) [35]
N2–O3	1.242(2)	1.216(2)	1.244(2)	1.239(2)
N2–O4	1.243(2)	1.2525(14)	1.245(2)	1.239(2)
N2–O5	1.255(2)	1.2525(14)	1.250(2)	1.249(2)
<N2–O>	1.246(2)	1.240(1)	1.246(2)	1.242(2)

De même pour les cations, les anions se rassemblent en dimères de type A-B (anions dessinés en violet et gris) et de type C-D (anions représentés en vert et en jaune) dans le plan (*ab*) et forment ainsi des doubles couches qui s'alternent en zig-zag parallèlement à la direction [100] et se développent continuellement le long de [010]. Les doubles couches séparées d'une distance de 3.306 Å (distance entre anions A et C ou anions B et D) se superposent parallèlement au plan (*bc*) en créant des multicouches A-B-C-D (Figure 5).

³⁴ Smirani, W. & Rzaigui, M. (2009). *Acta Cryst.* E65, o1917.

³⁵ Tanbug, R., Kirschbaum, K. & Pinkerton, A. A. (1999). *J. Chem. Cryst.* 29(1), 45-55.

³⁶ Dai, J. (2008). *Acta Cryst.* E64, o1899.



Figure 5. Multicouches formées à partir de la superposition des anions A, B, C et D dans le plan (bc).

IV.6. Liaisons hydrogène :

La structure du composé (**P2**) présente un réseau tridimensionnel avec un total de cinq liaisons hydrogène faisant interagir tous les hétéro-atomes jouant le rôle de donneurs d'hydrogène. Les différentes entités anioniques et cationiques forment ainsi des interactions de type cation-anion et cation-cation (Figure 6 et Tableau 4).

Tableau 4. Liaisons hydrogène de type cation-cation et cation-anion dans le cristal (**P2**).

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
O1-H1...O5 ⁱ	0.82	1.87	2.681(2)	172.0
O1-H1...N2 ⁱ	0.82	2.63	3.362(2)	149.0
N1-H1A...O2 ⁱⁱ	0.89	1.92	2.806(2)	178.0
N1-H1B...O4 ⁱⁱⁱ	0.89	2.06	2.907(2)	157.0
N1-H1C...O5	0.89	2.48	2.994(2)	117.0
N1-H1C...O3	0.89	2.22	3.009(2)	148.0
C8-H8A...O5 ^{iv}	0.97	2.58	3.524(3)	164.0

Codes de symétrie :

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

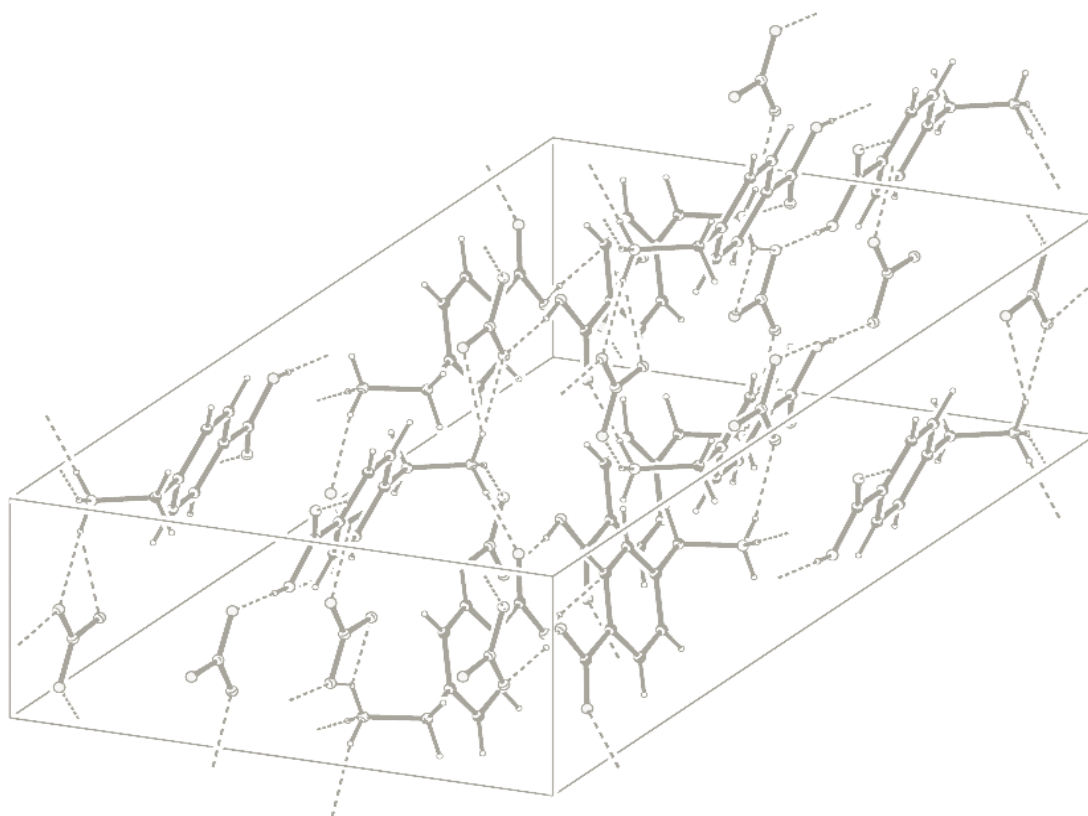


Figure 6. *Projection en perspective visualisant les liaisons hydrogène dans la structure cristalline de (P2).*

IV.6.a. Liaisons cation-cation :

Chaque cation 4-(Ammoniométhyl)carboxybenzène est entouré de deux autres cations (Figure 7.a) auxquels il est connecté par le biais de la liaison hydrogène N1–H1A...O2 [2.806(2) Å] qui s’auto-assemble pour engendrer des chaînes infinies en forme de zig-zag le long de la direction [010], construites principalement de neuf motifs dont un donneurs et un accepteurs, et décrites par le graphe unitaire C(9) [37- 40] (Figure 7.b).

³⁷ Etter, M. C. (1990). *Chem. Res.* 23, 120-126.

³⁸ Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* B46, 256-262.

³⁹ Etter, M. C. (1991). *J. Phys. Chem.* 95, 4601-4610.

⁴⁰ Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1555-1573.

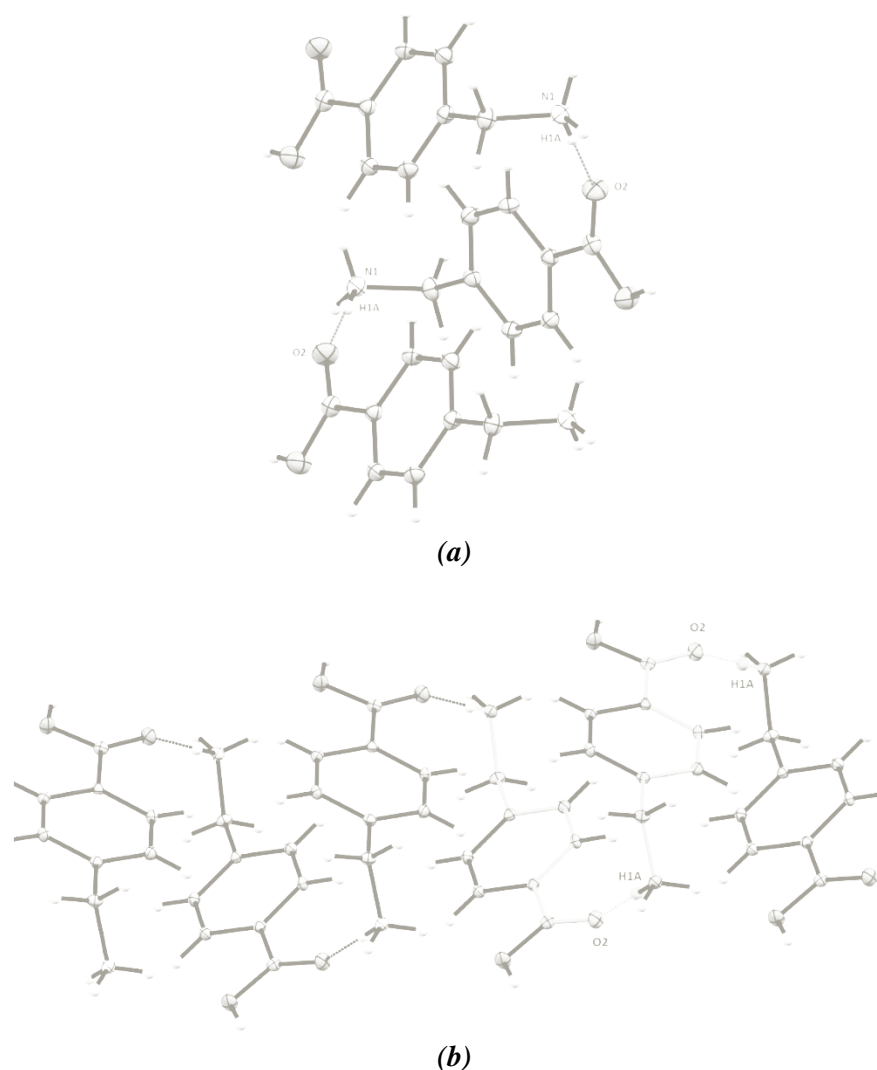


Figure 7. a) Interaction cation-cation et b) formation de chaînes infinies à partir de la liaison N1–H1A...O2.

IV.6.b. Liaisons cation-anion :

Les cations forment quatre liaisons hydrogène intermoléculaires dont une de type O–H...O et trois de type N–H...O, avec trois anions nitrate situés à (x, y, z) , $(x, -y+1/2, z+1/2)$ et $(x, y+1, z)$ (Figure 8.a). Le résultat de la combinaison des deux interactions cation-anion N1–H1C...O5 [2.994(2) Å] et N1–H1B...O4 [2.907(2) Å] est une chaîne infinie $C^2_2(6)$, à six éléments avec deux accepteurs et deux donneurs, qui s'étale suivant la direction [010]. Les chaînes $C^2_2(6)$ s'associent avec les chaînes C(9) résultant de l'auto-assemblage cationique par l'intermédiaire de la liaison hydrogène O1–H1...O5 [2.681(2) Å], en établissant ainsi des couches infinies parallèles au plan (bc) (Figure 8.b).

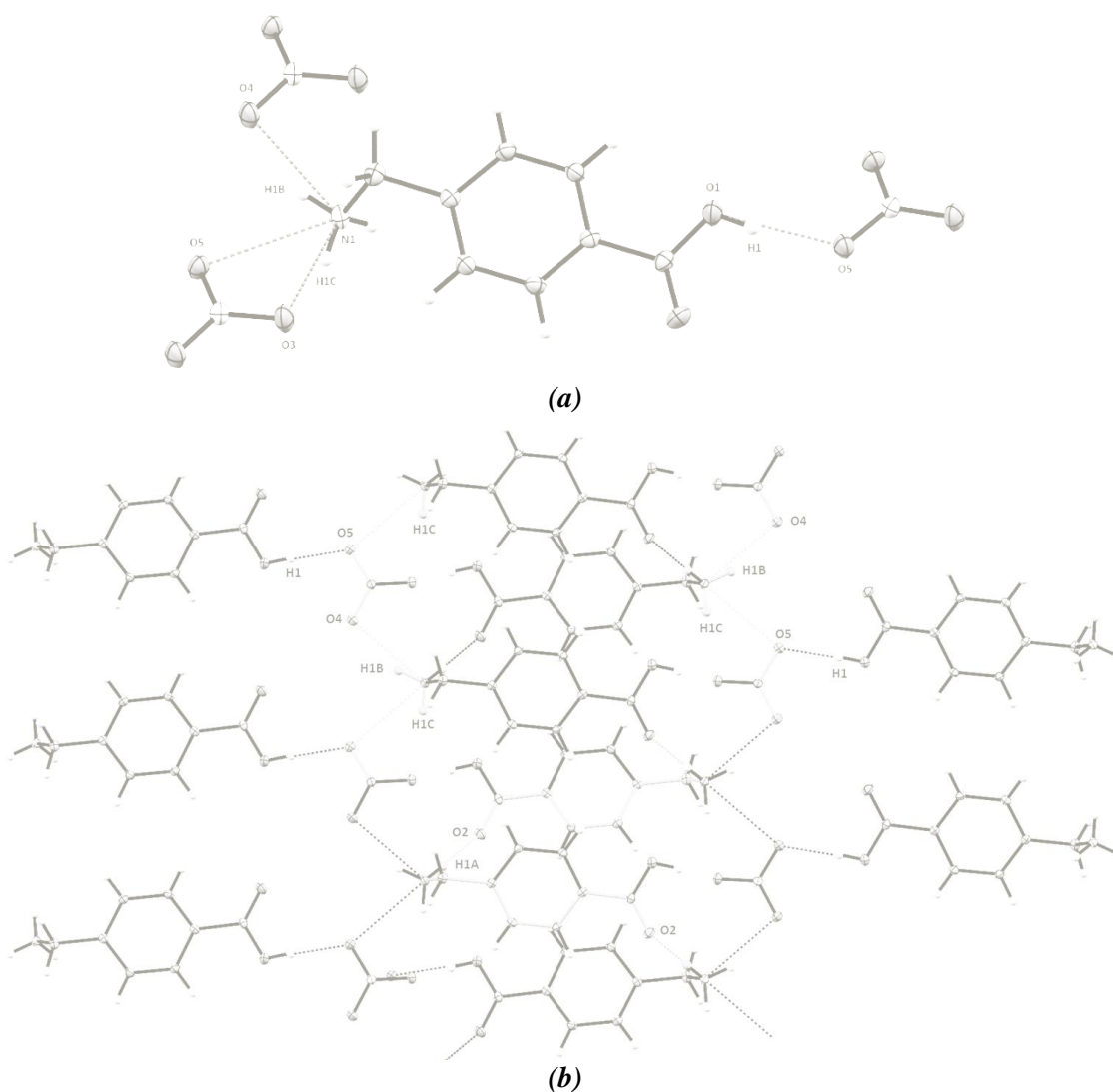


Figure 8. a) Liaisons hydrogène formées autour des cations de (P2),
 b) Feuilletés en forme de zig-zag construits à partir des chaînes infinies $C^2_2(6)$ et $C(9)$, et reliés par l'interaction $O1-H1 \dots O5$.

Il en est de même pour les deux liaisons $N1-H1B \dots O4$ et $N1-H1C \dots O3$ [3.009(2) Å], qui s'assemblent en produisant ainsi des chaînes infinies $C^2_2(6)$ parallèles à la direction [010]. De plus, la liaison hydrogène $O1-H1 \dots O5$ unit ces chaînes ensemble afin de former des cycles $R^5_5(29)$, à cinq donneurs et cinq accepteurs, qui par conséquent créent à leur tour des couches bidimensionnelles parallèles au plan (100).

Ces mêmes couches peuvent être décrites comme étant une succession de cycles-accolés, $R^2_1(5)-R^5_5(29)-R^2_1(5)$, façonnés de l'alternance des cycles $R^5_5(29)$ mentionnés précédemment et des cycles à cinq membres $R^2_1(5)$ issus des interactions $N1-H1C \dots O3$ et $N1-H1C \dots O5$ (Figure 9).

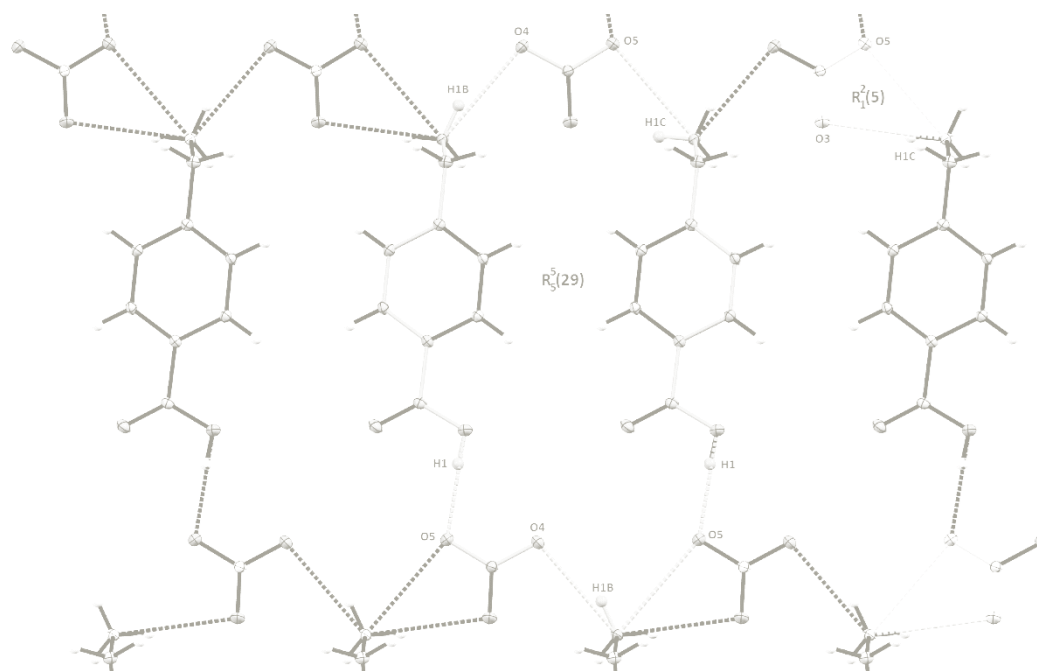
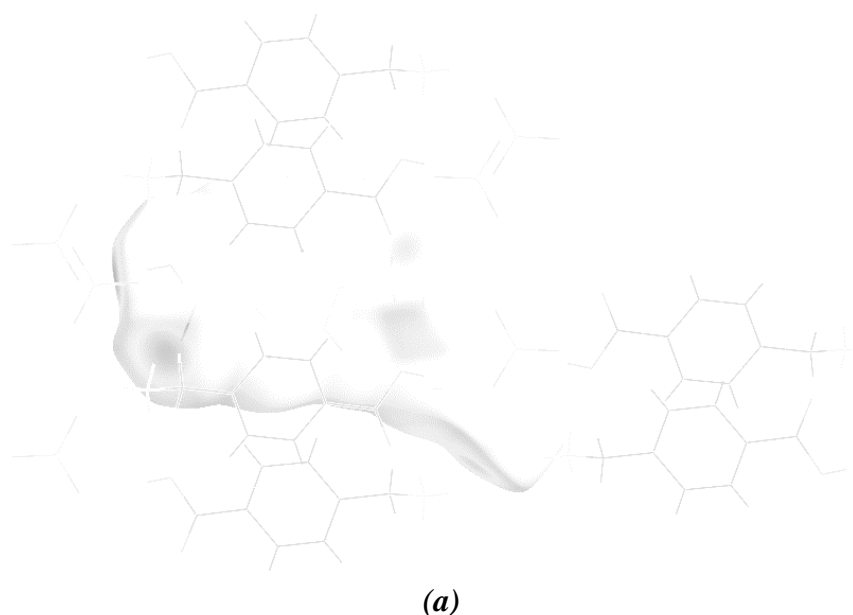


Figure 9. Cycles $R^5_5(29)$ et $R^2_1(5)$ produisant des couches bidimensionnelles parallèles au plan (100).

V. ANALYSE DE LA SURFACE HIRSHFELD :

Une analyse de la *surface Hirshfeld* autour du composé à transfert de protons (nitrate de 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène) a été menée afin de déterminer toutes les interactions intermoléculaires présentes au sein de la structure cristalline du composé (**P2**) et d'identifier la nature des atomes qui participent à leur formation. La (Figure 10) illustre l'environnement moléculaire autour de la *surface Hirshfeld* englobant les molécules de (**P2**).



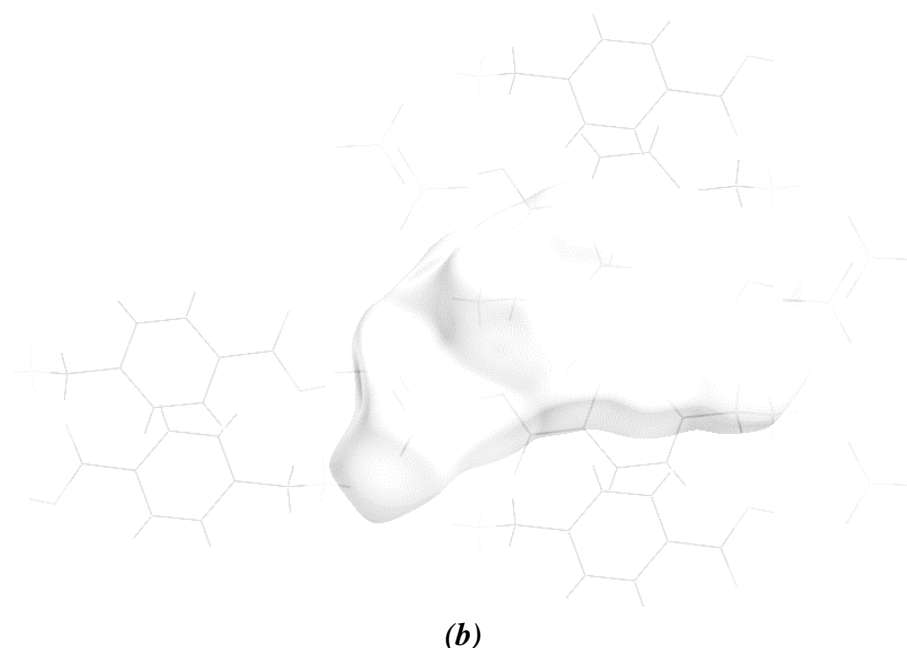
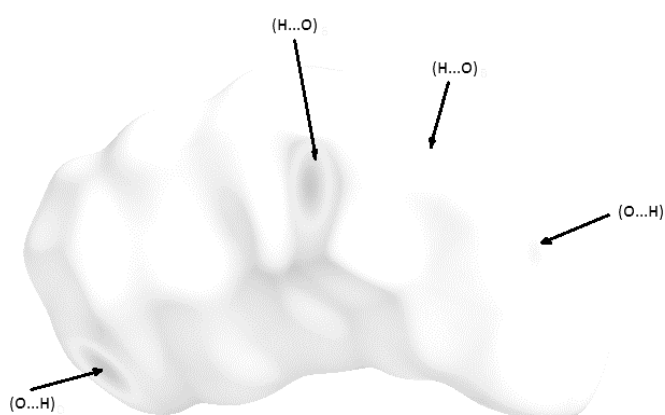


Figure 10. a) Environnement moléculaire autour de la surface Hirshfeld entourant le cristal (**P2**), b) Rotation de 180°.

Cet environnement, visualisé avec le programme *CrystalExplorer* [41], est construit principalement à partir des anions et des cations constitutifs du cristal. Le mode de représentation d_{norm} de la *SH* englobant le composé (**P2**) est dépeint à la (Figure 11). Ce mode de représentation résume les principales interactions intermoléculaires au sein du cristal en les attribuant aux taches rouges présentes sur la *SH* dont la position indique des donneurs ou accepteurs d'hydrogène.



⁴¹ Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.

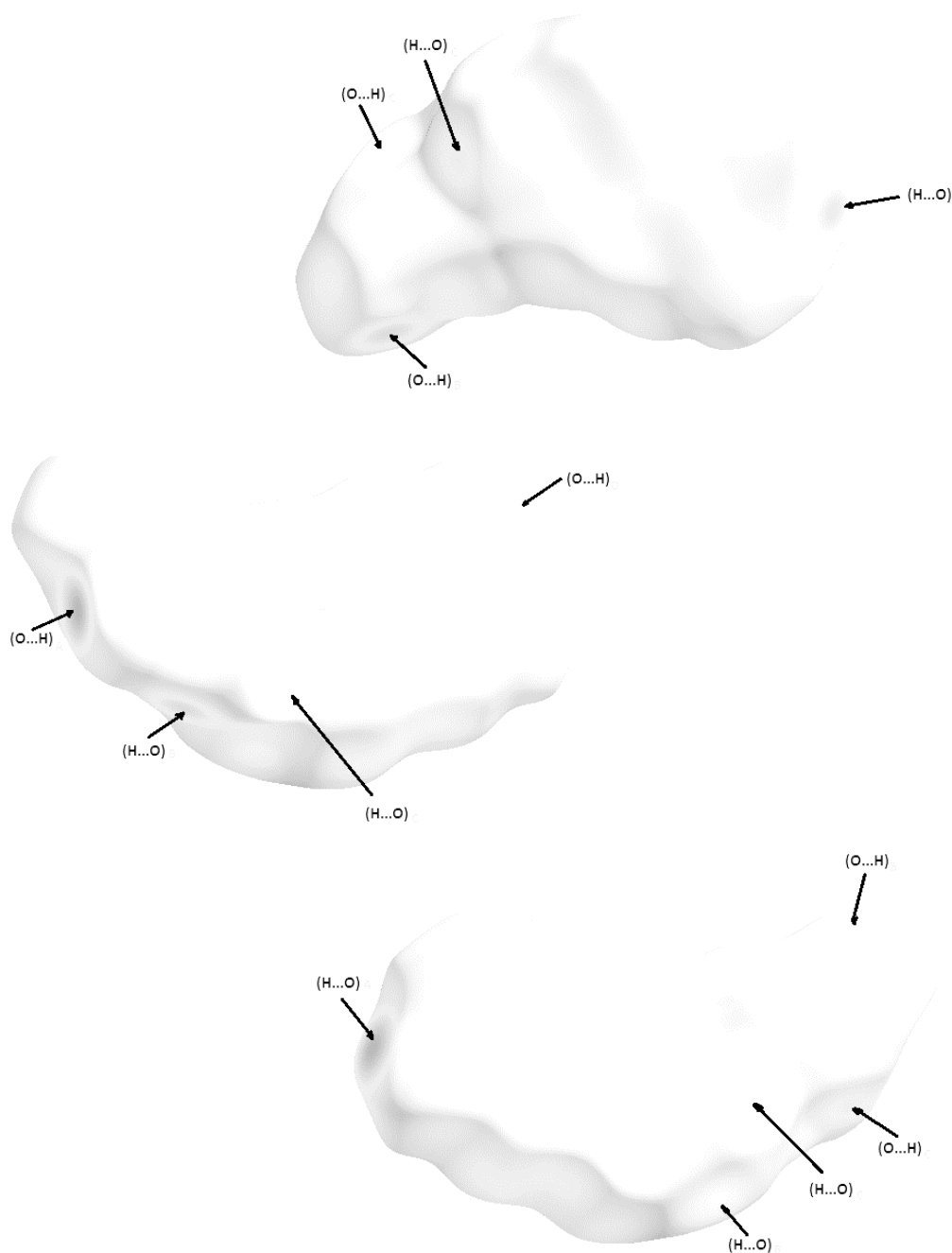
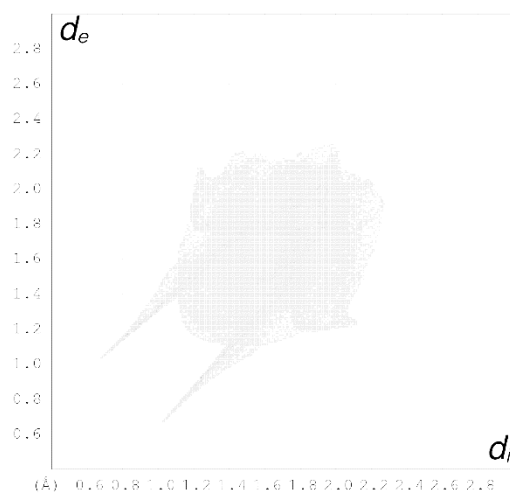


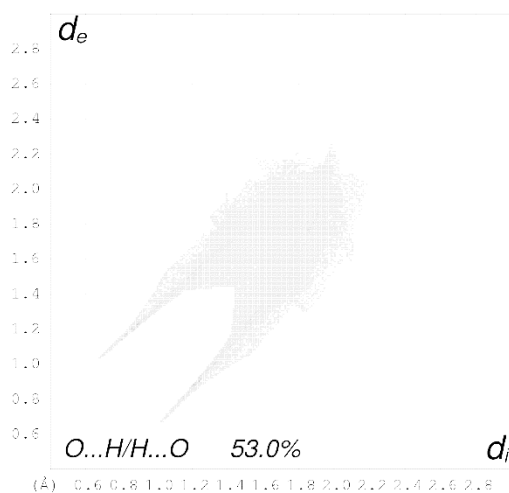
Figure 11. Représentation d_{norm} de la SH indiquant des taches rouges attribuables aux interactions intermoléculaires O–H...O, N–H...O et C–H...O.

La (Figure 12.a) illustre le *graphique 2D* issu de tous les contacts qui contribuent à la SH autour des entités anionique et cationique dans le cristal (**P2**). Les deux pics pointus de la (Figure 12.b) désignent les contacts de type O...H/H...O qui représentent la moitié de la participation totale (53.0%) à la SH autour du composé. Ces contacts sont succédés par ceux de type H...H (22.9%), représentés avec un amas de point accumulés au niveau de la diagonale du graphique (Figure 12.c), et des contacts de type C...H/H...C (10.7%) sous forme de deux ailes symétriques situés de part et d'autre de la diagonale (Figure 12.d).

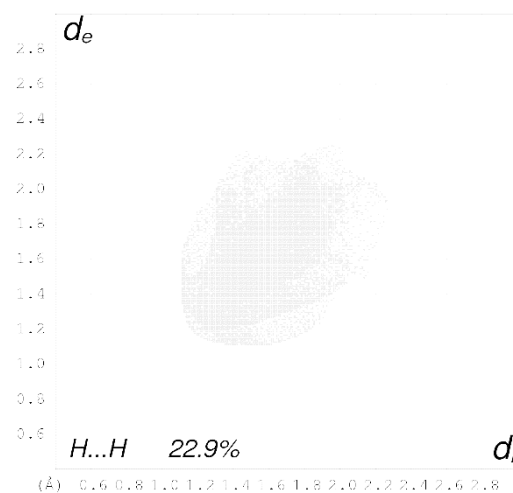
Quant aux contacts plus faibles de type C...C, O...O, C...O/O...C et O...N (Figure 128.e-h), ils constituent chacun une contribution de moins de 5.0% à la totalité des interactions intermoléculaires observées.



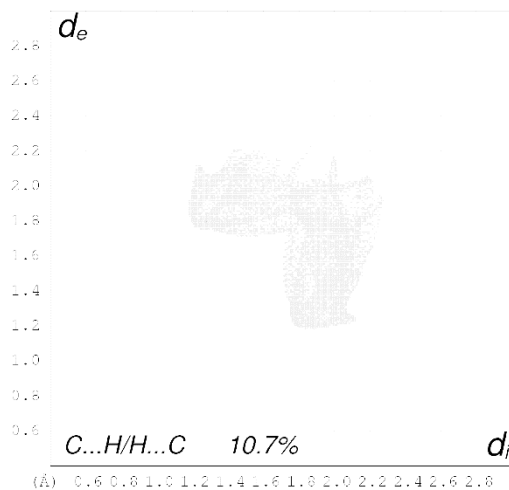
(a)



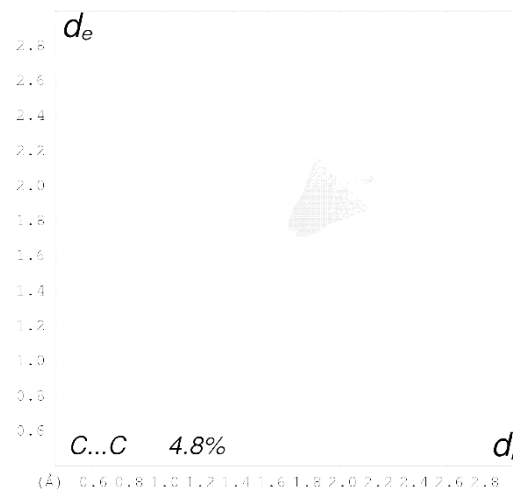
(b)



(c)



(d)



(e)

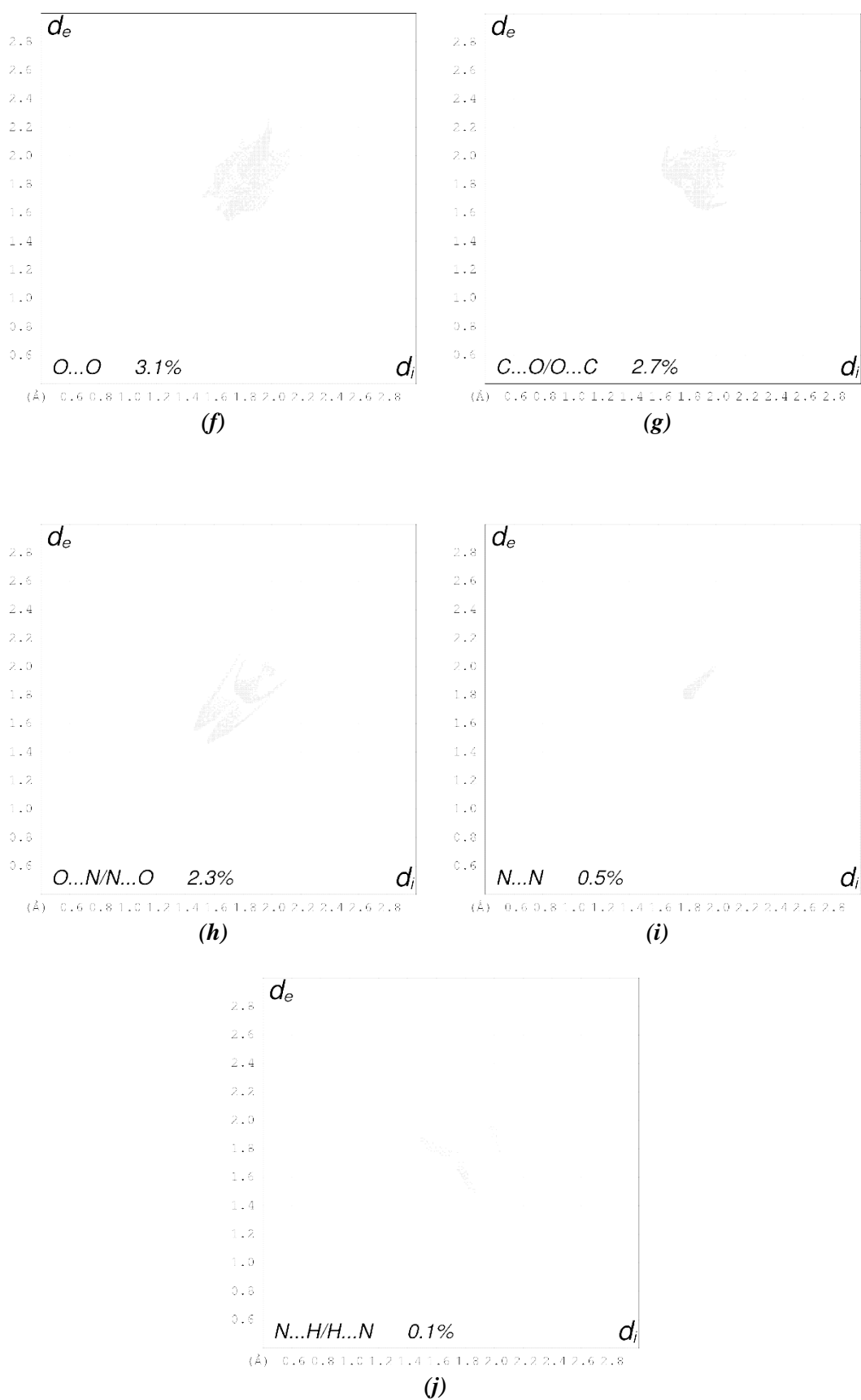


Figure 12. Graphiques 2D exhibant la contribution des interactions intermoléculaires à la SH entourant le composé (P2).

V.1. Contacts de type O...H/H...O :

Avec une contribution de 53.0% à l'ensemble des interactions assurant la cohésion entre les différents anions et cations appartenant au cristal (**P2**), les contacts O...H/H...O ont été examinés en considérant le fait qu'ils soient issus des entités anioniques ou des entités cationiques en construisant la *surface Hirshfeld* autour des anions et des cations séparément. Il est à noter que l'*empreinte digitale* de la (Figure 12.b) présente une distribution de points avec de proches contacts à environ 1.70 Å.

V.1.a. Contacts de type O...H :

La (Figure 13.a) illustre la contribution des contacts O...H à la *SH* construite autour des anions. Tandis que le graphique dépeint à la (Figure 13.b) démontre la relation entre les paires (d_i , d_e) issues du même type des contacts entourant les cations.

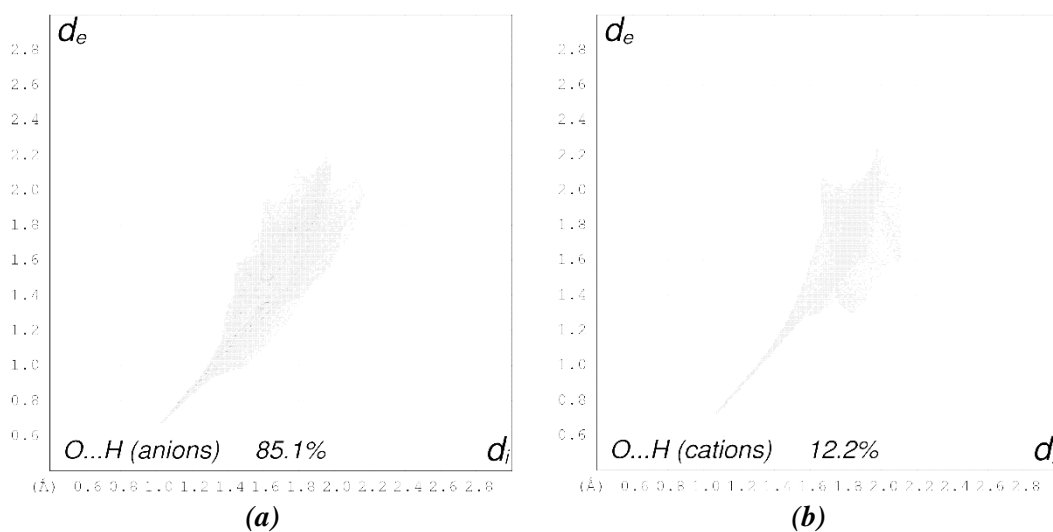


Figure 13. Graphiques 2D représentant la contribution des contacts O...H à la *SH* établie autour a) des anions et b) des cations constitutifs du cristal (**P2**).

V.1.a.1. Autour des anions :

La nature des anions nitrates fait qu'ils soient prédominés principalement de contacts O...H de type anion-cation dont la contribution est de 85.1%. Leur *graphique 2D* (Figure 13.a) sous forme de griffe exhibe une extrémité pointant vers la paire ($d_i = 1.02$ Å, $d_e = 0.68$ Å) dont les valeurs sont beaucoup plus petites que la somme des rayons de van der Waals des atomes d'oxygène et d'hydrogène (2.72 Å).

La construction du mode de représentation d_{norm} (Figure 14.a) a permis de noter l'existence de trois taches rouges sur la *surface Hirshfeld* englobant les anions dans la région ($1.02 \text{ \AA} \leq d_i \leq 1.52 \text{ \AA}$, $0.68 \text{ \AA} \leq d_e \leq 1.20 \text{ \AA}$). La couleur et la taille de ces taches varient suivant la nature et la force des contacts en question. Ayant une distance égale à 1.70 \AA , la tache la plus large et la plus intense, désignée avec l'étiquette (1), est attribuée à l'interaction O...H-O issue de l'oxygène anionique O5 logé à l'intérieur de la surface et de l'hydrogène H1 appartenant au groupement carboxyle situé à l'extérieur de la SH.

Quant aux deux autres taches (étiquettes (2) et (3)), elles résultent du rapprochement des deux oxygènes anioniques O3 et O5 localisés sous la SH et du groupement ammonium d'un cation participant avec son hydrogène H1C, respectivement. Ces contacts anions-cations, de distances (2.00 \AA et 2.40 \AA) beaucoup plus inférieures à la somme des rayons de van der Waals de l'oxygène et de l'hydrogène, sont assignés aux interactions de type O... H-N.

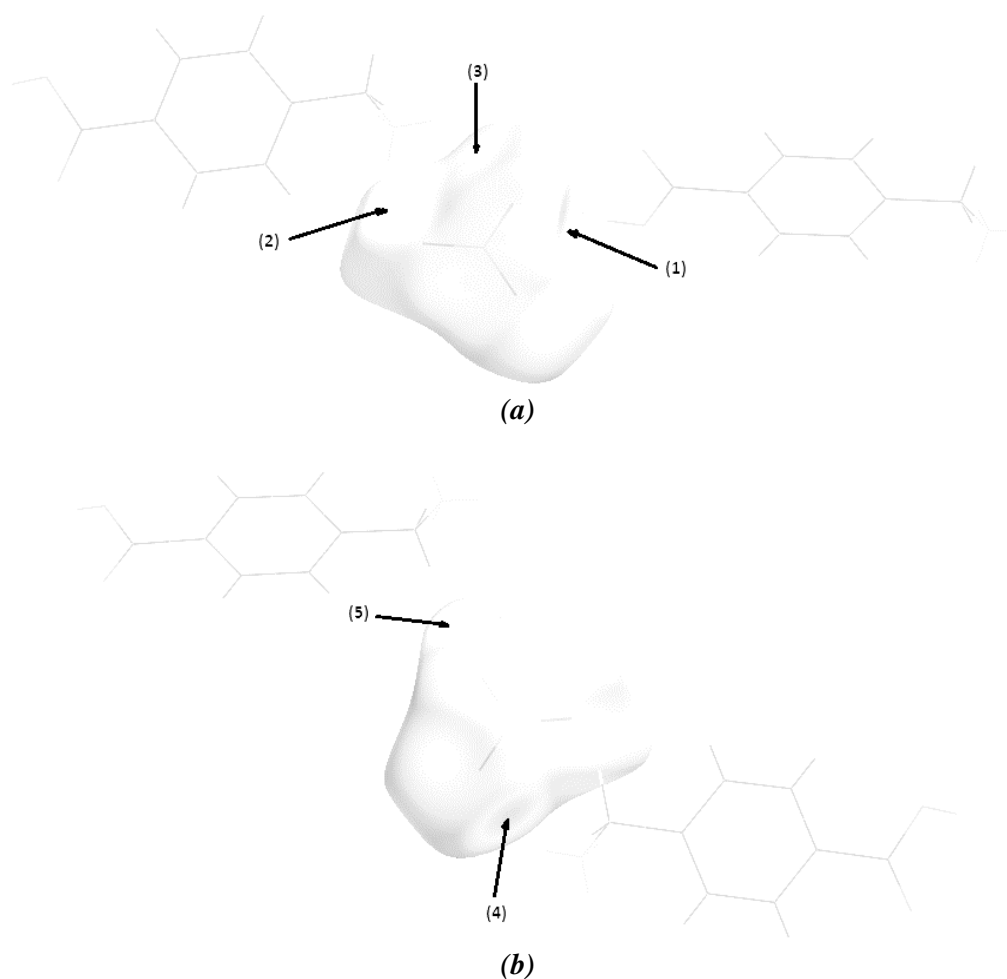


Figure 14. a) Représentation d_{norm} de la SH visualisant les contacts O...H autour des anions, b) Rotation de 180° .

Par ailleurs, un second groupe de taches a été observé en faisant une rotation de 180° par rapport à la première projection. Une autre interaction $O\dots H-N$ issue de l'oxygène O4 et de l'hydrogène H1B, lié au groupement ammonium, est repérée avec l'étiquette (4) de la (Figure 14.b). Cette interaction est définie par la paire ($d_i = 1.18 \text{ \AA}$, $d_e = 0.80 \text{ \AA}$) située au bout de la griffe (Figure 14.a). Quant à la vignette (5), elle marque la présence d'un autre type d'interaction anion-cation entre les atomes d'oxygène O5 et d'hydrogène H8A appartenant au groupement méthylène ; en l'occurrence l'interaction $O\dots H-C$.

V.1.a.2. Autour des cations :

La contribution des contacts $O\dots H$ à l'ensemble des interactions intermoléculaires constitutives de la SH établie autour des cations est de 12.2%. L'extrémité du diagramme 2D ayant la forme d'une griffe (Figure 13.b) est localisée au niveau du point ($d_i = 1.09 \text{ \AA}$, $d_e = 0.72 \text{ \AA}$). Ce diagramme présente plusieurs paires (d_i , d_e) dont la somme est inférieures ou égales à la somme des rayons de Van der Waals des atomes considérés (2.72 \AA).

L'examen du mode de représentation d_{norm} de la SH autour des cations a mis en évidence l'existence d'un seul contact $O\dots H$ autour des cations 4-carboxy-8-toluidiniums. Ce contact de type cation-cation [étiquette (6) de la (Figure 15)] est issu de l'oxygène terminal du groupement carboxylique O2 et l'hydrogène H1A du groupement ammonium. Etant attribué à l'interaction $O\dots H-N$ et désigné avec l'étiquette (6), ce contact appartient à la région des proches contacts et est identifié avec la paire pointant vers ($d_i = 1.09 \text{ \AA}$, $d_e = 0.72 \text{ \AA}$), qui représente l'extrémité de la griffe définissant les contacts $O\dots H$.

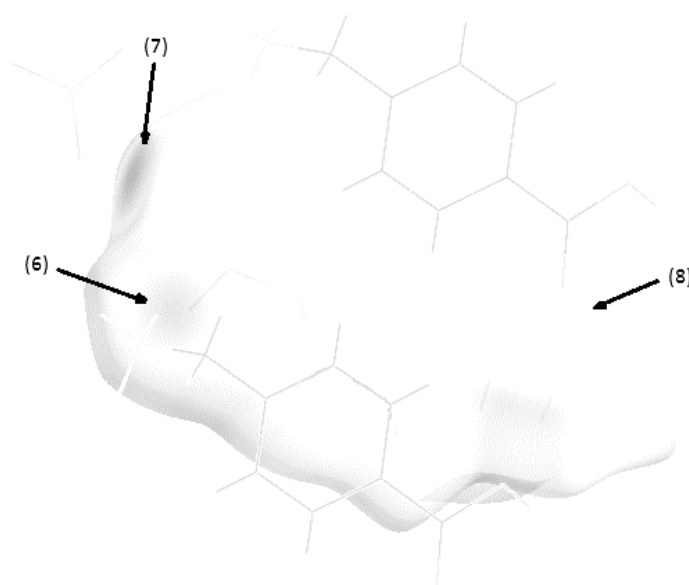


Figure 15. Mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld visualisant les contacts cation-cation et cation-anion.

V.1.b. Contacts de type H...O :

La (Figure 16.a) illustre le *graphique 2D* des contacts H...O qui participent à la *SH* entourant les cations 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène dans le cristal (**P2**). La contribution de ces contacts est de 36.2% par rapport à l'ensemble des interactions intermoléculaires avec une distance de proches contacts d'environ 1.70 Å.

Les *surfaces Hirshfeld*, dépeintes aux (Figures 16.b et 15) et construites à partir de la fonction d_{norm} de la surface englobant les cations du composé (**P2**), démontrent la présence d'interactions réciproques à celles observées autour des anions. Cinq interactions entre cation-anion, dont trois de type N-H...O (taches rouges marquées avec les étiquettes (9), (10) et (11) qui résultent des interactions réciproques aux interactions désignées avec (4), (3) et (2), décrites précédemment), une de type O-H...O (étiquette (7) réciproque à (1)) et une de type C-H...O (étiquette (12) réciproque à (5)), représentent l'environnement moléculaire autour de la *SH* englobant les anions du cristal (**P2**). De plus, un contact de type cation-cation, marqué avec l'étiquette (8) et illustré à la (Figure 15), a été observé et attribué à l'interaction N-H...O. Cette interaction est la réciproque de celle de type O...H-N décrite précédemment (étiquette (6) de la (Figure 15)).

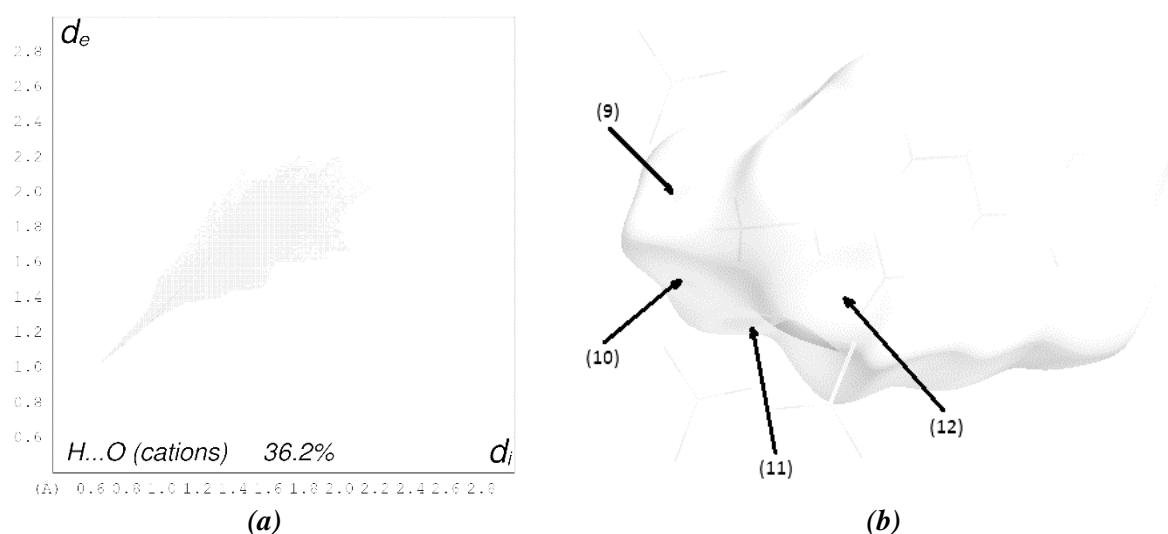


Figure 16. a) *Graphique 2D* représentant la contribution des contacts H...O à la *SH* autour des cations, b) *SH* établie à partir de la fonction d_{norm} mettant en évidence les contacts H...O entre cations et anions.

V.2. Contacts de type H...H :

L'amas des points centrés au niveau de la diagonale du diagramme 2D représente 22.9% de la contribution totale à la *SH* dessinée autour du composé (**P2**) et 27.7% par rapport à l'ensemble des interactions intermoléculaires entourant ses cations (Figure 12.c).

Cette figure démontre une distribution des points (d_i , d_e) dans la région ($d_i \leq 1.18 \text{ \AA}$, $d_e \leq 1.18 \text{ \AA}$) et détermine son extrémité située à ($1.18 \text{ \AA} \leq d_i \leq 1.20 \text{ \AA}$, $1.18 \text{ \AA} \leq d_e \leq 1.20 \text{ \AA}$) qui identifie quelques paires (H, H) dont les valeurs s'approchent de la définition d'un proche contact significatif. Quant à la (Figure 17), elle illustre la fonction d_e dessinée sur la *surface Hirshfeld* englobant les cations. Il est important de signaler la présence de plusieurs taches jaunes situées sur la surface de la représentation d_e et issues de la proximité des différents atomes d'hydrogène délimitant la *SH* qui entoure les cations, en générant ainsi des contacts H...H de type cation-cation.

Trois interactions C–H...H–C entre les hydrogènes des noyaux aromatiques ont été observées ; en l'occurrence : C3–H3...H2–C2 (étiquette (13)), C6–H6...H2–C2 (étiquette (16)) et l'interaction C5–H5...H3–C3 (étiquette (17)). Leurs interactions réciproques sont indiquées avec les vignettes (14), (21) et (22) de la (Figure 17), respectivement. Le plus proche contact est celui entre les hydrogènes H2 et H6, situé au niveau du point ($d_i = 1.22 \text{ \AA}$, $d_e = 1.20 \text{ \AA}$) qui fait partie de l'extrémité de la distribution des points du *graphique 2D*.

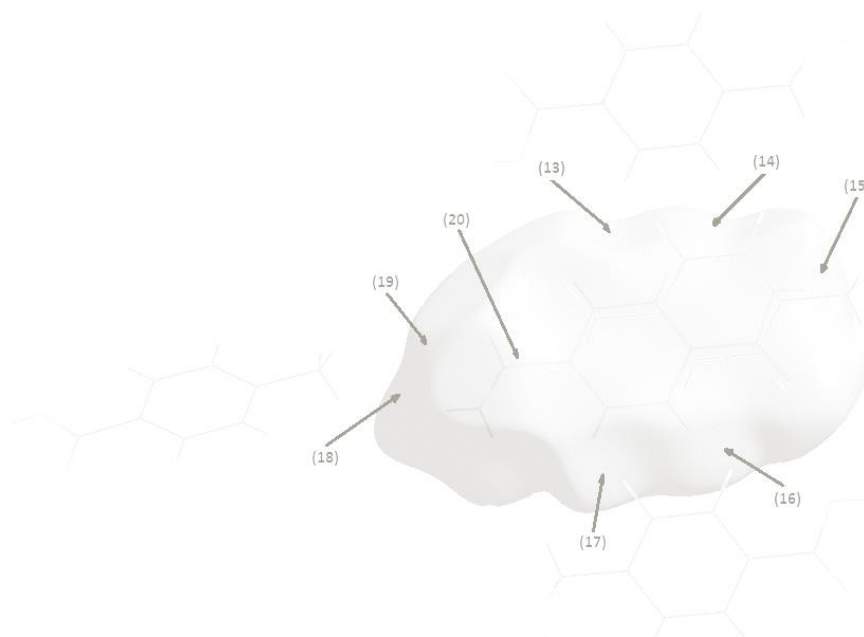


Figure 17. *Fonction d_e dessinée sur la SH entourant les cations du cristal (P2) et visualisant les contacts H...H.*

De plus, deux autres contacts H...H (étiquette (18) de la (Figure 17) et étiquette (23) de la (Figure 18)) sont attribués aux interactions N–H...H–C, issues de l'hydrogène H1B du groupement ammonium et des hydrogènes H8A et H8B liés au groupement méthylène, respectivement. Des interactions réciproques sont illustrées aux mêmes figures et représentées avec les vignettes (24) et (19), respectivement.



Figure 18. Rotation de 180° de la (Figure 17) mettant en valeur les contacts H...H.

L'hydrogène H1 du groupement carboxyle s'associe avec l'atome d'hydrogène H8A du groupement méthylène afin de donner naissance à une interaction non covalente de type O–H...H–C (étiquette (15)). Le même hydrogène établit une autre interaction de type O–H...H–N avec l'atome d'hydrogène H1C appartenant au groupement ammonium du cation situé à l'extérieur de la SH (étiquette (25)).

Ayant une distance supérieure à la somme des rayons de Van der Waals des atomes d'hydrogène, l'interaction O1–H1...H8A–C8 (2.85 Å) présente une interaction réciproque entre H8A et H1, étiquetée (20). Il en est de même pour l'interaction désignée avec l'étiquette (50), qui est située à ($d_i = 1.38$, $d_e = 1.42$) et est la réciproque de celle étiquetée (25).

V.3. Contacts de type C...H/H...C :

La relation entre d_i et d_e considérée comme étant l'*empreinte digitale* simplifiée des contacts établis entre les atomes de carbone et d'hydrogène situés de part et d'autre de la *surface Hirshfeld* entourant le composé à transfert de protons (**P2**) est dépeinte à la (Figure 12.d). Ce diagramme 2D montre que les contacts C...H/H...C participent avec 10.7% à la surface totale et sont représentés avec un amas de points sous forme de deux ailes distribuées symétriquement au niveau de la diagonale du diagramme. Ces mêmes contacts représentent 13.2% de l'ensemble des interactions interatomiques existant autour de la SH englobant les cations seulement, dont 7.8% pour les contacts C...H qui ont une distance de plus proches contacts valant 2.98 Å.

V.3.a. Contacts de type C...H :

Les contacts résultant de l'association des carbones logés à l'intérieur de la *SH* et des hydrogènes situés à son extérieur ont été visualisés sur la surface établie à partir de la fonction d_e afin d'identifier les atomes qui y sont impliqués (Figure 19). Sur cette représentation, il est possible d'observer une large tache jaune située au-dessus du noyau benzénique du cation (étiquette (26)), résultant de l'interaction $\pi\dots\text{H}-\text{C}$ entre les électrons π du benzène et l'hydrogène H6 appartenant au cycle aromatique adjacent. Cette interaction est de l'ordre de 2.98 Å, une valeur associée à l'extrémité de l'amas des points représentant l'aile inférieure, caractéristique des accepteurs d'hydrogène. Cette grandeur est légèrement supérieure à la somme des rayons de Van der Waals du carbone et de l'hydrogène (2.90 Å).

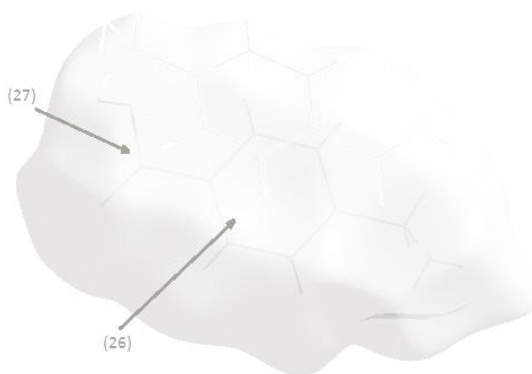


Figure 19. Mode de représentation d_e de la *SH* englobant les cations et visualisant les contacts C...H.

En outre, l'étiquette (27) est assignée à la tache localisée au niveau du carbone C7 du groupement carboxyle logé à l'intérieur de la *SH*. Cette tache est issue de l'interaction $\pi\dots\text{H}-\text{C}$ reliant les électrons π de ce carbone et l'hydrogène H5 du cycle benzénique situé de l'autre côté de la surface. Cette interaction correspond à la paire (d_e, d_i) pointant vers le point $(d_i = 1.80 \text{ \AA}, d_e = 1.28 \text{ \AA})$.

V.3.b. Contacts de type H...C :

L'analyse de la représentation d_i de la *SH* dessinée autour des cations (Figure 20) a permis de mettre en évidence la présence de deux taches jaunes sur la surface entourant les hydrogènes H6 et H5 faisant partie du cycle aromatique (étiquettes (28) et (29), respectivement). Ces taches résultent des contacts H...C formés entre ces deux hydrogènes et les électrons π localisés sur le cycle aromatique et le carbone C7 de la fonction carboxyle, respectivement, en générant ainsi des interactions C-H... π dont la valeur est entre 2.98 et 3.00 Å.

Ces interactions sont les réciproques de celles décrites dans le paragraphe précédent (étiquettes (26) et (27), respectivement).

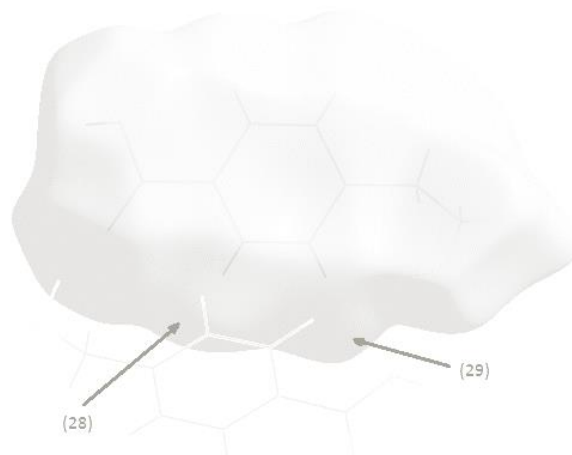


Figure 20. Représentation d_i de la SH dessinée autour des cations et illustrant les contacts H...C.

V.4. Contacts de type C...C :

La contribution des contacts émanant des atomes de carbone localisés sur les deux côtés de la SH, construite autour des entités anioniques et cationiques du cristal (**P2**) et autour des cations seulement, représente 4.8% (Figure 12.e) et 6.0% de la totalité des interactions intermoléculaires, respectivement. Afin d'identifier la nature de cette contribution, une SH englobant les cations du composé (**P2**) a été construite à partir de la fonction d_i de la surface. Il est intéressant d'y noter la présence d'un motif en forme de fleur à six pétales (étiquette (30) de la (Figure 21.a)) qui est représentatif d'une interaction de type $\pi... \pi$.

En outre, la SH dépeinte à la (Figure 21.b) illustre le mode de représentation *shape index* de la surface entourant les cations, qui a permis également de mettre en évidence l'existence d'interactions de type $\pi... \pi$, symbolisées sous forme de triangles ou de pétales juste au-dessus des carbones appartenant au cycle benzénique. Fait à remarquer, trois de ces pétales sont de couleur rouge, ce qui est spécifique d'une interpénétration plus importante des atomes de carbone du noyau dans cette région.

La valeur de cette interaction coïncide avec la paire ($d_i = 1.75 \text{ \AA}$, $d_e = 1.75 \text{ \AA}$) située à l'extrémité des taches vertes faisant partie de l'amas des points représentant la distribution des contacts C...C autour du cation.

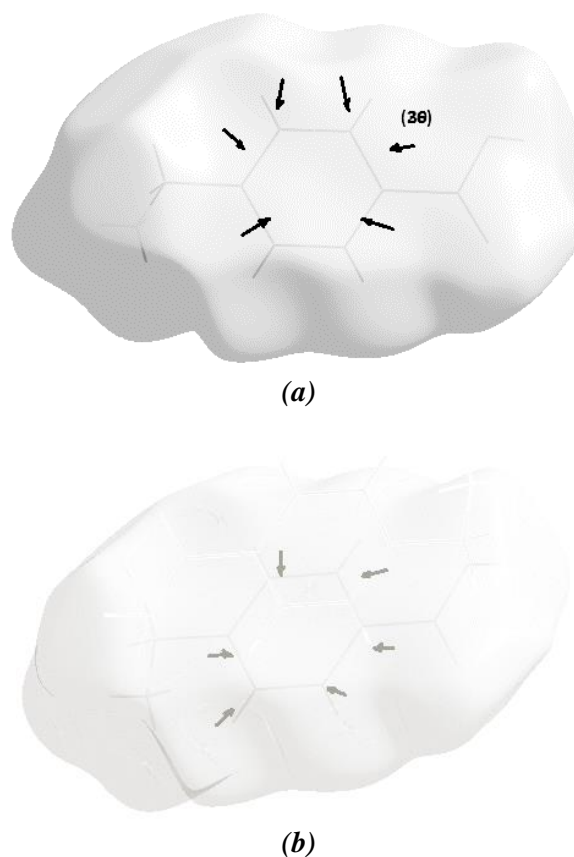


Figure 21. Fonctions a) d_i et b) shape index de la SH dessinée autour des cations illustrant les contacts intermoléculaires de type C...C.

V.5. Contacts de type O...O :

La (Figure 12.e) exhibe le graphique répertoriant la relation entre les distances d_i et d_e , caractéristiques des contacts O...O entre les différents atomes d'oxygène situés de part et d'autre de la SH établie autour des molécules au sein du composé (P2), dont la contribution est de 3.1% par rapport à l'ensemble des contacts présents dans la structure cristalline. La simplification de ce diagramme en considérant les contacts participant à l'environnement de chaque entité, constitutive du composé (P2), à part entière a abouti à deux empreintes digitales représentées dans les (Figures 22.a et 23.a).

V.5.a. Autour des anions :

Les contacts O...O représentent 5.6% de la totalité des contacts adjacents de la SH entourant les anions. Le graphique 2D de la (Figure 22.a) présente une distribution dispersée des points représentant les grandeurs d_i et d_e , avec une distance de 3.22 Å observée pour le plus proche contact O3...O5 (et son réciproque O5...O3). Etant marqué avec l'étiquette (31) (étiquette (51) pour son contact réciproque), ce contact a été identifié et attribué à l'interaction O_{paires} libres...O_{paires} libres, après avoir représenté la fonction *curvedness* (Figure 22.b) de la SH établie autour des anions.

De plus, deux autres interactions $O_{\text{paires libres}} \dots O_{\text{paires libres}}$ de type anion-anion sont issues des oxygènes anioniques O5 (étiquette (32)) et O4 (étiquette (33)) logés à l'intérieur de la surface et l'atome d'oxygène O5 situé de l'autre côté de celle-ci. L'interaction réciproque à cette dernière marquée avec l'étiquette (52) de la (Figure 22.b) est située à ($d_i = 1.60 \text{ \AA}$, $d_e = 1.75 \text{ \AA}$).

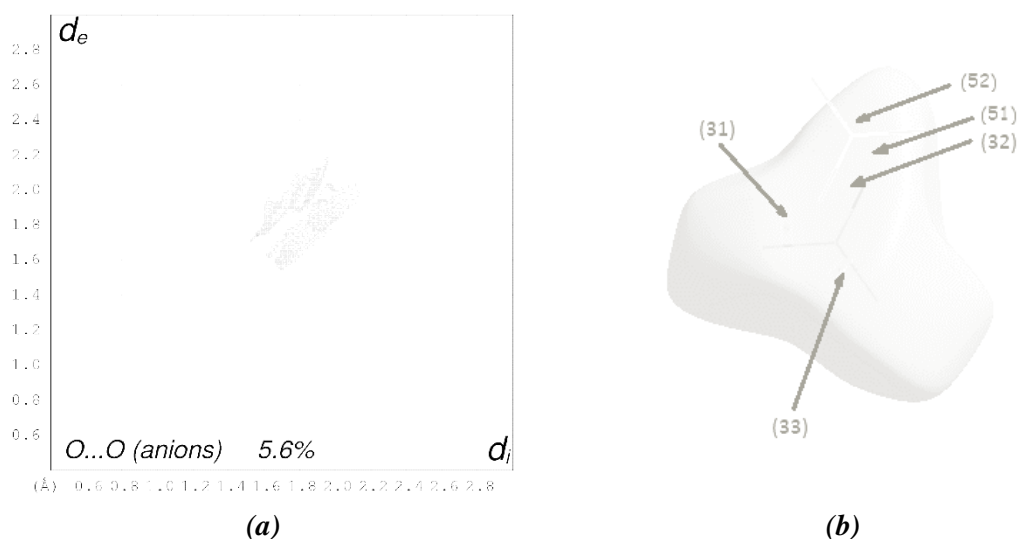


Figure 22. a) Empreinte digitale et b) fonction curvedness de la SH dessinée autour des anions visualisant les contacts $O \dots O$ de type anions-anions.

Outre les interactions $O_{\text{paires libres}} \dots O_{\text{paires libres}}$ entre anions-anions, deux contacts anions-cations ont été mis en évidence à la (Figure 21). Ces contacts qui résultent de l'association des oxygènes anioniques O4 et O3 avec l'oxygène cationique terminal O2 (étiquettes (34) et (53)) sont définis avec les paires des points ($d_i = 1.80 \text{ \AA}$, $d_e = 1.85 \text{ \AA}$) et ($d_i = 1.68 \text{ \AA}$, $d_e = 1.80 \text{ \AA}$), respectivement.

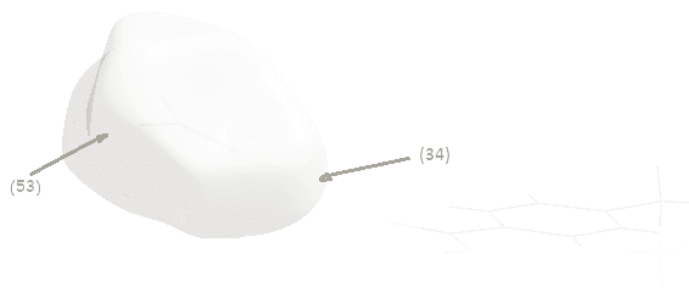


Figure 23. Représentation curvedness entourant les anions exhibant le contact anion-cation $O \dots O$.

V.5.b. Autour des cations :

Représentant 1.5% de l'ensemble des interactions intermoléculaires autour de la *SH* englobant les cations 4-(ammoniométhyl)carboxybenzènes du composé (**P2**) (Figure 24), les grandeurs des contacts O...O s'étalent dans la zone ($1.70 \text{ \AA} \leq d_i \leq 2.0 \text{ \AA}$, $1.62 \text{ \AA} \leq d_e \leq 2.2 \text{ \AA}$).

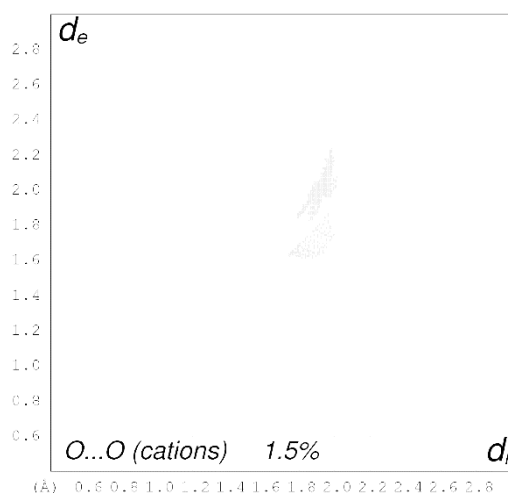


Figure 24. Empreintes digitales des contacts O...O entourant les cations.

La (Figure 25) visualise le contact O2...O4 (étiquette (36)), réciproque au contact (34) et associé à l'interaction de type cation-anion issue entre les doublets libres de l'oxygène terminal O2 du groupement carboxyle situé à l'intérieur de la *SH* et ceux de l'oxygène anionique O4. En outre, deux autres interactions O_{paires libres}...O_{paires libres} ont pu être visualisées grâce au mode de représentation *curvedness* de la *SH* entourant les cations.

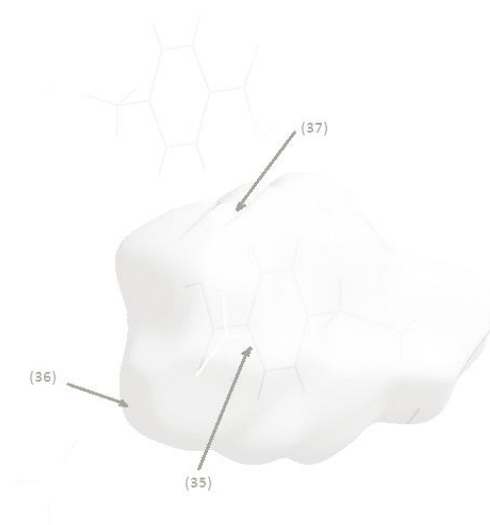


Figure 25. Mode de représentation *curvedness* de la *SH* autour des cations, visualisant les contacts O...O.

La première interaction (réciproque de (53)) est du même type (cation-anion), entre le même oxygène O2 et l'atome d'oxygène anionique O3 (étiquette (35)). Tandis que la deuxième, de type cation-cation, relie les oxygènes non-terminaux O1 des deux cations situés de part et d'autre de la surface (étiquette (37)), et sa position pointe vers la paire ($d_i = 1.85 \text{ \AA}$, $d_e = 1.85 \text{ \AA}$).

V.6. Contacts de type C...O/O...C :

L'établissement du *graphique 2D* (Figure 12.g) exhibant la relation entre les valeurs de d_i et d_e caractéristiques des atomes de carbone et d'oxygène situés des deux côtés de la *SH* dessinée autour du composé (**P2**) a permis d'examiner la contribution des contacts C...O/O...C qui représente 2.7% de la totalité des interactions intermoléculaires entourant le composé à transfert de protons. Ce même type de contacts participe avec 3.3% par rapport aux autres interactions reliant les cations présents sous la *SH* avec les molécules voisines.

Lors de l'examen de la (Figure 26) générée à partir du mode de représentation *shape index* de la *SH* englobant les entités cationiques, il s'est avéré qu'il existe un seul type de contacts C...O/O...C ; il s'agit des contacts cations-cations. Sur la même figure, deux taches orange ont été observées au-dessus des oxygènes appartenant au groupement carboxyle O1 et O2. Ces taches (étiquettes (38) et (39), respectivement), représentant les contacts O...C, sont attribuées aux interactions $O_{\text{paires libres}} \dots \pi$ résultant des doublets libres de ces deux oxygènes et des électrons π délocalisés au niveau des carbones C5 et C3 émanant du noyau benzénique.

Des contacts réciproques C...O, issus des mêmes atomes impliqués précédemment et marqués avec les étiquettes (40) et (41), sont associés aux interactions $\pi \dots O_{\text{paires libres}}$ et localisés au niveau des paires ($d_i = 1.82 \text{ \AA}$, $d_e = 1.78 \text{ \AA}$) et ($d_i = 1.82 \text{ \AA}$, $d_e = 1.62 \text{ \AA}$), respectivement.

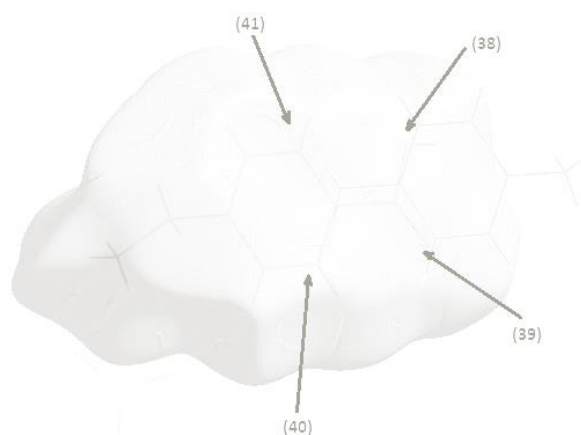


Figure 26. Fonction *shape index* dessinée sur la *SH* entourant les cations de (**P2**) et représentant les contacts C...O/O...C.

V.7. Contacts de type N...O/O...N :

La construction des *empreintes digitales* caractéristiques des contacts N...O/O...N présents autour des anions a révélé que ceux-ci représentent une proportion importante (7.6%) des contacts interatomiques issus des molécules adjacentes des anions (Figure 27) par rapports à ceux (2.3%) résultants des molécules entourant la totalité du composé (**P2**) (Figure 18.h). Etant de valeurs inférieures aux rayons de Van der Waals des atomes impliqués, les plus proches contacts N...O et O...N sont localisés au niveau des deux extrémités symétriques du diagramme 2D ($d_i = 1.55/1.48 \text{ \AA}$, $d_e = 1.48/1.55 \text{ \AA}$).

Les deux taches vertes (étiquettes (42) et (43)) présentes sur la *SH*, entourant les anions, dessinées à partir de la fonction d_i résultent des interactions réciproques de type anions-anions $N_{\text{paires libres}} \dots O_{\text{paires libres}}$ et $O_{\text{paires libres}} \dots N_{\text{paires libres}}$, respectivement, qui impliquent les paires électroniques libres des atomes d'azote N2 et d'oxygène O5 appartenant à deux entités anioniques voisines délimitant la *SH* (Figure 28.a).

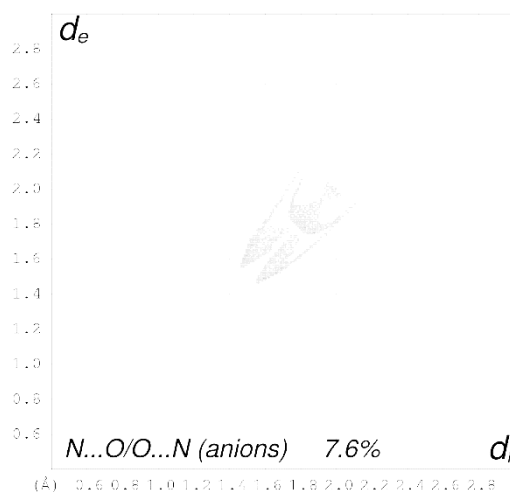


Figure 27. Empreintes digitales des contacts N...O/O...N représentant l'environnement moléculaire des cations.

Il en est de même pour les étiquettes (44) et (45) de la (Figure 28.b) qui marquent la présence d'interactions réciproques du même type que celles identifiées précédemment ayant lieu entre les atomes anioniques N2 et O3, de distance ($d_i + d_e$) valant 3.56 \AA .

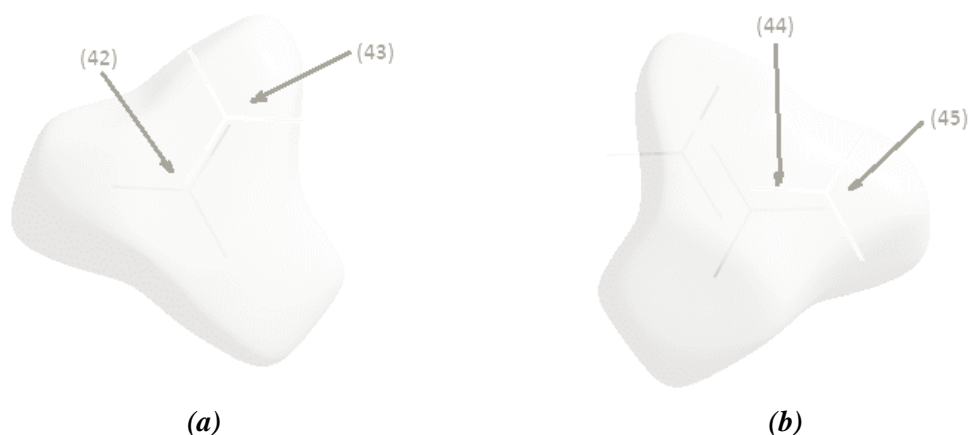


Figure 28. a) Modes de représentation d_i de la SH englobant les cations et visualisant les contacts $N...O/O...N$, b) rotation de 180° .

V.8. Contacts de type $N...N$:

La contribution des contacts $N...N$ est de 0.5% et 1.5% par rapport aux interactions intermoléculaires reliant le composé (**P2**) et ses anions avec leurs environnements moléculaires, respectivement (Figure 12.i). Les distances mesurées entre les atomes d'azote situés à l'extérieur et ceux situés sous la SH varient de 3.56 à 4.00 Å. Ce sont des grandeurs beaucoup plus grandes à la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés (3.10 Å). La *surface Hirshfeld*, illustrée à la (Figure 29), est établie à partir du mode de représentation *curvedness* autour des anions nitrate. Ce mode de représentation a permis de mettre en évidence le contact $N2...N2$ (étiquette (46)), joignant deux anions nitrates ensemble, et de l'associer à l'interaction $N_{\text{paires libres}}...N_{\text{paires libres}}$ résultant des doublets libres des deux azotes situés des deux côtés de la surface. Cette interaction est située à l'extrémité du *graphique 2D* spécifique à ce type de contact, au niveau de la paire ($d_i = 1.78$ Å, $d_e = 1.78$ Å).

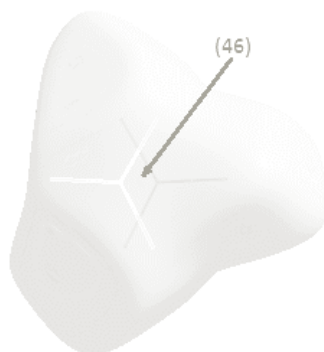


Figure 29. Fonction *curvedness* construite sur la SH englobant les anions nitrates du cristal (**P2**) et exhibant les contacts $N...N$.

V.9. Contacts de type N...H/H...N :

La pondération des contacts N...H/H...N est de 0.1% de la contribution totale de l'ensemble des contacts intermoléculaires entourant les entités anioniques et cationiques appartenant au composé à transfert de protons (**P2**). La (Figure 12.j) illustre la relation entre les grandeurs d_i et d_e , typiques des contacts N...H/H...N autour du cristal (**P2**), représentée sous forme d'un diagramme 2D. La représentation d_e de la surface entourant les anions de (**P2**) (Figure 30) exhibe trois petites taches vertes à proximité des hydrogènes H1, H1B et H1C. Localisée au niveau du point ($d_i = 1.80 \text{ \AA}$, $d_e = 1.65 \text{ \AA}$), la première tache étiquetée (47) résulte du contact N2...H1 qui est associé à l'interaction $N_{\text{paires libres}} \dots H-O$ entre les doublets libres de l'azote anionique et l'hydrogène H1 du groupement carboxyle.

En outre, deux interactions anions-cations de type $N_{\text{paires libres}} \dots H-N$ ont été observées entre les paires libres de l'azote N2 et les hydrogènes H1B (étiquette (48)) et H1C (étiquette (49)) appartenant au groupement ammonium des deux cations avoisinants.

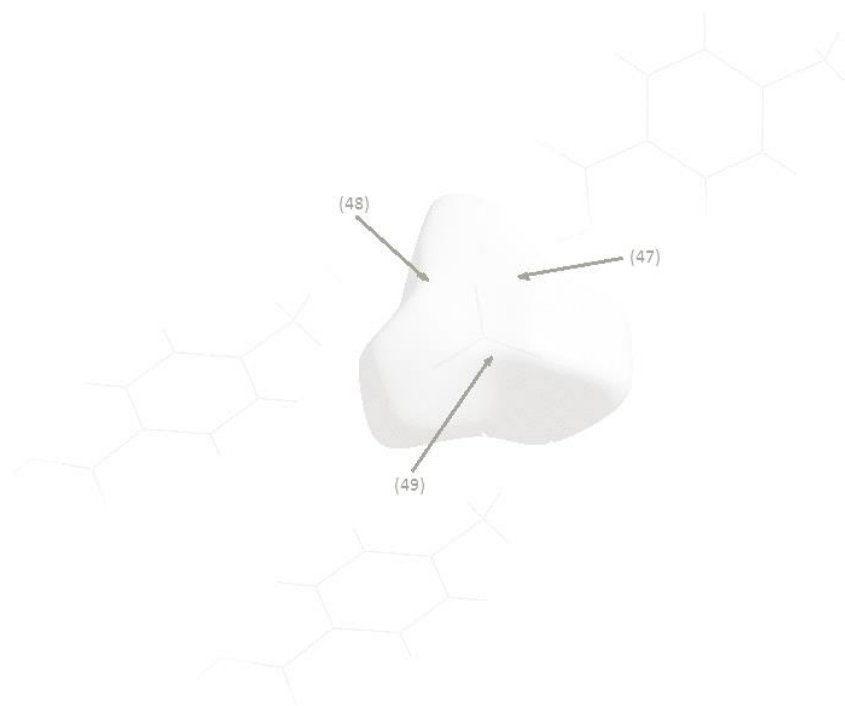


Figure 30. Surface Hirshfeld générée à partir du mode de représentation d_e visualisant des interactions de type $N_{\text{paires libres}} \dots H-O$ et $N_{\text{paires libres}} \dots H-N$ autour des anions.

Le (Tableau 5) regroupe tous les contacts identifiés dans la structure du composé à transfert de protons (**P2**), ainsi que les différentes interactions intermoléculaires qui leur sont attribuées. Les valeurs calculées avec *Platon* [32] y ont été également ajoutées.

Tableau 5. Ensemble des contacts et interactions intermoléculaires entourant le composé (P2).

NO = Nitrate, CTol = 4-carboxy-8-toluidinium.

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type O...H/H...O						
Anion-cation						
(O...H) _A (1)	O _(NO) ...H-O _(CO2H-CTol) : O5...H1-O1	(H...O) _A (7)	1.02	0.68	1.70	1.87 ⁽ⁱ⁾
(O...H) _B (2) (3) (4)	O _(NO) ...H-N _(NH3-CTol) : O3...H1C-N1 O5...H1C-N1 O4...H1B-N1	(H...O) _B (11) (10) (9)	1.22 1.38 1.18	0.88 1.02 0.80	2.10 2.40 1.98	2.22 2.48 2.06 ⁽ⁱⁱ⁾
(O...H) _C (5)	O _(NO) ...H-C _(CH2-CTol) : O5... H8A-C8	(H...O) _C (12)	1.40	1.10	2.50	2.58
Cation-anion						
(H...O) _A (7)	O _(CTol-CO2H) -H...O _(NO) : O1-H1...O5	(O...H) _A (1)	0.68	1.02	1.70	1.87
(H...O) _B (9) (10) (11)	N _(CTol-NH3) -H...O _(NO) : N1-H1B...O4 N1-H1C...O5 N1-H1C...O3	(O...H) _B (4) (3) (2)	0.80 1.02 0.88	1.18 1.38 1.22	1.98 2.40 2.10	2.06 2.48 2.22
(H...O) _C (12)	C _(CTol-CH2) -H...O _(NO) : C8-H8A...O5	(O...H) _C (5)	1.10	1.40	2.50	2.58
Cation-cation						
(O...H) _D (6)	O _(CTol-CO2H) ...H-N _(NH3-CTol) : O2...H1A-N1	(H...O) _D (8)	1.09	0.72	1.81	1.92
(H...O) _D (8)	N _(CTol-NH3) -H...O _(CO2H-CTol) : N1-H1A...O2	(O...H) _C (6)	0.72	1.09	1.81	1.92
Contacts de type C...H/H...C						
Cation-cation						
(C...H) _A (26) (27)	π _(CTol-Benz) ...H-C _(Benz-CTol) : π ...H6-C6 C7...H5-C5	(H...C) _A (28) (29)	1.78 1.80	1.20 1.28	2.98 3.08	
(H...C) _A (28) (29)	C _(CTol-Benz) -H... π _(Benz-CTol) C6-H6... π C5-H5...C7	(C...H) _A (26) (27)	1.20 1.28	1.78 1.80	2.98 3.08	

Tableau 5. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type H...H						
Cation-cation						
(H...H) _A	C _(CTol-Benz) -H...H-C _(Benz-CTol) :	(H...H) _A				
(13)	C3-H3... H2-C2	(14)	1.27	1.19	2.46	2.30
(14)	C2-H2... H3-C3	(13)	1.19	1.27	2.46	2.30
(16)	C6-H6... H2-C2	(21)	1.20	1.22	2.42	2.59 ⁽ⁱⁱ⁾
(17)	C5-H5... H3-C3	(22)	1.25	1.20	2.45	
(21)	C2-H2... H6-C6	(16)	1.22	1.20	2.42	2.59
(22)	C3-H3... H5-C5	(17)	1.20	1.25	2.45	
(H...H) _B	O _(CTol-CO2H) -H...H-C _(CH2-CTol) :	(H...H) _E				
(15)	O1-H1... H8A-C8	(20)	1.45	1.40	2.85	
(H...H) _C	N _(CTol-NH3) -H...H-C _(CH2-CTol) :	(H...H) _D				
(18)	N1-H1B... H8A-C8	(24)	1.80	1.70	3.50	2.38
(23)	N1-H1B... H8B-C8	(19)	1.30	1.50	2.80	2.18
(H...H) _D	C _(CTol-CH2) -H...H-N _(NH3-CTol) :	(H...H) _C				
(19)	C8-H8B... H1B-N1	(23)	1.30	1.50	2.80	2.18
(24)	C8-H8A... H1B-N1	(18)	1.70	1.80	3.50	2.38
(H...H) _E	C _(CTol-CH2) -H...H-O _(CO2H-CTol) :	(H...H) _B				
(20)	C8-H8A... H1-O1	(15)	1.40	1.45	2.85	2.27
(H...H) _F	O _(CTol-CO2H) -H...H-N _(NH3-CTol) :	(H...H) _G				
(25)	O1-H1... H1C-N1	(50)	1.42	1.38	2.80	
(H...H) _G	N _(NH3-CTol) -H...H-O _(CO2H-CTol) :	(H...H) _F				
(50)	N1-H1C... H1-O1	(25)	1.38	1.42	2.80	
Contacts de type C...C						
Cation-cation						
(C...C) _A	π _(CTol-Benz) ... π _(Benz-CTol) :	(C...C) _A				
(30)	C1C2C3C4C5C6...C4C3C2C1C6C5	(30)	1.75	1.75	3.50	

Tableau 5. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type C...O/O...C						
Cation-cation						
(O...C) _A	O _{paires libres} (CTol-CO ₂ H)... π _(Benz-CTol) :	(C...O) _A				
(38)	O1...C5	(40)	1.70	1.82	3.52	
(39)	O2...C3	(41)	1.62	1.82	3.44	
(C...O) _A	π _(CTol-Benz) ...O _{paires libres} (CO ₂ H-CTol) :	(O...C) _A				
(40)	C5...O1	(38)	1.82	1.70	3.52	
(41)	C3...O2	(39)	1.82	1.62	3.44	
Contacts de type O...O						
Cation-anion						
(O...O) _C	O _{paires libres} (CTol-CO ₂ H)...O _{paires libres} (NO) :	(O...O) _B				
(35)	O2...O3	(53)	1.80	1.68	3.48	
(36)	O2...O4	(34)	1.80	1.85	3.65	
Anion-cation						
(O...O) _B	O _{paires libres} (NO)...O _{paires libres} (CO ₂ H-CTol) :	(O...O) _C				
(34)	O4...O2	(36)	1.85	1.80	3.65	
(53)	O3...O2	(35)	1.68	1.80	3.48	
Anion-anion						
(O...O) _A	O _{paires libres} (NO)...O _{paires libres} (NO) :	(O...O) _A				
(31)	O3...O5	(51)	1.70	1.52	3.22	
(32)	O5...O5	(32)	1.62	1.62	3.24	
(33)	O4...O5	(52)	1.75	1.60	3.35	
(51)	O5...O3	(31)	1.52	1.70	3.22	
(52)	O5...O4	(33)	1.60	1.75	3.35	
Cation-cation						
(O...O) _D	O _{paires libres} (CTol-CO ₂ H)...O _{paires libres} (CO ₂ H-CTol) :	(O...O) _D				
(37)	O1...O1	(37)	1.85	1.85	3.70	

Tableau 5. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type N...O/O...N						
Anion-anion						
(N...O) _A	N _{paire} libres(NO)...O _{paire} libres(NO)	(O...N) _A				
(42)	:	(43)	1.55	1.48	3.03	3.030(2)
(44)	N2...O5	(45)	1.81	1.75	3.56	(iii)
(44)	N2...O3					
(O...N) _A	O _{paire} libres(NO)...N _{paire} libres(NO)	(N...O) _A				
(43)	:	(42)	1.48	1.55	3.03	3.030(2)
(45)	O5...N2	(44)	1.75	1.81	3.56	(iii)
(45)	O3...N2					
Contacts de type N...N						
Anion-anion						
(N...N) _A	N _{paire} libres(NO)...N _{paire} libres(NO)	(N...N) _A				
(46)	:	(46)	1.78	1.78	3.56	
(46)	N2...N2					
Contacts de type N...H/H...N						
Anion-cation						
(N...H) _A	N _{paire} libres(NO)...H(CO ₂ H-CTol) :					
(47)	N2...H1-O1		1.80	1.65	3.45	2.63 ^(vi)
(N...H) _B	N _{paire} libres(NO)...H(NH ₃ -CTol) :					
(48)	N2...H1B-N1		2.02	1.78	3.80	2.74 ^(v)
(49)	N2...H1C-N1		1.82	1.52	3.34	2.70

^a Distances calculées avec *Crystal Explorer* [40] ; ^b Distances calculées avec *Platon* [32].

Codes de symétrie :

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

VI. CONCLUSION :

Ce chapitre a été consacré à la synthèse et l'étude spectroscopique et structurale d'un nouveau composé à transfert de protons (**P2**) dérivé de l'acide 4-(aminométhyl) benzoïque et de l'acide nitrique. Le spectre FTIR du composé présente deux bandes caractéristiques vers 3119 et 1516 cm⁻¹ confirmant la protonation de la fonction amine. De plus, la bande intense observée à 3338 cm⁻¹ et associée au mode d'élongation de la fonction (O-H) est la preuve que la déprotonation du groupement carboxyle n'a pas eue lieu.

Quant aux élongations des anions nitrate, elles apparaissent à 1385 cm^{-1} . Ces résultats ont pu être confirmés grâce à la diffraction des RX sur monocristaux qui a révélé que le composé cristallise dans le groupe d'espace $I 2/a$ du système monoclinique avec les paramètres de maille $a = 13.3114(10)\text{ \AA}$, $b = 6.0032(4)\text{ \AA}$, $c = 24.1094(15)\text{ \AA}$ et $\beta = 101.854(5)^\circ$. Sa structure cristalline est constituée d'un cation 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène et d'un anion nitrate qui s'alternent en créant des doubles couches cationiques et anioniques parallèlement au plan (bc).


L'édifice cristallin est stabilisé par cinq liaisons hydrogène entre cations-anions et cations-cations de type $\text{O-H}\dots\text{O}$ et $\text{N-H}\dots\text{O}$. L'établissement des graphes décrivant le mode d'assemblage des liaisons hydrogène nous a permis de démontrer l'existence de chaînes infinies $\text{C}(9)$ reliant les cations ensemble. Il en est de même pour les anions et les cations qui s'associent en outre avec des chaînes infinies $\text{C}_2^2(6)$ et des cycles à vingt-neuf et cinq membres.

Une analyse plus détaillée des différentes interactions intermoléculaires en dessinant la *surface Hirshfeld* autour du composé a mis en évidence le caractère majoritaire des contacts $\text{O}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{O}$ qui représente 53.0% de la totalité des contacts intermoléculaires. Cependant, les contacts $\text{H}\dots\text{H}$ et $\text{C}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{C}$ viennent après avec une contribution de 22.9% et 10.7%, respectivement. Après avoir établi différents modes de représentation de la *SH* autour des anions et des cations séparément, les principaux contacts ont été assignés aux interactions $\text{N-H}\dots\text{O}$, $\text{O-H}\dots\text{O}$, $\text{C-H}\dots\text{O}$, $\text{C-H}\dots\pi$ et $\text{C-H}\dots\text{H-C}$.

VII. RÉFÉRENCES :

- [1]. Brett, C. M. A. & Thiemann, C. (2002). *J. Electroanal. Chem.* **538-539**, 215-222.
- [2]. Benyoucef, A., Huerta, F., Vazquez, J. L. & Morallon, E. (2005). *Eur. Polym. J.* **41**, 843-852.
- [3]. Nigam, M., Seong, C. M., Qian, Y., Hamilton, A. D. & Sebti, S. M. (1993). *J. Biol. Chem.* **268**, 20695-20698.
- [4]. Qian, Y., Blaskovich, M. A., Saleem, M., Seong, C. M., Wathen, S. P., Hamilton, A. D. & Sebti, S. M. (1994). *J. Biol. Chem.* **269**, 12410-12413.
- [5]. Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 662-671.
- [6]. Atria, A. M., Garland, M. T. & Baggio, R. (2014). *Acta Cryst.* **E70**, 385-388.
- [7]. Bellamy, L. J. (1995). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York.
- [8]. Nakamoto, K. (1978). *IR Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., Wiley Interscience, New York.
- [9]. Sajan, D., Binoy, J., Pradeep, B., Krishna, K. V., Kartha, V. B., Joe, I. H. & Jayakumar, V. S. (2004). *Spectrochim. Acta A.* **60**, 173.
- [10]. Briget Mary, M., Sasirekha, V. & Ramakrishnan, V. (2006). *Spectrochimica Acta Part A.* **65**, 414-420.
- [11]. Silverstein, R. M. & Webster, F. X. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Sixth ed., Wiley, New York.
- [12]. Pearson, J. F. & Slifkin, M. A. (1972). *Spectrochim. Acta.* **28A**, 2403-2417.
- [13]. Krishnan, R. S., Sankaranarayanan, V. N. & Krishnan, K. (1973). *J. Indian Inst. Sci.* **55**, 66-116.
- [14]. Marchewka, M. K., Drozd, M. & Pietraszko, A. (2003). *Materials Science and Engineering.* **B100**, 225-233.
- [15]. Wojciechowski, P. M., Zierkiewicz, W. & Michalska, D. (2003). *J. Chem. Phys.* **118**(24), 10900-10911.
- [16]. Panicker, C. Y., Varghese, H. T., Pillai, K. M., Nair, M., Raju, K. & Laila, M. (2009). *Orient. J. Chem.* **25**(3), 695-700.
- [17]. Lydia Caroline, M. & Vasudevan, S. (2009). *Materials Letters.* **63**, 41-44.
- [18]. Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, New York.

- [19]. Banwell, C. N. (1995). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. Tata McGraw-Hill, New Delhi.
- [20]. Marchewka, M. K. & Pietraszko, A. (2005). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **66**, 1039–1048.
- [21]. Briget Mary, M., Sasirekha, V. & Ramakrishnan, V. (2005). *Spectrochimica Acta Part A*. **62**, 446–452.
- [22]. Marchewka, M. K. & Pietraszko, A. (2005). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **66**, 1039–1048.
- [23]. Nonius (2002). *COLLECT and EVAL*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [24]. Duisenberg, A. J. M., Kroon-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 220–229.
- [25]. Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- [26]. Duisenberg, A. J. M., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 893–898.
- [27]. Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- [28]. Burla, M. C., Caliendo, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 306-309.
- [29]. Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3-8.
- [30]. Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- [31]. Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389-397.
- [32]. Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148-155.
- [33]. Smirani, W. & Rzaigui, M. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o1917.
- [34]. Tanbug, R., Kirschbaum, K. & Pinkerton, A. A. (1999). *J. Chem. Cryst.* **29**(1), 45-55.
- [35]. Dai, J. (2008). *Acta Cryst.* **E64**, o1899.
- [36]. Etter, M. C. (1990). *Chem. Res.* **23**, 120-126.
- [37]. Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 256-262.
- [38]. Etter, M. C. (1991). *J. Phys. Chem.* **95**, 4601-4610.
- [39]. Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.



CHAPITRE 03. **Perchlorate de** **4-(ammonio-** **méthyl)carboxy** **benzène**

Étude Structurale et Analyse de la
Surface Hirshfeld des Différentes
Interactions Intermoléculaires

PARTIE A.

Composés à Transfert de Protons



PERCHLORATE DE 4-(AMMONIOMÉTHYL) CARBOXYBENZÈNE

I. INTRODUCTION :

En étant des acides aminés synthétiques, les dérivés de l'acide aminométhylbenzoïque présentent de nombreuses potentialités synthèse polymérique [1,2] ainsi qu'en biologie [3,4]. Cependant, la littérature ne fait état que de très peu d'articles décrivant les composés à transfert de protons dérivés de cet acide. En effet, après avoir mené une recherche bibliographique dans la banque des données structurales (Cambridge Structural Data Bank CSD, Version 5.35, Mai 2014 [5]), une seule entrée (CCDC 1029721) relative à la forme *zwitterion* hydratée de l'acide aminé a été obtenue [6]. L'étude structurale du 4-(ammoniométhyl)benzoate monohydraté (**4AMB**) ainsi que l'essentiel du travail faisant l'objet de ce papier ont été décrit au Chapitre 2 de la Partie B.

Nous présenterons dans ce chapitre, la synthèse, la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X sur monocristal et par spectroscopie infrarouge d'un nouveau composé à transfert de protons à base d'acide 4-(aminométhyl)benzoïque et d'acide perchlorique. La description des liaisons hydrogène, assurant la jonction entre les différentes entités constituant le cristal (**P3**), par l'intermédiaire de la théorie des *graphes* ainsi que l'analyse détaillée de l'ensemble des interactions non-conventionnelles entre les molécules, par l'établissement de la *surface Hirshfeld*, seront dûment exposer.

II. SYNTHÈSE :

Le composé à transfert de protons (**P3**) a été obtenu par évaporation lente d'une solution aqueuse d'acide 4-(aminométhyl)benzoïque à laquelle a été ajouté progressivement et sous agitation à 60°C un excès d'acide perchlorique. Des cristaux incolores sous forme prismatique se sont formés et isolés, en vue d'une analyse aux rayons X, après quelques jours de cristallisation de la solution récupérée après filtration. Le composé a été synthétisé selon le schéma réactionnel suivant.

¹ Brett, C. M. A. & Thiemann, C. (2002). *J. Electroanal. Chem.* **538-539**, 215-222.

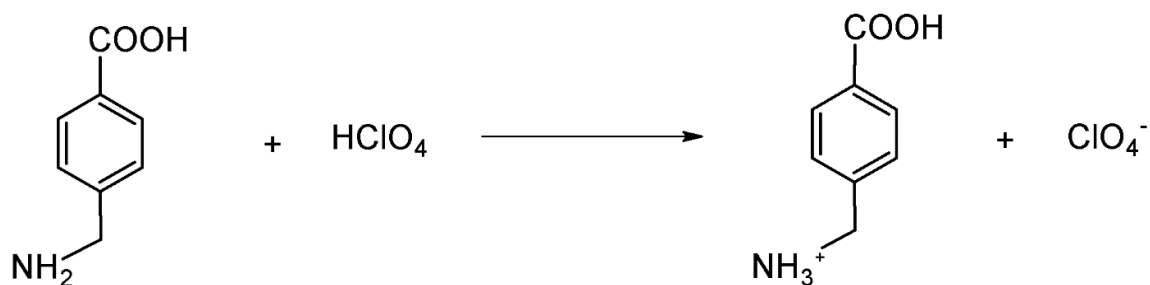
² Benyoucef, A., Huerta, F., Vazquez, J. L. & Morallon, E. (2005). *Eur. Polym. J.* **41**, 843-852.

³ Nigam, M., Seong, C. M., Qian, Y., Hamilton, A. D. & Sebt, S. M. (1993). *J. Biol. Chem.* **268**, 20695-20698.

⁴ Qian, Y., Blaskovich, M. A., Saleem, M., Seong, C. M., Wathen, S. P., Hamilton, A. D. & Sebt, S. M. (1994). *J. Biol. Chem.* **269**, 12410-12413.

⁵ Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 662-671.

⁶ Atria, A. M., Garland, M. T. & Baggio, R. (2014). *Acta Cryst.* **E70**, 385-388.



III. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE IR :

Le spectre infrarouge (Figure 1) du composé (**P3**) a été enregistré sur pastilles de KBr au moyen d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque Perkin–Elmer GX 2000 à température ambiante dans le domaine 4000-400 cm⁻¹. Cette technique nous a permis, en particulier, de constater la protonation de la fonction amine de l'acide aminé aromatique et de repousser la possibilité de formation de molécules *zwitterions* par déprotonation de l'acide carboxylique. Elle nous a, en outre, fourni un résultat préliminaire quant à la présence d'anions perchlorate.

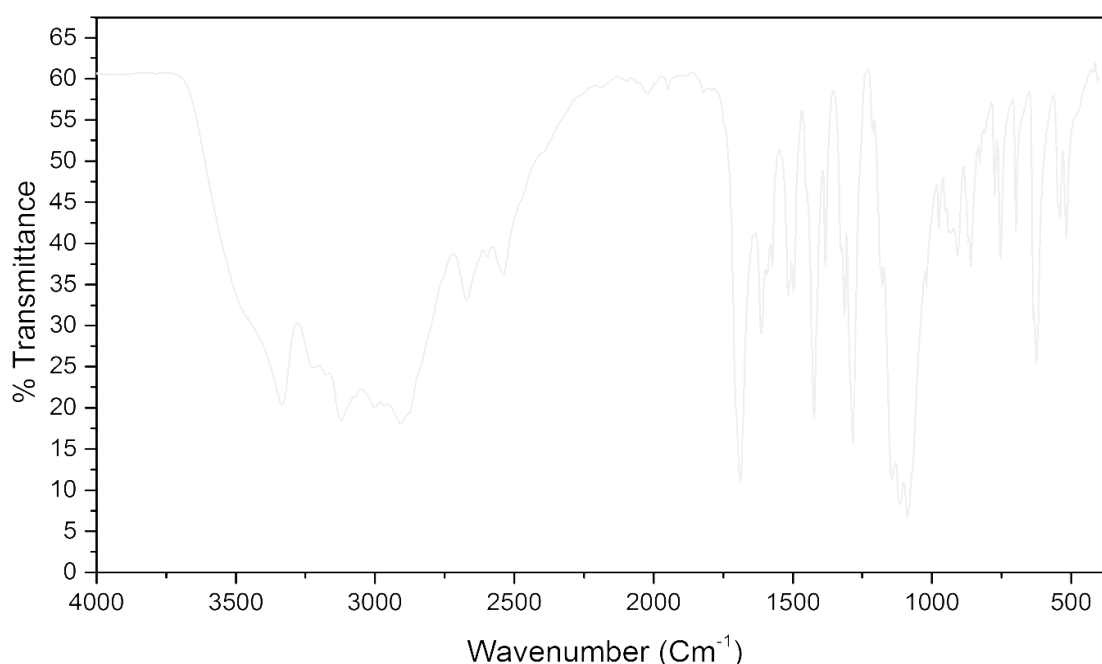


Figure 1. Spectre infrarouge du composé à transfert de protons (**P3**).

Le spectre infrarouge de (**P3**) exhibe des similitudes avec celui enregistré pour le composé (**P2**), notamment au niveau des modes de vibration des liaisons du cation 4-(ammoniométhyl)benzoate. De plus, une comparaison du spectre de la (Figure 1) avec celui de (**P1**) a mis en évidence une ressemblance associée aux modes de vibration des anions perchlorate.

III. 1. Modes de vibration du groupement ammonium :

L'examen du spectre infrarouge de (**P3**) en comparaison avec ceux enregistrés pour des composés à transfert de protons à base d'acides aminés [7-9] nous a permis de confirmer la protonation de la fonction amine du fait de la coexistence des deux bandes de vibration à 3118 et 1514 cm^{-1} [8,10] émanant de l'élongation $\nu(\text{N-H})$ et la déformation $\delta(\text{N-H})$ du groupement ammonium. Ses vibrations de liaison absorbent dans les régions respectives 3155-3103 et 1632-1602 cm^{-1} dans le spectre infrarouge du sulfate d'anilinium [11].

III. 2. Modes de vibration du groupement carboxyle :

Le spectre de (**P3**) présente deux pics de forte intensité à 3337 et 1423 cm^{-1} qui sont attribués aux vibrations d'élongation et de déformation de la fonction (O-H) [12,13]. Ces valeurs, en étant conformes avec les attributions de Krishnan et ses collaborateurs [14], attestent que l'acide aminé n'a pas subi une déprotonation au niveau du groupement carboxyle et qu'il n'est pas sous forme *zwitterion*. De plus, la déformation hors du plan de cette liaison $\gamma(\text{O-H})$ apparaît vers 907 cm^{-1} . L'apparition des deux bandes d'absorption aux alentours de 1689 et 1317 cm^{-1} est relative aux élongations $\nu(\text{C=O})$ et $\nu(\text{C-C-O})$ du groupement carboxyle [9,15].

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

La bande qui apparaît vers 1614 cm^{-1} résulte du mode de vibration d'élongation des (C=C) aromatiques. Nous avons également observé deux absorptions ; la première située à 3004 cm^{-1} est attribuable à l'élongation des liaisons (C-H) du cycle benzénique, alors que l'autre étant localisée à 1290 cm^{-1} est associée au mode de déformation $\delta(\text{C-H})$ [16,17]. Comme dans le cas du perchlorate d'anilinium [11] qui présente des bandes d'absorption dans l'intervalle [850-822] cm^{-1} , les déformations hors du plan $\gamma(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ ont été observées vers 824 cm^{-1} .

⁷ Nakamoto, K. (1978). *IR Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., Wiley Interscience, New York.

⁸ Bellamy, L. J. (1995). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York.

⁹ Colthup, N. B., Daly, L. H. & Wiberley, S. E. (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press: New York.

¹⁰ Megnamizi B. M., Nane Nlend, G. & Berhard, N. (1992). *Bull. Chem. Soc. Japan C*. **65**, 612-614.

¹¹ Marchewka, M. K., Drozd, M. & Pietraszko, A. (2003). *Mat. Sci. Eng.* **100B**, 225-233.

¹² Silverstein, R. M. & Webster, F. X. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. sixth ed., Wiley, New York,.

¹³ Pearson, J. F. & Slifkin, M. A. (1972). *Spectrochim. Acta*. **28A**, 2403.

¹⁴ Krishnan, R. S., Sankaranarayanan, V. N. & Krishnan, K. (1973). *J. Indian Inst. Sci.* **55**, 66.

¹⁵ Dioumaev, A. K. (2001). *Biochemistry (Moscow)*. **66**, 1269.

¹⁶ Wojciechowski, P. M., Zierkiewicz, W. & Michalska, D. (2003). *J. Chem. Phys.* **118**(24), 10900-10911.

¹⁷ Panicker, C. Y., Varghese, H. T., Pillai, K. M., Nair, M., Raju, K. & Laila, M. (2009). *Orient. J. Chem.* **25**(3), 695-700.

Le spectre dépeint à la (Figure 1) exhibe également un doublet caractéristique des liaisons (C–H) appartenant au méthylène. En effet, ces bandes d'absorption sont assignées aux élongations asymétrique et symétrique et elles apparaissent aux alentours de 2915 et 2874 cm^{-1} . Quant aux modes de déformation relatives aux balancements (*wagging*) $\omega(\text{CH}_2)$ et (*rocking*) $\rho(\text{CH}_2)$ des mêmes liaisons, ils apparaissent à 1144 et 753 cm^{-1} [18].

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

Les vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des ClO_4^- sont situées vers les fréquences respectives 1115 et 932 cm^{-1} . Par ailleurs, des bandes d'absorption de faible intensité associées aux modes de vibration des anions perchlorate relatives aux déformations hors du plan $\gamma(\text{Cl–O})$ et dans le plan $\delta(\text{Cl–O})$ apparaissent à 615 et 471 cm^{-1} [11,19], respectivement. Des fréquences similaires ont été attribuées aux mêmes modes de vibration dans les spectres infrarouge du perchlorate de L-phénylalanine L-phénylalaninium (1117, 933, 626 et 484 cm^{-1}) [20] et du perchlorate de L-valine L-valinium monohydrate (1108, 939, 635 et 481 cm^{-1}) [19].

Le (Tableau A3.1) de l'Annexe A3 présente les principales bandes d'absorption apparaissant sur le spectre infrarouge du composé (**P3**) ainsi que leurs attributions aux modes de vibration relatifs à chaque fonction.

IV. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE :

L'analyse d'un monocristal incolore, sous forme prismatique et de dimensions 0.05 × 0.125 × 0.25 (mm), par diffraction des rayons X nous permis de déterminer la structure cristalline du composé (**P3**). Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$, avec les paramètres de la maille : $a = 4.9634(4)$ Å, $b = 12.9992(11)$ Å, $c = 16.5405(17)$ Å, $\alpha = 75.125(8)$, $\beta = 88.907(7)$ et $\gamma = 87.706(6)$.

IV.1. Enregistrement des intensités :

Un cristal du composé (**P3**) a été analysé au moyen d'un diffractomètre automatique de type Bruker Nonius ($\lambda(\text{K}\alpha) = 0,71073$ Å) équipé d'un détecteur Kappa CCD, dans un domaine angulaire allant de 5.164 à 27.506° en θ . La collecte et la réduction des intensités diffractées ont été réalisées à l'aide des logiciels *COLLECT* [21] et *EVAL* [21,22], respectivement.

¹⁸ Lydia Caroline, M. & Vasudevan, S. (2009). *Materials Letters*. **63**, 41–44.

¹⁹ Pandiarajan, S., Umadevi, M., Rajaram, R. K. & Ramakrishnan, V. (2005). *Spectrochimica Acta Part A*. **62**, 630–636.

²⁰ Rajkumar, B. J. M. & Ramakrishnan, V. (2002). *Spectrochimica Acta Part A*. **58**, 1923–1934.

²¹ Nonius (2002). *COLLECT and EVAL*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.

²² Duisenberg, A. J. M., Kroon-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 220–229.

Les paramètres de la maille ont été déterminés en utilisant le programme *DIRAX* [23,24]. Le (Tableau A3.2) de l'Annexe A3 rassemble toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement du composé (**P3**). Les résultats et les conditions d'enregistrement les plus pertinents sont illustrés dans le tableau suivant.

Tableau 1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du cristal (**P3**).

Données cristallographiques	(P3)
Formule Chimique	$C_8H_{10}NO_2^+ \cdot ClO_4^-$
Masse molaire	251.62
Système cristallin	Triclinic
Groupe d'espace	$P \bar{1}$
a (Å)	4.9634(4)
b (Å)	12.9992(11)
c (Å)	16.5405(17)
α (°)	75.125(8)
β (°)	88.907(7)
γ (°)	87.706(6)
V (Å ³)	1030.56(16)
Z	4
Dimension du cristal (mm)	0.05 × 0.125 × 0.25
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Bruker-Nonius KappaCCD
Réflexions mesurées	30848
Réflexions indépendantes	4751
Réflexions avec [$I > 2\sigma(I)$]	2918
R_{int}	0.1314
θ_{min} (°), θ_{max} (°)	5.088, 27.495

IV.2. Résolution et affinement :

La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes au moyen du programme *SIR2014* [25] inclus dans la chaîne des logiciels *WinGX* [26]. Le modèle structural a été ensuite affiné à l'aide du programme *SHELXL2014* [27] avec des facteurs de confiance R et R_w de 5.46 et 11.80%, respectivement, et une estimée de la variance de 1.008. Aucun pic significatif ($\Delta\rho_{max} = 0.322 \text{ eÅ}^{-3}$, $\Delta\rho_{min} = -0.327 \text{ eÅ}^{-3}$) n'a été obtenu en effectuant une dernière

²³ Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.

²⁴ Duisenberg, A. J. M., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 893–898.

²⁵ Burla, M. C., Caliandro, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 306–309.

²⁶ Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

²⁷ Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.

Fourrier différence. Les données relatives à l'affinement du composé (**P3**) sont rapportées dans le (Tableau 2).

Tableau 2. Paramètres et résultats d'affinement du composé (**P3**).

Affinement en F^2	(P3)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0546
$wR(F^2)$	0.118
S	1.008
Nombre de réflexions	4751
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.322, -0.327

Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés en tenant compte de leur agitation thermique anisotrope. Les positions des atomes d'hydrogène ont été localisées sur une carte de Fourier différence et ensuite affinées en modèle rigide avec *SHELXL2014* [27] en fixant les distances N–H et O–H à 0.89 Å et 0.82 Å, respectivement, avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{N}, \text{O})$. Cependant, les hydrogènes du cycle aromatique et du groupement méthylène ont été fixés à des distances C–H respectives de 0.93 Å et 0.97 Å, en leurs attribuant un facteur d'agitation thermique égal à 1,2 fois celui de l'atome de carbone porteur. Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation anisotrope sont consignés dans les (Tableaux A3.3 et 4) de l'Annexe A3.

IV.3. Programmes de visualisation structurale :

Les illustrations graphiques, les représentations structurales ainsi que l'analyse des différentes interactions ont été faites à l'aide des programmes *Ortep-3* [28], *Mercury 3.3.1* [29], *Platon* [30] et *Diamond 4.0 Beta 1* [31].

IV.4. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du cristal (**P3**) est constituée de deux cations 4-(ammoniométhyl)carboxybenzène et de deux anions perchlorate cristallographiquement indépendants (Figure 2).

²⁸ Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

²⁹ Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389–397.

³⁰ Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.

³¹ Crystal Impact (2014). *DIAMOND- Crystal and Molecular Structure Visualization, version 4.0 Beta 1*. Crystal Impact, H.Putz & K.Brandenburg GbR, Bonn, Germany.

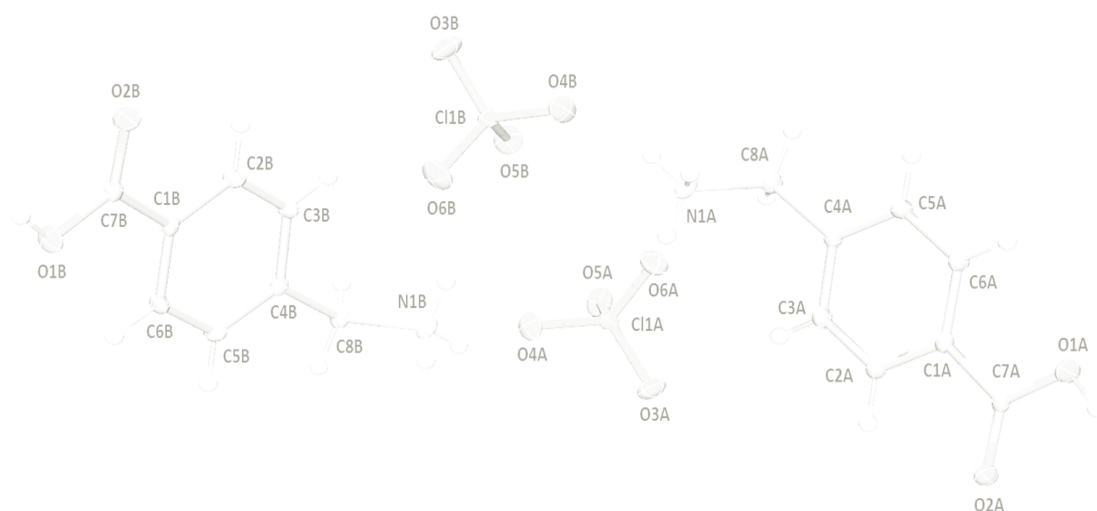


Figure 2. Représentation Ortep-3 de l'unité asymétrique du cristal (**P3**).

IV.5. Description de la structure :

Les anions et les cations se regroupent en dimères et sont disposés dans la maille élémentaire de (**P3**) sous forme de doubles couches cationiques et de doubles couches anioniques alternées parallèlement au plan (bc) à $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$. Les doubles couches cationiques sont construites à partir de deux types de cations cristallographiquement indépendants ; cations A et cations B. Il en est de même pour les doubles couches anioniques (Figure 3).

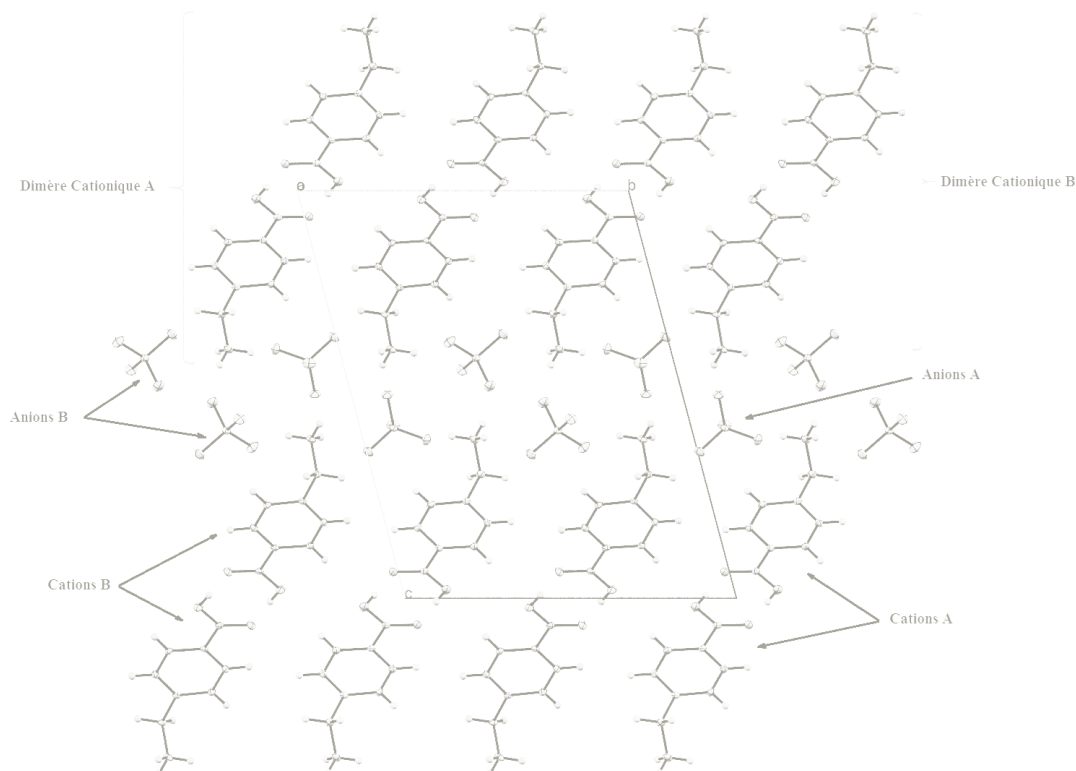


Figure 3. Doubles couches cationiques et anioniques formées à partir des cations et des anions cristallographiquement indépendants dans le cristal (**P3**).

IV.5.a. Entités cationiques :

Les caractéristiques géométriques des deux cations cristallographiquement indépendants 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène dans le cristal (**P3**) (Tableaux A3.5, A3.6 et A3.7 de l'Annexe A3) concordent avec celles observées autour des mêmes cations constitutifs du composé (**P2**) (Cf. Chapitre 2 de la Partie A).

Le cycle benzénique est régulier et quasiment plan ; les écarts des atomes du plan moyen n'excèdent pas 0.019 et 0.022 Å pour le carbone C4. Les longueurs des liaisons C–C, comprises entre 1.380(4) et 1.395(4) Å pour le cation A et entre 1.381(4) et 1.392(4) Å pour le cation B avec une valeur moyenne de $\langle 1.386(4) \text{ Å} \rangle$ pour les deux cations, sont du même ordre de grandeur que celles observées dans le dérivé nitraté (**P2**) et la forme *zwitterion* (**4AMB**) qui présentent les valeurs respectives $\langle 1.384(3) \text{ Å} \rangle$ et $\langle 1.380(4) \text{ Å} \rangle$.

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

Il est à noter que la liaison C1–C7, entre le carboxyle et le noyau aromatique de $\langle 1.494(4) \text{ Å} \rangle$, est légèrement plus courte que celle mesurée pour (**4AMB**) de valeur égale à 1.509(4) Å, confirmant par conséquent que les groupements carboxyles appartenant aux cations A et B du composé (**P3**) ne sont pas déprotonés. Cependant, la longueur moyenne de la liaison C8–N1 de 1.498(4) Å, entre le méthylène et l'ammonium, est significativement plus longue que celles relevées dans le cas de (**4AMB**) et du dérivé (**P2**), [1.472(4) et 1.486(3) Å, respectivement].

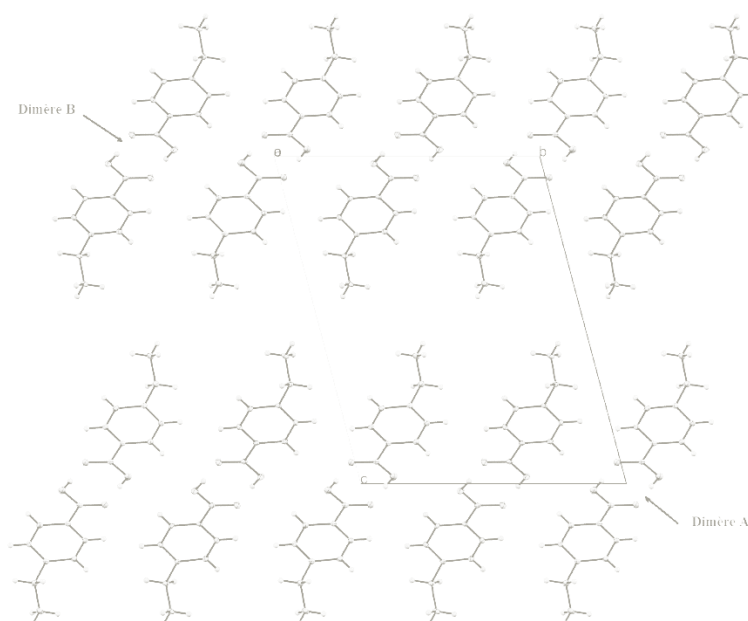


Figure 4. Projection des cations A et des cations B dans le plan (bc).

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

IV.5.b. Entités anioniques :

Les valeurs des longueurs de liaison consignées dans le (Tableau 3) montrent que les distances autour des anions perchlorate, allant de 1.426(3)/1.421(3) Å à 1.436(2)/ 1.437(3) Å avec une valeur moyenne de 1.431(2)/1.427(2) Å pour les anions A et B respectivement, sont comparables avec celles relevées de la littérature, notamment le perchlorate de 4-acétylpyridinium (**P4AP**) [32] et le perchlorate de 4-Ethoxyanilinium (**PEA**) [33]. De plus, tous les paramètres géométriques (distances et angles de liaison ainsi que les angles de torsion) autour des molécules constituant le composé (**P3**) sont rapportés dans les (Tableaux A3.5, A3.6 et A3.7) de l'Annexe A3.

Tableau 3. Distances des liaisons (Å) autour des tétraèdres de perchlorate dans (**P3**).

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

Les perchlorates de type A (représentés en vert) sont disposés en doubles chaînes le long de l'axe c (Figure 5) à $z = \frac{1}{2}$. Entre les doubles chaînes A viennent s'insérer les doubles chaînes construites à partir des tétraèdres de type B (illustrés en bleu) à $y = \frac{1}{2}$ et $z = \frac{1}{2}$, en établissant par conséquent des couches mixtes parallèles au plan (bc). La distance 6.444 Å sépare les doubles chaînes A et les doubles chaînes B. Tandis que les distances respectives 4.253 et 4.331 Å ont été mesurées entre les dimères constitutifs de chaque double chaîne.

³² Fu, X.-Q. (2009). *Acta Cryst.* E65, o1804.

³³ Fu, X.-Q. (2009). *Acta Cryst.* E65, o2345.

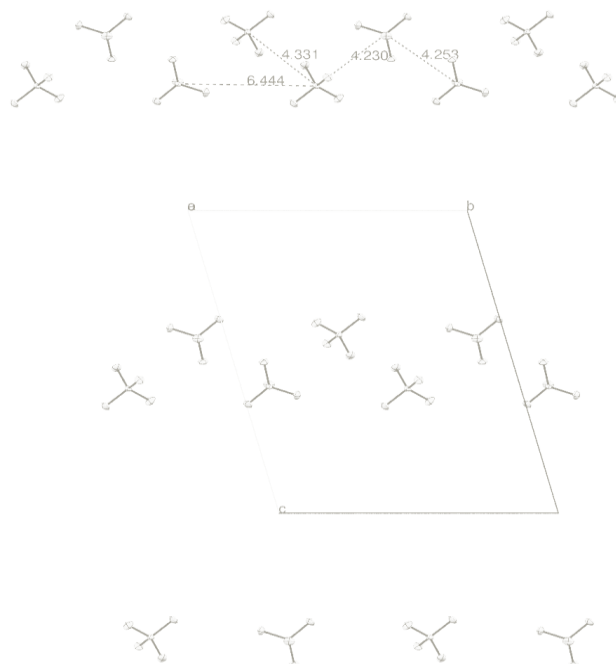


Figure 5. Projection des doubles chaînes anioniques sur le plan (*bc*).

IV.6. Liaisons hydrogène :

La structure cristalline du composé (**P3**) est très riche en liaisons hydrogène de type O–H···O et N–H···O reliant les anions et les cations ensemble. En outre, des liaisons hydrogène O–H···O assurant la jonction entre les différents cations, afin de généré des dimères A et d B, ont été également observées (Figure 6 et Tableau 4).

Tableau 4. Liaisons hydrogène observées dans le composé (**P3**) et leurs distances et angles.

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H (Å)	H··· <i>A</i> (Å)	<i>D</i> ··· <i>A</i> (Å)	<i>D</i> —H··· <i>A</i> (°)
O1 <i>B</i> —H1 <i>B</i> ···O2 <i>B</i> ⁱ	0.82	1.83	2.647 (3)	171
O1 <i>A</i> —H1 <i>A</i> ···O2 <i>A</i> ⁱⁱ	0.82	1.83	2.644 (3)	172
N1 <i>B</i> —H1 <i>B</i> 1···O4 <i>A</i>	0.89	2.08	2.885 (3)	149
N1 <i>B</i> —H1 <i>B</i> 2···O5 <i>B</i> ⁱⁱⁱ	0.89	2.22	3.067 (4)	158
N1 <i>B</i> —H1 <i>B</i> 2···O6 <i>B</i>	0.89	2.53	3.037 (4)	117
N1 <i>B</i> —H1 <i>B</i> 3···O3 <i>A</i> ^{iv}	0.89	2.21	2.950 (4)	140
N1 <i>B</i> —H1 <i>B</i> 3···O4 <i>A</i> ⁱⁱⁱ	0.89	2.55	3.228 (4)	133

Tableau 4. (Suite)

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
$N1A-H1A1\cdots O4B$	0.89	2.00	2.873 (4)	166
$N1A-H1A2\cdots O5A^{iii}$	0.89	2.44	3.315 (4)	168
$N1A-H1A3\cdots O3B^v$	0.89	2.29	3.045 (4)	142
$C8A-H8A2\cdots O6A$	0.97	2.41	3.070 (4)	125
$C8B-H8B2\cdots O6B$	0.97	2.47	3.097 (4)	122

Codes de symétrie :

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

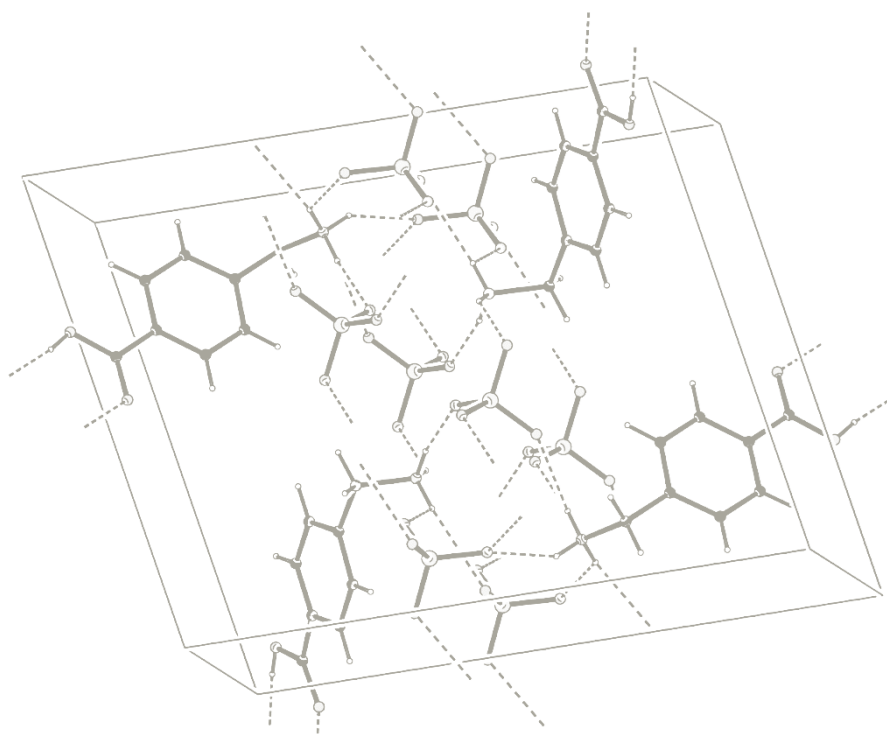


Figure 6. Réseaux des liaisons hydrogène observés dans le cristal (**P3**).

IV.6.a. Liaisons cation-cation :

L'examen de la structure cristalline du composé (**P3**) a mis en évidence l'existence de synthons formés à partir de l'auto-assemblage des fonctions acides carboxyliques complémentaires. Les dimères cationiques de type A (dessinés en jaune) sont associés ensemble via la liaison hydrogène $O1A-H1A\cdots O2A$ [2.644(3) Å] qui établit un motif DA-AD décrivant un graphe unitaire [34- 37] sous forme d'cycle $R^2_2(8)$ à huit motifs.

³⁴ Etter, M. C. (1990). *Chem. Res.* 23, 120-126.

De même que pour les dimères A, les dimères B (représentés en rouge) présentent le même type de motif grâce à la liaison O1B–H1B...O2B [2.647(3) Å] (Figure 7).

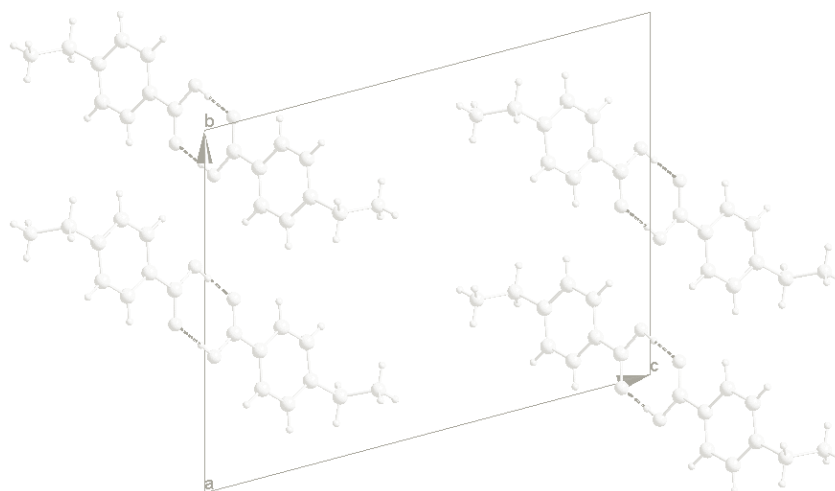
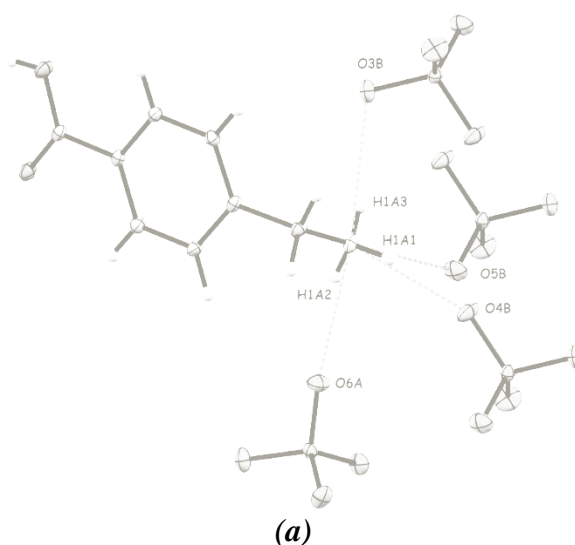


Figure 7. Auto-assemblage des fonctions acides carboxyliques et formation des cycles $R^2_2(8)$.

IV.6.b. Liaisons cation-anion :

Tous les oxygènes anioniques de type A et de type B jouent le rôle d'accepteurs de liaisons hydrogène sauf pour l'atome O4A qui présente le caractère doublement-accepteur du fait qu'il participe à la formation d'une liaison bifurquée faisant intervenir deux donneurs d'hydrogène. Par ailleurs, les dimères A sont entourés de quatre anions dont un de type A, en établissant ainsi des interactions intermoléculaires de type N–H...O (Figure 8.a). Cependant, les cations B ont pour environnement anionique trois anions A et deux anions B (Figure 8.b).



³⁵ Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* B46, 256-262.

³⁶ Etter, M. C. (1991). *J. Phys. Chem.* 95, 4601-4610.

³⁷ Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1555-1573.

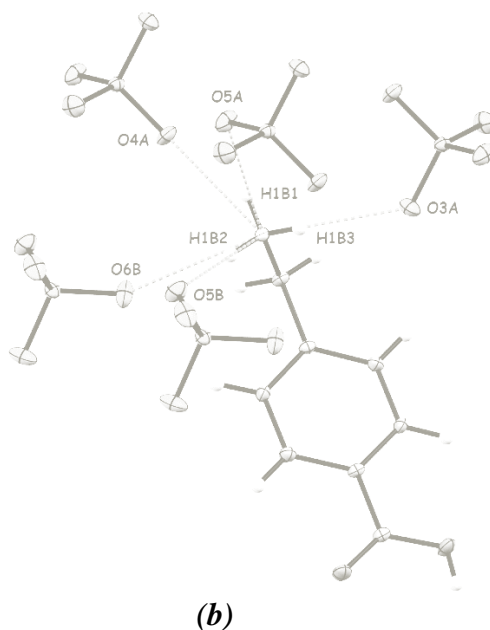


Figure 8. Environnement anionique autour a) des cations A et b) des cations B.

L'ensemble des molécules constituant l'unité asymétrique du cristal (**P3**), en l'occurrence les deux anions A et B et les deux cations A et B, se trouvent attachées ensemble par l'intermédiaire des quatre liaisons N1A–H1A1...O4B [2.873(4) Å], N1A–H1A2...O6A [2.958(4) Å], N1B–H1B1...O4A [2.885(3) Å] et N1B–H1B2...O6B [3.037(4) Å] de sorte à créer un graphe quaternaire sous forme d'un cycle à douze motifs $R^4_4(12)$. De plus, ces cycles se joignent ensemble suite à l'alternance de ceux-ci avec les dimères A et B afin de bâtir ainsi des chaînes infinies et parallèles qui s'étalent en zig-zag dans le plan (*bc*) (Figure 9).

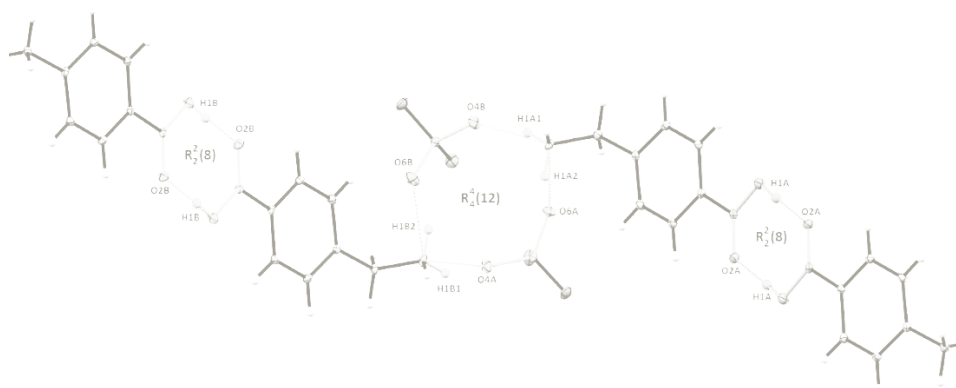


Figure 9. Formation de chaînes infinies suite à la combinaison des cycles $R^4_4(12)$ et des cycles $R^2_2(8)$ résultants des dimères cationiques A et B.

En outre, un graphe binaire issu de la combinaison des deux interactions N1B–H1B3...O3A [2.950(4) Å] et N1B–H1B1...O4A est défini comme étant un cycle centrosymétrique $R^4_4(12)$ ayant douze éléments et faisant interagir quatre donneurs et quatre accepteurs.

La liaison O1B–H1B...O2B responsable de l’auto-assemblage des cations B vient s’ajouter au cycle décrit précédemment et donne naissance à des chaînes infinies $C^3_3(22)$ parallèlement au plan (*bc*) (Figure 10).

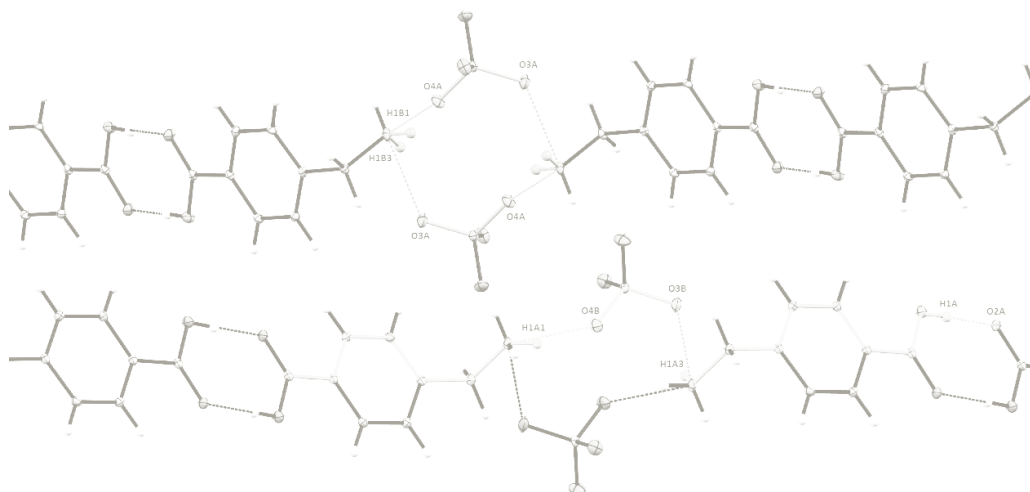


Figure 10. Chaînes infinies $C^3_3(22)$, dessinées en bleu, et cycle $R^4_4(12)$, illustrés en jaune, résultant de l’association des anions et des dimères cationiques.

De la même manière, les dimères A s’associent avec les cycles $R^4_4(12)$, résultant des interactions N1A–H1A3...O3B [3.045(4) Å] et N1A–H1A1...O4B, et engendrent un autre type de chaînes infinies $C^3_3(22)$ qui s’entrecroisent avec celles issues des cations B dans le plan (*ac*).

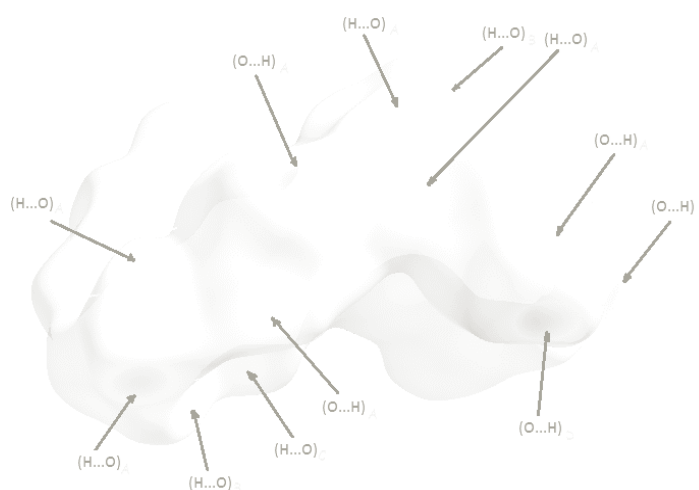
V. ANALYSE DE LA SURFACE HIRSHFELD :

L’analyse de la *surface Hirshfeld* entourant le composé (**P3**) permet de mettre en évidence les contacts ayant lieu entre les molécules de l’unité asymétrique situées sous la surface et les molécules avoisinantes ainsi qu’entre les différentes entités anioniques et/ou cationiques avec leurs environnements moléculaires séparément. Les molécules représentant l’environnement moléculaire entourant la *SH* construite autour des entités anioniques (anions A et B) et cationiques (cations A et B) du cristal (**P3**) sont dépeintes à la (Figure 11).



Figure 11. Environnement moléculaire de la SH englobant le composé (**P3**).

Les donneurs et accepteurs d'hydrogènes désignés avec des taches rouges sur la surface dessinée à partir de la représentation d_{norm} sont représentés à la (Figure 12) et attribués à des interactions intermoléculaires, notamment des interactions de type N–H...O/ O...H–N, O–H...O/O...H–O et C–H...O/O...H–C. Ces interactions et les *surfaces Hirshfeld* qui en découlent ont été visualisées à l'aide programme *CrystalExplorer* [38]



³⁸ Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.

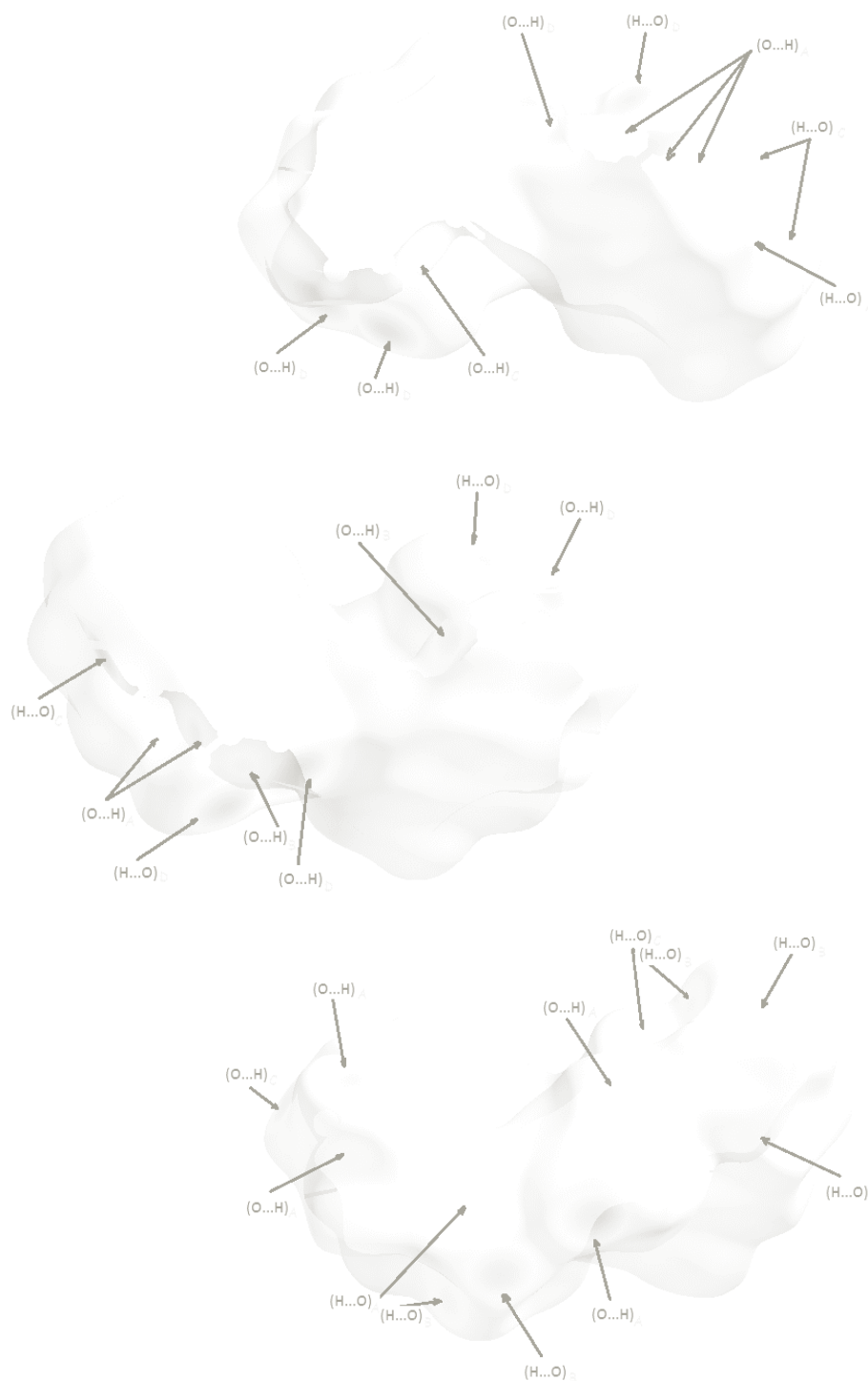
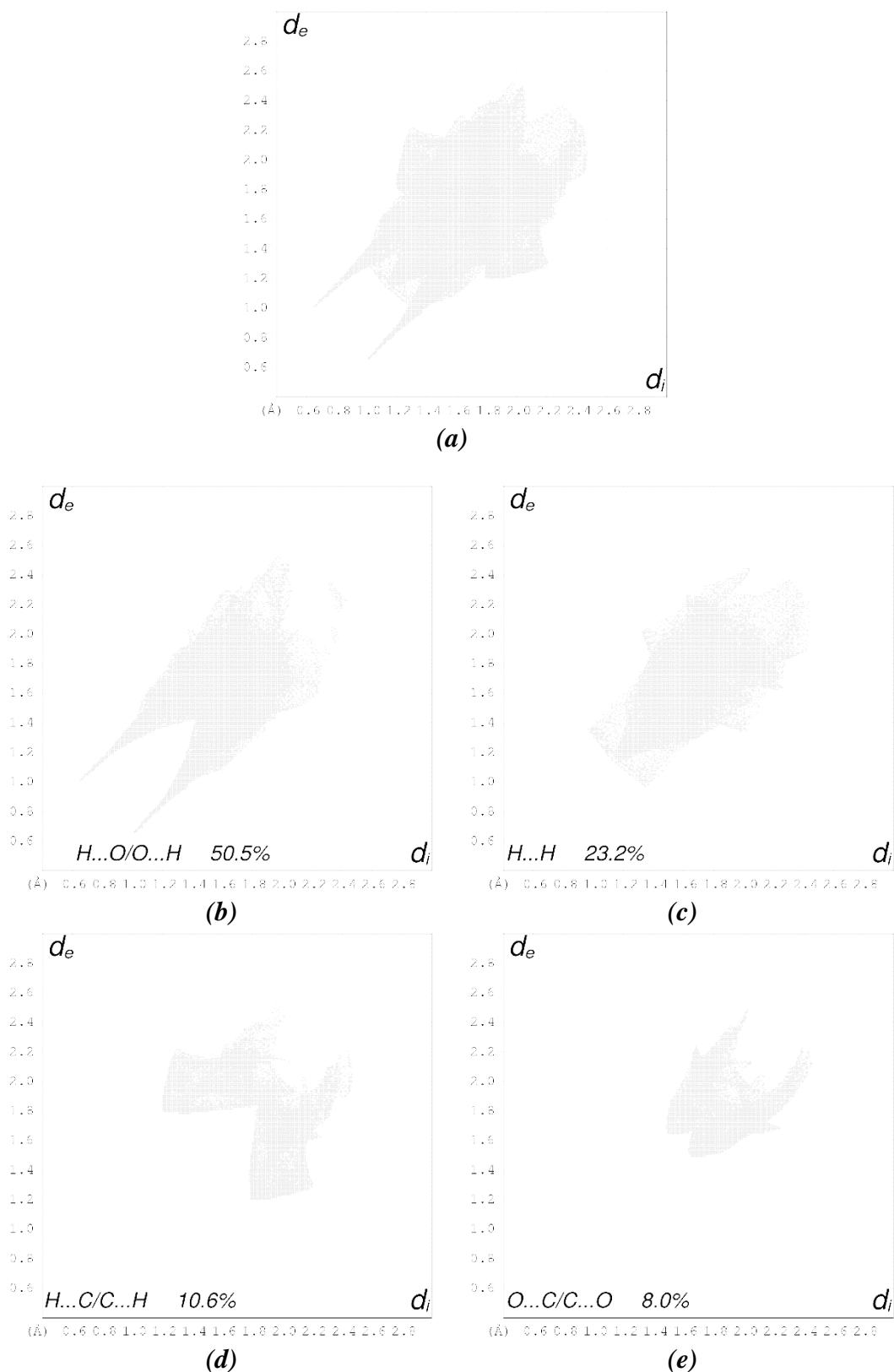


Figure 12. Représentations d_{norm} de la SH visualisant les principaux contacts intermoléculaires au sein du cristal (**P3**).

La (Figure 13.a) illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la *surface Hirshfeld* autour du cristal (**P3**). Quant aux graphiques (b-d) de la même figure, ils tiennent compte exclusivement de la contribution des contacts résultant des atomes d'hydrogène et d'oxygène (H...O/O...H) ou d'hydrogène (H...H) ou de carbone (H...C/C...H) situés des deux côtés de la SH, qui participent avec les contributions respectives 50.5%, 23.2% et 10.6%

à l'ensemble des contacts représentant les interactions intermoléculaires caractéristiques du composé (**P3**). En ce qui concerne le reste des graphiques (e-g) de la (Figure 13), il s'agit d'une représentation simplifiée considérant l'apport des contacts faibles ayant lieu entre les carbones et/ou les oxygènes délimitant la *SH* (O...C/C...O, O...O et C...C) de moins de 10.0% par rapport à la totalité des interactions intermoléculaires.



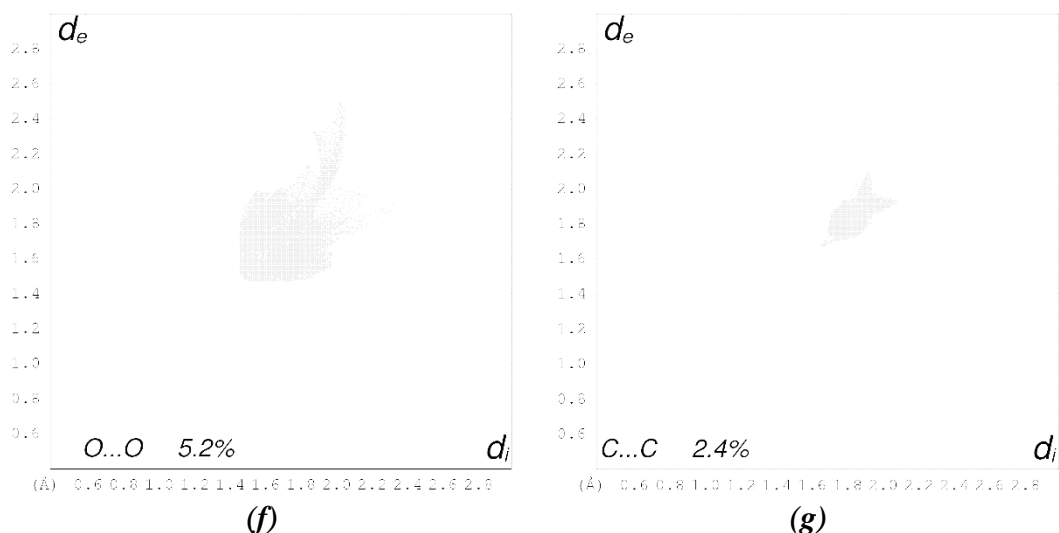


Figure 13. Graphiques 2D représentant les empreintes digitales typiques aux différents contacts intermoléculaires autour de (**P3**).

V.1. Contacts de type O...H/H...O :

Ce type de contacts est prédominant dans l'unité asymétrique du composé (**P3**), avec une participation d'environ la moitié par rapport aux contacts restants. Afin d'identifier leur nature et mieux visualiser les atomes impliqués, des *SH* ont été construites autour de chacun des anions et des cations cristallographiquement indépendants.

V.1.a. Contacts de type O...H :

V.1.a.1. Autour des anions A et B :

L'analyse du graphique dépeint à la (Figure 14) illustre la relation existant entre les atomes d'oxygène logés à l'intérieur de la *SH* établie autour des anions (A et B séparément) et les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur de celle-ci, contribuant d'environ 80.0% aux contacts intermoléculaires reliant les perchlorates A et B avec les cations avoisinants.

Il est à noter que les deux graphiques des anions A (Figure 14.a) et des anions B (Figure 14.b) présentent un amas de point centrique de couleur verte situés au niveau de la diagonale du diagramme dont l'extrémité gauche est localisée sur les coordonnées respectives ($d_i = 1.15 \text{ \AA}$, $d_e = 0.82 \text{ \AA}$) et ($d_i = 1.12 \text{ \AA}$, $d_e = 0.78 \text{ \AA}$).

En comparant la somme des données de chaque point avec la valeur de la somme du rayon de van der Waals des atomes engagés dans ces contacts (l'oxygène et l'hydrogène), il est évident de conclure la présence de proches contacts de type O...H.

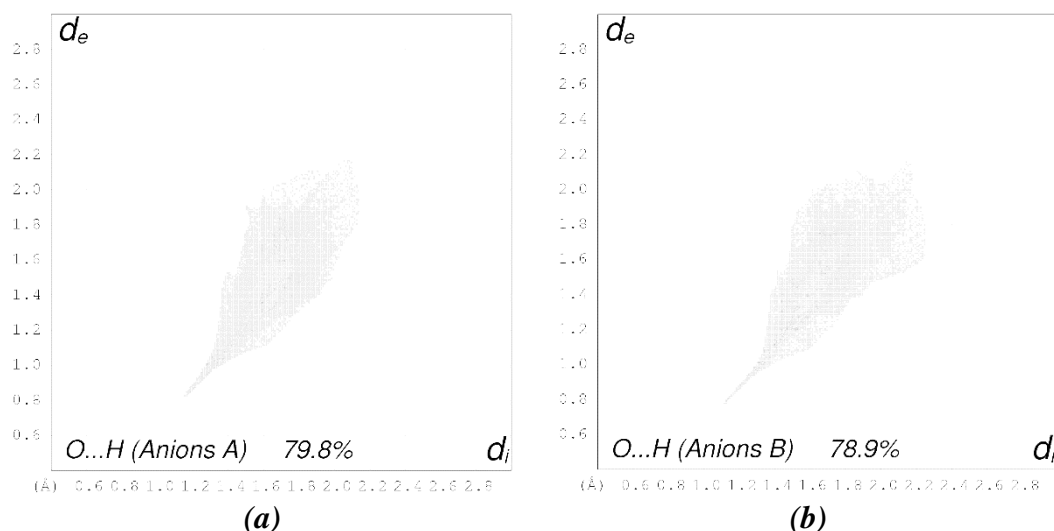


Figure 14. Empreintes 2D de la SH entourant a) les anions A et b) les anions B découlant des contacts O...H dans le cristal (P3).

La représentation d_{norm} de la SH construite autour des anions A a mis en évidence cinq taches rouges sur cette dernière, dont cinq sont visualisées à la (Figure 15.a) et les autres à la (Figure 15.b). Six de ces contacts sont attribués aux interactions O...H–N dont quatre sont issues de la proximité des oxygènes anioniques (O3A, O4A et O5A) et des hydrogènes du groupement ammonium appartenant aux cations B [étiquettes (1), (2), (4), (44)]. Cependant, les deux autres interactions O...H–N résultent des oxygènes anioniques (O5A et O6A) et de l'atome d'hydrogène H1A2 lié au groupement ammonium des cations A [étiquettes (3) et (7)]. En outre, le reste des contacts assigné aux interactions O...H–C peut être divisé en deux catégories ; deux interactions émanant de l'oxygène O6A et des deux hydrogènes H8A1 et H8A2 liés au méthylène du cation A [étiquettes (5) et (6)]. Alors que la deuxième catégorie concerne les deux interactions découlant de l'atome d'oxygène O3A avec l'hydrogène H8B1 appartenant au méthylène B (étiquette (43)) et l'hydrogène H5B du cycle aromatique B (étiquette (45)).

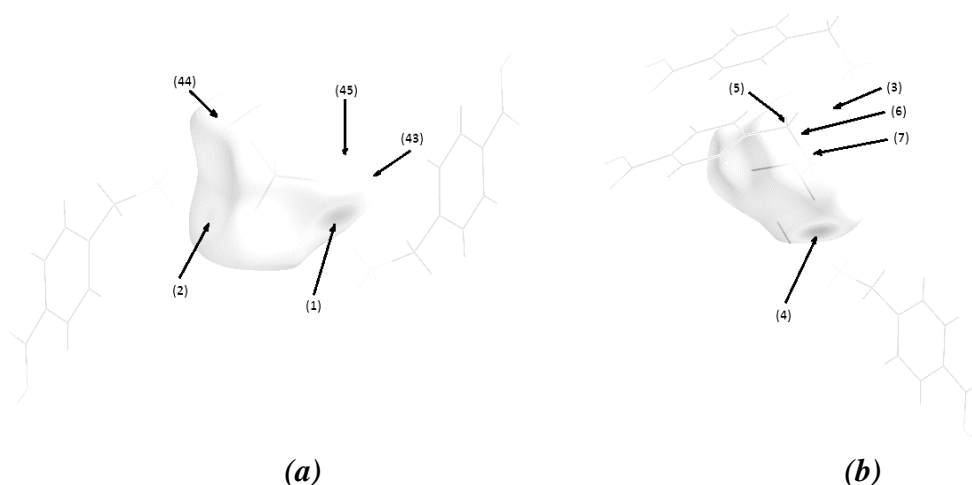


Figure 15. a), b) Représentation d_{norm} de la SH visualisant les contacts O...H autour des anions A.

Il en est de même pour les anions B qui présentent également dix contacts O...H, résultant de six interactions O...H–N et quatre interactions O...H–C. Toutefois, seulement trois interactions de type O...H–N ont été observées entre les anions B (atomes O5B et O6B) et l'ammonium des cations B [étiquettes (10), (11) et (14)] d'une part, et trois autres interactions du même type font interagir les oxygènes O3B, O4B et O5B de ces anions avec les atomes d'hydrogène H1A3 et H1A1 [étiquettes (8), (9) et (15)] appartenant aux cations A, d'autre part.

Il est à noter que la plus courte interaction est celle marquée avec l'étiquette (9); O4B...H1A1-N1A, ayant une distance de 1.90 Å. Par ailleurs, deux interactions O...H–C découlent de l'oxygène O6B avec les hydrogènes H8B2 [étiquette (12)] du méthylène et H3B [étiquette (13)] du cycle aromatique B. Pour ce qui est des deux interactions restantes O3B...H8A2–C8A et O3B...H5A–C5A, elles sont situées au niveau des points suivants ($d_i = 1.25$ Å, $d_e = 0.95$ Å) et ($d_i = 1.21$ Å, $d_e = 0.90$ Å). L'ensemble de ces interactions sont illustrées aux (Figures 16.a et 16.b).

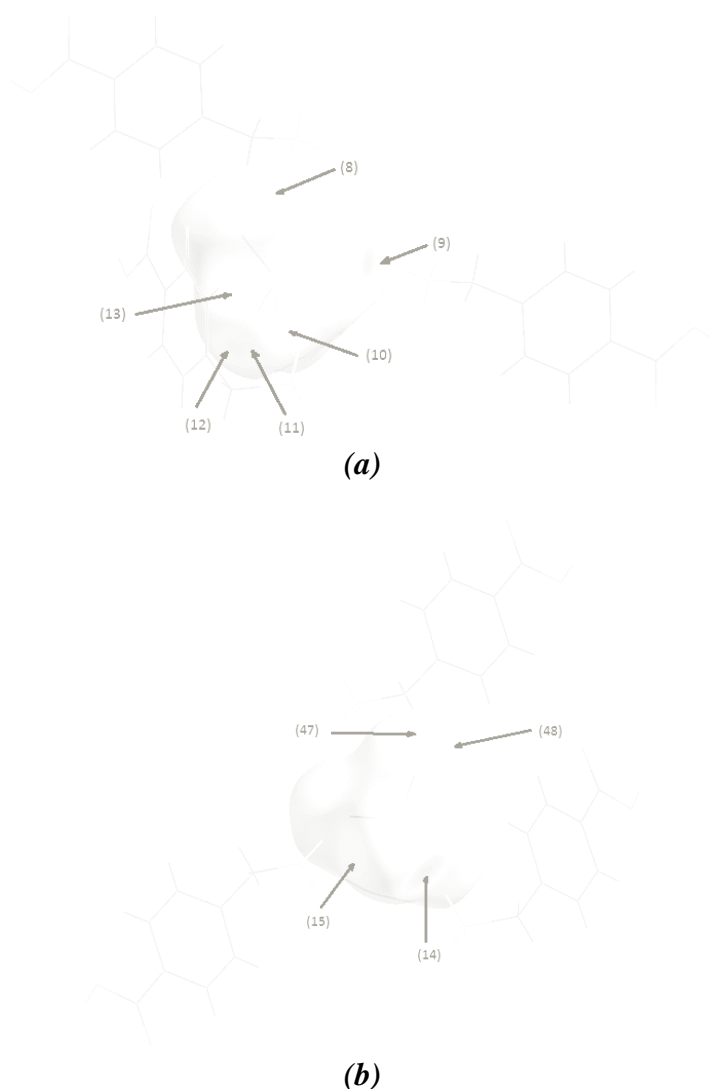


Figure 16. a), b) Contacts O...H visualisés sur la SH établie en considérant le mode de représentation d_{norm} autour des anions B.

V.1.a.2. Autour des cations A et B :

Les empreintes 2D illustrées sur les (Figures 17.a et 17.b) mettent en évidence la contribution des contacts O...H à la l'ensemble des interactions intermoléculaires entourant les cations du cristal (**P3**) ; 9.7% pour les cations A et 10.0% dans le cas des cations B. il est à noter que les deux graphiques présentent des extrémités relatives à $(d_i + d_e)$ de 1.62 Å, une valeur beaucoup plus inférieures à la somme des rayons de Van der Waals des atomes impliqués (2.72 Å).

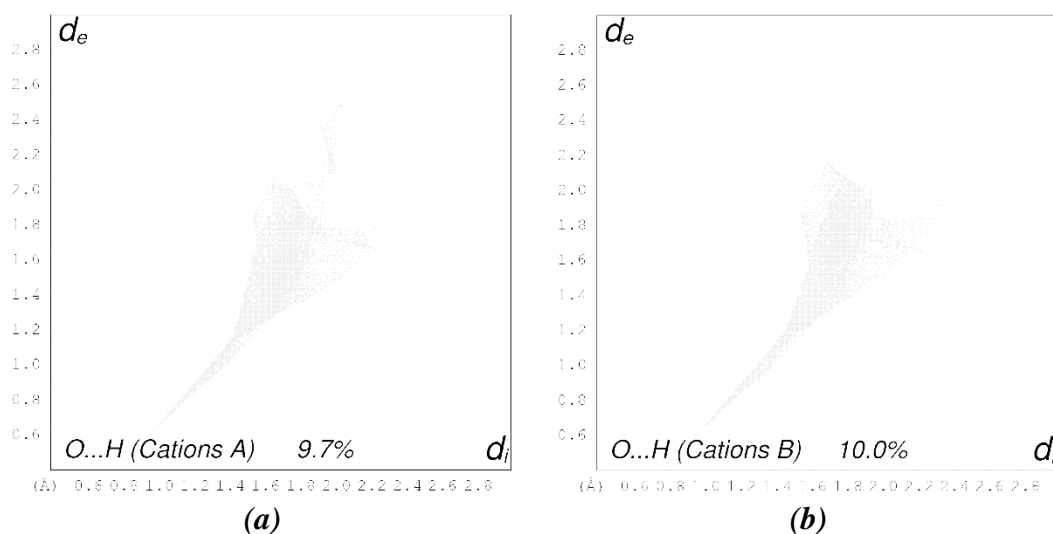


Figure 17. Contribution des contacts O...H découlant des cations A et B représentée sur un diagramme 2D.

Les (Figures 18.a et 18.b) exhibent les SH construites en considérant le mode de représentation d_{norm} autour des cations A et B et montrent qu'elles présentent dans les deux cas deux classes d'interactions, la première provient des oxygènes terminaux (O2A et O2B) et des hydrogènes des groupements carboxyle appartenant au même type cationique [étiquettes (16) pour les cations A et (24) pour les cations B]. Cette interaction de type O...H-O est relative aux extrémités des graphiques 2D, localisées aux alentours des points respectifs ($d_i = 1.00$ Å, $d_e = 0.65$ Å) et ($d_i = 1.01$ Å, $d_e = 0.65$ Å).

Quant à la deuxième classe des interactions observées autour des cations, notamment l'interaction O...H-C, elle est issue de la proximité des oxygènes O1A et O1B et des atomes d'hydrogène H6B et H6A liés aux cycles benzéniques des cations du type opposé [étiquettes (17) et (25), respectivement].



Figure 18. Surface Hirshfeld autour des a) cations A et b) des cations B, visualisant les contacts O...H et H...O.

V.1.b. Contacts de type H...O :

Les *graphiques 2D* de la (Figure 19), mettant en évidence la relation entre les hydrogènes logés à l'intérieur de la *surface Hirshfeld* et les oxygènes situés à l'extérieur de celle-ci, montrent que les contacts H...O représentent 37.0% des interactions intermoléculaire entourant les cations A et B du composé (**P3**). De plus, l'amas des points verts localisés dans l'intervalle [$d_i = 0.62 \text{ \AA}$, $d_i = 1.0 \text{ \AA}$], [$d_i = 1.20 \text{ \AA}$, $d_i = 1.50 \text{ \AA}$] illustre la distance séparant les atomes en question qui définit à son tour les courts contacts entourant les cations et ayant une valeur inférieure à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes.

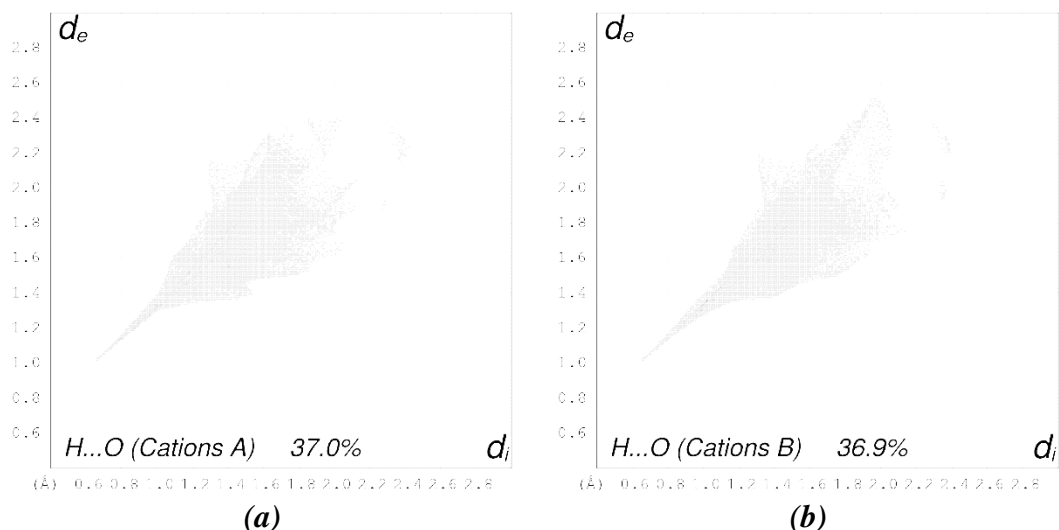


Figure 19. Empreinte 2D de la surface Hirshfeld découlant des contacts $H...O$ entourant les cations A et B.

La construction de la représentation d_{norm} nous a permis de discerner les interactions réciproques à celles décrites précédemment, qui sont au nombre de vingt-quatre. Deux interactions $O-H...O$ désignées avec les étiquettes (18) et (26) sur les (Figures 24.a et 24.b) sont les réciproques de celles étiquetées (16) et (24). Par ailleurs, cinq interactions $C-H...O$ autour des cations A [étiquettes (19), (20), (21), (23) et (36) réciproques de (25), (48), (47), (5) et (6)] et cinq autres autour des cations B [étiquettes (31), (40), (41), (42) et (46) réciproques à (17), (13), (43), (12) et (45)], dont deux sont de type cation-cation, ont été observées dans les (Figures 24.a., 24.b., 26.a., 26.b. et 26.c.).

Quant aux douze interactions restantes, elles appartiennent au type $N-H...O$; parmi lesquelles cinq entourent les cations A, avec une distance de 1.90 Å relevée pour N1A-H1A1...O4B considérée comme étant la plus courte interaction. Ces interactions ont été marquées avec les vignettes (22), (32), (33), (34), (35) pour les cations A et (27), (28), (29), (30), (37), (38), (39) dans le cas des cations B, et elles sont les réciproques de celles mentionnées précédemment (9), (3), (8), (15), (7), (14), (44), (2), (1), (4), (11), (10) et (13), respectivement.

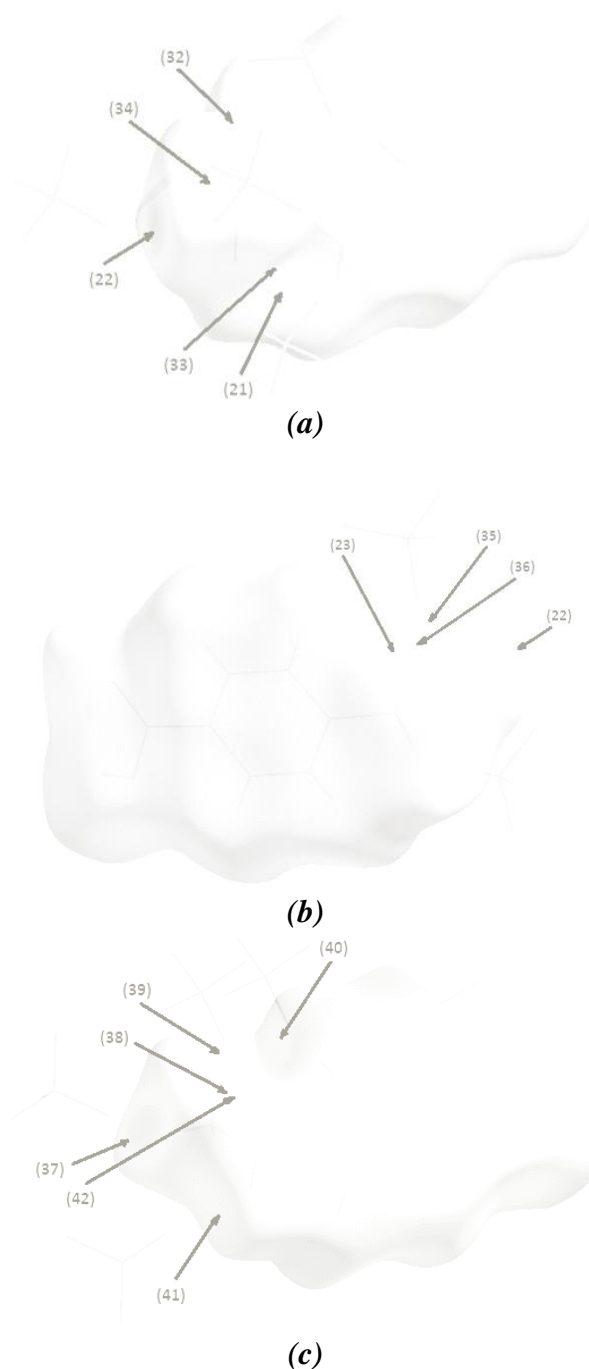


Figure 20. Contacts H...O découlant de l'environnement moléculaires des a), b) cations A et c) des cations B dessinés sur la fonction d_{norm} .

V.2. Contacts de type H...H :

Les paires (d_i, d_e) représentant les coordonnées des contacts existant entre les atomes d'hydrogène cationiques, de type A et B, situés de part et d'autre de la SH sont répertoriés à la (Figure 21) et ont un taux de contribution de 28.0% en comparaison avec la participation totale de l'environnement moléculaire du composé (**P3**). L'extrémité des deux graphiques est localisée sur le point $(d_i = 1.16 \text{ \AA}, d_e = 1.16 \text{ \AA})$.

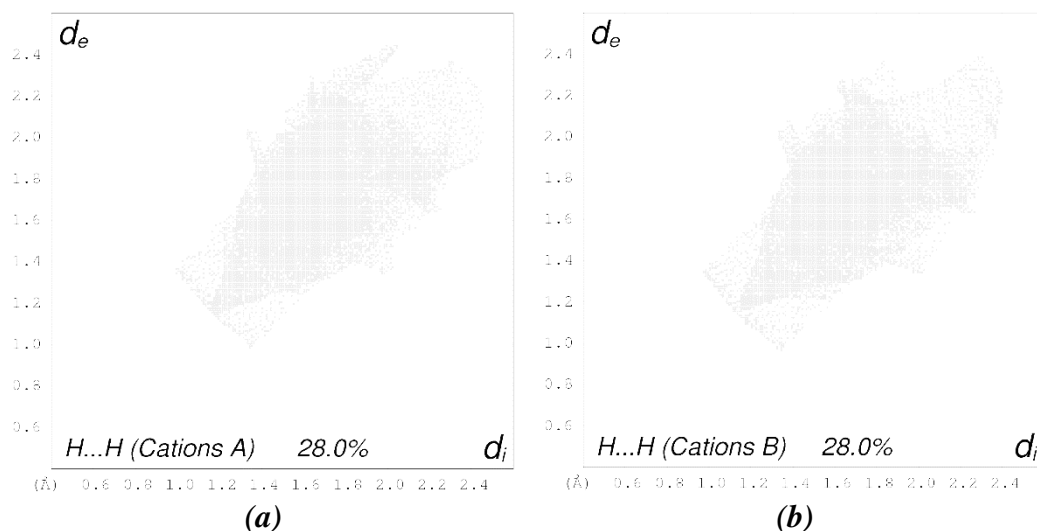
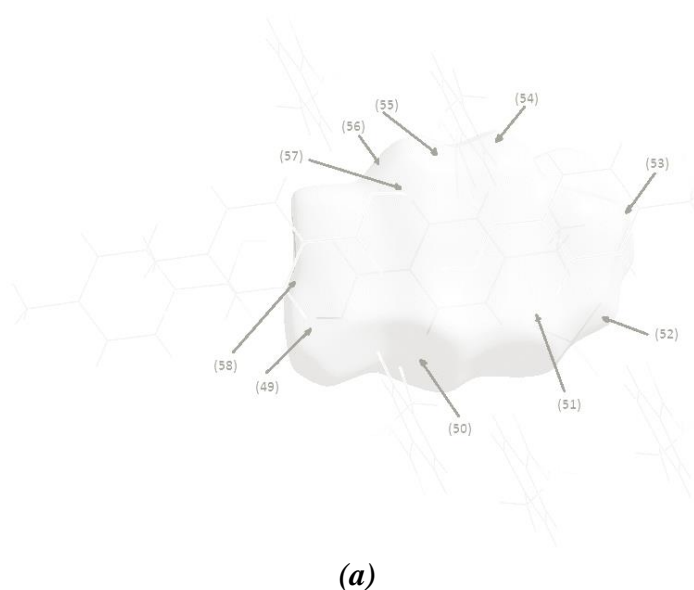


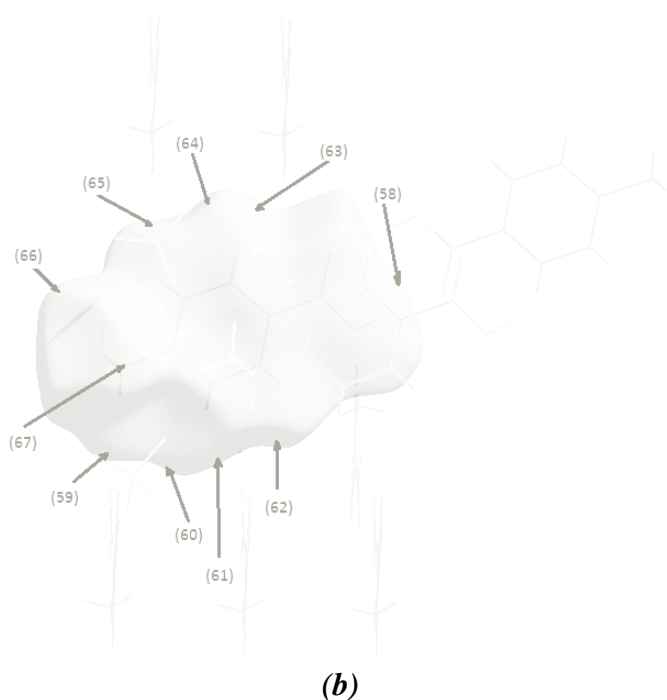
Figure 21. Contribution des contacts $H...H$ aux interactions intermoléculaires entourant a) les cations A et b) les cations B dans le dérivé (P3).

En procédant à l'examen des modes de représentation d_e construit sur la base de la SH englobant les cations A (Figure 22) et B (Figure 23) séparément, nous avons pu constater l'existence de dix-neuf contacts $H...H$ autour des cations A et vingt-deux entourant les cations B. Ces contacts sont associés à des interactions intermoléculaires qui à leur tour peuvent être classées en plusieurs catégories :

V.2.a. Interactions de type O–H...H–O :

Ces interactions résultent des hydrogènes du groupement carboxyle du même type cationique, notamment H1A et H1B, et sont O1A-H1A...H1A-O1A et O1B-H1B...H1B-O1B désignées avec les étiquettes respectives (58) et (77) sur les (Figures 22.a et 23.a).





(b)
Figure 22. a), b) Représentation de dessinée autour des cations A afin de visualiser les différents contacts H...H.

V.2.b. Interactions de type O–H...H–C :

Pour chaque cation cristallographiquement indépendant, deux interactions réciproques O–H...H–C et C–H...H–O ont été observées entre l'hydrogène carboxylique (H1A ou H1B) et l'hydrogène benzénique (H2A ou H2B) localisés des deux côtés de la SH. Les vignettes [(49), (57) de la (Figure 22.a) et (84), (88) de la (Figure 23.b)] ont été attribuées à ces interactions qui présentent des distances d'environ 3.08 Å.

V.2.c. Interactions de type N–H...H–N :

Etant au nombre de cinq, dans le cas de ces interactions, deux classes coexistent :

- Interactions N–H...H–N entre cations du même type :

Trois interactions sont issues de la proximité des hydrogènes appartenant aux groupements ammonium d'un seul type de cations, en l'occurrence N1B–H1B1...H1B1–N1B [étiquette (72) de la (Figure 29.a)] et les deux interactions réciproques N1A–H1A1...H1A3–N1A, N1A–H1A3...H1A1–N1A marquées avec les vignettes respectives (53) et (67) dans la (Figure 22).

- Interactions N–H...H–N entre cations de types différents :

La deuxième classe concerne les hydrogènes liés aux groupements ammonium de deux cations cristallographiquement indépendants. Il s'agit des deux interactions réciproques N1A–H1A2...H1B2–N1B [étiquette (66) visualisée à la (Figure 22.a)] et N1B–H1B2...H1A2–N1A [étiquette (73) de la (Figure 23.a)].

V.2.d. Interactions de type C–H...H–C :

Ces interactions prédominent l'entourage cationique, avec treize et quinze interactions pour les cations A et B, respectivement. De même que dans le cas de N–H...H–N, ces interactions présentent deux classes également :

- Interactions C–H...H–C entre cations du même type :

Deux interactions réciproques seulement existent autour des cations B, à savoir C5B–H5B...H6B–C6B (étiquette (81)) et C6B–H6B...H5B–C5B (étiquette (82)), et sont illustrées à la (Figure 23.b).

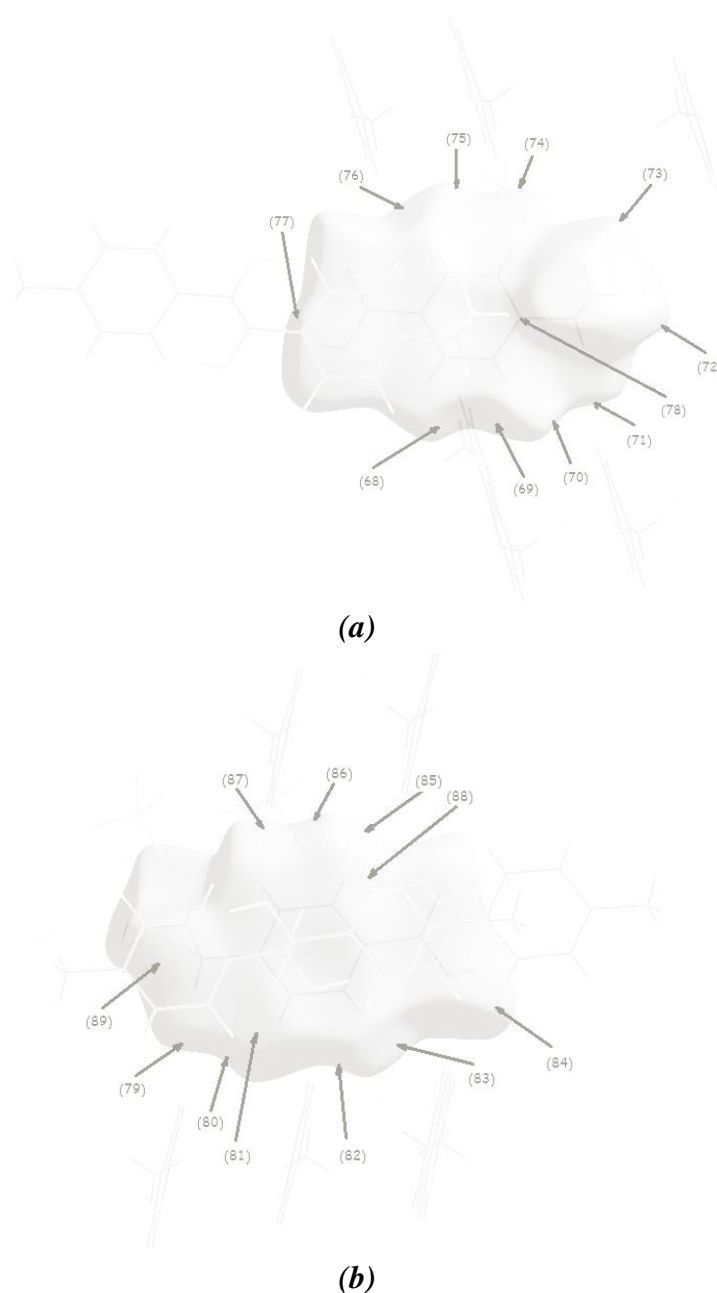


Figure 23. a), b) Contacts H...H entourant les cations B, illustrés à l'aide du mode de représentation d_e de la surface Hirshfeld.

- Interactions C–H...H–C entre cations de types différents :

Après avoir examiné les fonctions d_e dépeintes sur les (Figures 22 et 26), deux cas ont été relevés :

- ◆ Des interactions C–H...H–C qui résultent des hydrogènes du cycle aromatique et des hydrogènes du méthylène, avec les vignettes [(52), (59), (64), (65)] et leurs réciproques [(74), (75), (79), (71)].
- ◆ Cependant, pour les interactions issues des hydrogènes appartenant au cycle benzénique situées de part et d'autre de la *SH*, elles ont été étiquetées [(50), (51), (54), (55), (56), (60), (61), (62), (63)] et sont les réciproques des interactions respectives [(83), (76), (70), (69), (68), (87), (86), (85), (80)].

V.2.e. Interactions de type N–H...H–C :

Les deux interactions restantes sont de type N–H...H–C et découlent de l'hydrogène H1B1 du groupement ammonium lié au cation B et l'atome d'hydrogène H8B2 du groupement méthylène appartenant à un autre cation du même type [étiquette (78) et son réciproque (89)].

V.3. Contacts de type C...H/H...C :

Les graphiques 2D dépeints à la (Figure 24) exhibent les paires (d_i , d_e) relatives aux contacts résultant des atomes d'hydrogène et de carbone situés des deux côtés de la *SH* englobant les cations A et B séparément qui représentent environ 12.0% de l'ensemble des interactions intermoléculaires autour des entités cationiques.

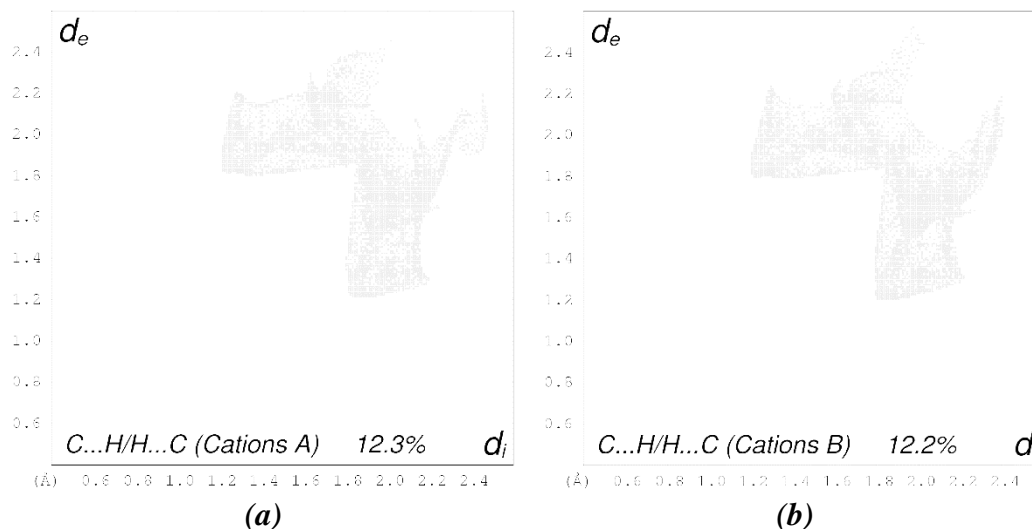


Figure 24. Empreintes digitales des contacts C...H/H...C autour
a) des cations A et b) des cations B.

V.3.a. Contacts de type C...H :

Afin de mettre en évidence les contacts C...H autour des entités cationiques, nous avons établi des *surfaces Hirshfeld* englobant les cations A et les cations B en prenant en considération la propriété d_e de celle-ci (Figures 25 et 26). Ces contacts ont pu être associés à un total de huit interactions réparties sur trois catégories :

V.3.a.1. Interactions π ...H-C :

Une interaction autour de chaque type cationique est issue des électrons π délocalisés au niveau du cycle benzénique et des hydrogènes H8A1 [étiquette (90) de la (Figure 25.a)] ou H8B2 [étiquette (94) de la (Figure 26.a)] liés au groupement méthylène appartenant aux cations respectifs A et B, avec une distance variant de 3.10 à 3.00 Å.

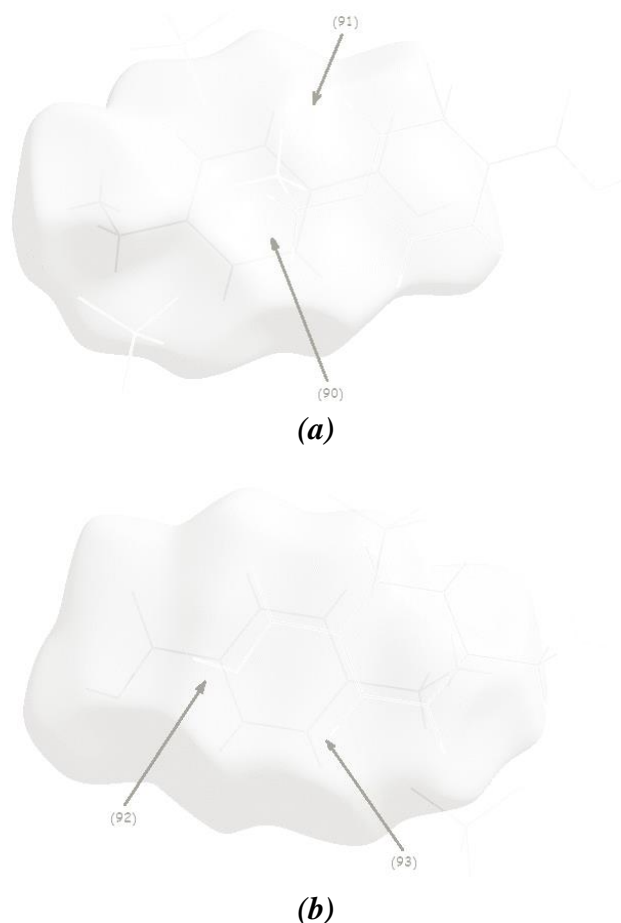


Figure 25. a), b) Fonctions d_e dessinées sur la SH entourant les cations A du cristal (P3) et visualisant les contacts C...H.

V.3.a.2. Interactions C...H-C :

Ce type d'interactions est observé entre les carbones et les hydrogènes benzéniques pour donner naissance à quatre interactions C2...H3-C3 [étiquettes (91) et (95)] et C5...H6-C6 [étiquettes (93) et (97)] autour des cations A et B.

V.3.a.3. Interactions C...H-O :

En outre, deux autres interactions faisant impliquer les carbones liés aux groupements carboxyle (C1A et C1B) et les atomes d'hydrogène carboxyliques (H1A et H1B), appartenant aux cations A et aux cations B, sont marquées avec les vignettes (92) et (96) des (Figures 25.b et 26.b). Les distances de ces interactions sont supérieures aux limites de la somme des rayons de van der Waals des atomes en question.

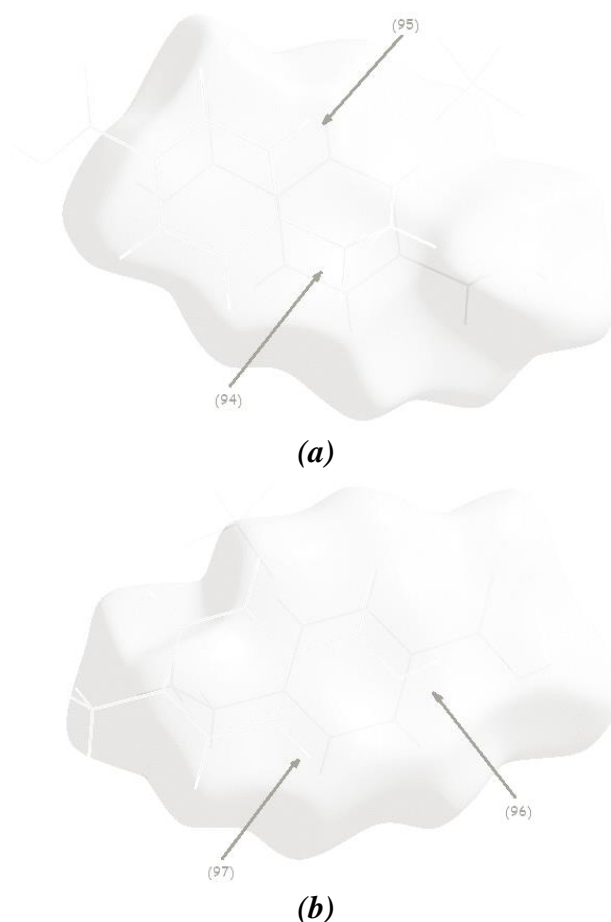


Figure 26. a), b) Modes de représentation de la SH englobant les cations B et mettant en évidence les contacts C...H.

V.3.b. Contacts de type H...C :

Les contacts résultant de l'association des carbones logés à l'intérieur de la *SH* et des hydrogènes situés à son extérieur ont été visualisés sur la surface établie à partir des fonctions *shape index* (Figure 27) et d_i (Figure 28) dessinées autour des cations A et des cations B afin d'identifier les atomes impliqués et la nature des interactions ainsi obtenues.

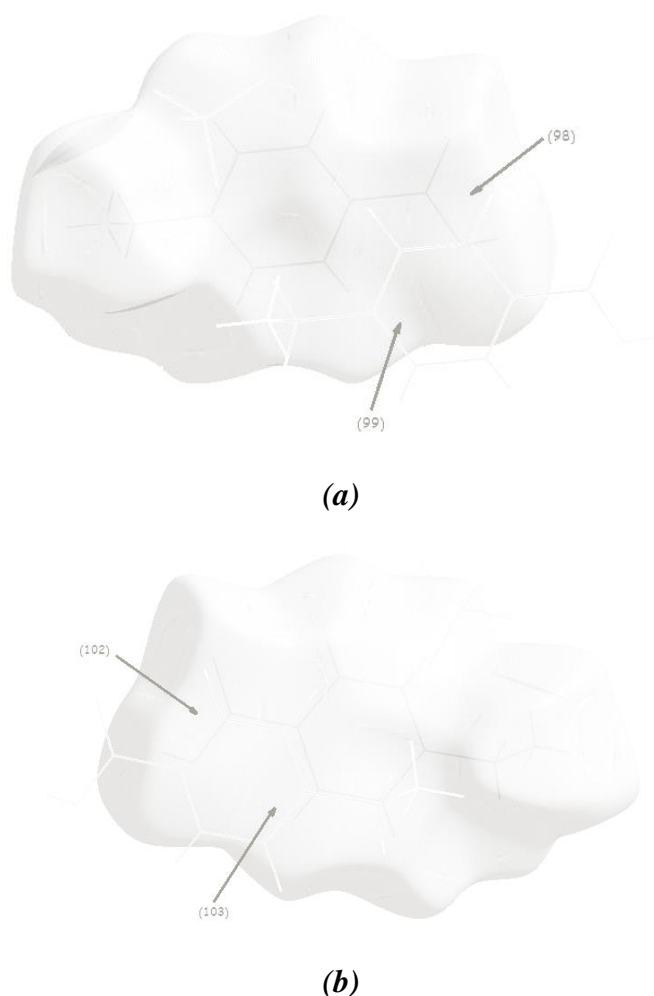


Figure 27. Représentations *shape index* autour a) des cations A et b) des cations B visualisant les contacts H...C.

Cette représentation a mis en évidence l'existence d'interactions réciproques à celle décrites dans le paragraphe précédent (Cf. Contacts de type C...H), notamment des interactions de type C–H... π [étiquettes (100) et (104) réciproques à (90) et (94)], C–H...C [étiquettes (101), (99), (105) et (103) réciproques à (91), (93), (95) et (97)] et C–H...O [étiquettes (98) et (102) réciproques à (92) et (96)].

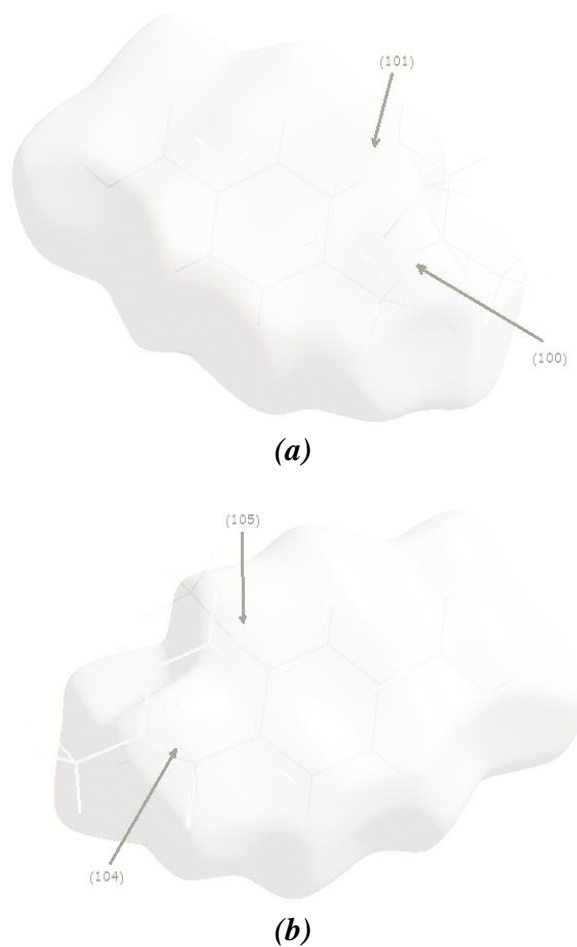


Figure 28. Modes de Représentation shape index et d_i englobant a) les cations A et b) les cations B, et mettant en évidence les contacts H...C.

V.4. Contacts de type O...C/C...O :

Ce type de contact participe à la surface totale dessinée autour de la molécule (**P3**) avec une contribution de 8.0% (Figure 13.e), tandis qu'il représente 8.5% de l'ensemble des interactions intermoléculaires entourant les cations pour environ 2.0% observé dans le cas des anions.

V.4.a. Contacts de type O...C :

V.4.a.1. Autour des Anions :

La (Figure 29) exhibe un *graphique 2D* répertoriant les distances d_i et d_e entre les atomes d'oxygène anioniques logés à l'intérieur de la *surface Hirshfeld* et les carbones cationiques situés à son extérieur. La distribution des points issus de la relation entre (d_i et d_e) et résultant des contacts O...C autour des anions A et B représente 2.0% de l'ensemble des contacts intermoléculaires présents dans le cristal (**P3**).

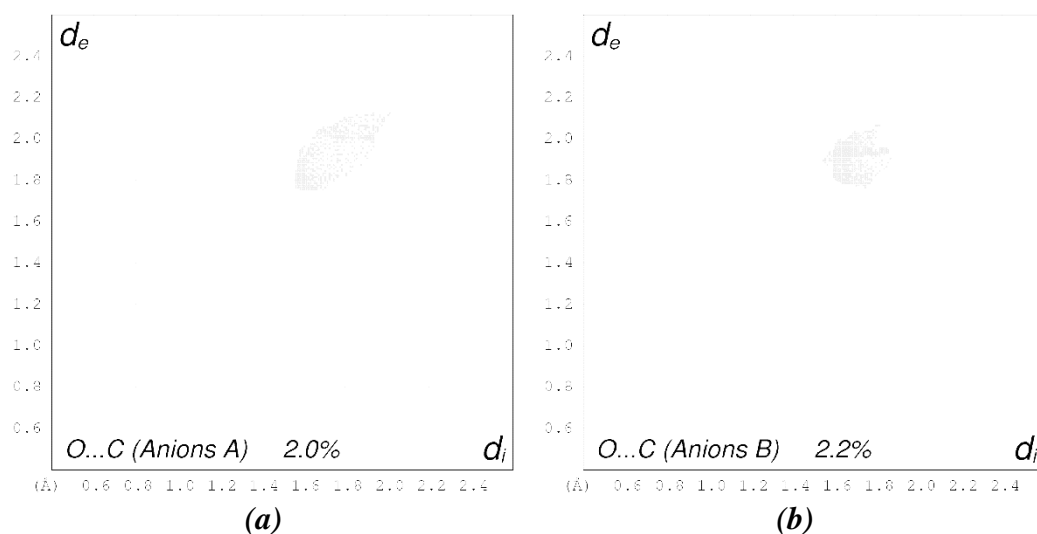
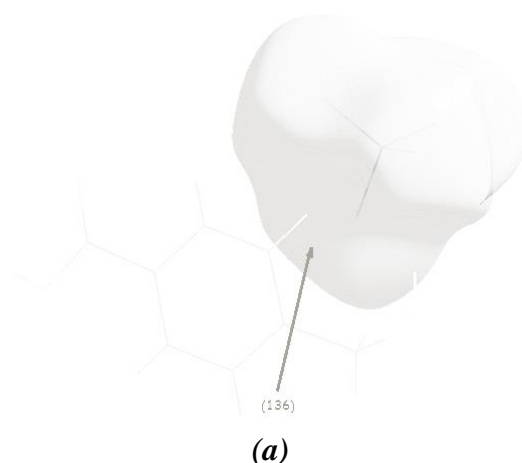


Figure 29. Distributions des points issus des contacts intermoléculaires de type $O \cdots C$ existant autour a) des anions A et b) des anions B.

Ces 2.0% découlent de deux interactions anion-cation entre les doublets libres de l'oxygène anionique de type A (O6A) et les électrons π du carbone benzénique (C3A) appartenant aux cations A, d'un côté, et entre les mêmes atomes émanant des anions et cations B, d'un autre côté. Cette association entre doublets libres et électrons π résulte en des interactions étiquetées (136) et (137) et visualisées sur une *SH* établie sur la base de la fonction *curvedness* (Figure 30). Ces interactions sont situées au niveau des paires ($d_i = 1.59$ Å, $d_e = 1.75$ Å) et ($d_i = 1.62$ Å, $d_e = 1.78$ Å), respectivement.



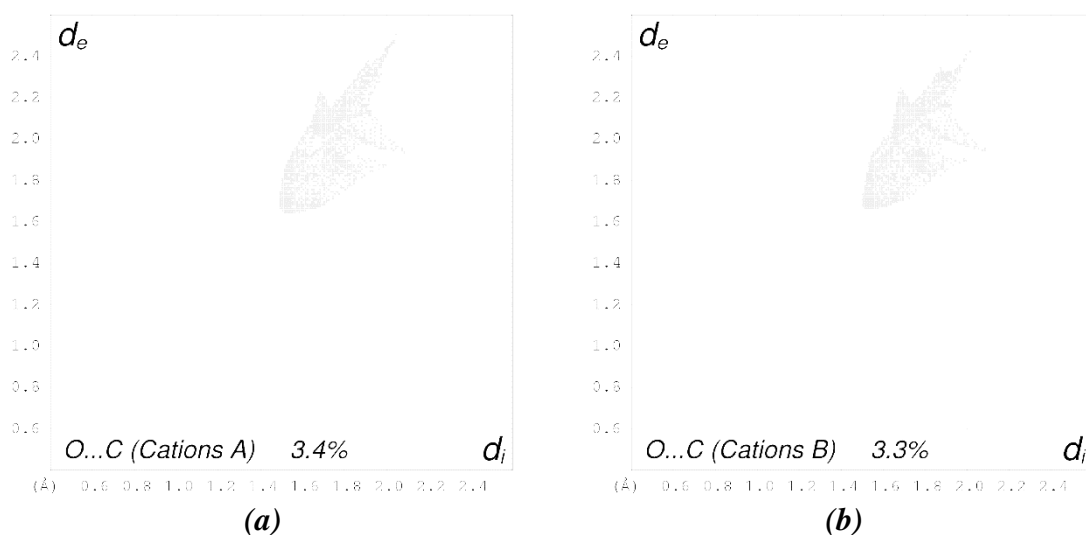


(b)

Figure 30. Fonctions curvedness englobant a) les anions A et b) les anions B, et montrant les contacts O...C.

V.4.a.2. Autour des Cations :

En ce qui concerne la relation entre les oxygènes et les carbones émanant des entités cationiques A et B faisant partie du cristal (**P3**) et représentant environ 3.3% de l'ensemble des interactions intermoléculaires, elle est illustrée à la (Figure 31) qui présente deux extrémités aux alentours de ($d_i = 1.50 \text{ \AA}$, $d_e = 1.65 \text{ \AA}$).



(a)

(b)

Figure 31. Graphiques 2D découlant de la relation entre les atomes d'oxygène et de carbone autour a) des cations A et b) des cations B.

Un total de trois interactions $O_{\text{doublets libres}} \dots \pi$ pour chaque cation cristallographiquement indépendant a été observé lors de la construction du mode de représentation d_i autour des entités cationiques (Figures 32 et 33). L'examen du mode de représentation d_i englobant les cations A et dépeint sur la (Figure 32.a) nous a permis de discerner la présence de deux taches

vertes, et ce à l'interface des oxygènes O1A, O2A et des carbones C6A, C2A pour générer ainsi deux interactions O1A...C6A et O2A...C2A marquées avec les étiquettes respectives [(138) et (139)] et située à $[(d_i = 1.65 \text{ \AA}, d_e = 2.00 \text{ \AA})$ et $(d_i = 1.52 \text{ \AA}, d_e = 1.65 \text{ \AA})]$, respectivement.

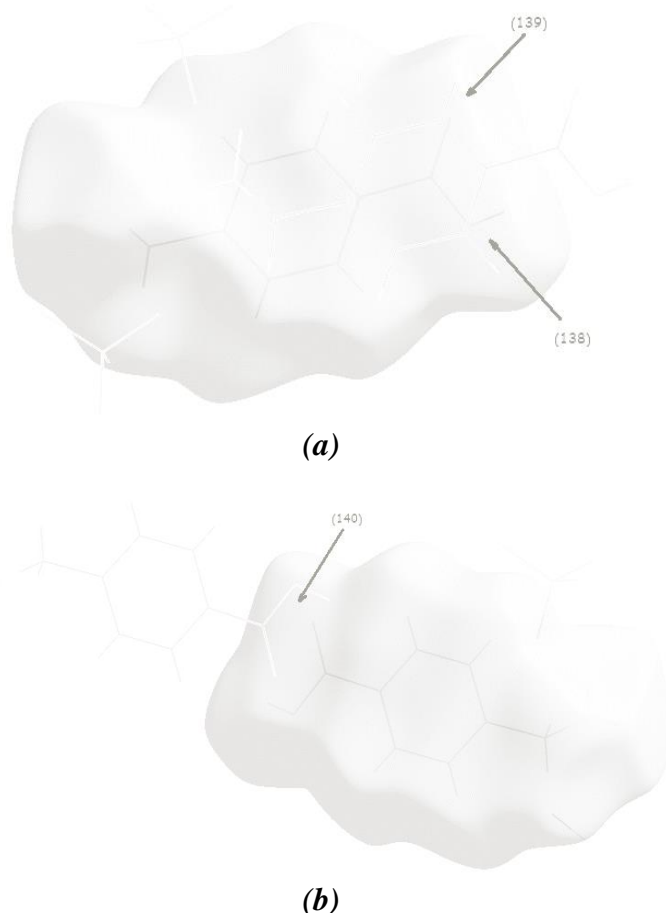


Figure 32. a), b) Contacts O...C représentés à l'aide de la fonction d_i établie autour des cations A.

Il en est de même pour les cations B qui présentent également deux taches issues des interactions O1B...C6B (étiquette (142)) et O2B...C2B (étiquette (141)) localisées à $(d_i = 1.65 \text{ \AA}, d_e = 2.02 \text{ \AA})$ et $(d_i = 1.58 \text{ \AA}, d_e = 1.65 \text{ \AA})$, et illustrées à la (Figure 33.a).

En outre, deux taches supplémentaires [vignettes (140) et (143)] ont été distinguées sur les (Figures 32.b et 33.b) et assignées aux interactions $O2A_{\text{doublets libres}} \dots \pi(C7A)$ et $O2B_{\text{doublets libres}} \dots \pi(C7B)$, issues des oxygènes et carbones carboxyliques et d'une distance valant 3.15 \AA .

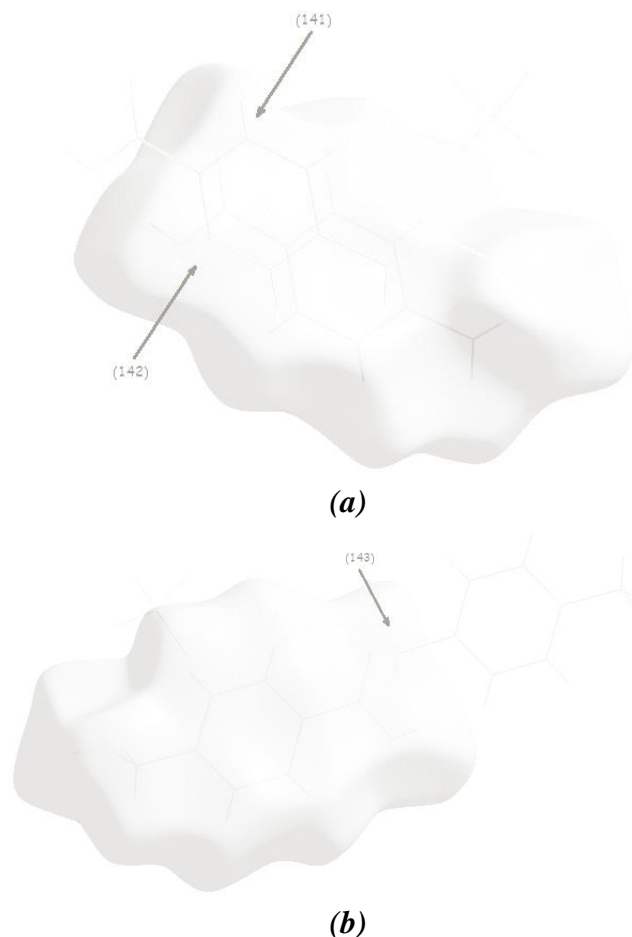


Figure 33. *a), b) Contacts O...C autour des cations B mis en évidence lors de la construction du mode de représentation d_i .*

V.4.b. Contacts de type C...O :

Les contacts C...O autour des cations représentent 5.3% de la totalité des interactions intermoléculaires constituant l'environnement des cations A et des cations B (Figures 34.a et 34.b). Les contacts visualisés à la (Figure 35) sont de type cation-cation [(128), (129), (130) pour les cations A et (132), (133), (134) pour les cations B] et sont les réciproques de ceux mentionnés précédemment [étiquettes (139), (140), (138), (143), (142) et (141)].

De plus, des contacts C...O, observés entre cation-anion de distance variant de 3.34 à 3.40 Å, représentent les réciproques des contacts (136) et (137) et sont mis en évidence en établissant la fonction de de la *SH* englobant les cations A et les cations B séparément [vignettes (131) et (135) de la (Figure 36)].

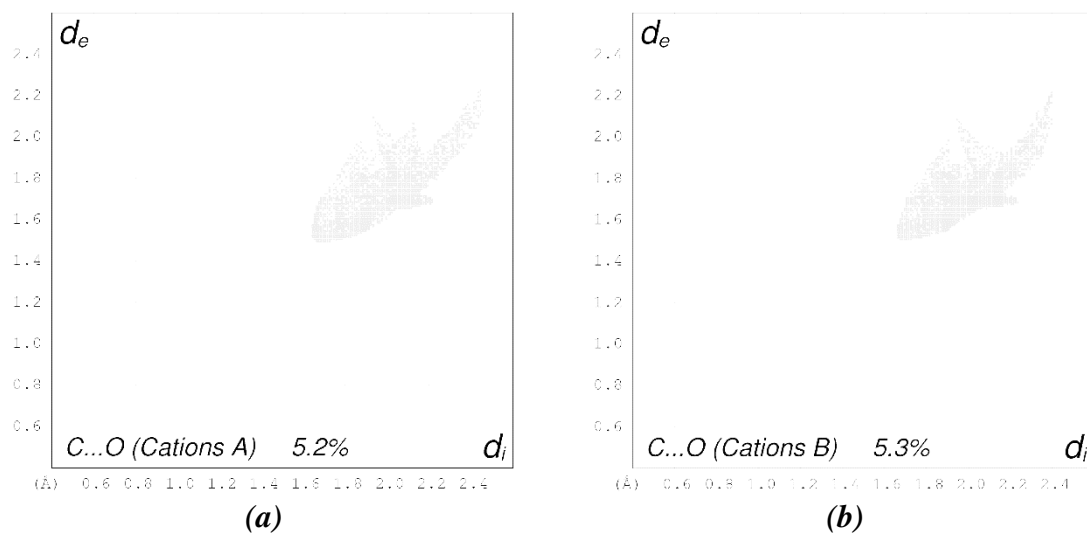


Figure 34. Empreintes digitales représentant la contribution des contacts C...O à l'ensemble des interactions intermoléculaires autour a) des cations A et b) des cations B.

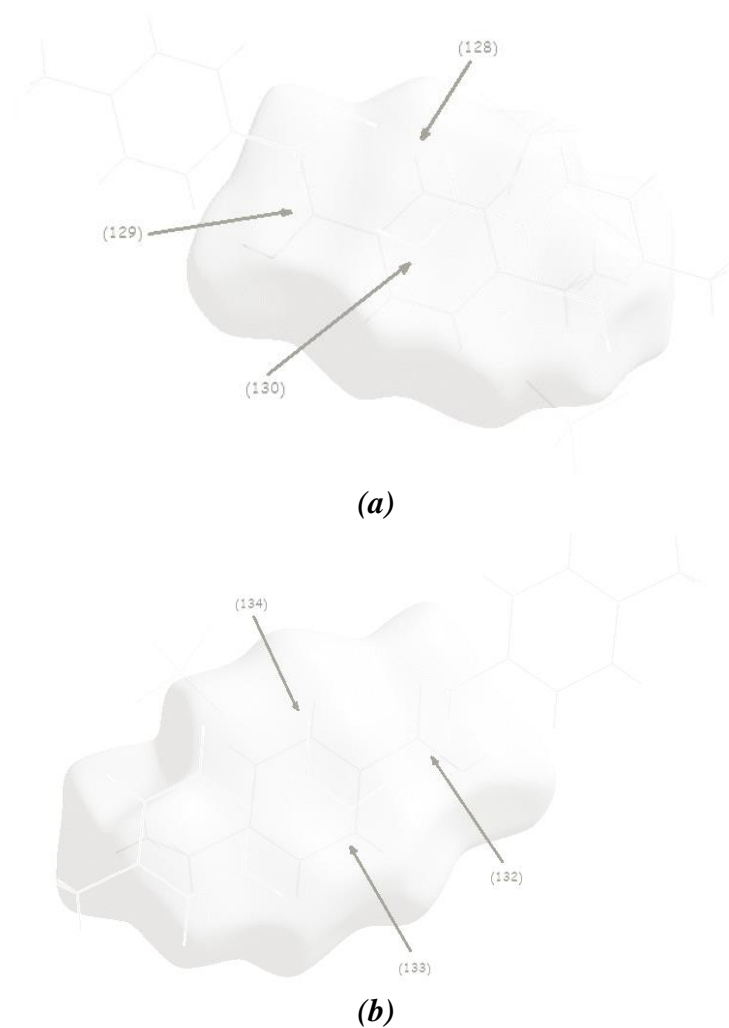


Figure 35. Contacts C...O entre cations-cations, visualisés à l'aide de la fonction d_e de la SH dessinée autour a) des cations A et b) des cations B.



Figure 36. Modes de représentation d_e visualisant les contacts C...O de type cations-anions observés pour a) les cations A et b) les cations B.

V.5. Contacts de type O...O :

La contribution des contacts émanant des atomes d'oxygène localisés sur les deux côtés de la SH, construite autour du dérivé (P3), représente 5.2% (Figure 13.f) de la totalité des interactions intermoléculaires.

V.5.a. Autour des Anions :

Ayant un taux de participation d'environ 18.0%, les contacts O...O entourant les anions cristallographiquement indépendants sont prédominant avec un total de sept contacts pour les cations A et neuf contacts dans le cas des anions de type B (Figure 37).

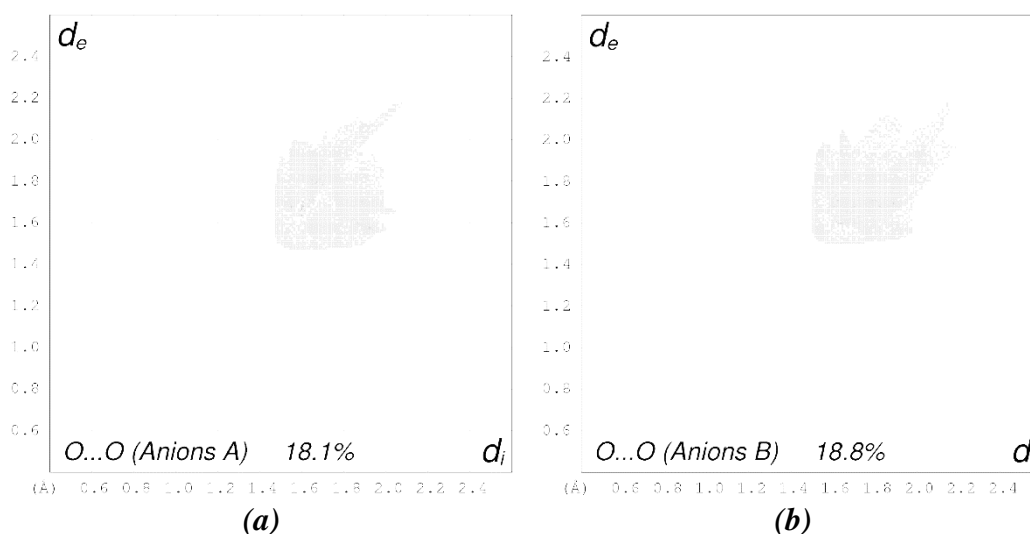


Figure 37. Taux de participation des contacts O...O à l'ensemble des interactions intermoléculaires entourant a) les anions A et b) les anions B.

Ces derniers découlent tous des interactions entre les paires libres des atomes d'oxygènes anioniques et sont de type anion-anion. Par ailleurs, elles peuvent être subdivisées en deux classes :

V.5.a.1. Interactions Anion A-Anion A/Anion B-Anion B :

Ayant un nombre de cinq autour des anions A et sept pour les anions B, ces interactions exhibent des distances variant de 2.98 à 3.20 Å relevées dans le cas du premier type anionique et entre 3.05 à 3.30 Å pour le deuxième type, avec O4A_{doublts libres}...O4A_{doublts libres} [étiquette (108) de la (Figure 38.a)] et O4B_{doublts libres}...O4B_{doublts libres} [étiquette (118) de la (Figure 39.a)] comme plus courtes interactions.

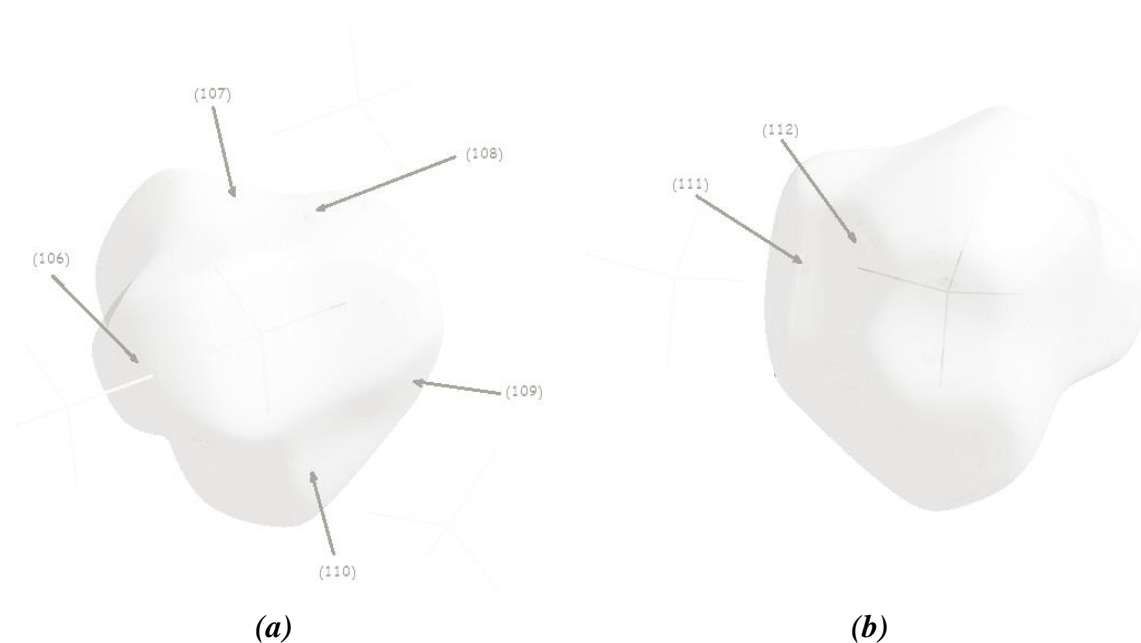


Figure 38. a), b) Fonctions curvedness dessinées autour des anions A afin de visualiser les contacts O...O.

V.5.a.2. Interactions Anion A-Anion B/Anion B-Anion A :

Pour ce qui est de cette classe de contacts O...O, elle compte quatre interactions réciproques [vignettes (109), (110), (114) et (113)] entre les paires libres des oxygènes (O4A/O6A) et (O6B/O4B) situées au niveau des paires respectives ($d_i = 1.59$ Å, $d_e = 1.62$ Å) et ($d_i = 1.60$ Å, $d_e = 1.68$ Å).

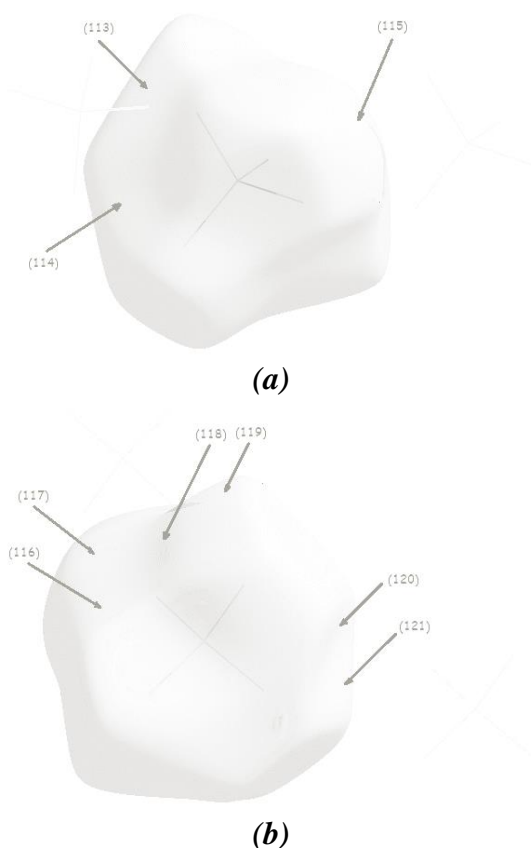


Figure 39. Modes de représentation a) d_e et b) *curvedness* englobant les anions B pour mettre en évidence les contacts O...O.

V.5.b. Autour des Cations :

Les graphiques 2D illustrés sur la (Figure 40) montrent que les contacts O...O représentent 1.4% seulement de la totalité des contacts entourant les entités cationiques A et B.

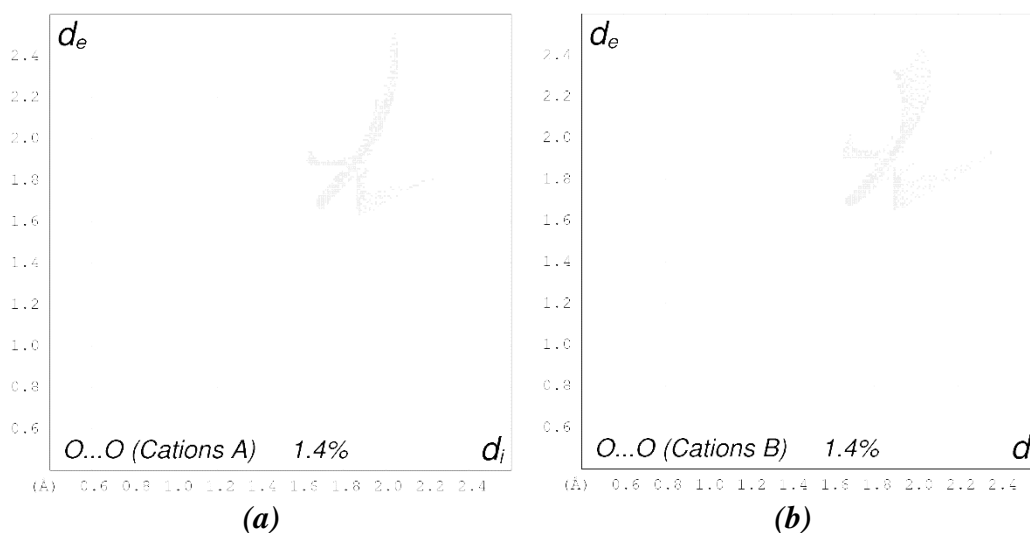


Figure 40. Empreintes digitales représentant la relation entre d_e et d_i au sein des SH englobant a) les cations A et b) les cations B.

L'examen de la fonction *curvedness* dépeinte à la (Figure 41.a) a révélé que ces contacts sont de type cation-cation seulement et a mis en évidence la présence de deux taches autour des cations A émanant des interactions réciproques issues des paires libres des oxygènes carboxyliques $O2A_{\text{doublets libres}} \dots O1A_{\text{doublets libres}}$ et $O1A_{\text{doublets libres}} \dots O2A_{\text{doublets libres}}$ [étiquettes (122) et (123)] d'une distance valant 3.47 Å. Il en est de même pour les cations B qui exhibent également deux interactions réciproques de 3.53 Å [$O2B_{\text{doublets libres}} \dots O1B_{\text{doublets libres}}$ (125) et $O1B_{\text{doublets libres}} \dots O2B_{\text{doublets libres}}$ (126)], représentées à (Figure 41.b). De plus, deux interactions réciproques supplémentaires [(124) et (127)] résultent de l'association de deux oxygènes carboxyliques O1A et O1B découlant de deux cations indépendants cristallographiquement et pointant vers la paire ($d_i = 1.68/1.65$ Å, $d_e = 1.65/1.68$ Å).

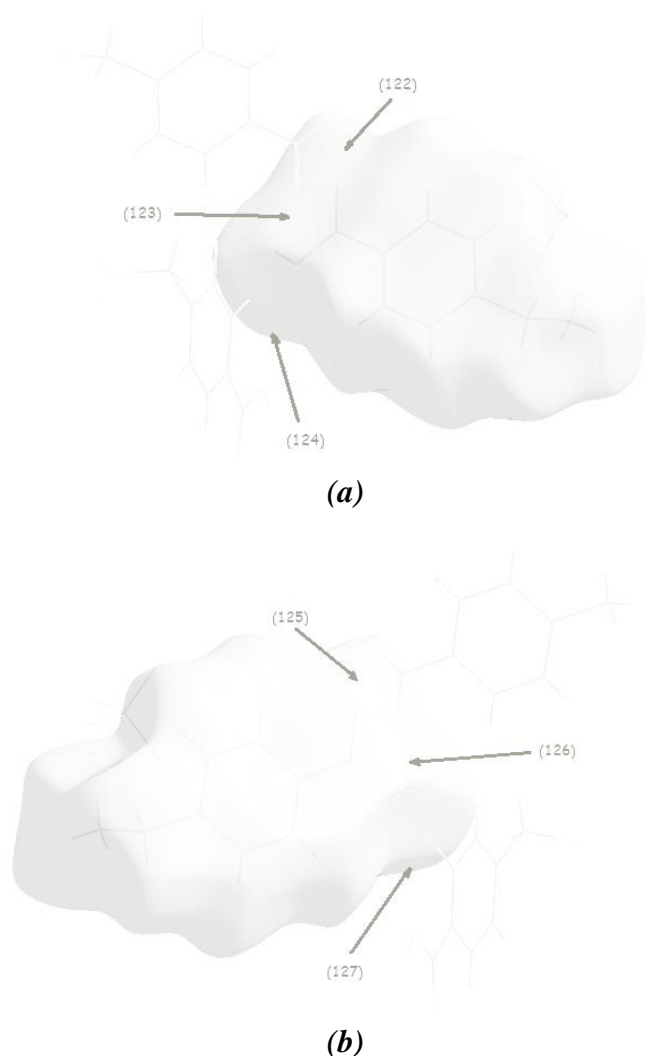


Figure 41. Fonctions *curvedness* établies autour a) des cations A et b) des cations B, illustrant la position et la nature des contacts cationiques O...O.

V.6. Contacts de type C...C :

Le *graphique 2D* de la (Figure 13.g) illustre les distances des contacts C...C représentant 2.4% seulement de la *surface Hirshfeld* totale entourant le composé (**P3**) et variant de 3.0% à 2.8% pour les contacts intermoléculaires présents autour des cation A (Figure 42.a) et des cations B (Figure 42.b), respectivement.

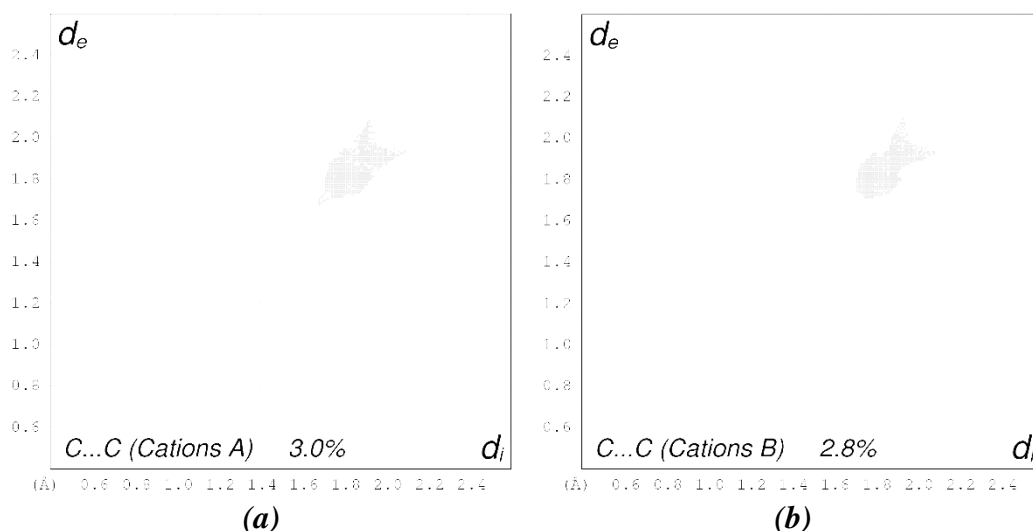
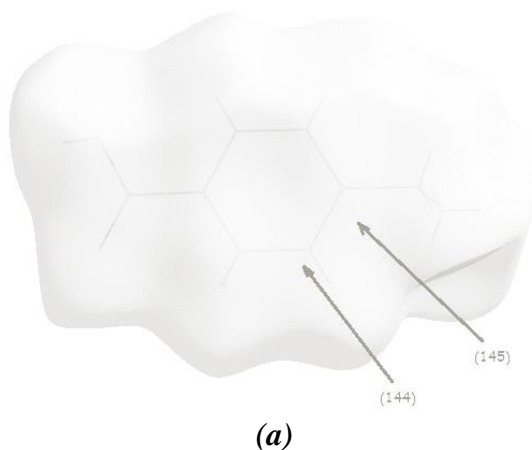
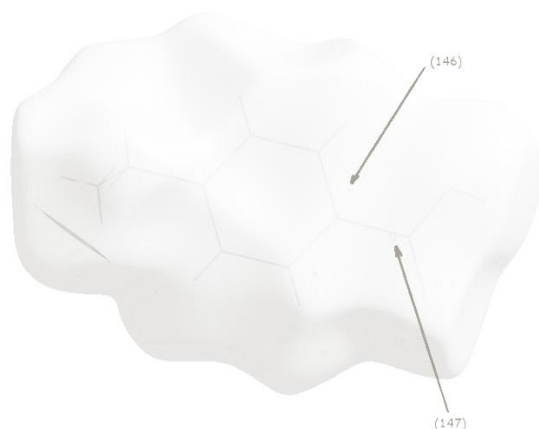


Figure 42. Graphiques 2D représentant la contribution des contacts C...C à la SH englobant a) les cations A et b) les cations B.

Les représentations *curvedness* de la SH autour des cations A de (**P3**) sont illustrées à la (Figure 43). Dans la (Figure 43.a), les étiquettes (144) et (145) montrent deux petites taches orange résultant des contacts $C_{\text{cation A}} \cdots C_{\text{cation A}}$. Ces contacts sont attribuables à l'interaction entre les électrons π des carbones C3A/C4A et C7A/C1A, interactions réciproques de celles illustrées avec les étiquettes (147) et (146) de la (Figure 43.b).





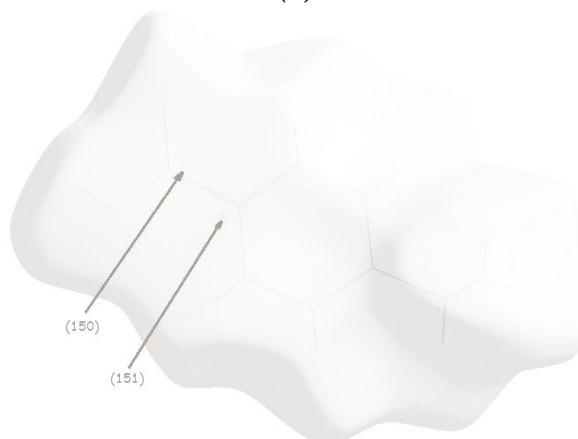
(b)

Figure 43. a), b) *Contacts C...C visualisés à l'aide de la fonction curvedness dessinée sur la SH englobant les cations A.*

Il en est de même pour les contacts de type C...C autour des cations B, qui sont le résultat de l'interaction entre les électrons π des carbones (C3B et C7B : étiquette (148)), (C4B et C1B : étiquette (149)), et inversement [étiquettes (150) et (151) de la (Figure 44.b)].



(a)



(b)

Figure 44. a), b) *Représentations curvedness autour des cations B illustrant les contacts C...C.*

Les contacts observés au sein du composé (**P3**) ainsi que les interactions intermoléculaires qui en découlent et qui entourent les surfaces Hirshfeld englobant les entités anioniques et les entités cationiques sont regroupés dans le (Tableau 5).

Tableau 5. *Contacts et interactions intermoléculaires entourant les différentes molécules au sein du composé (P3). ClO = Anions Perchlorate, CTol = Cations 4-carboxy-8-toluidinium.*

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type O...H/H...O						
Anion-cation						
(O...H) _A	O _(ClO) ...H-N _(NH3-CTol) :	(H...O) _A				
(1)	O3A...H1B3-N1B	(30)	1.22	0.90	2.12	2.21
(2)	O4A...H1B3-N1B	(29)	1.40	1.05	2.45	2.55
(3)	O5A...H1A2-N1A	(32)	1.32	1.00	2.32	2.44
(4)	O4A...H1B1-N1B	(37)	1.15	0.82	1.97	2.08
(7)	O6A...H1A2-N1A	(35)	1.37	1.35	2.72	2.77
(44)	O5A...H1B2-N1B	(28)	1.52	1.32	2.84	
(8)	O3B...H1A3-N1A	(33)	1.25	0.92	2.17	2.29
(9)	O4B...H1A1-N1A	(22)	1.12	0.78	1.90	2.00
(10)	O6B...H1B2-N1B	(39)	1.38	1.10	2.48	2.53
(11)	O6B...H1B3-N1B	(38)	1.25	0.92	2.17	
(14)	O5B...H1B2-N1B	(27)	1.21	0.90	2.21	2.22 ⁽ⁱ⁾
(15)	O5B...H1A3-N1A	(34)	1.41	1.37	2.78	2.83
(O...H) _B	O _(ClO) ...H-C _(CH2-CTol) :	(H...O) _B				
(5)	O6A...H8A1-C8A	(23)	1.30	1.02	2.32	2.41
(6)	O6A...H8A2-C8A	(36)	1.35	1.18	2.53	
(43)	O3A...H8B1-C8B	(41)	1.55	1.28	2.83	2.87 ⁽ⁱⁱ⁾
(12)	O6B...H8B2-C8B	(42)	1.22	0.90	2.12	2.47
(47)	O3B...H8A2-C8A	(21)	1.25	0.95	2.20	2.69 ⁽ⁱ⁾
(O...H) _C	O _(ClO) ...H-C _(Benz-CTol) :	(H...O) _C				
(45)	O3A...H5B-C5B	(46)	1.50	1.40	2.90	
(13)	O6B...H3B-C3B	(40)	1.40	1.10	2.50	2.62
(48)	O3B...H5A-C5A	(20)	1.21	0.90	2.21	
Cation-anion						
(H...O) _A	N _(CTol-NH3) -H...O _(ClO) :	(O...H) _A				
(22)	N1A-H1A1...O4B	(9)	0.78	1.12	1.90	2.00 ⁽ⁱⁱⁱ⁾
(32)	N1A-H1A2...O5A	(3)	1.00	1.32	2.32	2.44 ^(iv)
(33)	N1A-H1A3...O3B	(8)	0.92	1.25	2.17	2.29
(34)	N1A-H1A3...O5B	(15)	1.37	1.41	2.78	2.80 ⁽ⁱⁱⁱ⁾
(35)	N1A-H1A2...O6A	(7)	1.35	1.37	2.72	2.77 ^(iv)
(27)	N1B-H1B2...O5B	(14)	0.90	1.21	2.21	2.22 ^(v)
(28)	N1B-H1B2...O5A	(44)	1.32	1.52	2.84	
(29)	N1B-H1B3...O4A	(2)	1.05	1.40	2.45	2.55
(30)	N1B-H1B3...O3A	(1)	0.90	1.22	2.12	2.21 ^(vi)
(37)	N1B-H1B1...O4A	(4)	0.82	1.15	1.97	2.08
(38)	N1B-H1B3...O6B	(11)	0.92	1.25	2.17	
(39)	N1B-H1B2...O6B	(10)	1.10	1.38	2.48	2.53

Tableau 5. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type O...H/H...O						
Cation-anion						
(H...O) _B (21) (23) (36) (41) (42)	C _(CTol-CH₂) -H...O _(ClO) : C8A-H8A2...O3B C8A-H8A1...O6A C8A-H8A2...O6A C8B-H8B1...O3A C8B-H8B2...O6B	(O...H) _B (47) (5) (6) (43) (12)	0.95 1.02 1.18 1.28 0.90	1.25 1.30 1.35 1.55 1.22	2.20 2.32 2.53 2.83 2.12	2.69 ^(vi) 2.41 2.90 ^(vi) 2.47
(H...O) _C (20) (40) (46)	C _(CTol-Benz) -H...O _(ClO) : C5A-H5A...O3B C3B-H3B...O6B C5B-H5B...O3A	(O...H) _C (48) (13) (45)	0.90 1.10 1.40	1.21 1.40 1.50	2.11 2.50 2.90	2.62
Cation-cation						
(O...H) _D (16) (24)	O _(CTol-CO₂H) ...H-O _(CO₂H-CTol) : O2A...H1A-O1A O2B...H1B-O1B	(H...O) _D (18) (26)	1.00 1.01	0.65 0.65	1.65 1.66	1.83 ^(vii) 1.83 ^(vii)
(O...H) _E (17) (25)	O _(CTol-CO₂H) ...H-C _(Benz-CTol) : O1A...H6B-C6B O1B...H6A-C6A	(H...O) _E (31) (19)	1.53 1.45	1.20 1.10	2.73 2.55	2.88 ^(ix) 2.70 ^(xii)
(H...O) _D (18) (26)	O _(CTol-CO₂H) -H...O _(CO₂H-CTol) : O1A-H1A...O2A O1B-H1B...O2B	(O...H) _D (16) (24)	0.65 0.65	1.00 1.01	1.65 1.66	1.83 ^(vii)
(H...O) _E (19) (31)	C _(CTol-Benz) -H...O _(CO₂H-CTol) : C6A-H6A...O1B C6B-H6B...O1A	(O...H) _E (25) (17)	1.10 1.20	1.45 1.53	2.55 2.73	
Contacts de type C...H/H...C						
Cation-cation						
(C...H) _A (90) (94)	π _(CTol-Benz) ...H-C _(CH₂-CTol) : π...H8A1-C8A π...H8B2-C8B	(H...C) _A (100) (104)	1.88 1.80	1.22 1.20	3.10 3.00	
(C...H) _B (91) (93) (95) (97)	π _(CTol-Benz) ...H-C _(Benz-CTol) : C2A...H3A-C3A C5A...H6A-C6A C2B...H3B-C3B C5B...H6B-C6B	(H...C) _B (101) (99) (105) (103)	1.98 2.15 2.00 1.95	1.61 1.68 1.62 1.58	3.59 3.83 3.62 3.53	

Tableau 5. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type C...H/H...C						
Cation-cation						
(C...H) _C (92) (96)	$\pi_{(CTol-Benz)} \dots H-O_{(CO2H-CTol)}$: C1A...H1A-O1A C1B...H1B-O1B	(H...C) _C (98) (102)	1.92 1.95	1.48 1.50	3.40 3.45	3.07 3.07
(H...C) _A (100) (104)	$C_{(CTol-CH2)}-H \dots \pi_{(Benz-CTol)}$: C8A-H8A1... π C8B-H8B2... π	(C...H) _A (90) (94)	1.22 1.20	1.88 1.80	3.10 3.00	
(H...C) _B (99) (101) (103) (105)	$C_{(CTol-Benz)}-H \dots \pi_{(Benz-CTol)}$: C6A-H6A...C5A C3A-H3A...C2A C6B-H6B...C5B C3B-H3B...C2B	(C...H) _B (93) (91) (97) (95)	1.68 1.61 1.58 1.62	2.15 1.98 1.95 2.00	3.83 3.59 3.53 3.62	
(H...C) _C (98) (102)	$O_{(CTol-CO2H)}-H \dots \pi_{(Benz-CTol)}$: O1A-H1A...C1A O1B-H1B...C1B	(C...H) _C (92) (96)	1.48 1.50	1.92 1.95	3.40 3.45	
Contacts de type H...H						
Cation-cation						
(H...H) _A (49) (84)	$O_{(CTol-CO2H)}-H \dots H-C_{(Benz-CTol)}$: O1A-H1A...H2A-C2A O1B-H1B...H2B-C2B	(H...H) _B (57) (88)	1.52 1.52	1.56 1.56	3.08 3.08	3.17
(H...H) _B (57) (88)	$C_{(CTol-Benz)}-H \dots H-O_{(CO2H-CTol)}$: C2A-H2A...H1A-O1A C2B-H2B...H1B-O1B	(H...H) _A (49) (84)	1.56 1.56	1.52 1.52	3.08 3.08	
(H...H) _C (58) (77)	$O_{(CTol-CO2H)}-H \dots H-O_{(CO2H-CTol)}$: O1A-H1A...H1A-O1A O1B-H1B...H1B-O1B	(H...H) _C (58) (77)	1.15 1.18	1.15 1.18	2.30 2.36	2.47 2.43
(H...H) _D (53) (66) (67) (72) (73)	$N_{(CTol-NH3)}-H \dots H-N_{(NH3-CTol)}$: N1A-H1A1...H1A3-N1A N1A-H1A2...H1B2-N1B N1A-H1A3...H1A1-N1A N1B-H1B1...H1B1-N1B N1B-H1B2...H1A2-N1A	(H...H) _D (67) (73) (53) (72) (66)	1.50 1.42 1.48 1.55 1.68	1.48 1.68 1.50 1.55 1.42	2.98 3.10 2.98 3.10 3.10	3.42

Tableau 5. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b	
Contacts de type H...H							
Cation-cation							
(H...H) _E	C _(CTol-Benz) -H...H-C _(Benz-CTol) :	(H...H) _E					
(50)	C6A-H6A...H6B-C6B	(83)	1.46	1.42	2.88	2.54 ^(v)	
(51)	C5A-H5A...H2B-C2B	(76)	1.45	1.58	3.03		
(54)	C3A-H3A...H5B-C5B	(70)	1.42	1.42	2.84		
(55)	C2A-H2A...H5B-C5B	(69)	1.52	1.50	3.02		
(56)	C2A-H2A...H6B-C6B	(68)	1.30	1.25	2.55		
(60)	C5A-H5A...H3B-C3B	(87)	1.48	1.42	2.90		
(61)	C5A-H5A...H2B-C2B	(86)	1.62	1.75	3.37		
(62)	C6A-H6A...H2B-C2B	(85)	1.55	1.38	2.93		
(63)	C2A-H2A...H5B-C5B	(80)	1.25	1.25	2.50		
(68)	C6B-H6B...H2A-C2A	(56)	1.25	1.30	2.55		
(69)	C5B-H5B...H2A-C2A	(55)	1.50	1.52	3.02		
(70)	C5B-H5B...H3A-C3A	(54)	1.42	1.42	2.84		
(76)	C2B-H2B...H5A-C5A	(51)	1.58	1.45	3.03		2.54 ^(v)
(80)	C5B-H5B...H2A-C2A	(63)	1.25	1.25	2.50		
(81)	C5B-H5B...H6B-C6B	(82)	1.42	1.55	2.97		2.32
(82)	C6B-H6B...H5B-C5B	(81)	1.55	1.42	2.97		2.32
(83)	C6B-H6B...H6A-C6A	(50)	1.42	1.46	2.88		
(85)	C2B-H2B...H6A-C6A	(62)	1.38	1.55	2.93		
(86)	C2B-H2B...H5A-C5A	(61)	1.75	1.62	3.37		
(87)	C3B-H3B...H5A-C5A	(60)	1.42	1.48	2.90		
(H...H) _F	C _(CTol-CH2) -H...H-C _(Benz-CTol) :	(H...H) _G					
(52)	C8A-H8A2...H3B-C3B	(74)	1.15	1.10	2.25	2.41	
(59)	C8A-H8A2...H2B-C2B	(75)	1.42	1.42	2.84		
(71)	C8B-H8B1...H3A-C3A	(65)	1.38	1.40	2.78		
(79)	C8B-H8B1...H2A-C2A	(64)	1.50	1.52	3.02		
(H...H) _G	C _(CTol-Benz) -H...H-C _(CH2-CTol) :	(H...H) _F					
(64)	C2A-H2A...H8B1-C8B	(79)	1.52	1.50	3.02	2.41	
(65)	C3A-H3A...H8B1-C8B	(71)	1.40	1.38	2.78		
(74)	C3B-H3B...H8A2-C8A	(52)	1.10	1.15	2.25		
(75)	C2B-H2B...H8A2-C8A	(59)	1.42	1.42	2.84		
(H...H) _H	C _(CTol-CH2) -H...H-N _(NH3-CTol) :	(H...H) _I					
(78)	C8B-H8B2...H1B2-N1B	(89)	1.55	1.50	3.05	3.87	
(H...H) _I	N _(CTol-NH3) -H...H-C _(CH2-CTol) :	(H...H) _H					
(89)	N1B-H1B2...H8B2-C8B	(78)	1.50	1.55	3.05	3.87	

Tableau 5. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type C...C						
Cation-cation						
(C...C) _A (144) (148)	$\pi_{(CTol-Benz)} \dots \pi_{(CO2H-CTol)}$: C3A...C7A C3B...C7B	(C...C) _C (147) (150)	1.75 1.75	1.70 1.70	3.45 3.45	3.465(4) ^(v) 3.464(4) ⁽ⁱ⁾
(C...C) _B (145) (146) (149) (151)	$\pi_{(CTol-Benz)} \dots \pi_{(Benz-CTol)}$: C4A...C1A C1A...C4A C4B...C1B C1B...C4B	(C...C) _B (146) (145) (151) (149)	1.78 1.88 1.85 1.88	1.88 1.78 1.88 1.85	3.66 3.66 3.73 3.73	2.782(4) 2.783(4)
(C...C) _C (147) (150)	$\pi_{(CTol-CO2H)} \dots \pi_{(Benz-CTol)}$: C7A...C3A C7B...C3B	(C...C) _A (144) (148)	1.70 1.70	1.75 1.75	3.45 3.45	
Contacts de type O...C/C...O						
Anion-cation						
(O...C) _A (136) (137)	O _{paires libres} (ClO) ... $\pi_{(Benz-CTol)}$: O6A...C3A O6B...C3B	(C...O) _A (131) (135)	1.59 1.62	1.75 1.78	3.34 3.40	
Cation-anion						
(C...O) _A (131) (135)	$\pi_{(CTol-Benz)} \dots$ O _{paires libres} (ClO) : C3A...O6A C3B...O6B	(O...C) _A (136) (137)	1.75 1.78	1.59 1.62	3.34 3.40	3.405(4)
Cation-cation						
(O...C) _B (138) (139) (141) (142)	O _{paires libres} (CTol-CO2H) ... $\pi_{(Benz-CTol)}$: O1A...C6A O2A...C2A O2B...C2B O1B...C6B	(C...O) _B (130) (128) (134) (133)	1.65 1.52 1.58 1.65	2.00 1.65 1.65 2.02	3.65 3.17 3.23 3.67	2.762(4) 2.815(4) 2.799(4) 2.782(4)
(O...C) _C (140) (143)	O _{paires libres} (CTol-CO2H) ... $\pi_{(CO2H-CTol)}$: O2A...C7A O2B...C7B	(C...O) _C (129) (132)	1.50 1.50	1.65 1.65	3.15 3.15	3.158(4) ^(x) 3.182(4) ^(xi)
(C...O) _B (128) (130) (133) (134)	$\pi_{(CTol-Benz)} \dots$ O _{paires libres} (CO2H-CTol) : C2A...O2A C6A...O1A C6B...O1B C2B...O2B	(O...C) _B (139) (138) (142) (141)	1.65 2.00 2.02 1.65	1.52 1.65 1.65 1.58	3.17 3.65 3.67 3.23	2.762(4) 2.782(4) 2.799(4)

Tableau 5. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type O...C/C...O						
Cation-cation						
(C...O) _C	$\pi_{(CTol-CO_2H)} \dots$ libres(CO ₂ H-CTol) :	O _{paires} (O...C) _C				
(129)	C7A...O2A	(140)	1.65	1.50	3.15	3.158(4) ^(x)
(132)	C7B...O2B	(143)	1.65	1.50	3.15	3.377(4) ^(viii)
Contacts de type O...O						
Anion-anion						
(O...O) _A	O _{paires} libres(ClO)...O _{paires} libres(ClO) :	(O...O) _A				
(106)	O5A...O4A	(111)	1.58	1.62	3.20	3.219(3) ⁽ⁱ⁾
(107)	O3A...O4A	(112)	1.65	1.50	3.15	3.183(4) ⁽ⁱⁱ⁾
(108)	O4A...O4A	(108)	1.50	1.48	2.98	2.995(4) ⁽ⁱⁱ⁾
(109)	O4A...O6B	(114)	1.59	1.62	3.21	3.225(4)
(110)	O6A...O4B	(113)	1.60	1.68	3.28	
(111)	O4A...O5A	(106)	1.62	1.58	3.20	3.219(3)
(112)	O4A...O3A	(107)	1.50	1.65	3.15	3.183(4) ⁽ⁱⁱ⁾
(113)	O4B...O6A	(110)	1.68	1.60	3.28	
(114)	O6B...O4A	(109)	1.62	1.59	3.21	3.225(4)
(115)	O5B...O6B	(121)	1.60	1.65	3.25	3.222(4) ⁽ⁱ⁾
(116)	O3B...O4B	(119)	1.70	1.60	3.30	
(117)	O5B...O4B	(120)	1.59	1.65	3.24	3.230(4) ⁽ⁱ⁾
(118)	O4B...O4B	(118)	1.55	1.50	3.05	3.047(4) ⁽ⁱⁱⁱ⁾
(119)	O4B...O3B	(116)	1.60	1.70	3.30	
(120)	O4B...O5B	(117)	1.65	1.59	3.24	3.230(4) ^(v)
(121)	O6B...O5B	(115)	1.65	1.62	3.27	3.222(4) ^(v)
Cation-cation						
(O...O) _B	O _{paires} libres(CTol-CO ₂ H)...O _{paires} libres(CO ₂ H-CTol) :	(O...O) _B				
(122)	O2A...O1A	(123)	1.62	1.85	3.47	2.644(3) ^(vii)
(123)	O1A...O2A	(122)	1.85	1.62	3.47	2.644(3) ^(vii)
(124)	O1A...O1B	(127)	1.68	1.65	3.33	
(125)	O2B...O1B	(126)	1.65	1.88	3.53	2.647(3) ^(viii)
(126)	O1B...O2B	(125)	1.88	1.65	3.53	2.647(3) ^(viii)
(127)	O1B...O1A	(124)	1.65	1.68	3.33	

^a Distances calculées avec *Crystal Explorer* [37] ; ^b Distances calculées avec *Platon* [30].

Codes de symétrie :

(i) : (1+x, y, z) ; (ii) : (2-x, -y, 1-z) ; (iii) : (1-x, 1-y, 1-z) ; (iv) : (2-x, 1-y, 1-z) ; (v) : (-1+x, y, z) ; (vi) : (1-x, -y, 1-z) ; (vii) : (3-x, 2-y, -z) ; (viii) : (-1-x, 1-y, -z) ; (ix) : (1-x, 1-y, -z) ; (x) : (2-x, 2-y, -z) ; (xi) : (-x, 1-y, -z).

VI. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et l'étude spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier d'un nouveau composé à transfert de protons dérivé de perchlorate et à base d'acide 4-(aminométhyl)benzoïque qui exhibe des fréquences caractéristiques à ses différentes fonctions. Ces modes de vibration ont été confirmés par l'intermédiaire de sa structure cristalline élucidée avec la diffraction des rayons X sur monocristaux. L'étude cristallographique a également révélé que le dérivé (**P3**) cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ du système triclinique avec deux anions et deux cations cristallographiquement indépendants dans son unité asymétrique.

Les réseaux des liaisons hydrogène ont été amplement étudiés via la théorie des graphes. Tandis que les interactions intermoléculaires non-conventionnelles ont été mises en évidence en construisant la *surface Hirshfeld* autour du composé à transfert de protons. Cette analyse a démontré un environnement moléculaire formé principalement d'interactions de type N-H...O, C-H...O, O-H...O, O-H... π et C-H... π .

VII. RÉFÉRENCES :

- [1]. Brett, C. M. A. & Thiemann, C. (2002). *J. Electroanal. Chem.* **538-539**, 215-222.
- [2]. Benyoucef, A., Huerta, F., Vazquez, J. L. & Morallon, E. (2005). *Eur. Polym. J.* **41**, 843-852.
- [3]. Nigam, M., Seong, C. M., Qian, Y., Hamilton, A. D. & Sebti, S. M. (1993). *J. Biol. Chem.* **268**, 20695-20698.
- [4]. Qian, Y., Blaskovich, M. A., Saleem, M., Seong, C. M., Wathen, S. P., Hamilton, A. D. & Sebti, S. M. (1994). *J. Biol. Chem.* **269**, 12410-12413.
- [5]. Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 662–671.
- [6]. Atria, A. M., Garland, M. T. & Baggio, R. (2014). *Acta Cryst.* **E70**, 385–388.
- [7]. Nakamoto, K. (1978). *IR Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., Wiley Interscience, New York.
- [8]. Bellamy, L. J. (1995). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York.
- [9]. Colthup, N. B., Daly, L. H. & Wiberley, S. E. (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press: New York.
- [10]. Megnamizi B. M., Nane Nlend, G. & Bernhard, N. (1992). *Bull. Chem. Soc. Japan C.* **65**, 612-614.
- [11]. Marchewka, M. K., Drozd, M. & Pietraszko, A. (2003). *Mat. Sci. Eng.* **100B**, 225-233.
- [12]. Silverstein, R. M. & Webster, F. X. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. sixth ed., Wiley, New York,.
- [13]. Pearson, J. F. & Slifkin, M. A. (1972). *Spectrochim. Acta.* **28A**, 2403.
- [14]. Krishnan, R. S., Sankaranarayanan, V. N. & Krishnan, K. (1973). *J. Indian Inst. Sci.* **55**, 66.
- [15]. Dioumaev, A. K. (2001). *Biochemistry (Moscow)*. **66**, 1269.
- [16]. Wojciechowski, P. M., Zierkiewicz, W. & Michalska, D. (2003). *J. Chem. Phys.* **118**(24), 10900-10911.
- [17]. Panicker, C. Y., Varghese, H. T., Pillai, K. M., Nair, M., Raju, K. & Laila, M. (2009). *Orient. J. Chem.* **25**(3), 695-700.
- [18]. Lydia Caroline, M. & Vasudevan, S. (2009). *Materials Letters.* **63**, 41–44.

- [19]. Pandiarajan, S., Umadevi, M., Rajaram, R. K. & Ramakrishnan, V. (2005). *Spectrochimica Acta Part A*. **62**, 630–636.
- [20]. Rajkumar, B. J. M. & Ramakrishnan, V. (2002). *Spectrochimica Acta Part A*. **58**, 1923–1934.
- [21]. Nonius (2002). *COLLECT and EVAL*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- [22]. Duisenberg, A. J. M., Kroon-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 220–229.
- [23]. Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- [24]. Duisenberg, A. J. M., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 893–898.
- [25]. Burla, M. C., Caliandro, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 306–309.
- [26]. Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- [27]. Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- [28]. Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- [29]. Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389–397.
- [30]. Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
- [31]. Crystal Impact (2014). *DIAMOND- Crystal and Molecular Structure Visualization, version 4.0 Beta 1*. Crystal Impact, H. Putz & K. Brandenburg GbR, Bonn, Germany.
- [32]. Fu, X.-Q. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o1804.
- [33]. Fu, X.-Q. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o2345.
- [34]. Etter, M. C. (1990). *Chem. Res.* **23**, 120–126.
- [35]. Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 256–262.
- [36]. Etter, M. C. (1991). *J. Phys. Chem.* **95**, 4601–4610.
- [37]. Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.



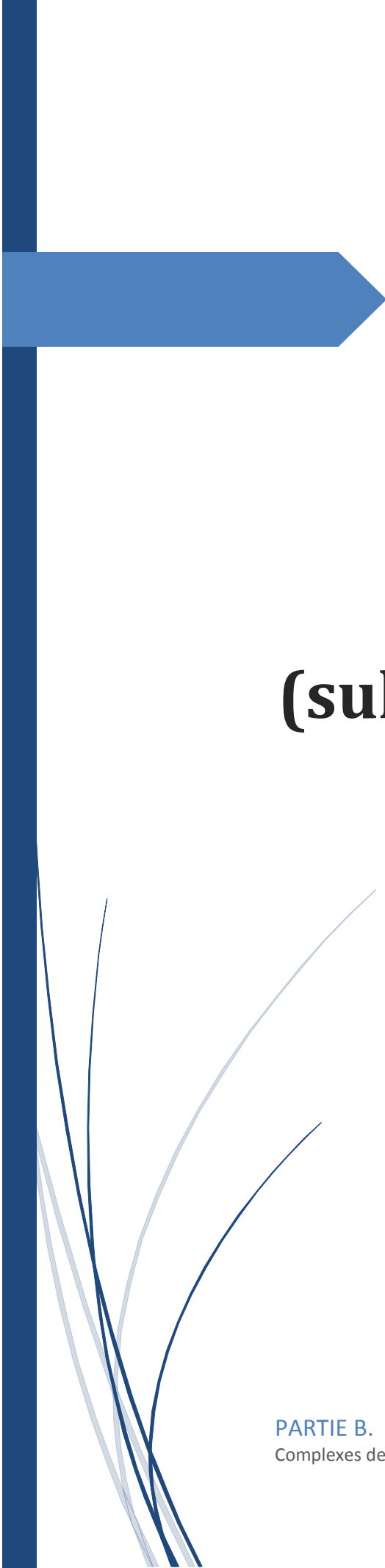
PARTIE B.

Complexes de

Coordination

COMPOSES A TRANSFERT DE PROTONS :

Synthèse, Structure et Etudes des Différentes Interactions
Interatomiques



CHAPITRE 01. **Diaquabis** **(Éthylènedi-** **amine- $\kappa^2 N,N'$)** **Cuivre (II) bis** **(sulfamérazinate)**

Étude Structurale, Analyse de la
Surface Hirshfeld des Différentes
Interactions Intermoléculaires et
Propriétés Magnétiques

PARTIE B.
Complexes de Coordination

DIAQUABIS (ÉTHYLÈNEDIAMINE- κ^2 N, N')

CUIVRE (II) BIS (SULFAMÉRAZINATE)

I. INTRODUCTION :

Les caractéristiques générales des complexes aminés de métaux de transition ont été souvent rapportées dans la littérature. Le rôle joué par les ligands aminés, l'éthylènediamine en particulier, dans la formation des complexes est principalement basé sur les fortes liaisons que ce ligand forme avec le cation métallique. Ainsi, les structures de complexes à base de nickel [1-4], cobalt [5-9], zinc [10-13], cadmium [14-16], etc. ont été rapportées.

La chimie des complexes de cuivre avec l'éthylènediamine a également attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de la présence des deux sites de coordination ; en l'occurrence : le tris(éthylènediamine) cuivre diacétate [17], le tris(éthylènediamine-N,N') cuivre(ii) oxalate [18], le tris(1,2-éthylènediamino) cuivre(ii) tricyanocuprate(i) [19], le tris(éthylènediamine) cuivre(ii) chlorure éthylènediamine solvate [20], le tris (éthane-1,2-diamine-N,N') cuivre(ii) bis(trifluoroacétate) [21], le tris(éthane-1,2-diamine) cuivre bis(dicyano(nitro)méthanide) [22], le tris(éthane-1,2-diamine) cuivre(ii) sulfate [23-25].

¹ Jager, L., Krug, A., Hartung, H., Kolbe, A. (1996). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 361.

² Reisinger, S. A., de Sousa, A. S., Fernandes, M. A., Perry, C. B. Varadwaj, P. R. & Marques, H. M. (2010). *Inorg. Chem. Commun.* **13**, 584.

³ Macchi, P., Burgi, H.-B., Chimpri, A.S., Hauser, J. & Gal, Z. (2011). *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 763.

⁴ Chen, D., Huang, S., Zhang, Q., Yu, Q., Zhou, X., Li, H. & Li, J. (2015). *RSC Advances*. **5**, 32872.

⁵ Saito, Y., Nakatsu, K., Shiro, M., Kuroya, H. (1957). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **30**, 158.

⁶ Witiak, D., Clardy, J. C. & Martin Junior, D. S. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2694.

⁷ Mizuta, T., Tada, T., Kushi, Y. & Yoneda, H. (1988). *Inorg. Chem.* **27**, 3836.

⁸ Yotnoi, B., Seeharaj, A., Chimupala, Y. & Rujiwatra, A. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, m628.

⁹ Liebig, T. J. & Ruschewitz, U. (2012). *Cryst. Growth Des.* **12**, 5402.

¹⁰ Wieczorrek, C. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, 1079.

¹¹ Smeets, S., Parois, P., Burgi, H. -B. & Lutz, M. (2011). *Acta Cryst.* **B67**, 53.

¹² Pan, F., Wang, R. & Englert, U. (2013). *Cryst. Eng. Comm.* **15**, 1164.

¹³ Yao, Z. -S., Mito, M., Kamachi, T., Shiota, Y., Yoshizawa, K., Azuma, N., Miyazaki, Y., Takahashi, K., Zhang, K., Nakanishi, T., Kang, S., Kanegawa, S. & Sato, O. (2014). *Nature Chemistry*, **6**, 1079.

¹⁴ Wieczorrek, C. & Tebbe, K. -F. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1804.

¹⁵ Wieczorrek, C. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, 1079.

¹⁶ Prior, T. J. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, m352.

¹⁷ Tasker, P., Parkin, A., Squires, C., Parsons, S. & Messenger, D. (2005). *Private Communication*.

¹⁸ Keene, T. D., Hursthouse, M. B. & Price, D. J. (2012). *Cryst. Eng. Comm.* **14**, 116.

¹⁹ Marlin, D. S., Olmstead, M. M. & Mascharak, P.K. (2001). *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4752.

²⁰ Bertini, I., Dapporto, P., Gatteschi, D. & Scozzafava, A. (1979). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1409.

²¹ Karpova, E. V., Zakharov, M. A., Boltalin, A. I. & Rybakov, V. B. (2008). *Acta Cryst.* **E64**, m373.

²² Razali, M. R., Urbatsch, A., Deacon, G. B. & Batten, S. R. (2013). *Polyhedron*. **64**, 352.

²³ Lutz, M. (2010). *Acta Cryst.* **C66**, m330.

En effet, le premier complexe de cuivre avec le bis(éthylènediamine), notamment le (μ_2 -bis(éthylènediamine)-cuivre)-bis(éthylènediamine-tétraacétato cuivre (ii)) diaquabis (éthylènediamine)-cuivre décahydrate (Figure 1.a), a été préparé pour la première fois par Sysoeva et ses collaborateurs en 1984 [26]. Deux autres structures se sont ensuite parues dans *J. Crystallogr. Spectrosc. Res. et Chem. Commun.* grâce aux travaux de Mahadevan et *al.*, [27] et ceux de Emsley et *al.*, [28]. Il s'agit de diaqua-bis(éthylènediamine)-cuivre(ii) bis (tétraphénylborate) diméthylsulfoxide solvate (Figure 1.b) et de Diaqua-bis(éthylènediamine- N,N')-cuivre difluorure tétrahydrate (Figure 1.c), respectivement.

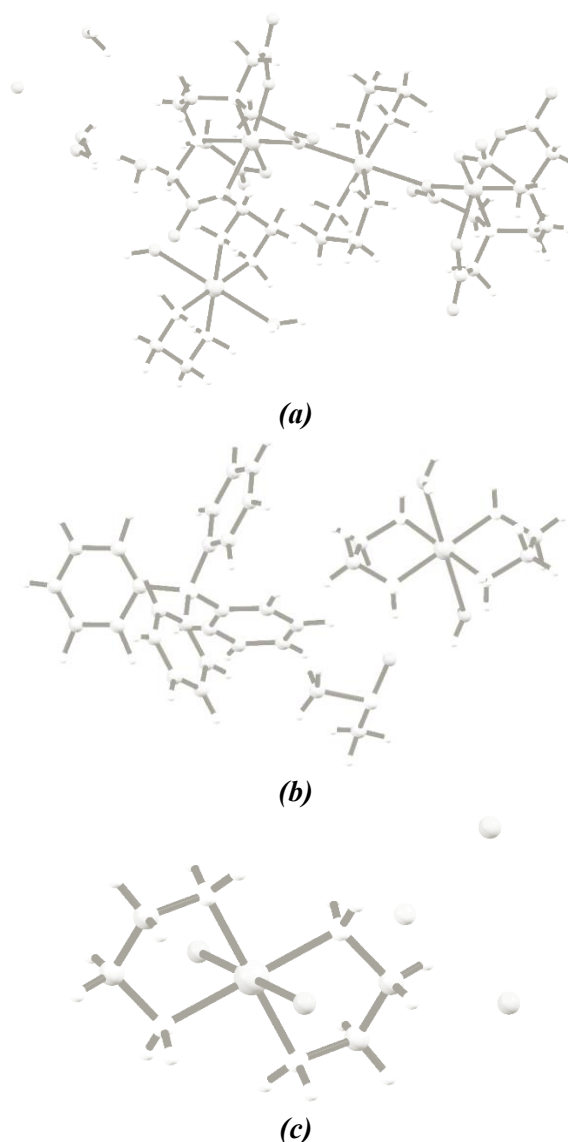


Figure 1. Structures des trois premiers complexes à base de cations diaquabis (éthylènediamine- κ^2 N,N') cuivre(II) publiés en a) 1984, b) 1986 et c) en 1988.

²⁴ Cullen, D. L. & Lingafelter, E. C. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1858.

²⁵ Smeets, S., Parois, P., Burgi, H. -B. & Lutz, M. (2011). *Acta Cryst.* **B67**, 53.

²⁶ Sysoeva, T. F., Agre, V. M., Trunov, V. K., Dyatlova, N. M. & Barkhanova, N. N. (1984). *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)*. **25**, 107-3.

²⁷ Mahadevan, C., Rout, G. C., Seshasayee, M. & Sastry, S. (1986). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **16**, 799.

²⁸ Emsley, J., Arif, M., Bates, P. A. & Hursthouse, M. B. (1988). *Chem. Commun.* 1387.

Cependant, deux complexes de cuivre seulement ayant pour contre-ion des dérivés de sulfamides ont été synthétisés. Apparus tous les deux au début de ce millénaire, ces complexes ; le diaqua-bis(éthylènediamine) cuivre(ii) bis (4-amino-N-2-thiazolylbenzèno-sulfonamide) dihydrate (Figure 2.a) [29] exhibant une molécule de sulfathiazole déprotonée et le diaqua-bis(éthylènediamino)-cuivre(ii) bis(N-2-(6-chlorobenzothiazole)toluènesulfonamidate) (Figure 2.b) [30] ayant un dérivé sulfamidé déprotoné de N-benzothiazole, ont présenté des propriétés antibactériennes intéressantes.

Ainsi, une recherche bibliographique au niveau de la banque des données CSD (Version 5.36, Novembre 2014, mise à jour Mai 2015) [31] a révélé que le complexe (*CI*) représente le troisième complexe de cuivre à base de sulfamidate et d'éthylènediamine, et la première structure cristalline où la molécule sulfamérazine joue le rôle d'un contre-ion (sulfamérazinate).

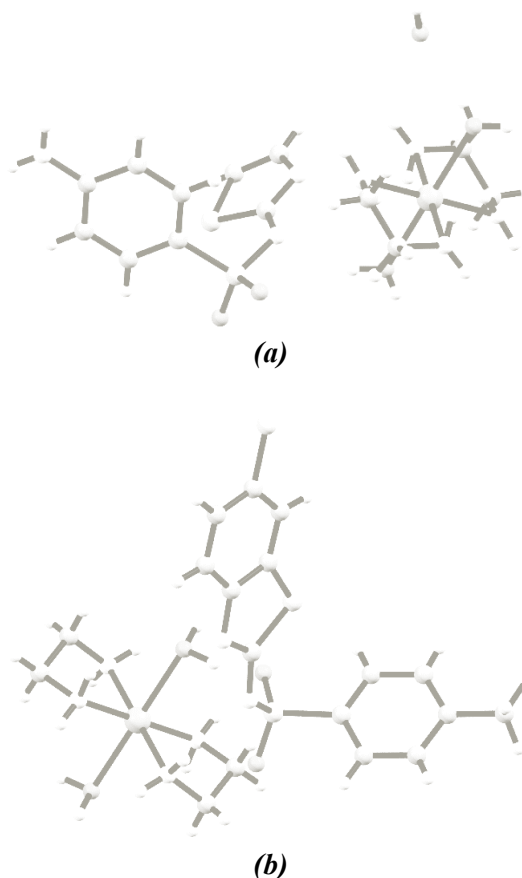


Figure 2. Structures des deux complexes de cuivre ayant pour contre-ion des sulfamidates a) $[Cu(En)_2(OH_2)_2](Stz)_2 \cdot 2H_2O$, b) $[Cu(En)_2(OH_2)_2](Bthz)_2$.

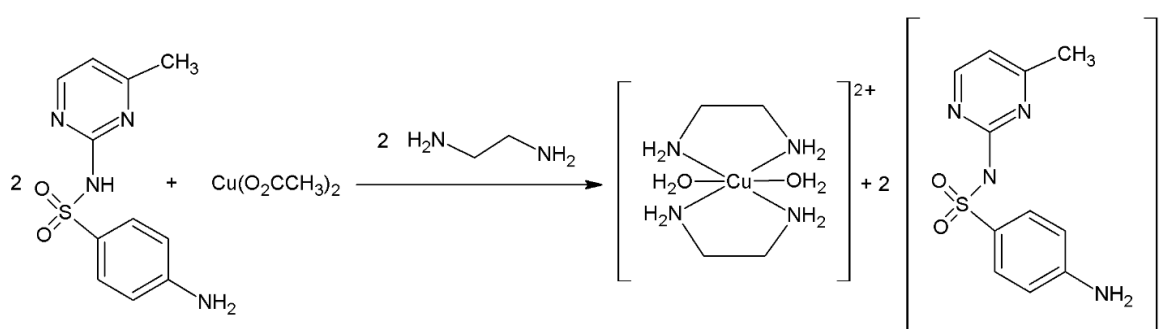
²⁹ Anacona, J. R., Ramos, N., Diaz-Delgado, G. & Roque, E. M. (2002). *J. Coord. Chem.* **55**, 901–908.

³⁰ Gonzalez-Alvarez, M., Alzuet, G., Borrás, J., Macias, B., Montejo-Bernardo, J. M. & Garcia-Granda, S. (2003). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 239.

³¹ Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 662–671.

II. SYNTHÈSE :

Le complexe diaquabis(éthylènediamine- κ^2 N,N') cuivre(II) bis (sulfamérazinate) (*CI*) a été préparé sous agitation à 60°C, en ajoutant goutte à goutte 0.50 ml (7.3 mmol) d'éthylènediamine à une solution méthanolique (50 ml) d'acétate de cuivre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (0.362 g, 2 mmol) et de sulfamérazine (1.057g, 4 mmol). Le mélange a été ensuite filtré afin d'éliminer toute trace de réactifs insolubles et le filtrat résultant a été laissé à température ambiante jusqu'à ce que des monocristaux bleus se sont formés après une évaporation lente durant plusieurs jours.



III. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE IR :

Le spectre FTIR (Figure 3) du complexe de cuivre (*CI*) a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de fourrier modèle SHIMADZU à température ambiante dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Le complexe a échantillonné sous forme de pastilles de KBr. Etant donné que le bromure de potassium ne présente aucun pic dans le domaine exploité, toutes les bandes de vibrations enregistrées sont par conséquent propres au complexe.

III.1. Modes de vibration du cation $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$:

III.1.a. Vibrations des molécules d'eau coordonnées :

Le spectre du complexe (*CI*) révèle la présence d'une bande vers 3380 cm^{-1} attribuable à l'élongation des molécules d'eau coordonnées $\nu(\text{-OH})$. Ces dernières présentent également un pic vers 1640 cm^{-1} qui est dû à la vibration de déformation $\delta(\text{H}_2\text{O})$ [32].

³² Ali-Mohamed, A. Y. (2002). *Transition Metal Chemistry*. **27**, 861–863.

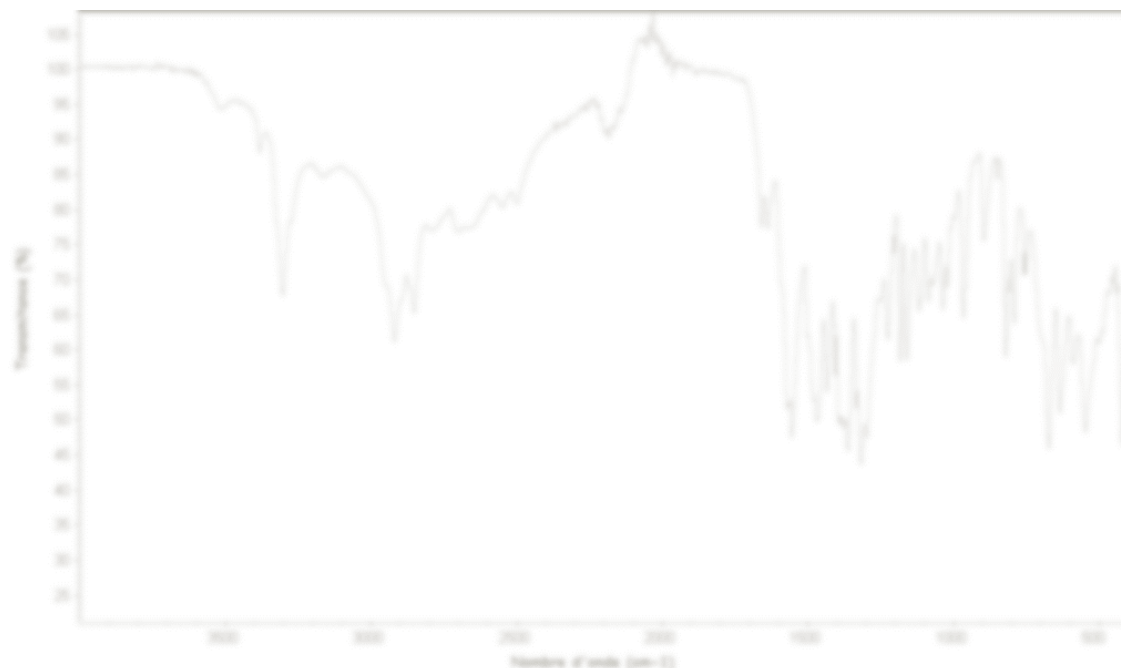


Figure 3. Spectre infrarouge du complexe (C1).

III.1.b. Vibrations des groupements amine :

L'étude du spectre IR du complexe indique la présence de la bande d'absorption caractéristique du mode d'élongation de la fonction -NH_2 de l'éthylènediamine à 3300 cm^{-1} , avec un abaissement de la valeur du nombre d'onde d'environ 68 cm^{-1} [33-35]. De plus, le pic observé à 1660 cm^{-1} et dû à la vibration de déformation $\delta(\text{-NH}_2)$, a subi un déplacement de 63 cm^{-1} vers les hautes énergies [36]. Ceci montre que l'éthylènediamine est liée au cuivre par ses deux atomes d'azote.

III.1.c. Vibrations des groupements méthylène :

En outre, deux bandes d'intensité moyenne observées à 2910 et 2850 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation asymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{-CH}_2)$ et symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{-CH}_2)$ des méthylènes de l'éthylènediamine [37].

³³ Mosalkova, A. P. et al. (2009). *Inorganic Chemistry Communications*. **12**, 998-1000.

³⁴ Yesilel, O. Z., Olmez, H. & Arici, C. (2007). *Polyhedron*. **26**, 3669-3674.

³⁵ Fernandes, J. A., Ramos, A. I., Silva, P., Braga, S. S., Ribeiro-Claro, P., Rocha, J. & Almeida Paz, F. A. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, m626-m627.

³⁶ Zsako, J., Pokol, G., Novak, Cs., Varhelyi, Cs., Dobo, A. & Liptay, G. (2001). *J. Thermal analysis. Calorimetry*. **64**, 843-856.

³⁷ EL. Gahami, M. A., Khafagy, Z. A., Ali, A. M. M. & Ismail, N. M. (2004). *J. Inorg. Organometallic polymers*. **14**, N02.

III.1.d. Vibrations Ligand-Métal :

La coordination du ligand aminé est confirmée par l'apparition d'une bande forte à 550 cm^{-1} qui est relative à la liaison (Cu–N) [38]. Par ailleurs, la coordination des molécules d'eau au cuivre est caractérisée par l'apparition de bandes d'absorption dans la zone $416\text{-}479\text{ cm}^{-1}$ dues à la formation de la liaison Cu–O [39,40]. Des valeurs similaires ont été observées dans des complexes de cuivre à base du ligand éthylènediamine, notamment $[\text{Cu}(\text{en})\text{Py}_2](\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Cu}(\text{en})(\text{Imz})_2](\text{ClO}_4)_2$ avec Py = pyridine et Imz = imidazole [41].

III.2. Modes de vibration de l'anion sulfamérazinate :**III.2.a. Vibrations du groupement amine :**

La bande qui apparaît dans la région $3340\text{-}3260\text{ cm}^{-1}$ découle de la vibration d'élongation de la fonction amine de l'anion située en position para-, et est confondue avec l'élongation $\nu(-\text{NH}_2)$ de l'éthylènediamine. De plus, l'absence de bande forte dans la région ($3288\text{-}3198$) cm^{-1} du spectre de la (Figure 3), issue du mode de vibration $\nu(-\text{NH})$, est considérée comme une preuve de la déprotonation de la fonction $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ et la formation d'un anion sulfamérazinate [42].

III.2.b. Vibrations des groupements –CH et –CH₃ :

Les deux bandes de faible intensité dues aux vibrations de la liaison C–H dans les groupements –CH aromatiques et –CH₃ apparaissent vers 3170 et 2950 cm^{-1} [43].

III.2.c. Vibrations du groupement –SO₂ :

Les modes de vibration caractéristiques de la fonction $-\text{SO}_2$, notamment $\nu_{\text{as}}(-\text{SO}_2)$, $\nu_{\text{s}}(-\text{SO}_2)$ et $\delta(-\text{SO}_2)$, ont été observés à 1360 , 1160 et 600 cm^{-1} [44-46]. Le (Tableau B1.1) de l'Annexe B1 rassemble les bandes caractéristiques du complexe qui ont été attribuées aux modes de vibration correspondant.

³⁸ Silverstein, R., Bassler, C. G. & Morrill, T. C. (1981). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 4th ed.; Wiley: New York.

³⁹ Shi, W., Chen, D., Wang, G. & Xu, Y. (2001). *Appl. Magn. Reson.* **20**, 289-295.

⁴⁰ Tunçel, M & Serin, S. (2006). *Transition Metal Chemistry*. **31**, 805-812.

⁴¹ Golchoubian, H, Nazari, O. & Kariuki, B. (2011). *Journal of the Chinese Chemical Society*. **58**, 60-68.

⁴² Golzar Hossain, G. M., Amoroso, A. J., Banu, A. & Malik, K. M. A. (2007). *Polyhedron*. **26**, 967-974.

⁴³ Anderson, F. A. & Jensen, K. A. (1980). *J. Mol. Struct.* **60**, 169.

⁴⁴ Kremer, E., Facchin, G., Estévez, E., Alborés, P., Baran, E. J., Ellena, J., Torre, M. H. (2006). *J. Inorg. Biochem.* **100**, 1167-1175.

⁴⁵ Macias, B., García, I., Villa, M. V., Borrás, J., Gonzalez-Alvarez, M. & Castineiras, A. (2003). *J. Inorg. Biochem.* **96**, 367-374.

⁴⁶ Alyar, S., Özbek, N., İskeleli, N. O. & Karacan, N. (2012). *Med. Chem. Res.* DOI 10.1007/s00044-012-0171-2.

IV. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE :

IV.1. Collecte et Conditions d'enregistrement :

Un cristal bleu de dimension $0.41 \times 0.36 \times 0.17$ mm a été analysé à température ambiante au moyen d'un diffractomètre automatique de type Oxford-Diffraction Gemini A Ultra utilisant la radiation $K\alpha$ du Molybdène ($\lambda = 0.71069$ Å). Les intensités diffractées ont été intégrées grâce au logiciel *CrysAlis Pro* [47]. Les données cristallographiques et la stratégie de la collecte des données sont rapportées dans le (Tableau 1).

Tableau 1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe (C1).

Données cristallographiques	(C1)
Formule Chimique	[Cu(C ₂ H ₈ N ₂) ₂ (H ₂ O) ₂] (C ₁₁ H ₁₁ N ₄ O ₂ S) ₂
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	746.41
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	7.5429(4)
<i>b</i> (Å)	8.1800(5)
<i>c</i> (Å)	14.8434(8)
α (°)	75.299(5)
β (°)	82.800(5)
γ (°)	78.873(5)
<i>V</i> (Å ³)	866.40(9)
<i>Z</i>	1
Dimension du cristal (mm)	0.41 × 0.36 × 0.17
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Oxford Diffraction Gemini
Réflexions mesurées	4738
Réflexions indépendantes	4020
Réflexions avec [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3361
<i>R</i> _{int}	0.019
θ_{\min} (°), θ_{\max} (°)	3, 29

⁴⁷ Oxford Diffraction, (2006). *GEMINI* and *CrysAlis CCD*. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England.

IV.2. Résolution et Affinement de la Structure :

La structure du complexe (*CI*) a été résolue par les méthodes directes grâce au programme *SIR2004* [48] implémenté dans la suite logicielle *WinGX* [49]. Des synthèses de Fourier-Différence successives ont permis ensuite de localiser la totalité des atomes. Les différents paramètres structuraux ont été ensuite affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur $|F^2|$ à l'aide du programme *ShelXL-2013* [50]. Les atomes autres que les hydrogènes ont été affinés de façon anisotrope, alors que les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions idéales calculées avec des paramètres d'agitation thermique isotrope compris entre 1.2 et 1.5 par rapport à ceux des atomes auxquels ils sont liés.

Les valeurs de la longueur des liaisons C–H (du cycle aromatique, des groupements méthyle et méthylène) ont été fixées à 0.93, 0.96 et 0.97 Å, respectivement. La distance N–H de l'éthylènediamine a été fixée à 0.97 Å, cependant les positions des hydrogènes de l'eau ont été déterminées par analyse des cartes de Fourier différence. Les résultats de l'affinement sont consignés dans le (Tableau 2). De plus, les coordonnées atomiques, les paramètres de déplacement atomiques isotropes et anisotropes sont regroupés dans les (Tableaux B1.3 et B1.4) de l'Annexe B1.

Tableau 2. Résultats d'affinement du composé (*CI*).

Affinement en F^2	(<i>CI</i>)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0374
$wR(F^2)$	0.0968
S	1.049
Nombre de réflexions	4020
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.331, -0.375

IV.3. Visualisations de la Structure :

La représentation structurale a été réalisée à l'aide des programmes *Ortep-3* [51], *Mercury 3.3.1* [52], *Platon* [53] et *Diamond 4.0 Beta 1* [54].

⁴⁸ Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381-388.

⁴⁹ Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849-854.

⁵⁰ Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112-122.

⁵¹ Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849-854.

⁵² Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389-397.

⁵³ Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148-155.

⁵⁴ Crystal Impact (2014). *DIAMOND- Crystal and Molecular Structure Visualization, version 4.0 Beta 1*. Crystal

IV.4. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique de la structure cristalline du complexe (*CI*) est constituée de la moitié d'un cation métallique Cu^{2+} situé sur une position spéciale ($\frac{1}{2}$, 0, 0), d'une molécule d'éthylènediamine, d'une molécule d'eau et d'un anion sulfamérazinate en position générale (Figure 4).

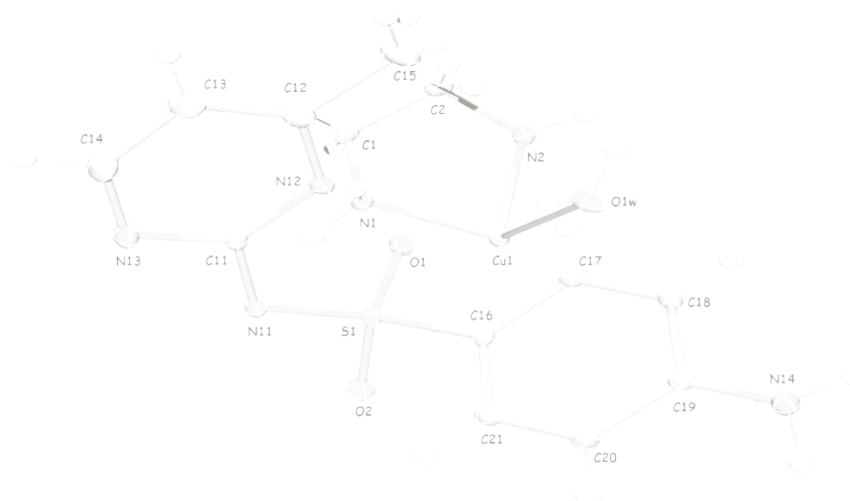


Figure 4. Unité asymétrique du complexe de cuivre (*CI*).

IV.5. Description de la Structure cristalline :

La (Figure 5) représente le complexe moléculaire (*CI*) en faisant apparaître l'environnement octaédrique autour du cuivre. En effet, le centre métallique présente une géométrie octaédrique déformée mettant en jeu quatre atomes d'azote (N1, N1') et (N2, N2') provenant de deux ligands éthylènediamine (En) cristallographiquement équivalents.

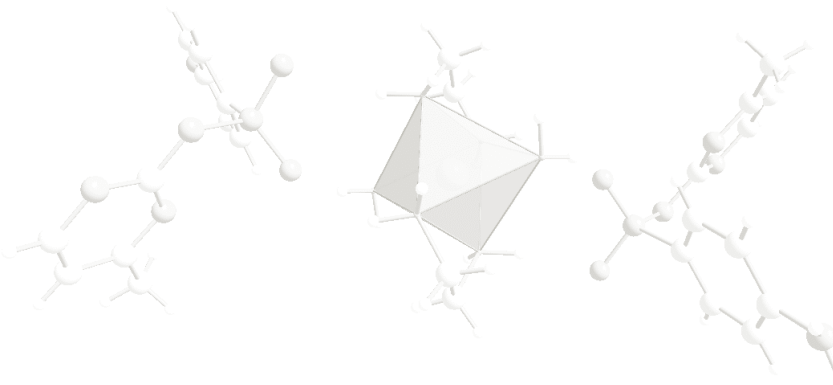


Figure 5. Structure moléculaire du complexe (*CI*) et environnement octaédrique du centre métallique.

L'environnement pseudo-octaédrique du cation métallique est complété par deux atomes d'oxygène (O1w, O1wⁱ) provenant de deux molécules d'eau situées en position *trans*. Le cation $[\text{Cu}(\text{En})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ est stabilisé par la présence de deux anions sulfamérazinate. La déprotonation de la molécule de sulfamérazine a eu lieu au niveau de l'azote N11. Ce même comportement du sulfamide a été observé dans les structures des complexes $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2] \cdot (\text{sulfathiazole})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [29] et $[\text{Cu}(\text{ten})_2] \cdot (\text{sulfadiazine})_2$ (ten = triéthylènediamine) [55] où le sulfathiazolate et le sulfadiazinate jouent le rôle de l'anion, respectivement.

L'empilement de la structure cristalline du composé (*CI*) se présente comme une alternance de chaînes cationiques $[\text{Cu}(\text{En})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ et de doubles chaînes anioniques, formées de dimères centrosymétriques, parallèlement à l'axe *c*. La (Figure 6) exhibe l'agencement de la structure cristalline dans le plan (*bc*).

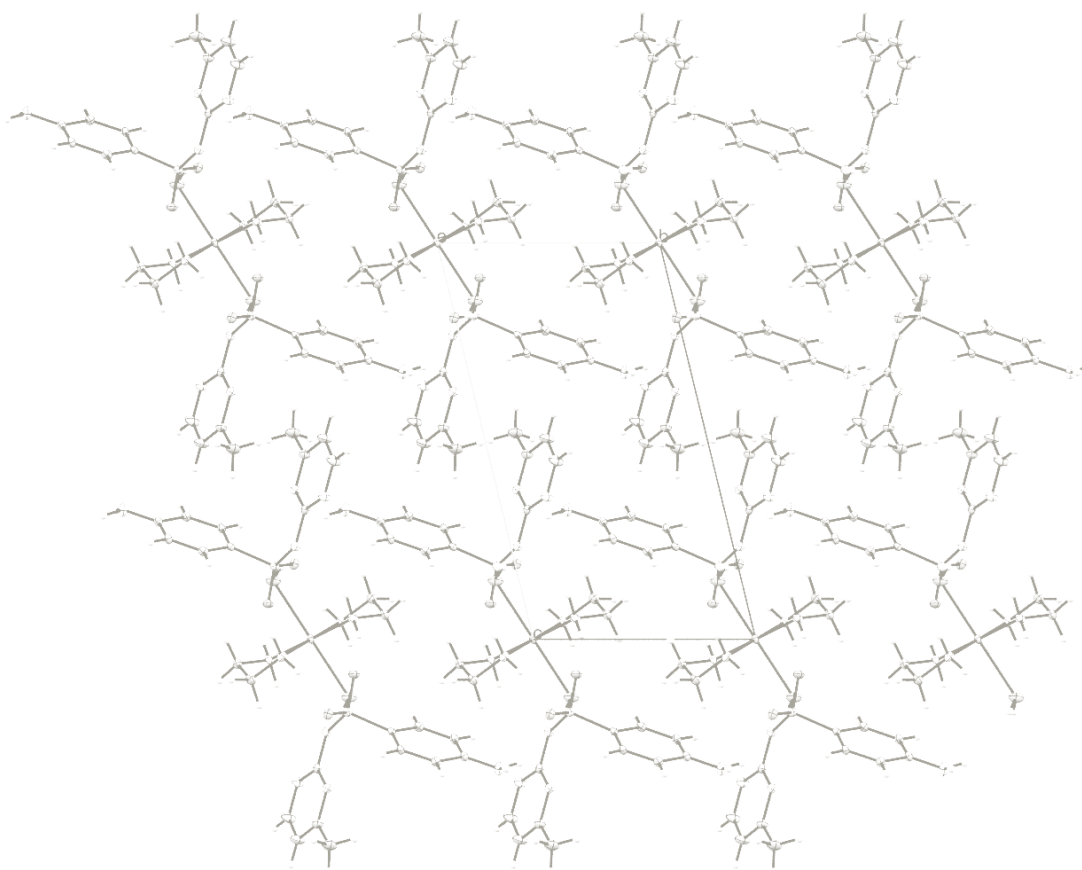


Figure 6. *Empilement de la structure cristalline dans le plan (bc).*

⁵⁵ Golzar Hossain, G. M. & Amoroso, A. J. (2007). *Acta Cryst.* E63, m759–m760.

IV.5.a. Entités cationiques :

Les valeurs des angles et des longueurs des liaisons autour de la sphère de coordination de l'ion Cu^{II} , rassemblées dans le (Tableau B1.5) de l'Annexe B1, indiquent une élongation axiale importante de la géométrie octaédrique. En effet, la distance de la liaison axiale Cu–O égale à 2.513(2) Å, est supérieure à celles des liaisons équatoriales du cuivre avec des longueurs de liaisons Cu–N de 2.001(19) et 2.016(18) Å. Les autres déformations sont relativement minimales : notamment les angles N1–Cu–O1w et $\text{N1}^i\text{–Cu–O1w}$ dont les valeurs sont légèrement supérieures à 90° (97.25° et 82.75° , respectivement). Cependant, l'angle O1w–Cu–O1w^i est de 180° et (N2–Cu–O1w , $\text{N2}^i\text{–Cu–O1w}$) s'approchent de 90° (avec les valeurs respectives 88.84° et 91.16°). Les distances Cu–N (Tableau 3) sont comparables avec celles relevées pour des complexes similaires [56-59], en l'occurrence diaquabis (éthylènediamine- κ^2 N,N') cuivre(II) éthylènediamine bicarboxylate (**DECEB**), diaquabis (éthylènediamine- κ^2 N, N') cuivre(II) *N*-carboxyglycinate (**DECCG**) [60], diaquabis (éthylènediamine- κ^2 N, N') cuivre(II) bis(4-fluorobenzoate) (**DECFB**) [61] et diaquabis (éthylènediamine- κ^2 N,N') cuivre(II) bis(sulfathiazolate) dihydrate (**DECST**) [29].

Tableau 3. Longueurs des liaisons Cu–N (Å) autour de la sphère de coordination du complexe (**C1**) et de complexes similaires.

	(C1)	(DECEB) [60]	(DECCG) [60]	(DECFB) [61]	(DECST) [29]
Cu1–N1	2.001(19)	1.996(2)	2.007(3)	2.018(4)	2.033(3)
Cu1–N2	2.016(18)	2.022(3)	2.024(3)	2.021(4)	2.042(3)
<Cu–N>	2.008(18)	2.009(2)	2.015(3)	2.019(4)	

De plus, la longueur de la liaison Cu–O est en parfait accord avec celle rapportée dans des complexes à base du cation *trans*-[Cu(En)₂(OH₂)₂]²⁺, notamment le diaquabis (éthylènediamine- κ^2 N,N') cuivre(II) bis[3-(3-pyridyl)-propionate] dihydrate (**DECPP**) [62], diaquabis(éthylènediamine- κ^2 N,N') cuivre(II) 2-aminobenzoate (**DECAB**) [63] et diaquabis (éthylènediamine- κ^2 N,N') cuivre(II) naphthalène-2-sulfonate (**DECNS**) [64] (Tableau 4).

⁵⁶ Lokaj, J., Gyerova, K., Sopkova, A., Sivy, J., Kettman, V. & Vrabel, V. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 2447.

⁵⁷ Kovbasyuk, L. A., Frisky, I. O., Kokozay, V. N. & Iskenderov, T. S. (1997). *Polyhedron*. **16**, 1723.

⁵⁸ Fun, H. -K., Hao, Q. -L., Wu, J., Yang, X. -J., Lu, L., Wang, X., Chantrapromma, S., Razak, I. A. & Usman, A. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, m87.

⁵⁹ Kazak, C., Yilmaz, V. T. & Yazicilar, T. K. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, m593.

⁶⁰ Gutierrez, L., Alzuet, G., Borrás, J., Castineiras, A., Rodriguez-Forteza, A. & Ruiz, E. (2001). *Inorg. Chem.* **40**, 3089.

⁶¹ Liu, Z. -D., Tan, M. -Y. & Zhu, H. -L. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, ml081.

⁶² Moncol, J., Segla, P., Mikloš, D., Fischer, A. & Marian, K. (2008). *Acta Cryst.* **E64**, m509-m510.

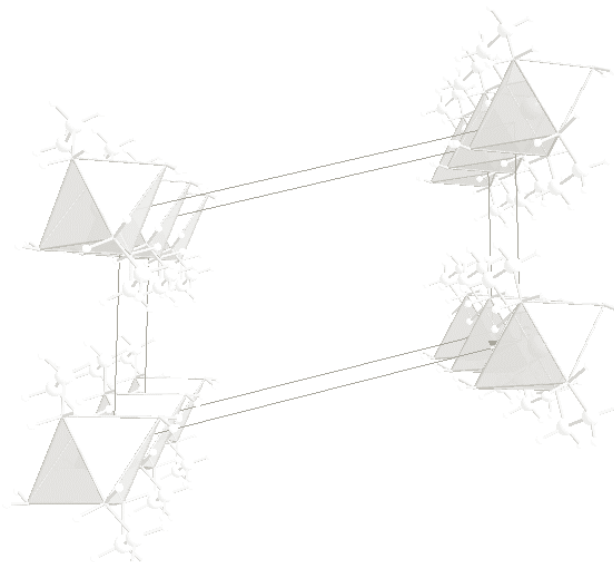
⁶³ Miminoshvili, K. E., Sobolev, A. N., Miminoshvili, E. B., Beridze, L. A. & Kutelia, E. R. (2005). *J. Struct. Chem.* **46**, 560–565.

⁶⁴ Sharma, R. P., Sharma, R., Bala, R., Rychlewska, U. & Warzajtis, B. (2005). *J. Mol. Struct.* **738**, 291–298.

Tableau 4. Distances Cu–O (Å) relevées autour du centre métallique au sein du complexe (CI) et des dérivés homologues.

	(CI)	(DECPP) [62]	(DECAB) [63]	(DECNS) [64]
Cu1–O1w	2.513(2)	2.503(2)	2.503(4)	2.513(1)

L'empilement des cations se présente sous forme de chaînes monodimensionnelles disposées parallèlement aux axes *b* et *c*. Un fragment de la structure cristalline exhibant les octaèdres cationiques qui constituent ces chaînes infinies est illustré à la (Figure 7).

**Figure 7.** Disposition des octaèdres cationiques parallèlement au plan (*bc*).

IV.5.b. Entités anioniques :

L'anion sulfamérazinate présente une géométrie régulière de même ordre de grandeur que celles rapportées pour des composés à transfert de protons ou des complexes de coordination comportant des anions 6-méthylsulfamérazinates ; notamment 4-amino-N-(4,6-diméthylpyrimidinium-2-yl)benzènesulfonamidate benzamide (**MSMB**) [65], 9-Aminoacridinium N¹-(4,6-diméthyl-2-pyrimidinyl)sulfanilamidate (**AMSM**) [66] et bis(diéthylènetriamine)-nickel bis(((4-aminophényl)sulfonyl)(4,6-diméthyl-pyrimidin-2-yl)amide) (**DENMSM**) [67]. Les distances les plus pertinentes relevées autour des anions du complexe (CI) en comparaison avec des composés similaires sont consignées dans le (Tableau 5).

⁶⁵ Ghosh, S., Bag, P. P. & Reddy, C. M. (2011). *Cryst. Growth Des.* **11**, 3489.

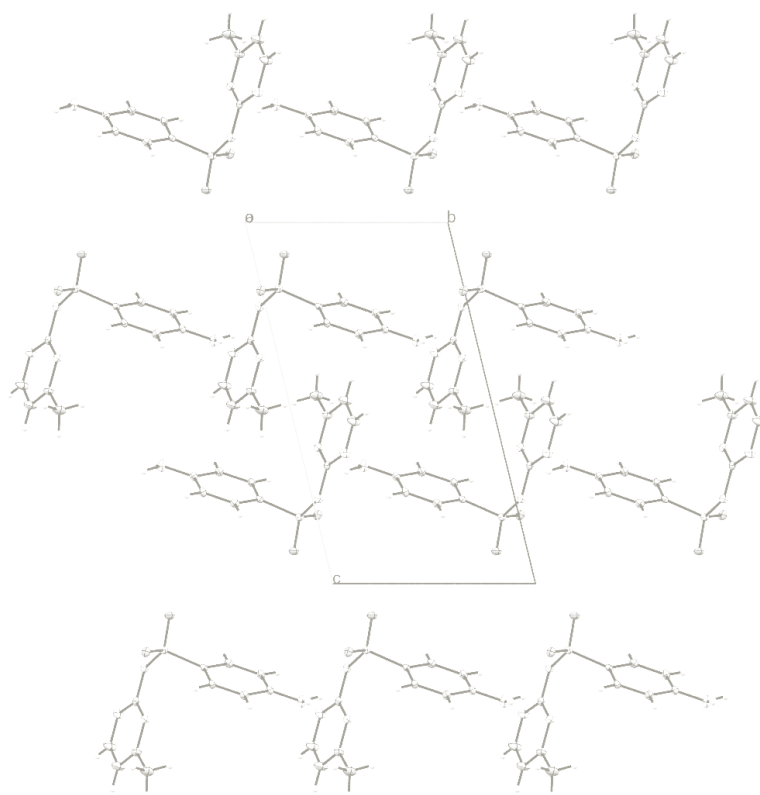
⁶⁶ Ghose, S., Chakrabarti, C., Dattagupta, J. K., Le Page, Y. & Trotter, J. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1810.

⁶⁷ Bulut, I., Ozturk, F. & Bulut, A. (2015). *Spectrochim. Acta, Part A.* **138**, 138.

Tableau 5. Récapitulatif des longueurs des liaisons (Å) autour des dérivés sulfamérazinates dans le complexe (C1) et des composés similaires.

	(C1)	(MSMB) [65]	(AMSM) [66]	(DENMSM) [67]
<S–O>	1.452(2)	1.446(3)	1.456(2)	1.453(2)
S–C	1.752(3)	1.745(4)	1.769(4)	1.774(3)
S–N	1.580(2)	1.597(4)	1.572(3)	1.568(2)
C _{Benz} –N	1.364(4)	1.357(7)	1.395(5)	1.374(4)
<C–C> _{Benz}	1.388(3)	1.391(5)	1.384(5)	1.382(4)
C _{Pyrm} –N	1.370(3)	1.331(5)	1.356(4)	1.352(3)
<C–C> _{Pyrm}	1.347(4)	1.358(6)	1.353(5)	1.373(3)

Les anions sulfamérazinate forment des dimères résultant de la présence du centre de symétrie. Ces dimères conçoivent un enchaînement anionique parallèle à l'axe cristallographique b et s'étendent suivant l'axe c à $z = \frac{1}{2}$ (Figure 8) en bâtissant par ailleurs des couches parallèles au plan (bc).

**Figure 8.** Projection des anions sulfamérazinate sur le plan (bc).

IV.6. Liaisons hydrogène :

L'étude structurale du complexe (*CI*) par diffraction des rayons X a révélé que sa structure cristalline est riche en liaisons hydrogène, de type N–H...O, O–H...O, C–H...O et O–H...N, observées entre les différentes entités constitutives du cristal. En outre, des interactions de type N–H...N viennent s'ajouter aux réseaux tridimensionnels des liaisons hydrogène assurant la jonction dans le complexe (Figure 9 et Tableau 6).

Tableau 6. *Liaisons hydrogène au sein de la structure cristalline du complexe (CI).*

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D—H...A</i> (°)
N1—H1NA...O2 ⁱⁱ	0.97	2.09	3.022 (3)	162
O1W—H1W...O1	0.85	2.07	2.816 (2)	145
N1—H1NB...O1	0.97	2.41	3.219 (2)	140
O1W—H2W...N11 ⁱⁱⁱ	0.95	1.92	2.858 (2)	171
N2—H2NA...O2 ⁱⁱⁱ	0.97	2.33	3.189 (3)	147
N2—H2NA...N11 ⁱⁱⁱ	0.97	2.47	3.319 (3)	145
N2—H2NB...O2 ⁱ	0.97	2.42	3.277 (3)	147
N14—H14A...N12 ^{iv}	0.93	2.09	3.003 (3)	166
N14—H14B...O1 ^v	0.95	2.21	2.993 (3)	140
N14—H14B...N13 ^v	0.95	2.44	3.215 (3)	139
C17—H17...O1	0.93	2.55	2.915 (3)	104

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

IV.6.a. Liaisons cation-anion :

Chaque cation est relié à quatre anions via six liaisons hydrogène centro-symétriques de type O–H...N, O–H...O et N–H...O (Figure 9). Les deux premiers types interviennent entre l'oxygène O1_w, de la molécule d'eau qui joue le rôle d'un double-donneur, avec l'atome d'azote déprotoné N11 et l'oxygène O1 du groupement sulfonyle, respectivement, et ce pour générer par conséquent une liaison hydrogène chélatée [O1_w—H1_w...O1 : 2.816(2) Å et O1_w—H2_w...N11 : 2.858(2) Å].

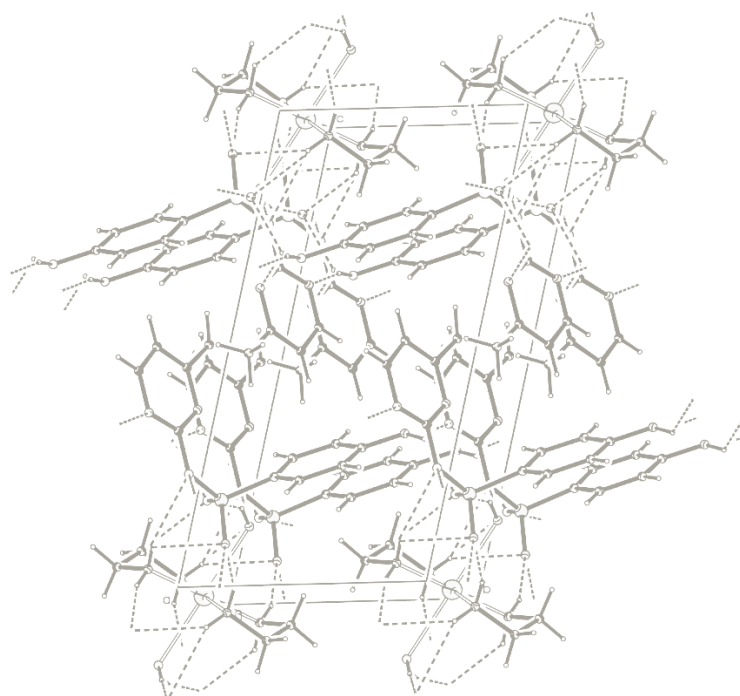


Figure 9. *Projection en perspective de la maille visualisant les liaisons hydrogène au sein du complexe (CI).*

Ces deux liaisons se trouvent disposées en alternance en bâtissant des chaînes infinies à six membres le long de l'axe a et ayant le descriptif $C^2_2(6)$. Un centre de symétrie relie chaque deux chaînes parallèles et produit une succession de cycles-accolés centrosymétriques, connectés via la liaison Cu–O et décrits par le graphe binaire $R^4_4(16)$ [68-70] (Figure 10).

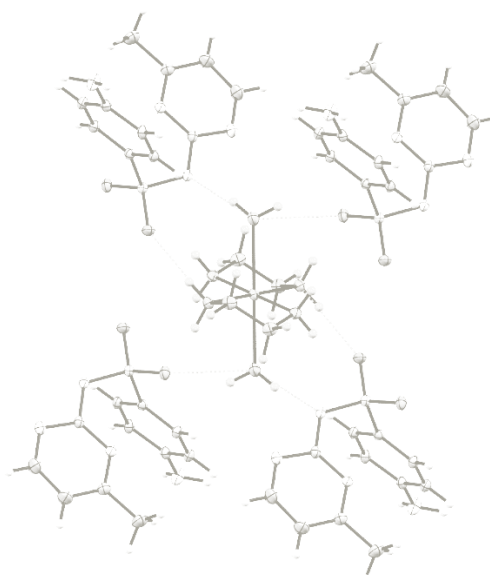


Figure 10. *Environnement des cations dans le cristal (CI).*

⁶⁸ Etter, M. C. (1990). *Chem. Res.* 23, 120-126.

⁶⁹ Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* B46, 256-262.

⁷⁰ Etter, M. C. (1991). *J. Phys. Chem.* 95, 4601-4610.

Cependant, le groupement amine du ligand éthylènediamine établit une liaison N–H...O avec l'oxygène O2 du sulfonyle [N1—H1NA...O2 : 3.022(3) Å]. Quatre liaisons hydrogène faibles de type N–H...O et N–H...N ont été par ailleurs relevées entre cation-anion, ayant des distances D...A supérieures à 3.00 Å [N1—H1NB...O1, N2—H2NA...O2, N2—H2NA...N11 et N2—H2NB...O2]. Il est à noter qu'aucune interaction entre cation-cation n'a été observée.

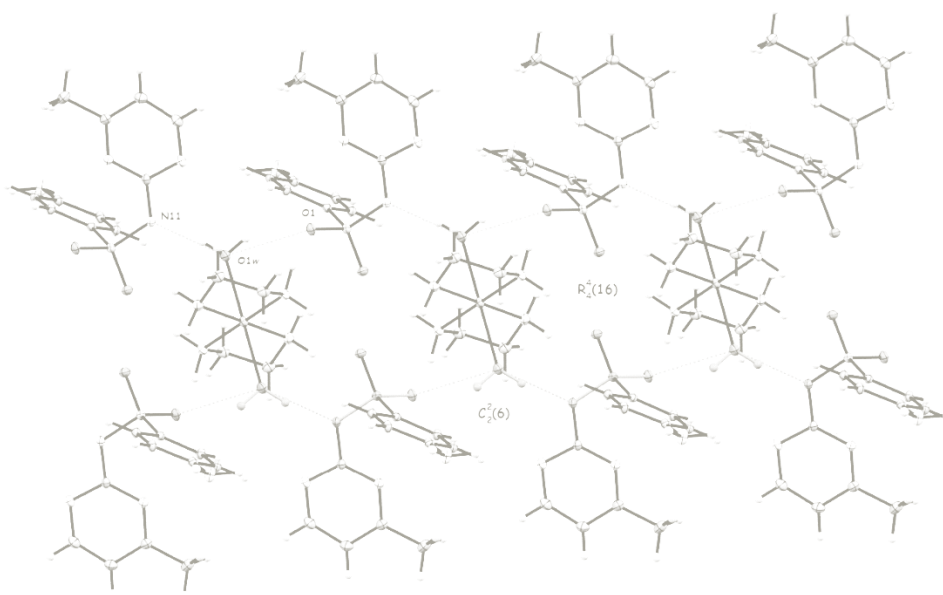


Figure 11. Graphes binaires résultant de la combinaison des liaisons hydrogène $O1w-H1w\cdots O1$ et $O1w-H2w\cdots N11$.

IV.6.b. Liaisons anion-anion :

Quant aux entités sulfamérazinates, chacune est entourée de quatre anions et de deux cations, en jouant le rôle de donneurs et d'accepteurs d'hydrogène à la fois, avec un total de quatre liaisons centrosymétriques anion-anion (Figure 12.a). L'atome d'azote N14 du sulfamérazinate est doublement donneurs de deux liaisons hydrogène de type N–H...O, engageant ainsi l'atome d'azote N12 du cycle pyrimidique d'un anion et l'oxygène O1 lié au groupement sulfonyle d'un autre ion [N14—H14A...N12 : 3.003(3) Å et N14—H14B...O1 : 2.993(3) Å].

Ces deux liaisons s'associent dans le plan (*ab*) et génèrent des graphes binaires ayant le descriptif $R_4^4(26)$ (Figure 12.b). De plus, deux liaisons de type N–H...N et C–H...O ont été observées entre les anions [N14—H14B...N13 : 3.215(3) Å et C17—H17...O1 : 2.915 (3) Å].

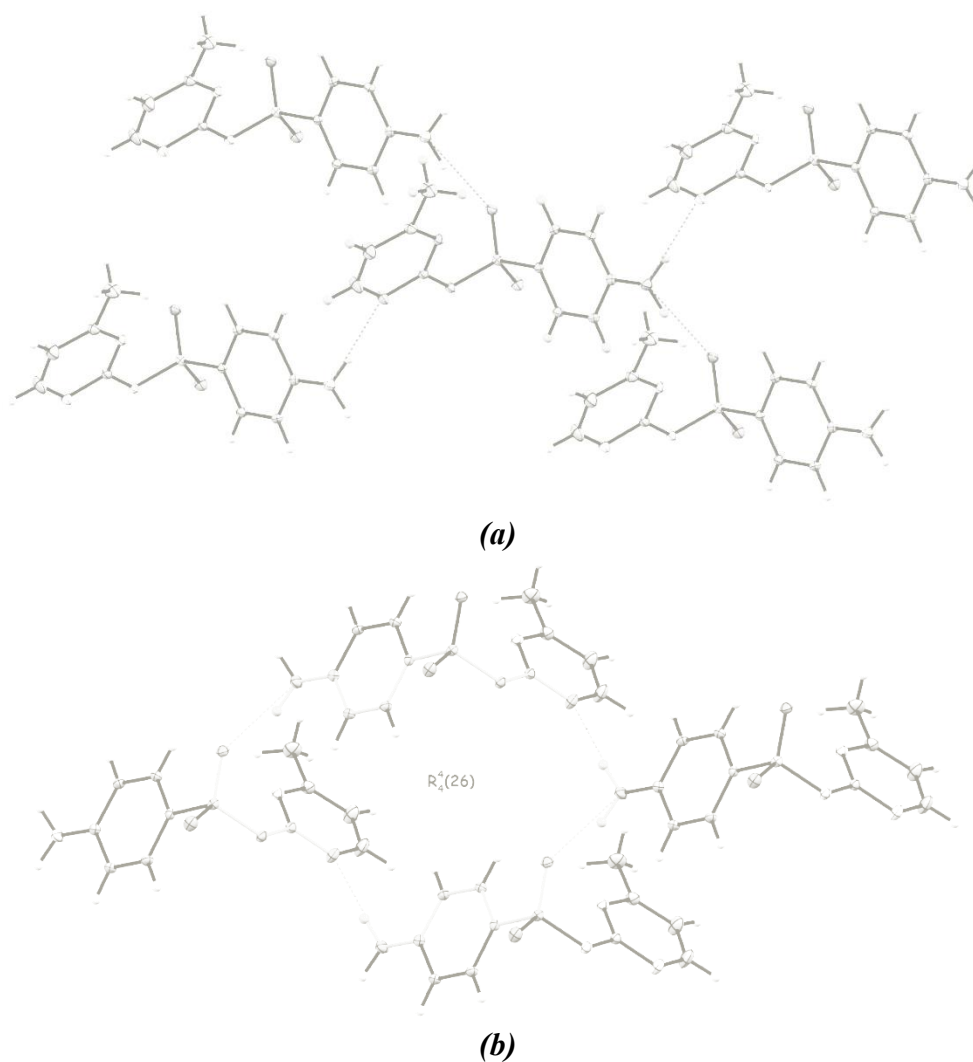


Figure 12. a) Liaisons hydrogène anion-anion autour des sulfamérazinates dans la structure cristalline du complexe (CI) et b) graphe binaire issu de la combinaison des deux liaisons N–H...O et N–H...N.

V. ANALYSE DE LA SURFACE HIRSHFELD :

L'analyse de la surface *Hirshfeld* du complexe (CI) nous a permis de déterminer les contacts ayant lieu entre les cations métalliques $[\text{Cu}(\text{En})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ et les anions Sulfamérazinate. L'examen du mode de représentation d_{norm} de la surface *Hirshfeld* (Figure 13) révèle la présence de taches rouges distribuées d'une façon hétérogène et permet d'identifier les contacts les plus courts présents dans la structure.

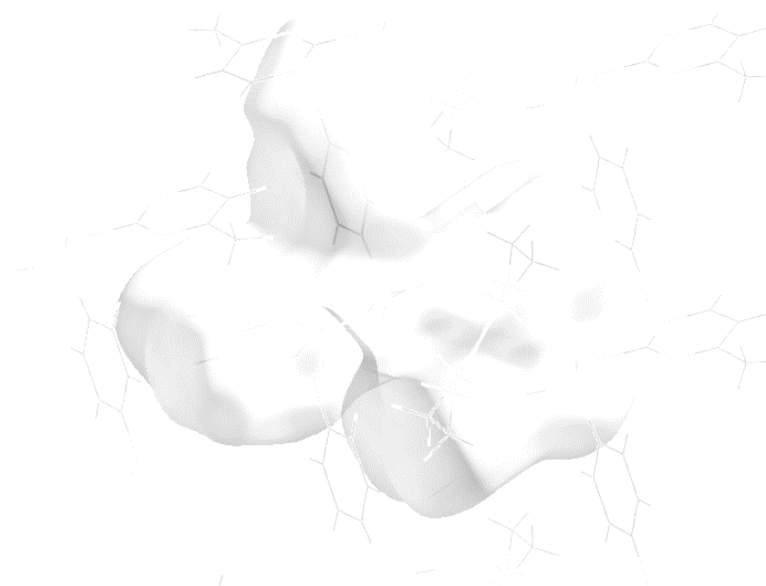
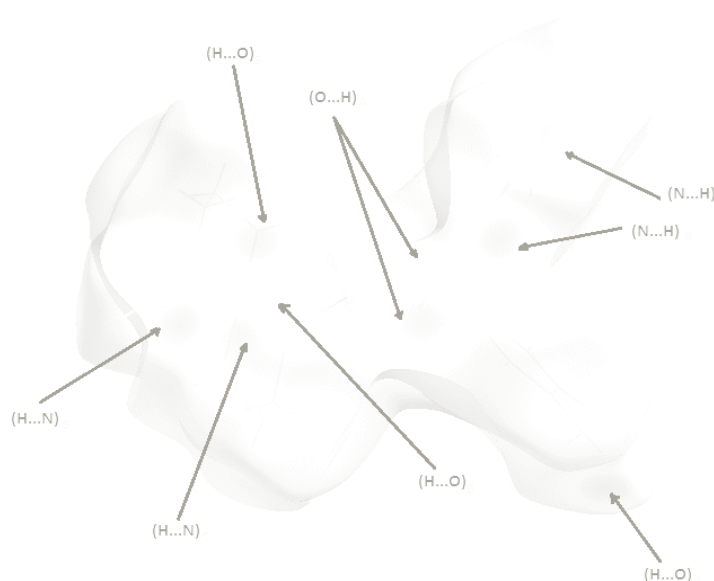


Figure 13. Environnement moléculaire autour de la surface Hirshfeld englobant (CI).

En outre, la (Figure 14) permet de mettre en évidence l'existence de différents types de contacts anions-anions et cations-anions ayant lieu entre les atomes d'oxygène, d'azote ou de carbone et certains atomes d'hydrogène. Ces contacts peuvent être attribués à des interactions de type O–H...O, O–H...N, N–H...O, N–H...N et C–H... π . Les *surfaces Hirshfeld* ainsi que les *empreintes digitales* du complexe (CI) ont été toutes établies en utilisant le programme *CrystalExplorer* [71].



⁷¹ Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.

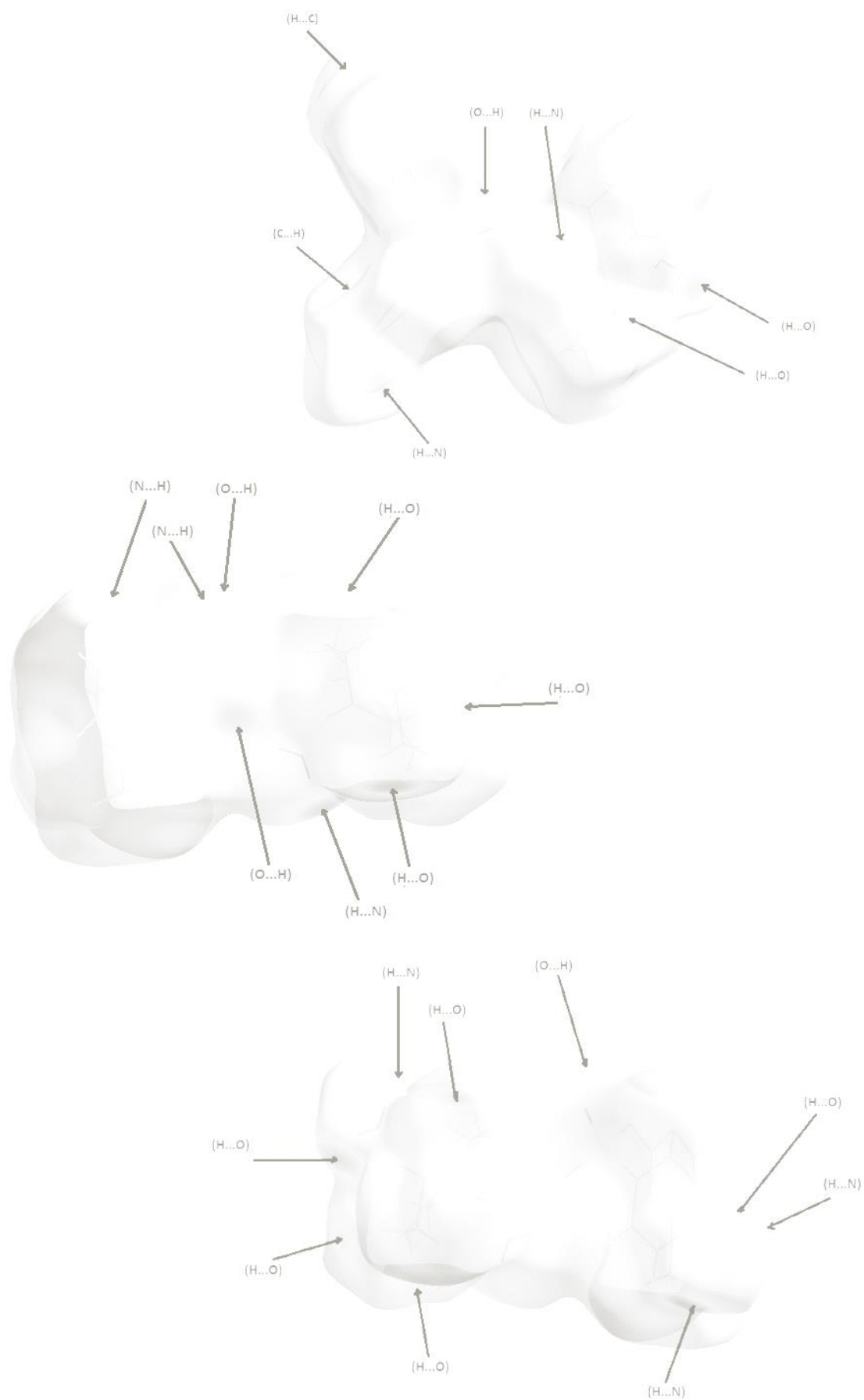


Figure 14. Mode de représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld du complexe (C1) avec attribution des interactions interatomiques les plus pertinentes.

L'examen des *graphiques 2D* des *empreintes digitales* permet de relier des valeurs numériques à la contribution des interactions intermoléculaires dessinées sur des surfaces *Hirshfeld*. La (Figure 15) illustre le *graphique 2D* de la totalité des contacts contribuant à la surface *Hirshfeld* qui englobe le complexe (C1).

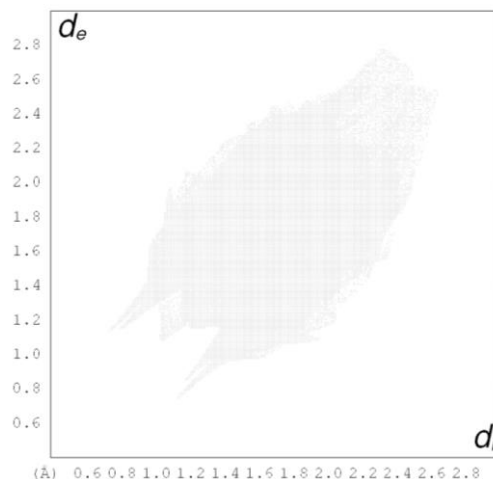
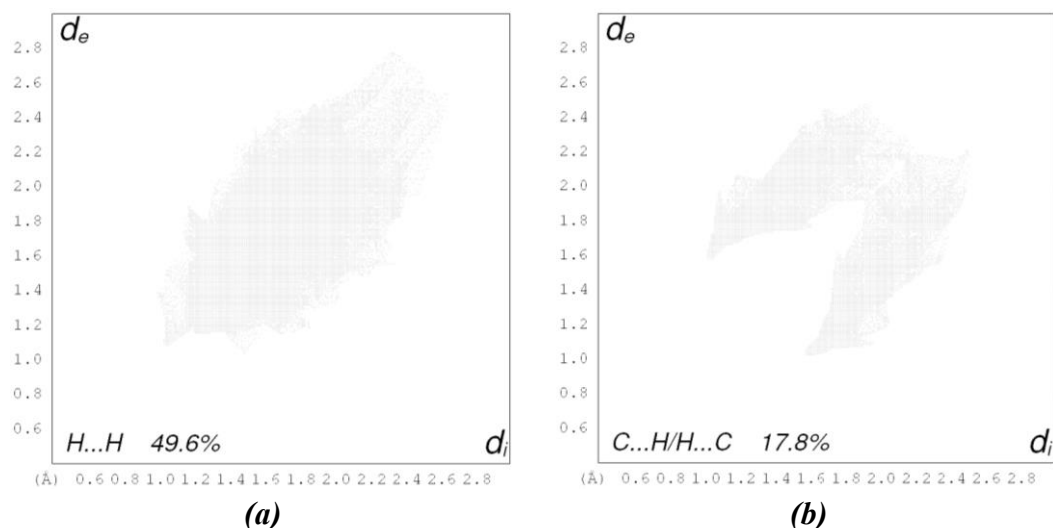


Figure 15. Empreinte 2D de la surface *Hirshfeld* entourant le complexe (C1), illustrant les couples (d_i , d_e) de tous les contacts interatomiques.

La (Figure 16) illustre le pourcentage de contribution des différents types de contacts à la surface totale de *Hirshfeld*. Il est à noter que la majorité des interactions intermoléculaires sont de type H...H avec une contribution de 49.6%. Quant aux contacts de type C...H/H...C, ils participent avec 17.8% suivis des contacts N...H/H...N (16.2%) et O...H/H...O (15.7%). Tandis que le reste des contacts représente 0.7% seulement de la surface *Hirshfeld* avec 0.5% de C...C et 0.2% de N...C/C...N.



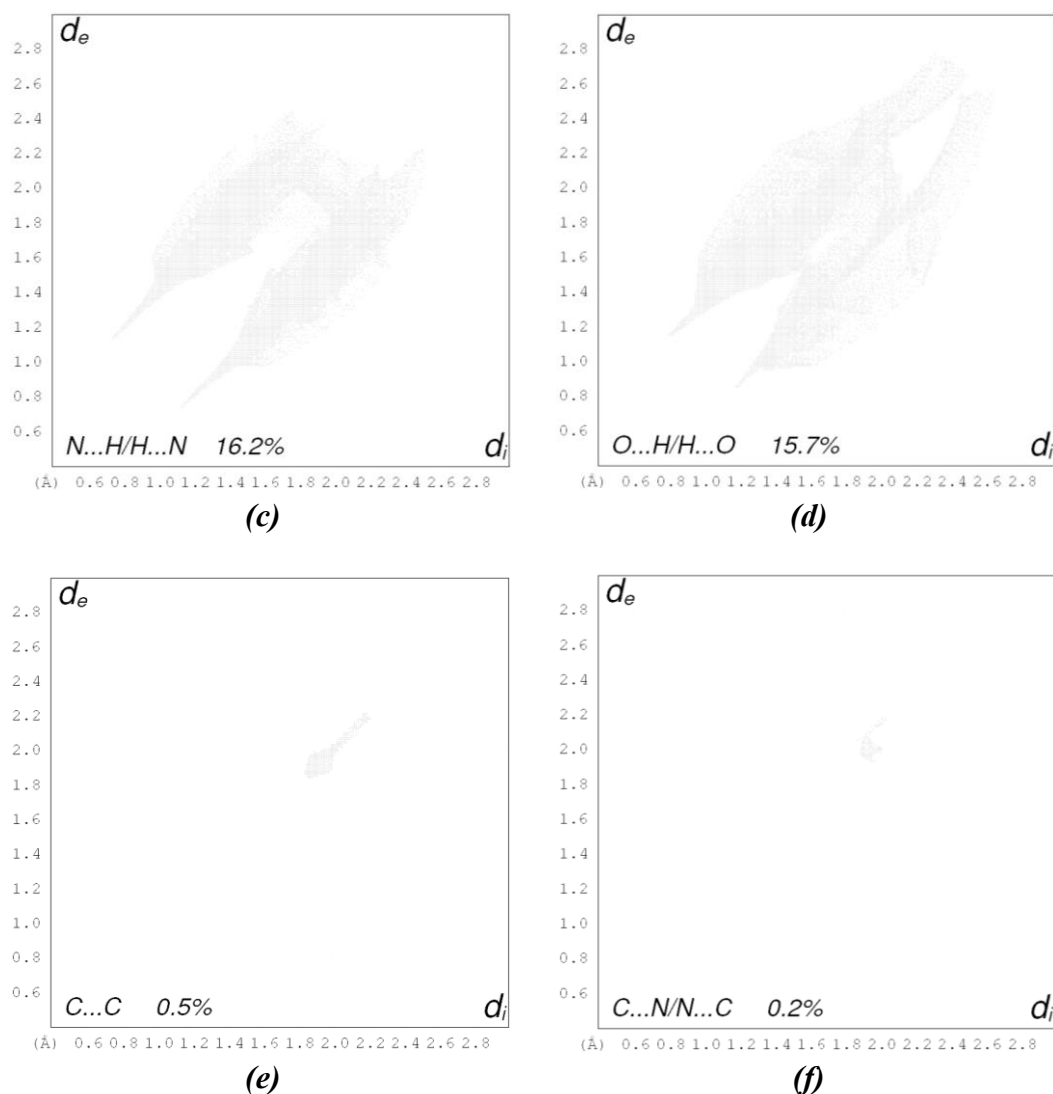


Figure 16. Empreintes digitales avec pourcentages des différents contacts présents dans le complexe (CI).

V.1. Contacts de type $O...H/H...O$:

Les graphiques 2D représentant les contacts $O...H/H...O$ (Figure 16.d) résultent de la combinaison des contacts $O...H$ et $H...O$ contribuant chacun à la surface totale de *Hirshfeld* autour du complexe (CI).

V.1.a. Contacts de type $H...O$:

Les contacts $H...O$ illustrés par le pic supérieur de l'empreinte digitale représentent les donneurs d'hydrogène au sein du complexe et participent avec une teneur de 10.8% à la surface totale entourant (CI). L'analyse du graphique dépeint à la (Figure 17.a) illustre la relation existant entre les atomes d'oxygène situés à l'extérieur de la surface *Hirshfeld* et les atomes d'hydrogène logés à l'intérieur de celle-ci. Cependant la (Figure 17.b) illustre le cas inverse avec une contribution de 4.9%. Le trait fin de couleur verte dont l'extrémité gauche

est localisée sur le point ($d_i = 0.85 \text{ \AA}$, $d_e = 1.20 \text{ \AA}$) explique la densité de distribution des contacts les plus courts. En comparant les données de ce point avec la valeur du rayon de van der Waals des atomes d'oxygène (1.52 \AA) et d'hydrogène (1.20 \AA), il est clair que la position de l'amas de points illustre la trop petite distance séparant ces atomes et par conséquent la présence de contacts rapprochés.

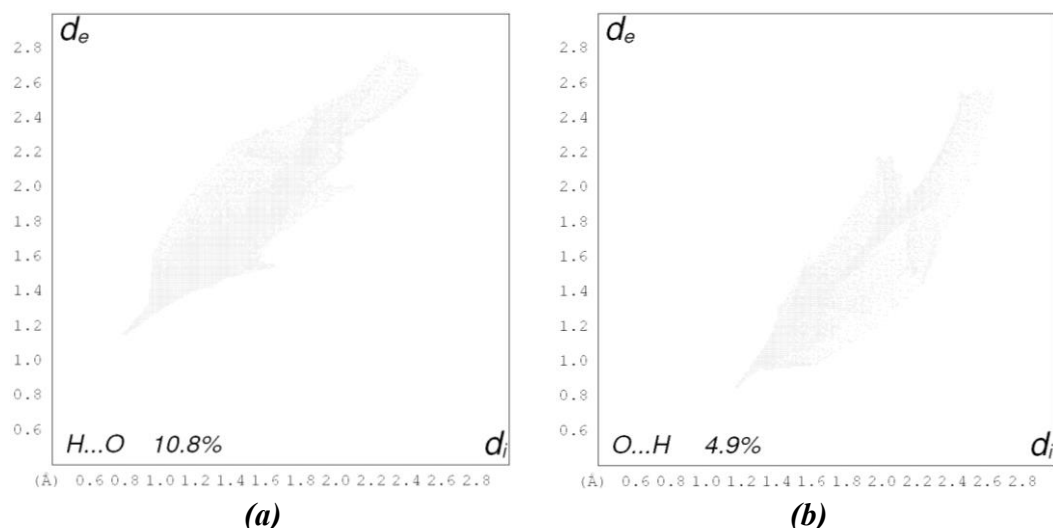
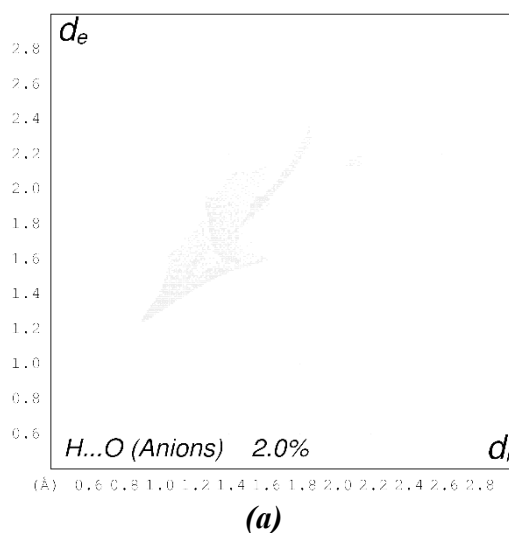


Figure 17. Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts a) H...O et b) O...H au sein du complexe (C1).

V.1.a.1. Autour des anions :

Afin de déterminer la nature de ces contacts, une représentation d_{norm} a été établie autour des anions et des cations séparément. Dans le cas des anions, les contacts H...O représentent 2.0% seulement de l'ensemble des contacts intermoléculaires (Figure 18.a) dont un seul (contacts (H...O)_A de la (Figure 14)) a été observé et attribué à l'interaction anion-anion : N-H...O (étiquette (1) de la (Figure 18.b)).



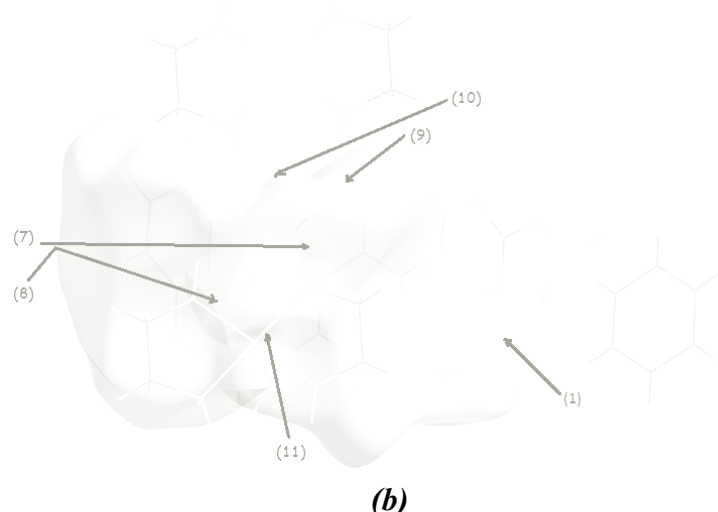
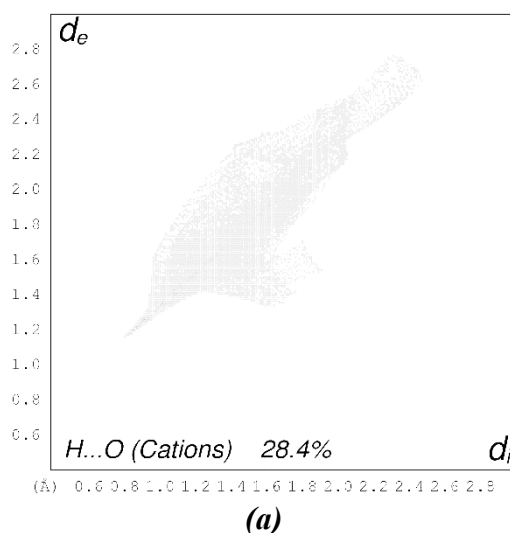


Figure 18. Graphiques 2D représentant le pourcentage des contacts a) $H...O$ et b) $O...H$ au sein du complexe (C1).

V.1.a.2. Autour des cations :

Les contacts $H...O$ sont prédominants autour des cations en représentant 28.4% de la totalité des interactions entourant ceux-ci (Figure 19.a). L'établissement du mode de représentation d_{norm} autour des cations (Figures 19.b et 19.c) a permis de noter la présence de taches rouges pouvant être assignées à des interactions de type $N-H...O$ ayant lieu entre les hydrogènes du groupement amine du cation et les oxygènes du groupement sulfonyle du sulfamérazinate. Ces interactions font interagir les deux hydrogènes de l'amine $-N1$ (étiquettes (12) et (14)) ainsi que les deux atomes d'hydrogène de l'amine $-N2$ (étiquettes (13) et (15)). L'étiquette (16) de la même figure (Figure 19.b) montre la présence de contacts $H...O$ attribués à des interactions de type $O-H...O$ impliquant l'atome d'hydrogène $H1w$ de la molécule d'eau relié au cation métallique situé sous la surface et l'oxygène $O1$ de l'anion sulfamérazinate situé en périphérie.



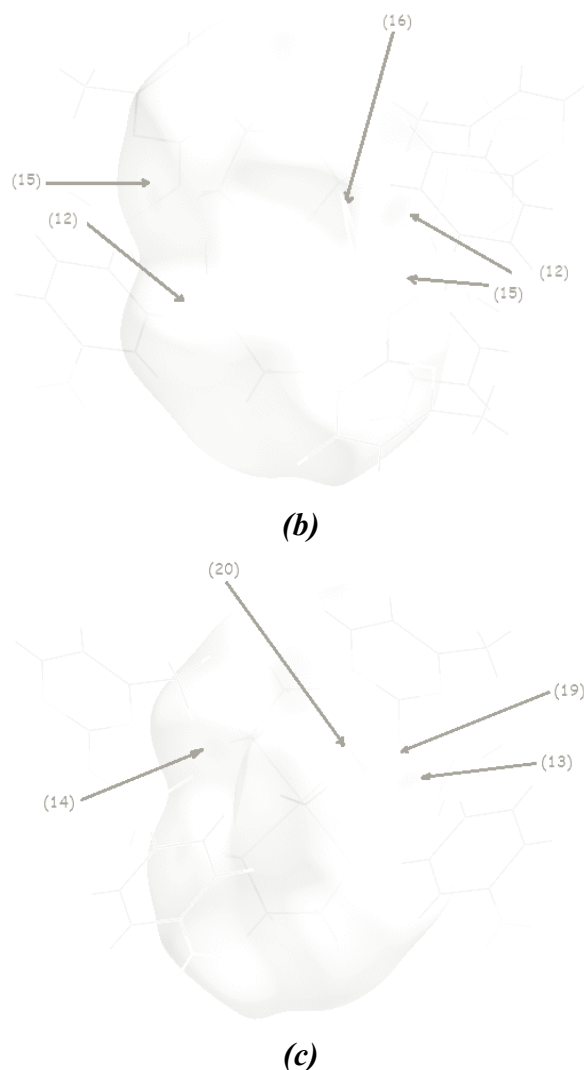


Figure 19. a) *Contacts H...O entourant les cations*, b), c) *Représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld autour des cations mettant en évidence les interactions N–H...O et O–H...O.*

V.1.b. Contacts de type O...H :

En ce qui concerne les contacts O...H représentés par le pic inférieur de l’empreinte digitale de la (Figure 16.d), ils sont considérés comme des accepteurs d’hydrogène et participent avec 4.9% par rapport à la surface *Hirshfeld* autour du complexe (Figure 17.b). Le graphique représenté à cette figure répertorie les paires (d_i , d_e) des atomes d’oxygène de l’anion et les atomes d’hydrogène faisant partie du cation.

Il est intéressant de noter que le contact le plus court correspond à une distance de 2.05 Å, ce qui est beaucoup plus petit que le rayon de van der Waals des atomes impliqués. Quant à la paire de points située un peu plus haut par rapport à l’extrémité de la lame bleue de la même figure ($d_i = 1.15$ Å, $d_e = 0.80$ Å), elle met en évidence l’interaction O1...H1w–O1w (étiquette (11) de la (Figure 18.b), interaction réciproque à celle marquée par l’étiquette (16) (Figure 19.b).

L'examen du mode de représentation d_{norm} de la surface *Hirshfeld* des anions (Figure 18.b) a permis d'attribuer les contacts O...H à des interactions de type O...H-N (étiquettes (7), (8), (9) et (10)) établis entre les oxygènes des anions et les hydrogènes de l'éthylènediamine ($-NH_2$) du cation entourant cette surface. Il s'agit des contacts réciproques de ceux mis en évidence par les étiquettes respectives (13), (14), (12) et (15). Quant à l'étiquette (6) de la (Figure 20), elle révèle la présence d'une tache rouge résultant de l'interaction O...H-N entre anions, interaction réciproque à celle montrée par le biais de l'étiquette (1).

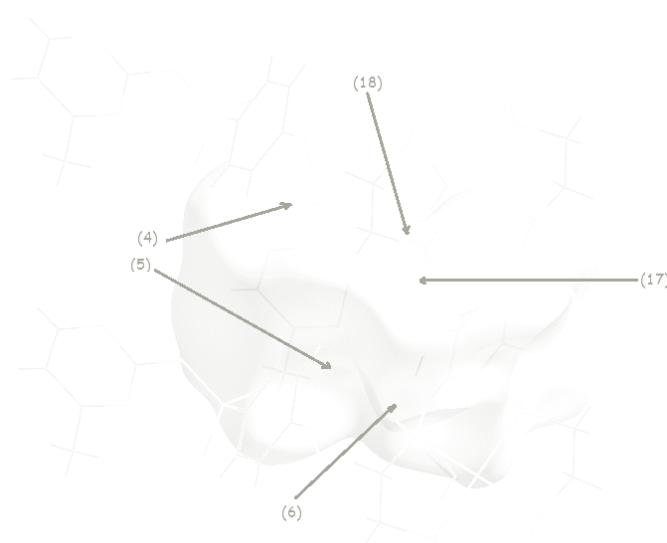


Figure 20. *Contacts O...H et N...H observés autour de la surface Hirshfeld englobant les anions sulfamérazinate.*

V.2. Contacts de type N...H/H...N :

Le graphique dépeint à la (Figure 21.a) illustre la relation existant entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface *Hirshfeld* du complexe (*CI*) et les atomes d'azote logés à l'extérieur de celle-ci, qui sont considérés comme des accepteurs d'hydrogène (8.3%). La paire (d_i , d_e) située à l'extrémité de la distribution de points en forme de griffe ($d_i = 0.75 \text{ \AA}$, $d_e = 1.15 \text{ \AA}$) est associée à l'atome H2w.

Toutefois, la (Figure 21.b) exhibe la contribution des contacts N...H qui représentent 7.9% de la totalité de la participation des contacts H...N/N...H à la surface *Hirshfeld* englobant (*CI*). Ce type de contacts illustré sous forme d'un pic inférieur représente les accepteurs d'hydrogène présents sous la surface de (*CI*).

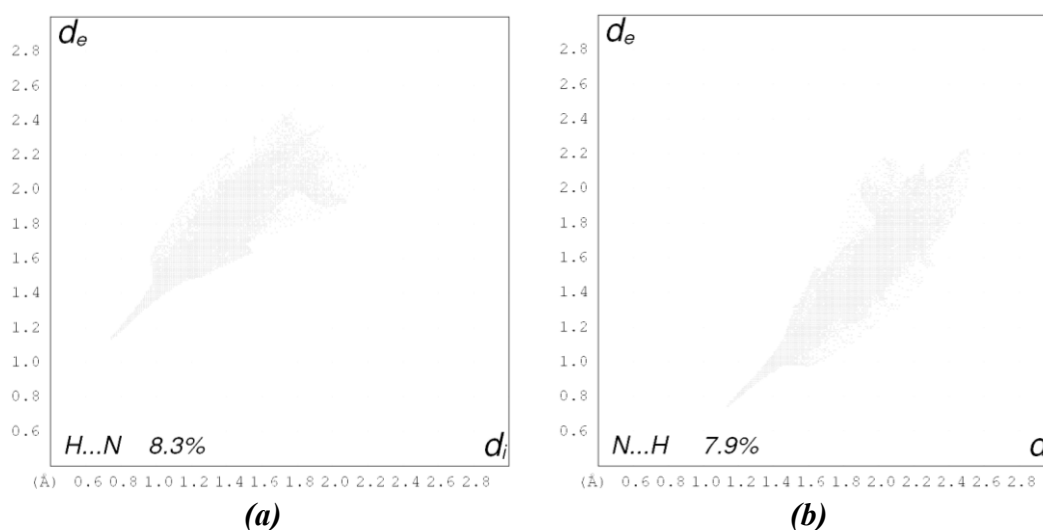


Figure 21. Graphiques 2D représentant la contribution des contacts
a) H...N et b) N...H à la surface Hirshfeld.

V.2.a. Contacts de type H...N :

L'analyse de la représentation d_{norm} de la surface *Hirshfeld* autour des anions et des cations constituant (CI), séparément, a permis de classer les contacts H...N/N...H en contacts anions-cations et anions-anions suivant qu'ils soient impliqués dans des interactions entre anions et cations ou qu'ils font interagir les anions uniquement.

V.2.a.1. Autour des anions :

L'examen du mode de représentation d_{norm} de la surface *Hirshfeld* des anions sulfamérazinate permet de noter la présence d'un seul type d'interactions ayant lieu entre les anions ; en l'occurrence des interactions N–H...N. Les étiquettes (2) et (3) de la (Figure 22.a) montrent qu'il existe uniquement deux interactions N–H...N résultants des deux hydrogènes liés à l'azote N14 (contact (H...N)_A de la (Figure 14)), l'une est issue de l'atome N13 et l'autre de l'azote N12.

La présence de ces deux interactions est confirmée par une analyse des liaisons hydrogène à l'aide du programme *Platon* [53] [H14B...N13 : 2.44 Å et H14A...N12 : 2.09 Å]. Cette dernière est la plus courte interaction N–H...N, observée au niveau de la paire ($d_i = 0.80$ Å, $d_e = 1.20$ Å) qui représente l'extrémité de l'amas des points constitutifs de l'*empreinte digitale* caractéristiques des contacts H...N entourant les sulfamérazinates (Figure 22.b).

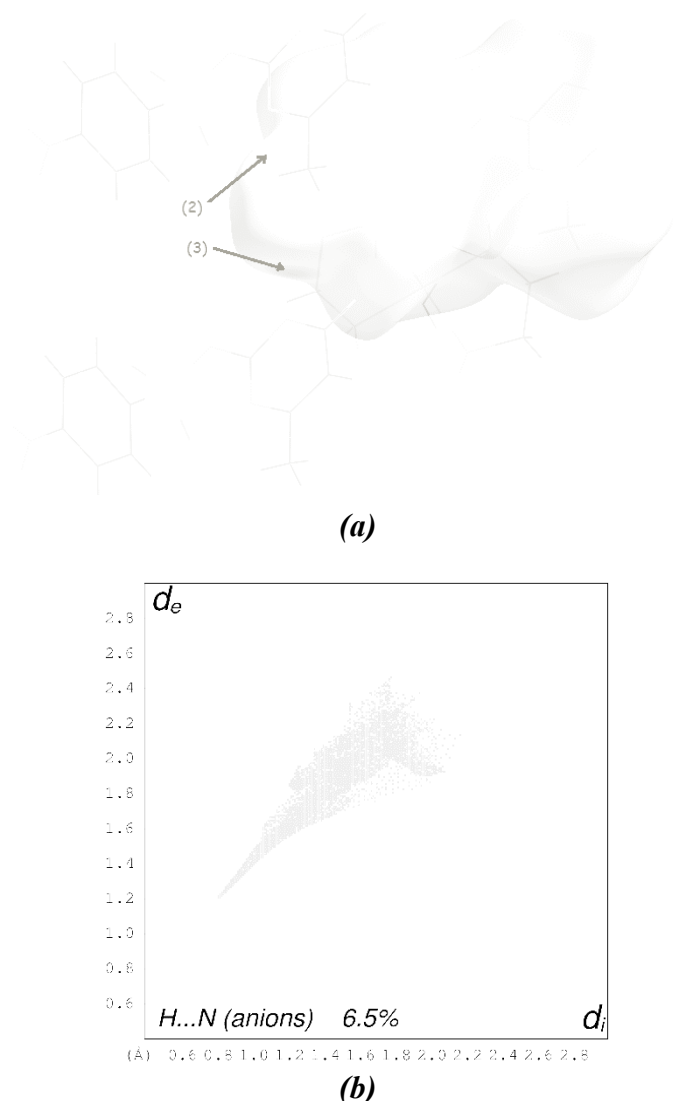


Figure 22. a) Surface Hirshfeld (d_{norm}) et b) graphique 2D issus des contacts H...N entourant les anions.

V.2.a.2. Autour des cations :

L'examen du *graphique 2D* (Figure 23) des contacts contribuant à la surface *Hirshfeld* entourant les cations constitutifs du complexe (*CI*) et de la représentation d_{norm} des mêmes entités (Figure 20.c) a révélé l'existence d'un seul type de contacts H...N autour ses cations avec une contribution de 6.8% à la surface globale du cation. Le point rouge, identifié avec l'étiquette (20) de la (Figure 20.c), est attribuée à l'interaction O–H...N issue de l'hydrogène cationique H2w situé sous la *SH* et l'azote anionique N11 localisé en périphérie. Il est important de signaler le fait que, dans le graphique présenté à la (Figure 23), la paire (d_i , d_e) située à l'extrémité de la distribution de points en forme de griffe ($d_i = 0.75$ Å, $d_e = 1.15$ Å) est beaucoup plus petites que la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués (2.75 Å). Tandis que, l'étiquette (19) de la même figure définit un autre contact H...N résultant de l'atome d'hydrogène H2NA du groupement amine logé sous la *SH* et le même azote N11 du sulfamérazinate situé à l'extérieur de celle-ci. La distance entre ces deux atomes est de 2.47 Å.

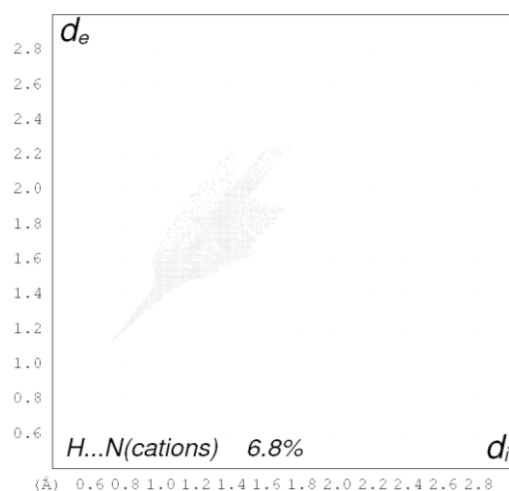


Figure 23. Diagramme 2D des contacts interatomiques H...N contribuant à la surface Hirshfeld englobant les cations.

V.2.b. Contacts de type N...H :

Représentant le double de la contribution des contacts H...N autour des anions (12.9%), leurs réciproques (N...H) exhibent un *graphique 2D* illustré à la (Figure 24) avec une paire de points (d_i , d_e) dont la somme de 1.90 Å est attribuée à la plus courte interaction N...H–O désignée avec la vignette (18) de la (Figure 20) et dont l'interaction réciproque est celle marquée avec l'étiquette (20).

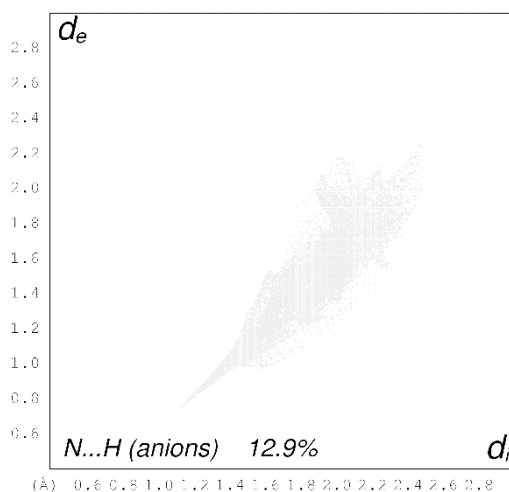


Figure 24. Contribution des contacts N...H à la SH entourant les sulfamérazinates.

En procédant à l'examen de la même figure (Figure 20), il est possible d'observer une autre tache rouge, désignée par l'étiquette (17), résultant d'une interaction N...H–N de type anions-cations N...H et représentant l'interaction réciproque de celle marquée avec l'étiquette (19). En outre, les étiquettes (4) et (5), qui marquent la présence de contacts N...H anioniques attribuables à deux autres interactions N...H–N, impliquent les deux accepteurs N12 et N13 et

le donneur N14, et sont les réciproques des deux observées précédemment (étiquettes (3) et (2) de la (Figure 18.a)).

V.3. Contacts de type H...H :

Le complexe (*C1*) est dominé par la présence des contacts H...H (Figure 16.a), participant à sa *surface Hirshfeld* avec une contribution d'environ la moitié de la totalité des interactions intermoléculaires (49.6%).

V.3.a. Autour des anions :

La (Figure 25.a) exhibe le *graphique 2D* simplifié qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes d'hydrogène situés des deux côtés de la *surface Hirshfeld* englobant les anions. L'emploi de la couleur verte centrée au niveau de la diagonale de l'empreinte digitale met en évidence la densité des interactions H...H en cette zone, dont l'extrémité gauche correspond à des valeurs de d_i et d_e inférieures à 1.20 Å ; en l'occurrence l'interaction C17-H17...H1w-O1w définie avec le point ($d_i = 1.10$ Å, $d_e = 1.02$ Å) et l'étiquette (23) de la (Figure 25.b).

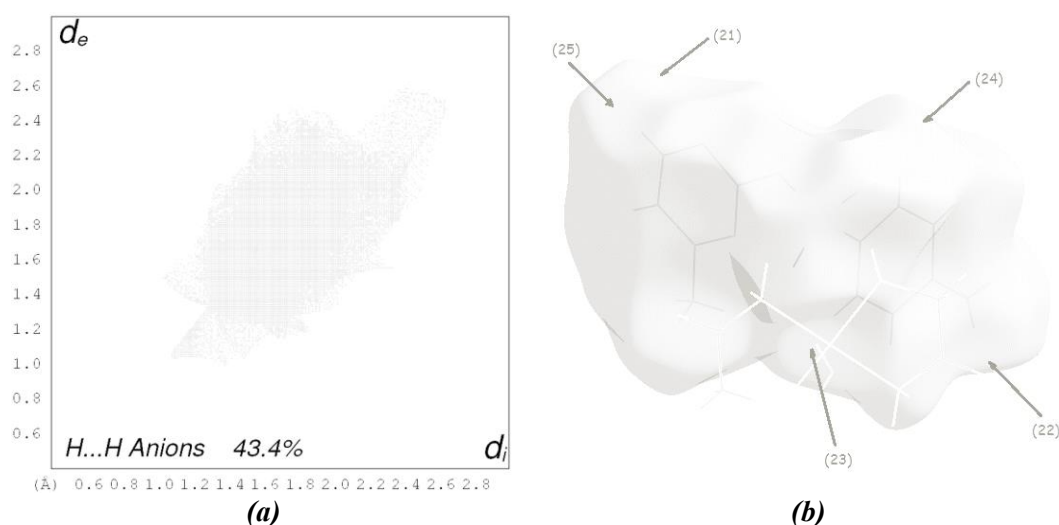


Figure 25. a) Empreinte digitale représentant les points découlant des contacts intermoléculaires H...H, b) mode de représentation d_i dessiné autour des anions.

Quant aux deux étiquettes (24) et (25) illustrées à la même figure, elles sont issues des deux interactions C-H...H-C de type anions-cations, impliquant respectivement les atomes H21 et H14 avec les hydrogènes cationiques H1B et H2B. De plus, une interaction anionique de type C-H...H-N, marquée avec la vignette (21), et sa réciproque (étiquette (22)) ont été également observées.

V.3.b. Autour des cations :

Dans le graphique représenté à la (Figure 26.a), on peut noter que le plus court contact est repéré au niveau de la paire ($d_i = 1.02 \text{ \AA}$, $d_e = 1.10 \text{ \AA}$) qui est attribuée à l'interaction de type cations-anions O1w–H1w...H17–C17 (étiquette (26)) et qui coïncide avec l'interaction réciproque (23). La construction de la *surface Hirshfeld* englobant les cations du complexe (C1) à partir de la fonction d_e a révélé l'existence de six interactions C–H...H–C dont deux de type cations-anions (étiquettes (27) et (28) de la (Figure 26.b)). Les interactions restantes quant à elles ont lieu entre les cations et sont également illustrées à la même figure (étiquettes (29) et (30)). De plus, il est possible d'observer leurs interactions réciproques (vignettes (31) et (32)) sur l'autre face latérale du cation (Figure 26.c) avec des distances H...H variant de 2.38 à 2.62 \AA approximativement.

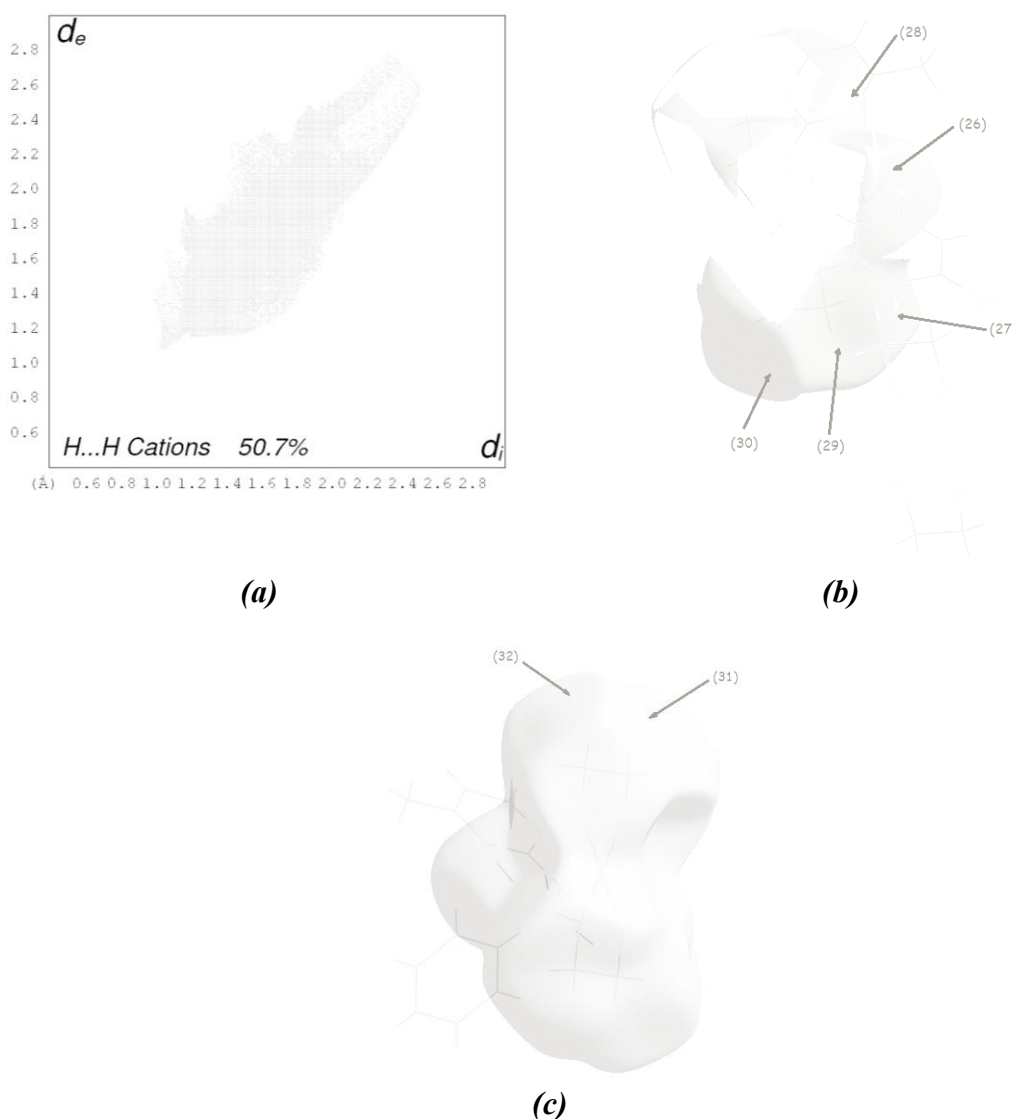


Figure 26. a) Empreinte digitale b), c) Représentations d_e de la SH visualisant les contacts H...H entourant les cations dans le cristal (C1).

V.4. Contacts de type C...H/H...C :

Suivant la (Figure 16.b), les contacts du type C...H/H...C représentent 17.8% de la contribution totale des interactions intermoléculaires à la *surface Hirshfeld* englobant le complexe (CI). Cette figure démontre la présence de deux ailes symétriques caractéristiques de ce type d'interactions. Ce *graphique 2D* résulte principalement de la contribution prédominante des contacts C...H/H...C issus des anions : 20.5% (Figure 27.a).

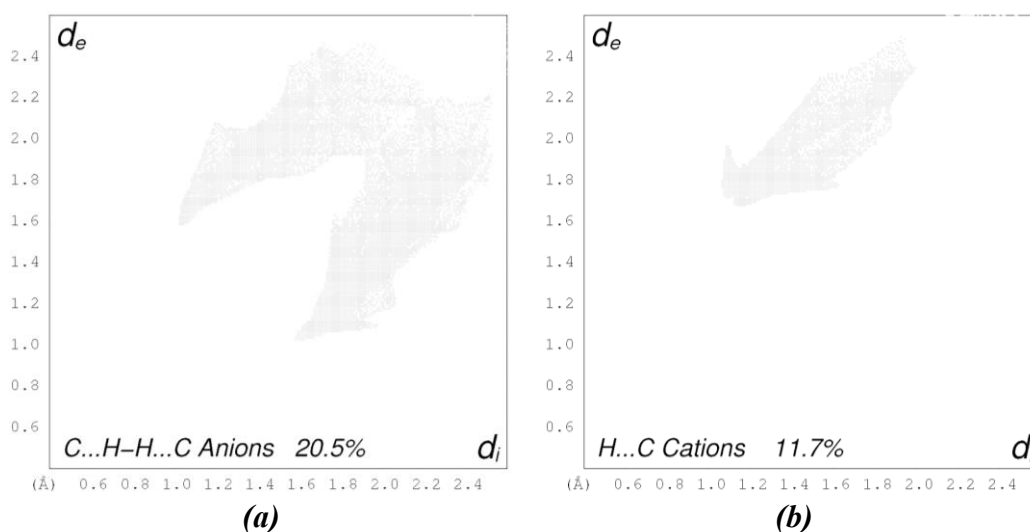


Figure 27. Empreintes digitales des contacts interatomiques de type C...H et/ou H...C autour a) des anions et b) des cations.

Les cations, quant à eux, participent à l'ensemble des interactions intermoléculaires avec des contacts H...C uniquement avec un pourcentage de 11.7% (Figure 27.b).

V.4.a. Contacts de type H...C :

V.4.a.1. Autour des anions :

La représentation d_i de la surface entourant les anions a permis de visualiser ces contacts et d'identifier leurs natures (Figure 28). La tache orange (étiquette 33) s'étalant dans l'intervalle $1.02 \text{ \AA} \leq d_i \leq 1.20 \text{ \AA}$ et $1.58 \text{ \AA} \leq d_e \leq 1.80 \text{ \AA}$ est associée à l'interaction C-H... π faisant interagir l'hydrogène H13 du sulfamérazinate et le cycle benzénique d'un autre anion. Quant aux taches moins intenses désignées avec les étiquettes (34) et (35), elles résultent également des interactions C-H... π ayant lieu entre les hydrogènes H20 du groupement amine et H15A du groupement méthyle avec les électrons π du cycle aromatique (Figure 21.a).



Figure 28. Surface Hirshfeld (d_i) représentant les contacts H...C autour des anions.

V.4.a.2. Autour des cations :

La représentation d_i de la *surface Hirshfeld* dépeinte sur la (Figure 29) permet d'observer que les deux taches orange, identifiées par les étiquettes (36) et (37), se trouvent à l'interface des atomes cationiques H1A et H1NB, et que des anions les entourent afin de former des contacts cations-anions de type H...C. L'étiquette (36) représente l'interaction C1–H1A... π ayant lieu entre le méthylène du cation et les électrons π du noyau benzénique. Tandis que l'étiquette (37) est associée à l'interaction N1–H1NB... π qui implique le groupement amine du cation et les électrons π du cycle pyrimidique. Les distances H...C, variant de 2.80 à 2.84 Å (Figure 27.b), sont à la limite de la somme des rayons de van der Waals des atomes de carbone et d'hydrogène (2.90 Å).

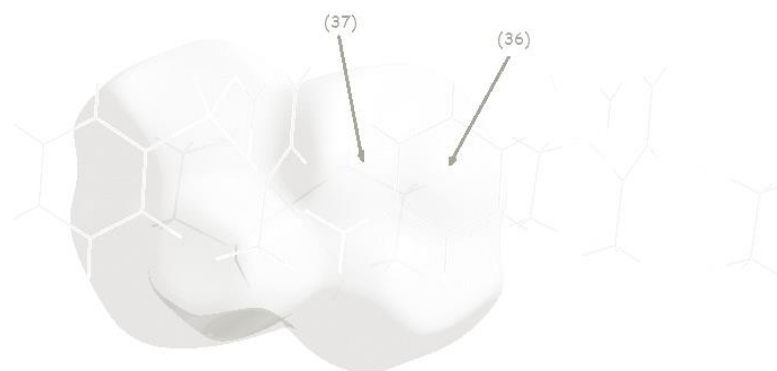


Figure 29. Représentation d_i de la surface Hirshfeld dessinée autour des cations.

V.4.b. Contacts de type C...H :

Pour ce qui est des contacts C...H, ils peuvent être classés en deux types suivant la nature des entités impliquées ; des contacts anions-anions et des contacts anions-cations. En outre, deux autres catégories ont été également distinguées en prenant en considération l'interaction qui en résulte, en l'occurrence une interaction π ...H-N de type anions-cations (vignette (42) de la (Figure 30.a)) et quatre interactions π ...H-C dont trois reliant les anions ensemble sont marquées avec les étiquettes (38-40). Cependant, l'interaction restante a été désignée avec la vignette (41). L'ensemble de ces interactions représentent les réciproques de celles évoquées précédemment ((37), (33), (34), (35) et (36), respectivement).

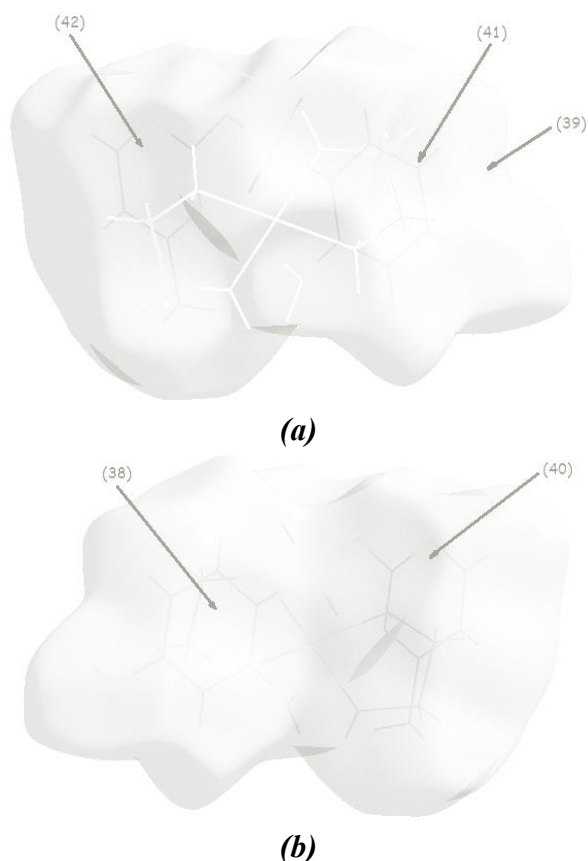


Figure 30. a), b) Modes de Représentation de d_e mettant en évidence les contacts C...H autour des anions.

V.5. Contacts de type C...C et C...N/N...C :

Les pondérations des contacts C...C et C...N/N...C sont de l'ordre de 0.5% (Figure 16.e) et 0.2% (Figure 16.f) en comparaison avec la participation totale des interactions intermoléculaires à la *surface Hirshfeld* du complexe (CI). Ces *graphiques 2D* représentent la contribution des anions à la SH (0.8% et 0.4%, respectivement) ; aucun contact de ce type n'a été observé autour des cations. La (Figure 31.a) est une représentation *shape index*, de la SH

englobant les anions du complexe (**CI**), qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone et/ou d'azote situés des deux côtés de la surface ; en l'occurrence les contacts C...C, C...N et N...C. En analysant cette représentation, trois taches vertes indiquées avec les étiquettes (43), (44) et (45) ont été observées. L'étiquette (43), désignant une tache verte au centre du cycle aromatique, résulte de l'interaction intermoléculaire $\pi \dots \pi$ entre les électrons π des deux noyaux pyrimidiques délimitant la *SH*. La plus courte distance coïncide avec une valeur de (d_i et $d_e \geq 1.85$ Å) supérieure au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å) (Figure 14.e). Afin de mieux visualiser ce type d'interactions, une *SH* englobant les anions a été construite à partir de la représentation d_i et est illustrée à la (Figure 31.b). Sur cette figure, il est possible d'observer le motif en forme de fleur à six pétales (étiquette (46)) qui est représentatif d'une interaction impliquant les électrons π .

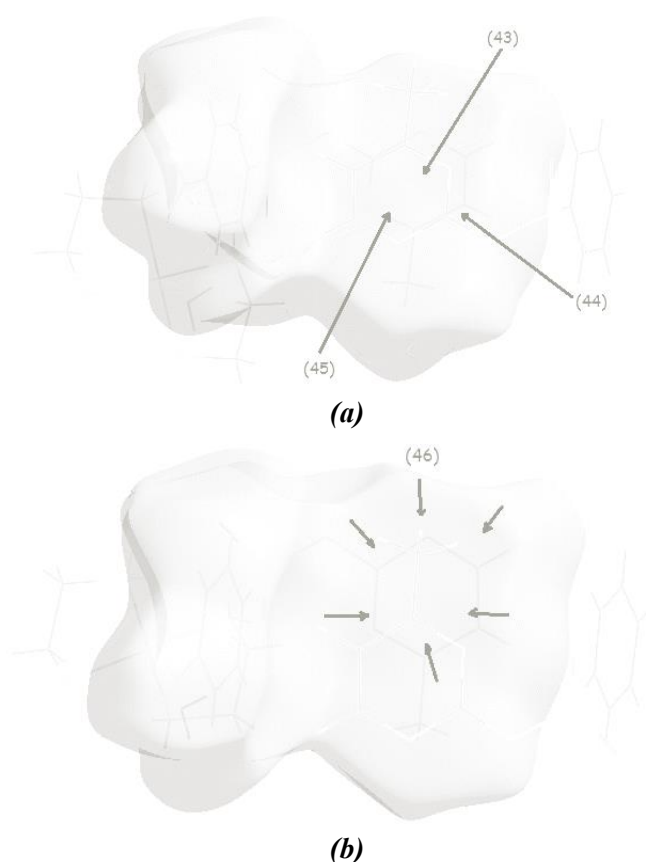


Figure 31. Représentations a) shape index et b) d_i de la *SH* établie autour des anions.

L'étiquette (44) de la (Figure 31. a) découle du contact C...N impliquant le carbone C14 du cycle pyrimidique situés à l'intérieur de la *SH* avec l'azote N13 appartenant à un autre cycle aromatique situé de l'autre côté de la surface. Cela supporte la présence d'interactions $\pi \dots N_{\text{doublet libre}}$ entre les anions du complexe. La distance entre les atomes engagés dans la formation de ces interactions est localisée au niveau du point ($d_i + d_e \geq 3.85$ Å), valeur beaucoup plus importante que la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués (3.25 Å). Sur la même image, l'étiquette (45) représente les contacts N...C qui sont assignés à

l'interaction $N_{\text{doublet libre}} \dots \pi$; interaction réciproque à celle mise en évidence par l'étiquette (44). Le (Tableau 07) résume les principaux contacts présents dans la structure cristalline du complexe (C1) et leurs distances plus courtes ainsi que les valeurs calculées avec *Platon* [53].

Tableau 7. Interactions intermoléculaires attribuées aux principaux contacts résultant de l'environnement intermoléculaire du complexe (C1). *Sulf* = Sulfamérazinate, *Benz* = Noyau benzénique, *Pyrm* = Noyau pyrimidique, *EtdA* = Ethylènediamine.

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type O...H/H...O						
Anion-anion						
(H...O) _A (1)	$N_{(\text{Sulf-NH}_2)}\text{-H}\dots\text{O}_{(\text{SO}_2\text{-Sulf})}$: <i>N14-H14B...O1</i>	(O...H) _B (6)	0.90	1.25	2.15	2.21 ^(vi)
(O...H) _B (6)	$\text{O}_{(\text{Sulf-SO}_2)}\dots\text{H-N}_{(\text{-NH}_2\text{-Sulf})}$: <i>O1...H14B-N14</i>	(H...O) _A (1)	1.25	0.90	2.15	2.21 ⁽ⁱⁱ⁾
Anion-cation						
(O...H) _A (7)	$\text{O}_{(\text{Sulf-SO}_2)}\dots\text{H-N}_{(\text{NH}_2\text{-EtdA})}$: <i>O2...H2NB-N2</i> <i>O1...H1NB-N1</i> <i>O2...H1NA-N1</i> <i>O2...H2NA-N2</i>	(H...O) _B (13)	1.35	1.05	2.40	2.49 ⁽ⁱ⁾
(8)		(14)	1.35	1.05	2.40	2.48 ⁽ⁱⁱ⁾
(9)		(12)	1.21	0.85	2.06	2.16 ⁽ⁱⁱⁱ⁾
(10)		(15)	1.35	1.02	2.37	2.40 ^(iv)
(O...H) _D (11)	$\text{O}_{(\text{Sulf-SO}_2)}\dots\text{H-O}_{(\text{H}_2\text{O})}$: <i>O1...H1w-O1w</i>	(H...O) _C (16)	1.15	0.80	1.95	2.07 ⁽ⁱⁱ⁾
Cation-anion						
(H...O) _B (12)	$N_{(\text{EtdA-NH}_2)}\text{-H}\dots\text{O}_{(\text{SO}_2\text{-Sulf})}$: <i>N1-H1NA...O2</i> <i>N2-H2NB...O2</i> <i>N1-H1NB...O1</i> <i>N2-H2NA...O2</i>	(O...H) _A (9)	0.85	1.21	2.06	2.16 ⁽ⁱⁱⁱ⁾
(13)		(7)	1.05	1.35	2.40	2.49 ⁽ⁱ⁾
(14)		(8)	1.05	1.35	2.40	2.48 ^(vi)
(15)		(10)	1.02	1.35	2.37	2.40 ^(v)
(H...O) _C (16)	$\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}\text{-H}\dots\text{O}_{(\text{SO}_2\text{-Sulf})}$: <i>O1w-H1w...O1</i>	(O...H) _D (11)	0.80	1.15	1.95	2.07 ^(vi)
Contacts de type H...N/N...H						
Anion-anion						
(H...N) _A (2)	$N_{(\text{Sulf-NH}_2)}\text{-H}\dots N_{(\text{Pyrm-Sulf})}$: <i>N14-H14B...N13</i> <i>N14-H14A...N12</i>	(N...H) _A (5)	1.00	1.40	2.40	2.44 ^(vi)
(3)		(4)	0.80	1.20	2.00	2.09 ^(v)
(N...H) _A (4)	$N_{(\text{Sulf-Pyrm})}\dots\text{H-N}_{(\text{NH}_2\text{-Sulf})}$: <i>N12...H14A-N14</i> <i>N13...H14B-N14</i>	(H...N) _A (3)	1.20	0.80	2.00	2.09 ^(iv)
(5)		(2)	1.40	1.00	2.40	2.44 ⁽ⁱⁱ⁾

Tableau 7. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type H...N/N...H						
Anion-cation						
(N...H) _C (17)	N _(Sulf-N-) ...H-N _(NH2-EtdA) : N11...H2NA-N2	(H...N) _C (19)	1.45	1.02	2.47	2.54 ^(iv)
(N...H) _B (18)	N _(Sulf-N-) ...H-O _(H2O) : N11...H2w-O1w	(H...N) _B (20)	1.15	0.75	1.90	1.92 ^(iv)
Cation-anion						
(H...N) _C (19)	N _(EtdA-NH2) -H...N _(N-Sulf) : N2-H2NA...N11	(N...H) _C (17)	1.02	1.45	2.47	2.54 ^(v)
(H...N) _B (20)	O _(H2O) -H...N _(N-Sulf) : O1w-H2w...N11	(N...H) _B (18)	0.75	1.15	1.90	1.92 ^(v)
Contacts de type H...H						
Anion-anion						
(H...H) _A (21)	C _(Sulf-Pym) -H...H-N _(NH2-Sulf) : C14-H14...H14A-N14	(H...H) _B (22)	1.35	1.30	2.65	2.57 ^(iv)
(H...H) _B (22)	C _(Sulf-NH2) -H...H-N _(Pym-Sulf) : N14-H14A...H14-C14	(H...H) _A (21)	1.30	1.35	2.65	2.57 ^(v)
Anion-cation						
(H...H) _C (23)	C _(Sulf-Benz) -H...H-O _(H2O) : C17-H17...H1w-O1w	(H...H) _F (26)	1.10	1.05	2.15	2.32 ⁽ⁱⁱ⁾
(H...H) _D (24)	C _(Sulf-Benz) -H...H-C _(EtdA) : C21-H21...H1B-C1	(H...H) _G (27)	1.20	1.15	2.35	
(H...H) _E (25)	C _(Sulf-Pym) -H...H-C _(EtdA) : C14-H14...H2B-C2	(H...H) _H (28)	1.42	1.32	2.74	
Cation-anion						
(H...H) _F (26)	O _(H2O) -H...H-C _(Benz-Sulf) : O1w-H1w...H17-C17	(H...H) _C (23)	1.05	1.10	2.15	2.32 ^(vi)
(H...H) _G (27)	C _(EtdA) -H...H-C _(Benz-Sulf) : C1-H1B...H21-C21	(H...H) _D (24)	1.15	1.20	2.35	
(H...H) _H (28)	C _(EtdA) -H...H-C _(Pym-Sulf) : C2-H2B...H14-C14	(H...H) _E (25)	1.32	1.42	2.74	

Tableau 7. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type H...H						
Cation-cation						
(H...H) _I (29) (30) (31) (32)	C _(EtdA) -H...H-C _(EtdA) : C1-H1A...H1B-C1 C1-H1A...H2A-C2 C1-H1B...H1A-C1 C2-H2A...H1A-C1	(H...H) _I (31) (32) (29) (30)	1.20 1.32 1.18 1.30	1.18 1.30 1.20 1.32	2.38 2.62 2.38 2.62	2.39 2.39
Contacts de type C...H/H...C						
Anion-anion						
(H...C) _A (33)	C _(Sulf-Pyrm) -H...π _(Benz-Sulf) : C13-H13...π	(C...H) _A (38)	1.02	1.58	2.60	
(H...C) _B (34)	C _(Sulf-Benz) -H...π _(Pyrm-Sulf) : C20-H20...π	(C...H) _B (39)	1.20	1.75	2.95	
(H...C) _C (35)	C _(Sulf-CH3) -H...π _(Pyrm-Sulf) : C15-H15A...π	(C...H) _C (40)	1.25	1.78	3.03	
(C...H) _A (38)	π _(Sulf-Benz) ...H-C _(Pyrm-Sulf) : π...H13-C13	(H...C) _A (33)	1.58	1.02	2.60	
(C...H) _B (39)	π _(Sulf-Pyrm) ...H-C _(Benz-Sulf) : π...H20-C20	(H...C) _B (34)	1.75	1.20	2.95	
(C...H) _C (40)	π _(Sulf-Pyrm) ...H-C _(CH3-Sulf) : π...H15A-C15	(H...C) _C (35)	1.78	1.25	3.03	
Anion-cation						
(C...H) _D (41)	π _(Sulf-Benz) ...H-C _(EtdA) : π...H1A-C1A	(H...C) _D (36)	1.02	1.58	2.60	
(C...H) _E (42)	π _(Sulf-Pyrm) ...H-N _(NH2-EtdA) : π...H1NB-N1	(H...C) _E (37)	1.02	1.58	2.60	
Cation-anion						
(H...C) _D (36)	C _(EtdA) -H...π _(Benz-Sulf) : C1A-H1A...π	(C...H) _D (41)	1.08	1.72	2.80	
(H...C) _E (37)	N _(EtdA-NH2) -H...π _(Pyrm-Sulf) : N1-H1NB...π	(C...H) _E (42)	1.12	1.72	2.84	

Tableau 7. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type C...C et C...N/N...C						
Anion-anion						
(C...C) _A (43) = (46)	π (Sulf-Pym)... π (Pym-Sulf) : π ... π	(C...C) _A (43) = (46)	1.85	1.85	3.70	
(C...N) _A (44)	π (Sulf-Pym)...N _{paires libres} (Pym-Sulf) : C14...N13	(N...C) _A (45)	1.95	1.90	3.85	2.68(4)
(N...C) _A (45)	N _{paires libres} (Pym-Sulf)... π (Pym-Sulf) : N13...C14	(C...N) _A (44)	1.90	1.95	3.85	2.68(4)

^a Distances calculées avec *Crystal Explorer* [71] ; ^b Distances calculées avec *Platon* [53].

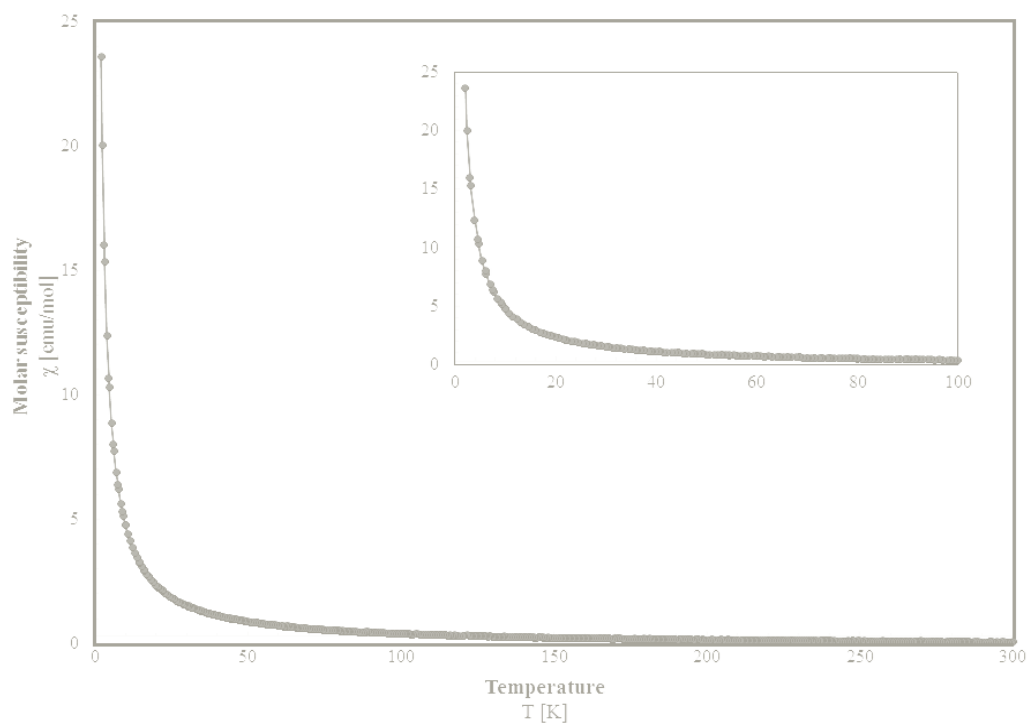
Codes de symétrie :

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

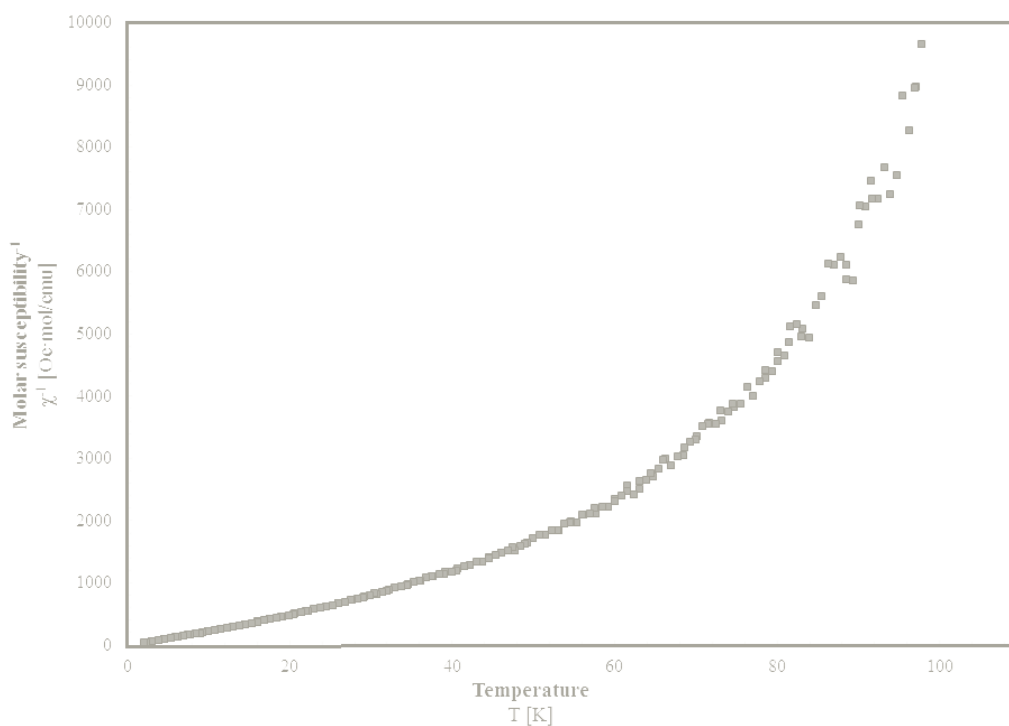
VI. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES :

La susceptibilité magnétique du complexe (CI) a été mesurée entre 2 et 300 K dans un champ magnétique de 1000 Oe en utilisant un magnétomètre à SQUID (Quantum Design). Le comportement magnétique du complexe est représenté à la (Figure 32) sous forme de la variation thermique de la susceptibilité magnétique (Figure 32.a) et de son inverse $1/\chi$ (Figure 32.b) en fonction de la température.

L'allure de cette courbe révèle un comportement paramagnétique du complexe. A 100K, la valeur de la susceptibilité χ est de 0,099 emu.mol⁻¹. Cette valeur stagne jusqu'à une température voisine de 90 K. En dessous de cette température, la susceptibilité augmente graduellement atteignant à 13 K une valeur de 3,35 emu.mol⁻¹, puis accroît rapidement pour atteindre une valeur de 23.3 emu.mol⁻¹ à 2K (Figure 32.a).



(a)



(b)

Figure 32. Variation de a) la susceptibilité et de b) son inverse en fonction de la température, mesurées afin d'évaluer le comportement magnétique du complexe (C1).

Les résultats obtenus de la (Figure 32.b) nous permettent de décrire le système comme obéissant à une loi de Curie-Weiss avec pour température paramagnétique de Curie ($\theta = -0,1$ K) et une valeur de la constante de Curie $C = 0,049$ cm³K/mol correspondant seulement à 1 spin par molécule. Cependant, la valeur du moment paramagnétique effectif obtenue $\mu_{\text{eff}} = 0.63 \mu_{\text{B}}$ est inférieure à la valeur associée à un cation Cu(II) mononucléaire ($1.73 \mu_{\text{B}}$) [72 - 74], reflétant ainsi un état plus compliqué du centre métallique. De ce fait, les résultats obtenus suggèrent l'absence d'interactions magnétiques compte tenu du comportement isolé de l'ion cuivre(II) et de la longue distance séparant les cations métalliques (Cu...Cu = 7.543 Å).

VII. CONCLUSION :

Ce chapitre a été dédié à la synthèse et l'étude spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier d'un nouveau complexe métallique à base de cuivre et de ligand éthylènediamine et ayant pour contre-ion des anions sulfamérazinate (**CI**). Le spectre infrarouge du composé exhibe des modes de vibration typiques des différentes fonctions présentes dans le complexe. L'étude de sa structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristaux est venue confirmer ces modes de vibration. L'étude cristallographique a également révélé que le complexe cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ du système triclinique avec un cation et deux anions dans l'unité asymétrique.

Les réseaux des liaisons hydrogène et les différentes interactions intermoléculaires ont été amplement étudiés via la théorie des graphes et l'établissement des *surfaces Hirshfeld*. Ces dernières ont mis en évidence un environnement moléculaire autour du complexe construit principalement d'interactions de type O-H...O, O-H...N, N-H...O, N-H...N et C-H... π . Le comportement paramagnétique du complexe (**CI**) a été, en outre, élucidé après des mesures de propriétés magnétiques dans l'intervalle 2-300K. Les distances métal...métal étant considérablement longues, aucune interaction magnétique entre les centres métalliques n'a été, de ce fait, observée.

⁷² Coey, J. M. D. (2009). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge.

⁷³ Ray, A., Pilet, G., Gómez-García, C. J. & Mitra, S. (2009). *Polyhedron*. **28**, 511–520.

⁷⁴ West R. A. (2014). *Solid State Chemistry Materials*. John Willey & Sons.

VIII. RÉFÉRENCES :


- [1]. Jager, L., Krug, A., Hartung, H., Kolbe, A. (1996). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 361.
- [2]. Reisinger, S. A., de Sousa, A. S., Fernandes, M. A., Perry, C. B. Varadwaj, P. R. & Marques, H. M. (2010). *Inorg. Chem. Commun.* **13**, 584.
- [3]. Macchi, P., Burgi, H.-B., Chimpri, A.S., Hauser, J. & Gal, Z. (2011). *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 763.
- [4]. Chen, D., Huang, S., Zhang, Q., Yu, Q., Zhou, X., Li, H. & Li, J. (2015). *RSC Advances.* **5**, 32872.
- [5]. Saito, Y., Nakatsu, K., Shiro, M., Kuroya, H. (1957). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **30**, 158.
- [6]. Witiak, D., Clardy, J. C. & Martin Junior, D. S. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2694.
- [7]. Mizuta, T., Tada, T., Kushi, Y. & Yoneda, H. (1988). *Inorg. Chem.* **27**, 3836.
- [8]. Yotnoi, B., Seeharaj, A., Chimupala, Y. & Rujiwatra, A. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, m628.
- [9]. Liebig, T. J. & Ruschewitz, U. (2012). *Cryst. Growth Des.* **12**, 5402.
- [10]. Wieczorrek, C. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, 1079.
- [11]. Smeets, S., Parois, P., Burgi, H. -B. & Lutz, M. (2011). *Acta Cryst.* **B67**, 53.
- [12]. Pan, F., Wang, R. & Englert, U. (2013). *Cryst. Eng. Comm.* **15**, 1164.
- [13]. Yao, Z. -S., Mito, M., Kamachi, T., Shiota, Y., Yoshizawa, K., Azuma, N., Miyazaki, Y., Takahashi, K., Zhang, K., Nakanishi, T., Kang, S., Kanegawa, S. & Sato, O. (2014). *Nature Chemistry*, **6**. 1079.
- [14]. Wieczorrek, C. & Tebbe, K. -F. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1804.
- [15]. Wieczorrek, C. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, 1079.
- [16]. Prior, T. J. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, m352.
- [17]. Tasker, P., Parkin, A., Squires, C., Parsons, S. & Messenger, D. (2005). *Private Communication*.
- [18]. Keene, T. D., Hursthouse, M. B. & Price, D. J. (2012). *Cryst. Eng. Comm.* **14**, 116.
- [19]. Marlin, D. S., Olmstead, M. M. & Mascharak, P.K. (2001). *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4752.
- [20]. Bertini, I., Dapporto, P., Gatteschi, D. & Scozzafava, A. (1979). *J. Chem. Soc. Dalton*

Trans. 1409.

- [21]. Karpova, E. V., Zakharov, M. A., Boltalin, A. I. & Rybakov, V. B. (2008). *Acta Cryst.* E**64**, m373.
- [22]. Razali, M. R., Urbatsch, A., Deacon, G. B. & Batten, S. R. (2013). *Polyhedron.* **64**, 352.
- [23]. Lutz, M. (2010). *Acta Cryst.* C**66**, m330.
- [24]. Cullen, D. L. & Lingafelter, E. C. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1858.
- [25]. Smeets, S., Parois, P., Burgi, H. -B. & Lutz, M. (2011). *Acta Cryst.* B**67**, 53.
- [26]. Sysoeva, T. F., Agre, V. M., Trunov, V. K., Dyatlova, N. M. & Barkhanova, N. N. (1984). *Zh. Strukt. Khim. (Russ.) (J. Struct. Chem.)*. **25**, 107-3.
- [27]. Mahadevan, C., Rout, G. C., Seshasayee, M. & Sastry, S. (1986). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **16**, 799.
- [28]. Emsley, J., Arif, M., Bates, P. A. & Hursthouse, M. B. (1988). *Chem. Commun.* 1387.
- [29]. Anaconda, J. R., Ramos, N., Diaz-Delgado, G. & Roque, E. M. (2002). *J. Coord. Chem.* **55**, 901–908.
- [30]. Gonzalez-Alvarez, M., Alzuet, G., Borrás, J., Macias, B., Montejo-Bernardo, J. M. & Garcia-Granda, S. (2003). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 239.
- [31]. Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 662–671.
- [32]. Ali-Mohamed, A.Y. (2002). *Transition Metal Chemistry.* **27**, 861–863.
- [33]. Mosalkova, A. P. et al. (2009). *Inorganic Chemistry Communications.* **12**, 998-1000.
- [34]. Yesilel, O. Z., Olmez, H. & Arici, C. (2007). *Polyhedron.* **26**, 3669-3674.
- [35]. Fernandes, J. A., Ramos, A. I., Silva, P., Braga, S. S., Ribeiro-Claro, P., Rocha, J. & Almeida Paz, F. A. (2010). *Acta Cryst.* E**66**, m626–m627.
- [36]. Zsako, J., Pokol, G., Novak, Cs., Varhelyi, Cs., Dobo, A. & Liptay, G. (2001). *J. Thermal analysis. Calorimetry.* **64**, 843-856.
- [37]. EL. Gahami, M. A., Khafagy, Z. A., Ali, A. M. M. & Ismail, N. M. (2004). *J. Inorg. Organometallic polymers.* **14**, N02.
- [38]. Silverstein, R., Bassler, C. G. & Morrill, T. C. (1981). *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* 4th ed.; Wiley: New York.
- [39]. Shi, W., Chen, D., Wang, G. & Xu, Y. (2001). *Appl. Magn. Reson.* **20**, 289-295.
- [40]. Tunçel, M & Serin, S. (2006). *Transition Metal Chemistry.* **31**, 805-812.

- [41]. Golchoubian, H, Nazari, O. & Kariuki, B. (2011). *Journal of the Chinese Chemical Society*. **58**, 60-68.
- [42]. Golzar Hossain, G. M., Amoroso, A. J., Banu, A. & Malik, K. M. A. (2007). *Polyhedron*. **26**, 967–974.
- [43]. Anderson, F. A. & Jensen, K. A. (1980). *J. Mol. Struct.* **60**, 169.
- [44]. Kremer, E., Facchin, G., Estévez, E., Alborés, P., Baran, E. J., Ellena, J., Torre, M. H. (2006). *J. Inorg. Biochem.* **100**, 1167–1175.
- [45]. Macias, B., García, I., Villa, M. V., Borrás, J., Gonzalez-Alvarez, M. & Castineiras, A. (2003). *J. Inorg. Biochem.* **96**, 367–374.
- [46]. Alyar, S., Özbek, N., İskeleli, N. O. & Karacan, N. (2012). *Med. Chem. Res.* DOI 10.1007/s00044-012-0171-2.
- [47]. Oxford Diffraction, (2006). *GEMINI* and *CrysAlis CCD*. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England.
- [48]. Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381-388.
- [49]. Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- [50]. Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112-122.
- [51]. Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- [52]. Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst. B* **58**, 389-397.
- [53]. Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst. D* **65**, 148-155.
- [54]. Crystal Impact (2014). *DIAMOND- Crystal and Molecular Structure Visualization, version 4.0 Beta 1*. Crystal Impact, H.Putz & K.Brandenburg GbR, Bonn, Germany.
- [55]. Golzar Hossain, G. M. & Amoroso, A. J. (2007). *Acta Cryst. E* **63**, m759–m760.
- [56]. Lokaj, J., Gyerova, K., Sopkova, A., Sivy, J., Kettman, V. & Vrabel, V. (1991). *Acta Cryst. C* **47**, 2447.
- [57]. Kovbasyuk, L. A., Frisky, I. O., Kokozay, V. N. & Iskenderov, T. S. (1997). *Polyhedron*. **16**, 1723.
- [58]. Fun, H. -K., Hao, Q. -L., Wu, J., Yang, X. -J., Lu, L., Wang, X., Chantrapromma, S., Razak, I. A. & Usman, A. (2002). *Acta Cryst. C* **58**, m87.

- [59]. Kazak, C., Yilmaz, V. T. & Yazicilar, T. K. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, m593.
- [60]. Gutierrez, L., Alzuet, G., Borrás, J., Castineiras, A., Rodriguez-Fortea, A. & Ruiz, E. (2001). *Inorg. Chem.* **40**, 3089.
- [61]. Liu, Z. -D., Tan, M. -Y. & Zhu, H. -L. (2004). *Acta Cryst.* **E60**, m1081.
- [62]. Moncol, J., Segla, P., Mikloš, D., Fischer, A. & Marian, K. (2008). *Acta Cryst.* **E64**, m509-m510.
- [63]. Miminoshvili, K. E., Sobolev, A. N., Miminoshvili, E. B., Beridze, L. A. & Kutelia, E. R. (2005). *J. Struct. Chem.* **46**, 560–565.
- [64]. Sharma, R. P., Sharma, R., Bala, R., Rychlewska, U. & Warzajtis, B. (2005). *J. Mol. Struct.* **738**, 291–298.
- [65]. Ghosh, S., Bag, P. P. & Reddy, C. M. (2011). *Cryst. Growth Des.* **11**, 3489.
- [66]. Ghose, S., Chakrabarti, C., Dattagupta, J. K., Le Page, Y. & Trotter, J. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1810.
- [67]. Bulut, I., Ozturk, F. & Bulut, A. (2015). *Spectrochim. Acta, Part A.* **138**, 138.
- [68]. Etter, M. C. (1990). *Chem. Res.* **23**, 120-126.
- [69]. Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 256-262.
- [70]. Etter, M. C. (1991). *J. Phys. Chem.* **95**, 4601-4610.
- [71]. Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.
- [72]. Coey, J. M. D. (2009). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge.
- [73]. Ray, A., Pilet, G., Gómez-García, C. J. & Mitra, S. (2009). *Polyhedron.* **28**, 511–520.
- [74]. West R. A. (2014). *Solid State Chemistry Materials*. John Willey & Sons.



CHAPITRE 02.
Trans-
dichlorotetrakis
(1H-pyrazole-
 κ N2) Cuivre(II)

Étude Structurale, Analyse de la
Surface Hirshfeld des Différentes
Interactions Intermoléculaires, Calculs
DFT et Propriétés Magnétiques



PARTIE B.
Complexes de Coordination

TRANS-DICHLOROTETRAKIS (1H-PYRAZOLE- κN^2) CUIVRE(II)

I. INTRODUCTION :

Les propriétés chimiques et pharmacologiques des pyrazoles ont fait l'objet de plusieurs études systématiques, et ce grâce à leur pouvoir chélatant [1] en formant des ligands monodentates [2-5], pontants [6-8], ainsi que des précurseurs pour la synthèse de ligands polyazotés, composés ayant des applications en chimie de coordination, chimie bio-organique et chimie organométallique [9].

Leur réputation pour la préparation de précurseurs catalytiques [10], ainsi que leurs vertus médicinales et biologiques, notamment leurs activités analgésiques [11] et anti-inflammatoires [12], ont fait des dérivés pyrazoliques des composés de choix. De plus, les pyrazoles sont largement utilisés pour leur pouvoir de participer à des interactions intermoléculaires, types liaisons hydrogène [13,14], en tant que des unités pontantes entre deux centres métalliques [15 - 20] et pour la synthèse de complexes de coordination présentant un phénomène de transitions de spins [21-23].

-
- ¹ Montoya, V., Pons, J., Garcia-Antón, J., Solans, X., Font-Bardia, M. & Ros, J. (2007). *Inorg. Chim. Acta.* **360**, 625-637.
- ² Itoh, T., Fuji, Y. & Toda, T. (1996). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 1265.
- ³ Sun, Y. J., Cheng, P., Yan, S. P., Liao, D. Z., Jiang, Z. H. & Shen, P. W. (2002). *J. Coord. Chem.* **55**, 363.
- ⁴ Thomas, J. & Ramanan, A. (2008). *Cryst. Growth Des.* **8**, 3390.
- ⁵ Mahenthirarajah, T., Li, Y. & Lightfoot, P. (2009). *Dalton Trans.* 3280.
- ⁶ Trofimenko, S. (1986). *Prog. Inorg. Chem.* **34**, 115-210.
- ⁷ Ehlert, M. K., Rettig, S. J., Storr, A., Thompson, R.C. & Trotter, J. (1992). *Can. J. Chem.* **70**, 1121-1128.
- ⁸ Lam, M. H. W., Tang, Y. Y., Fung, K. M., You, X. Z. & Wong, W. T. (1997). *Chem. Commun.* 957-958.
- ⁹ Sorrell, T. N., Vankai, V. A. & Garrity, M. L. (1991). *Inorg. Chem.* **30**, 207-210.
- ¹⁰ Togni, A. & Venanzi, L. M. (1994). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 497-526.
- ¹¹ Gürsoy, A., Demiryak, S., Çapan, G., Erol, K. & Vural, K. (2000). *Eur. J. Med. Chem.* **35**, 359-364.
- ¹² Lynch, D. E. & McClenaghan, I. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o2349-o2351.
- ¹³ Crawford, D., Hofer, A. K., Edler, K. L. & Ferrence, G. M. (2011). *Acta Cryst.* **E67**, 496.
- ¹⁴ Pacios, V. G., Arroyo, M., Anton, N., Miguel, D. & Villafañe, F. (2009). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2135-2141.
- ¹⁵ Klingele, J., Dechert, S. & Meyer, F. (2009). *Coord. Chem. Rev.* **253**, 2698-2741.
- ¹⁶ Sachse, A., Demeshko, S., Dechert, S., Daebel, V., Lange, A. & Meyer, F. (2010). *Dalton Trans.* 3903-3914.
- ¹⁷ Sachse, A., John, M. & Meyer, F. (2010). *Angew. Chem.* **122**, 5047-5049.
- ¹⁸ Noël, G., Röder, J., Dechert, S., Pritzkow, H., Bolk, L., Mecking, S. & Meyer, F. (2006). *Adv. Synth. Catal.* **348**, 887-897.
- ¹⁹ Stollenz, M., Gehring, H., Konstanzer, V., Fischer, S., Dechert, S., Grosse, C. & Meyer, F. (2011). *Organometallics.* **30**, 3708-3725.
- ²⁰ Frensch, L. K., Pröpper, K., John, M., Demeshko, S., Brückner, C. & Meyer, F. (2011). *Angew. Chem.* **123**, 1456-1460.
- ²¹ Kahn, O. & Martinez, C. J. (1998). *Science.* **279**, 44-48.
- ²² Olguín, J., & Brooker, S. (2011). *Coord. Chem. Rev.* **255**, 203-240.
- ²³ Olguín, J., & Brooker, S. (2011). *New J. Chem.* **35**, 1242-1253.

Le complexe *trans*-dichlorotetrakis(1H-pyrazole- κ N²) cuivre(II) a été précédemment rapporté. Dans les années 70s, Reedijk a publié une série de papiers représentant une étude systématique du pyrazole et ses dérivés [24-29]. La même maille de ce complexe a été ensuite publiée par Mighell et ses collaborateurs [30] en 1975. Le même complexe a été également synthétisé par Sun et ses collaborateurs [31] en 2001 en faisant réagir le chlorure de cuivre hydraté avec un dérivé de hydrotris (pyrazolyl) borate (Tp), en l'occurrence [FeTp₂][TpFe(SCN)₃] dans une solution méthanolique. Les auteurs ont également rapporté les paramètres spectroscopiques UV-Vis du complexe. De plus, Castellato et ses collaborateurs ont publié auparavant un papier décrivant la structure cristalline du même complexe cristallisant dans le groupe spatiale C2/c [32].

En 2006, une autre équipe [33] a publié une autre stratégie de synthèse du complexe [Cu(HPrz)₄Cl₂] par la réaction direct du chlorure de cuivre avec le pyrazole dans le méthanol. Depuis, un nombre important de complexes de coordination ayant pour ligand la molécule de pyrazole et des chlorures pour contre-ions ont été rapportés. Cristallisant tous dans les groupes d'espace C2/c ou $P\bar{1}$, ces complexes sont rassemblés dans le (Tableau 1).

Tableau 1. Complexes de coordination similaires au composé (C2).

Complexe	GS	Maille	T (K)	R (%)	Référence
trans-Dichlorido-tetrakis (pyrazole-N2)-osmium(iii) chloride	$P\bar{1}$	7.910, 8.411, 14.649, 102.69, 90.89, 110.74	100	1.29	[34]
trans-Dichloro-tetrakis (pyrazole-N)-manganese(ii)	C2/c	13.695(3), 9.426(2), 15.239(2) 118.03(1)	295	3.20	[35]

²⁴ Reedijk, J. (1969). *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. **88**, 1451-1470.

²⁵ Reedijk, J. (1969). *Inorg. Chim. Acta*. **3**, 517-522.

²⁶ Reedijk, J. (1970). *Recl. Trav. Chim.* **89**, 605.

²⁷ Reedijk, J. (1970). *Recl. Trav. Chim.* **89**, 993-1016.

²⁸ Reedijk, J. (1970). *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* **13**, 189.

²⁹ Reedijk, J. (1971). *Recl. Trav. Chim.* **90**, 117-129.

³⁰ Mighell, A., Santoro, A., Prince, E. & Reimann, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2479-2482.

³¹ Sun, Y. J., Cheng, P., Yan, S. P., Liao, D. Z., Jiang, Z. H. & Shen, P. W. (2001). *J. Mol. Struct.* **597**, 191-198.

³² Casellato, U., Ettore, R. & Graziani, R. (2000). *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* **215**, 287.

³³ Xing, Y. H., Han, J., Zhang, B. L., Zhang, X. J., Zhang, Y. H. & Zhou, G. H. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, m3354–m3356.

³⁴ Stepanenko, I. N., Krokhin, A. A., John, R. O., Roller, A., Arion, V. B., Jakupec, M. A. & Keppler, B. K. (2008). *Inorg. Chem.* **47**, 7338.

³⁵ Lumme, P. O., Lindell, E. & Mutikainen, I. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 967.

Tableau 1. (Suite).

Complexe	GS	Maille	T (K)	R (%)	Référence
Dichloro-tetrakis (pyrazole)-manganese	$C2/c$	13.701(2), 9.425(1), 14.910(2) 116.02(1)	173	4.78	[36]
Dichloro-tetrakis (pyrazole)-rhodium(iii) tetrachloro-bis (pyrazole)-rhodium(iii)	$P2_1/n$	11.751(2), 8.872(2), 13.840(3) 100.51(3)	100	3.06	[37]
trans-Dichloro-tetrakis (pyrazole)-rhodium(iii) chloride	$P \bar{1}$	7.969(2), 8.402(2), 14.747(3) 103.24(3), 90.05(3), 111.29(3)	295	4.90	[38]
trans-Dichloro-tetrakis (pyrazole)-ruthenium(iii) chloride	$P \bar{1}$	7.917(1), 8.414(1), 14.658(3) 102.90(3), 90.93(3), 110.60(3)	120	2.57	[39]
Dichloro-tetrakis(pyrazole- N^2)-nickel(ii)	$C2/c$	13.876(1), 9.263(6), 14.451(3) 116.83(1)	295	5.40	[40]
Dichloro-tetrakis(pyrazole- N^2)-nickel(ii)	$C2/c$	13.857(6), 9.182(5), 14.096(8) 117.10(4)	100	3.60	[41]
Tetrakis (1H-pyrazole- κ N ²) palladium(II) dichloride	$C2/c$	13.797(3), 9.656(1), 14.174(3) 117.80(3)	150	3.90	[42]

Ce chapitre est dédié à la synthèse et à la caractérisation par différentes techniques d'un système monométallique à base de cuivre : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman. De plus, des calculs théoriques par DFT, une analyse détaillée des interactions intermoléculaires avec la surface *Hirshfeld* et une étude du comportement magnétique du complexe ont été également menés.

³⁶ Kunz, K., Lerner, H. -W. & Bolte, M. (2005). *Private Communication*.

³⁷ Pruchnik, F. P., Jakimowicz, P., Ciunik, Z., Zakrzewska-Czerwinska, J., Opolski, A., Wietrzyk, J. & Wojdat, E. (2002). *Inorg. Chim. Acta*. **334**, 59.

³⁸ Ma, R., Li, Y. -J., Muir, J. A. & Muir, M. M. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 89.

³⁹ Reischer, E., Arion, V. B., Eichinger, A., Kandler, N., Giester, G., Pombeiro, A. J. L. & Keppler, B. K. (2005). *Inorg. Chem.* **44**, 6704.

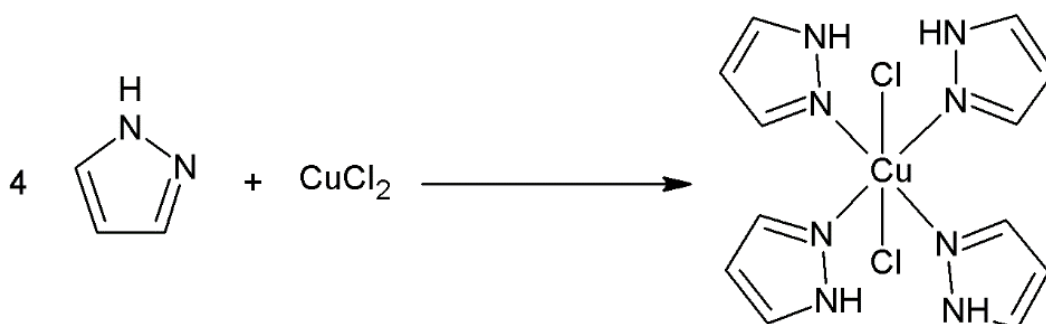
⁴⁰ Reimann, C. W., Mighell, A. D. & Mauer, F. A. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 135-141.

⁴¹ Helmholtz, R. B., Hinrichs, W. & Reedijk, J. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 226.

⁴² Wagner, T., Christiansen, N., Hrib, C. G., Kaufmann, D. E. & Edelman, F. T. (2014). *Acta Cryst.* **E70**, 486-488.

II. SYNTHÈSE :

Le complexe (**C2**) a été préparé en chauffant une solution éthanolique (1:1, 20 mL, 60°C) de CuCl_2 et de pyrazole dans un rapport molaire 1:2. Après avoir laissé le mélange réactionnel reposer à température ambiante, la solution obtenue a été agitée pendant 30 minutes et ensuite filtrée pour éliminer toutes traces d'éventuels précipités. Des monocristaux bleus sous forme prismatique ont été obtenus par évaporation lente à température ambiante après quelques jours.



III. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIES IR ET RAMAN :

Le spectre FTIR (Figure 1) a été enregistré dans la région $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ en utilisant des pastilles de KBr à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker Optics IFS66v/s FT-IR à température ambiante. Les mesures en Raman (Figure B2.1 de l'Annexe B2) ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Senterra, dont la source excitatrice est un laser diode 3B opérant à 532 nm et avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} dans le domaine $4000\text{--}50\text{ cm}^{-1}$.

III.1. Modes de Vibration de la Liaison N–H :

Le spectre infrarouge du complexe (**C2**) présente une bande à 3205 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la liaison N–H, qui apparaît vers 3523 cm^{-1} dans le spectre de la molécule de pyrazole non coordonnée [43,44]. Des absorptions typiques aux déformations de cette liaison ont été relevées des spectres IR/Raman du complexe à ($1474\text{--}1466/1468\text{ cm}^{-1}$ et $1166\text{--}1117/1165\text{--}1116\text{ cm}^{-1}$), et vers ($1447/1476\text{ cm}^{-1}$ et $1159\text{--}1121/1151\text{--}1138\text{ cm}^{-1}$) pour le pyrazole libre [45].

⁴³ Majoube, M. (1988). *J. Phys. Chem.* **92**(9), 2407–2410.

⁴⁴ Corey, A. R. (2007). *Jet-FTIR Spectroscopy of Biomolecular Model Systems*. Cuvillier Verlag, Göttingen. pp. 63-95.

⁴⁵ Tabacik, V. & Pellegrin, V. (1979). *Spectrochim. Acta A.* **35**, 1055-1081.

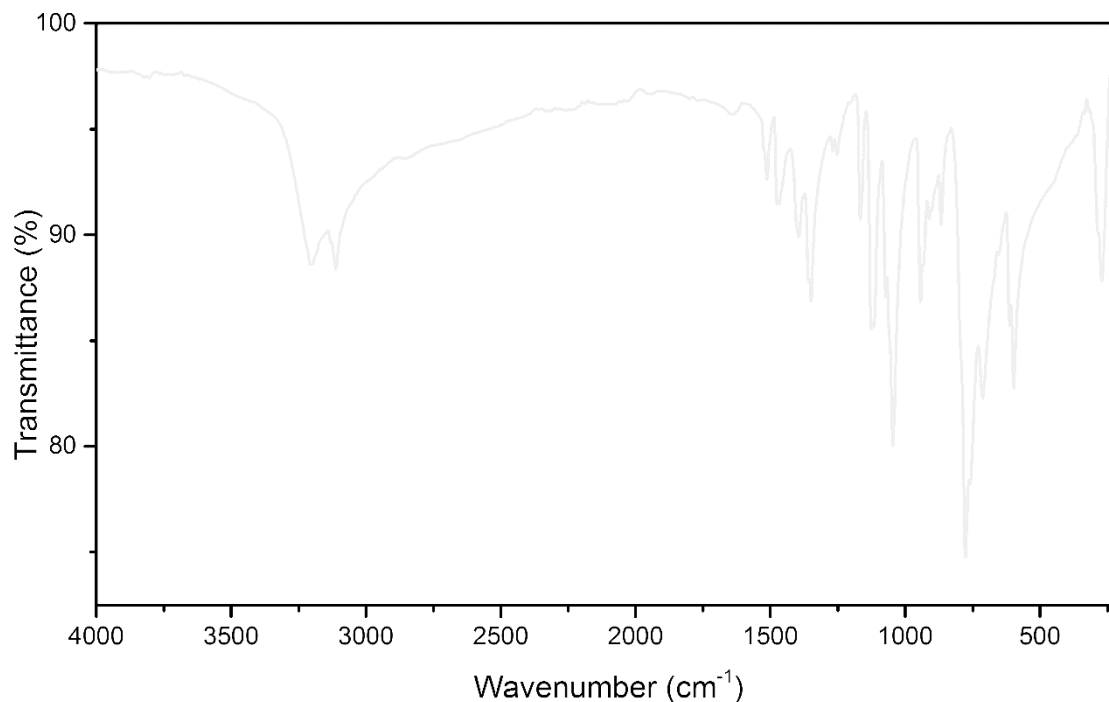


Figure 1. Spectre infrarouge enregistré à partir du complexe de coordination (**C2**).

III.2. Modes de Vibration des Liaisons C–H :

Une bande d'absorption de la vibration de valence $\nu(\text{C-H})$ est située à 3112 cm^{-1} dans le spectre infrarouge du complexe (**C2**) et à 3146 cm^{-1} dans le spectre Raman du même complexe. Cependant, elle a été observée dans les régions respectives $3155\text{-}3126\text{ cm}^{-1}$ et $3150\text{-}3119\text{ cm}^{-1}$ dans les spectres IR et Raman du pyrazole libre [45], et vers $3144\text{-}3113$ dans le spectre IR de 1-méthyl-4-nitropyrazole [46]. Quant aux bandes localisées dans les domaines IR-Raman suivants $1513/1513$, $1394\text{-}1253/1410\text{-}1265$ et $1073\text{-}1046/1063\text{ cm}^{-1}$, elles sont issues des déformations dans le plan des liaisons C–H. Quant aux déformations hors du plan (*wagging*), elles sont dans la région $902\text{-}759\text{ cm}^{-1}$ du spectre IR et vers 862 cm^{-1} dans le spectre Raman.

III.3. Modes de Vibration du Cycle Aromatique :

Les spectres IR/Raman du complexe affichent des vibrations d'élongation C–C vers $1513/1513\text{ cm}^{-1}$ et $1394\text{-}1073/1410\text{-}1063\text{ cm}^{-1}$. En outre, des bandes d'absorption observées à ($1513\text{-}1466/1513\text{-}1468\text{ cm}^{-1}$ et $1126\text{-}1117/1116\text{ cm}^{-1}$) et à ($1359\text{-}1166/1355\text{-}1165\text{ cm}^{-1}$ et 1046 cm^{-1}) dans les mêmes spectres ont été attribuées aux élongations du cycle pyrazolique qui sont issues des liaisons respectives C–N et N–N.

⁴⁶ Regiec, A., Mastalarz, H. & Wojciechowski, P. (2014). *J. Mol. Struc.* **1061**, 166–174.

Les fréquences de ces modes de vibration sont comparables avec celles relevées dans le cas des molécules de pyrazole (observées dans la région IR/R : 1531-1009/1538-1038 cm^{-1}) [44,45], de 1-méthyl-5-nitropyrazole (IR/R : 1501-1018/1505-1019 cm^{-1}) et de 1-méthyl-3-nitropyrazole (IR/R : 1502-1002/1510-1003 cm^{-1}) [47]. En ce qui concerne les modes de déformation et de torsion du cycle aromatique, ils ont été relevés vers 944-911/945 et 713-598/698-647 cm^{-1} , respectivement.

III.4. Modes de Vibration des Liaisons Métal–Ligand :

La coordination du ligand pyrazole au cuivre est caractérisée par l'apparition de bandes de vibration d'élongation à 264/288 (IR/R) et de déformations (dans le plan à 243 cm^{-1} : IR et hors du plan à 102 cm^{-1} : R).

III.5. Modes de Vibration des Liaisons Métal–Contre-ion :

Les bandes apparaissant vers 243 cm^{-1} (IR), 230 et 157 cm^{-1} (R) suggèrent que le cuivre (II) est coordonné au contre-ion chlorure et qu'elles résultent des modes d'élongation et de déformation de la liaison Cu–Cl. Le (Tableau B2.1 de l'Annexe B2) rassemble toutes les bandes caractéristiques du complexe qui ont été attribuées aux modes de vibration correspondants grâce aux calculs théoriques avec la méthode DFT/B3LYP (voir § VI.4).

IV. ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE :

IV.1. Collecte et Conditions d'enregistrement :

La structure cristalline du complexe $[\text{Cu}(\text{HPrz})_4]\text{Cl}_2$ (**C2**) a été obtenue à 170K. Les données ont été collectées sur un diffractomètre circulaire X-Calibur-2 CCD 4 (Oxford diffraction), comprenant un goniomètre à quatre cercles et un détecteur bidimensionnel à CCD (Sapphire 2). Le complexe cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ du système monoclinique. Les paramètres de la maille, les conditions d'acquisition des données sont décrites dans le (Tableau 2).

⁴⁷ Regiec, A., Wojciechowski, P. & Mastalarz, H. (2014). *J. Mol. Struc.* **1075**, 234–245.

Tableau 2. Données cristallographiques et résultats d'affinement du composé (C2).

Données cristallographiques	(C2)
Formule Chimique	C ₁₂ H ₁₆ CuN ₈ Cl ₂
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	406.78
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
<i>a</i> (Å)	13.5430(10)
<i>b</i> (Å)	9.1480(10)
<i>c</i> (Å)	14.6480(10)
β (°)	116.700(5)
<i>V</i> (Å ³)	1621.3(3)
<i>Z</i>	4
Dimension du cristal (mm)	0.15 × 0.1 × 0.1
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	X-Calibur-2 CCD 4 (Oxford diffraction)
Réflexions mesurées	8144
Réflexions indépendantes	2741
Réflexions avec [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2120
<i>R</i> _{int}	0.021
θ_{\min} (°), θ_{\max} (°)	2.8, 31.7

IV.2. Résolution et affinement :

La structure cristalline de ce composé a été résolue par le biais de l'interface *WinGX* [48] à l'aide du programme *SIR2014* [49] grâce auquel nous avons pu localiser tous les atomes du complexe (C2). L'affinement du modèle structural proposé a été réalisé en utilisant le programme *SHELXL2014* [50]. Les résultats de l'affinement les plus pertinents sont consignés dans le (Tableau 3). Cependant, les données cristallographiques, les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les résultats d'affinement détaillés ainsi que les positions atomiques et les facteurs d'agitation correspondant sont rassemblés dans les (Tableaux B2.2, B2.3 et B2.4) de l'Annexe B2. Les atomes autres que les hydrogènes ont été affinés de façon anisotrope, alors que ces derniers atomes ont été localisés en calculant des cartes de Fourier différence et ensuite fixés en appliquant des contraintes géométriques sur les distances N–H et C–H (0.86 Å et 0.93 Å). Leurs facteurs d'agitation thermique ont été définis comme étant isotropes avec $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 / 1.2 U_{\text{eq}}(\text{N/C})$.

⁴⁸ Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

⁴⁹ Burla, M. C., Caliendo, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 306-309.

⁵⁰ Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3-8.

Tableau 3. Résultats d'affinement les plus pertinents du complexe (C2).

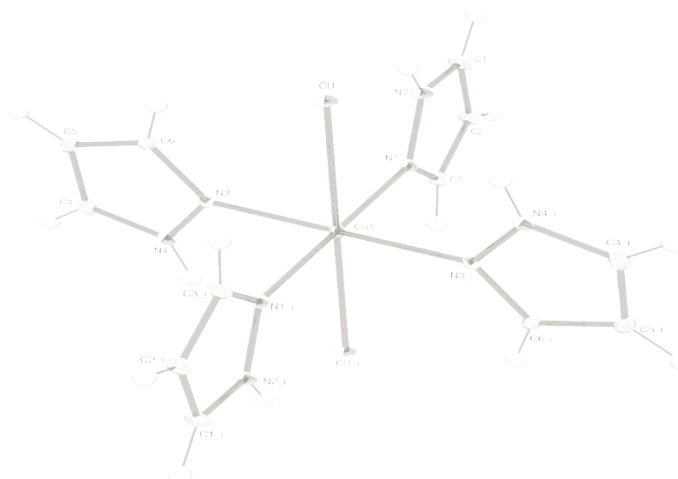
Affinement en F^2	(C2)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.025
$wR(F^2)$	0.069
S	1.02
Nombre de réflexions	2548
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e \AA^{-3})	0.34, -0.29

IV.3. Visualisations de la Structure :

Les représentations graphiques, les études cristallographiques et l'analyse des différentes interactions ont été réalisées à l'aide des logiciels *Ortep-3* [51], *Mercury 3.3.1* [52], *Platon* [53] et *Diamond 4.0 Beta 1* [54].

IV.4. Unité asymétrique :

Le complexe (C2) cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ avec une molécule centrosymétrique dans l'unité asymétrique, constituée de la moitié de l'ion métallique Cu^{2+} , localisé sur un centre de symétrie à $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$, de deux ligands pyrazole indépendants cristallographiquement et d'un contre-ion chlorure dans des positions générales (Figure 2).

**Figure 2.** Ortep-3 de la structure du complexe (C2).

⁵¹ Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.

⁵² Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389–397.

⁵³ Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.

⁵⁴ Crystal Impact (2014). *DIAMOND- Crystal and Molecular Structure Visualization, version 4.0 Beta 1*. Crystal Impact, H.Putz & K.Brandenburg GbR, Bonn, Germany.

IV.5. Description de la Structure cristalline :

La structure la plus récente de ce composé, comme nous l'avons précédemment signalé, a été rapportée en 2006 [33] avec un facteur de fiabilité de 0.049. Notre étude menée à basse température confirme les résultats antérieurs, conduit à une amélioration du facteur de convergence $R = 0.025$ (Tableau 3), et par conséquent à des facteurs géométriques plus précis, comme le montrent les tableaux des coordonnées atomiques (Tableau B2.3) et des facteurs d'agitation thermique (Tableau B2.4) de l'Annexe B2. L'ion métallique au sein du complexe (C2) exhibe un environnement octaédrique N_4Cl_2 légèrement distordu, formé par deux atomes d'azote de deux ligands pyrazole équivalents $N1$ et $N1^i$, deux azotes appartenant à deux autres pyrazoles équivalent $N3$ and $N3^i$ (et indépendants cristallographiquement par rapport aux deux mentionnés précédemment) et de deux contre-ions chlorure situés à (x,y,z) et $(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z)$. Les cycles pyrazoliques différents cristallographiquement situés dans la base de l'octaèdre entourant le cuivre sont en configuration *trans* les uns par rapport aux autres. Les deux contre-ions sont ainsi disposés de façon orthogonale par respect au plan N_4Cu .

Les atomes d'azote appartenant aux molécules de pyrazole définissent le plan équatorial du complexe de sorte que l'ion métallique Cu^{2+} fasse partie de celui-ci, avec une longueur de liaison $Cu-N$ de 2.0033(10) et 2.0176(11) Å. La valeur moyenne de la distance Cu -ligand (2.0104(2) Å) est légèrement plus large que la distance moyenne observée dans le cas du complexe $[Cu(Hpz)_4SO_4](H_2O)$ [55] de 1.944(6) Å. Toutefois, cette valeur est comparable à celles rapportées dans la littérature ; trans-dichloro-tétrakis (1H-pyrazole-κN²) cuivre (ii) [31,33] et trans-tétrakis(5-(4-méthoxyphényl)-1H-pyrazole-N)-bis(perchlorato-O)-cuivre (ii) [56]. Une étude comparative des liaisons $M-X$ et $M-N$ est présentée dans le (Tableau 4).

Tableau 4. Longueurs des liaisons $M-X$ et $M-N$ dans quelques complexes à base de dérivés pyrazoliques et d'halogénures.

Liaison	Présent travail	$Cu(HPrz)_4Cl_2$ [31]	$Cu(HPrz)_4Cl_2$ [33]	$Mn(MePrz)_4Br_2$ [57]
$M-X$	2.8226(4)	2.839	2.8386(15)	2.727(2)
$M-N$	2.0176(11)	2.024(3)	2.025(3)	2.256(3)
	2.0033(10)	1.995(3)	2.001(3)	2.243(3)
$\langle M-N \rangle$	2.01045	2.0095	2.013	2.2495
	$Ni(HPrz)_4Cl_2$ [58]	$Co(MPPrz)_4Cl_2$ [59]	$Ni(MPPrz)_4Cl_2$ [59]	
$M-X$	2.507(1)	2.682(1)	2.4658(6)	
$M-N$	2.097(2)	2.101(4)	2.107(2)	
	2.087(3)	2.080(5)	2.090(2)	
$\langle M-N \rangle$	2.092	2.0905	2.0985	

HPrz = Pyrazole, *MePrz* = 5-Méthylpyrazole, *MPPrz* = 5-(4-méthoxyphényl)pyrazole.

⁵⁵ Shen, W. Z., Yi, L., Cheng, P., Yan, S. P., Liao, D. Z. & Jiang, Z. H. (2004). *Inorg. Chem. Commun.* **7**, 819-822.

⁵⁶ Bergner, S., Wolmershäuser, G., Kelm, H. & Thiel, W. R. (2008). *Inorg. Chim. Acta.* **361**, 2059-2069.

⁵⁷ Malecka, M. & Checinska, L. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, m115-m117.

⁵⁸ Reedijk, J., Stork-Blaisse, B. A. & Verschoor, G. C. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2594-2599.

⁵⁹ Edelmann, F. T., Kaufmann, D. E., Blaurock, S., Wagner, T. & Zapol'skii, V. (2008). *Acta Cryst.* **E64**, m1315.

Les deux chlorures sont faiblement liés au centre métallique de façon à ce que la distance axiale Cu–Cl de 2.8226(4) Å soit plus longue que les liaisons équatoriales, avec un écart de 0.8122 Å. Cette valeur de Cu–Cl est en parfait accord avec celles trouvées dans des complexes discrets à base de cuivre ayant des ligands azotés et des chlorures en tant que contre-ions ; en l'occurrence dichloro-(3,10-diéthyl-1,3,5,8,10,12-hexa-azacyclotétra-décane)-cuivre (ii) trihydrate (2.826 Å) [60], dichloro-(bis(1H-tétrazol-5-yl)amine-N, N')-cuivre dihydrate (2.822 Å) [61], dichlorido-tétrakis(1H-1,2,4-triazole)-cuivre (ii) (2.830 Å) [62] et trans-dichloro-trans-bis(4-amino-3-aminométhyl-5-méthyl-[1,2,4] triazole)-cuivre (ii) (2.826 Å) [63]. Cependant, des complexes dérivés du pyrazole présentent une longueur de liaison M–Cl bien plus petite que celle mesurée pour (C2), notamment, le Ni(HPrz)₄Cl₂ avec Ni–Cl = 2.507(1) Å [40], Ni–Cl = 2.4658(6) Å pour Ni(MPPrz)₄Cl₂ [56] et Co–Cl = 2.682(1) Å pour Co(MPPrz)₄Cl₂ [59] (Tableau 4). Ceci peut être expliqué par l'effet Jahn–Teller qui conduit à une diminution des valeurs de Cu–N et une augmentation de la distance Cu–Cl. Tous les paramètres géométriques autour des ligands sont comparables à ceux trouvés pour des complexes à base de dérivés pyrazoliques déjà publiés [57,58]. Cependant, les distances moyennes <C–C> sont légèrement plus grandes que celles relevées dans le cas de : tétrakis(1H-pyrazole)-bis(succinato)-cuivre [Cu(PhPrz)₄]Suc₂ [64], bis(dihydrogène phosphato)-tétrakis(1H-pyrazole-N²)-cuivre (ii) [Cu(HPrz)₄](H₂PO₄)₂ [65], tétrakis(1H-pyrazole-N²)-bis(trifluorométhanesulfonato-O)-cuivre (ii) [Cu(HPrz)₄](FSulf)₂ [65] et (dinitrato-O)-tétrakis(pyrazol-2-yl)-cuivre (ii) [Cu(HPrz)₄](NO₃)₂ [66] (Tableau 5).

Tableau 5. Longueurs de liaisons au sein de quelques ligands pyrazoliques.

Liaison	Présent travail	[Cu(PhPrz) ₄]Cl ₂ [57]	[Cu(PhPrz) ₄]Suc ₂ [64]
<N–C>	1.3428(17),	1.351(4),	1.332(3),
	1.3298(16)	1.325(4)	1.320(3)
<N–N>	1.3440(15)	1.344(4)	1.336(3)
<C–C>	1.395(2),	1.395(4),	1.383(3),
	1.370(2)	1.368(4)	1.349(4)
	[Cu(HPrz) ₄](H ₂ PO ₄) ₂ [65]	[Cu(HPrz) ₄](FSulf) ₂ [65]	[Cu(HPrz) ₄](NO ₃) ₂ [66]
<N–C>	1.334(2),	1.336(3),	1.344(4),
	1.326(2)	1.329(3)	1.325(3)
<N–N>	1.341(2)	1.343(3)	1.340(4)
<C–C>	1.395(2),	1.377(5),	1.379(5),
	1.352(3)	1.352(4)	1.355(5)

PhPrz = 5-phenylpyrazole, Suc = succinate, HPrz = Pyrazole, FSulf = trifluorométhanesulfonate,.

⁶⁰ Jiang, L., Lu, W. –G., Feng, X. –L., Xiang, H. & Lu, T. –B. (2006). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **22**, 389.

⁶¹ Weigand, J. J., Klapotke, T. M. & Polborn, K. (2005). *Private Communication*.

⁶² Vidmar, M., Kopal, T., Kozlevcar, B., Segedin, P. & Golobic, A. (2012). *Acta Cryst.* **E68**, m375.

⁶³ Gaccioli, F., Franchi-Gazzola, R., Lanfranchi, M., Marchio, L., Metta, G., Pellighelli, M. A., Tardito, S. & Tegoni, M. (2005). *J. Inorg. Biochem.* **99**, 1573.

⁶⁴ Di Nicola, C., Forlin, E., Garau, F., Gazzano, M., Lanza, A., Monari, M., Nestola, F., Pandolfo, L., Pettinari, C., Zorzi, A. & Zorzi, F. (2013). *Cryst. Growth Des.* **13**, 126.

⁶⁵ Di Nicola, C., Garau, F., Gazzano, M., Monari, M., Pandolfo, L., Pettinari, C. & Pettinari, R. (2010). *Cryst. Growth Des.* **10**, 3120.

⁶⁶ Sakai, K., Yamada, Y., Tsubomura, T., Yabuki, M. & Yamaguchi, M. (1996). *Inorg. Chem.* **35**, 542.

Les cycles pyrazoliques sont planaires et les déviations maximales par rapport au plan moyen sont de 0.0022 Å et 0.0011 Å. L'angle dièdre entre les deux plans moyens (N1N2C1C2C3 et N3N4C4C5C6) portant les atomes des deux ligands est de 83.47°, cependant ceux-ci décrivent un angle dièdre plus important avec le plan équatorial N1N1ⁱN3N3ⁱ (87.63° et 89.83°, respectivement). L'angle de torsion le plus élevé dans le ligand a été observé dans le cas de N1–N2–C1–C2, avec une valeur de 0.36(17)°.

L'étude structurale du complexe (C2) a révélé que la plus courte distance Cu...Cu est de 8.1716(5) Å et est celle qui correspond à la direction [100]. Une recherche bibliographique a mis en évidence que les complexes mononucléaires de bis thiocyanato tétrakis(3-phénylpyrazole) nickel [67], d'aqua-(chloro)-bis(1,1'-méthylène bis-1H pyrazole)-cuivre chlorure monohydrate [68] et de dichloro-tétrakis(5-(2,4,6-triméthyl phényl)pyrazole)-cuivre (ii) [69] exhibent des valeurs M...M similaires (8.591, 8.271 et 8.383 Å, respectivement).

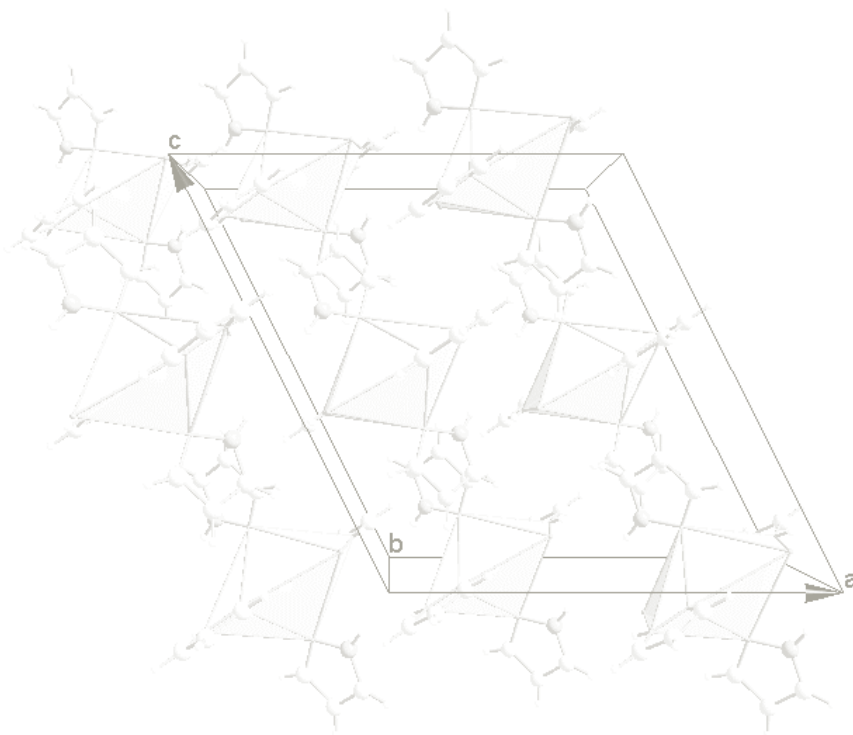


Figure 3. Projection des octaèdres du complexe (C2) suivant (ac).

⁶⁷ Sun, Y. J., Chen, X. Y., Cheng, P., Yan, S. P., Liao, D. Z., Jiang, Z. H. & Shen, P. W. (2002). *J. Mol. Struct.* **613**, 167-173.

⁶⁸ Machura, B., Malecki, J. G., Switlicka, A., Nawrot, I. & Kruszynski, R. (2011). *Polyhedron*. **30**, 864.

⁶⁹ Mokuolu, Q. F., Kilner, C. A., McGowan, P. C. & Halcrow, M. A. (2010). *Private Communication*.

IV.6. Liaisons hydrogène :

La cohésion de la structure cristalline du complexe (**C2**) est principalement assurée par des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires de type N–H...Cl. Par conséquent, un total de trois liaisons hydrogène entre les ligands pyrazole et les contre-ions chlorure sont observés dans l'unité asymétrique (Figure 4 et Tableau 6).

Tableau 6. Distances et angles des liaisons hydrogène dans (**C2**).

$D-H \cdots A$	$D-H$ (Å)	$H \cdots A$ (Å)	$D \cdots A$ (Å)	$D-H \cdots A$ (°)
N2—H2N...Cl1	0.86	2.47	3.1395 (11)	135
N4—H4N...Cl1 ⁱ	0.86	2.78	3.4385 (13)	135
N4—H4N...Cl1	0.86	2.56	3.1961 (12)	131

Codes de symétrie : (i) : $(x+1/2, y+1/2, z)$.

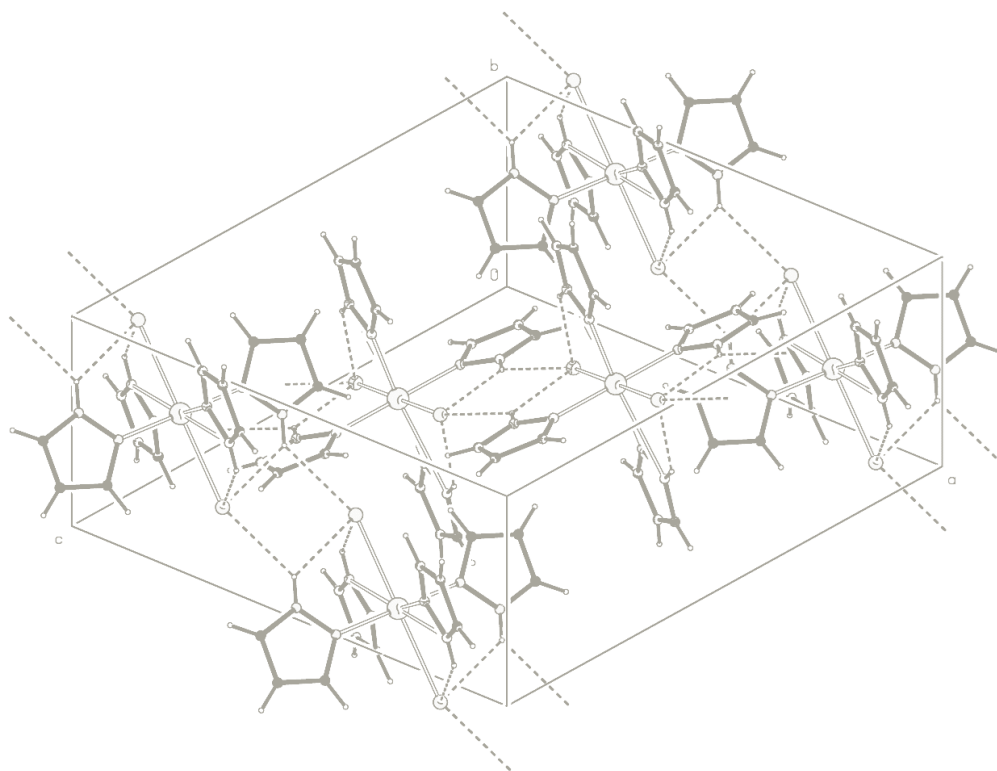


Figure 4. Réseaux des liaisons hydrogène présents dans la maille de (**C2**).

Chaque chlorure est doublement lié à deux atomes d'azote du ligand (N4 et N2) en formant ainsi deux interactions intramoléculaires (illustrées à la (Figure 5) en violet et jaune, respectivement). En outre, le contre-ion est engagé dans une liaison hydrogène intermoléculaire (représentée en bleu) avec l'azote N4 d'une molécule de complexe voisine, avec une distance accepteur...donneur de 3.4385(13) Å (Tableau 6). En participant à trois liaisons de type N–H...Cl, les chlorures sont séparés l'un de l'autre d'une distance Cl...Cl de 3.906 Å.

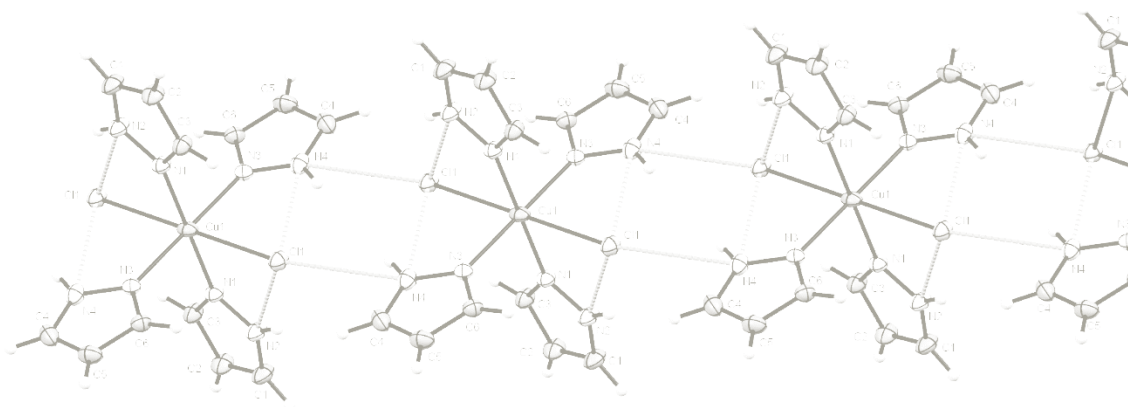


Figure 5. Ensemble des interactions inter- et intramoléculaires au sein du complexe.

Chaque complexe discret est ainsi lié à deux molécules adjacentes *via* la liaison intermoléculaire N4–H4N...Cl1 (3.4385(13) Å) qui décrit des doubles chaînes infinies C(5) [70-73] parallèlement au plan (*ac*). De plus, une projection de la structure montre que ces chaînes sont formées d'une succession de cycles centrosymétriques à dix éléments, $R^2_2(10)$, reliant les molécules voisines de sorte que la jonction entre ces derniers soit assurée par le cation métallique (Figure 6.a).

Quant à l'interaction intramoléculaire N2–H2N...Cl1 (dessinée en jaune), elle présente un graphe primaire de base construit du motif $D^2_2(9)$. Les dimères $D^2_2(9)$ peuvent être également décrits en étant deux cycles à cinq motifs R(5) ayant un motif en commun (centre-fused rings), qui est le cation Cu^{2+} . Il en est de même pour l'interaction intramoléculaire N4–H4N...Cl1 (représentée en violet) qui exhibe deux graphes similaires à ceux observés dans le cas de l'interaction précédente ; notamment $D^2_2(9)$ et R(5) (Figure 6.b).

⁷⁰ Etter, M. C. (1990). *Chem. Res.* 23, 120-126.

⁷¹ Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* B46, 256-262.

⁷² Etter, M. C. (1991). *J. Phys. Chem.* 95, 4601-4610.

⁷³ Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1555-1573.

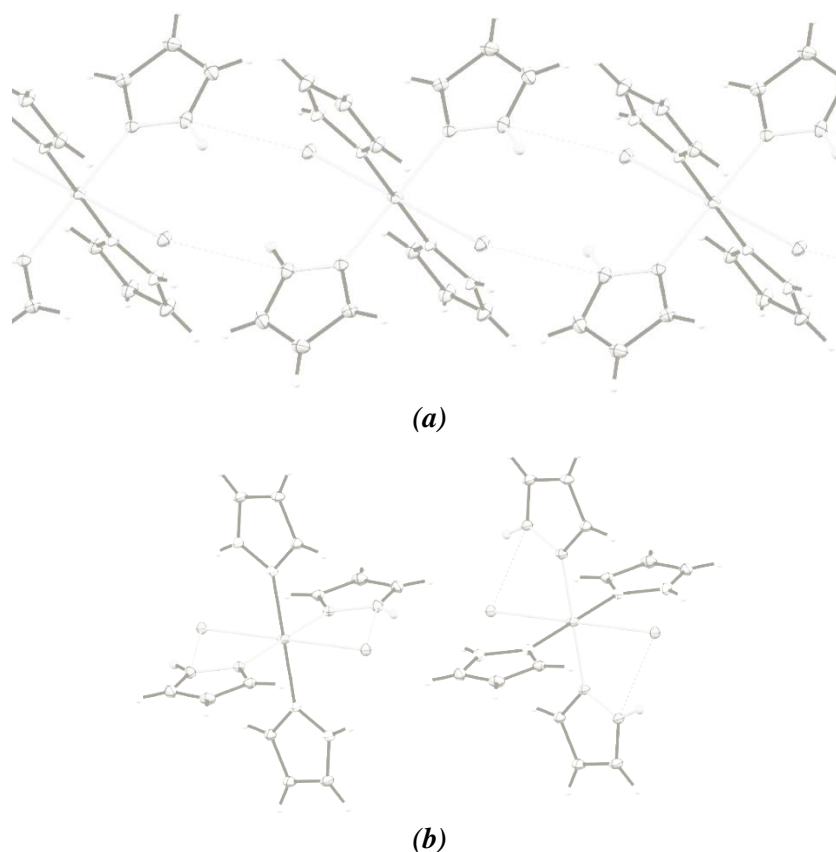


Figure 6. a) Graphes $C(5)$ et $R^2_2(10)$ décrivant l'interaction intermoléculaire $N4-H4N...Cl1$, b) fragment de la structure de $(C2)$ illustrant les graphes $D^2_2(9)$ et $R(5)$ des deux interactions intramoléculaires.

Les chaînes infinies $C(5)$, précédemment décrites (représentées en bleu), s'assemblent par l'intermédiaire de l'interaction intramoléculaire $N4-H4N...Cl1$ (3.1961(12) Å) (dessiné en violet) en produisant un graphe binaire décrit sous forme de cycles à liaison commune $R^2_2(6)$ qui s'alterne avec deux autres cycles centrosymétriques pour ainsi générer un ruban infini de cycles $R(5)-R^2_2(6)-R(5)$. Ce type de cycles [(*centre-fused*)-(*edge-fused*)-(*centre-fused*) rings] est illustré en rouge à la (Figure 7).

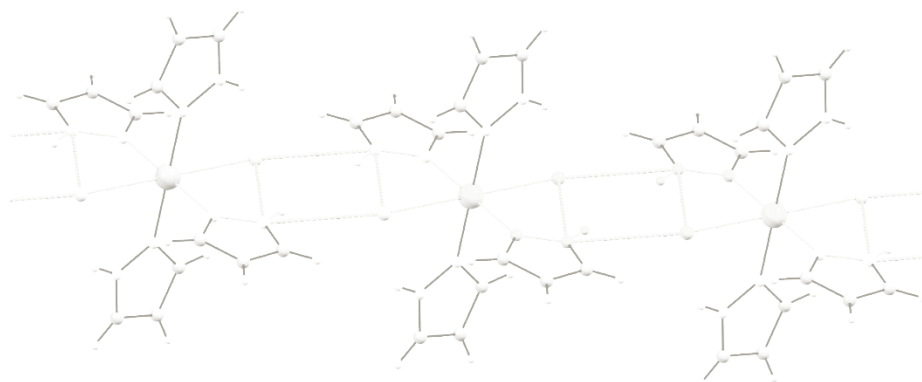


Figure 7. Alternance des cycles $R(5)-R^2_2(6)-R(5)$ représentant les graphes binaires résultant de la combinaison des deux interactions intramoléculaires.

En outre, le graphe binaire $C^1_2(8)$ (chaîne verte) a été relevé lors de la combinaison de l'interaction intermoléculaire N4–H4N...C11 avec N2–H2N...C11, qui résulte en de doubles rubans dont la jonction est faite *via* le centre métallique en formant ainsi des cycles $R^2_4(16)$ (visualisés en rose) à seize motifs (Figure 8). Cependant, l'association des trois interactions présentes dans la structure cristalline du complexe (**C2**) génère un graphe ternaire formé de couches polymériques de $C^2_2(8)$.

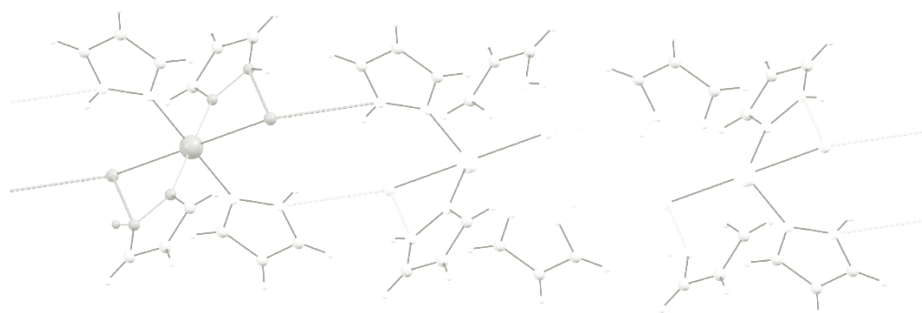


Figure 8. Graphes binaires $C^1_2(8)$ et $R^2_4(16)$ issus de la combinaison deux à deux des trois liaisons hydrogène présentes dans le complexe (**C2**).

V. ANALYSE DE LA SURFACE HIRSHFELD :

Les interactions intermoléculaires, résultant de l'environnement moléculaire du cristal (**C2**) présentées avec de taches rouges (Figure 9), ont été déterminées en établissant la surface *Hirshfeld* autour du complexe.

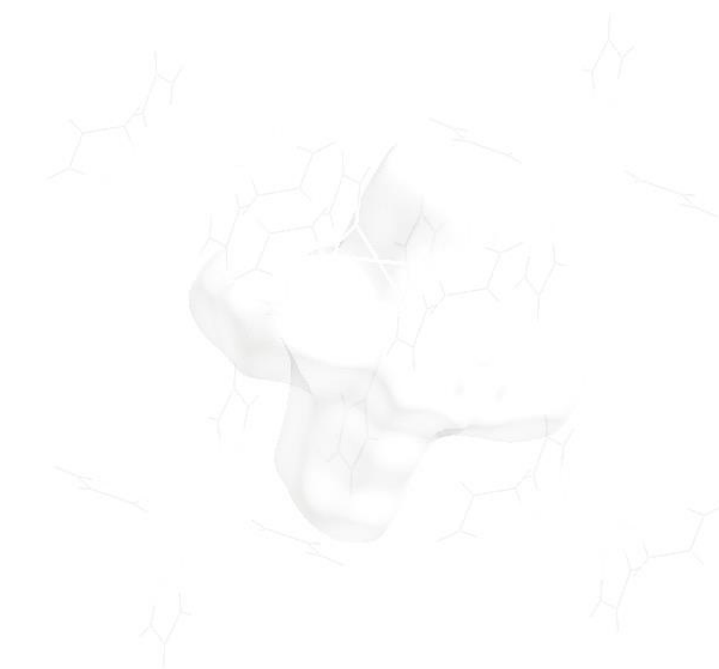


Figure 9. Positions des interactions intermoléculaires dues à l'environnement moléculaire autour du composé (**C2**).

Les principaux contacts intermoléculaires attribués aux interactions N–H...Cl, C–H...Cl, C–H...N, C–H...H–C et N–H...H–C sont illustrés à la (Figure 10). Ces contacts ont été mis en évidence par l'intermédiaire de la représentation d_{norm} de la surface *Hirshfeld* dessinée autour du composé (C2) à l'aide du programme *CrystalExplorer* [74].



⁷⁴ Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.

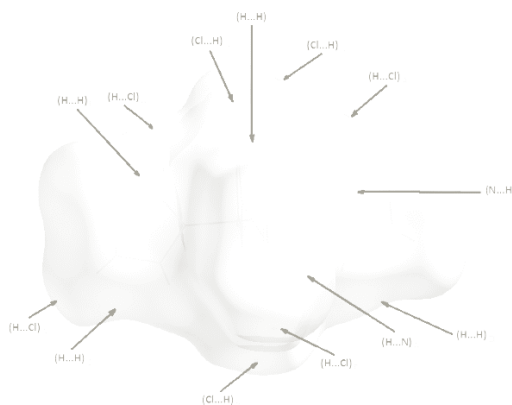
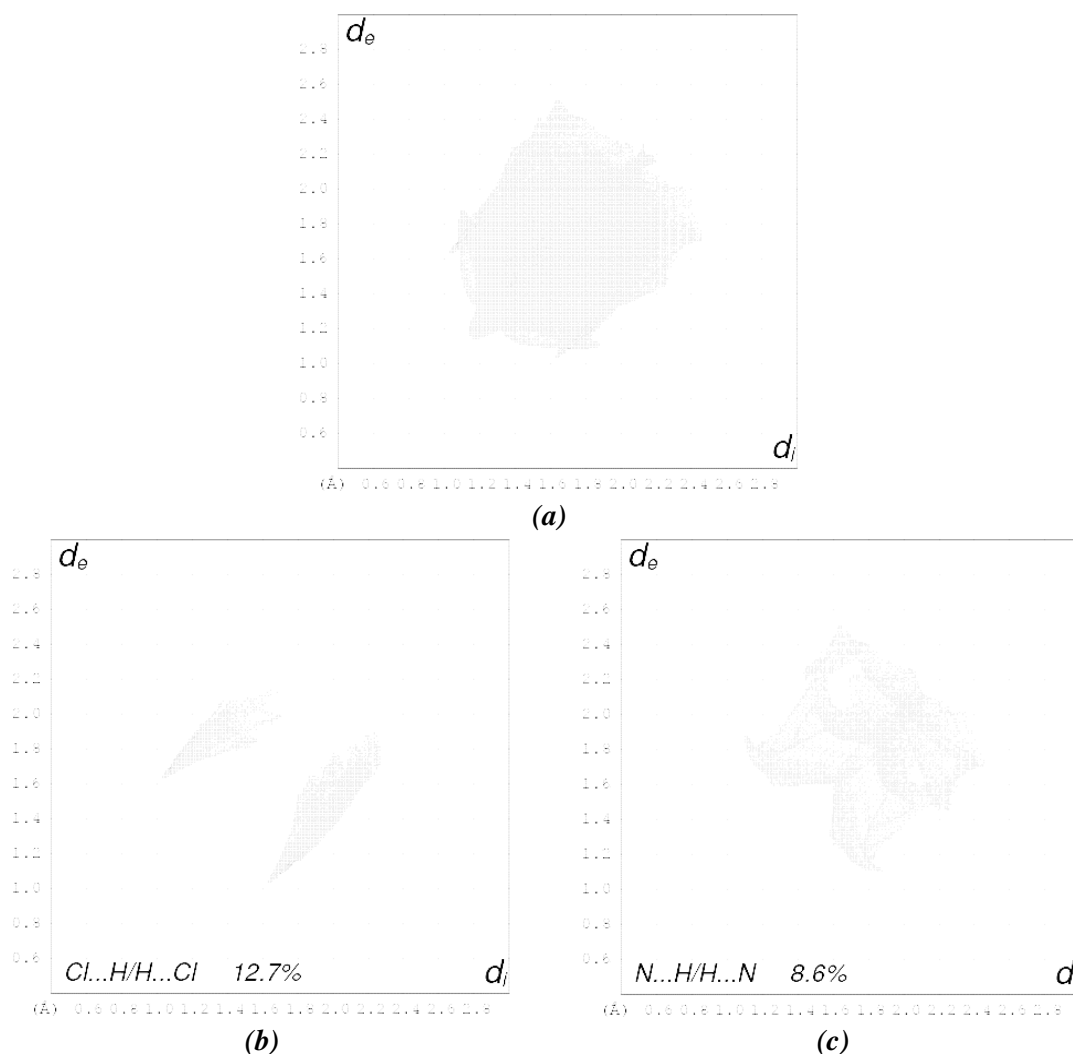


Figure 10. Attribution des interactions interatomiques mise en évidence à l'aide de la représentation d_{norm} de la SH englobant le complexe (C2).

La (Figure 11.a) illustre le graphique 2D de l'ensemble des contacts contribuant à la surface Hirshfeld englobant (C2). Cependant, les empreintes digitales dépeintes aux (Figures 11.b-h) définissent la contribution des différents contacts intermoléculaires à la SH totale dominée par ceux de type H...H, représentant la moitié de la participation totale des interactions, suivie des contacts C...H/H...C et Cl...H/H...Cl, avec un taux de participation de 21.9% et 12.7%, respectivement.



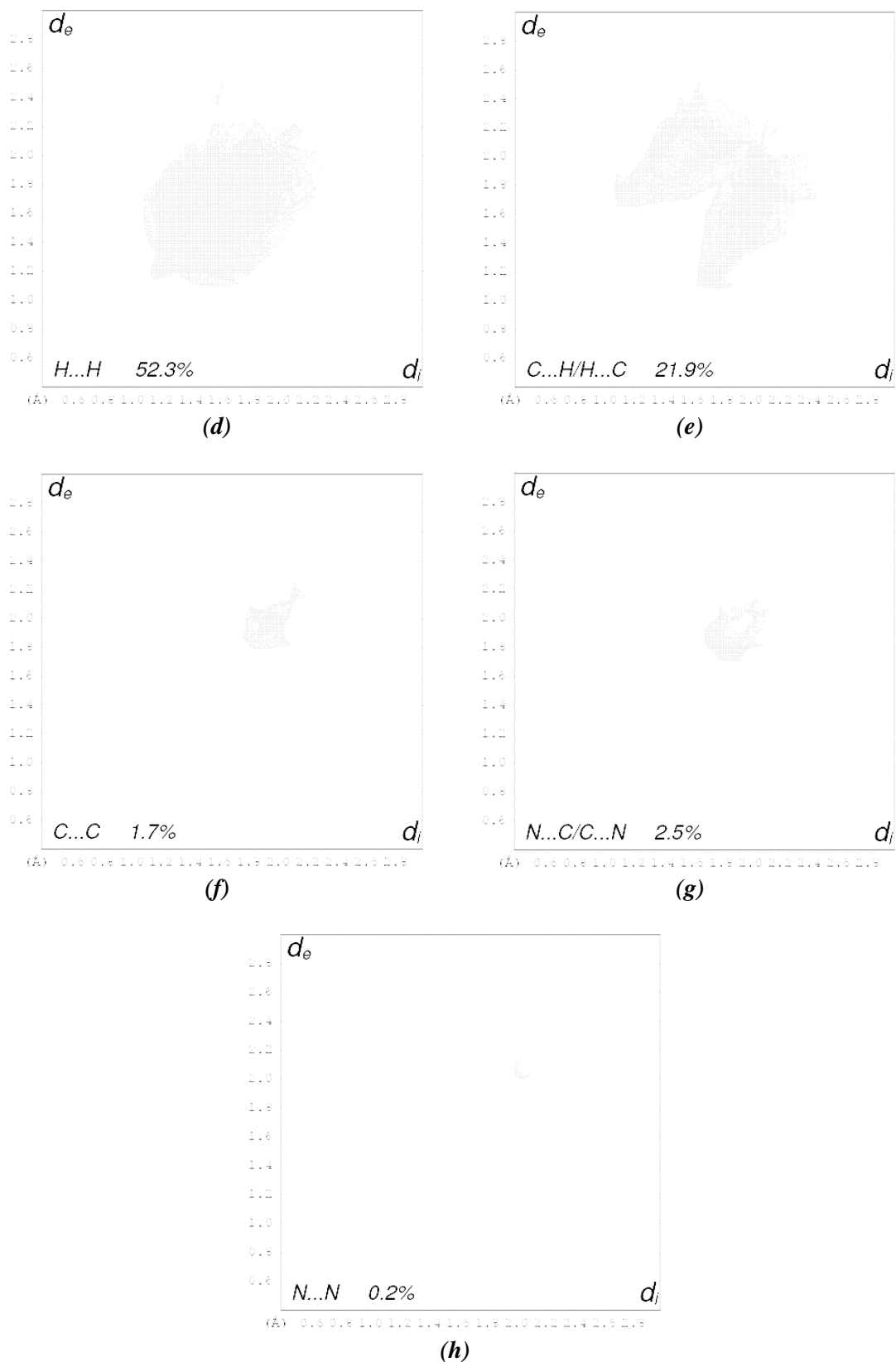


Figure 11. a) Graphiques 2D de la totalité des contacts entourant le complexe (C2), b-h) empreintes digitales représentant les points (d_i , d_e) découlant des différents contacts intermoléculaires.

V.1. Contacts de type Cl...H/H...Cl :

La (Figure 11.b) est une représentation qui tient exclusivement compte des contacts entre les atomes de chlore et d'hydrogène situés des deux côtés de la surface *Hirshfeld*.

V.1.a. Contacts de type Cl...H :

De contribution 8.3%, les contacts Cl...H sont représentés avec un pic situé en bas du *graphique 2D* de l'ensemble des contacts Cl...H/H...Cl (Figure 13.b). Afin de mieux visualiser ces contacts, l'établissement du mode de représentation d_{norm} (Figure 12) autour du complexe (C2) a montré l'existence de quatre contacts Cl...H dont l'un est attribué à l'interaction Cl...H–N faisant interagir le contre ion chlorure avec l'hydrogène H4N du ligand pyrazole (étiquette (2) de la (Figure 12)). Les trois autres contacts résultent de l'atome Cl1 situé sous la *SH* et des hydrogènes H6, H2 et H4 présents à son extérieur (étiquettes (1), (3) et (4)).



Figure 12. Représentation d_{norm} de la surface *Hirshfeld* autour du composé (C2) visualisant les contacts Cl...H/H...Cl.

V.1.b. Contacts de type H...Cl :

La lame bleue, observée en haut de l'empreinte digitale dépeinte à la (Figure 11.b), définit la distribution de l'ensemble des points (d_i , d_e) représentant les contacts H...Cl dont le plus court est localisé à l'extrémité de cette lame avec ($d_i = 1.02 \text{ \AA}$, $d_e = 1.62 \text{ \AA}$). Cette distance de 2.64 \AA est beaucoup plus inférieure à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes

impliqués dans ce type de contacts (2.95 Å). Par ailleurs, elle résulte de l'interaction N4–H4N...Cl1 ; étiquette (5) (et sa réciproque (étiquette (2))), considérées comme étant les plus courtes interactions situées aux deux extrémités du *graphique 2D*. Il en est de même pour le reste des contacts réciproques H...Cl, qui ont été associés aux interactions C6–H6...Cl1 (étiquette (6) réciproque de (1)), C2–H2...Cl1 (étiquette (7) réciproque de (3)) et C4–H4...Cl1 (étiquette (8) réciproque de (4)) de distances 2.76, 2.80 et 2.98 Å, respectivement (Figure 12).

V.2. Contacts de type N...H/H...N :

Les contacts de type N...H/H...N participent avec 8.6% (Figure 11.c) à l'ensemble des contacts intermoléculaires obtenus en dessinant la *SH* autour du complexe (C2).

V.2.a. Contacts de type N...H :

Le graphique représenté à la (Figure 13) répertorie les paires (d_i , d_e) définissant les contacts qui contribuent avec 4.5% et résultent des atomes d'azote logés à l'intérieur de la *SH* et des hydrogènes situés à son extérieur. Il est intéressant de noter que le contact N...H le plus court correspond à une distance de 2.85 Å, ce qui est plus grand que le rayon de van der Waals des atomes impliqués (2.75 Å).

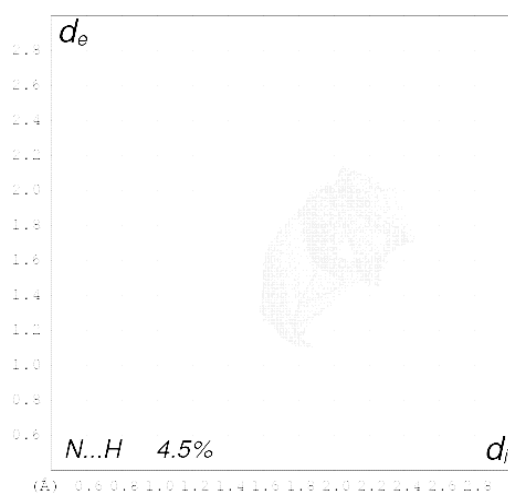


Figure 13. Graphiques 2D représentant la contribution des contacts N...H à la surface Hirshfeld englobant le composé (C2).

L'examen du mode de représentation *curvedness* de la *SH* établie autour du complexe (C2) (Figure 14) nous a permis d'attribuer les contacts N...H les plus courts à des interactions de type N...H–C. Trois interactions ont été observées, entre les atomes d'azote N1, N3 et N4 avec l'hydrogène H1, dont la plus courte (N1...H1–C1) est située au niveau du point ($d_i = 1.25$ Å, $d_e = 1.60$ Å).

Ces interactions sont désignées sur la (Figure 16) avec les étiquettes (12), (10) et (13), respectivement. En outre, deux autres interactions N...H impliquant les azotes N1 et N4 avec les atomes d'hydrogène H2 et H4 ont été mises en évidence et indiquées avec les étiquettes (9) et (11), respectivement.

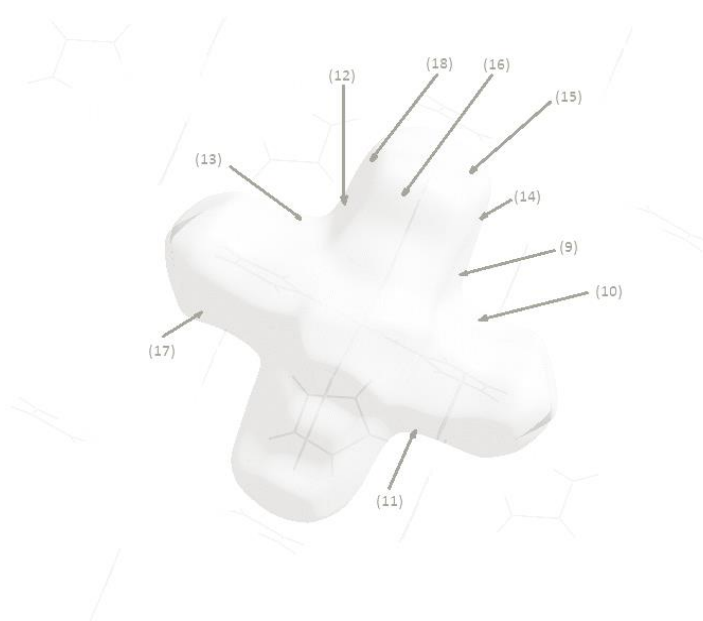


Figure 14. Représentation Curvedness de la SH établie autour du complexe (C2).

V.2.b. Contacts de type H...N :

De même pour l'amas des points situés en haut du *graphique 2D* de la (Figure 15), contribuant avec le même pourcentage, les contacts H...N présentent des interactions rapprochés à ($d_i = 1.25 \text{ \AA}$, $d_e = 1.60 \text{ \AA}$).

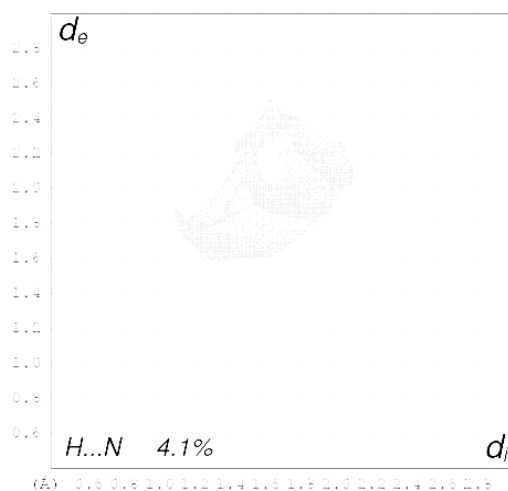


Figure 15. Graphiques 2D résultant des contacts H...N entourant (C2).

La représentation *curvedness* illustrée à la (Figure 14) met en évidence les interactions C–H...N désignées avec les étiquettes (18), (15), (16), (14) et (17) et représentant les réciproques des interactions de type N...H–C décrites précédemment (étiquettes (12), (10), (13), (9) et (11), respectivement).

V.3. Contacts de type H...H :

La (Figure 11.d) exhibe le *graphique 2D* simplifié qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes d'hydrogène situés des deux côtés de la *SH* englobant le complexe (C2). Cette figure montre que la majorité des interactions intermoléculaires entourant le complexe sont de type H...H avec une contribution de 52.3%. L'examen du mode de représentation d_i de la SH du complexe de coordination (Figure 16) permet de noter la présence de huit contacts H...H dont trois ayant lieu entre les hydrogènes liés aux atomes d'azote (N2 et N4) et ceux liés aux carbone C6, C5 et C2.

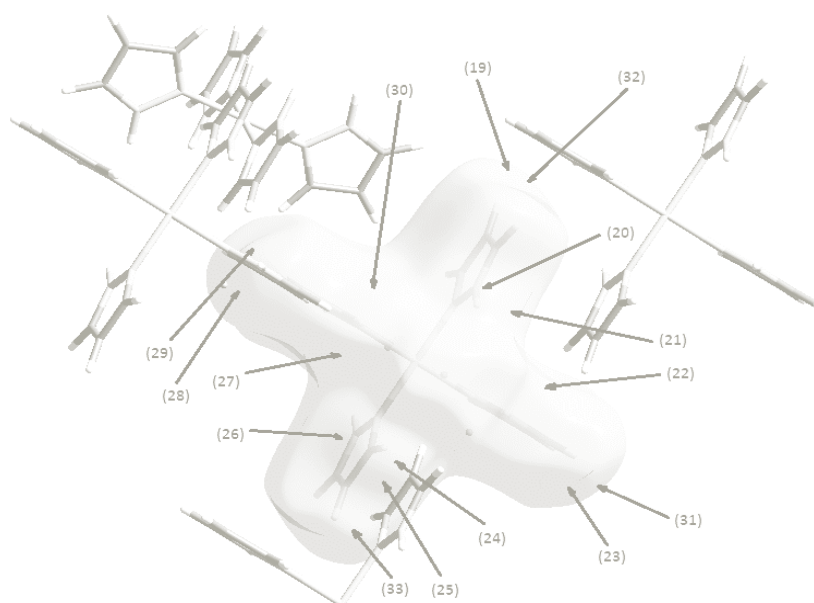


Figure 16. Mode de représentation d_i de la SH dessinée autour du complexe (C2).

Ces contacts sont attribuables aux interactions N2–H2N...H6–C6/C6–H6...H2N–N2 (étiquettes (20) et (30)), N2–H2N...H5–C5/C5–H5...H2N–N2 (étiquettes (21) et (31)) et N4–H4N...H2–C2/ C2–H2...H4N–N4 (étiquettes (22) et (32)), respectivement, qui présentent des distances variant entre 1.50 et 1.65 Å, valeurs supérieures à la somme du rayon de van der Waals des deux hydrogènes (2.40 Å). Le reste des contacts H...H associés à des interactions intermoléculaires de type C–H...H–C et résultant des hydrogènes du ligand pyrazole (H2, H3, H4 et H6) sont marqués avec les étiquettes (19/29) pour l'interaction C2–H2...H4–C4 et son réciproque C4–H4...H2–C2, (24/33) pour C3–H3...H2–C2/C2–H2...H3–C3, (26/28) pour C3–H3...H4–C4/ C4–H4...H3–C3 et l'étiquette (25) pour désigner l'interaction C3–H3...H3–C3 issue des hydrogènes H3.

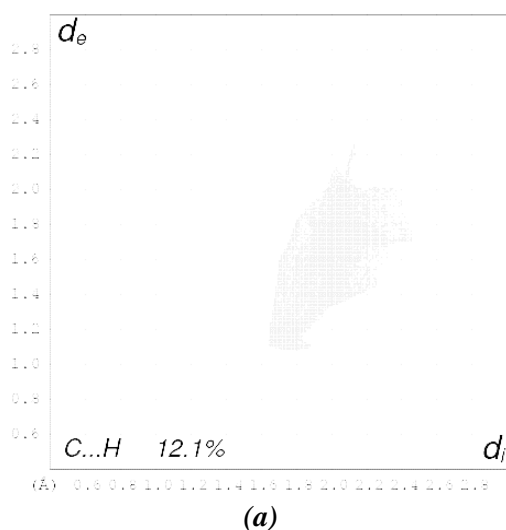
Pour ce qui est du dernier contact, il est à noter qu'il est attribué à la plus courte interaction intermoléculaire observée entre les deux hydrogènes H4 et H6 (interaction C4–H4...H6–C6 marquée avec l'étiquette (23) et son réciproque C6–H6...H4–C4 : étiquette (27)) et repérée par la paire des points ($d_i = 1.18/1.15 \text{ \AA}$, $d_e = 1.15/1.18 \text{ \AA}$), ce qui représente une valeur bien plus petite que la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés.

V.4. Contacts de type C...H/H...C :

Après les contacts H...H, ceux de type C...H/H...C viennent en deuxième position et participent avec 21.9% (Figure 11.e) en comparaison avec la contribution de la totalité des interactions intermoléculaires à la *SH* entourant les différents atomes constitutifs du complexe (C2).

V.4.a. Contacts de type C...H :

Pour comprendre le comportement de ces contacts et afin d'identifier leur nature, nous avons procédé au calcul de la contribution des contacts C...H à la *SH* globale séparément de leurs réciproques H...C, et présenté les résultats à la (Figure 17.a). L'étude du graphique 2D dépeint à cette figure a révélé l'existence de trois contacts C...H dont les distances 2.75, 2.80 et 2.84 Å sont dans la limite de la somme des rayons de van der Waals des deux atomes de carbone et d'hydrogène (2.90 Å). La contribution de ce type de contacts à la surface globale entourant le complexe est de 12.1%.



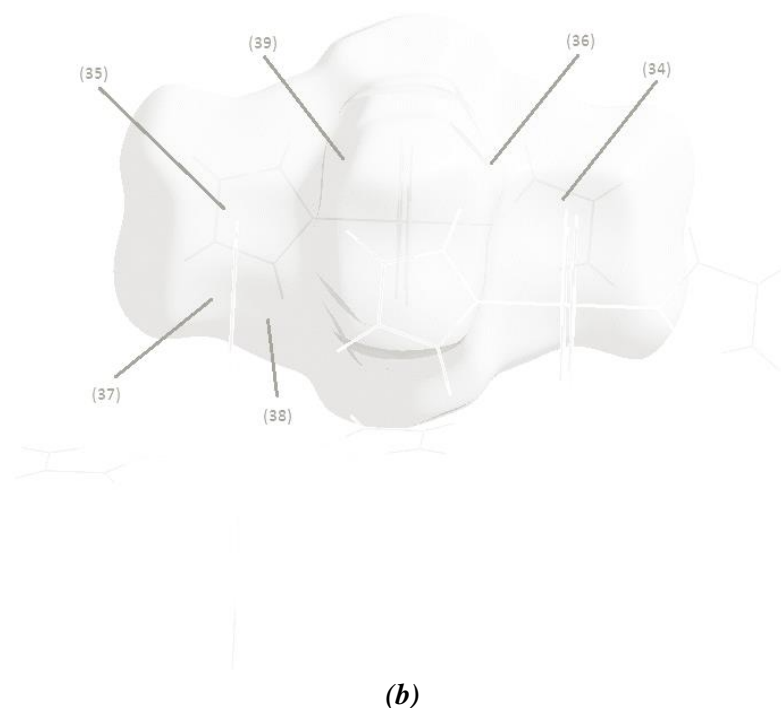


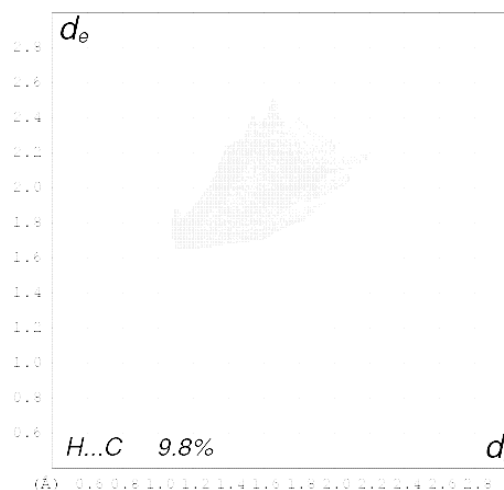
Figure 17. a) Diagramme 2D des contacts intermoléculaires C...H contribuant à la SH du complexe, b) Surface Hirshfeld (d_e) dessinée autour des atomes du cristal (C2).

Le mode de représentation d_e (Figure 17.b) dessiné autour du complexe a permis de mettre en évidence la présence de deux types de contacts C...H. Le premier est issu de l'hydrogène H2N lié à l'atome d'azote non-coordinant N2 et les électrons π des carbones C3, C5 ou C6 du ligand en générant trois interactions π ...H-N (étiquettes (36), (37) et (38)) dont la plus courte est C6...H2N-N2, située à ($d_i = 1.65 \text{ \AA}$, $d_e = 1.10 \text{ \AA}$).

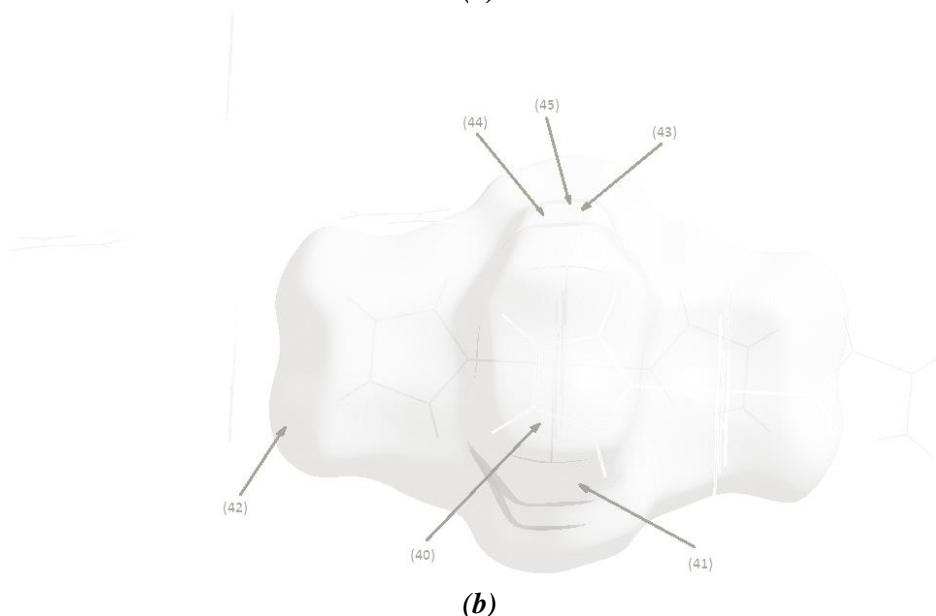
En ce qui concerne le deuxième type, il résulte des interactions π ...H-C qui impliquent les électrons π du cycle aromatique et ceux du carbone C2 avec les hydrogènes H1 et H5, respectivement. Ainsi, les étiquettes (34) et (35) de la (Figure 17.b) identifient l'interaction $\pi_{(\text{Prz2})}$...H1-C1 dont la distance varie de 2.80 à 2.94 \AA . Alors que l'étiquette (39) de la même figure désigne l'interaction issue du carbone C2 logé sous la SH du complexe et l'atome d'hydrogène H5 situé à l'extérieur de celle-ci. La distance entre ces deux atomes est de 2.92 \AA .

V.4.b. Contacts de type H...C :

Le graphique représenté à la (Figure 18.a) répertorie les paires (d_i , d_e) représentant la relation entre les atomes d'hydrogène logés à l'intérieur de la SH englobant le complexe et les carbones situés à son extérieur. Ainsi, il est à noter que les contacts H...C représentent 9.8% de la contribution totale des interactions intermoléculaires.



(a)



(b)

Figure 18. a) Empreinte digitale représentant les points découlant des contacts intermoléculaires H...C, b) mode de représentation d_i de la SH entourant (C2).

La construction de la SH à partir du mode de représentation d_i (Figure 18.b) a permis de confirmer la formation des interactions π ...H-N et π ...H-C décrites précédemment en analysant leurs interactions réciproques. Pour ce qui est des interactions N-H... π marquées avec les vignettes (41), (44) et (43), elles représentent les réciproques des interactions (36), (37) et (38) de la (Figure 17.b), respectivement. Cependant, celles de type C-H... π (vignettes (40), (45) et (42)) sont les interactions réciproques de (34), (35) et (39), respectivement.

V.5. Contacts de type C...C :

La contribution des contacts C...C est de 1.7% (Figure 11.f) seulement en comparaison avec la participation totale des interactions intermoléculaires à la *SH* du complexe (C2). Le graphique dépeint à cette figure présente une plus courte distance dont la valeur pointe vers la paire (d_i , $d_e = 1.80 \text{ \AA}$). La (Figure 19) est une représentation *curvedness* de la *SH* qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone. En analysant ce mode de représentation, quatre taches orange désignées avec les étiquettes (46), (47), (48) et (49) ont été attribuées à des interactions $\pi \dots \pi$. Il est à noter que les interactions réciproques (46) et (48) résultent des électrons π de deux cycles aromatiques antiparallèles délimitant la *SH* du complexe dans le cas des deux ligands (N1N2C1C2C3) et (N3C6C5C4N4) avec une distance de 3.60 \AA . Tandis que celles marquées avec les étiquettes (47) et (49) sont issues de deux ligands pyrazole (pyrazole 1 : N1C3C2C1N2 et pyrazole 2 : N4C4C5C6N3) ayant une orientation orthogonale l'un par rapport à l'autre. Ces deux interactions réciproques présentent une distance dont la valeur (3.70 \AA) est supérieure à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes de carbone (3.40 \AA).

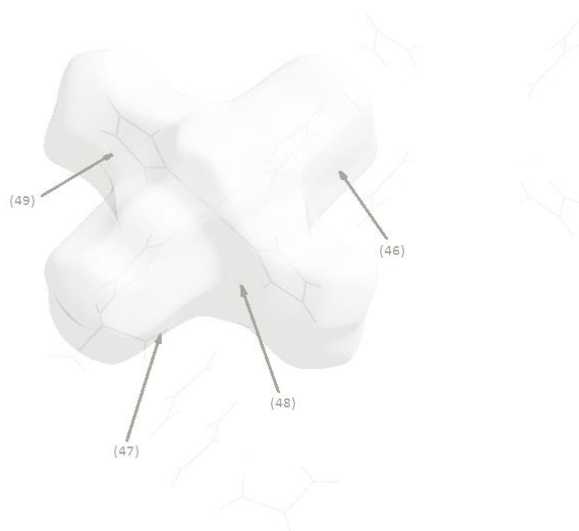


Figure 19. Représentation *Curvedness* de la surface du complexe (C2) mettant en évidence les contacts C...C.

V.6. Contacts de type C...N/N...C :

La (Figure 11.g) montre que les contacts du type C...N/N...C représentent 2.5% de la contribution totale des interactions intermoléculaires à la surface *Hirshfeld* englobant le complexe (C2). La relation entre les valeurs de d_i et d_e présentée dans le diagramme de cette figure exhibe principalement des distances supérieures aux rayons de van der Waals des atomes mis en jeu (3.07 \AA). La surface *Hirshfeld*, illustrée à la (Figure 20) est construite à partir de la représentation *Shape index* présentant trois contacts C...N et trois autres de type N...C qui leurs sont réciproques. Les taches bleue/rouge en forme de pétales représentées avec les étiquettes (50)/(51) et (54)/(55) sont issues des interactions réciproques entre les atomes de carbone C1 et C2 et les doublets libres des azotes N1 et N2 du pyrazole

(N1N2C1C2C3) et vice versa, en respectant une coloration bleue sur les carbones, alors que la tache rouge est observée au niveau des atomes d'azote. Le contact restant est associé aux mêmes types d'interactions réciproques découlant du carbone C5 et de l'azote N4 appartenant au ligand pyrazole (N3N4C4C5C6), et représentées avec les étiquettes (52) et (53).

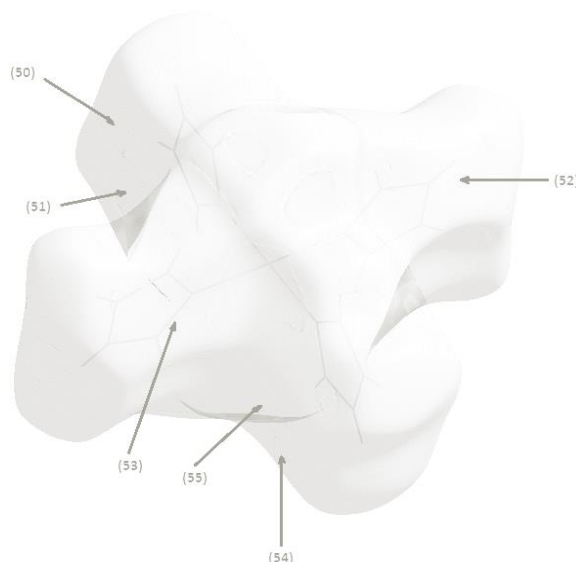


Figure 20. Représentation Shape index de la surface établie autour de (C2) mettant en évidence les contacts C...N/N...C.

V.7. Contacts de type N...N :

Etant de contribution de 0.2% à la surface globale, les contacts de type N...N sont attribuables à une seule interaction entre les paires libres des atomes d'azote N2 appartenant à deux pyrazoles orthogonaux (N1N2C1C2C3) délimitant la SH entourant le complexe (étiquette (56) de la (Figure 21)).



Figure 21. Surface Hirshfeld établie sur le mode de représentation d_i afin de visualiser les contacts N...N autour du complexe de coordination (C2).

L’empreinte digitale caractéristique de ces contacts (Figure 11.h) a permis de déterminer la distance de cette interaction située au niveau du point ($d_i = 2.02 \text{ \AA}$, $d_e = 2.02 \text{ \AA}$). Les plus courtes distances des principaux contacts présents dans la structure cristalline du complexe (C2) ainsi que celles obtenues avec le programme *Platon* [53] sont consignées dans le (Tableau 7).

Tableau 7. Interactions intermoléculaires attribuées aux principaux contacts obtenus en établissant des surfaces Hirshfeld autour du complexe (C2).

Prz1 = Pyrazole 1 (N1N2C1C2C3), Prz2 = Pyrazole 2 (N3N4C4C5C6).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type Cl...H/H...Cl						
(Cl...H) _A (1) (2) (4)	Cl...H-C _(Prz2) : Cl1...H6-C6 Cl1...H4N-N4 Cl1...H4-C4	(H...Cl) _A (6) (5) (8)	1.68 1.62 1.80	1.08 1.02 1.18	2.76 2.64 2.98	2.83-2.86 2.56-2.78 3.13
(Cl...H) _B (3)	Cl...H-C _(Prz2) : Cl1...H2-C2	(H...Cl) _B (7)	1.70	1.10	2.80	2.95
(H...Cl) _A (5) (6) (8)	N _(Prz2) -H...Cl : N4-H4N...Cl1 C6-H6...Cl1 C4-H4...Cl1	(Cl...H) _A (2) (1) (4)	1.02 1.08 1.18	1.62 1.68 1.80	2.64 2.76 2.98	2.56-2.78 2.83-2.86 3.13
(H...Cl) _B (7)	N _(Prz1) -H...Cl : C2-H2...Cl1	(Cl...H) _B (3)	1.10	1.70	2.80	2.95
Contacts de type N...H/H...N						
(N...H) _A (9) (12)	N _(Prz1) ...H-C _(Prz1) : N1...H2-C2 N1...H1-C1	(H...N) _A (14) (18)	1.88 1.60	1.58 1.25	3.46 2.85	
(N...H) _B (10) (13)	N _(Prz2) ...H-C _(Prz1) : N3...H1-C1 N4...H1-C1	(H...N) _B (15) (16)	1.88 2.23	1.10 1.47	2.98 3.70	2.94
(N...H) _C (11)	N _(Prz2) ...H-C _(Prz2) : N4...H4-C4	(H...N) _C (17)	1.85	1.70	3.65	
(H...N) _A (14) (18)	C _(Prz1) -H...N _(Prz1) : C2-H2...N1 C1-H1...N1	(N...H) _A (9) (12)	1.58 1.25	1.88 1.60	3.46 2.85	
(H...N) _B (15) (16)	C _(Prz1) -H...N _(Prz2) : C1-H1...N3 C1-H1...N4	(N...H) _B (10) (13)	1.10 1.47	1.88 2.23	2.98 3.70	2.94
(H...N) _C (17)	C _(Prz2) -H...N _(Prz2) : C4-H4...N4	(N...H) _C (11)	1.70	1.85	3.65	

Tableau 7. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type H...H						
Anion-anion						
(H...H) _A	C _(Prz1) -H...H-C _(Prz2) / C _(Prz2) -H...H-C _(Prz1) :	(H...H) _A				
(19)	C2-H2...H4-C4	(29)	1.42	1.38	2.80	
(26)	C3-H3...H4-C4	(28)	1.35	1.25	2.60	
(28)	C4-H4...H3-C3	(26)	1.25	1.35	2.60	
(29)	C4-H4...H2-C2	(19)	1.38	1.42	2.80	
(H...H) _B	N _(Prz1) -H...H-C _(Prz2) / C _(Prz2) -H...H-N _(Prz1) :	(H...H) _B				
(20)	N2-H2N...H6-C6	(30)	1.20	1.30	2.50	
(21)	N2-H2N...H5-C5	(31)	1.35	1.30	2.65	
(30)	C6-H6...H2N-N2	(20)	1.30	1.20	2.50	
(31)	C5-H5...H2N-N2	(21)	1.30	1.35	2.65	
(H...H) _C	N _(Prz2) -H...H-C _(Prz1) / C _(Prz1) -H...H-N _(Prz2) :	(H...H) _C				
(22)	N4-H4N...H2-C2	(32)	1.30	1.22	2.52	
(32)	C2-H2...H4N-N4	(22)	1.22	1.30	2.52	
(H...H) _D	C _(Prz2) -H...H-C _(Prz2) :	(H...H) _D				
(23)	C4-H4...H6-C6	(27)	1.18	1.15	2.33	2.47
(27)	C6-H6...H4-C4	(23)	1.15	1.18	2.33	2.47
(H...H) _E	C _(Prz1) -H...H-C _(Prz1) :	(H...H) _E				
(24)	C3-H3...H2-C2	(33)	1.32	1.35	2.67	2.49
(25)	C3-H3...H3-C3	(25)	1.25	1.25	2.50	
(33)	C2-H2...H3-C3	(24)	1.35	1.32	2.67	2.49
Contacts de type C...H/H...C						
(C...H) _A	π _(Prz2) ...H-C _(Prz1) :	(H...C) _A				
(34)	π...H1-C1	(40)	1.72	1.08	2.80	
(35)	π...H1-C1	(45)	1.72	1.22	2.94	
(C...H) _B	π _(Prz1) ...H-N _(Prz1) :	(H...C) _B				
(36)	C3...H2N-N2	(41)	1.80	1.20	3.00	2.95
(C...H) _C	π _(Prz2) ...H-N _(Prz1) :	(H...C) _D				
(37)	C5...H2N-N2	(44)	1.72	1.12	2.84	2.94
(38)	C6...H2N-N2	(43)	1.65	1.10	2.75	2.86
(C...H) _D	π _(Prz1) ...H-C _(Prz2) :	(H...C) _C				
(39)	C2...H5-C5	(42)	1.70	1.22	2.92	
(H...C) _A	C _(Prz1) -H...π _(Prz2) :	(C...H) _A				
(40)	C1-H1...π	(34)	1.08	1.72	2.80	
(45)	C1-H1...π	(35)	1.22	1.72	2.94	

Tableau 7. (Suite).

Contacts	Interactions intermoléculaires	Interactions Réciproques	d_i (Å)	d_e (Å)	H...A (Å) ^a	H...A (Å) ^b
Contacts de type C...H/H...C						
(H...C) _B (41)	N _(Prz1) -H... π _(Prz1) : N2-H2N...C3	(C...H) _B (36)	1.20	1.80	3.00	
(H...C) _C (42)	C _(Prz2) -H... π _(Prz1) : C5-H5...C2	(C...H) _D (39)	1.22	1.70	2.92	
(H...C) _D (43) (44)	N _(Prz1) -H... π _(Prz2) : N2-H2N...C6 N2-H2N...C5	(C...H) _C (38) (37)	1.10 1.12	1.65 1.72	2.75 2.84	2.86 2.94
Contacts de type C...C						
(C...C) _A (46) (48) (47) (49)	π _(Prz1) ... π _(Prz2) / π _(Prz2) ... π _(Prz1) : N1N2C1C2C3...N3C6C5C4 N4 N3C6C5C4N4...N1N2C1C 2C3 N1C3C2C1N2...N4C4C5C6 N3 N4C4C5C6N3...N1C3C2C1 N2	(C...C) _A (48) (46) (49) (47)	1.80 1.80 1.85 1.85	1.80 1.80 1.85 1.85	3.60 3.60 3.70 3.70	
Contacts de type C...N/N...C						
(C...N) _A (50) (54) (52)	π ...N _{paires libres} : C1...N1 C2...N2 C5...N4	(N...C) _A (51) (55) (53)	1.80 1.98 1.78	1.70 2.02 1.80	3.50 4.00 3.58	
(N...C) _A (51) (55) (53)	N _{paires libres} ... π : N1...C1 N2...C2 N4...C5	(C...N) _A (50) (54) (52)	1.70 2.02 1.80	1.80 1.98 1.78	3.50 4.00 3.58	
Contacts de type N...N						
(N...N) _A (56)	N _{paires libres} ...N _{paires libres} : N2...N2	(N...N) _A (56)	2.02	2.02	4.04	

^a Distances calculées avec *Crystal Explorer* [73] ; ^b Distances calculées avec *Platon* [53].

VI. STRUCTURE ELECTRONIQUE :

VI.1. Méthodes de Calculs :

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du programme *Gaussian 09* [75] par l'intermédiaire des ressources de *GridChem Science Gateway* [76]. De plus, *GaussView* [77] a été utilisé pour la visualisation de la structure et la modélisation des spectres de vibration. Le complexe a été modélisé à l'aide de la fonctionnelle *B3LYP* en association avec les bases *6-311+G(3df,p)* et *lanl2dz* à l'état gazeux, en imposant les symétries C_1 et C_i . Par ailleurs, la symétrie C_s du ligand pyrazole a été testée avec la méthode *B3LYP/6-311+G(3df,p)*. Les facteurs d'échelle de la littérature [78,79] ont été pris en considération afin de calculer les fréquences et les intensités des vibrations harmoniques en utilisant ce niveau de calcul. Cependant, les calculs de la distribution de l'énergie potentielle ont été réalisés avec le programme *VEDA 4* (*Vibrational Energy Distribution Analysis*) [80].

VI.2. Paramètres Energétiques :

Pour le niveau de calcul *B3LYP/6-311+G(3df,p)*, le complexe (**C2**) est plus stable d'environ 0.05 kcal/mol en prenant en considération la symétrie C_i en comparaison avec la symétrie C_1 . Le pourcentage préférentiel approximatif du composé à l'état gazeux dans les symétries C_i et C_1 sont de 52% et 48%, respectivement. En ce qui concerne la méthode *B3LYP/lanl2dz*, le pourcentage relatif aux deux symétries est d'environ 50%. La variation de l'énergie vibrationnelle à zéro K (ZPE) est négligeable. L'énergie totale ainsi que la variation de l'entropie totale ont été calculées à 298.15K. Les paramètres moléculaires et énergétiques du complexe (**C2**) sont donnés dans le (Tableau B2.8) de l'Annexe B2.

VI.3. Paramètres Géométriques Optimisés :

Après optimisation de la géométrie moléculaire (Figure 22), nous avons mené une étude comparative des différents longueurs de valence et angles de liaisons calculés avec les données expérimentales, et rassemblé les résultats dans le (Tableau B2.9) de l'Annexe B2.

⁷⁵ *Gaussian 09, Revision A.01*. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski & D. J. Fox. (2009). Gaussian, Inc., Wallingford CT.

⁷⁶ Dooley, R., Milfeld, K., Guiang, C., Pamidighantam, S. & Allen, G. (2006). *J. Grid. Comput.* **4**, 195-208.

⁷⁷ *GaussView 5.0.8*. Dennington, R. D., Keith, T. A. & Millam, J. M. (2008). Gaussian Inc.

⁷⁸ Merrick, P., Moran, D. & Radom, L. (2007). *J. Phys. Chem.* **111**, 11683-11700.

⁷⁹ Johnson, R.D. III, *NIST computational chemistry comparison and benchmark database*. NIST Standard reference database number 101. <http://cccbdb.nist.gov/>. 16 August 2013.

⁸⁰ Jamróz, M. H. (2013). *Spectrochim. Acta A.* **114**, 220-230.

Ce qui ressort de ce tableau comparatif est l'existence d'une bonne concordance entre les distances cristallographiques et celles calculées, avec un maximum d'écart de 0.169 Å observé pour les liaisons (N–H) calculées avec la base $6-311+G(3df,p)$. En ce qui concerne la valeur correspondant à la base $lanl2dz$, elle est relativement plus importante (0.172 Å). Une bonne corrélation est également notée entre les valeurs calculées et expérimentales des angles de liaisons. Toutefois, la base $lanl2dz$ génère une valeur de 8.9° pour l'angle (C–N–H). Par ailleurs, cet angle est légèrement sous-estimé dans le cas de la structure calculée par le biais de la base $6-311+G(3df,p)$ avec une valeur de 7.9°. De plus, l'écart le plus important observé au niveau des angles de torsion concerne (Cu–N–C–C ; 6.38°) relevé dans les deux structures optimisées avec les différentes bases prises en considération.

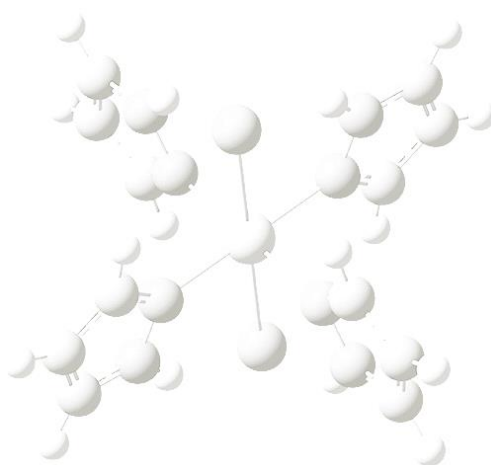


Figure 22. Structure optimisée du complexe (C2) calculée avec la fonctionnelle B3LYP.

En outre, la déviation standard (*RMSD*) et la déviation moyenne absolue (*MAD*) entre les longueurs des liaisons expérimentales et calculées sont de (0.094 Å / 0.072 Å) et de (0.092 Å / 0.063 Å) pour les bases $lanl2dz$ et $6-311+G(3df,p)$, respectivement. Cependant, les angles de liaison et les angles de torsion présentent des déviations (*RMSD*) et (*MAD*) entre valeurs expérimentales et calculées avec la base $lanl2dz$ valant (3.906°, 2.248°) et (2.728°, 1.007°). Des valeurs comparables [(3.881°, 2.266°) et (2.750°, 1.007°)] ont été obtenues par la base $6-311+G(3df,p)$.

VI.4. Etude des propriétés vibrationnelles :

Dans la suite de ce travail, nous avons effectué une étude spectrale se basant sur la spectroscopie IR et Raman, avec les deux bases $6-311+G(3df,p)$ et $lanl2dz$, afin d'assigner l'ensemble des modes de vibration internes du complexe (C2), et ce en comparaison avec les spectres du ligand libre [43,45]. Toutes les fréquences de vibration expérimentales et théoriques (symétrie C_i) du ligand pyrazole ainsi que celles du complexe (C2) sont consignées dans les (Tableaux B2.1, B2.10 et B2.11) de l'Annexe B2. Les spectres Infrarouge et Raman obtenus théoriquement sont illustrés dans la (Figure 23).

VI.4.a. Elongation (N–H) :

Le mode de vibration d'élongation de la liaison (N–H) du complexe a été calculé avec les bases *6-311+G(3df,p)* et *lanl2dz* à 3174 et 3200 cm^{-1} , valeurs en concordance avec la bande d'absorption observée dans le spectre IR (Figure 1). Ce mode se situe d'après les résultats spectroscopiques du pyrazole libre à 3523 cm^{-1} [45] et d'après les calculs théoriques avec la méthode *B3LYP/6-311+G(3df,p)* à 3551 cm^{-1} .

VI.4.b. Elongation (C–H) :

Les calculs des vibrations d'élongation dues à la liaison (C–H) avec la fonctionnelle *B3LYP* situent ces dernières à 3164, 3147 et 3133 cm^{-1} dans les spectres théoriques IR/Raman de la molécule libre. Quant à nos calculs menés sur le complexe de coordination avec le niveau *B3LYP/6-311+G(3df,p)*, ces modes sont situés à 3161, 3151 et 3143 cm^{-1} . Des valeurs similaires (3166, 3148 et 3133 cm^{-1}) ont été relevées des calculs de Krishnakumar et *al.* [81]. Cependant ces valeurs se sont avérées être surestimées ((Tableau B2.10) de l'Annexe B2) en faisant appel à la base *lanl2dz* (3184, 3173 et 3165 cm^{-1}).

VI.4.c. Modes de vibration du cycle aromatique :

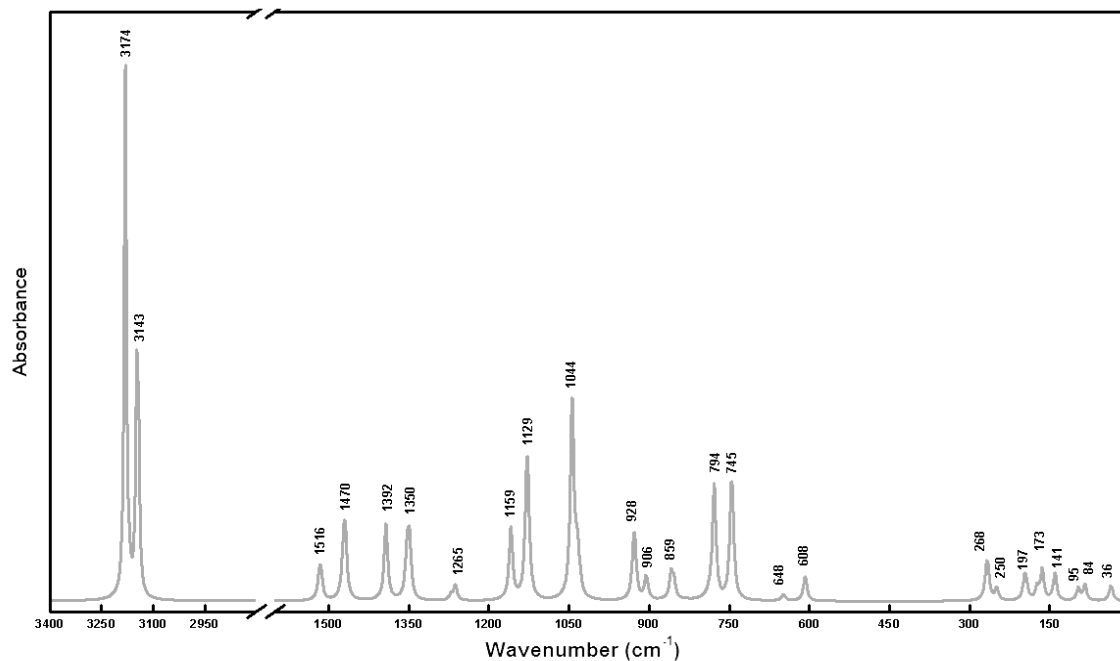
Les bandes d'absorption calculées à 1515-1021 cm^{-1} et issues des élongations (C–C) du pyrazole libre ont subi un déplacement vers les hautes fréquences [(1516-1044 cm^{-1}) pour la base *6-311+G(3df,p)* et (1490-1043 cm^{-1}) dans le cas de la base *lanl2dz*] après complexation avec le cuivre (Figure 25.a et 25.b). Les fréquences de vibration IR/Raman du ligand pyrazole au sein du complexe (**C2**) exhibent d'autres déplacements vers les hautes fréquences en comparaison avec la molécule libre (1431 et 1341 cm^{-1}). Pour ce qui est des pics calculés avec la base *6-311+G(3df,p)* vers 1470 et 1350 cm^{-1} , ils ont été associés aux élongations des liaisons C–N et N–N du cycle aromatique.

VI.4.a. Vibrations Métal-Ligand :

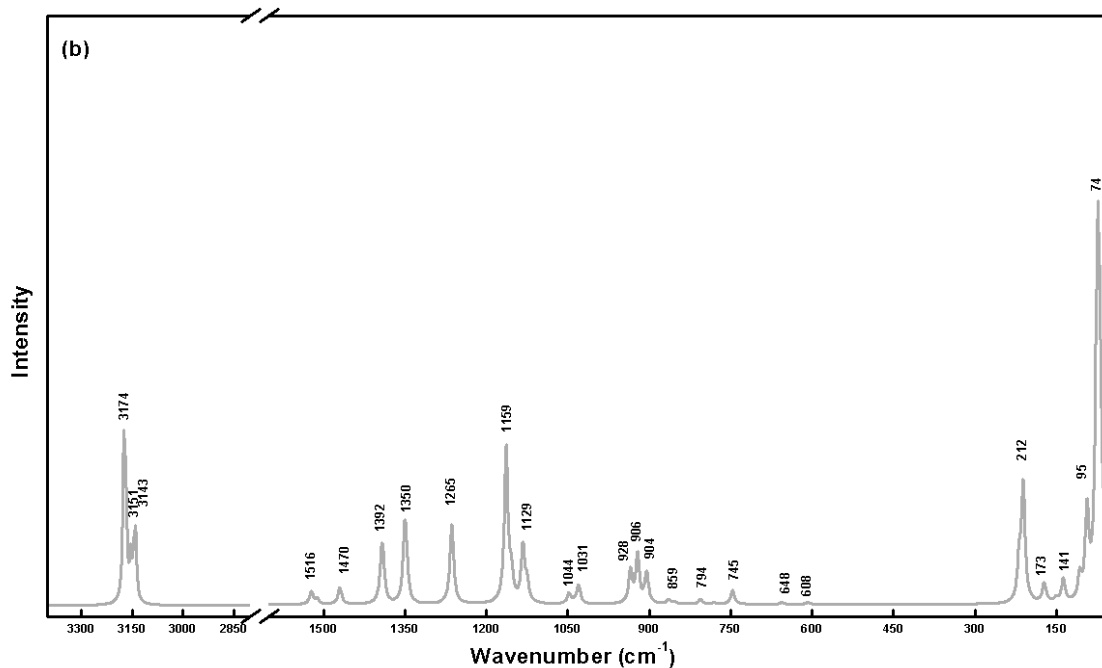
Les fréquences théoriques des vibrations Métal–Ligand au sein du complexe (**C2**) en comparaison avec les vibrations expérimentales sont consignées dans le (Tableau B2.11) de l'Annexe B2. Les absorptions provenant des élongations et des déformations de la liaison Cu–N apparaissent dans le domaine FIR ; notamment l'élongation obtenue après optimisation avec la base *6-311+G(3df,p)* (264 cm^{-1}) est en bon accord avec l'expérience (264/288 cm^{-1} : IR/R).

⁸¹ Krishnakumar, V. Jayamani, N. & Mathammal, R. (2011). *Spectrochimica Acta Part A*. **79**, 1959–1968.

Toutefois, la valeur du mode de déformation dans le plan de cette liaison est légèrement surestimée dans nos calculs (250 cm^{-1}) en comparaison avec le spectre IR expérimental (243 cm^{-1}). En outre, ses déformations hors du plan observées à 102 cm^{-1} dans le spectre Raman, ont été calculées à 173 et 95 cm^{-1} . Quant aux modes de vibrations résultant de l'élongation et la déformation hors du plan de la liaison Cu-Cl, ils ont été sous-estimés après les calculs avec les valeurs respectives ($212\text{-}197$, $95\text{-}74\text{ cm}^{-1}$) et (141 cm^{-1}) en respectant les déplacements fréquentiels minimums de 18 et 16 cm^{-1} , respectivement.



(a)



(b)

Figure 23. Spectres a) IR et b) Raman calculés pour le complexe (C2).

VI.5. Etude des propriétés électroniques :

L'analyse orbitale HOMO–LUMO a été effectuée afin de visualiser les orbitales moléculaires frontières et d'examiner le transfert de charge au sein du complexe (C2), ainsi que le gap énergétique entre les orbitales HOMO et LUMO. Cette valeur énergétique est décrite par l'excitation électronique de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO, et elle correspond à l'énergie d'absorption électronique. La représentation des orbitales frontières de la (Figure 24) prend en considération la symétrie C_i du complexe et montre que l'orbitale HOMO est localisée sur le cation métallique Cu^{2+} , alors que l'orbitale moléculaire LUMO est localisée au niveau des atomes du ligand pyrazole. Il est à noter que, d'après les calculs théoriques le transfert de charge a lieu du centre métallique envers les molécules du ligand. Le gap énergétique est de 6.057 eV, ce qui est suffisamment large pour satisfaire le critère de viabilité de Hoffmann [82].

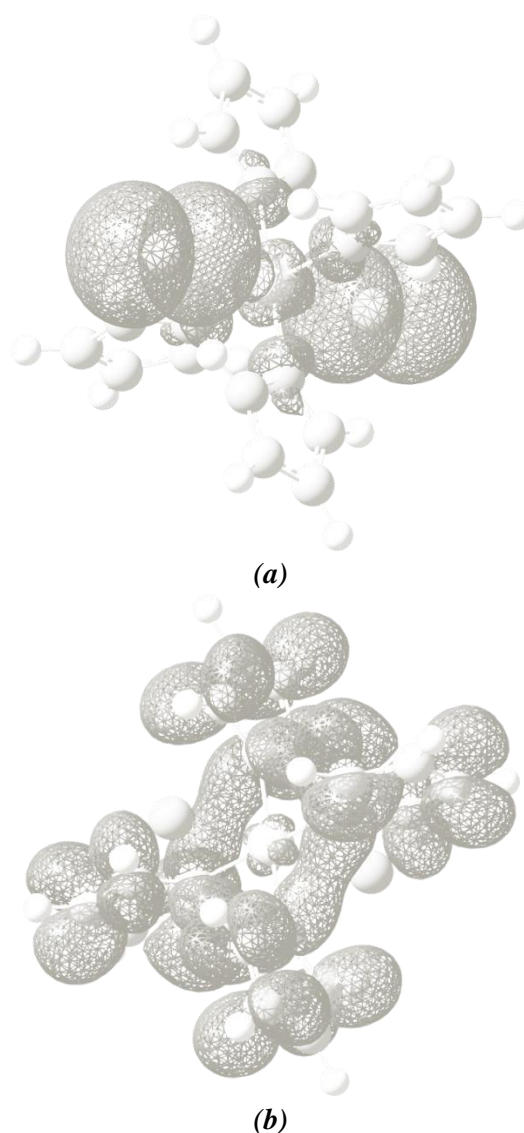


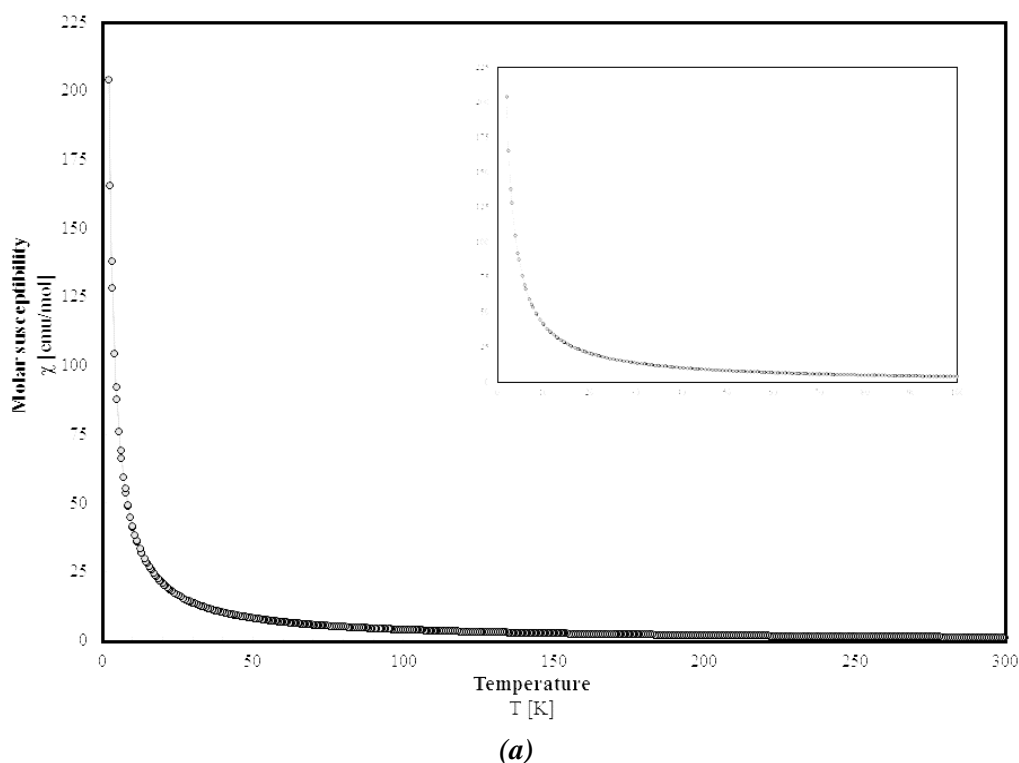
Figure 24. Orbitales frontières a) HOMO (-6.684 eV) et b) LUMO (-0.627 eV) au sein du composé (C2).

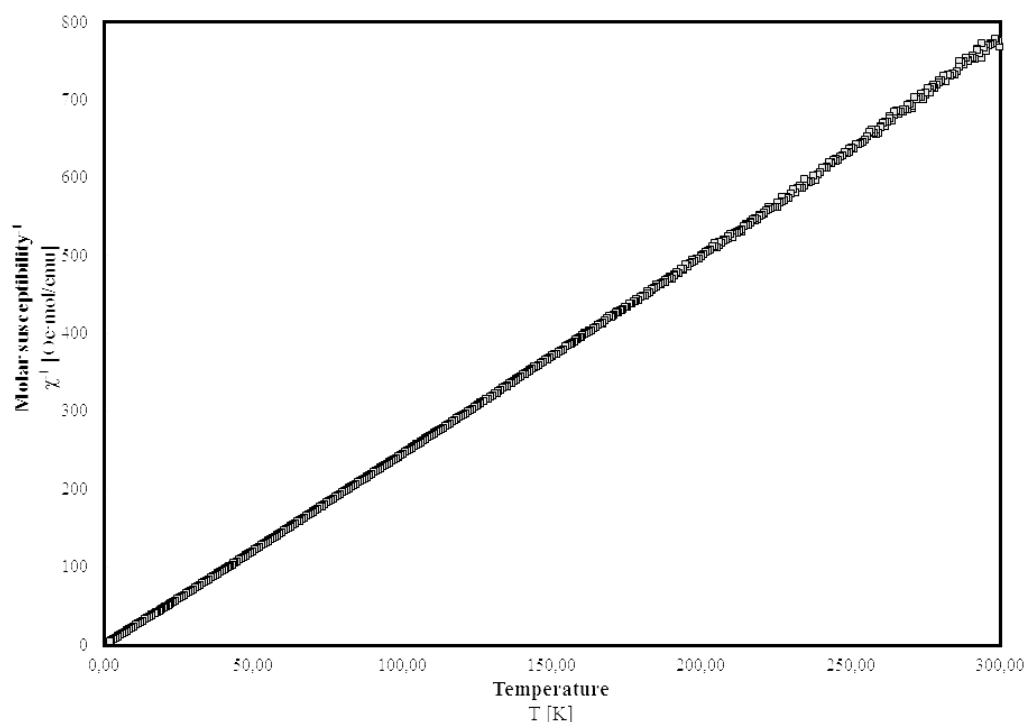
⁸² Hoffmann, R., Schleyer, P. v.R. & Schaefer, H. F. (2008). *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 7164-7167.

VII. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES :

Etant donné que l'une de nos préoccupations est de corrélérer les structures et leurs propriétés physiques, nous avons par conséquent entrepris une étude des propriétés magnétiques du complexe (C2). La susceptibilité magnétique de ce composé a été mesurée à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Quantum Design). L'étude a été menée sous un champ magnétique de 1 kOe dans le domaine des températures $2\text{K} < T < 300\text{K}$.

Les courbes de l'évolution de la susceptibilité magnétique et son inverse χ^{-1} en fonction de la température sont présentées sur les (Figures 25.a et 25.b). La susceptibilité magnétique du complexe (C2) exhibe un comportement paramagnétique au niveau du domaine des températures étudié. A température ambiante, la susceptibilité magnétique (Figures 25.a) est de 1.301 emu/mol. Lorsque la température baisse, cette dernière augmente graduellement atteignant à 20 K une valeur de 20.9 emu/mol. En dessous de cette température, une augmentation nette de la susceptibilité est observée jusqu'à une valeur maximale de 203.9 emu/mol à 2 K.





(b)

Figure 25. Evolution de a) de la susceptibilité magnétique de (C2) et b) son inverse $1/\chi$ en fonction de la température à un champ de 1 kOe.

Les données de susceptibilité magnétique suivent la loi de Curie-Weiss avec une température paramagnétique de Curie de -0.5 K et une constante de Curie ayant une valeur de $C_m = 0.423$ cm³K/mol (Figure 27.b et Figure B2.2 de l'Annexe B2), qui coïncide avec 1 spin par molécule seulement [83]. Cette valeur correspond à un moment paramagnétique effectif $\mu_{\text{eff}} = 1.84 \mu_B$, qui est en parfait accord avec la valeur associée à un cation Cu(II) mononucléaire isolé ($1.73 \mu_B$) [84,85].

Suivant ces valeurs et à la lumière des études structurales, il est à noter que les distances entre les centres métalliques voisins sont longues (dont la plus courte Cu...Cu est de 8.172 \AA) pour permettre une interaction magnétique entre les ions paramagnétiques situés sur chaque molécule du complexe.

⁸³ Sánchez, H., Server-Carrió, J., Escrivà, E., Soto, L., García-Lozano, J., Sancho, A. & Ramírez de Arellano, C. (2013). *Polyhedron*. **50**, 383–389

⁸⁴ Coey, J. M. D. (2009). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge.

⁸⁵ Ray, A., Pilet, G., Gómez-García, C. J. & Mitra, S. (2009). *Polyhedron*. **28**, 511–520.

VIII. CONCLUSION :

Le travail décrit dans ce chapitre a pour but principal la synthèse d'un complexe de cuivre à base du ligand pyrazole, complexe (**C2**). La structure de ce dernier a été élucidée par la diffraction des RX sur monocristaux ainsi que par les techniques spectroscopiques (IR et Raman) qui ont mis en évidence l'existence de la liaison métal-ligand. L'étude structurale montre que le centre métallique possède un environnement octaédrique légèrement distordu formé de quatre ligands pyrazole construisant le plan équatorial de l'octaèdre et deux contre-ions chlorures dans les positions axiales de celui-ci.

Les liaisons hydrogène au sein du complexe, toutes de type N–H...Cl, ont été étudiées par le biais de la théorie des graphes. Ensuite, tous les contacts interatomiques ont été retrouvés et par ailleurs attribuer à leurs interactions interatomiques grâce à la construction de la surface *Hirshfeld* autour du complexe.

Dans ce chapitre, nous avons de plus mené une étude comparative des propriétés géométriques du complexe en effectuant un calcul théorique avec les méthodes DFT/B3LYP/6-311+G(3df,p) et DFT/B3LYP/lanl2dz. Il est à noter que la base 6-311+G(3df,p) décrit très bien les distances, les angles de liaisons et les angles de torsion au sein du complexe, obtenus expérimentalement. Les calculs DFT, notamment ceux établis avec la méthode B3LYP/6-311+G(3df,p), reproduisent bien les propriétés vibrationnelles expérimentales et démontrent leur utilité pour prédire, compléter et attribuer les différents modes propres de la molécule. Les propriétés électroniques du complexe (**C2**) ont été également discutées.

Enfin, des mesures des propriétés magnétiques du complexe (**C2**) dans l'intervalle 2-300K ont été faites et son comportement paramagnétique a été élucidé. Par ailleurs, les interactions magnétiques entre molécules voisines apparaissent comme négligeables, ce qui n'est guère surprenant puisque le complexe présente une structure discrète et que la distance minimale entre deux cations Cu(II) voisins est relativement longue.

IX. RÉFÉRENCES :

- [1]. Montoya, V., Pons, J., Garcia-Antón, J., Solans, X., Font-Bardía, M. & Ros, J. (2007). *Inorg. Chim. Acta.* **360**, 625-637.
- [2]. Itoh, T., Fuji, Y. & Toda, T. (1996). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 1265.
- [3]. Sun, Y. J., Cheng, P., Yan, S. P., Liao, D. Z., Jiang, Z. H. & Shen, P. W. (2002). *J. Coord. Chem.* **55**, 363.
- [4]. Thomas, J. & Ramanan, A. (2008). *Cryst. Growth Des.* **8**, 3390.
- [5]. Mahenthirarajah, T., Li, Y. & Lightfoot, P. (2009). *Dalton Trans.* 3280.
- [6]. Trofimenko, S. (1986). *Prog. Inorg. Chem.* **34**, 115-210.
- [7]. Ehlert, M. K., Rettig, S. J., Storr, A., Thompson, R.C. & Trotter, J. (1992). *Can. J. Chem.* **70**, 1121-1128.
- [8]. Lam, M. H. W., Tang, Y. Y., Fung, K. M., You, X. Z. & Wong, W. T. (1997). *Chem. Commun.* 957-958.
- [9]. Sorrell, T. N., Vankai, V. A. & Garrity, M. L. (1991). *Inorg. Chem.* **30**, 207-210.
- [10]. Togni, A. & Venanzi, L. M. (1994). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 497-526.
- [11]. Gürsoy, A., Demiryak, S., Çapan, G., Erol, K. & Vural, K. (2000). *Eur. J. Med. Chem.* **35**, 359-364.
- [12]. Lynch, D. E. & McClenaghan, I. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o2349-o2351.
- [13]. Crawford, D., Hofer, A. K., Edler, K. L. & Ferrence, G. M. (2011). *Acta Cryst.* **E67**, 496.
- [14]. Pacios, V. G., Arroyo, M., Anton, N., Miguel, D. & Villafañe, F. (2009). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2135-2141.
- [15]. Klingele, J., Dechert, S. & Meyer, F. (2009). *Coord. Chem. Rev.* **253**, 2698-2741.
- [16]. Sachse, A., Demeshko, S., Dechert, S., Daebel, V., Lange, A. & Meyer, F. (2010). *Dalton Trans.* 3903-3914.
- [17]. Sachse, A., John, M. & Meyer, F. (2010). *Angew. Chem.* **122**, 5047-5049.
- [18]. Noël, G., Röder, J., Dechert, S., Pritzkow, H., Bolk, L., Mecking, S. & Meyer, F. (2006). *Adv. Synth. Catal.* **348**, 887-897.

- [19]. Stollenz, M., Gehring, H., Konstanzer, V., Fischer, S., Dechert, S., Grosse, C. & Meyer, F. (2011). *Organometallics*. **30**, 3708-3725.
- [20]. Frensch, L. K., Pröpper, K., John, M., Demeshko, S., Brückner, C. & Meyer, F. (2011). *Angew. Chem.* **123**, 1456-1460.
- [21]. Kahn, O. & Martinez, C. J. (1998). *Science*. **279**, 44-48.
- [22]. Olguín, J., & Brooker, S. (2011). *Coord. Chem. Rev.* **255**, 203-240.
- [23]. Olguín, J., & Brooker, S. (2011). *New J. Chem.* **35**, 1242-1253.
- [24]. Reedijk, J. (1969). *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **88**, 1451-1470.
- [25]. Reedijk, J. (1969). *Inorg. Chim. Acta.* **3**, 517-522.
- [26]. Reedijk, J. (1970). *Recl. Trav. Chim.* **89**, 605.
- [27]. Reedijk, J. (1970). *Recl. Trav. Chim.* **89**, 993-1016.
- [28]. Reedijk, J. (1970). *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* **13**, 189.
- [29]. Reedijk, J. (1971). *Recl. Trav. Chim.* **90**, 117-129.
- [30]. Mighell, A., Santoro, A., Prince, E. & Reimann, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2479-2482.
- [31]. Sun, Y. J., Cheng, P., Yan, S. P., Liao, D. Z., Jiang, Z. H. & Shen, P. W. (2001). *J. Mol. Struct.* **597**, 191-198.
- [32]. Casellato, U., Ettorre, R. & Graziani, R. (2000). *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* **215**, 287.
- [33]. Xing, Y. H., Han, J., Zhang, B. L., Zhang, X. J., Zhang, Y. H. & Zhou, G. H. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, m3354-m3356.
- [34]. Stepanenko, I. N., Krokhin, A. A., John, R. O., Roller, A., Arion, V. B., Jakupec, M. A. & Keppler, B. K. (2008). *Inorg. Chem.* **47**, 7338.
- [35]. Lumme, P. O., Lindell, E. & Mutikainen, I. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 967.
- [36]. Kunz, K., Lerner, H. -W. & Bolte, M. (2005). *Private Communication*.
- [37]. Pruchnik, F. P., Jakimowicz, P., Ciunik, Z., Zakrzewska-Czerwinska, J., Opolski, A., Wietrzyk, J. & Wojdat, E. (2002). *Inorg. Chim. Acta.* **334**, 59.
- [38]. Ma, R., Li, Y. -J., Muir, J. A. & Muir, M. M. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 89.
- [39]. Reisner, E., Arion, V. B., Eichinger, A., Kandler, N., Giester, G., Pombeiro, A. J. L. &

- Keppler, B. K. (2005). *Inorg. Chem.* **44**, 6704.
- [40]. Reimann, C. W., Mighell, A. D. & Mauer, F. A. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 135-141.
- [41]. Helmholdt, R. B., Hinrichs, W. & Reedijk, J. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 226.
- [42]. Wagner, T., Christiansen, N., Hrib, C. G., Kaufmann, D. E. & Edelmann, F. T. (2014). *Acta Cryst.* **E70**, 486-488.
- [43]. Majoube, M. (1988). *J. Phys. Chem.* **92**(9), 2407–2410.
- [44]. Corey, A. R. (2007). *Jet-FTIR Spectroscopy of Biomolecular Model Systems*. Cuvillier Verlag, Göttingen. pp. 63-95.
- [45]. Tabacik, V. & Pellegrin, V. (1979). *Spectrochim. Acta A.* **35**, 1055-1081.
- [46]. Regiec, A., Mastalarz, H. & Wojciechowski, P. (2014). *J. Mol. Struct.* **1061**, 166–174.
- [47]. Regiec, A., Wojciechowski, P. & Mastalarz, H. (2014). *J. Mol. Struct.* **1075**, 234–245.
- [48]. Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- [49]. Burla, M. C., Caliandro, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 306-309.
- [50]. Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3-8.
- [51]. Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- [52]. Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389-397.
- [53]. Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148-155.
- [54]. Crystal Impact (2014). *DIAMOND- Crystal and Molecular Structure Visualization, version 4.0 Beta 1*. Crystal Impact, H.Putz & K.Brandenburg GbR, Bonn, Germany.
- [55]. Shen, W. Z., Yi, L., Cheng, P., Yan, S. P., Liao, D. Z. & Jiang, Z. H. (2004). *Inorg. Chem. Commun.* **7**, 819-822.
- [56]. Bergner, S., Wolmershäuser, G., Kelm, H. & Thiel, W. R. (2008). *Inorg. Chim. Acta.* **361**, 2059-2069.
- [57]. Malecka, M. & Checinska, L. (2003). *Acta Cryst.* **C59**, m115-m117.
- [58]. Reedijk, J., Stork-Blaisse, B. A. & Verschoor, G. C. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2594-2599.
- [59]. Edelmann, F. T., Kaufmann, D. E., Blaurock, S., Wagner, T. & Zapol'skii, V. (2008).

Acta Cryst. E**64**, m1315.

- [60]. Jiang, L., Lu, W. -G., Feng, X. -L., Xiang, H. & Lu, T. -B. (2006). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.)*. **22**, 389.
- [61]. Weigand, J. J., Klapotke, T. M. & Polborn, K. (2005). *Private Communication*.
- [62]. Vidmar, M., Kobal, T., Kozlevcar, B., Segedin, P. & Golobic, A. (2012). *Acta Cryst.* E**68**, m375.
- [63]. Gaccioli, F., Franchi-Gazzola, R., Lanfranchi, M., Marchio, L., Metta, G., Pellinghelli, M. A., Tardito, S. & Tegoni, M. (2005). *J. Inorg. Biochem.* **99**, 1573.
- [64]. Di Nicola, C., Forlin, E., Garau, F., Gazzano, M., Lanza, A., Monari, M., Nestola, F., Pandolfo, L., Pettinari, C., Zorzi, A. & Zorzi, F. (2013). *Cryst. Growth Des.* **13**, 126.
- [65]. Di Nicola, C., Garau, F., Gazzano, M., Monari, M., Pandolfo, L., Pettinari, C. & Pettinari, R. (2010). *Cryst. Growth Des.* **10**, 3120.
- [66]. Sakai, K., Yamada, Y., Tsubomura, T., Yabuki, M. & Yamaguchi, M. (1996). *Inorg. Chem.* **35**, 542.
- [67]. Sun, Y. J., Chen, X. Y., Cheng, P., Yan, S. P., Liao, D. Z., Jiang, Z. H. & Shen, P. W. (2002). *J. Mol. Struct.* **613**, 167-173.
- [68]. Machura, B., Malecki, J. G., Switlicka, A., Nawrot, I. & Kruszynski, R. (2011). *Polyhedron*. **30**, 864.
- [69]. Mokuolu, Q. F., Kilner, C. A., McGowan, P. C. & Halcrow, M. A. (2010). *Private Communication*.
- [70]. Etter, M. C. (1990). *Chem. Res.* **23**, 120-126.
- [71]. Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J. (1990). *Acta Cryst.* B**46**, 256-262.
- [72]. Etter, M. C. (1991). *J. Phys. Chem.* **95**, 4601-4610.
- [73]. Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.
- [74]. *Gaussian 09, Revision A.01*. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken,

- C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski & D. J. Fox. (2009). Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [75]. Dooley, R., Milfeld, K., Guiang, C., Pamidighantam, S. & Allen, G. (2006). *J. Grid. Comput.* **4**, 195-208.
- [76]. *GaussView 5.0.8*. Dennington, R. D., Keith, T. A. & Millam, J. M. (2008). Gaussian Inc.
- [77]. Merrick, P., Moran, D. & Radom, L. (2007). *J. Phys. Chem.* **111**, 11683-11700.
- [78]. Johnson, R.D. III, *NIST computational chemistry comparison and benchmark database*. NIST Standard reference database number 101. <http://cccbdb.nist.gov/>. 16 August 2013.
- [79]. Jamróz, M. H. (2013). *Spectrochim. Acta A.* **114**, 220-230.
- [80]. Krishnakumar, V. Jayamani, N. & Mathammal, R. (2011). *Spectrochimica Acta Part A.* **79**, 1959–1968.
- [81]. Hoffmann, R., Schleyer, P. v.R., Schaefer, H. F. (2008). *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 7164-7167.
- [82]. Sánchez, H., Server-Carrió, J., Escrivà, E., Soto, L., García-Lozano, J., Sancho, A. & Ramírez de Arellano, C. (2013). *Polyhedron.* **50**, 383–389
- [83]. Coey, J. M. D. (2009). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge.
- [84]. Ray, A., Pilet, G., Gómez-García, C. J. & Mitra, S. (2009). *Polyhedron.* **28**, 511–520.



CONCLUSION GENERALE

COMPOSES A TRANSFERT DE PROTONS :
Synthèse, Structure et Etudes des Différentes Interactions
Interatomiques

Le travail présenté dans cette thèse s'intègre dans le cadre d'un programme de recherche ayant pour objectif la synthèse et la caractérisation structurale de nouveaux matériaux à base d'anions minéraux et d'acides aminés aromatiques ainsi que des complexes de coordination à base de dérivés azotés. Cet axe de recherche vise l'obtention de composés à transfert de protons et des complexes de métaux de transition ayant des propriétés intéressantes et pouvant servir de modèles pour expliquer certains mécanismes bio-inorganiques en raison de leur richesse en liaisons hydrogène.

Dans ce contexte, notre travail s'intéresse plus particulièrement aux dérivés de l'acide aminométhylbenzoïque où trois nouveaux composés à transfert de protons ont été synthétisés et caractérisés principalement par les techniques de diffraction des RX sur monocristaux et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. De même, deux nouveaux complexes de cuivre et de composés azotés, l'un à base de pyrazole et l'autre à base d'éthylènediamine, ont été obtenus et explicitement étudiés.

Nous avons mené, dans la première partie de ce travail consacrée aux composés à transfert de protons, une étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristaux et par spectroscopie FTIR des trois nouveaux composés à transfert de protons obtenus à partir de deux acides aminés aromatiques (l'acide 2-amino-5-méthylbenzoïque et l'acide 2-amino-5-méthylbenzoïque) et d'acides inorganiques (l'acide perchlorique et l'acide nitrique), notamment : le perchlorate du 2-ammonio-5-méthyl-carboxybenzène, le nitrate du 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène et le perchlorate du 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène.

L'établissement de la *surface Hirshfeld* autour de ces composés sujets de la première partie de ce travail de thèse a permis de mener une analyse détaillée afin de déterminer les différentes interactions intermoléculaires conventionnelles et non-conventionnelles entre les différentes molécules constitutives de ces dérivés. Ainsi, la construction et la visualisation des différentes représentations et fonctions, caractéristiques de la *surface Hirshfeld* englobant ces matériaux, ont révélé que ces derniers sont construits principalement d'interactions de type N-H...O, O-H...O, C-H...O et C-H...H-C.

Ensuite, la deuxième partie de ce manuscrit, dédiée à la deuxième famille de composés sujets de cette thèse, nous a permis de rapporter les structures cristallines, d'attribuer les modes de vibrations des liaisons et de construire les graphes décrivant les différents réseaux de liaisons hydrogène présents au sein des deux nouveaux complexes de coordination de cuivre obtenus, en l'occurrence : le diaquabis (éthylènediamine- κ^2 N,N') cuivre (II) bis (sulfamérazinate) et le *Trans*-dichlorotetrakis (1*H*-pyrazole- κ N²) Cuivre(II).

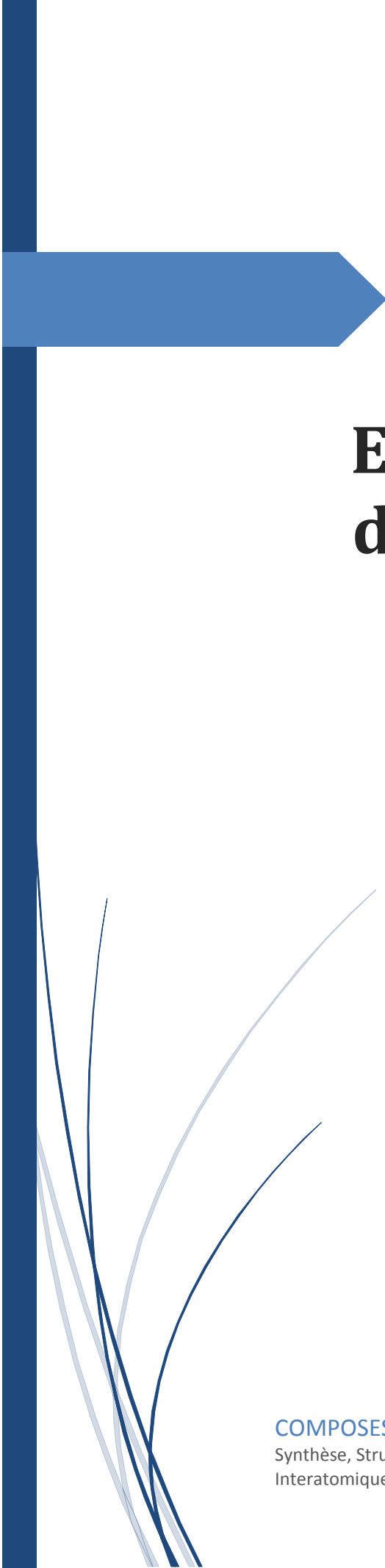
De plus, une analyse *Hirshfeld* explicite de toutes les interactions intermoléculaires a été également établie. Cette analyse a mis en évidence l'existence d'interactions O-H...O, O-H...N, N-H...O, N-H...N et C-H... π au sein du premier complexe. Toutefois, il s'est avéré que le deuxième complexe ayant le pyrazole pour ligand exhibe des interactions de type N-H...Cl, C-H...Cl, C-H...N, C-H...H-C et N-H...H-C.

En outre, des mesures de susceptibilité magnétique pour les deux complexes ont été faites dans l'intervalle 2-300K et ont démontré leur comportement paramagnétique et l'absence d'interactions magnétiques entre les centres métalliques des deux dérivés, et ce en conséquence de la longue distance mesurée entre ceux-ci. Des calculs de DFT ont été également entrepris sur le complexe de pyrazole, et ont reproduit les paramètres géométriques ainsi que les propriétés vibrationnelles obtenus expérimentalement.



ANNEXES

COMPOSES A TRANSFERT DE PROTONS :
Synthèse, Structure et Etudes des Différentes Interactions
Interatomiques

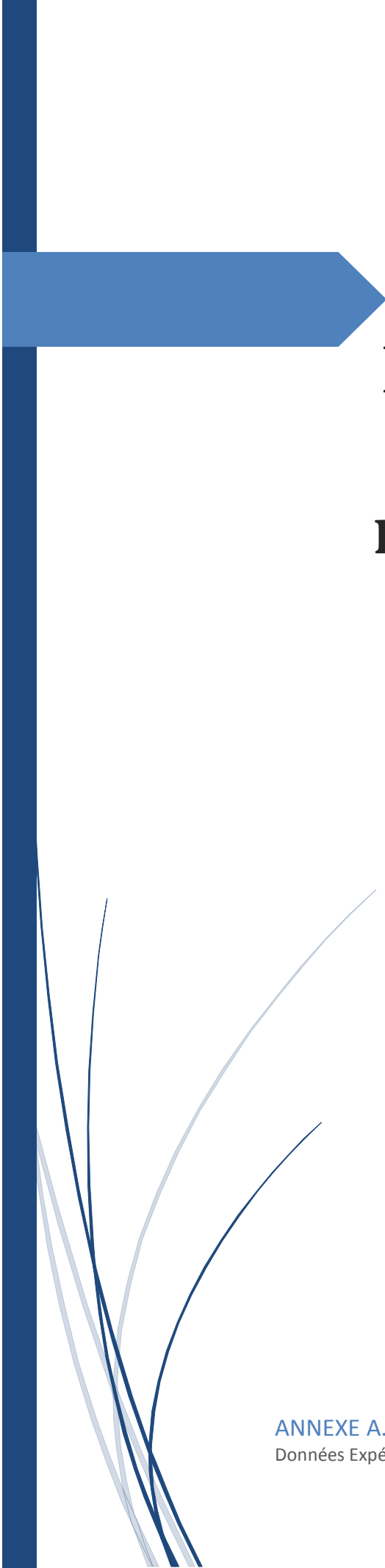


ANNEXE A.

Données Expérimentales des Composés à Transfert de Protons

COMPOSES A TRANSFERT DE PROTONS :

Synthèse, Structure et Etudes des Différentes Interactions
Interatomiques

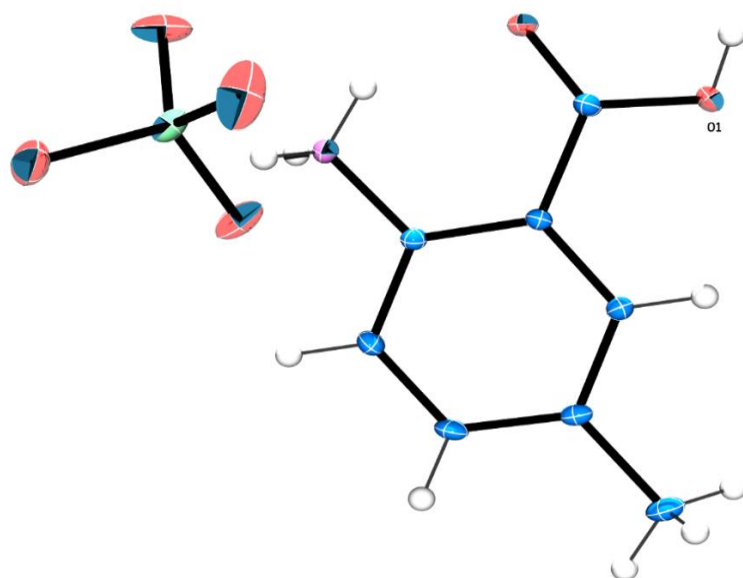


ANNEXE A1.

Perchlorate de 2-ammonio-5- méthylcarboxy benzène

ANNEXE A.

Données Expérimentales des Composés à Transfert de Protons



Perchlorate de 2-ammonio-5-méthylcarboxybenzène

Tableau A1.1. *Fréquences des bandes d'absorption mesurées à partir du spectre infrarouge du dérivé (P1).*

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3446F	v(O-H)	1310f	v(C-O)
3030F	v(N-H) + v(C-H) _{Ar}	1255F	δ(C-H) _{Ar}
2976–2938F	v _{as} (C-H) _{CH3}	1201F	v _{as} (C-N)
2857FL	v _s (C-H) _{CH3}	1148F	ρ(C-H) _{CH3}
2674f, 2495f, 2446f	Overtones	1115m	v _{as} (Cl-O) + v _s (C-N)
2242f, 1934f, 1880f	Overtones	1091m	ρ(N-H)
1698F	v(C=O)	977F	γ(C-H) _{Ar}
1619m	v(C=C)	913m	γ(O-H) + v _s (Cl-O)
1566m	γ(N-H)	832f	γ(C-H) _{Ar}
1544m	γ(C-H) _{CH3}	737m	δPh
1507F	δ(N-H)	626F	γ(Cl-O)
1485F	δ(C-H) _{CH3}	475f	δ(Cl-O)
1393F	δ(O-H)		

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

Tableau A1.2. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement pour (P1).

Crystal data	
$C_8H_{10}NO_2 \cdot ClO_4$	$Z = 4$
$M_r = 251.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$F(000) = 520$
Monoclinic, $P2_1/a$	$D_x = 1.539 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
$a = 7.3914(2) \text{ \AA}$	Mo K_α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 11.6712(10) \text{ \AA}$	$\mu = 0.37 \text{ mm}^{-1}$
$c = 12.5913(9) \text{ \AA}$	$T = 298 \text{ K}$
$\beta = 91.455(4)^\circ$	Prism, yellow
$V = 1085.86(12) \text{ \AA}^3$	$0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$
Data collection	
Bruker–Nonius KappaCCD diffractometer	$\theta_{\max} = 27.5^\circ$, $\theta_{\min} = 5.2^\circ$
31541 measured reflections	$h = -9 \rightarrow 9$
2503 independent reflections	$k = -15 \rightarrow 15$
1866 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -16 \rightarrow 16$
$R_{\text{int}} = 0.070$	
Refinement	
Refinement on F^2	Least-squares matrix: full
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.056$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.148$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0614P)^2 + 1.0043P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.03$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
2503 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.34 \text{ e \AA}^{-3}$
149 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.43 \text{ e \AA}^{-3}$

Tableau A1.3. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

$$(U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \mathbf{U}_{ij} \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j)$$

Atome	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Cl1	0.09327 (9)	0.35945 (6)	0.22732 (6)	0.0522 (3)
N1	0.5624 (3)	0.46532 (18)	0.17967 (17)	0.0426 (5)
H1A	0.5282	0.4871	0.1145	0.064*
H1B	0.4825	0.4156	0.2044	0.064*
H1C	0.6708	0.4323	0.1777	0.064*
O2	0.4669 (4)	0.62087 (19)	0.03279 (15)	0.0670 (7)
C2	0.5717 (3)	0.5656 (2)	0.24954 (18)	0.0351 (5)
O1	0.4553 (4)	0.80466 (18)	0.07413 (17)	0.0752 (8)
H1	0.4322	0.8109	0.0104	0.113*
C7	0.4841 (4)	0.6962 (2)	0.0975 (2)	0.0434 (6)
C6	0.5531 (3)	0.7682 (2)	0.28235 (19)	0.0392 (6)
H6	0.5319	0.8421	0.2575	0.047*
C5	0.6001 (3)	0.7516 (2)	0.3893 (2)	0.0419 (6)
C1	0.5373 (3)	0.6761 (2)	0.21164 (18)	0.0343 (5)
C4	0.6305 (4)	0.6403 (3)	0.4244 (2)	0.0484 (7)
H4	0.6606	0.6275	0.4956	0.058*
C3	0.6169 (4)	0.5477 (2)	0.3555 (2)	0.0460 (6)
H3	0.6381	0.4738	0.3805	0.055*
C8	0.6196 (5)	0.8523 (3)	0.4637 (2)	0.0614 (8)
H8A	0.6830	0.9130	0.4291	0.092*
H8B	0.6864	0.8293	0.5265	0.092*
H8C	0.5018	0.8787	0.4829	0.092*
O5	0.2178 (4)	0.4264 (2)	0.2889 (2)	0.0851 (9)
O3	0.1809 (4)	0.3235 (3)	0.1331 (2)	0.0972 (10)
O4	0.0487 (4)	0.2591 (2)	0.2851 (3)	0.0938 (9)
O6	-0.0633 (4)	0.4233 (3)	0.2059 (4)	0.1320 (15)

Tableau A1.4. Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C11	0.0444 (4)	0.0448 (4)	0.0672 (5)	-0.0017 (3)	-0.0005 (3)	-0.0178 (3)
N1	0.0517 (13)	0.0348 (11)	0.0410 (12)	0.0029 (10)	-0.0047 (9)	-0.0015 (9)
O2	0.118 (2)	0.0474 (12)	0.0350 (10)	0.0157 (12)	-0.0183 (11)	-0.0073 (9)
C2	0.0358 (12)	0.0369 (12)	0.0324 (11)	0.0008 (10)	-0.0027 (9)	-0.0015 (10)
O1	0.144 (2)	0.0404 (12)	0.0400 (11)	0.0111 (13)	-0.0146 (13)	0.0063 (9)
C7	0.0566 (16)	0.0425 (14)	0.0310 (13)	0.0059 (12)	-0.0005 (11)	0.0010 (11)
C6	0.0443 (14)	0.0376 (13)	0.0358 (12)	-0.0004 (11)	0.0014 (10)	-0.0026 (10)
C5	0.0394 (13)	0.0524 (15)	0.0340 (12)	-0.0065 (12)	0.0017 (10)	-0.0093 (11)
C1	0.0363 (12)	0.0382 (12)	0.0282 (11)	0.0003 (10)	0.0005 (9)	0.0009 (10)
C4	0.0530 (15)	0.0638 (18)	0.0279 (12)	-0.0046 (14)	-0.0070 (11)	0.0020 (12)
C3	0.0540 (16)	0.0439 (14)	0.0398 (13)	0.0019 (12)	-0.0074 (12)	0.0077 (12)
C8	0.070 (2)	0.069 (2)	0.0450 (16)	-0.0112 (17)	0.0005 (14)	-0.0212 (15)
O5	0.0733 (16)	0.0820 (18)	0.1003 (19)	-0.0255 (14)	0.0040 (14)	-0.0424 (16)
O3	0.097 (2)	0.146 (3)	0.0484 (14)	0.0154 (19)	-0.0075 (13)	-0.0265 (16)
O4	0.115 (2)	0.0617 (16)	0.105 (2)	-0.0219 (16)	0.0145 (18)	-0.0035 (15)
O6	0.0556 (16)	0.082 (2)	0.257 (5)	0.0174 (15)	-0.020 (2)	0.001 (3)

Tableau A1.5. Longueurs des liaisons (Å) au sein du composé (P1).

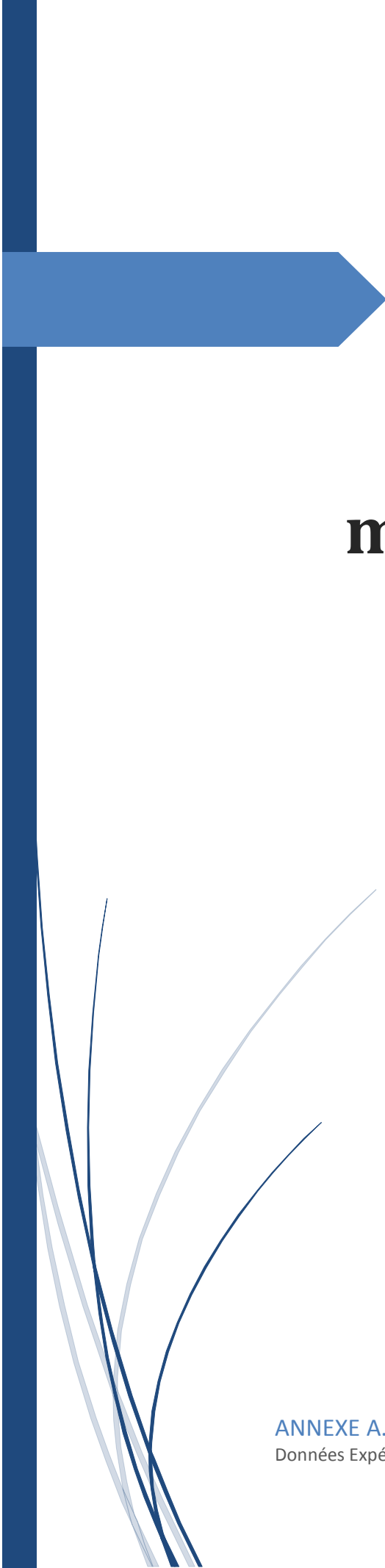
Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
C11—O6	1.397 (3)	C7—C1	1.499 (3)
C11—O5	1.422 (2)	C6—C5	1.396 (4)
C11—O4	1.422 (3)	C6—C1	1.398 (3)
C11—O3	1.429 (3)	C6—H6	0.9300
N1—C2	1.465 (3)	C5—C4	1.389 (4)
N1—H1A	0.8900	C5—C8	1.507 (4)
N1—H1B	0.8900	C4—C3	1.387 (4)
N1—H1C	0.8900	C4—H4	0.9300
O2—C7	1.203 (3)	C3—H3	0.9300
C2—C3	1.383 (3)	C8—H8A	0.9600
C2—C1	1.396 (3)	C8—H8B	0.9600
O1—C7	1.316 (3)	C8—H8C	0.9600
O1—H1	0.8200		

Tableau A1.6. Angles des liaisons (°) au sein du dérivé (PI).

Angle	Valeur	Angle	Valeur
O6—C11—O5	109.5 (2)	C5—C6—H6	119.2
O6—C11—O4	109.7 (2)	C1—C6—H6	119.2
O5—C11—O4	109.21 (19)	C4—C5—C6	118.0 (2)
O6—C11—O3	112.8 (3)	C4—C5—C8	121.3 (2)
O5—C11—O3	108.25 (18)	C6—C5—C8	120.6 (3)
O4—C11—O3	107.4 (2)	C2—C1—C6	118.7 (2)
C2—N1—H1A	109.5	C2—C1—C7	120.8 (2)
C2—N1—H1B	109.5	C6—C1—C7	120.4 (2)
H1A—N1—H1B	109.5	C3—C4—C5	121.4 (2)
C2—N1—H1C	109.5	C3—C4—H4	119.3
H1A—N1—H1C	109.5	C5—C4—H4	119.3
H1B—N1—H1C	109.5	C2—C3—C4	119.8 (3)
C3—C2—C1	120.4 (2)	C2—C3—H3	120.1
C3—C2—N1	117.7 (2)	C4—C3—H3	120.1
C1—C2—N1	121.8 (2)	C5—C8—H8A	109.5
C7—O1—H1	109.5	C5—C8—H8B	109.5
O2—C7—O1	122.5 (2)	H8A—C8—H8B	109.5
O2—C7—C1	123.8 (2)	C5—C8—H8C	109.5
O1—C7—C1	113.7 (2)	H8A—C8—H8C	109.5
C5—C6—C1	121.6 (2)	H8B—C8—H8C	109.5

Tableau A1.7. Angles de torsion (°) au sein du composé (PI).

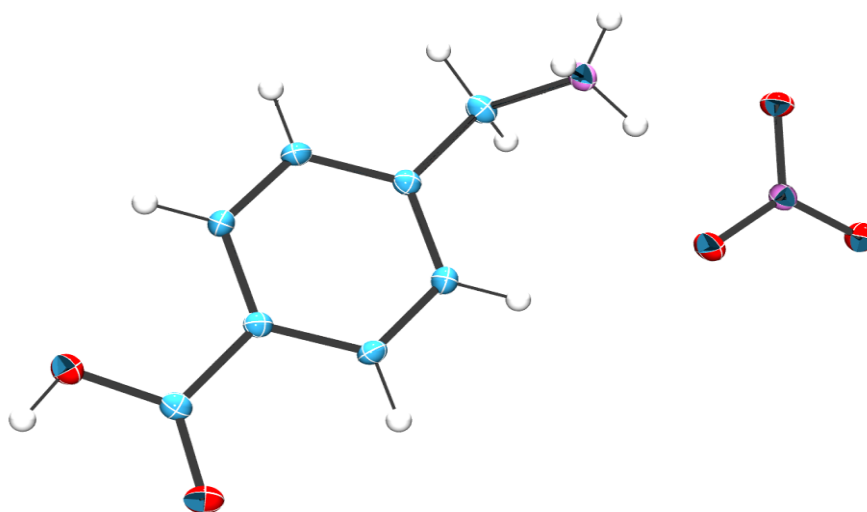
Angle de torsion	Valeur	Angle de torsion	Valeur
C1—C6—C5—C4	-0.2 (4)	O1—C7—C1—C2	179.7 (3)
C1—C6—C5—C8	178.9 (2)	O2—C7—C1—C6	-179.5 (3)
C3—C2—C1—C6	1.3 (4)	O1—C7—C1—C6	-0.3 (4)
N1—C2—C1—C6	-178.4 (2)	C6—C5—C4—C3	0.7 (4)
C3—C2—C1—C7	-178.6 (2)	C8—C5—C4—C3	-178.4 (3)
N1—C2—C1—C7	1.7 (4)	C1—C2—C3—C4	-0.9 (4)
C5—C6—C1—C2	-0.8 (4)	N1—C2—C3—C4	178.9 (2)
C5—C6—C1—C7	179.1 (2)	C5—C4—C3—C2	-0.2 (4)
O2—C7—C1—C2	0.4 (4)		



ANNEXE A2. Nitrate de 4- (ammonio- méthyl)carboxy benzène

ANNEXE A.

Données Expérimentales des Composés à Transfert de Protons



Nitrate de 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène

Tableau A2.1. Fréquences des bandes d'absorption mesurées à partir du spectre FTIR du composé (P2).

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3338F	$\nu(\text{O-H})$	1312m	$\nu(\text{C-O})$
3119FL	$\nu(\text{N-H})$	1283F	$\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
3006FL	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	1185f	$\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$
2910FL	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$	1177f	$\omega(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$
2875FL	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$	1123f	$\nu_{\text{s}}(\text{C-N})$
2669m, 2541f, 2396f	Overtones	1068f	$\rho(\text{N-H})$
1688F	$\nu(\text{C=O})$	1019f	$\nu_{\text{s}}(\text{N-O})$
1613m	$\nu(\text{C=C})$	975f	$\gamma(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
1592f	$\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$	906m	$\gamma(\text{O-H})$
1574f	$\delta(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$	824f	$\gamma(\text{N-O}) + \gamma(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
1516m	$\delta(\text{N-H})$	751m	$\rho(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$
1420L	$\delta(\text{O-H})$	690m	$\delta(\text{N-O})$
1385FL	$\nu_{\text{as}}(\text{N-O})$	615f	δPh

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

Tableau A2.2. Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le composé à transfert de protons (**P2**).

Crystal data	
$C_8H_{10}NO_2 \cdot NO_3$	$Z = 8$
$M_r = 214.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$F(000) = 896$
Monoclinic, $I2/a$	$D_x = 1.509 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 13.3114(10) \text{ \AA}$	Mo K_α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 6.0032(4) \text{ \AA}$	$\mu = 0.13 \text{ mm}^{-1}$
$c = 24.1094(15) \text{ \AA}$	$T = 298 \text{ K}$
$\beta = 101.854(5)^\circ$	Prism, colourless
$V = 1885.5(2) \text{ \AA}^3$	$0.35 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}$
Data collection	
Bruker-Nonius KappaCCD diffractometer	$\theta_{\max} = 27.5^\circ$, $\theta_{\min} = 5.1^\circ$
10974 measured reflections	$h = -17 \rightarrow 17$
2146 independent reflections	$k = -7 \rightarrow 7$
1379 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -31 \rightarrow 29$
$R_{\text{int}} = 0.073$	
Refinement	
Refinement on F^2	Least-squares matrix: full
$R[F^2 > 2s(F^2)] = 0.048$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.130$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0623P)^2 + 0.6027P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.01$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
2146 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.24 \text{ e \AA}^{-3}$
138 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.23 \text{ e \AA}^{-3}$

Tableau A2.3. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O5	0.88315 (13)	0.0791 (2)	0.47340 (6)	0.0495 (4)
O4	0.88508 (13)	-0.2807 (3)	0.47615 (6)	0.0526 (4)
C1	0.87993 (14)	0.3437 (3)	0.77345 (8)	0.0336 (4)
O2	0.92232 (13)	0.1378 (3)	0.85910 (6)	0.0550 (4)

Tableau A2.3. (Suite).

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

Tableau A2.4. Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O5	0.0683 (11)	0.0415 (8)	0.0379 (7)	-0.0013 (7)	0.0094 (7)	0.0050 (6)
O4	0.0735 (11)	0.0415 (9)	0.0424 (8)	-0.0072 (8)	0.0113 (7)	-0.0107 (7)
C1	0.0288 (10)	0.0355 (10)	0.0370 (10)	0.0001 (8)	0.0081 (8)	0.0036 (8)
O2	0.0630 (11)	0.0540 (10)	0.0447 (8)	0.0119 (8)	0.0036 (7)	0.0148 (7)
N2	0.0421 (10)	0.0417 (10)	0.0326 (8)	-0.0034 (8)	0.0070 (7)	-0.0033 (8)
O3	0.0922 (13)	0.0508 (9)	0.0352 (8)	-0.0002 (9)	0.0227 (8)	-0.0022 (7)
O1	0.0829 (12)	0.0502 (9)	0.0333 (7)	0.0053 (9)	0.0117 (8)	-0.0010 (7)
C3	0.0458 (12)	0.0330 (10)	0.0409 (10)	0.0070 (9)	0.0094 (9)	0.0081 (9)

Tableau A2.4. (Suite)

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0.0524 (11)	0.0412 (9)	0.0331 (8)	-0.0058 (8)	0.0117 (7)	-0.0074 (7)
C5	0.0466 (12)	0.0372 (11)	0.0395 (10)	0.0041 (9)	0.0117 (9)	-0.0029 (9)
C4	0.0309 (10)	0.0372 (10)	0.0359 (9)	-0.0012 (8)	0.0082 (7)	0.0021 (8)
C6	0.0412 (12)	0.0293 (10)	0.0434 (11)	0.0060 (8)	0.0094 (9)	0.0047 (8)
C7	0.0329 (10)	0.0438 (11)	0.0356 (10)	-0.0008 (9)	0.0045 (8)	0.0034 (9)
C8	0.0405 (11)	0.0520 (13)	0.0368 (10)	-0.0024 (10)	0.0074 (8)	0.0019 (9)
C2	0.0435 (11)	0.0338 (10)	0.0393 (10)	0.0053 (9)	0.0134 (8)	-0.0005 (8)

Tableau A2.5. Longueurs des liaisons (Å) au sein du composé à transfert de protons (P2).

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
O5—N2	1.255 (2)	N1—C8	1.486 (3)
O4—N2	1.243 (2)	N1—H1A	0.8900
C1—C2	1.384 (3)	N1—H1B	0.8900
C1—C6	1.386 (3)	N1—H1C	0.8900
C1—C7	1.487 (3)	C5—C4	1.384 (3)
O2—C7	1.210 (2)	C5—C6	1.385 (3)
N2—O3	1.242 (2)	C5—H5	0.9300
O1—C7	1.314 (2)	C4—C8	1.504 (3)
O1—H1	0.8200	C6—H6	0.9300
C3—C4	1.383 (3)	C8—H8A	0.9700
C3—C2	1.383 (3)	C8—H8B	0.9700
C3—H3	0.9300	C2—H2	0.9300
O5—N2	1.255 (2)	N1—C8	1.486 (3)

Tableau A2.6. Angles de liaisons (°) au sein du composé (P2).

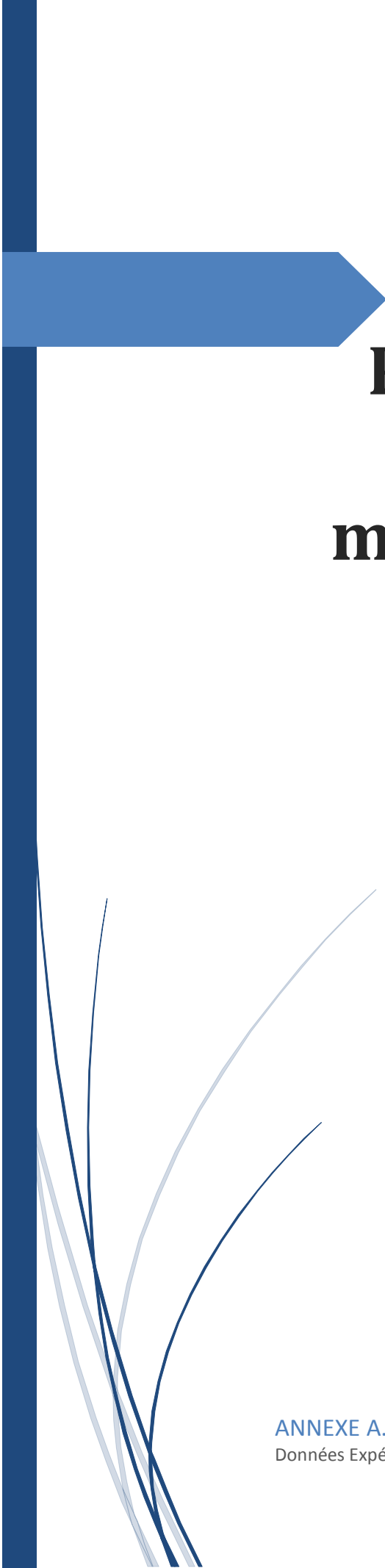
Angle	Valeur	Angle	Valeur
C2—C1—C6	119.31 (17)	C3—C4—C5	118.57 (17)
C2—C1—C7	121.33 (17)	C3—C4—C8	120.20 (18)
C6—C1—C7	119.35 (17)	C5—C4—C8	121.23 (18)
O3—N2—O4	121.29 (17)	C5—C6—C1	120.09 (18)

Tableau A2.6. (Suite)

Angle	Valeur	Angle	Valeur
O3—N2—O5	118.89 (16)	C5—C6—H6	120.0
O4—N2—O5	119.81 (15)	C1—C6—H6	120.0
C7—O1—H1	109.5	O2—C7—O1	123.30 (18)
C4—C3—C2	121.03 (18)	O2—C7—C1	123.01 (19)
C4—C3—H3	119.5	O1—C7—C1	113.67 (17)
C2—C3—H3	119.5	N1—C8—C4	112.09 (16)
C8—N1—H1A	109.5	N1—C8—H8A	109.2
C8—N1—H1B	109.5	C4—C8—H8A	109.2
H1A—N1—H1B	109.5	N1—C8—H8B	109.2
C8—N1—H1C	109.5	C4—C8—H8B	109.2
H1A—N1—H1C	109.5	H8A—C8—H8B	107.9
H1B—N1—H1C	109.5	C3—C2—C1	120.11 (18)
C4—C5—C6	120.87 (18)	C3—C2—H2	119.9
C4—C5—H5	119.6	C1—C2—H2	119.9
C6—C5—H5	119.6		

Tableau A2.7. Angles de torsion (°) au sein du composé (P2).

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

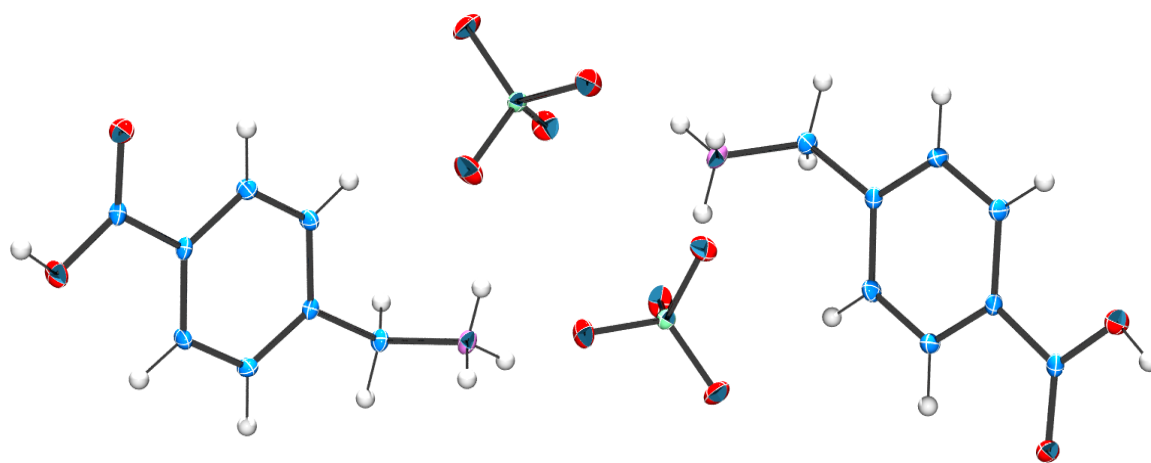


ANNEXE A3.

Perchlorate de 4-(ammonio- méthyl)carboxy benzène

ANNEXE A.

Données Expérimentales des Composés à Transfert de Protons



Perchlorate de 4-(ammoniométhyl) carboxybenzène

Tableau A3.1. Fréquences des bandes d'absorption mesurées à partir du spectre infrarouge du composé (P3).

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3337F	$\nu(\text{O-H})$	1317m	$\nu(\text{C-O})$
3118mL	$\nu(\text{N-H})$	1290F	$\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
3004mL	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	1185m	$\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$
2915FL	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$	1144f	$\omega(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$
2874FL	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$	1115F	$\nu_{\text{as}}(\text{Cl-O}) + \nu_{\text{s}}(\text{C-N})$
2674f	Overtones	1086F	$\rho(\text{N-H})$
2540f	Overtones	972f	$\gamma(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
2396f	Overtones	932f	$\nu_{\text{s}}(\text{Cl-O})$
1689F	$\nu(\text{C=O})$	907m	$\gamma(\text{O-H})$
1614m	$\nu(\text{C=C})$	824f	$\gamma(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
1592f	$\delta_{\text{as}}(\text{N-H})$	774f	Ring breath
1573f	$\delta(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$	753m	$\rho(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$
1514m	$\delta(\text{N-H})$	699m	δPh
1423F	$\delta(\text{O-H})$	615f	$\gamma(\text{Cl-O})$
1383m	$\omega(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$	471	$\delta(\text{Cl-O})$

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

Tableau A3.2. Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le composé à transfert de protons (**P3**).

Crystal data	
$C_8H_{10}NO_2 \cdot ClO_4$	$V = 1030.56(16) \text{ \AA}^3$
$M_r = 251.62 \text{ g.mol}^{-1}$	$Z = 4$
Triclinic, $P\bar{1}$	$F(000) = 520$
$a = 4.9634(4) \text{ \AA}$	$D_x = 1.622 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 12.9992(11) \text{ \AA}$	Mo K_α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 16.5405(17) \text{ \AA}$	$\mu = 0.39 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 75.125(8)^\circ$	$T = 298 \text{ K}$
$\beta = 88.907(7)^\circ$	Prism, colourless
$\gamma = 87.706(6)^\circ$	$0.25 \times 0.13 \times 0.05 \text{ mm}$
Data collection	
Bruker-Nonius KappaCCD diffractometer	$\theta_{\max} = 27.5^\circ$, $\theta_{\min} = 5.1^\circ$
30848 measured reflections	$h = -6 \rightarrow 6$
4751 independent reflections	$k = -16 \rightarrow 16$
2918 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -21 \rightarrow 21$
$R_{\text{int}} = 0.131$	
Refinement	
Refinement on F^2	Least-squares matrix: full
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.055$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.118$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0365P)^2 + 0.7374P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.01$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
4751 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.32 \text{ e \AA}^{-3}$
290 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.33 \text{ e \AA}^{-3}$

Tableau A3.3. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

Atome	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
C11A	0.99712 (14)	0.10192 (6)	0.58213 (5)	0.0301 (2)
C11B	0.95503 (14)	0.40584 (6)	0.41075 (5)	0.0315 (2)
O2B	-0.2601 (4)	0.51342 (17)	0.06557 (15)	0.0419 (6)
O1B	-0.3445 (4)	0.36876 (18)	0.02148 (15)	0.0429 (6)
H1B	-0.4542	0.4102	-0.0076	0.064*
O2A	-0.2515 (4)	-0.01529 (17)	0.93540 (15)	0.0403 (6)
O1A	-0.3609 (5)	0.13082 (18)	0.97905 (15)	0.0449 (6)
H1A	-0.4690	0.0908	1.0080	0.067*
N1B	0.4350 (5)	0.1573 (2)	0.39003 (16)	0.0358 (6)
H1B1	0.5486	0.1186	0.4278	0.054*
H1B2	0.4114	0.2220	0.3985	0.054*
H1B3	0.2772	0.1260	0.3949	0.054*
C1B	-0.0069 (6)	0.3526 (2)	0.12364 (18)	0.0274 (6)
N1A	0.4226 (5)	0.3349 (2)	0.61052 (17)	0.0381 (7)
H1A1	0.5328	0.3733	0.5724	0.057*
H1A2	0.4135	0.2699	0.6026	0.057*
H1A3	0.2589	0.3663	0.6056	0.057*
C6B	0.0354 (6)	0.2445 (2)	0.12906 (19)	0.0313 (7)
H6B	-0.0579	0.2125	0.0944	0.038*
O3A	0.9194 (5)	0.00566 (19)	0.64015 (17)	0.0537 (7)
C1A	-0.0141 (6)	0.1429 (2)	0.87739 (19)	0.0281 (7)
O4A	0.8904 (5)	0.1087 (2)	0.50093 (16)	0.0495 (6)
C4A	0.3440 (6)	0.2618 (2)	0.76253 (19)	0.0289 (7)
C6A	0.0120 (6)	0.2499 (2)	0.8726 (2)	0.0347 (7)
H6A	-0.0898	0.2823	0.9076	0.042*
C8A	0.5282 (6)	0.3269 (3)	0.6963 (2)	0.0355 (7)
H8A1	0.5407	0.3977	0.7047	0.043*
H8A2	0.7077	0.2936	0.7015	0.043*
C8B	0.5487 (6)	0.1665 (2)	0.30411 (19)	0.0310 (7)
H8B1	0.5770	0.0959	0.2952	0.037*

Tableau A3.3. (Suite)

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
H8B2	0.7220	0.1997	0.2991	0.037*
C4B	0.3603 (5)	0.2320 (2)	0.23820 (18)	0.0265 (6)
O3B	0.9994 (6)	0.5061 (2)	0.35287 (18)	0.0643 (8)
O5A	1.2861 (4)	0.1025 (2)	0.57574 (16)	0.0529 (7)
C3A	0.3263 (6)	0.1529 (2)	0.7704 (2)	0.0336 (7)
H3A	0.4352	0.1196	0.7376	0.040*
C3B	0.3250 (6)	0.3411 (2)	0.2293 (2)	0.0318 (7)
H3B	0.4255	0.3741	0.2616	0.038*
C7B	-0.2151 (6)	0.4180 (2)	0.06681 (19)	0.0301 (7)
C2A	0.1464 (6)	0.0945 (2)	0.8271 (2)	0.0340 (7)
H2A	0.1327	0.0221	0.8316	0.041*
C5B	0.2184 (6)	0.1849 (2)	0.1867 (2)	0.0326 (7)
H5B	0.2461	0.1126	0.1907	0.039*
C2B	0.1416 (6)	0.4005 (2)	0.1727 (2)	0.0336 (7)
H2B	0.1178	0.4732	0.1676	0.040*
O5B	1.2079 (5)	0.3556 (2)	0.43975 (18)	0.0575 (7)
C7A	-0.2203 (6)	0.0795 (2)	0.93370 (19)	0.0298 (7)
C5A	0.1918 (6)	0.3088 (2)	0.8150 (2)	0.0343 (7)
H5A	0.2095	0.3807	0.8117	0.041*
O6B	0.8154 (6)	0.3395 (2)	0.37080 (19)	0.0664 (8)
O4B	0.7983 (5)	0.4251 (2)	0.47970 (17)	0.0595 (8)
O6A	0.9002 (6)	0.1911 (2)	0.61098 (18)	0.0596 (7)

Tableau A3.4. Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C11A	0.0270 (4)	0.0321 (4)	0.0294 (4)	0.0010 (3)	-0.0023 (3)	-0.0048 (3)
C11B	0.0287 (4)	0.0336 (4)	0.0308 (4)	-0.0048 (3)	0.0027 (3)	-0.0053 (3)
O2B	0.0449 (13)	0.0343 (13)	0.0445 (15)	0.0110 (10)	-0.0162 (11)	-0.0075 (11)
O1B	0.0443 (13)	0.0448 (14)	0.0425 (15)	0.0128 (10)	-0.0215 (11)	-0.0169 (11)

Tableau A3.4. (Suite)

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O2A	0.0462 (13)	0.0366 (13)	0.0389 (14)	-0.0141 (10)	0.0131 (10)	-0.0106 (11)
O1A	0.0465 (14)	0.0452 (14)	0.0452 (15)	-0.0140 (11)	0.0208 (11)	-0.0152 (12)
N1B	0.0338 (14)	0.0409 (15)	0.0275 (15)	-0.0007 (11)	-0.0086 (11)	0.0014 (12)
C1B	0.0264 (15)	0.0336 (16)	0.0203 (16)	0.0028 (12)	-0.0024 (12)	-0.0039 (12)
N1A	0.0390 (15)	0.0383 (15)	0.0315 (16)	-0.0037 (12)	0.0101 (12)	0.0008 (12)
C6B	0.0374 (17)	0.0319 (17)	0.0270 (17)	0.0005 (13)	-0.0095 (13)	-0.0116 (13)
O3A	0.0601 (16)	0.0427 (14)	0.0501 (17)	-0.0156 (12)	0.0025 (13)	0.0051 (12)
C1A	0.0301 (15)	0.0318 (16)	0.0211 (16)	-0.0031 (12)	0.0000 (12)	-0.0043 (12)
O4A	0.0467 (14)	0.0633 (16)	0.0386 (15)	0.0086 (12)	-0.0206 (11)	-0.0131 (12)
C4A	0.0271 (15)	0.0366 (17)	0.0229 (16)	-0.0053 (12)	0.0004 (12)	-0.0070 (13)
C6A	0.0393 (17)	0.0331 (17)	0.0318 (19)	-0.0028 (13)	0.0110 (14)	-0.0092 (14)
C8A	0.0341 (17)	0.0394 (18)	0.0341 (19)	-0.0106 (14)	0.0091 (14)	-0.0110 (15)
C8B	0.0293 (15)	0.0360 (17)	0.0259 (17)	0.0044 (12)	-0.0058 (13)	-0.0052 (13)
C4B	0.0245 (14)	0.0317 (16)	0.0213 (15)	0.0018 (11)	0.0009 (11)	-0.0037 (12)
O3B	0.084 (2)	0.0414 (15)	0.0540 (19)	-0.0007 (13)	0.0197 (15)	0.0106 (13)
O5A	0.0247 (12)	0.0839 (19)	0.0465 (16)	-0.0056 (11)	-0.0008 (11)	-0.0093 (14)
C3A	0.0346 (16)	0.0384 (18)	0.0304 (18)	-0.0025 (13)	0.0076 (13)	-0.0138 (14)
C3B	0.0330 (16)	0.0325 (17)	0.0319 (18)	-0.0011 (13)	-0.0086 (13)	-0.0112 (14)
C7B	0.0305 (16)	0.0356 (18)	0.0226 (16)	0.0031 (13)	-0.0027 (12)	-0.0052 (13)
C2A	0.0424 (18)	0.0300 (16)	0.0310 (18)	-0.0068 (13)	0.0059 (14)	-0.0097 (14)
C5B	0.0392 (17)	0.0239 (15)	0.0337 (18)	0.0031 (12)	-0.0068 (14)	-0.0055 (13)
C2B	0.0384 (17)	0.0284 (16)	0.0335 (19)	0.0063 (13)	-0.0083 (14)	-0.0076 (14)
O5B	0.0406 (14)	0.0689 (18)	0.0626 (19)	0.0146 (12)	-0.0161 (13)	-0.0174 (14)
C7A	0.0314 (16)	0.0367 (18)	0.0207 (16)	-0.0031 (13)	0.0004 (12)	-0.0059 (13)
C5A	0.0419 (18)	0.0271 (16)	0.0334 (19)	-0.0055 (13)	0.0047 (14)	-0.0070 (14)
O6B	0.0624 (18)	0.079 (2)	0.071 (2)	-0.0199 (15)	-0.0096 (15)	-0.0397 (17)
O4B	0.0611 (17)	0.0658 (18)	0.0572 (19)	-0.0222 (13)	0.0349 (14)	-0.0256 (15)
O6A	0.0776 (19)	0.0453 (15)	0.0605 (19)	0.0146 (13)	-0.0001 (15)	-0.0243 (13)

Tableau A3.5. Longueurs des liaisons (Å) au sein du composé (**P3**).

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
C11A—O6A	1.426 (3)	C6B—C5B	1.389 (4)
C11A—O3A	1.430 (2)	C6B—H6B	0.9300
C11A—O4A	1.433 (2)	C1A—C6A	1.384 (4)
C11A—O5A	1.436 (2)	C1A—C2A	1.388 (4)
C11B—O6B	1.421 (3)	C1A—C7A	1.494 (4)
C11B—O5B	1.424 (2)	C4A—C5A	1.380 (4)
C11B—O3B	1.427 (2)	C4A—C3A	1.395 (4)
C11B—O4B	1.437 (3)	C4A—C8A	1.516 (4)
O2B—C7B	1.246 (4)	C6A—C5A	1.392 (4)
O1B—C7B	1.297 (4)	C6A—H6A	0.9300
O1B—H1B	0.8200	C8A—H8A1	0.9700
O2A—C7A	1.241 (4)	C8A—H8A2	0.9700
O1A—C7A	1.302 (4)	C8B—C4B	1.513 (4)
O1A—H1A	0.8200	C8B—H8B1	0.9700
N1B—C8B	1.497 (4)	C8B—H8B2	0.9700
N1B—H1B1	0.8900	C4B—C5B	1.386 (4)
N1B—H1B2	0.8900	C4B—C3B	1.391 (4)
N1B—H1B3	0.8900	C3A—C2A	1.382 (4)
C1B—C2B	1.382 (4)	C3A—H3A	0.9300
C1B—C6B	1.392 (4)	C3B—C2B	1.381 (4)
C1B—C7B	1.494 (4)	C3B—H3B	0.9300
N1A—C8A	1.499 (4)	C2A—H2A	0.9300
N1A—H1A1	0.8900	C5B—H5B	0.9300
N1A—H1A2	0.8900	C2B—H2B	0.9300
N1A—H1A3	0.8900	C5A—H5A	0.9300

Tableau A3.6. Angles de liaisons (°) au sein du composé (P3).

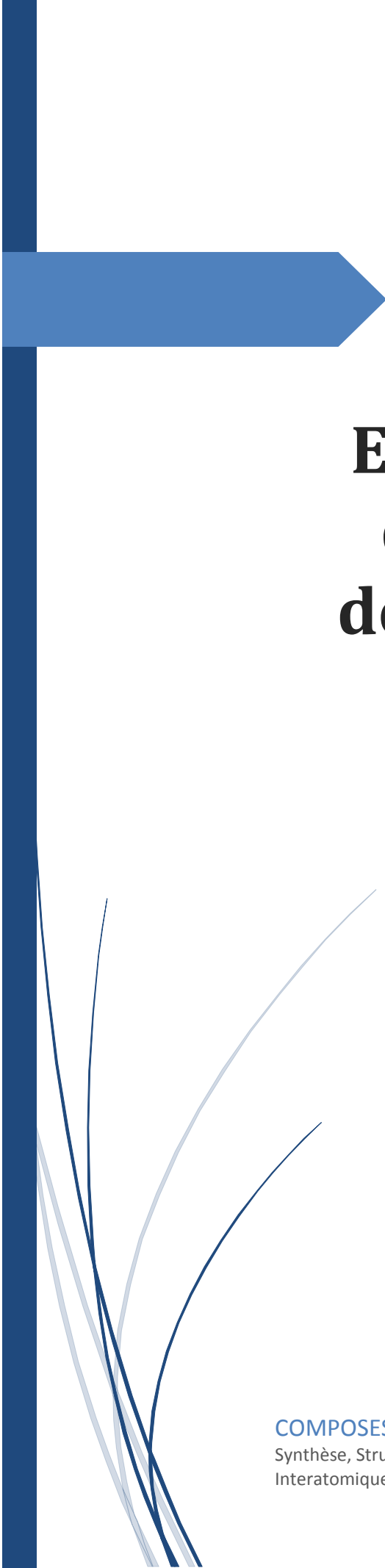
Angle	Valeur	Angle	Valeur
O6A—C11A—O3A	109.51 (17)	C5A—C6A—H6A	120.2
O6A—C11A—O4A	109.77 (16)	N1A—C8A—C4A	110.6 (2)
O3A—C11A—O4A	110.47 (16)	N1A—C8A—H8A1	109.5
O6A—C11A—O5A	109.44 (17)	C4A—C8A—H8A1	109.5
O3A—C11A—O5A	109.14 (15)	N1A—C8A—H8A2	109.5
O4A—C11A—O5A	108.48 (15)	C4A—C8A—H8A2	109.5
O6B—C11B—O5B	109.23 (18)	H8A1—C8A—H8A2	108.1
O6B—C11B—O3B	109.78 (19)	N1B—C8B—C4B	110.9 (2)
O5B—C11B—O3B	109 (11)	N1B—C8B—H8B1	109.5
O6B—C11B—O4B	110.38 (17)	C4B—C8B—H8B1	109.5
O5B—C11B—O4B	109.99 (18)	N1B—C8B—H8B2	109.5
O3B—C11B—O4B	108.07 (16)	C4B—C8B—H8B2	109.5
C7B—O1B—H1B	109.5	H8B1—C8B—H8B2	108.1
C7A—O1A—H1A	109.5	C5B—C4B—C3B	119.1 (3)
C8B—N1B—H1B1	109.5	C5B—C4B—C8B	121.0 (3)
C8B—N1B—H1B2	109.5	C3B—C4B—C8B	119.9 (3)
H1B1—N1B—H1B2	109.5	C2A—C3A—C4A	119.9 (3)
C8B—N1B—H1B3	109.5	C2A—C3A—H3A	120.1
H1B1—N1B—H1B3	109.5	C4A—C3A—H3A	120.1
H1B2—N1B—H1B3	109.5	C2B—C3B—C4B	120.4 (3)
C2B—C1B—C6B	119.9 (3)	C2B—C3B—H3B	119.8
C2B—C1B—C7B	118.9 (3)	C4B—C3B—H3B	119.8
C6B—C1B—C7B	121.3 (3)	O2B—C7B—O1B	123.5 (3)
C8A—N1A—H1A1	109.5	O2B—C7B—C1B	120.6 (3)
C8A—N1A—H1A2	109.5	O1B—C7B—C1B	115.8 (3)
H1A1—N1A—H1A2	109.5	C3A—C2A—C1A	120.6 (3)
C8A—N1A—H1A3	109.5	C3A—C2A—H2A	119.7
H1A1—N1A—H1A3	109.5	C1A—C2A—H2A	119.7
H1A2—N1A—H1A3	109.5	C4B—C5B—C6B	120.8 (3)
C5B—C6B—C1B	119.4 (3)	C4B—C5B—H5B	119.6
C5B—C6B—H6B	120.3	C6B—C5B—H5B	119.6

Tableau A3.7. (Suite)

Angle	Valeur	Angle	Valeur
C1B—C6B—H6B	120.3	C3B—C2B—C1B	120.3 (3)
C6A—C1A—C2A	119.8 (3)	C3B—C2B—H2B	119.8
C6A—C1A—C7A	120.9 (3)	C1B—C2B—H2B	119.8
C2A—C1A—C7A	119.3 (3)	O2A—C7A—O1A	123.7 (3)
C5A—C4A—C3A	119.3 (3)	O2A—C7A—C1A	120.9 (3)
C5A—C4A—C8A	121.1 (3)	O1A—C7A—C1A	115.3 (3)
C3A—C4A—C8A	119.6 (3)	C4A—C5A—C6A	120.9 (3)
C1A—C6A—C5A	119.5 (3)	C4A—C5A—H5A	119.6
C1A—C6A—H6A	120.2	C6A—C5A—H5A	119.6

Tableau A3.8. Angles de torsion (°) au sein du composé (P3).

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

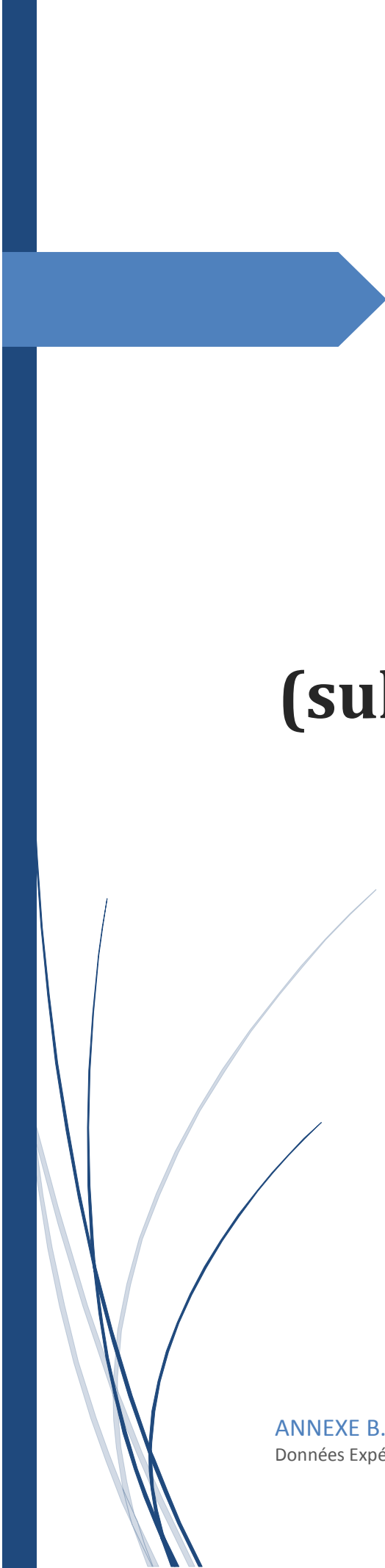


ANNEXE B.

Données Expérimentales des Complexes de Coordination

COMPOSES A TRANSFERT DE PROTONS :

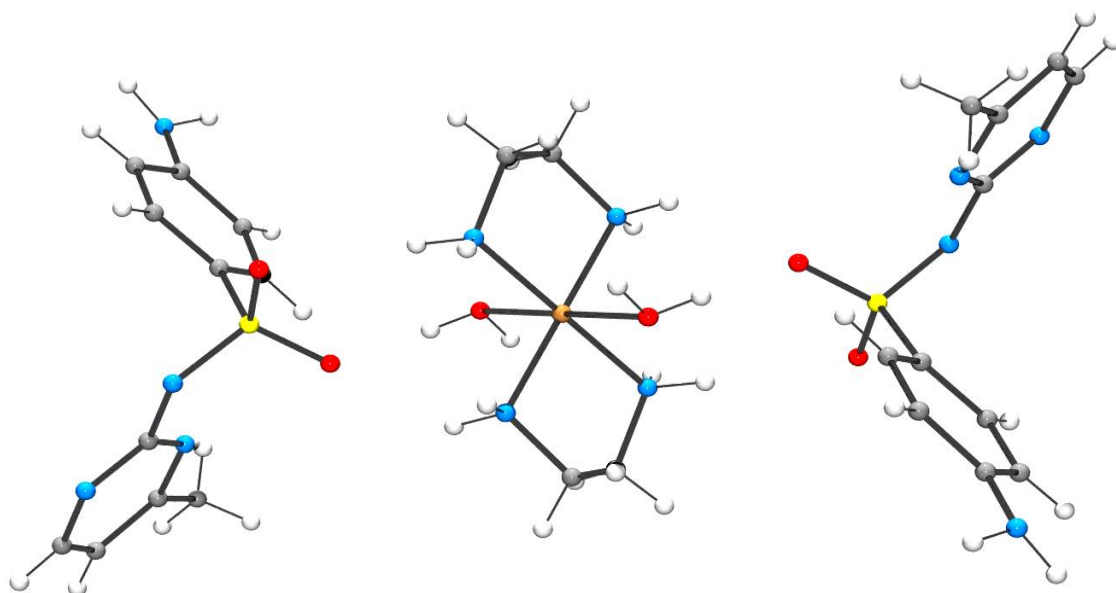
Synthèse, Structure et Etudes des Différentes Interactions
Interatomiques



ANNEXE B1.
Diaquabis
(Éthylènedi-
amine- κ^2 N,N')
Cuivre (II) bis
(sulfamérazinate)

ANNEXE B.

Données Expérimentales des Complexes de Coordination



Diaquabis (Éthylènediamine- $\kappa^2 N,N'$) Cuivre (II) bis (sulfamérazinate)

Tableau B1.1. Bandes d'absorption du spectre infrarouge enregistré pour le complexe (C1).

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3380f	v(-OH)	1300m	$\delta(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
3300m	v(-NH ₂)	1180m	$\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$
3170m	v(-CH)Ar	1160m	$\nu_{\text{s}}(-\text{SO}_2)$
2950m	v(-CH ₃)	1110m	$\nu_{\text{s}}(\text{C-N})$
2910m	$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2)$	975m	$\gamma(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
2850m	$\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2)$	900m	v(SN)
2790f, 2700f, 2650f	Overtones	820F	$\gamma(\text{C-H})_{\text{Ar-}}$
2550f, 2500f	Overtones	800m	$\delta(\text{N=C-C})$
1660m	$\delta(\text{NH}_2)$	760m	$\rho(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$
1640m	$\delta(\text{H}_2\text{O}) + \nu_{\text{as}}(\text{C=C})$	680F	δPh
1570m	$\nu_{\text{as}}(\text{C=C})$	650F	δPh
1547F	$\gamma(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$	600m	$\delta(-\text{SO}_2)$
1470m	$\delta(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$	550F	v(Cu-N)

Tableau B1.1. (Suite)

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1441m	$\delta(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$	500f	$\omega(-\text{SO}_2)$
1360F	$\nu_{\text{as}}(-\text{SO}_2)$	420F	$\nu(\text{Cu-O})$
1310F	$\omega(\text{C-H})_{\text{CH}_2}$		

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

Tableau B1.2. Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement du complexe de coordination (C1).

Crystal data	
$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{CuN}_{12}\text{O}_6\text{S}_2$	$V = 866.40(9) \text{ \AA}^3$
$M_r = 746.37$	$Z = 1$
Triclinic, $P\bar{1}$	$F(000) = 391$
$a = 7.5429(4) \text{ \AA}$	$D_x = 1.430 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 8.1800(5) \text{ \AA}$	Mo K_α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 14.8434(8) \text{ \AA}$	$\mu = 0.81 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 75.299(5)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$
$\beta = 82.800(5)^\circ$	Block, blue
$\gamma = 78.873(5)^\circ$	$0.41 \times 0.36 \times 0.17 \text{ mm}$
Data collection	
Oxford Diffraction Gemini diffractometer	$\theta_{\text{max}} = 29.3^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.9^\circ$
4738 measured reflections	$h = -10 \rightarrow 7$
4020 independent reflections	$k = -9 \rightarrow 11$
3361 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -20 \rightarrow 18$
$R_{\text{int}} = 0.019$	

Tableau B1.2. (Suite)

Refinement	
Refinement on F^2	Least-squares matrix: full
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.097$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0359P)^2 + 0.4528P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.05$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
4020 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.33 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
215 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.37 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Tableau B1.3. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.5000	0.0000	0.0000	0.03125 (12)
S1	0.93675 (7)	0.08503 (7)	0.18420 (3)	0.03008 (13)
O1	0.7864 (2)	-0.0054 (2)	0.18937 (11)	0.0386 (4)
O2	1.0054 (2)	0.1546 (2)	0.08906 (10)	0.0427 (4)
C20	0.8896 (3)	0.5351 (3)	0.25273 (15)	0.0354 (5)
H20	0.9614	0.6189	0.2450	0.043*
N13	0.9256 (2)	-0.0906 (2)	0.37617 (12)	0.0347 (4)
C21	0.9576 (3)	0.3893 (3)	0.22152 (15)	0.0345 (5)
H21	1.0743	0.3759	0.1924	0.041*
C16	0.8532 (3)	0.2613 (3)	0.23311 (14)	0.0290 (4)
O1W	0.4227 (2)	0.1071 (3)	0.14692 (12)	0.0551 (5)
C12	0.9149 (3)	-0.1727 (3)	0.46615 (16)	0.0434 (6)
C11	1.0858 (3)	-0.1138 (3)	0.32649 (15)	0.0310 (4)
N11	1.1063 (2)	-0.0307 (2)	0.23427 (12)	0.0325 (4)
N12	1.2372 (3)	-0.2157 (3)	0.36033 (14)	0.0469 (5)
C15	0.7356 (4)	-0.1428 (4)	0.5202 (2)	0.0659 (8)
H15A	0.6834	-0.0236	0.5028	0.099*
H15B	0.7520	-0.1750	0.5858	0.099*

Tableau B1.3. (Suite)

Atome	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
H15C	0.6561	-0.2105	0.5066	0.099*
C13	1.0633 (4)	-0.2793 (4)	0.50601 (19)	0.0652 (9)
H13	1.0572	-0.3370	0.5687	0.078*
C14	1.2192 (4)	-0.2967 (4)	0.4501 (2)	0.0657 (9)
H14	1.3199	-0.3699	0.4761	0.079*
C17	0.6812 (3)	0.2811 (3)	0.27905 (14)	0.0323 (5)
H17	0.6123	0.1942	0.2895	0.039*
N14	0.6421 (3)	0.7043 (3)	0.32649 (17)	0.0488 (5)
C19	0.7133 (3)	0.5595 (3)	0.29607 (15)	0.0327 (5)
C18	0.6118 (3)	0.4279 (3)	0.30925 (15)	0.0343 (5)
H18	0.4956	0.4400	0.3389	0.041*
N1	0.6740 (3)	-0.2106 (2)	0.05256 (13)	0.0384 (4)
H1NA	0.7746	-0.2186	0.0145	0.046*
H1NB	0.7038	-0.2062	0.1080	0.046*
N2	0.3089 (3)	-0.1505 (2)	0.04393 (14)	0.0397 (4)
H2NA	0.2183	-0.0999	0.0772	0.048*
H2NB	0.2644	-0.1681	-0.0049	0.048*
C1	0.5848 (3)	-0.3587 (3)	0.06232 (17)	0.0454 (6)
H1A	0.6484	-0.4585	0.1036	0.055*
H1B	0.5856	-0.3842	0.0019	0.055*
C2	0.3929 (4)	-0.3160 (3)	0.10212 (18)	0.0475 (6)
H2A	0.3254	-0.4055	0.1017	0.057*
H2B	0.3917	-0.3072	0.1661	0.057*
H14A	0.5169	0.7352	0.3264	0.050*
H14B	0.7011	0.8010	0.3119	0.050*
H1W	0.5101	0.0795	0.1820	0.050*
H2W	0.3232	0.0599	0.1820	0.050*

Tableau B1.4. Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0291 (2)	0.0302 (2)	0.0334 (2)	-0.00225 (15)	-0.00634 (15)	-0.00569 (15)
S1	0.0257 (3)	0.0345 (3)	0.0295 (3)	-0.0024 (2)	-0.0030 (2)	-0.0079 (2)
O1	0.0305 (8)	0.0411 (9)	0.0488 (9)	-0.0061 (7)	-0.0087 (7)	-0.0156 (7)
O2	0.0432 (9)	0.0525 (10)	0.0277 (8)	-0.0025 (8)	0.0009 (7)	-0.0066 (7)
C20	0.0292 (11)	0.0323 (12)	0.0452 (12)	-0.0109 (9)	-0.0030 (9)	-0.0056 (10)
N13	0.0300 (9)	0.0369 (10)	0.0354 (10)	-0.0041 (8)	-0.0007 (8)	-0.0071 (8)
C21	0.0246 (10)	0.0390 (12)	0.0381 (12)	-0.0075 (9)	0.0004 (9)	-0.0051 (9)
C16	0.0275 (10)	0.0282 (10)	0.0294 (10)	-0.0025 (8)	-0.0047 (8)	-0.0035 (8)
O1W	0.0365 (9)	0.0874 (14)	0.0414 (10)	-0.0189 (9)	-0.0090 (7)	-0.0056 (9)
C12	0.0428 (13)	0.0493 (15)	0.0367 (12)	-0.0103 (11)	0.0000 (10)	-0.0068 (11)
C11	0.0270 (10)	0.0300 (11)	0.0366 (11)	-0.0028 (8)	-0.0029 (8)	-0.0099 (9)
N11	0.0231 (9)	0.0370 (10)	0.0342 (9)	-0.0004 (7)	-0.0007 (7)	-0.0066 (8)
N12	0.0329 (10)	0.0558 (13)	0.0437 (12)	0.0082 (9)	-0.0079 (9)	-0.0061 (10)
C15	0.0537 (17)	0.087 (2)	0.0487 (16)	-0.0136 (16)	0.0144 (13)	-0.0092 (15)
C13	0.0594 (18)	0.082 (2)	0.0379 (14)	0.0001 (16)	-0.0060 (13)	0.0082 (14)
C14	0.0506 (17)	0.078 (2)	0.0508 (17)	0.0136 (15)	-0.0142 (13)	0.0038 (15)
C17	0.0303 (11)	0.0299 (11)	0.0362 (11)	-0.0091 (9)	-0.0002 (9)	-0.0053 (9)
N14	0.0372 (11)	0.0357 (11)	0.0781 (15)	-0.0080 (9)	0.0029 (10)	-0.0239 (10)
C19	0.0316 (11)	0.0300 (11)	0.0357 (11)	-0.0049 (9)	-0.0051 (9)	-0.0050 (9)
C18	0.0252 (10)	0.0361 (12)	0.0397 (12)	-0.0047 (9)	0.0017 (9)	-0.0075 (9)
N1	0.0359 (10)	0.0388 (11)	0.0353 (10)	0.0005 (8)	-0.0066 (8)	-0.0037 (8)
N2	0.0352 (10)	0.0417 (11)	0.0429 (11)	-0.0046 (8)	-0.0037 (8)	-0.0141 (9)
C1	0.0549 (15)	0.0320 (12)	0.0446 (14)	-0.0010 (11)	-0.0043 (11)	-0.0047 (10)
C2	0.0555 (16)	0.0379 (14)	0.0468 (14)	-0.0136 (12)	0.0009 (12)	-0.0034 (11)

Tableau B1.5. Longueurs des liaisons (Å) au sein du complexe (C1).

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
Cu1—N1	2.0016 (18)	Cu1—O1w	2.513 (2)
Cu1—N1 ⁱ	2.0016 (18)	C15—H15B	0.9600
Cu1—N2	2.0168 (19)	C15—H15C	0.9600

Tableau B1.5. (Suite)

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
Cu1—N2 ⁱ	2.0168 (19)	C13—C14	1.357 (4)
S1—O2	1.4524 (16)	C13—H13	0.9300
S1—O1	1.4530 (16)	C14—H14	0.9300
S1—N11	1.5806 (17)	C17—C18	1.374 (3)
S1—C16	1.752 (2)	C17—H17	0.9300
C20—C21	1.373 (3)	N14—C19	1.364 (3)
C20—C19	1.404 (3)	N14—H14A	0.9300
C20—H20	0.9300	N14—H14B	0.9500
N13—C12	1.334 (3)	C19—C18	1.399 (3)
N13—C11	1.341 (3)	C18—H18	0.9300
C21—C16	1.393 (3)	N1—C1	1.465 (3)
C21—H21	0.9300	N1—H1NA	0.9700
C16—C17	1.389 (3)	N1—H1NB	0.9700
O1W—H1W	0.8500	N2—C2	1.481 (3)
O1W—H2W	0.9500	N2—H2NA	0.9700
C12—C13	1.376 (4)	N2—H2NB	0.9700
C12—C15	1.494 (3)	C1—C2	1.505 (4)
C11—N12	1.347 (3)	C1—H1A	0.9700
C11—N11	1.370 (3)	C1—H1B	0.9700
N12—C14	1.332 (3)	C2—H2A	0.9700
C15—H15A	0.9600	C2—H2B	0.9700

Codes de symétrie : (i) : (-x+1, -y, -z)

Tableau B1.6. Angles de liaison (°) autour du complexe (C1).

Angle	Valeur	Angle	Valeur
N1—Cu1—N1 ⁱ	180.0	N12—C14—C13	124.2 (2)
N1—Cu1—N2	85.23 (8)	N12—C14—H14	117.9
N1 ⁱ —Cu1—N2	94.77 (8)	C13—C14—H14	117.9
N1—Cu1—N2 ⁱ	94.77 (8)	C18—C17—C16	120.5 (2)
N1 ⁱ —Cu1—N2 ⁱ	85.23 (8)	C18—C17—H17	119.7

Tableau B1.6. (Suite)

Angle	Valeur	Angle	Valeur
N2—Cu1—N2 ⁱ	180.00	C16—C17—H17	119.7
O2—S1—O1	113.23 (10)	C19—N14—H14A	115.0
O2—S1—N11	105.46 (9)	C19—N14—H14B	122.0
O1—S1—N11	113.64 (10)	H14A—N14—H14B	112.0
O2—S1—C16	106.20 (10)	N14—C19—C18	120.2 (2)
O1—S1—C16	106.87 (10)	N14—C19—C20	122.0 (2)
N11—S1—C16	111.27 (10)	C18—C19—C20	117.8 (2)
C21—C20—C19	121.0 (2)	C17—C18—C19	121.1 (2)
C21—C20—H20	119.5	C17—C18—H18	119.5
C19—C20—H20	119.5	C19—C18—H18	119.5
C12—N13—C11	117.89 (19)	C1—N1—Cu1	107.55 (14)
C20—C21—C16	120.5 (2)	C1—N1—H1NA	110.2
C20—C21—H21	119.7	Cu1—N1—H1NA	110.2
C16—C21—H21	119.7	C1—N1—H1NB	110.2
C17—C16—C21	119.0 (2)	Cu1—N1—H1NB	110.2
C17—C16—S1	121.54 (16)	H1NA—N1—H1NB	108.5
C21—C16—S1	119.33 (16)	C2—N2—Cu1	108.34 (14)
H1W—O1W—H2W	107.00	C2—N2—H2NA	110.0
N13—C12—C13	120.8 (2)	Cu1—N2—H2NA	110.0
N13—C12—C15	116.8 (2)	C2—N2—H2NB	110.0
C13—C12—C15	122.4 (2)	Cu1—N2—H2NB	110.0
N13—C11—N12	124.9 (2)	H2NA—N2—H2NB	108.4
N13—C11—N11	120.69 (18)	N1—C1—C2	108.2 (2)
N12—C11—N11	114.39 (19)	N1—C1—H1A	110.1
C11—N11—S1	119.66 (14)	C2—C1—H1A	110.1
C14—N12—C11	115.0 (2)	N1—C1—H1B	110.1
C12—C15—H15A	109.5	C2—C1—H1B	110.1
C12—C15—H15B	109.5	H1A—C1—H1B	108.4
H15A—C15—H15B	109.5	N2—C2—C1	108.23 (19)
C12—C15—H15C	109.5	N2—C2—H2A	110.1
H15A—C15—H15C	109.5	C1—C2—H2A	110.1

Tableau B1.6. (Suite)

Angle	Valeur	Angle	Valeur
H15B—C15—H15C	109.5	N2—C2—H2B	110.1
C14—C13—C12	117.2 (2)	C1—C2—H2B	110.1
C14—C13—H13	121.4	H2A—C2—H2B	108.4
C12—C13—H13	121.4		

Codes de symétrie : (i) : (-x+1, -y, -z)

Tableau B1.7. Angles de torsion (°) au sein du complexe (C1).

Angle de torsion	Valeur	Angle de torsion	Valeur
C19—C20—C21—C16	-0.7 (3)	C16—S1—N11—C11	64.56 (19)
C20—C21—C16—C17	-1.8 (3)	N13—C11—N12—C14	0.1 (4)
C20—C21—C16—S1	174.88 (16)	N11—C11—N12—C14	179.7 (2)
O2—S1—C16—C17	129.97 (17)	N13—C12—C13—C14	0.0 (5)
O1—S1—C16—C17	8.82 (19)	C15—C12—C13—C14	-179.9 (3)
N11—S1—C16—C17	-115.76 (17)	C11—N12—C14—C13	-1.0 (5)
O2—S1—C16—C21	-46.61 (18)	C12—C13—C14—N12	1.0 (5)
O1—S1—C16—C21	-167.75 (15)	C21—C16—C17—C18	2.7 (3)
N11—S1—C16—C21	67.66 (18)	S1—C16—C17—C18	-173.90 (16)
C11—N13—C12—C13	-0.8 (4)	C21—C20—C19—N14	-179.1 (2)
C11—N13—C12—C15	179.1 (2)	C21—C20—C19—C18	2.2 (3)
C12—N13—C11—N12	0.8 (3)	C16—C17—C18—C19	-1.1 (3)
C12—N13—C11—N11	-178.8 (2)	N14—C19—C18—C17	180.0 (2)
N13—C11—N11—S1	-3.7 (3)	C20—C19—C18—C17	-1.3 (3)
N12—C11—N11—S1	176.63 (17)	Cu1—N1—C1—C2	-43.1 (2)
O2—S1—N11—C11	179.29 (17)	Cu1—N2—C2—C1	-35.0 (2)
O1—S1—N11—C11	-56.1 (2)	N1—C1—C2—N2	52.3 (3)

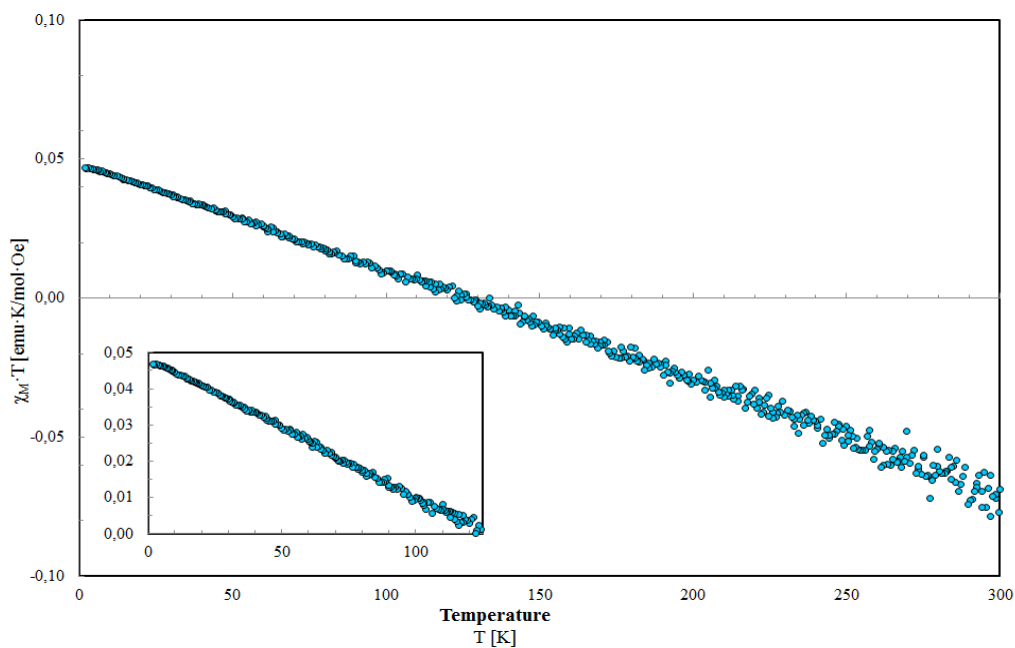
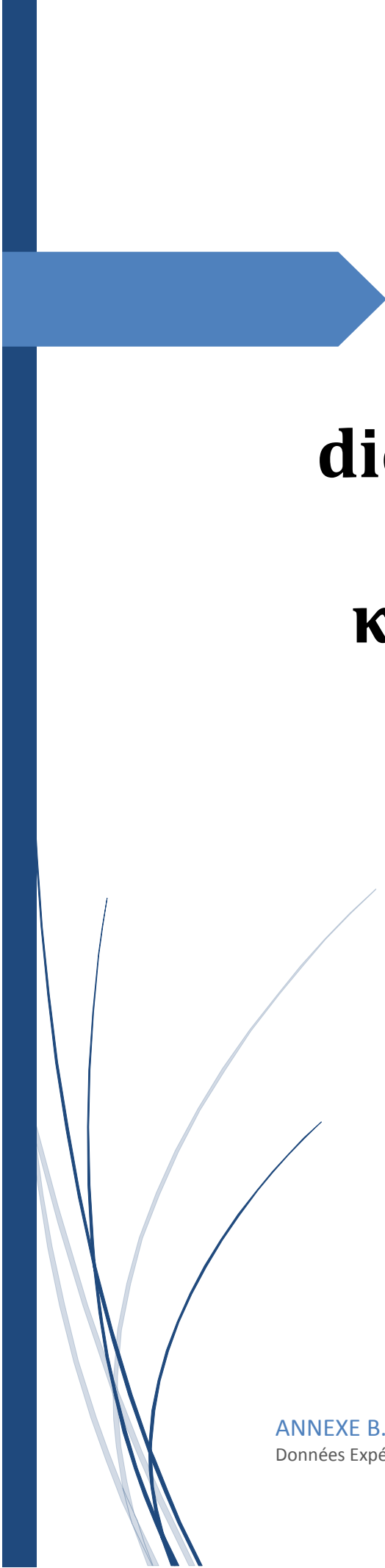


Figure B1.1. Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température enregistrée pour le complexe (C1).

Tableau B1.8. Données magnétiques du complexe (C1).

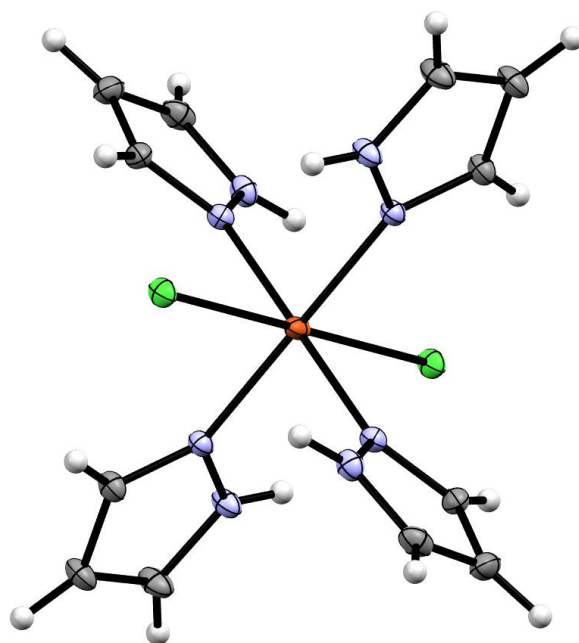
Cation	θ (K)	χ_m (cm^3/mol)	C_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$)	$\mu_{\text{eff exp}}$ (μ_B)	g	J	$\mu_{\text{eff cal}}$ (μ_B)
Cu(II)	-0.1	$-3,94 \times 10^{-4}$	0,049	0.63	3.069	0.037	0.59



ANNEXE B2.
Trans-
dichlorotetrakis
(1H-pyrazole-
 κ N2) Cuivre(II)

ANNEXE B.

Données Expérimentales des Complexes de Coordination



Trans-Dichlorotétrakis (1*H*-Pyrazole- κN^2) Cuivre(II)

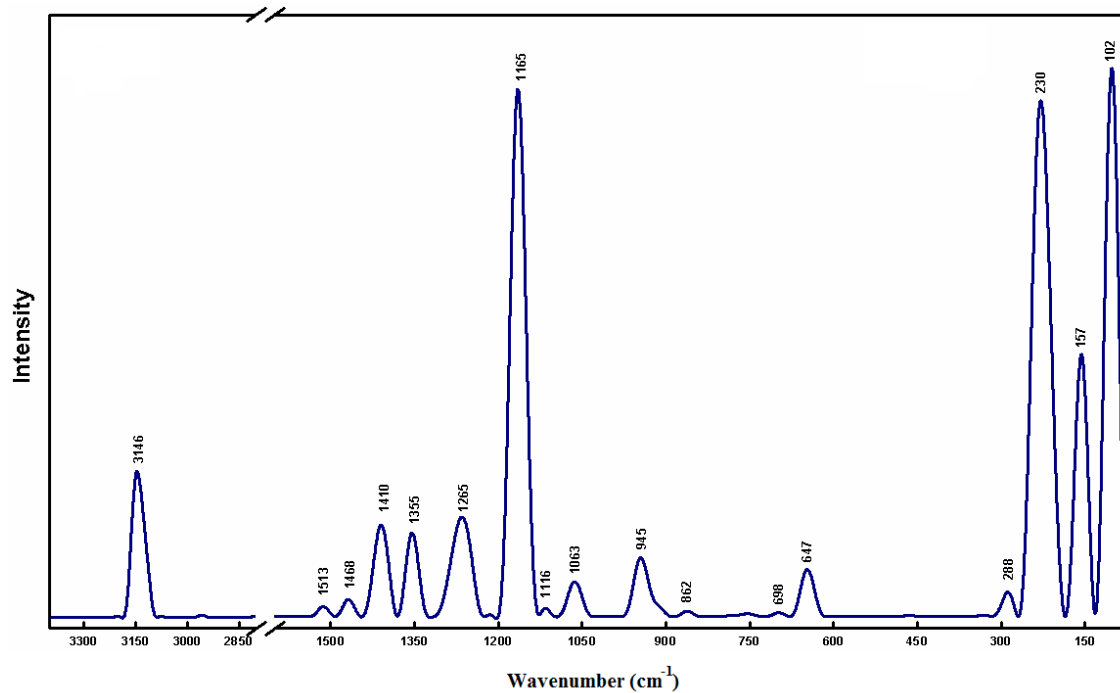


Figure B2.1. Spectre d'absorption Raman du complexe de coordination (C2).

Tableau B2.1. Attribution des bandes caractéristiques (IR et Raman) du complexe (C2).

Nombres d'onde (cm ⁻¹)		Mode de vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹)		Mode de vibration
IR	Raman		IR	Raman	
3205	-	$\nu(-\text{NH})$	944/911	945	δAr
3112	3146	$\nu(-\text{CH})$	902/866	862	$\omega(-\text{CH})$
1513	1513	$\nu(-\text{CC}) + \nu(-\text{NC}) + \delta(-\text{CH})$	713	698	τAr
1474/1466	1468	$\nu(-\text{NC}) + \delta(-\text{NH})$	655	647	τAr
1394	1410	$\nu(-\text{CC}) + \delta(-\text{CH})$	613/598	-	$\tau\text{Ar} + \omega(-\text{NH})$
1359/1349	1355	$\nu(-\text{NN}) + \nu(-\text{CC}) + \delta(-\text{CH})$	264	288	$\nu(-\text{CuN})$
1268/1253	1265	$\nu(-\text{NN}) + \nu(-\text{CC}) + \delta(-\text{CH})$	243	-	$\nu(-\text{CuCl}) + \delta(-\text{CuN})$
1166	1165	$\nu(-\text{NN}) + \nu(-\text{CC}) + \delta(-\text{NH})$	-	230	$\nu(-\text{CuCl})$
1126/1117	1116	$\nu(-\text{NC}) + \nu(-\text{CC}) + \delta(-\text{NH})$	-	157	$\gamma(-\text{CuCl})$
1073	1063	$\nu(-\text{CC}) + \delta(-\text{CH})$	-	102	$\nu(-\text{CuCl}) + \gamma(-\text{CuN})$
1046	-	$\nu(-\text{NN}) + \delta(-\text{CH})$			

ν : Stretching; δ : in-plane deformation; γ : out-of-plane deformation; ω : wagging.

Tableau B2.2. Résumé des données cristallographiques et des conditions d'enregistrement pour le complexe de coordination (C2).**Crystal data**

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{CuN}_8\text{Cl}_2$	$Z = 4$
$M_r = 406.78$	$F(000) = 828$
Monoclinic, $C2/c$	$D_x = 1.667 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 13.543(1) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 9.148(1) \text{ \AA}$	$\mu = 1.69 \text{ mm}^{-1}$
$c = 14.648(1) \text{ \AA}$	$T = 170 \text{ K}$
$\beta = 116.700(5)^\circ$	Prism, blue
$V = 1621.3(3) \text{ \AA}^3$	$0.15 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$

Tableau B2.2. (Suite)

Data collection	
X-Calibur-2 CCD 4 (Oxford diffraction)	$\theta_{\max} = 31.7^\circ$, $\theta_{\min} = 2.8^\circ$
8144 measured reflections	$h = -19 \rightarrow 20$
2741 independent reflections	$k = -13 \rightarrow 11$
2120 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -20 \rightarrow 21$
$R_{\text{int}} = 0.021$	
Refinement	
Refinement on F^2	Least-squares matrix: full
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.025$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.069$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0438P)^2 + 0.0364P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.02$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.004$
2548 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.34 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
106 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.29 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Tableau B2.3. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes.

$$(U_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j)$$

Atome	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{éq}}$
Cu1	0.25	0.25	0.5	0.02018 (7)
Cl1	0.06387 (3)	0.06492 (3)	0.41099 (2)	0.02228 (8)
N1	0.14694 (9)	0.42139 (11)	0.45774 (8)	0.0188 (2)
N4	0.33696 (9)	0.34633 (12)	0.35332 (9)	0.0228 (2)
H4N	0.3891	0.3954	0.4005	0.027*
N3	0.25973 (9)	0.26925 (11)	0.36706 (8)	0.0180 (2)
N2	0.03787 (9)	0.40638 (12)	0.40023 (9)	0.0235 (2)
H2N	0.0045	0.3236	0.383	0.028*
C6	0.19493 (11)	0.20970 (15)	0.27682 (10)	0.0211 (3)
H6	0.1342	0.1504	0.2636	0.025*
C5	0.23130 (14)	0.24923 (15)	0.20486 (11)	0.0282 (3)

Tableau B2.3. (Suite)

Atome	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
H5	0.2006	0.2221	0.1364	0.034*
C1	-0.01304 (12)	0.53629 (15)	0.37269 (12)	0.0289 (3)
H1	-0.0883	0.5519	0.3332	0.035*
C3	0.16542 (11)	0.56453 (14)	0.46628 (10)	0.0228 (3)
H3	0.2345	0.6075	0.5023	0.027*
C4	0.32193 (13)	0.33660 (16)	0.25639 (12)	0.0279 (3)
H4	0.3649	0.3808	0.2293	0.033*
C2	0.06685 (12)	0.64139 (15)	0.41377 (12)	0.0271 (3)
H2	0.0575	0.7422	0.4079	0.033*

Tableau B2.4. Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.02382 (13)	0.02012 (12)	0.01734 (12)	0.01005 (8)	0.00990 (9)	0.00451 (8)
Cl1	0.01895 (15)	0.01936 (14)	0.02527 (16)	-0.00224 (11)	0.00704 (12)	-0.00012 (11)
N1	0.0186 (5)	0.0181 (5)	0.0192 (5)	0.0033 (4)	0.0081 (4)	0.0013 (4)
N4	0.0204 (5)	0.0200 (5)	0.0280 (6)	-0.0010 (4)	0.0107 (5)	-0.0009 (4)
N3	0.0178 (5)	0.0170 (5)	0.0190 (5)	0.0015 (4)	0.0080 (4)	0.0015 (4)
N2	0.0181 (5)	0.0182 (5)	0.0297 (6)	0.0021 (4)	0.0067 (5)	0.0026 (4)
C6	0.0203 (6)	0.0207 (6)	0.0193 (6)	0.0001 (5)	0.0064 (5)	-0.0003 (5)
C5	0.0329 (7)	0.0317 (8)	0.0186 (6)	0.0070 (6)	0.0103 (6)	0.0021 (5)
C1	0.0197 (6)	0.0247 (7)	0.0371 (8)	0.0063 (5)	0.0081 (6)	0.0058 (6)
C3	0.0200 (6)	0.0187 (6)	0.0288 (7)	0.0009 (5)	0.0100 (5)	0.0002 (5)
C4	0.0327 (7)	0.0252 (7)	0.0338 (8)	0.0061 (6)	0.0221 (6)	0.0076 (6)
C2	0.0248 (7)	0.0175 (6)	0.0378 (8)	0.0055 (5)	0.0130 (6)	0.0043 (5)

Tableau B2.5. Longueurs de liaisons (Å) autour du complexe (C2).

Liaison	Longueur	Liaison	Longueur
Cu1—N1	2.0033 (10)	N2—H2N	0.86
Cu1—N1 ⁱ	2.0033 (10)	C6—C5	1.397 (2)
Cu1—N3	2.0176 (11)	C6—H6	0.93
Cu1—N3 ⁱ	2.0176 (11)	C5—C4	1.372 (2)
N1—C3	1.3285 (16)	C5—H5	0.93
N1—N2	1.3387 (15)	C1—C2	1.368 (2)
N4—C4	1.3438 (18)	C1—H1	0.93
N4—N3	1.3494 (15)	C3—C2	1.3947 (18)
N4—H4N	0.86	C3—H3	0.93
N3—C6	1.3311 (17)	C4—H4	0.93
N2—C1	1.3418 (17)	C2—H2	0.93

Codes de symétrie : (i) : $(-x+1/2, -y+1/2, -z+1)$ **Tableau B2.6.** Angles (°) au sein du complexe (C2).

Angle	Valeur	Angle	Valeur
N1—Cu1—N1 ⁱ	180.00 (7)	N3—C6—C5	110.16 (13)
N1—Cu1—N3	88.40 (4)	N3—C6—H6	124.9
N1 ⁱ —Cu1—N3	91.60 (4)	C5—C6—H6	124.9
N1—Cu1—N3 ⁱ	91.60 (4)	C4—C5—C6	105.51 (13)
N1 ⁱ —Cu1—N3 ⁱ	88.40 (4)	C4—C5—H5	127.2
N3—Cu1—N3 ⁱ	180	C6—C5—H5	127.2
C3—N1—N2	105.56 (10)	N2—C1—C2	106.99 (12)
C3—N1—Cu1	131.81 (9)	N2—C1—H1	126.5
N2—N1—Cu1	122.19 (8)	C2—C1—H1	126.5
C4—N4—N3	111.32 (11)	N1—C3—C2	110.60 (12)
C4—N4—H4N	124.3	N1—C3—H3	124.7
N3—N4—H4N	124.3	C2—C3—H3	124.7
C6—N3—N4	105.97 (11)	N4—C4—C5	107.05 (13)
C6—N3—Cu1	128.53 (9)	N4—C4—H4	126.5

Tableau B2.6. (Suite)

Angle	Valeur	Angle	Valeur
N4—N3—Cu1	125.50 (9)	C5—C4—H4	126.5
N1—N2—C1	111.78 (11)	C1—C2—C3	105.07 (12)
N1—N2—H2N	124.1	C1—C2—H2	127.5
C1—N2—H2N	124.1	C3—C2—H2	127.5

Codes de symétrie : (i) : $(-x+1/2, -y+1/2, -z+1)$ **Tableau B2.7.** Angles de torsion ($^{\circ}$) au sein du complexe (C2).

Angle de torsion	Valeur	Angle de torsion	Valeur
C4—N4—N3—C6	0.09 (14)	N1—N2—C1—C2	0.36 (17)
C4—N4—N3—Cu1	179.33 (9)	N2—N1—C3—C2	0.15 (16)
C3—N1—N2—C1	-0.32 (16)	Cu1—N1—C3—C2	172.52 (10)
Cu1—N1—N2—C1	-173.60 (10)	N3—N4—C4—C5	-0.16 (15)
N4—N3—C6—C5	0.02 (15)	C6—C5—C4—N4	0.16 (15)
Cu1—N3—C6—C5	-179.19 (9)	N2—C1—C2—C3	-0.24 (17)
N3—C6—C5—C4	-0.11 (16)	N1—C3—C2—C1	0.06 (17)

Tableau B2.8. Paramètres Energétiques et moléculaires du complexe (C2).

Paramètres	B3LYP/6-311+G(3df,p)		B3LYP/lanl2dz	
	C _i	C ₁	C _i	C ₁
ΔG (Hartree)	-3466.031387	-3466.031299	-1130.673014	-1130.673018
Moment Dipolaire (Debye)	0	0.0048	0	0.0113
Energie Thermique Totale (kcal/mol)	199.787	199.789	201.367	201.371
Capacité calorifique (cal/mol.K)	83.431	83.435	82.497	82.495
Entropie (kcal/mol.K)	175.001	174.81	171.789	171.812
Energie Vibrationnelle (kcal/Mol)	198.01	198.011	199.589	199.594
Energie Vibrationnelle à 0K ZPE (kcal/Mol)	184.68488	184.69229	186.51305	186.51753

Tableau B2.8. (Suite)

Paramètres	B3LYP/6-311+G(3df,p)		B3LYP/lanl2dz	
	C _i	C ₁	C _i	C ₁
Constants Rotationnelles (GHz)				
A	0.22432	0.22433	0.22298	0.22303
B	0.22331	0.22337	0.22058	0.22061
C	0.16829	0.16828	0.16693	0.16694
Stabilité Relative (kcal/mol)	0	0.05522	0.0025	0
Fractions Molaires (%)	52.33	47.67	49.89	50.11

Tableau B2.9. Paramètres géométriques optimisés du complexe (C2).

Longueurs de liaison (Å)	Exp.	6-311+G (3df,p)	lanl2dz	Longueurs de liaison (Å)	Exp.	6-311+G (3df,p)	lanl2dz
Cu1–N1	2.0033	2.048	2.041	C6–C5	1.397	1.401	1.421
Cu1–N1 ⁱ	2.0033	2.048	2.041	C6–H6	0.930	1.079	1.080
Cu1–N3	2.0176	2.048	2.041	C5–C4	1.372	1.383	1.403
Cu1–N3 ⁱ	2.0176	2.048	2.041	C5–H5	0.930	1.077	1.079
N1–C3	1.3285	1.331	1.353	C1–C2	1.368	1.383	1.403
N1–N2	1.3387	1.342	1.373	C1–H1	0.930	1.078	1.079
N4–C4	1.3438	1.343	1.366	C3–C2	1.3947	1.401	1.421
N3–N4	1.3494	1.342	1.373	C3–H3	0.930	1.079	1.080
N4–H4N	0.8600	1.029	1.032	C4–H4	0.930	1.078	1.079
N3–C6	1.3311	1.331	1.353	C2–H2	0.930	1.077	1.079
N2–C1	1.3418	1.343	1.366	Cu1–Cl1	2.8226	2.856	2.847
N2–H2N	0.8600	1.029	1.032				
Angles de liaison (°)	Exp.	6-311+G (3df,p)	lanl2dz	Angles de liaison (°)	Exp.	6-311+G (3df,p)	lanl2dz
N4–N3–Cu1	125.50	119.9	120.5	N1–Cu1–N1 ⁱ	180.00	180.0	180.0
N1–N2–C1	111.78	111.2	110.8	N1–Cu1–N3	88.40	89.7	89.7
N1–N2–H2N	124.10	116.6	116.2	C5–C4–H4	126.50	131.5	131.0
C1–N2–H2N	124.10	132.2	133.0	C1–C2–C3	105.07	105.0	105.5
N3–C6–C5	110.16	110.0	109.7	C1–C2–H2	127.50	127.4	127.2
N3–C6–H6	124.90	119.6	119.7	C3–C2–H2	127.50	127.6	127.4

Tableau B2.9. (Suite)

Angles de liaison (°)	Exp.	6-311+G (3df,p)	lanl2dz	Angles de liaison (°)	Exp.	6-311+G (3df,p)	lanl2dz
C5-C6-H6	124.90	130.4	130.6	N1 ⁱ -Cu1-N3	91.60	89.7	89.7
C4-C5-C6	105.51	105.0	105.5	N1-Cu1-N3 ⁱ	91.60	89.7	89.7
C4-C5-H5	127.20	127.4	127.1	N1 ⁱ -Cu1-N3 ⁱ	88.40	89.7	89.7
C6-C5-H5	127.20	127.6	127.4	N3-Cu1-N3 ⁱ	180.00	180.0	180.0
N2-C1-C2	106.99	107.2	107.2	C3-N1-N2	105.56	106.6	106.7
N2-C1-H1	126.50	121.3	121.8	C3-N1-Cu1	131.81	133.5	132.8
C2-C1-H1	126.50	131.5	131.0	N2-N1-Cu1	122.19	119.9	120.5
N1-C3-C2	110.60	110.0	109.8	C4-N4-N3	111.32	111.2	110.8
N1-C3-H3	124.70	119.6	119.7	C4-N4-H4N	124.30	132.2	133.0
C2-C3-H3	124.70	130.4	130.6	N3-N4-H4N	124.30	116.6	116.2
N4-C4-C5	107.05	107.2	107.2	C4-N3-N4	106.00	106.6	106.7
N4-C4-H4	126.50	121.3	121.8				
Angles de torsion (°)	Exp.	6-311+G (3df,p)	lanl2dz	Angles de torsion (°)	Exp.	6-311+G (3df,p)	lanl2dz
C4-N4-N3-C6	0.09	0.1	0.1	N1-N2-C1-C2	0.36	-0.1	0.0
C4-N4-N3-Cu1	179.33	179.1	179.0	N2-N1-C3-C2	0.15	0.0	0.0
C3-N1-N2-C1	-0.32	0.1	0.0	Cu1-N1-C3-C2	172.52	178.9	178.9
Cu1-N1-N2-C1	-173.60	-179.1	-179.0	N3-N4-C4-C5	-0.16	-0.1	0.0
N4-N3-C6-C5	0.02	0.0	-0.1	C6-C5-C4-N4	0.16	0.1	0.0
Cu1-N3-C6-C5	-179.19	-178.9	-178.9	N2-C1-C2-C3	-0.24	0.0	0.0
N3-C6-C5-C4	-0.11	0.0	-0.1	N1-C3-C2-C1	0.06	0.0	0.0

Tableau B2.10. Comparaison entre les fréquences IR et Raman calculées pour le complexe (C2) en utilisant les méthodes B3LYP/6-311+G(3df,p) et B3LYP/Lanl2dz, ainsi que celles obtenues avec les mêmes méthodes pour le ligand libre.

Attribution des modes de vibration PED ($\geq 10\%$) ^a	Pyrazole					Complexe					
	B3LYP/6-311+G(3df,p)		Expérimental ^c			B3LYP/6-311+G(3df,p)			B3LYP/lanl2dz		
	v [*]	I _{IR} ^b	I _R ^b	IR	Raman	v [*]	I _{IR} ^b	I _R ^b	v ^{**}	I _{IR} ^b	I _R ^b
vNH(100)	3551	85.64	14.28	3523	-	3174	464.69	46.66	3200	46.66	47.70
vCH(93)	3164	0.34	26.50	3155	3150	3161	9.25	13.38	3184	13.38	6.68
vCH(88)	3147	1.20	7.80	3137	3132	3151	170.87	6.02	3173	6.02	4.30
vCH(97)	3133	2.82	17.85	3126	3119	3143	115.96	21.79	3165	21.79	25.53
vCC(46), δ CH(21), vNC(20)	1515	6.31	1.54	1531	1538	1516	11.84	2.81	1490	2.81	2.78
vNC(58), δ NH(30)	1431	6.66	1.86	1447	1476	1470	27.28	2.62	1435	2.62	4.40
vCC(55), δ CH(35)	1375	12.67	12.28	1395	1399	1392	22.13	10.25	1381	10.25	16.35
vNN(51), vCC(26), δ CH(15)	1341	5.07	9.26	1358	1356	1350	28.20	13.84	1331	13.84	9.73
δ CH(53), vNN(23), vCC(20)	1241	2.11	12.86	1254	1260	1265	5.96	12.23	1258	12.23	13.75
vCC(55), vNN(27), δ NH(10)	1141	0.24	25.56	1159	1151	1159	20.85	25.74	1141	25.74	7.78
vNC(66), vCC(15), δ NH(10)	1106	21.18	5.41	1121	1138	1129	45.51	10.58	1119	10.58	32.80
δ CH(53), vCC(26)	1021	5.97	1.99	1054	1050	1044	58.89	1.64	1043	1.64	3.96
δ CH(49), vNN(30)	1014	37.04	1.69	1009	1038	1031	14.46	2.68	1020	2.68	1.58
δ -ring(86)	913	4.60	0.96	924	930	928	21.29	11.05	924	11.05	5.11
δ -ring(88)	896	9.51	2.07	908	915	906	3.79	2.67	918	2.67	7.22

Tableau B2.10. (Suite)

Attribution des modes de vibration PED ($\geq 10\%$) ^a	Pyrazole					Complexe					
	B3LYP/6-311+G(3df,p)		Expérimental ^c			B3LYP/6-311+G(3df,p)			B3LYP/lanl2dz		
	ν^*	I_{IR}^b	I_R^b	IR	Raman	ν^*	I_{IR}^b	I_R^b	ν^{**}	I_{IR}^b	I_R^b
ω CH(93)	873	5.69	0.13	879	867	904	3.27	1.65	900	1.65	8.17
ω CH(94)	824	6.24	1.57	833	834	859	11.82	0.81	887	0.81	5.63
ω CH(88)	732	96.47	0.90	745	772	794	49.16	0.77	832	0.77	3.01
τ -ring(84)	669	17.59	0.15	674	657	745	37.61	1.83	765	1.83	1.17
τ -ring(89)	620	0.17	0.07	623	612	648	1.86	0.21	643	0.21	0.17
τ -ring(73), ω NH(14)	513	55.61	0.24	516	-	608	7.18	0.21	607	0.21	1.59

^a Les données PED sont obtenues à partir du programme VEDA4 [79].

^b I_{IR} et I_R : Intensités infrarouge (km/mol) et Raman ($\text{\AA}/\text{amu}$) calculées.

^c Référence [45].

ν^* et ν^{**} : Fréquences mises à l'échelle avec 0.9683 et 0.9610, respectivement.

ν , δ , ω et τ représentent les élongations, les déformations dans le plan, les déformations hors du plan et les torsions, respectivement.

Tableau B2.11. Fréquences expérimentales et calculées résultant des vibrations métal-ligand au sein du complexe (C2).

Attributions des modes de vibration PED ($\geq 10\%$) ^a	Expérimental		B3LYP/6-311+G(3df,p)			B3LYP/lanl2dz		
	IR	Raman	ν^*	I_{IR}^b	I_R^b	ν^{**}	I_{IR}^b	I_R^b
ν CuN(92)	264	288	268	26.1	0	280	27.17	0
δ CuN(83), ν CuCl(10)	243	-	250	13.91	0	257	15.46	0
ν CuCl(91)	-	230	212	0	105.64	215	0	54.62
ν CuCl(86)	-	-	197	26.87	105.6	209	23.95	54.62
γ CuN(81)	-	-	173	14.12	8.2	172	21.95	15.96
γ CuCl(90)	-	157	141	31.23	20.62	144	23.77	26.06
γ CuN(50), ν CuCl(42)	-	102	95	14.27	6.87	106	31.5	9.59

Tableau B2.11. (Suite)

Attributions des modes de vibration PED ($\geq 10\%$) ^a	Expérimental		B3LYP/6-311+G(3df,p)			B3LYP/lanl2dz		
	IR	Raman	ν^*	I_{IR}^b	I_R^b	ν^{**}	I_{IR}^b	I_R^b
γ CuN(56), ν CuCl(33)	-	-	84	17.79	73.52	97	5.36	56.22
γ CuN(71), ν CuCl(18)	-	-	74	0	226.96	73	0	404.8
δ CuN(75), δ CuCl(17)	-	-	36	7.95	2218	38	3.89	2619

^a Les données PED ont été obtenues à partir du programme VEDA4 [79].

^b I_{IR} et I_R : Intensités infrarouge (km/mol) et Raman ($\text{\AA}/\text{amu}$) calculées.

ν^* et ν^{**} : Fréquences mises à l'échelle avec 0.9683 et 0.9610, respectivement.

ν , δ et γ représentent les élongations, les déformations dans le plan et les déformations hors du plan, respectivement.

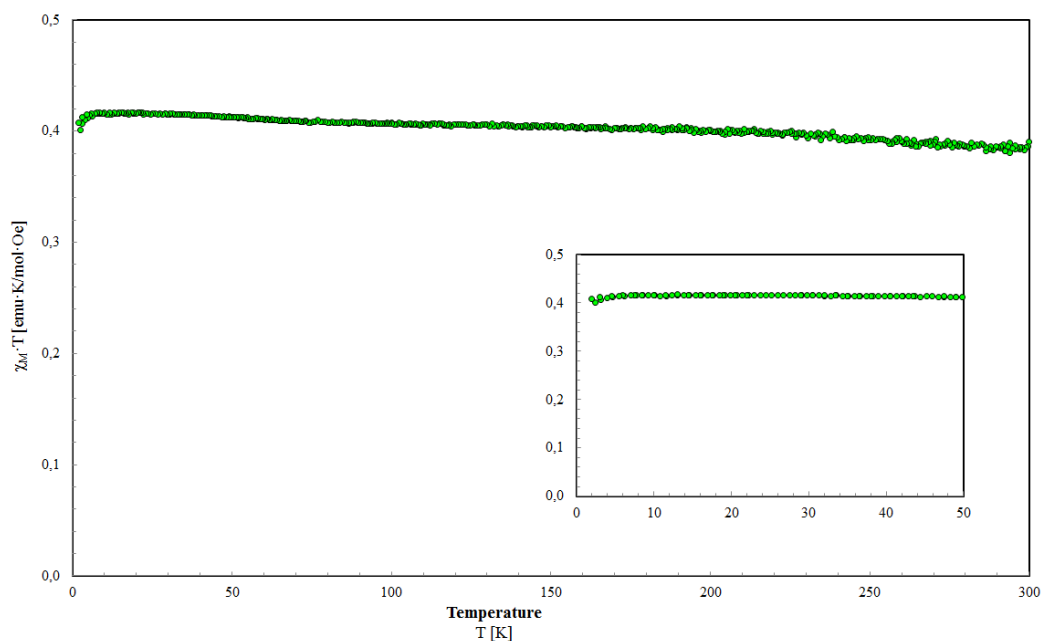
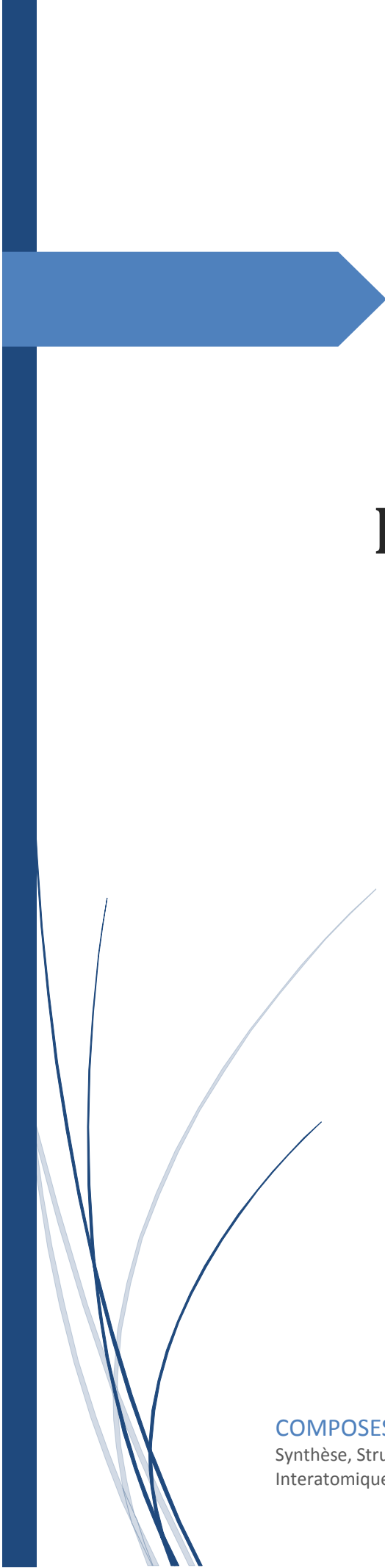


Figure B2.2. Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température (C2).

Tableau B2.12. Données magnétiques du complexe (C2).

Cation	θ (K)	χ_m (cm^3/mol)	C_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$)	$\mu_{\text{eff exp}}$ (μ_B)	g	J	$\mu_{\text{eff cal}}$ (μ_B)
Cu(II)	-0.5	$-1,19 \times 10^{-4}$	0,423	1.84	2.091	0.494	1.80



ANNEXE C. Généralités et Concepts Fondamentaux

COMPOSES A TRANSFERT DE PROTONS :

Synthèse, Structure et Etudes des Différentes Interactions
Interatomiques



ANNEXE C1. Surface Hirshfeld

ANNEXE C.
Généralités et Concepts Fondamentaux

SURFACE HIRSHFELD

I. INTRODUCTION :

Le but principal du travail effectué dans le cadre de cette thèse a été d'étudier les interactions intermoléculaires dans les structures cristallographiques des composés à transfert de protons et des complexes de coordination qui seront présentées dans les chapitres qui vont suivre. Pour ce, une méthode consacrée à l'étude des structures cristallines et développée récemment, sur la base des calculs de surfaces moléculaires à partir de la partition de *Hirshfeld* [1], a été adoptée. De ce fait, les différentes représentations des surfaces *Hirshfeld* seront analysées afin d'identifier l'ensemble des contacts intermoléculaires ayant lieu au sein de ces cristaux.

II. FONDEMENTS :

Au sein d'un cristal, la surface *Hirshfeld* d'une molécule (la promolécule) résulte d'une partition de l'espace séparant les atomes constituant cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le procrystal) suivant la distribution électronique des atomes considérés.

Cette partition est définie par le rapport entre la somme de la densité électronique moyennée des noyaux atomiques composant la promolécule et la somme de la densité électronique moyennée des atomes constituant le procrystal [2-4].

En considérant $\rho_A(\mathbf{r})$ comme étant la densité électronique moyennée d'un noyau atomique A centré sur ce noyau, la surface *Hirshfeld* résulte d'une fonction de distribution $\omega(\mathbf{r})$ définie par l'équation (1).

$$\omega(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\text{promolécule}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r})} = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{molécule}]}{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{cristal}]} \quad (1)$$

La surface *Hirshfeld*, entourant une molécule, est définie lorsque $\omega(\mathbf{r}) \geq 0.5$, ce qui correspond à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celle des autres molécules du cristal. Afin de tirer un maximum d'informations de façon pratique, il s'avère impératif de transposer les résultats qui en résultent sous forme graphique.

¹ Hirshfeld, F. L. (1977). *Theoretica Chimica Acta*. **44**, 129-138.

² Spackman, M. A. & Byrom, P. G. (1997). *Chem. Phys. Lett.* **267**, 215-220.

³ McKinnon, J. J., Mitchell, A. S. & Spackman, M. A. (1998). *Chem. –Eur. J.* **4**, 2136–2141.

⁴ Spackman, M. A. & Jayatilaka, D. (2009). *Cryst. Eng. Comm.* **11**, 19-32.

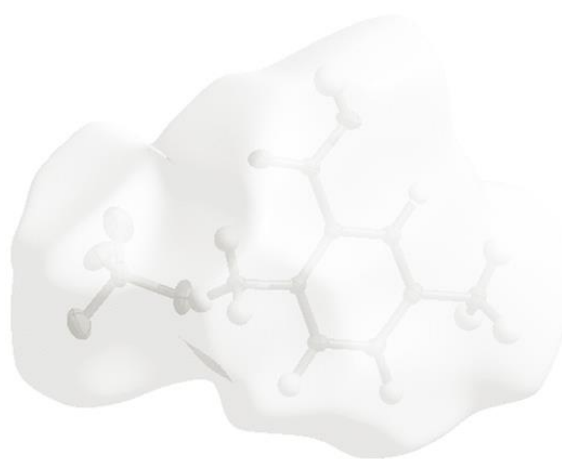
II.1. Propriétés des surfaces d_e et d_i :

Le terme d_e correspond à la distance séparant la surface *Hirshfeld* et le noyau atomique le plus près situé à l'*extérieur* par rapport à cette surface. Quant au terme d_i , il correspond à la distance séparant la surface *Hirshfeld* du noyau atomique le plus près situé à l'*intérieur* de celle-ci.

Lorsque d_e est utilisé pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations quant à la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal. L'observation de la surface qui en découle permet de mettre en évidence les types d'interactions présentes dans la structure [5,6].

La (Figure 1) est un exemple typique des images obtenues en considérant d_e comme mode de représentation de la surface *Hirshfeld* des molécules analysées. Un gradient de couleur est employé afin d'illustrer la relation qui existe entre les atomes des molécules extérieures à cette surface et la molécule cernée par cette dernière. Le gradient va du bleu au rouge en passant par le vert et le jaune à la manière de la distribution des couleurs dans la lumière visible.

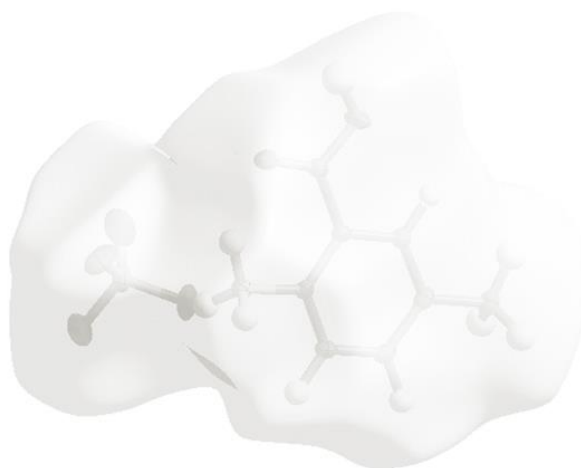
La (Figure 1.a) est une représentation laissant voir la molécule de (**PI**) logée à l'intérieur de la surface *Hirshfeld*. Dans cette figure, il est possible d'observer des interactions de type N–H...O et O–H...O. Cela est mis en évidence en rouge suivant une interpénétration importante des atomes d'hydrogène considérés au sein de la surface étudiée [3].



(a)

⁵ McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Mitchell, A. S. (2004). *Acta Cryst.* **B60**, 627-668.

⁶ McKinnon, J. J., Fabbiani, F. P. A. & Spackman, M. A. (2007). *Cryst. Growth Des.* **7**, 755-769.



(b)

Figure 1. Représentations a) d_e et b) d_i d'un acide aminé sujet de cette thèse (composé (P1)).

L'emploi de la couleur bleue sur une plus grande surface est un indicateur de l'absence de contacts rapprochés en cette région vu la trop grande distance séparant les atomes voisins d'un point de vue intermoléculaire. De façon similaire, il est possible de générer des représentations graphiques en employant d_i comme élément servant à dépeindre la surface *Hirshfeld* (Figure 1.b).

II.2. Propriétés des surfaces d_{norm} :

Une autre façon d'illustrer les surfaces *Hirshfeld* est de générer une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Cette façon de dépeindre la surface est nommée d_{norm} [7].

Cette propriété est construite par la sommation de la contribution normalisée de d_e et d_i en rapport avec le rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'expression.

Le terme d_{norm} est donné par l'équation suivante :

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (2)$$

⁷ McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2007). *Chemical Communications*. 3814-3816.

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer de façon graphique le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble. Encore une fois, un gradient de couleur est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié. Tel qu'illustré à la (Figure 2), ce gradient varie du bleu au rouge en passant par le blanc.



Figure 2. Représentation d_{norm} de la surface Hirshfeld du composé (P1).

En considérant des interactions intermoléculaires, les domaines bleutés indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de van der Waals respectifs. Quant aux zones blanches, elles marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme du rayon de van der Waals des atomes considérés.

Cependant, la couleur rouge est employée pour représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de van der Waals des atomes voisins. De ces faits, il est approprié de suspecter la présence d'interactions non covalentes entre les atomes (ou groupe d'atomes) situés à l'interface des zones représentées en rouge qui mettent en évidence un rapprochement significatif entre ces atomes (Figure 3).

La situation est plus délicate lorsque les domaines considérés sont dépeints en blanc, étant donné l'éloignement des atomes voisins qui est à la limite de la somme des rayons de van der Waals. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.

Distance **plus grande** que la somme des rayons de van der Waals > 0

Distance **à la limite** de la somme des rayons de van der Waals $= 0$

Distance **plus petite** que de la somme des rayons de van der Waals < 0

Figure 3. Gradient de couleur employé pour couvrir la surface (d_{norm}).

III. NOTES SUR LES LONGUEURS DE LIAISONS C–H, N–H ET O–H :

Les longueurs des liaisons C–H, N–H et O–H obtenues à partir de structures élucidées par la diffraction des rayons-X, sont plus petites que les valeurs obtenues par diffraction des neutrons. Le logiciel employé pour générer les surfaces *Hirshfeld* [8], normalise les longueurs des liaisons C–H, N–H et O–H en tenant compte des grandeurs issues de la diffraction des neutrons. Ainsi, ce programme considère une valeur arbitraire de 1.083 Å pour n'importe quelle liaison C–H. Tandis que dans le cas de la diffraction des rayons-X, la longueur des liaisons C–H varie de 0.950 à 1.000 Å. Il s'agit là d'une différence importante de près de 14 %.

Il en est de même pour les liaisons N–H et O–H, dont les longueurs ont les valeurs 1.009 et 0.983 Å. Cette normalisation est motivée par le désir de générer des surfaces représentatives quel que soit la méthode employée pour déterminer les structures. Cette façon de procéder fait ressortir des contacts impliquant des atomes d'hydrogène dont la distance séparant les atomes observés est plus grande que la somme des rayons de van der Waals de ces atomes.

En conséquence, les surfaces *Hirshfeld* font apparaître des contacts rapprochés qui ne sont pas observés lorsque le traitement se fait avec un logiciel tel *Mercury*; qui illustre les longueurs des liaisons C–H telles que mesurées par diffraction des rayons-X. Lorsque l'analyse des surfaces *Hirshfeld* fera apparaître des contacts qui ne sont pas observés en d'autres circonstances, ceux-ci sont définis comme étant des contacts rapprochés limites.

⁸ Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.

IV. EMPREINTES 2D DES SURFACES HIRSHFELD :

L'*empreinte 2D* des surfaces *Hirshfeld* constitue une autre façon d'analyser les informations complexes contenues dans la structure d'un cristal moléculaire [9,10]. La distribution, sous forme graphique, de tous les couples (d_i, d_e) met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal de même que la fréquence des recouvrements.

Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une *empreinte* des interactions intermoléculaires dans le cristal. La (Figure 4) illustre le graphique de l'*empreinte 2D* de tous les contacts contribuant à la surface *Hirshfeld* du cristal (**PI**) en tenant compte que à chaque point de celle-ci est associée une valeur de d_i et d_e .

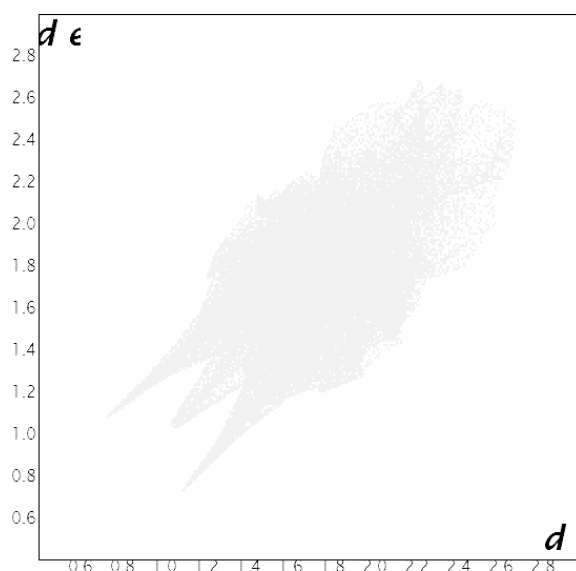


Figure 3. Empreintes digitales des interactions intermoléculaires observées dans le composé (**PI**).

Un graphique à deux dimensions est obtenu en rapportant tous les points correspondant à une paire unique (d_i, d_e) . La couleur observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique.

Par défaut, les points sont représentés en couleur bleue. Lorsque la densité de points augmente dans une région particulière du graphique, un gradient de couleur allant du bleu au rouge en passant par le vert illustre la densité de ceux-ci. Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse.

⁹ Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Wilson, C. C. (2007). *Cryst. Eng. Comm.* **9**, 648-652.

¹⁰ Spackman, M. A. & McKinnon, J. J. (2002). *Cryst. Eng. Comm.* **4**, 378-392.

Ce genre de représentation permet de caractériser des interactions intermoléculaires du fait que plusieurs d'entre elles génèrent un patron particulier dans les graphiques obtenus. En plus de répertorier tous les contacts présents dans le cristal, il est possible d'isoler des contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes. Cela permet de mettre en évidence des interactions non covalentes de type C–H... π , halogène...halogène, C–halogène...H et des empilements π ... π ayant lieu dans les arrangements étudiés.

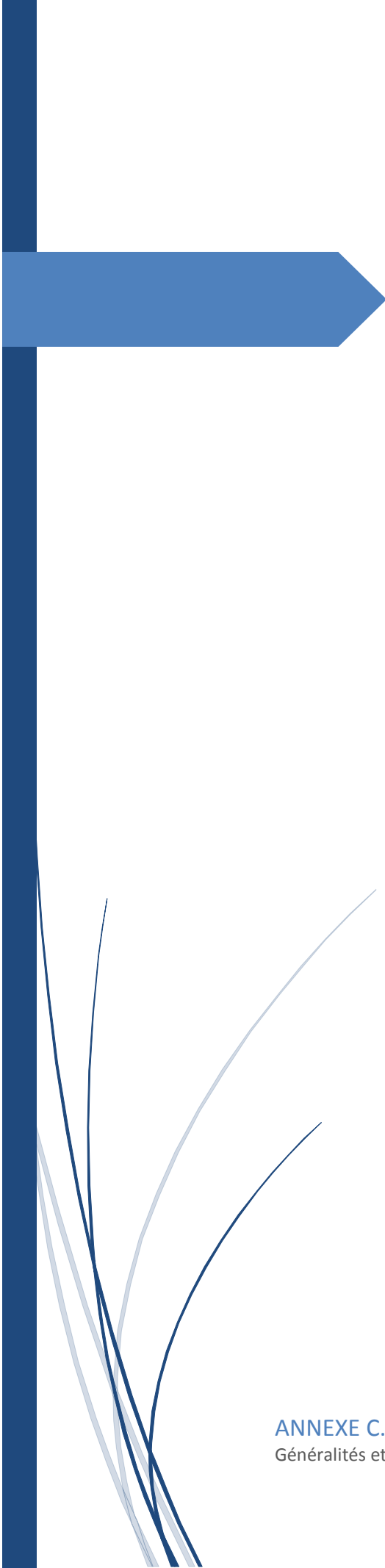
Lors de l'étude de ce type de graphique, il est important de porter une attention particulière aux contacts dont les valeurs de d_i et d_e avoisinent la grandeur des rayons de van der Waals des atomes observés. Pour une paire (d_i , d_e), la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuant à ce point.

Il y a présence de contacts rapprochés lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués. Il est à noter que ces contacts prennent la forme de lames qui pointent vers l'origine du graphique étudié. Ce critère est exprimé par l'équation (3).

$$d_i + d_e \leq r_i^{vdW} + r_e^{vdW} \quad (3)$$

V. REFERENCES :

- [1]. Hirshfeld, F. L. (1977). *Theoretica Chimica Acta*. **44**, 129-138.
- [2]. Spackman, M. A. & Byrom, P. G. (1997). *Chem. Phys. Lett.* **267**, 215-220.
- [3]. McKinnon, J. J., Mitchell, A. S. & Spackman, M. A. (1998). *Chem. –Eur. J.* **4**, 2136–2141.
- [4]. Spackman, M. A. & Jayatilaka, D. (2009). *Cryst. Eng. Comm.* **11**, 19-32.
- [5]. McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Mitchell, A. S. (2004). *Acta Cryst.* **B60**, 627-668.
- [6]. McKinnon, J. J., Fabbiani, F. P. A. & Spackman, M. A. (2007). *Cryst. Growth Des.* **7**, 755–769.
- [7]. McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2007). *Chemical Communications*. 3814-3816.
- [8]. Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer* (Version 3.1). Perth: University of Western Australia.
- [9]. Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J., Spackman, M. A. & Wilson, C. C. (2007). *Cryst. Eng. Comm.* **9**, 648-652.
- [10]. Spackman, M. A. & McKinnon, J. J. (2002). *Cryst. Eng. Comm.* **4**, 378-392.



ANNEXE C2. Magnétisme Moléculaire

ANNEXE C.
Généralités et Concepts Fondamentaux

MAGNÉTISME MOLÉCULAIRE

I. INTRODUCTION :

Le magnétisme moléculaire est un domaine de recherche principalement issu de la chimie de coordination, où les composés mis en jeu possèdent un ou plusieurs électrons non appariés, leur conférant ainsi des propriétés magnétiques. La nature des interactions s'instaurant entre ces électrons gouverne directement les propriétés magnétiques des matériaux finaux. Dans ce chapitre, les bases du magnétisme moléculaire seront rappelées. De plus, nous allons présenter les types d'interactions qui peuvent exister au sein des matériaux magnétiques.

II. SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE :

Lorsqu'un corps est soumis à un champ magnétique \vec{H} , il acquiert une aimantation \vec{M} qui dépend du champ magnétique appliqué et de la température [1-3]. Dans une certaine approximation (\vec{H} faible), cette aimantation acquise est proportionnelle au champ appliqué, et elle lui est reliée par la relation :

$$M = \chi \cdot H \quad (1)$$

où :

χ est la susceptibilité magnétique qui résume les propriétés magnétiques du matériaux ;

H étant l'amplitude du champ appliqué ;

et M l'aimantation mesurée.

Plusieurs formes de la susceptibilité magnétique peuvent être rencontrées, suivant les méthodes de mesure ou les problèmes abordés. Les chimistes privilégient la susceptibilité molaire χ_M .

$$\chi_M = \frac{M}{H} \cdot \frac{\mathcal{N}}{m} \quad (2)$$

¹ Kahn, O. (1993). *Molecular Magnetism*. VCH, New York.

² O'Connor, C. J. (1982). *Prog. Inorg. Chem.* **30**, 203.

³ Atkins, P. W. (2000). *Chimie Physique*. DeBoeck.

où :

M est l'aimantation ;

\mathcal{M} est la masse molaire de l'échantillon ;

et m sa masse.

En pratique, il est préférable de travailler avec le produit de la susceptibilité molaire par la température $\chi_M T$. En effet, lorsque ce produit est représenté en fonction de la température, il permet d'avoir une évaluation qualitative des interactions présentes au sein d'un complexe de coordination. Lorsque $\chi_M T$ est constant, il n'y pas d'interaction au sein du composé. Lorsque $\chi_M T$ augmente au refroidissement, des interactions ferromagnétiques sont présentes au sein du composé, tandis qu'une diminution de $\chi_M T$ au refroidissement indique des interactions antiferromagnétiques.

Le système légal d'unité est le système international [4] mais il est fréquent d'utiliser le système cgs-emu dans le domaine du magnétisme moléculaire. Ainsi, l'unité du champ magnétique H est l'œrsted (Oe), celle du champ d'induction magnétique B est le tesla (T) ou le gauss (G), avec $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$. Ces deux grandeurs sont reliées par la formule :

$$B = \mu_0 \cdot H \quad (3)$$

où μ_0 est la perméabilité du vide ; constante sans dimension qui vaut 1 dans le système cgs-emu.

La susceptibilité molaire χ_M s'exprimera alors en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et l'aimantation en $\text{cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$. Toutefois, l'aimantation est présentée en magnéton de Bohr (notée μ_B). Il s'agit d'une constante physique, définie dans le système cgs-emu par :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \quad (4)$$

où e est la charge élémentaire ;

\hbar est la constante de Planck réduite ;

m_e est la masse de l'électron ;

et c est la célérité de la lumière dans le vide.

⁴ Quickenden, T. I. & Marshall, R. C. (1972). *J. Chem. Educ.* **49**, 114.

Le magnéton de Bohr correspond à l'amplitude du moment dipolaire magnétique d'un électron en orbite avec un moment angulaire orbital correspondant à \hbar . L'aimantation permet de mesurer les moments magnétiques de spin μ_S des électrons non-appariés, tel que μ_S est défini par :

$$\mu_S = -g_S \cdot \mu_B \cdot \frac{S}{\hbar} \quad (5)$$

où :

g_S est le rapport gyromagnétique de l'électron et S son spin. Comme $g_S \approx 2$ et $S = -\hbar/2$, finalement $\mu_S = \mu_B$. Or une mesure d'aimantation permet de déduire le moment magnétique de spin à saturation d'un composé. Ce dernier provenant de la somme des moments magnétiques des électrons, voilà pourquoi l'aimantation est exprimée en magnéton de Bohr.

La susceptibilité magnétique molaire χ_M résulte toutefois de deux phénomènes bien distincts, issus de la parité des électrons. Les électrons appariés contribuent à la susceptibilité diamagnétique tandis que les électrons célibataires contribuent à la susceptibilité paramagnétique.

II.1. Susceptibilité Diamagnétique :

Les composés n'ayant que de couches électroniques complètes n'ont ni moment de spin total ($S = 0$), ni moment orbital total ($L = 0$). La seule action d'un champ magnétique sur ces composés est de déformer le cortège électronique. Ceci induit un petit champ magnétique qui va s'opposer au champ magnétique externe. Ces composés sont donc repoussés par le champ magnétique, et ils sont qualifiés de « diamagnétiques ». La contribution des noyaux atomiques, chargés positivement, est aussi diamagnétique. Ces composés acquièrent donc une très faible aimantation M s'opposant au champ magnétique H dans lequel ils sont soumis.

La susceptibilité diamagnétique χ_{dia} , qui est négative et indépendante de la température, est la conséquence de l'interaction du mouvement orbitalaire des électrons avec le champ magnétique. C'est donc une propriété générale de la matière [5,6]. La valeur de celle-ci est une constante pour un système donné et peut être déterminée à l'aide des tables de Pascal [7-11].

⁵ Smart, L. & Moore, E. (1995). *Introduction à la chimie du solide*. Masson, 275.

⁶ Michel, A. (1966). *Magnétisme Généralités*. Masson et Cie Editeurs, 275.

⁷ Pascal, P. (1910). *Anal. Chim. et Phys.* **19**, 5.

⁸ Pascal, P. (1912). *Anal. Chim. et Phys.* **25**, 289.

⁹ Pascal, P. (1913). *Anal. Chim. et Phys.* **29**, 218.

¹⁰ Foëx, G., Gorter, C. J. & Smits, L. J. (1957). *Diamagnétisme et paramagnétisme*. Masson & Cie Eds., Tables

Elle est généralement calculée par une simple addition des contributions diamagnétiques des atomes, groupes d'atomes ou ions métalliques constituant le composé (χ_a), en corrigeant éventuellement de facteurs (ε) tels que l'aromaticité ou la présence de liaisons multiples. χ_{dia} est ainsi définie par la relation :

$$\chi_{dia} = \sum_a \chi_a + \sum \varepsilon \quad (6)$$

II.2. Susceptibilité Paramagnétique :

Le paramagnétisme est la propriété des ions ou molécules comportant des électrons non appariés, qui de ce fait possèdent un moment magnétique de spin (S), éventuellement couplé à un moment magnétique orbital. On en trouve en grand nombre dans les métaux d et f , leurs ions et leurs complexes, mais également dans les molécules organiques telles que les radicaux libres.

Les complexes à base de ces métaux présentent simultanément une contribution diamagnétique et une contribution paramagnétique. Toutefois, seule la résultante des deux contributions peut être mesurée expérimentalement. La susceptibilité magnétique χ_M est donc la résultante de ces deux contributions magnétiques et est définie par l'équation donnée ci-dessous :

$$\chi_M = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad (7)$$

La mesure expérimentale donne accès à χ_M et la susceptibilité paramagnétique χ_{para} devient par conséquent accessible. Elle est positive et supérieure en valeur absolue à celle observée pour un comportement diamagnétique. En l'absence d'interactions entre les spins et la contribution orbitale, un composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température suivant la loi de Curie :

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \quad (8)$$

où C est la constante de Curie définie par la relation :

de constantes et données numériques, Union Internationale de Chimie, Paris, 7.

¹¹ Weast, R. C. (1977). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, E128.

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (9)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, g est le rapport gyromagnétique de l'électron ($g \approx 2$ pour un électron libre), μ_B est le magnéton de Bohr, k_B est la constante de Boltzmann, et S le spin.

La susceptibilité est inversement proportionnelle à la température. Ce comportement s'interprète de la manière suivante : en présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner dans le sens du champ, tandis que l'agitation thermique tend à empêcher cet alignement (Figure 1.a). A très basse température l'agitation thermique étant minimale, les moments magnétiques s'orientent dans le sens du champ magnétique appliqué et l'aimantation résultant est non nulle (Figure 1.b).

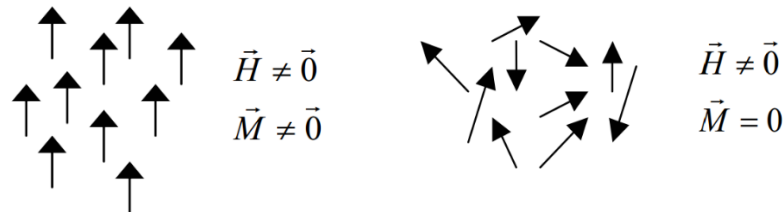


Figure 1. Orientation des moments magnétique dans un matériau paramagnétique en présence d'un champ magnétique a) à basse et b) à haute température.

Une représentation graphique de la dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique χ pour un composé obéissant à la loi de Curie donne une droite passant par l'origine (Figure 2) ayant pour pente la constante de Curie C . les systèmes paramagnétiques qui répondent à la loi de Curie se reconnaissent également par un produit χT constant.

Cependant, les moments magnétiques ne sont pas libres mais ils interagissent entre eux. En intégrant ces interactions non-négligeables à l'équation 7, cette perturbation peut être modélisée en remplaçant T par le paramètre $(T - \theta)$. Par conséquent, la variation thermique n'est plus décrite par une loi de Curie mais plutôt par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_{para} = \frac{C}{T - \theta} \quad (10)$$

où θ est la constante de Weiss, paramètre intrinsèque à chaque composé.

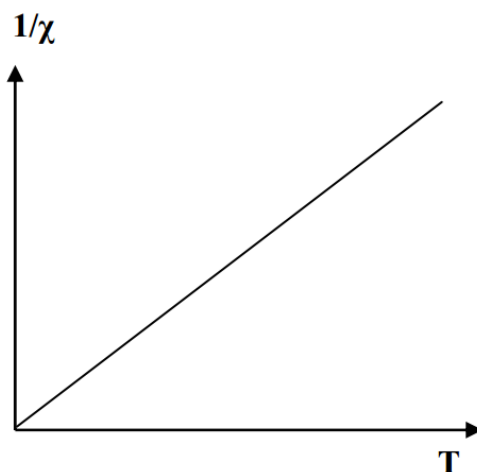
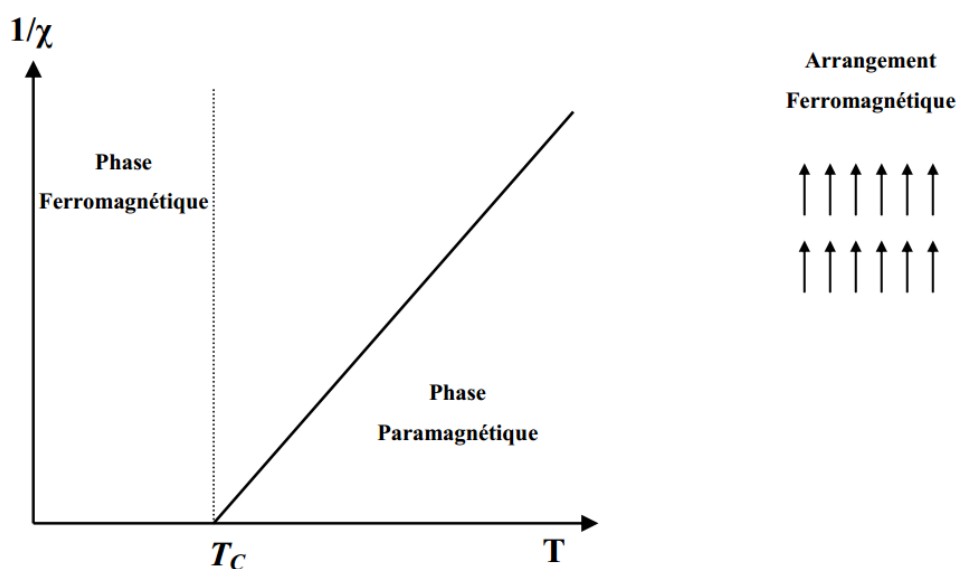


Figure 2. Évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé paramagnétique répondant à la loi de Curie.

En représentant graphiquement l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, une droite doit être obtenue pour un composé obéissant à la loi de Curie-Weiss donne une droite ne passant pas par l'origine et ayant pour pente la constante C , à partir de laquelle g peut être obtenu. L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses donne le signe et la valeur de la constante θ , qui à leur tour donnent des informations sur la nature des interactions. Lorsque θ est positif, les interactions entre les spins sont dites ferromagnétiques (Figure 3.a), alors qu'une valeur négative implique des interactions antiferromagnétiques (Figure 3.b).



(a)

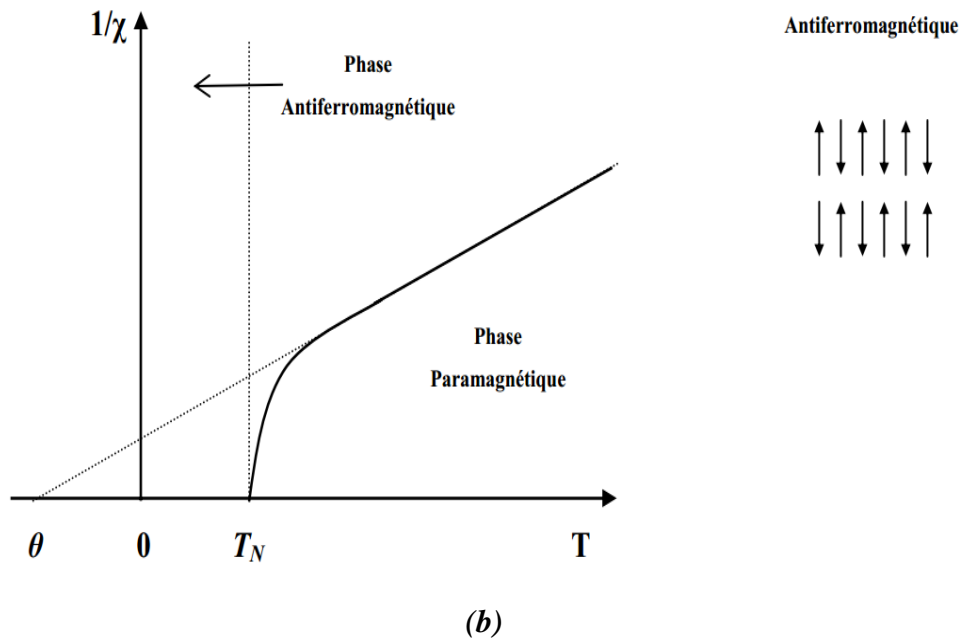


Figure 3. Évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour a) un matériau ferromagnétique et b) un matériau antiferromagnétique.

II.3. Types d'Interactions Paramagnétiques :

Le paramagnétisme concerne l'apparition d'une aimantation macroscopique due à l'application d'un champ magnétique externe. Cette aimantation disparaît cependant, lorsque le champ magnétique externe est coupé. Ce phénomène est dû au fait que la température tend à remettre tous les moments de spin locaux dans des positions aléatoires, de telle sorte que le moment de spin global soit nul. Certains composés vont pourtant garder un alignement des moments magnétiques de spins en dessous d'une certaine température, malgré l'absence de champ magnétique. Cela va donner lieu à des interactions de différentes natures suivant l'alignement parallèle ou antiparallèle des moments de spin.

II.3.a. Le Ferromagnétisme :

Le ferromagnétisme implique l'alignement parallèle des moments magnétiques de spins entre eux (Figure 4), en-dessous d'une température dite température de transition ou de Curie, notée T_C . Cette température peut se calculer grâce à la formule suivante :

$$T_C = \frac{2|zJ|S(S+1)}{3k_B} \quad (11)$$

où J est la valeur de l'interaction entre moments magnétiques de spins.

J prend une valeur positive lorsque la nature du couplage est ferromagnétique, et se calcule à partir de l'Hamiltonien suivant :

$$H = -2J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (12)$$

où S_i et S_j sont les spins respectifs des entités i et j .



Figure 4. Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état ferromagnétique.

Ces interactions se propagent à longue distance au sein du matériau, et celui-ci est un aimant en dessous de la température de Curie T_C , même en l'absence de champ magnétique externe. Son aimantation, maximale à basse température, décroît lorsque la température augmente jusqu'à s'annuler pour $T = T_C$. Au-dessus de T_C , il suit un comportement paramagnétique décrit par la loi de Curie-Weiss avec θ positif (Figure 3.a).

II.3.b. L'Antiferromagnétisme :

La nature des interactions entre les centres métalliques peut varier au sein du matériau et l'alignement parallèle des spins n'est forcément pas assuré. Ainsi, les interactions dites antiferromagnétiques tendent à aligner les moments magnétiques de façon antiparallèles les uns par rapport aux autres (Figure 5). Dans le cas où tous les moments de spins sont égaux, le moment de spin total du matériau sera nul et de ce fait aucune aimantation spontanée n'est alors observée.

L'antiferromagnétisme se caractérise par une disparition des propriétés magnétiques du composé en dessous de la température de Néel, notée T_N . Au-dessus de cette température, le composé suit alors un comportement de type Curie-Weiss avec une valeur négative de θ (Figure 3.b).

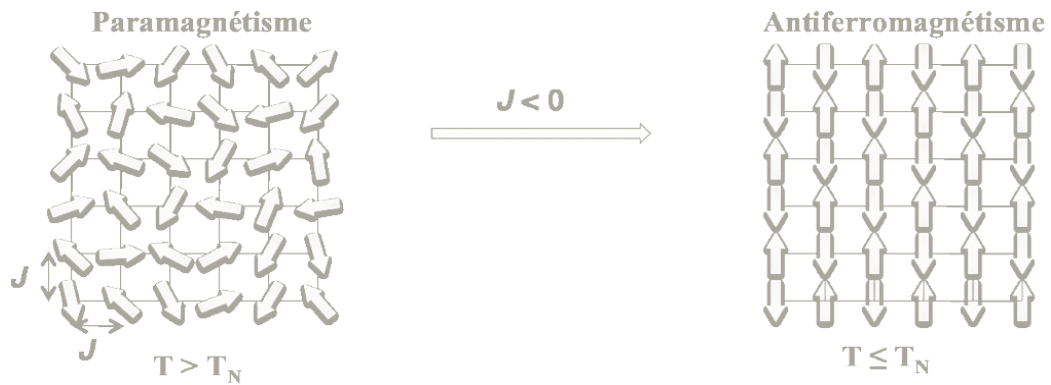


Figure 5. Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état antiferromagnétique.

II.3.c. Le Ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme est un cas particulier de l'antiferromagnétisme ; le phénomène d'interaction est le même, à savoir que les spins vont s'orienter antiparallèlement au sein du matériau. Mais dans le cas du ferrimagnétisme, les moments magnétiques de spin ne se compensent pas. Cependant, la résultante des deux moments de spin antiparallèles n'est pas nulle (Figure 6).

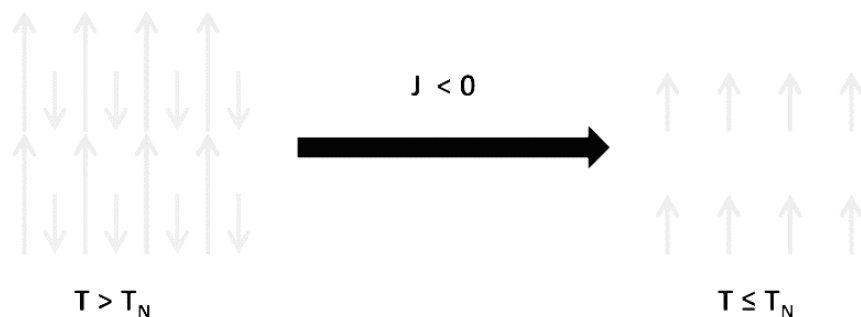


Figure 6. Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état antiferromagnétique.

Toutes les résultantes étant alignées parallèlement, une aimantation spontanée apparaît en dessous d'une température critique, et disparaît en l'absence de champ magnétique externe. Au-dessus de cette température, le matériau suit la loi de Curie-Weiss, avec une constante θ négative. L'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est présentée à la (Figure 7).

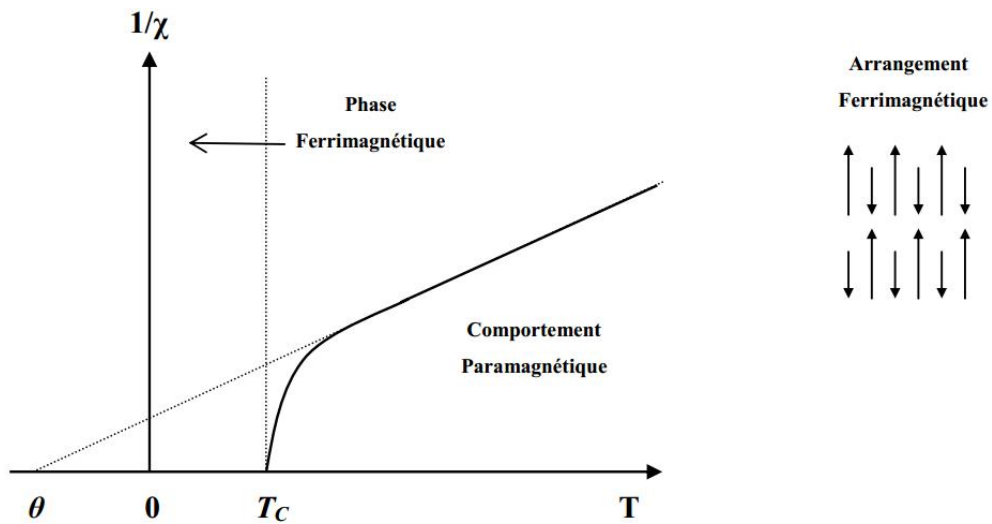
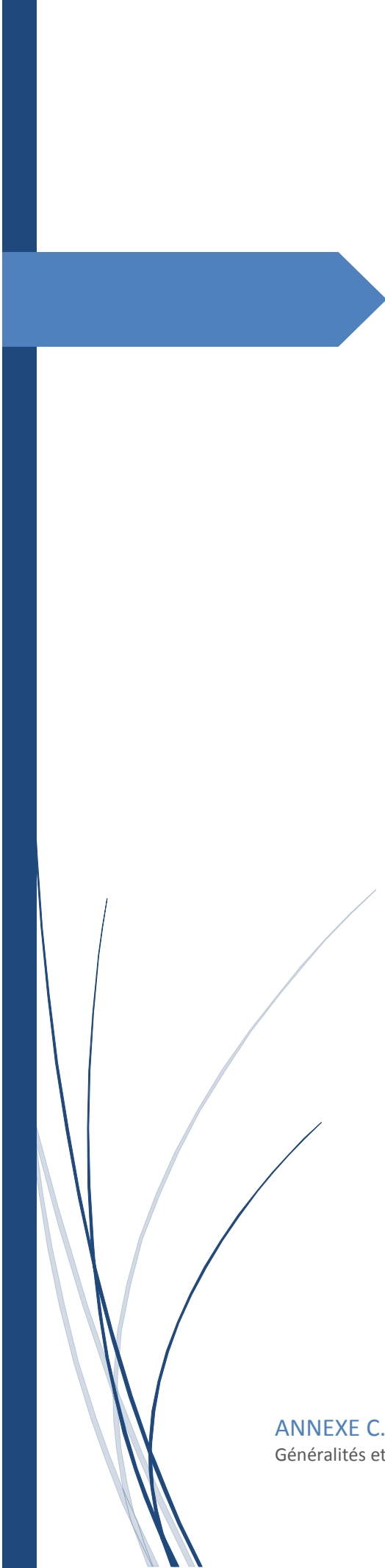


Figure 7. Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état antiferromagnétique.

III. REFERENCES :

- [1]. Kahn, O. (1993). *Molecular Magnetism*. VCH, New York.
- [2]. O'Connor, C. J. (1982). *Prog. Inorg. Chem.* **30**, 203.
- [3]. Atkins, P. W. (2000). *Chimie Physique*. DeBoeck.
- [4]. Quickenden, T. I. & Marshall, R. C. (1972). *J. Chem. Educ.* **49**, 114.
- [5]. Smart, L. & Moore, E. (1995). *Introduction à la chimie du solide*. Masson, 275.
- [6]. Michel, A. (1966). *Magnétisme Généralités*. Masson et Cie Editeurs, 275.
- [7]. Pascal, P. (1910). *Anal. Chim. et Phys.* 19, 5.
- [8]. Pascal, P. (1912). *Anal. Chim. et Phys.* 25, 289.
- [9]. Pascal, P. (1913). *Anal. Chim. et Phys.* 29, 218.
- [10]. Foëx, G., Gorter, C. J. & Smits, L. J. (1957). *Diamagnétisme et paramagnétisme*. Masson & Cie Eds., Tables de constantes et données numériques, Union Internationale de Chimie, Paris, 7.
- [11]. Weast, R. C. (1977). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press,



ANNEXE C3. Méthodes de Calculs Théoriques

ANNEXE C.
Généralités et Concepts Fondamentaux

MÉTHODES DE CALCULS THÉORIQUES

I. INTRODUCTION :

Les méthodes de calculs quantiques reposent en premier lieu sur la résolution de l'équation de Schrödinger avec la détermination de l'énergie et des fonctions d'ondes du système étudié. Il existe plusieurs méthodes de résolution de celle-ci, mais toutes passent par diverses approximations. Ces différentes méthodes sont suffisamment développées dans la littérature, nous présenterons toutefois un bref aperçu sur leurs principes essentiels.

II. EQUATION DE SCHRÖDINGER :

L'évolution au cours du temps t de la position \vec{r} d'une particule décrite par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ est déterminée par l'équation de Schrödinger [1] :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système, défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad (2)$$

où :

\hat{V} est l'énergie potentiel de la particule à la position \vec{r} et au temps t ;

\hbar est la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$) ;

∇^2 est l'opérateur Laplacien, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

L'équation de Schrödinger stationnaire pour un système moléculaire à N électrons et M noyaux s'écrit alors :

¹ Schrödinger, E. (1926). *Ann. Physik.* **84**, 361.

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (3)$$

Notons que par la suite, les équations seront exprimées en unités atomiques (Hartree), et que par souci de clarté : $m_e = 1$, $\hbar = 1$, $a_0 = 1$, $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$. Par conséquent, \hat{H} peut se décomposer de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^M \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ & + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \end{aligned} \quad (4)$$

Les deux premiers termes désignent respectivement l'énergie cinétique des électrons (\hat{T}_e) et celle des noyaux (\hat{T}_n). Les trois termes suivants constituent la partie énergie potentielle de l'hamiltonien et représentent successivement l'interaction électrostatique attractive entre les noyaux et les électrons (\hat{V}_{ne}), les potentiels répulsifs dus aux interactions électron-électron (\hat{V}_{ee}) et noyau-noyau (\hat{V}_{nn}) [2].

III. APPROXIMATION DE BORN OPPENHEIMER :

L'équation (4) peut se simplifier en exploitant le rapport de près de 1800 entre les masses des protons et des électrons. Les noyaux bougent ainsi beaucoup plus lentement que les électrons. Nous pouvons donc considérer, avec une bonne approximation, que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes dans l'espace [3]. Ainsi, la fonction d'onde peut être écrite comme étant le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire selon :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (5)$$

L'hamiltonien décrit dans l'équation (4) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

² Koch, W. & Holthausen, M. C. (2000). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

³ Born, M. & Oppenheimer, J. R. (1927). *Ann. Physik*. **84**, 457.

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}\end{aligned}\quad (6)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec \hat{H}_e sont des fonctions d'onde électroniques Ψ_e et des énergies électroniques E_e . Comme pour l'hamiltonien, l'énergie totale du système va donc être la somme de l'énergie électronique avec un terme de répulsion nucléaire constant :

$$E_{tot} = E_e + E_n + V_{nn} \quad (7)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables.

IV. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK (HF) :

Les premières méthodes en chimie quantique furent basées sur l'approximation établie par Hartree décrivant la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (mono-électronique), appelées spin-orbitales [4] :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \Psi(x_1)\Psi(x_2) \dots \Psi(x_N) \quad (8)$$

Si Ψ est écrite sous cette forme, connue sous le nom de produit de Hartree, la probabilité de trouver un électron particulier i à la position x_i ne dépend pas des positions ou des spins des autres électrons, en d'autres termes les positions des électrons et leurs spins ne sont pas corrélés.

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde Ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons i et k : $\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = -\Psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots)$, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater [5]. Ainsi, le produit de Hartree peut s'écrire :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \mathit{det} [\Psi_i(x_k)] / \sqrt{N!} \quad (9)$$

⁴ Hartree, D. R. (1928). *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 111.

⁵ Slater, J. C. (1929). *Phys. Rev.* **34**, 1293.

La forme de la fonction d'onde étant connue, le principe variationnel sera appliqué afin d'identifier les spin-orbitales du déterminant de Slater qui minimisent l'énergie du système et donnent donc la meilleure approximation de l'énergie de l'état fondamental. L'équation de Schrödinger mono-électronique s'écrit alors :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \hat{j}(\mathbf{r}) - \hat{k}(x)\right]\Psi_i(x) = \varepsilon_i\Psi_i(x) \quad (10)$$

C'est l'équation Hartree-Fock [6,7] composée respectivement du terme (opérateur) d'énergie cinétique, le terme d'interaction coulombienne électron-noyau, le terme de répulsion coulombienne électron-électron et le terme (opérateur) d'échange [2,8].

L'opérateur $\hat{k}(x)$ est défini par :

$$\hat{k}(x)\Psi_i(x) = \sum_{k=1}^N \int \frac{\Psi_k^*(x')\Psi_k(x)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \Psi_i(x') dx' \quad (11)$$

L'énergie électronique totale E_{tot} peut être alors écrite comme étant la somme d'un terme d'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle :

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{ne} + E_{coul} - E_x \quad (12)$$

avec :

$$E_{cin} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13)$$

$$E_{ne} = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (14)$$

$$E_{coul} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (15)$$

$$E_x = \sum_{i,k}^N \iint \frac{\Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_k^*(\mathbf{r}')\Psi_i(\mathbf{r}')\Psi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (16)$$

⁶ Fock, V. (1930). *Z. Phys.* **61**, 126.

⁷ Fock, V. (1930). *Z. Phys.* **62**, 795.

⁸ Jensen, F. (1999). *Introduction to computational chemistry, 1st Edn.* John Wiley and Sons, New York.

V. BASES D'ORBITALES ATOMIQUES :

Les équations HF ne sont pas toujours faciles à résoudre. Aussi, exprime-t-on les orbitales moléculaires OM comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions mono-électroniques (χ_μ), d'où le qualificatif de cette approximation : LCAO. Ainsi, l'équation des orbitales moléculaires s'écrira :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_\mu \quad \text{avec} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (17)$$

Parmi les orbitales atomiques communément utilisées pour le calcul de structures électroniques, nommées également fonctions de base, seulement deux seront développées.

V.1. Orbitales de type Slater, STO :

L'expression générale d'une fonction de Slater [9] est donnée par la relation suivante :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (18)$$

où N est un facteur de normalisation, ζ est l'exponentielle orbitale (exposant de Slater, déterminant la taille de l'orbitale), (n, l, m) sont les nombres quantiques et $Y_{l,m}$ est une fonction harmonique sphérique usuelle.

V.2. Orbitales de type Gaussienne, GTO :

Les orbitales de type Gaussienne [10] peuvent être formulées comme suit :

$$\chi_\mu(r - R_A) = P(r - R_A) \sum_P d_{P\mu} g_P(\alpha_{P\mu}, |r - R_A|) \quad (19)$$

où g_p et $P(r)$ sont définies par :

⁹ Slater, J. C. (1930). *Phys. Rev.* **57**, 57.

¹⁰ Boys, S. F. (1950). *Proc. Roy. Soc. (London)*. **A200**, 542.

$$\begin{cases} g_P(\alpha, \mathbf{r}) = e^{-\alpha r^2} \\ P(\mathbf{r}) = cx^n y^m z^l \end{cases} \quad (20)$$

α étant un nombre positif qui représente l'exposant de la gaussienne. Cependant, La somme $(n+l+m)$ définit le type de l'orbitale atomique. Ce type de fonctions présentent une propriété essentielle : le produit de deux gaussiennes $g_A(\alpha_A)$ et $g_B(\alpha_B)$ centrées sur deux atomes différents A et B est aussi une gaussienne $g_C(\alpha_C)$, située entre les centres A et B.

V.3. Combinaison des Bases :

C'est Huzinaga [11] qui a eu l'idée de combiner le point fort de chaque type de fonctions en suggérant de considérer une STO comme une combinaison linéaire de gaussiennes. Ceci permet, d'une part, de faciliter le calcul intégral et, d'autre part, de conserver un bon comportement de la fonction près du noyau. On écrit donc:

$$\chi_{\zeta, n, l, m} = \sum_{i=1}^L c_i g_i(\alpha_i) \quad (21)$$

L étant le nombre de fonctions gaussiennes g_i d'exposant α_i entrant dans la combinaison linéaire. Lorsqu'une fonction de base est une combinaison linéaire de gaussiennes, elle est dite fonction de base contractée, les gaussiennes la constituant étant appelées primitives.

De ce fait, un grand nombre de bases de gaussiennes possibles a été développé ; les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et *al.* [12,13]. La base la plus simple est la STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base.

Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

¹¹ Huzinaga, S., (1977). *J. Chem. Phys.* **67**, 5973.

¹² Hehre, W. J, Stewart, R. F. & Pople, J. A. (1969). *J. Chem. Phys.* 2657.

¹³ Binkley, J. S., Pople, J. A. & Hehre, W. J. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939.

De plus, il faut tenir compte du fait que dans la molécule, les atomes subissent une déformation du nuage électronique, et des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut être considéré par l'introduction de fonctions supplémentaires dans la base atomique, dites de polarisation. La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (6-31G*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné (6-31G(d)).

Des fonctions diffuses augmentant la taille du nuage électronique peuvent être également prises en considération (désignées avec le signe +). Ainsi, 6-31+G* ou 6-31+G(d) signifie qu'il s'agit d'une base 6-31G avec des orbitales diffuses et qu'un jeu de fonctions **d** a été ajouté à tous les atomes (Sauf H) dans la molécule. Alors que 6-31G** ou 6-31G(p,d) signifie qu'un jeu de fonctions **p** a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions **d** ont été ajoutées aux autres atomes.

VI. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) :

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ du système.

VI.1. Densité électronique :

Pour un système à N électrons, $\rho(\vec{r})$ détermine la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$ avec un spin arbitraire alors que les $N-1$ autres électrons ont des positions et des spins arbitraires dans l'état électronique représenté par la fonction d'onde Ψ .

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, S_1, S_2, \dots, S_N)|^2 dS_1 dS_2 \dots dS_N d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (22)$$

$\rho(\vec{r})$ possède notamment les propriétés suivantes :

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad , \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad \text{et} \quad \sqrt{\rho(\vec{r})} \geq 0 \quad (23)$$

VI.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Même si les noyaux et les électrons peuvent être découplés, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger appliquée à des systèmes poly-électroniques. Un premier pas vers cette résolution s'était produit dès 1920, année où Thomas et Fermi montrèrent que l'énergie d'un gaz est fonction de sa densité électronique [14,15]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [16].

VI.2.a. Premier Théorème :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Pour un système à N électrons, le potentiel externe $v(r)$ fixe complètement l'hamiltonien. Si nous connaissons le nombre d'électrons ainsi que le potentiel externe, il s'ensuit que nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et par conséquent la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Ainsi, l'énergie totale est donc une fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ qui peut être réécrite comme suit :

$$\begin{cases} E[\rho(r)] = F^{HK}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \\ E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] \\ F^{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \end{cases} \quad (24)$$

où F^{HK} est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, définie indépendamment du potentiel externe $v(r)$.

VI.2.b. Deuxième Théorème :

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème [16] que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie $E[\rho_{test}(\vec{r})]$ associée à toute densité d'essai $\rho_{test}(\vec{r})$, satisfaisant les conditions limites nécessaires (relations (23)) et associée à un potentiel extérieur, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{GS}(\vec{r})$.

¹⁴ Fermi, R. (1927). *Accad. Lincei*. **6**, 602.

¹⁵ Thomas, L. H. (1927). *Proc, Camb, Phil, Soc.* **23**, 542.

¹⁶ Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). *Phys. Rev. B.* **136**, 864.

De ce fait, l'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'état fondamental qui conduit à minimiser la fonctionnelle énergie :

$$E[\rho_{test}(\vec{r})] \geq E[\rho_{GS}(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (25)$$

Or, d'après le premier théorème, une densité électronique définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde. A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel [17,18] dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{test} | H | \Psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}(\vec{r})] \geq E_{GS} = \langle \Psi_{GS} | H | \Psi_{GS} \rangle \quad (26)$$

VI.3. Théorèmes de Kohn-Sham :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie d'un système de N électrons interagissant est donc une fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut-être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle. Toutefois, la fonctionnelle universelle F^{HK} regroupe deux termes T_e et V_{ee} dont l'expression pour le système de N électrons interagissant est inconnue.

Afin de remédier à ce problème, l'idée de Kohn et de Sham [19] était d'utiliser un système fictif de N électrons non interagissant, de même densité électronique que le système en interaction. Leur choix de se référer à ce système fictif implique la résolution de N équations de Schrödinger mono-électroniques au lieu d'une seule fonction d'onde à N électrons. Cela nous amène à ré-écrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes ; les équations de Kohn-Sham :

- La première équation donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, composé du potentiel externe, la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho(r)] \quad (27)$$

¹⁷ Levy, M. (1979). *Proc. Natl. Acad. Sci.* **76**, 6062.

¹⁸ Levy, M. (1982). *Phys. Rev. A* **26**, 1200.

¹⁹ Kohn, W. & Sham, L. J. (1965). *Phys. Rev. A.* **140**, 1133.

$$\text{où : } V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (28)$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les Ψ_i :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (29)$$

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (30)$$

Le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange-corrélation E_{XC} .

VI.3.a. Approximation locale de la densité (LDA) :

Dans cette approximation, la densité électronique est supposé localement uniforme :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_X(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_C(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ E_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \end{array} \right. \quad (31)$$

La fonctionnelle de corrélation prend en compte uniquement la corrélation d'électrons α et β , avec :

$$\varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (32)$$

VI.3.b. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessous a été proposée :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int [\rho(r), \nabla\rho(r)] \epsilon_{XC} \rho(r) dr = \quad (33)$$

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B) [20], la partie de corrélation est celle de Lee, Yang et Parr (LYP) [21] ou celle de Perdew-Wang (PW) [22,23].

VI.3.c. Fonctionnelles Hybrides :

Les fonctionnelles hybrides reprennent l'énergie d'échange obtenue avec la méthode HF (E_X) qui peut être calculée de façon exacte contrairement aux fonctionnelles approximatives d'échange disponible en DFT. Elles reprennent également une partie des énergies d'échange et de corrélation de fonctionnelles LDA et GGA, le tout pondéré par des coefficients bien déterminés.

Par exemple, l'énergie d'échange-corrélation dans le cas de la B3LYP, fonctionnelle hybride constitué de la fonctionnelle B88 [20] à trois paramètres et de la fonctionnelle de corrélation LYP de Lee, Yang et Parr [21], s'écrit :

$$E_{XC} = (1 - a)E_X^{LSD} + aE_X^{HF} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD} \quad (34)$$

avec les coefficients : $a = 0.20$, $b = 0.72$ et $c = 0.81$.

²⁰ Becke, A. D. (1988). *Phys. Rev. A*. **38**, 3098.

²¹ Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. (1988). *Phys. Rev. B*. **37**, 785.

²² Perdew, J. P. & Wang, Y. (1986). *Phys. Rev. B*. **33**, 8800.

²³ Perdew, J. P. & Wang, Y. (1992). *Phys. Rev. B*. **45**, 244.

VII. REFERENCES :

- [1]. Schrödinger, E. (1926). *Ann. Physik.* **84**, 361.
- [2]. Koch, W. & Holthausen, M. C. (2000). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [3]. Born, M. & Oppenheimer, J. R. (1927). *Ann. Physik.* **84**, 457.
- [4]. Hartree, D. R. (1928). *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 111.
- [5]. Slater, J. C. (1929). *Phys. Rev.* **34**, 1293.
- [6]. Fock, V. (1930). *Z. Phys.* **61**, 126.
- [7]. Fock, V. (1930). *Z. Phys.* **62**, 795.
- [8]. Jensen, F. (1999). *Introduction to computational chemistry, 1st Edn.* John Wiley and Sons, NewYork.
- [9]. Slater, J. C. (1930). *Phys. Rev.* **57**, 57.
- [10]. Boys, S. F. (1950). *Proc. Roy. Soc. (London)*. **A200**, 542.
- [11]. Huzinaga, S., (1977). *J. Chem. Phys.* **67**, 5973.
- [12]. Hehre, W. J, Stewart, R. F. & Pople, J. A. (1969). *J. Chem. Phys.* 2657.
- [13]. Binkley, J. S., Pople, J. A. & Hehre, W. J. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939.
- [14]. Fermi, R. (1927). *Accad. Lincei.* **6**, 602.
- [15]. Thomas, L. H. (1927). *Proc, Camb, Phil, Soc.* **23**, 542.
- [16]. Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). *Phys. Rev. B.* **136**, 864.
- [17]. Levy, M. (1979). *Proc. Natl. Acad. Sci.* **76**, 6062.
- [18]. Levy, M. (1982). *Phys. Rev. A* **26**, 1200.
- [19]. Kohn, W. & Sham, L. J. (1965). *Phys. Rev. A.* **140**, 1133.
- [20]. Becke, A. D. (1988). *Phys. Rev. A.* **38**, 3098.
- [21]. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. (1988). *Phys. Rev. B.* **37**, 785.
- [22]. Perdew, J. P. & Wang, Y. (1986). *Phys. Rev. B.* **33**, 8800.
- [23]. Perdew, J. P. & Wang, Y. (1992). *Phys. Rev. B.* **45**, 244.



PUBLICATIONS

COMPOSES A TRANSFERT DE PROTONS :

Synthèse, Structure et Etudes des Différentes Interactions
Interatomiques

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Diaquabis(ethylenediamine- κ^2N,N')-copper(II) bis(sulfamerazinate)Amani Direm,^{a*} Wahiba Falek,^a Guillaume Pilet^b and Nouredine Benali-Cherif^a

^aLaboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Interatomiques, LASPI2A, Université "Abbes Laghrou", Khenchela 40.000, Algeria, and ^bUniversité de Lyon, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) UMR, 5615 CNRS Université Claude Bernard Lyon 1, Avenue du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

Correspondence e-mail: amani_direm@yahoo.fr

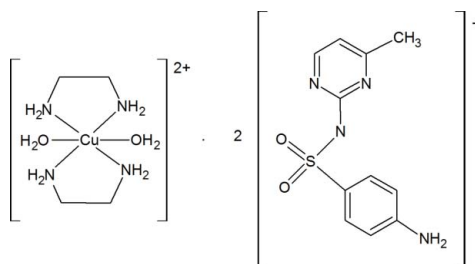
Received 3 May 2014; accepted 9 May 2014

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(C-C) = 0.003$ Å; R factor = 0.037; wR factor = 0.097; data-to-parameter ratio = 18.7.

The asymmetric unit of the title compound, $[Cu(C_2H_8N_2)_2(H_2O)_2](C_{11}H_{11}N_4O_2S)_2$, contains one sulfamerazinate anion in a general position and one half-cation that is located on a center of inversion. The Cu^{II} cation shows a strong Jahn–Teller distortion. It is coordinated by four N atoms of two ethylenediamine ligands in the basal plane and two O atoms at much longer distances in the axial positions in a bipyramidal coordination. In the crystal, the building blocks are connected by $N-H\cdots N$, $O-H\cdots N$, $N-H\cdots O$ and $O-H\cdots O$ hydrogen bonding into a two-dimensional network parallel to (001).

Related literature

For the antibacterial activity of sulfonamides, see: Anand (1980); Kratz *et al.* (2000); Grave *et al.* (2010). For uses of sulfamerazine, see: Murphy *et al.* (1943); Clark *et al.* (1943); Earle (1944); Forbes *et al.* (1946). The crystal structure of sulfamerazine was reported by Acharya *et al.* (1982). For a related compound in which sulfathiazole acts as a deprotonated counter-ion, see: Anaconda *et al.* (2002).



Experimental

Crystal data

$[Cu(C_2H_8N_2)_2(H_2O)_2] \cdot (C_{11}H_{11}N_4O_2S)_2$
 $M_r = 746.41$
 Triclinic, $P\bar{1}$
 $a = 7.5429$ (4) Å
 $b = 8.1800$ (5) Å
 $c = 14.8434$ (8) Å
 $\alpha = 75.299$ (5)°

$\beta = 82.800$ (5)°
 $\gamma = 78.873$ (5)°
 $V = 866.40$ (9) Å³
 $Z = 1$
 Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.81$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 $0.41 \times 0.36 \times 0.17$ mm

Data collection

Oxford Diffraction Gemini diffractometer
 Absorption correction: analytical (de Meulenaer & Tompa, 1965)
 $T_{min} = 0.723$, $T_{max} = 0.869$

4738 measured reflections
 4020 independent reflections
 3361 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{int} = 0.019$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$
 $wR(F^2) = 0.097$
 $S = 1.05$
 4020 reflections
 215 parameters

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $\Delta\rho_{max} = 0.33$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{min} = -0.38$ e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N1-H1NA\cdots O2^i$	0.97	2.09	3.022 (3)	162
$O1W-H1W\cdots O1$	0.85	2.07	2.816 (2)	145
$N1-H1NB\cdots O1$	0.97	2.41	3.219 (2)	140
$O1W-H2W\cdots N11^{ii}$	0.95	1.92	2.858 (2)	171
$N2-H2NA\cdots O2^{ii}$	0.97	2.33	3.189 (3)	147
$N2-H2NB\cdots N11^{ii}$	0.97	2.47	3.319 (3)	145
$N2-H2NB\cdots O2^{iii}$	0.97	2.42	3.277 (3)	147
$N14-H14A\cdots N12^{iv}$	0.93	2.09	3.003 (3)	166
$N14-H14B\cdots O1^v$	0.95	2.21	2.993 (3)	140
$N14-H14B\cdots N13^v$	0.95	2.44	3.215 (3)	139

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

Data collection: *GEMINI* (Oxford Diffraction, 2006); cell refinement: *CrysAlis RED* (Oxford Diffraction, 2006); data reduction: *CrysAlis RED*; program(s) used to solve structure: *SIR2004* (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: *SHELXL2013* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012) and *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

The authors acknowledge the Université "Abbes Laghrou", Khenchela, Algeria for financial support.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: NC2325).

References

- Acharya, K. R., Kuchela, K. N. & Kartha, G. (1982). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **12**, 369–376.
 Anaconda, J. R., Ramos, N., Diaz-Delgado, G. & Roque, E. M. (2002). *J. Coord. Chem.* **55**, 901–908.
 Anand, N. (1980). *Sulfonamides and sulfones*. In *Burger's Medicinal Chemistry*, edited by M. E. Wolff, pp. 1–40. New York: Wiley Interscience.

- Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
- Clark, J. K., Flippen, H. F. & Murphy, F. D. (1943). *Am. J. Med. Sci.* **205**, 846–851.
- Earle, D. P. (1944). *J. Clin. Invest.* **23**, 914–920.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Forbes, G. B., Perley, A. & Dehlinger, J. (1946). *J. Pediatr.* **28**, 24–36.
- Grave, K., Torren-Edo, J. & Mackay, D. (2010). *J. Chemom.* **65**, 2037–2040.
- Kratz, W., Abbas, B. & Linke, I. (2000). *Arzneimittelwirkstoffe in der Umwelt*. Landesumweltamt Brandenburg, Abteilung: Ökologie und Umweltanalytik.
- Meulenaer, J. de & Tompa, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- Murphy, F. D., Clark, J. K. & Flippen, H. F. (1943). *Am. J. Med. Sci.* **205**, 717–726.
- Oxford Diffraction (2006). *GEMINI* and *CrysAlis CCD*. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.

supplementary materials

Acta Cryst. (2014). E70, m222–m223 [doi:10.1107/S160053681401068X]

Diaquabis(ethylenediamine- κ^2N,N')copper(II) bis(sulfamerazinate)**Amani Direm, Wahiba Falek, Guillaume Pilet and Nourredine Benali-Cherif****1. Comment**

It is well known that many sulfonamide derivatives possess antibacterial activity (Anand, 1980; Kratz *et al.*, 2000; Grave *et al.*, 2010) including sulfamerazine which is widely used to treat susceptible microbial infections (Murphy *et al.*, 1943; Clark *et al.*, 1943). Faster absorption, low overall excretion rate by the kidneys, and an equal therapeutic and toxic effect of sulfamerazine compared to other sulfonamide drugs, such as sulfadiazine and sulfathiazole, have been claimed for its wider usage (Earle, 1944; Forbes *et al.*, 1946).

The first crystal structure of sulfamerazine have been reported by (Acharya *et al.*, 1982). The presence of several potential donor sites, namely the amino, pyrimidine and sulfonamide N atoms and the sulfonyl O atoms, make this ligand a versatile complexing agent.

As part of our efforts to investigate metal(II) complexes based on sulfonamides, we report herein the crystal structure of the new copper(II) complex: Diaquabis(ethylenediamine- κ^2N,N')copper(II) bis(sulfamerazinate).

The asymmetric unit of the title compound contains one sulfamerazinate counter-ion and a half $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ cation (en = ethylenediamine) (Fig. 1). The metal ion is located in a ML6 environment and coordinated by four N atoms of two ethylenediamine ligands and two O atoms of two water molecules. The four N atoms of the ligands in the equatorial plane form a square-planar arrangement, while the 6-fold coordination is completed by the two water O atoms in the axial positions. The apical Cu—O bridging separation is 2.513 (2) Å while the equatorial Cu—N bridging bond lengths are 2.0168 (19) Å and 2.0016 (18) Å, which is typical for a Jahn-Teller distortion. A sulfamerazine anion that is deprotonated at the N11 N atom is present in the structure (Fig. 1). To the best of our knowledge, a search in the Cambridge Structural Database reveal, that this is the first crystal structure where a sulfamerazinate anion act as a counter ion. A similar situation is observed in $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2](\text{Stz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anaconda *et al.*, 2002) where a sulfathiazole acts as a deprotonated counter ion too.

In the crystal structure of the title compound every complex cation is linked *via* O—H \cdots N, N—H \cdots O and O—H \cdots O hydrogen bonding to the counter cations, while the cations are interconnected *via* the N—H \cdots N interaction, which lead to the formation of a two dimensional network (Fig. 2).

2. Experimental

The single crystals of $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{SO}_2)_2$ were formed in a methanolic solution (50 ml) of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (0.362 g, 2 mmol) and sulfamerazine (1.057 g, 4 mmol) by adding ethylenediamine (0.5 ml, 7.3 mmol). The precipitate obtained immediately was filtered out and the resulting filtrate was left to slowly evaporate at room temperature which lead to the formation of blue single crystals suitable for X-Ray diffraction.

3. Refinement

All C-H and all N-H H atoms of the ethylenediamine molecules were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and were refined isotropic with [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N})$] (1.5 for methyl H atoms) using a riding model with C—H = 0.93, 0.96 and 0.97 Å (for aromatic, methyl and methylene H atoms and N—H = 0.97 Å for amino H atoms. The N-H and the O-H water H atoms were located in difference map and refined with varying coordinates and fixed isotropic displacement parameters.

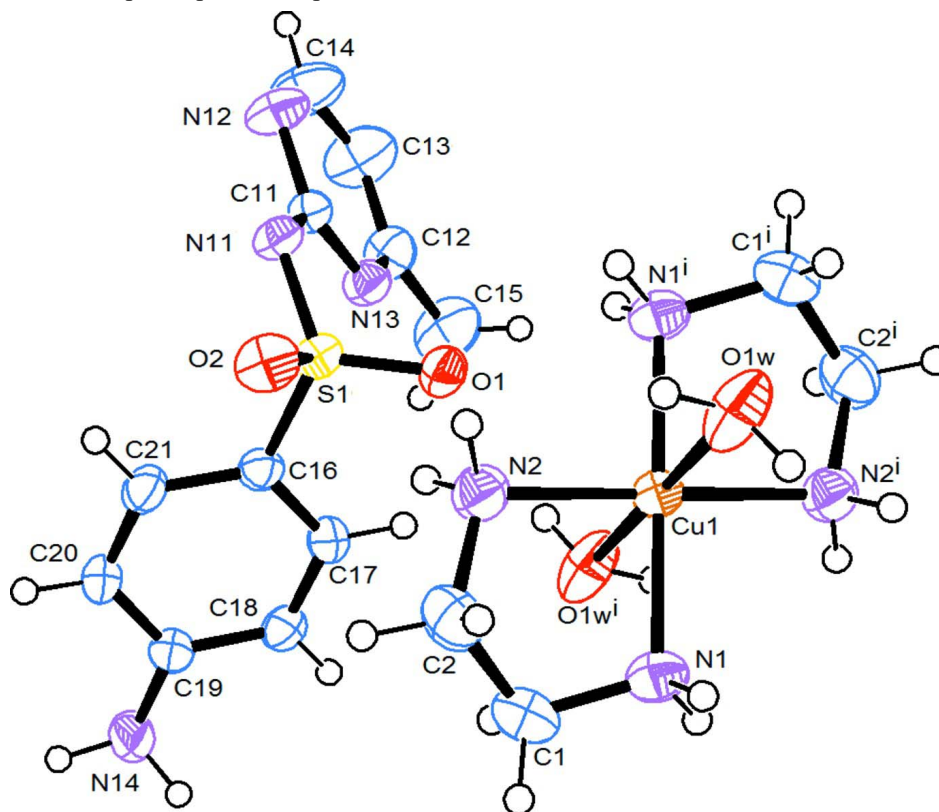
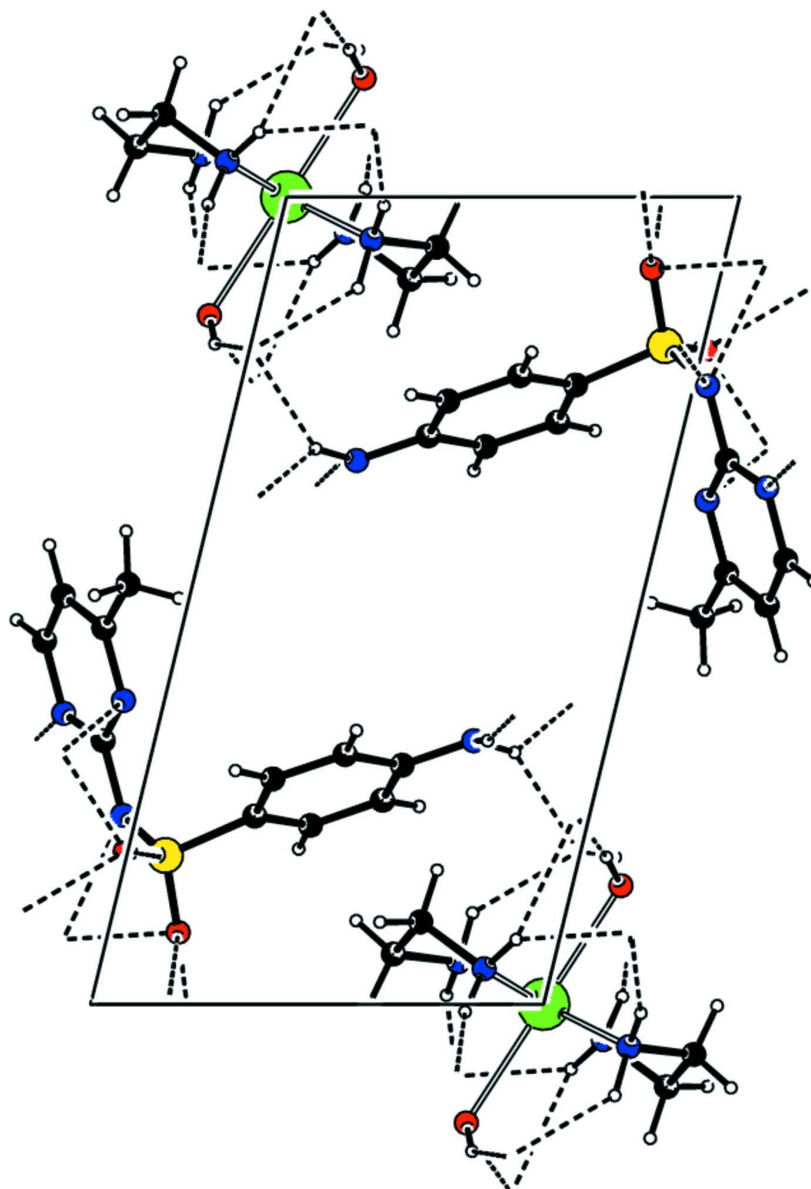


Figure 1

Crystal structure of the title compound with labeling and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level.


Figure 2

Crystal packing of the title compound, shown through the a axis, with hydrogen bonding drawn as dashed lines.

Diaquabis(ethylenediamine- κ^2N,N')copper(II) bis[(4-aminophenylsulfonyl)(4-methylpyrimidin-2-yl)azanide]

Crystal data

$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{S})_2$

$M_r = 746.41$

Triclinic, $P\bar{1}$

Hall symbol: $-P\ 1$

$a = 7.5429(4)\ \text{\AA}$

$b = 8.1800(5)\ \text{\AA}$

$c = 14.8434(8)\ \text{\AA}$

$\alpha = 75.299(5)^\circ$

$\beta = 82.800(5)^\circ$

$\gamma = 78.873(5)^\circ$

$V = 866.40(9)\ \text{\AA}^3$

$Z = 1$

$F(000) = 391$

$D_x = 1.431\ \text{Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71069\ \text{\AA}$

Cell parameters from 3709 reflections

$\theta = 3\text{--}29^\circ$

$\mu = 0.81\ \text{mm}^{-1}$

$T = 293$ K
Block, blue

$0.41 \times 0.36 \times 0.17$ mm

Data collection

Oxford Diffraction Gemini diffractometer	4738 measured reflections 4020 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	3361 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.019$
$\omega/2\theta$ scans	$\theta_{\text{max}} = 29.3^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.9^\circ$
Absorption correction: analytical (de Meulenaer & Tompa, 1965)	$h = -10 \rightarrow 7$ $k = -9 \rightarrow 11$ $l = -20 \rightarrow 18$
$T_{\text{min}} = 0.723$, $T_{\text{max}} = 0.869$	

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.037$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0359P)^2 + 0.4528P]$
$wR(F^2) = 0.097$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.05$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
4020 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.33 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
215 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.38 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	

Special details

Experimental. The crystal was placed in the cold stream of an Oxford Cryosystems open-flow nitrogen cryostat (Cosier & Glazer, 1986) with a nominal stability of 0.1 K.

Cosier, J. & Glazer, A.M., 1986. *J. Appl. Cryst.* 105–107.

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.5	0	0	0.03130 (12)
S1	0.93674 (7)	0.08503 (7)	0.18420 (3)	0.03012 (13)
O1	0.7864 (2)	-0.0053 (2)	0.18937 (11)	0.0387 (4)
O2	1.0053 (2)	0.1546 (2)	0.08903 (10)	0.0428 (4)
C20	0.8897 (3)	0.5351 (3)	0.25274 (16)	0.0355 (5)
H20	0.9615	0.6189	0.2451	0.043*
N13	0.9256 (2)	-0.0906 (2)	0.37617 (12)	0.0347 (4)
C21	0.9576 (3)	0.3893 (3)	0.22151 (15)	0.0346 (5)
H21	1.0743	0.3759	0.1924	0.041*
C16	0.8532 (3)	0.2613 (3)	0.23311 (14)	0.0291 (4)
O1W	0.4227 (2)	0.1071 (3)	0.14692 (12)	0.0552 (5)
C12	0.9149 (3)	-0.1728 (3)	0.46614 (16)	0.0435 (6)

C11	1.0858 (3)	-0.1138 (3)	0.32650 (15)	0.0310 (4)
N11	1.1063 (2)	-0.0306 (2)	0.23427 (12)	0.0325 (4)
N12	1.2372 (3)	-0.2157 (3)	0.36031 (14)	0.0469 (5)
C15	0.7356 (4)	-0.1427 (5)	0.5202 (2)	0.0659 (8)
H15A	0.6836	-0.0235	0.5029	0.099*
H15B	0.752	-0.1751	0.5858	0.099*
H15C	0.656	-0.2102	0.5066	0.099*
C13	1.0634 (4)	-0.2794 (4)	0.5060 (2)	0.0652 (9)
H13	1.0572	-0.3371	0.5686	0.078*
C14	1.2192 (4)	-0.2967 (4)	0.4501 (2)	0.0658 (9)
H14	1.3198	-0.3699	0.4761	0.079*
C17	0.6811 (3)	0.2811 (3)	0.27905 (14)	0.0323 (5)
H17	0.6123	0.1942	0.2895	0.039*
N14	0.6421 (3)	0.7043 (3)	0.32650 (17)	0.0488 (5)
C19	0.7133 (3)	0.5595 (3)	0.29608 (15)	0.0328 (5)
C18	0.6118 (3)	0.4279 (3)	0.30924 (15)	0.0343 (5)
H18	0.4955	0.44	0.3389	0.041*
N1	0.6743 (3)	-0.2106 (2)	0.05258 (13)	0.0382 (4)
H1NA	0.7839	-0.2193	0.011	0.046*
H1NB	0.7067	-0.2059	0.113	0.046*
N2	0.3086 (3)	-0.1504 (2)	0.04393 (14)	0.0394 (4)
H2NA	0.2099	-0.0953	0.0802	0.047*
H2NB	0.2601	-0.1696	-0.0093	0.047*
C1	0.5849 (4)	-0.3587 (3)	0.06228 (18)	0.0455 (6)
H1A	0.6484	-0.4586	0.1035	0.055*
H1B	0.5857	-0.384	0.0018	0.055*
C2	0.3928 (4)	-0.3160 (3)	0.10211 (18)	0.0476 (6)
H2A	0.3254	-0.4055	0.1017	0.057*
H2B	0.3916	-0.3071	0.1661	0.057*
H14A	0.5169	0.7352	0.3264	0.05*
H14B	0.7011	0.801	0.3119	0.05*
H1W	0.5101	0.0795	0.182	0.05*
H2W	0.3232	0.0599	0.182	0.05*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0291 (2)	0.0302 (2)	0.0334 (2)	-0.00225 (15)	-0.00634 (15)	-0.00569 (15)
S1	0.0257 (3)	0.0345 (3)	0.0295 (3)	-0.0024 (2)	-0.0030 (2)	-0.0079 (2)
O1	0.0305 (8)	0.0411 (9)	0.0488 (9)	-0.0061 (7)	-0.0087 (7)	-0.0156 (7)
O2	0.0432 (9)	0.0525 (10)	0.0277 (8)	-0.0025 (8)	0.0009 (7)	-0.0066 (7)
C20	0.0292 (11)	0.0323 (12)	0.0452 (12)	-0.0109 (9)	-0.0030 (9)	-0.0056 (10)
N13	0.0300 (9)	0.0369 (10)	0.0354 (10)	-0.0041 (8)	-0.0007 (8)	-0.0071 (8)
C21	0.0246 (10)	0.0390 (12)	0.0381 (12)	-0.0075 (9)	0.0004 (9)	-0.0051 (9)
C16	0.0275 (10)	0.0282 (10)	0.0294 (10)	-0.0025 (8)	-0.0047 (8)	-0.0035 (8)
O1W	0.0365 (9)	0.0874 (14)	0.0414 (10)	-0.0189 (9)	-0.0090 (7)	-0.0056 (9)
C12	0.0428 (13)	0.0493 (15)	0.0367 (12)	-0.0103 (11)	0.0000 (10)	-0.0068 (11)
C11	0.0270 (10)	0.0300 (11)	0.0366 (11)	-0.0028 (8)	-0.0029 (8)	-0.0099 (9)
N11	0.0231 (9)	0.0370 (10)	0.0342 (9)	-0.0004 (7)	-0.0007 (7)	-0.0066 (8)
N12	0.0329 (10)	0.0558 (13)	0.0437 (12)	0.0082 (9)	-0.0079 (9)	-0.0061 (10)

C15	0.0537 (17)	0.087 (2)	0.0487 (16)	-0.0136 (16)	0.0144 (13)	-0.0092 (15)
C13	0.0594 (18)	0.082 (2)	0.0379 (14)	0.0001 (16)	-0.0060 (13)	0.0082 (14)
C14	0.0506 (17)	0.078 (2)	0.0508 (17)	0.0136 (15)	-0.0142 (13)	0.0038 (15)
C17	0.0303 (11)	0.0299 (11)	0.0362 (11)	-0.0091 (9)	-0.0002 (9)	-0.0053 (9)
N14	0.0372 (11)	0.0357 (11)	0.0781 (15)	-0.0080 (9)	0.0029 (10)	-0.0239 (10)
C19	0.0316 (11)	0.0300 (11)	0.0357 (11)	-0.0049 (9)	-0.0051 (9)	-0.0050 (9)
C18	0.0252 (10)	0.0361 (12)	0.0397 (12)	-0.0047 (9)	0.0017 (9)	-0.0075 (9)
N1	0.0359 (10)	0.0388 (11)	0.0353 (10)	0.0005 (8)	-0.0066 (8)	-0.0037 (8)
N2	0.0352 (10)	0.0417 (11)	0.0429 (11)	-0.0046 (8)	-0.0037 (8)	-0.0141 (9)
C1	0.0549 (15)	0.0320 (12)	0.0446 (14)	-0.0010 (11)	-0.0043 (11)	-0.0047 (10)
C2	0.0555 (16)	0.0379 (14)	0.0468 (14)	-0.0136 (12)	0.0009 (12)	-0.0034 (11)

Geometric parameters (Å, °)

Cu1—N1	2.0016 (18)	C15—H15B	0.96
Cu1—N1 ⁱ	2.0016 (18)	C15—H15C	0.96
Cu1—N2	2.0168 (19)	C13—C14	1.357 (4)
Cu1—N2 ⁱ	2.0168 (19)	C13—H13	0.93
S1—O2	1.4524 (16)	C14—H14	0.93
S1—O1	1.4530 (16)	C17—C18	1.374 (3)
S1—N11	1.5806 (17)	C17—H17	0.93
S1—C16	1.752 (2)	N14—C19	1.364 (3)
C20—C21	1.373 (3)	N14—H14A	0.9300
C20—C19	1.404 (3)	N14—H14B	0.9500
C20—H20	0.93	C19—C18	1.399 (3)
N13—C12	1.334 (3)	C18—H18	0.93
N13—C11	1.341 (3)	N1—C1	1.465 (3)
C21—C16	1.393 (3)	N1—H1NA	0.97
C21—H21	0.93	N1—H1NB	0.97
C16—C17	1.389 (3)	N2—C2	1.481 (3)
O1W—H1W	0.8500	N2—H2NA	0.97
O1W—H2W	0.9500	N2—H2NB	0.97
C12—C13	1.376 (4)	C1—C2	1.505 (4)
C12—C15	1.494 (4)	C1—H1A	0.97
C11—N12	1.347 (3)	C1—H1B	0.97
C11—N11	1.370 (3)	C2—H2A	0.97
N12—C14	1.332 (3)	C2—H2B	0.97
C15—H15A	0.96		
N1—Cu1—N1 ⁱ	180	N12—C14—C13	124.2 (2)
N1—Cu1—N2	85.23 (8)	N12—C14—H14	117.9
N1 ⁱ —Cu1—N2	94.77 (8)	C13—C14—H14	117.9
N1—Cu1—N2 ⁱ	94.77 (8)	C18—C17—C16	120.5 (2)
N1 ⁱ —Cu1—N2 ⁱ	85.23 (8)	C18—C17—H17	119.7
N2—Cu1—N2 ⁱ	180	C16—C17—H17	119.7
O2—S1—O1	113.23 (10)	C19—N14—H14A	115.00
O2—S1—N11	105.46 (9)	C19—N14—H14B	122.00
O1—S1—N11	113.64 (10)	H14A—N14—H14B	112.00
O2—S1—C16	106.20 (10)	N14—C19—C18	120.2 (2)
O1—S1—C16	106.87 (10)	N14—C19—C20	122.0 (2)

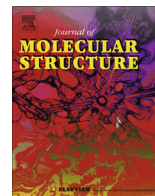
N11—S1—C16	111.27 (10)	C18—C19—C20	117.8 (2)
C21—C20—C19	121.0 (2)	C17—C18—C19	121.1 (2)
C21—C20—H20	119.5	C17—C18—H18	119.5
C19—C20—H20	119.5	C19—C18—H18	119.5
C12—N13—C11	117.89 (19)	C1—N1—Cu1	107.55 (14)
C20—C21—C16	120.5 (2)	C1—N1—H1NA	110.2
C20—C21—H21	119.7	Cu1—N1—H1NA	110.2
C16—C21—H21	119.7	C1—N1—H1NB	110.2
C17—C16—C21	119.0 (2)	Cu1—N1—H1NB	110.2
C17—C16—S1	121.54 (16)	H1NA—N1—H1NB	108.5
C21—C16—S1	119.33 (16)	C2—N2—Cu1	108.34 (14)
H1W—O1W—H2W	107.00	C2—N2—H2NA	110
N13—C12—C13	120.8 (2)	Cu1—N2—H2NA	110
N13—C12—C15	116.8 (2)	C2—N2—H2NB	110
C13—C12—C15	122.4 (2)	Cu1—N2—H2NB	110
N13—C11—N12	124.9 (2)	H2NA—N2—H2NB	108.4
N13—C11—N11	120.69 (18)	N1—C1—C2	108.2 (2)
N12—C11—N11	114.39 (19)	N1—C1—H1A	110.1
C11—N11—S1	119.66 (14)	C2—C1—H1A	110.1
C14—N12—C11	115.0 (2)	N1—C1—H1B	110.1
C12—C15—H15A	109.5	C2—C1—H1B	110.1
C12—C15—H15B	109.5	H1A—C1—H1B	108.4
H15A—C15—H15B	109.5	N2—C2—C1	108.23 (19)
C12—C15—H15C	109.5	N2—C2—H2A	110.1
H15A—C15—H15C	109.5	C1—C2—H2A	110.1
H15B—C15—H15C	109.5	N2—C2—H2B	110.1
C14—C13—C12	117.2 (2)	C1—C2—H2B	110.1
C14—C13—H13	121.4	H2A—C2—H2B	108.4
C12—C13—H13	121.4		
C19—C20—C21—C16	-0.7 (3)	C16—S1—N11—C11	64.56 (19)
C20—C21—C16—C17	-1.8 (3)	N13—C11—N12—C14	0.1 (4)
C20—C21—C16—S1	174.88 (16)	N11—C11—N12—C14	179.7 (2)
O2—S1—C16—C17	129.97 (17)	N13—C12—C13—C14	0.0 (5)
O1—S1—C16—C17	8.82 (19)	C15—C12—C13—C14	-179.9 (3)
N11—S1—C16—C17	-115.76 (17)	C11—N12—C14—C13	-1.0 (5)
O2—S1—C16—C21	-46.61 (18)	C12—C13—C14—N12	1.0 (5)
O1—S1—C16—C21	-167.75 (16)	C21—C16—C17—C18	2.7 (3)
N11—S1—C16—C21	67.66 (18)	S1—C16—C17—C18	-173.90 (16)
C11—N13—C12—C13	-0.8 (4)	C21—C20—C19—N14	-179.1 (2)
C11—N13—C12—C15	179.1 (2)	C21—C20—C19—C18	2.2 (3)
C12—N13—C11—N12	0.8 (3)	C16—C17—C18—C19	-1.1 (3)
C12—N13—C11—N11	-178.8 (2)	N14—C19—C18—C17	180.0 (2)
N13—C11—N11—S1	-3.7 (3)	C20—C19—C18—C17	-1.3 (3)
N12—C11—N11—S1	176.63 (17)	Cu1—N1—C1—C2	-43.1 (2)
O2—S1—N11—C11	179.29 (17)	Cu1—N2—C2—C1	-35.0 (2)
O1—S1—N11—C11	-56.1 (2)	N1—C1—C2—N2	52.3 (3)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y, -z$.

Hydrogen-bond 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>
N1—H1 <i>NA</i> ...O2 ⁱⁱ	0.97	2.09	3.022 (3)	162
O1 <i>W</i> —H1 <i>W</i> ...O1	0.85	2.07	2.816 (2)	145
N1—H1 <i>NB</i> ...O1	0.97	2.41	3.219 (2)	140
O1 <i>W</i> —H2 <i>W</i> ...N11 ⁱⁱⁱ	0.95	1.92	2.858 (2)	171
N2—H2 <i>NA</i> ...O2 ⁱⁱⁱ	0.97	2.33	3.189 (3)	147
N2—H2 <i>NA</i> ...N11 ⁱⁱⁱ	0.97	2.47	3.319 (3)	145
N2—H2 <i>NB</i> ...O2 ⁱ	0.97	2.42	3.277 (3)	147
N14—H14 <i>A</i> ...N12 ^{iv}	0.93	2.09	3.003 (3)	166
N14—H14 <i>B</i> ...O1 ^v	0.95	2.21	2.993 (3)	140
N14—H14 <i>B</i> ...N13 ^v	0.95	2.44	3.215 (3)	139
C17—H17...O1	0.93	2.55	2.915 (3)	104

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



Trans-dichlorotetrakis(1*H*-pyrazole- κ N²)copper(II): Synthesis, crystal structure, hydrogen bonding graph-sets, vibrational and DFT studies



Amani Direm^{a,b,*}, Mahir Tursun^c, Cemal Parlak^c, Nourredine Benali-Cherif^a

^aLaboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Interatomiques LASPI²A, Département des Sciences de la Matière, Faculté des Sciences et Technologie, Université "Abbes Laghrour", Khenchela 40.000, Algeria

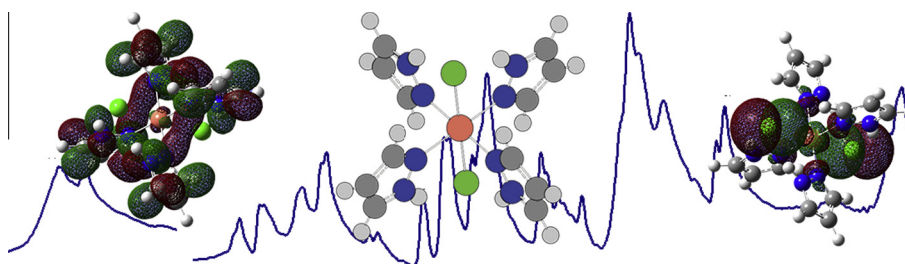
^bDépartement de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université de Constantine 1, Constantine 25.000, Algeria

^cDepartment of Physics, Dumlupinar University, Kütahya 43100, Turkey

HIGHLIGHTS

- Trans-dichlorotetrakis(1*H*-pyrazole- κ N²)copper(II) were synthesized and characterized.
- The complex crystallizes in the monoclinic system, space group C2/c.
- The C_i symmetry is more stable than the C₁ symmetry.
- Structure is held together through N—H...Cl hydrogen bonds.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 January 2015

Received in revised form 27 March 2015

Accepted 30 March 2015

Available online 3 April 2015

Keywords:

Pyrazole complexes

Crystal structure

Hydrogen-bonding

Vibrational spectra

DFT

ABSTRACT

The copper complex [Cu(HPrz)₄]Cl₂ (HPrz = Pyrazole) was synthesized and its structure was characterized by FT-IR, Raman and single-crystal X-ray diffraction (XRD) techniques. The structural conformers, optimized geometric parameters, normal mode frequencies and corresponding vibrational assignments of the compound were examined by means of the density functional theory (DFT) method, the Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) functional, the 6-311+G(3df,p) and lan12dz basis sets. Reliable vibrational assignments were investigated by the potential energy distribution (PED) analysis. The compound crystallizes in the monoclinic space group C2/c with the unit cell parameters $a = 13.5430$ (10) Å, $b = 9.1480$ (10) Å, $c = 14.6480$ (10) Å and $\beta = 116.7^\circ$ (5). There is a good agreement between the theoretically predicted structural parameters and vibrational frequencies and those obtained experimentally. The findings of this work reveals further insight into molecular copper(II) pyrazole systems.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

Metal organic frameworks (MOFs) consist of metal ions or clusters often coordinated to rigid organic molecules to form one-, two-, or three-dimensional structures. MOFs are also known as coordination polymers which are the inorganic or organometallic

polymer structures containing metal cation centers linked by organic ligands. The chemical and pharmacological properties of the pyrazoles have been investigated extensively, due to their chelating ability with metal ions [1] as terminal [2,3] or bridging ligands [4–6] and, precursors for synthesis of various multi-nitrogen donor ligands in the coordination, bio-inorganic and organometallic chemistry [7]. They are well known for the discovery of new catalyst precursors [8] and, for their potentially benefic chemical, biological and medicinal activities reported in the literature; including analgesic [9], anti-inflammatory [10] and other therapeutic functions. Furthermore, the pyrazoles are widely used for their ability to participate in hydrogen bonding interactions

* Corresponding author at: Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Interatomiques LASPI²A, Département des Sciences de la Matière, Faculté des Sciences et Technologie, Université "Abbes Laghrour", Khenchela 40.000, Algeria. Tel.: +213 772 33 02 87.

E-mail address: amani_direm@yahoo.fr (A. Direm).

[11,12], as bridging units for two metal centers [13,14], and for the synthesis of complexes with spin crossover behavior [15].

The discrete complex *trans*-dichlorotetrakis(1*H*-pyrazole- κ N²)copper(II) had been mentioned in the earlier literature. In the early seventies, Reedijk [16] first published serial investigations about pyrazole and its derivatives. Mighell and coworkers also synthesized this complex and found the same unit cell [17]. It was synthesized by Sun and coworkers [18] in 2001, reacting hydrated copper chloride with a hydrotris(pyrazolyl)borate (Tp) derivative [FeTp₂][TpFe(SCN)₃] in a methanolic solution. The UV–Vis and X-band ESR spectroscopic parameters of the complex were reported. Synthesis of [Cu(HPrz)₄Cl₂] was performed again in 2006 by Xing and coworkers [19], by direct treatment of copper chloride with pyrazole in a methanolic solution.

In view of the above and in continuation with its synthesis, in this study, [Cu(HPrz)₄Cl₂] complex was synthesized as single crystal. The structure of the complex was characterized by FT-IR, Raman and, confirmed by single-crystal XRD studies. The graph-set descriptors of the intra- and intermolecular hydrogen bonding interactions stabilizing the title coordination compound were also reported. Although literature reveals some syntheses and experimental studies of this complex, there is lack of information on the detailed experimental and theoretical vibrational properties together with theoretical molecular structure. In addition, this research work was complemented using DFT method in conjunction with the B3LYP/6-311+G(3df,p) and B3LYP/lanl2dz levels. The highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO) of the complex were also predicted. The findings of these spectroscopic and theoretical studies are herein reported.

Experimental

Instrumentation

A dark blue block-like crystal of the complex, with dimensions of 0.10 × 0.10 × 0.15 mm was selected and mounted on an Oxford Diffraction Xcalibur CCD diffractometer with a fine-focus sealed tube graphite-monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) using φ and ω scans at 170 K in the range of $2.8^\circ \leq \theta \leq 31.7^\circ$. The unit cell determination and data reduction were performed using the CrysAlis program [20]. A total of 8144 reflections were collected, of which 2741 were independent and 2120 reflections with $I > 2\sigma(I)$. The structure was solved by direct methods using the program SIR2008 [21] and was refined by full-matrix least squares technique on F^2 including all reflections with SHELXL-2013 program [22]. Both softwares were included within the

WingX crystallographic software package [23]. All non-hydrogen atoms were anisotropically refined. All of the hydrogen atoms were located from the difference Fourier map and were fixed in calculated positions with distances constraints of C–H = 0.93 Å and N–H = 0.86 Å, and refined in riding mode with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N})$. The refinements converged at conventional R factor of 0.0249 and wR of 6.66%. Maximum and minimum peaks in the final

Table 2
Crystal data and parameters for structure refinement.

Crystal data	Complex
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₆ Cu N ₁₂ Cl ₂
Formula weight (g mol ⁻¹)	$M_r = 406.76$
Temperature (K)	170(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions (Å,°)	
<i>a</i>	13.5430(10)
<i>b</i>	9.1480(10)
<i>c</i>	14.6480(10)
β	116.700(5)
Volume (Å ³)	1621.3(3)
Z^a	4
Calculated density (g/cm ³)	1.667
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.688
$F(000)$	828
Crystal size (mm ³)	0.10 × 0.10 × 0.15
Color	Dark blue
Shape	Block-like crystal
Cell parameters from	8144 reflections
Wavelength (Mo K α) (Å)	0.71073
$\theta_{\text{max}} - \theta_{\text{min}}$	31.679° – 2.791°
Measured reflections	8144
Independent reflections	2741
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	2120
R_{int}	0.0328
Limiting indices	
<i>h</i>	–19 → 20
<i>k</i>	–13 → 11
<i>l</i>	–20 → 21
Refinement method	Full-matrix Least-squares on F^2
Final R indices ^b [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	
R_1, wR_2	0.0249, 0.0666
R indices (all data)	
R_1, wR_2	0.0328, 0.0685
Goodness-of-fit on F^2 ^c	1.019
Data/restraints/parameters	2548/0/106
H atoms	a constrained refinement
Largest difference peak and hole (e Å ⁻³)	
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$	0.344, –0.293

^a The asymmetric unit contains 0.5 of the chemical formula.

^b $R_1 = \sum |F_o - F_c|/F_o$, $wR_2 = \{[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)]/[\sum(w(F_o^2)^2)]\}^{1/2}$.

^c $\text{GOF} = \{[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)]/(N_{\text{obs}} - N_{\text{var}})\}^{1/2}$.

Table 1
Energetic and molecular parameters of the complex.

Parameters	B3LYP/6-311+G(3df,p)		B3LYP/lanl2dz	
	C _i	C ₁	C _i	C ₁
ΔG (Hartree)	–3466.031387	–3466.031299	–1130.673014	–1130.673018
Dipole moment (Debye)	0	0.0048	0	0.0113
Thermal total energy (kcal/mol)	199.787	199.789	201.367	201.371
Heat capacity (cal/mol K)	83.431	83.435	82.497	82.495
Entropy (kcal/mol K)	175.001	174.81	171.789	171.812
Vibrational energy (kcal/mol)	198.01	198.011	199.589	199.594
Zero point vibrational energy (kcal/mol)	184.68488	184.69229	186.51305	186.51753
Rotational constant (GHz)				
<i>a</i>	0.22432	0.22433	0.22298	0.22303
<i>b</i>	0.22331	0.22337	0.22058	0.22061
<i>c</i>	0.16829	0.16828	0.16693	0.16694
Relative stability (kcal/mol)	0	0.05522	0.0025	0
Mole fractions (%)	52.33	47.67	49.89	50.11

difference Fourier syntheses were 0.344 and $-0.293 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$. Structural representations of the complex were drawn using ORTEP-3 [24] and MERCURY [25]. Analyses were carried out by the program PLATON [26], as incorporated in the WinGX [23] suite.

FT-IR spectra of the complex were recorded by KBr pellet technique in the region of $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ and $400\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$, respectively, with Bruker Optics IFS66v/s FT-IR spectrometer at a resolution of 2 cm^{-1} . Raman spectrum in the powder form was obtained using a Bruker Senterra Dispersive Raman microscope spectrometer with 532 nm excitation from a 3B diode laser having 2 cm^{-1} resolution in the spectral region of $4000\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$.

Synthesis

The title compound was obtained by mixing a warm aqueous solution of oxalic acid (10 ml, $30 \text{ }^\circ\text{C}$) with a hot ethanol–water solution (1:1, 20 ml, $60 \text{ }^\circ\text{C}$) of CuCl_2 and pyrazole in a 1:2 M ratio. On cooling to room temperature, the resulting solution was stirred for 30 min until an almost clear solution was obtained. After standard gravity filtration of any amount of insoluble material, the final solution was left at room temperature and dark-blue block-like crystals suitable for X-ray analysis appeared after few days.

Table 3
Atomic coordinates and thermal parameters (\AA^2).

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Cu1	0.25	0.25	0.5	0.02018(7)
Cl1	0.06387(3)	0.06492(3)	0.41099(2)	0.02228(8)
N1	0.14694(9)	0.42139(11)	0.45774(8)	0.0188(2)
N4	0.33696(9)	0.34633(12)	0.35332(9)	0.0228(2)
N3	0.25973(9)	0.26925(11)	0.36706(8)	0.0180(2)
N2	0.03787(9)	0.40638(12)	0.40023(9)	0.0235(2)
C6	0.19493(11)	0.20970(15)	0.27682(10)	0.0211(3)
C5	0.23130(14)	0.24923(15)	0.20486(11)	0.0282(3)
C1	$-0.01304(12)$	0.53629(15)	0.37269(12)	0.0289(3)
C3	0.16542(11)	0.56453(14)	0.46628(10)	0.0228(3)
C4	0.32193(13)	0.33660(16)	0.25639(12)	0.0279(3)
C2	0.06685(12)	0.64139(15)	0.41377(12)	0.0271(3)

Computational details

All the computations were performed using the Gaussian 09 program package [27] by means of the resources provided by GridChem Science Gateway [28]. GaussView [29] was used for visualization of the structure and simulation of the vibrational spectra. The complex was optimized using the B3LYP functional in conjunction with the 6-311+G(3df,p) and lan12dz basis sets in the gas phase imposing the C_1 and C_i symmetries. In addition, pyrazole in C_s symmetry was examined by B3LYP/6-311+G(3df,p) level of theory. Harmonic vibrational frequencies and their corresponding vibrational intensities were also computed using the same functional and basis set to confirm the nature of the stationary points. Scaling factors used in this study were taken from literature [30,31]. The fundamental normal modes were assigned. Potential energy distribution (PED) calculations were carried out by the VEDA 4 (Vibrational Energy Distribution Analysis) as described earlier [32]. Calculated Raman activities were converted to relative Raman intensities using the relationship derived from the intensity theory of Raman scattering [33,34].

Results and discussion

The crystal structure of $[\text{Cu}(\text{HPrz})_4\text{Cl}_2]$ is explored with a discussion about the hydrogen-bonding networks and graph sets. The results of the electronic computations on the geometrical parameters of the compound are reported and discussed with respect to the X-ray data. This is followed by discussion of the experimental and theoretical vibrational frequencies, which is implemented by considering the vibrations of the pyrazole and the metal–ligand. The molecular orbitals are also searched.

Structural analyses

The energetic and some molecular parameters of the complex are listed in Table 1. For the B3LYP/6-311+G(3df,p) level, the complex in C_i symmetry is more stable than without symmetry imposition by at least 0.05 kcal/mol. The approximate percentage preference of the compound in the gas phase in the C_i symmetry

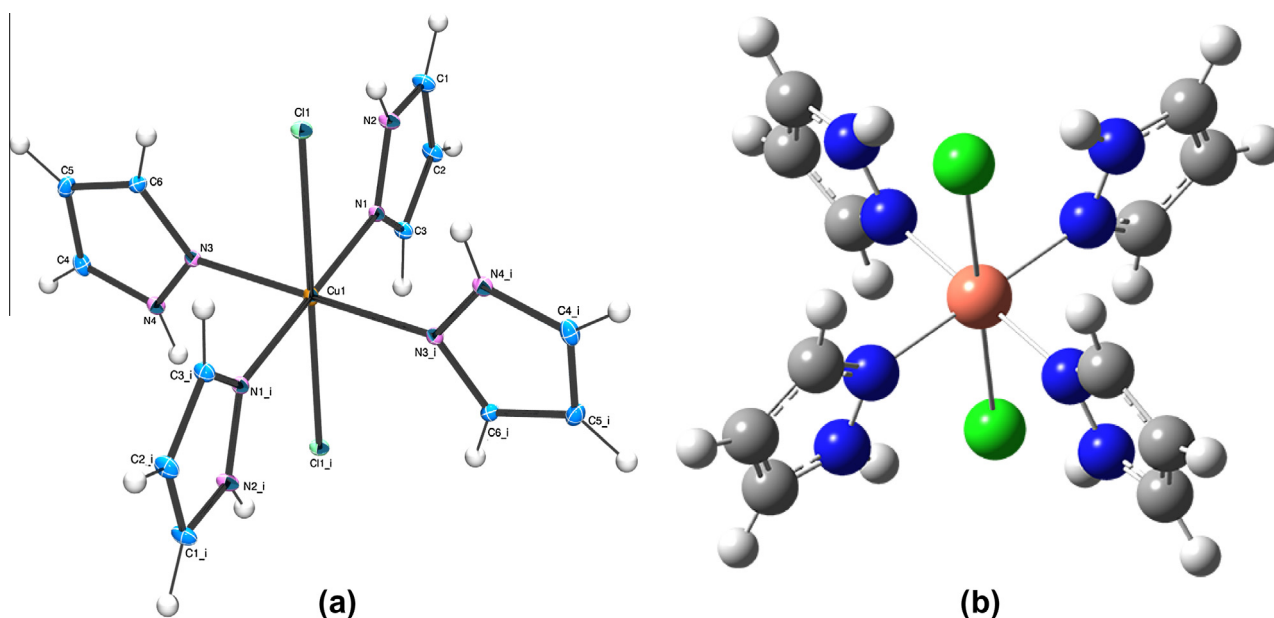


Fig. 1. (a) Molecular view of the complex showing atom labeling scheme. The thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. (b) Optimized structure of the complex.

and without considering symmetry is 52% and 48%. For the B3LYP/lan12dz level, the relative percentage of the two symmetries of the compound is about 50%. These were calculated as described in the literature [33,35]. The variation in the zero point vibrational energy is insignificant. The total energy and change in total entropy are reported at 298.15 K. It is well known that the stability decreases as the dipole moment increases. Therefore, the conformational preference of the compound can be also explained on the basis of their large dipole moments [36].

A summary of crystal data and parameters for structure refinement details are given in Table 2. The atomic coordinates and equivalent thermal parameters are also given in Table 3.

The molecular structure of the compound showing the atom-numbering scheme is shown in Fig. 1. All other refinement details are available in the CIF (CCDC: 1016199). According to data obtained, the space group and the unit cell parameters are similar to the previous results. The crystal structure, however, is determined at low temperature with a much lower *R* value (0.0249) compared to the two previously published studies (0.0488 for [18] and 0.049 for [19]). The complex crystallizes in the monoclinic space group *C2/c* with a centro-symmetric molecule in the asymmetric unit, formed by a half Cu²⁺ metal ion located on a center of symmetry at (1/4, 1/4, 1/2), two crystallographically independent pyrazole ligands and a chloride counter-ion located on general positions

Table 4
Some M–X and M–N bond distances of the pyrazole-derivatives complexes.

Bond	Present work	Cu(HPrz) ₄ Cl ₂ [18]	Cu(HPrz) ₄ Cl ₂ [19]	Cu(HPrz) ₄ (ClO ₄) ₂ [37]	Cu(MPPrz) ₄ (ClO ₄) ₂ [38]
M–X	2.8226(4)	2.839	2.8386(15)	2.4164(10)	2.520(2), 2.426(2)
M–N	2.0176(11) 2.0033(10)	2.024(3)	2.025(3)	2.0117(12)	2.002(2), 2.011(2)
M–N (average)	2.01045	1.995(3)	2.001(3)	1.9887(11)	2.002(2), 1.994(2)
	Mn(MePrz) ₄ Br ₂ [40]	Ni(HPrz) ₄ Cl ₂ [41]	Co(MPPrz) ₄ Cl ₂ [38]	Ni(MPPrz) ₄ Cl ₂ [38]	
M–X	2.727(2)	2.507(1)	2.682(1)	2.4658(6)	
M–N	2.256(3)	2.097(2)	2.101(4)	2.107(2)	
	2.243(3)	2.087(3)	2.080(5)	2.090(2)	
M–N (average)	2.2495	2.092	2.0905	2.0985	

HPrz = Pyrazole, MePrz = 5-Methylpyrazole, MPPrz = 5-(4-methoxyphenyl)pyrazole.

Table 5
Experimental and theoretical geometric parameters.

Bond lengths (Å)	Exp.	6-311+(3df,p)	lan12dz	Bond Angles (°)	Exp.	6-311+(3df,p)	lan12dz
Cu1–N1	2.0033	2.048	2.041	N4–N3–Cu1	125.50	119.9	120.5
Cu1–N1	2.0033	2.048	2.041	N1–N2–C1	111.78	111.2	110.8
Cu1–N3	2.0176	2.048	2.041	N1–N2–H2N	124.10	116.6	116.2
Cu1–N3	2.0176	2.048	2.041	C1–N2–H2N	124.10	132.2	133.0
N1–C3	1.3285	1.331	1.353	N3–C6–C5	110.16	110.0	109.7
N1–N2	1.3387	1.342	1.373	N3–C6–H6	124.90	119.6	119.7
N4–C4	1.3438	1.343	1.366	C5–C6–H6	124.90	130.4	130.6
N3–N4	1.3494	1.342	1.373	C4–C5–C6	105.51	105.0	105.5
N4–H4N	0.8600	1.029	1.032	C4–C5–H5	127.20	127.4	127.1
N3–C6	1.3311	1.331	1.353	C6–C5–H5	127.20	127.6	127.4
N2–C1	1.3418	1.343	1.366	N2–C1–C2	106.99	107.2	107.2
N2–H2N	0.8600	1.029	1.032	N2–C1–H1	126.50	121.3	121.8
C6–C5	1.397	1.401	1.421	C2–C1–H1	126.50	131.5	131.0
C6–H6	0.930	1.079	1.080	N1–C3–C2	110.60	110.0	109.8
C5–C4	1.372	1.383	1.403	N1–C3–H3	124.70	119.6	119.7
C5–H5	0.930	1.077	1.079	C2–C3–H3	124.70	130.4	130.6
C1–C2	1.368	1.383	1.403	N4–C4–C5	107.05	107.2	107.2
C1–H1	0.930	1.078	1.079	N4–C4–H4	126.50	121.3	121.8
C3–C2	1.3947	1.401	1.421	C5–C4–H4	126.50	131.5	131.0
C3–H3	0.930	1.079	1.080	C1–C2–C3	105.07	105.0	105.5
C4–H4	0.930	1.078	1.079	C1–C2–H2	127.50	127.4	127.2
C2–H2	0.930	1.077	1.079	C3–C2–H2	127.50	127.6	127.4
Cu1–Cl1	2.8226	2.856	2.847				
Bond angles (°)				Torsion angles (°)			
N1–Cu1–N1 ⁱ	180.00	180.0	180.0	C4–N4–N3–C6	0.09	0.1	0.1
N1–Cu1–N3	88.40	89.7	89.7	C4–N4–N3–Cu1	179.33	179.1	179.0
N1 ⁱ –Cu1–N3	91.60	89.7	89.7	C3–N1–N2–C1	–0.32	0.1	0.0
N1–Cu1–N3 ⁱ	91.60	89.7	89.7	Cu1–N1–N2–C1	–173.60	–179.1	–179.0
N1 ⁱ –Cu1–N3 ⁱ	88.40	89.7	89.7	N4–N3–C6–C5	0.02	0.0	–0.1
N3–Cu1–N3 ⁱ	180.00	180.0	180.0	Cu1–N3–C6–C5	–179.19	–178.9	–178.9
C3–N1–N2	105.56	106.6	106.7	N3–C6–C5–C4	–0.11	0.0	–0.1
C3–N1–Cu1	131.81	133.5	132.8	N1–N2–C1–C2	0.36	–0.1	0.0
N2–N1–Cu1	122.19	119.9	120.5	N2–N1–C3–C2	0.15	0.0	0.0
C4–N4–N3	111.32	111.2	110.8	Cu1–N1–C3–C2	172.52	178.9	178.9
C4–N4–H4N	124.30	132.2	133.0	N3–N4–C4–C5	–0.16	–0.1	0.0
N3–N4–H4N	124.30	116.6	116.2	C6–C5–C4–N4	0.16	0.1	0.0
C4–N3–N4N	106.00	106.6	106.7	N2–C1–C2–C3	–0.24	0.0	0.0
C6–N3–Cu1	128.53	133.5	132.8	N1–C3–C2–C1	0.06	0.0	0.0

Symmetry codes: (i) (–*x* + 1/2, –*y* + 1/2, –*z* + 1).

(Fig. 1). The metal ions are surrounded by a slightly elongated N4Cl2 octahedral environment, formed by two N atoms from two equivalent pyrazole ligands (N1 and N1ⁱ), two N atoms of two equivalent pyrazole ligands crystallographically independent from the first two (N3 and N3ⁱ) and two coordinated chloride counter ions (Cl1 and Cl1ⁱ, with *i*: (½ - *x*, ½ - *y*, 1 - *z*)). The four equatorial coordination sites are occupied by four N atoms belonging to the monodentately coordinated pyrazole molecules [Cu–N = 2.0033(10) and 2.0176(11) Å]. These atoms define the equatorial plane and because of the centro-symmetry, the copper ion lies in this plane. The Cu–ligand distance (average: 2.0104(2) Å) is significantly longer than the mean value observed in [Cu(Hpz)₄SO₄](H₂O) of 1.944(6) Å [37]. It is comparable to those observed in other related six-coordinated copper(II)-complexes where the metal is bonded to pyrazole derivatives [18,19,38,39] (Table 4).

The two crystallographically related chloride counter ions are weakly bonded to the copper(II) center in the apical positions, with a Cu–Cl bond distance markedly longer than the equatorial ones [Cu–Cl1 = 2.8226(4) Å]. The apical Cu–Cl distance is in agreement with those found in such six-coordinated copper(II) groups [40] with chloride counter-ions. This value is well compared with the Mn–Br bond length (2.727(2) Å) observed in the complex Mn(MePrz)₄Br₂ [41]. The difference between the apical and equatorial bond lengths (0.8122 Å) is slightly longer than the M–Cl observed in other metal-coordinated pyrazole derivatives complexes: 2.507(1) Å observed in the case of Ni(HPrz)₄Cl₂ [42], 2.4658(6) Å for Ni(MPPrz)₄Cl₂ [39] and 2.682(1) Å for

Co(MPPrz)₄Cl₂ [39]. This long bond length is explained by the Jahn–Teller effect which leads to a slight decrease of the Cu–N distances, but to a pronounced decrease of the Cu–Cl bond distance.

The crystallographically different pyrazole rings in the basal plane around the copper ion are in trans arrangement in respect of each other. Therefore, they are disposed in an orthogonal way in comparison with the N₄Cu plane. All the structural parameters within the ligand lie in usual ranges (Table 5) and compare well with the pyrazole-derivative complexes previously reported [41,43] except for the C1–N2 (1.3418(17) Å), N3–N4 (1.3494(15) Å) and C4–C5 (1.372(2) Å) bond distances which are slightly longer than those reported in the case of catena-Poly[[tetrakis(1H-pyrazole-κN²)-copper(II)]-μ-hexafluoridosilicato-κ²F:F] (1.324(6), 1.332(5) and 1.350(7) Å, respectively) [44]. The pyrazole rings are planar and the largest deviations of atoms from the mean plane are 0.0022 Å or 0.0011 Å. Their mean planes are at 83.47° to each other and at 87.63° and 89.83° to the equatorial plane containing the nitrogen atoms (N1, N1ⁱ, N3 and N3ⁱ). The highest torsion angle within the pyrazole ligand, N1–N2–C1–C2, has the value of 0.36(17)°. The crystallographic analysis of the complex also revealed that the shortest Cu···Cu distance through the [100] direction is 8.1716(5) Å. The thiocyanate mononuclear-copper complex [Ni(pzph)₄(NCS)₂] (Pz^{ph} = 3-phenylpyrazole) [45] exhibits a similar M···M separation of 8.591 Å.

To clarify the vibrational frequencies, it is essential to examine the geometry of the compound. A slight change in the geometry can potentially cause substantial variations in their frequencies. Some of the experimental and theoretical (optimized) geometric parameters (bond lengths, bond angles and torsion angles) are listed in Table 5.

In general, all the calculated parameters are in good agreement with the reported experimental data. Regarding the calculations, the largest difference between the experimental and calculated bond lengths, bond angles and torsion angles for C_i symmetry with the lan12dz are 0.172 Å (N–H), 8.1° (C–N–H) and 6.38° (Cu–N–C–C). The corresponding values for the 6–311+(3df,p) basis set are 0.169 Å, 8.9° and 6.38°. The root mean square

Table 6

Hydrogen bond lengths (Å) and angles (°).

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
N2–H2N···Cl1	0.8600	2.4700	3.1395(11)	135
N4–H4N···Cl1 ⁽ⁱ⁾	0.8600	2.7800	3.4385(13)	135
N4–H4N···Cl1 ⁽ⁱⁱ⁾	0.8600	2.5600	3.1961(12)	131

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

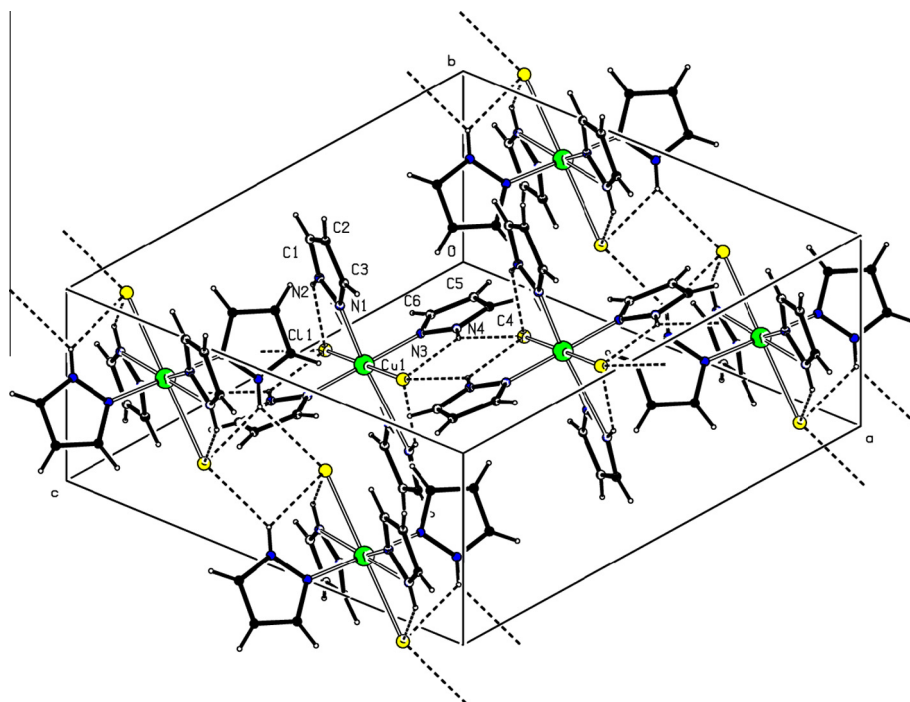


Fig. 2. Crystal packing of the complex showing the H-bonding patterns.

deviation (RMSD) and the mean absolute deviation (MAD) between the experimental and calculated bond lengths, bond angles and torsion angles are found to be 0.094 Å – 0.072 Å, 3.906° – 2.728° and 2.248° – 1.007° for lan12dz and 0.092 Å – 0.063 Å, 3.881° – 2.750° and 2.266° – 1.007° for 6-311+(3df,p), respectively.

Graph-sets of hydrogen bonding

The crystal packing of the complex are mainly consolidated by N–H...Cl intra and intermolecular hydrogen bonds. Therefore, a total of three counter-ion-ligand hydrogen bonds are present in the asymmetric unit (Table 6). Each chloride counter-ion of this complex is doubly hydrogen-bonded to two N atoms of the ligand (N4 and N2) yielding to intramolecular contacts on the one hand and, to another ligand nitrogen N4 belonging to a neighboring molecule (3.4385(13) Å) on the other hand. Hence, the counter-ions act as a four-centered interaction acceptors. A three-centered hydrogen bond is built of the non-coordinated N4 atom as a double-donor and two chlorides (Fig. 2). Besides, being the acceptors of N–H...Cl hydrogen bonds, the Cl counter-ions atoms form quite close Cl...Cl type interactions with their symmetry equivalents from the adjacent molecule. The shortest intermolecular Cl...Cl distance is found to be equal to 3.906 Å.

In the crystal packing, each copper complex is connected to two adjacent discrete molecules through pairs of N4–H4N...Cl1 hydrogen bonds of 3.438(1) Å in such a way to give infinite one-dimensional C(5) [46] double ribbons in the (ac) plane. An ample view of the packing proves that the centro-symmetric $R_2^2(10)$ rings illustrate how the neighboring moieties link to each other through the N4–H4N...Cl1 interaction. These rings are connected together by the metallic center Cu1, yielding to infinite supramolecular center-fused cycles (Fig. 3a). The intramolecular N2–H2N...Cl1 interaction enhances a primary graph-set formed essentially by a $D_2^2(9)$ descriptor. Each $D_2^2(9)$ dimer is linked through the copper-center to yield two center-fused R(5) five-membered rings. Furthermore, the N4 atom is involved in a N4–H4N...Cl1 hydrogen bonding of 3.139(1) Å which self-assemble forming a $D_2^2(7)$ dimer and two R(5) rings linked together through the copper metallic cation (Fig. 3b).

The C(5) infinite ribbons are packed in the crystal lattice and linked to each other by intramolecular interactions (3.196(1) Å) involving the non-coordinated doubly-donor N4 atoms where their combination generate $R_2^2(6)$ binary-level cycles. Together with the two linked R(5) rings take part in building an alternating edge-fused and center-fused cycles giving rise to infinite sheets (Fig. 4) running through the (ac) plane. Furthermore, a $C_1^2(8)$ secondary-level graph-set are observed when combining the intermolecular N4–H4N...Cl1

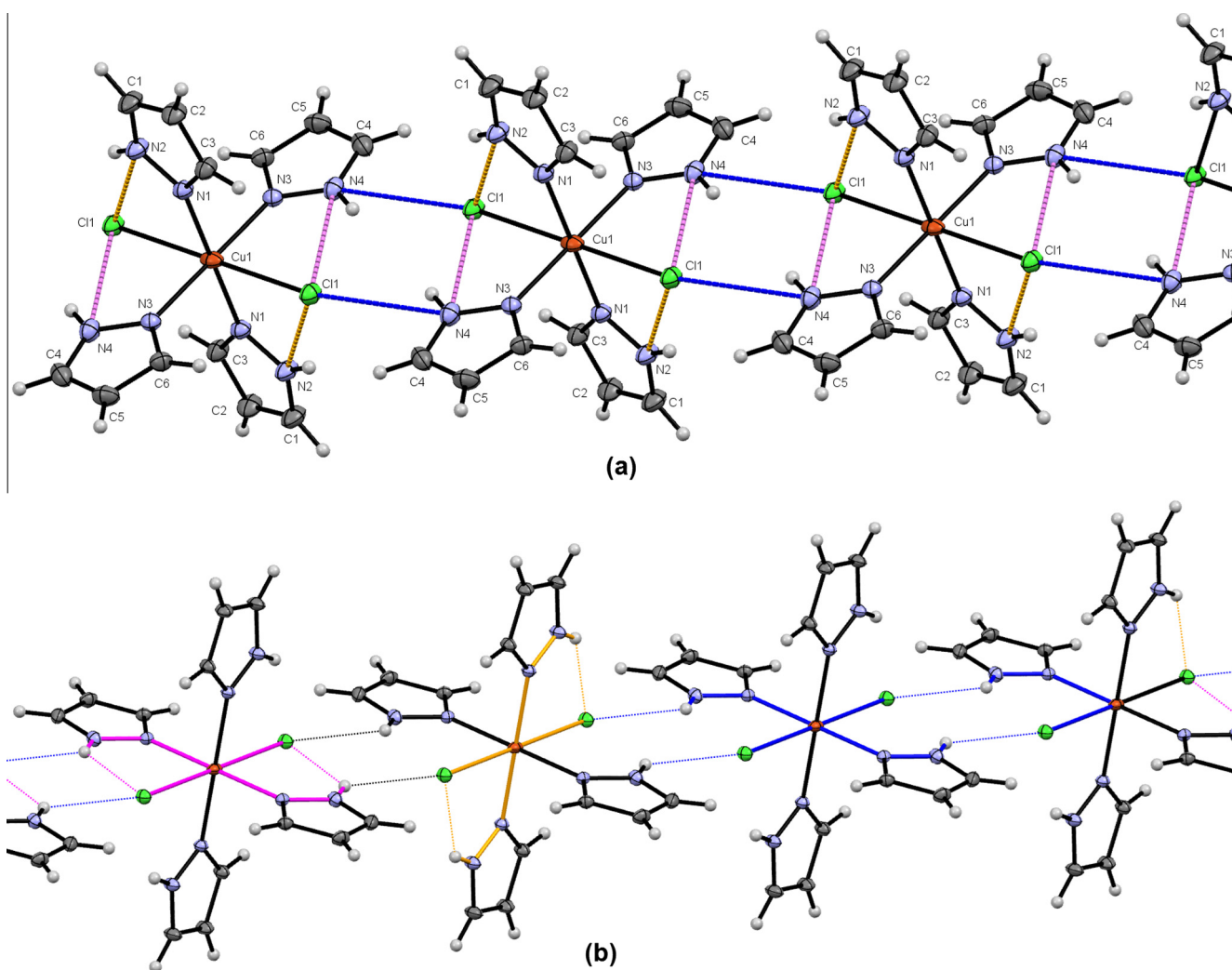


Fig. 3. (a) A crystal structure view of the complex illustrating how the discrete moieties link to each other through the N–H...Cl interactions. (b) A fragment of the structure showing the first-level graph set descriptors with hydrogen bonds as dashed lines (C(5) and $R_2^2(10)$ are given in blue, $D_2^2(9)$ and R(5) are drawn with orange, $D_2^2(7)$ and R(5) are in purple). Some of the H-bonds were omitted for clarity. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

interaction together with $N2-H2N \cdots Cl1$ generating double-ribbons. These ribbons are linked by the metallic center resulting in copper-center-connected $R_4^2(16)$ rings. The association of the three alternating $N-H \cdots Cl$ interactions yields to a ternary-level graph set which can be described as polymeric $C_2^2(8)$ layers.

Vibrational studies

Pyrazole ligand molecule consists of 9 atoms, having 21 normal vibrational modes, and it belongs to the point group C_s . The 21 modes of vibrations account for the irreducible representations $\Gamma_v = 15A' + 6A''$ of the C_s point group. There are some published reports about its vibrational spectra [47–52]. All the experimental and theoretical vibrational frequencies of pyrazole observed in the vibrational spectra of the complex, along with corresponding

vibrational assignments and intensities are given in Table 7. The experimental and simulated (C_s symmetry) vibrational spectra of the complex are depicted in Figs. 5 and 6. As can be seen from Table 7 and Figs. 5 and 6, the spectral data for pyrazole in the complex exhibit characteristics of a coordinated ligand. As evident from Table 7, considerable shifts to higher or lower frequencies occur for some absorption bands in the spectra of the complex.

The following are important vibrational shifts that were observed: the IR band at 3523 cm^{-1} for free pyrazole is assigned to the NH stretching mode. For the complex, this mode is observed at 3205 cm^{-1} in the IR spectrum. The corresponding theoretical value is computed at 3174 cm^{-1} . CH stretching vibrations are observed at $3155/3150$, $3137/3132$ and $3126/3119$ (IR/R) cm^{-1} . These bands are shown as $3146/3112\text{ cm}^{-1}$ in the present complex. The corresponding theoretical values of these modes are computed

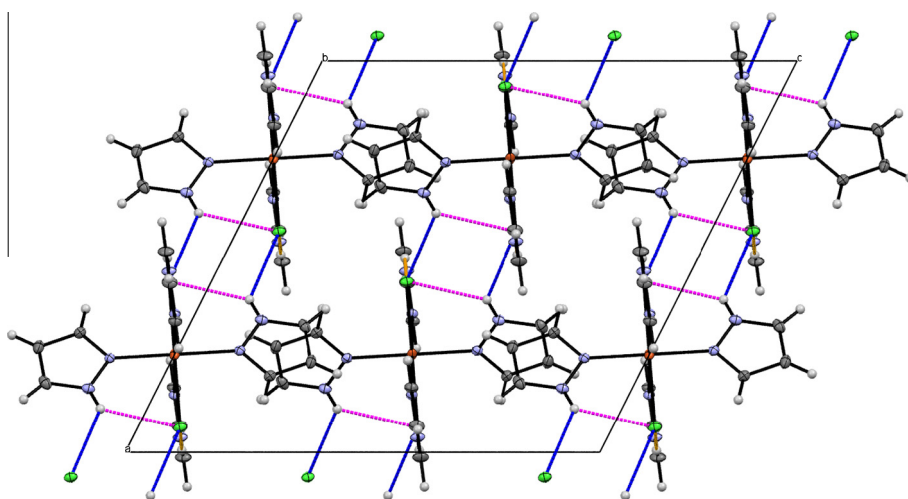


Fig. 4. Projection through the (ac) plane showing the binary-level graph-sets built from rings.

Table 7
Vibrational wavenumbers (cm^{-1}) of pyrazole vibrations in the present complex.

Assignments ^a PED ($\geq 10\%$) ^b	Pyrazole					Complex							
	B3LYP/6-311+(3df,p)			Experimental ^d		B3LYP/6-311+(3df,p)			B3LYP/lan12dz		Experimental		
	ν^*	I_{IR}^c	I_R^c	IR	Raman	ν^*	I_{IR}^c	I_R^c	ν^{**}	I_{IR}^c	I_R^c	IR	Raman
$\nu_{NH}(100)$	3551	85.64	14.28	3523	–	3174	464.69	46.66	3200	46.66	47.70	3205	–
$\nu_{CH}(93)$	3164	0.34	26.50	3155	3150	3161	9.25	13.38	3184	13.38	6.68	–	3146
$\nu_{CH}(88)$	3147	1.20	7.80	3137	3132	3151	170.87	6.02	3173	6.02	4.30	–	–
$\nu_{CH}(97)$	3133	2.82	17.85	3126	3119	3143	115.96	21.79	3165	21.79	25.53	3112	–
$\nu_{CC}(46)$, $\delta_{CH}(21)$, $\nu_{NC}(20)$	1515	6.31	1.54	1531	1538	1516	11.84	2.81	1490	2.81	2.78	1513	1513
$\nu_{NC}(58)$, $\delta_{NH}(30)$	1431	6.66	1.86	1447	1476	1470	27.28	2.62	1435	2.62	4.40	1474/1466	1468
$\nu_{CC}(55)$, $\delta_{CH}(35)$	1375	12.67	12.28	1395	1399	1392	22.13	10.25	1381	10.25	16.35	1394	1410
$\nu_{NN}(51)$, $\nu_{CC}(26)$, $\delta_{CH}(15)$	1341	5.07	9.26	1358	1356	1350	28.20	13.84	1331	13.84	9.73	1359/1349	1355
$\delta_{CH}(53)$, $\nu_{NN}(23)$, $\nu_{CC}(20)$	1241	2.11	12.86	1254	1260	1265	5.96	12.23	1258	12.23	13.75	1268/1253	1265
$\nu_{CC}(55)$, $\nu_{NN}(27)$, $\delta_{NH}(10)$	1141	0.24	25.56	1159	1151	1159	20.85	25.74	1141	25.74	7.78	1166	1165
$\nu_{NC}(66)$, $\nu_{CC}(15)$, $\delta_{NH}(10)$	1106	21.18	5.41	1121	1138	1129	45.51	10.58	1119	10.58	32.80	1126/1117	1116
$\delta_{CH}(53)$, $\nu_{CC}(26)$	1021	5.97	1.99	1054	1050	1044	58.89	1.64	1043	1.64	3.96	1073	1063
$\delta_{CH}(49)$, $\nu_{NN}(30)$	1014	37.04	1.69	1009	1038	1031	14.46	2.68	1020	2.68	1.58	1046	–
δ -ring(86)	913	4.60	0.96	924	930	928	21.29	11.05	924	11.05	5.11	944	945
δ -ring(88)	896	9.51	2.07	908	915	906	3.79	2.67	918	2.67	7.22	911	–
$\omega_{CH}(93)$	873	5.69	0.13	879	867	904	3.27	1.65	900	1.65	8.17	902	–
$\omega_{CH}(94)$	824	6.24	1.57	833	834	859	11.82	0.81	887	0.81	5.63	866	862
$\omega_{CH}(88)$	732	96.47	0.90	745	772	794	49.16	0.77	832	0.77	3.01	777/759	–
t-ring(84)	669	17.59	0.15	674	657	745	37.61	1.83	765	1.83	1.17	713	698
t-ring(89)	620	0.17	0.07	623	612	648	1.86	0.21	643	0.21	0.17	655	647
t-ring(73), $\omega_{NH}(14)$	513	55.61	0.24	516	–	608	7.18	0.21	607	0.21	1.59	613/598	–

ν^* and ν^{**} : Scaled frequency with 0.9683 and 0.9610, respectively. ν , δ , ω and t denote stretching, in plane bending, wagging and twist, respectively.

^a Assignments for complex.

^b PED data are taken from VEDA4.

^c I_{IR} and I_R : Calculated infrared (km/mol) and Raman ($\text{\AA}/\text{amu}$) intensities.

^d Ref. [50].

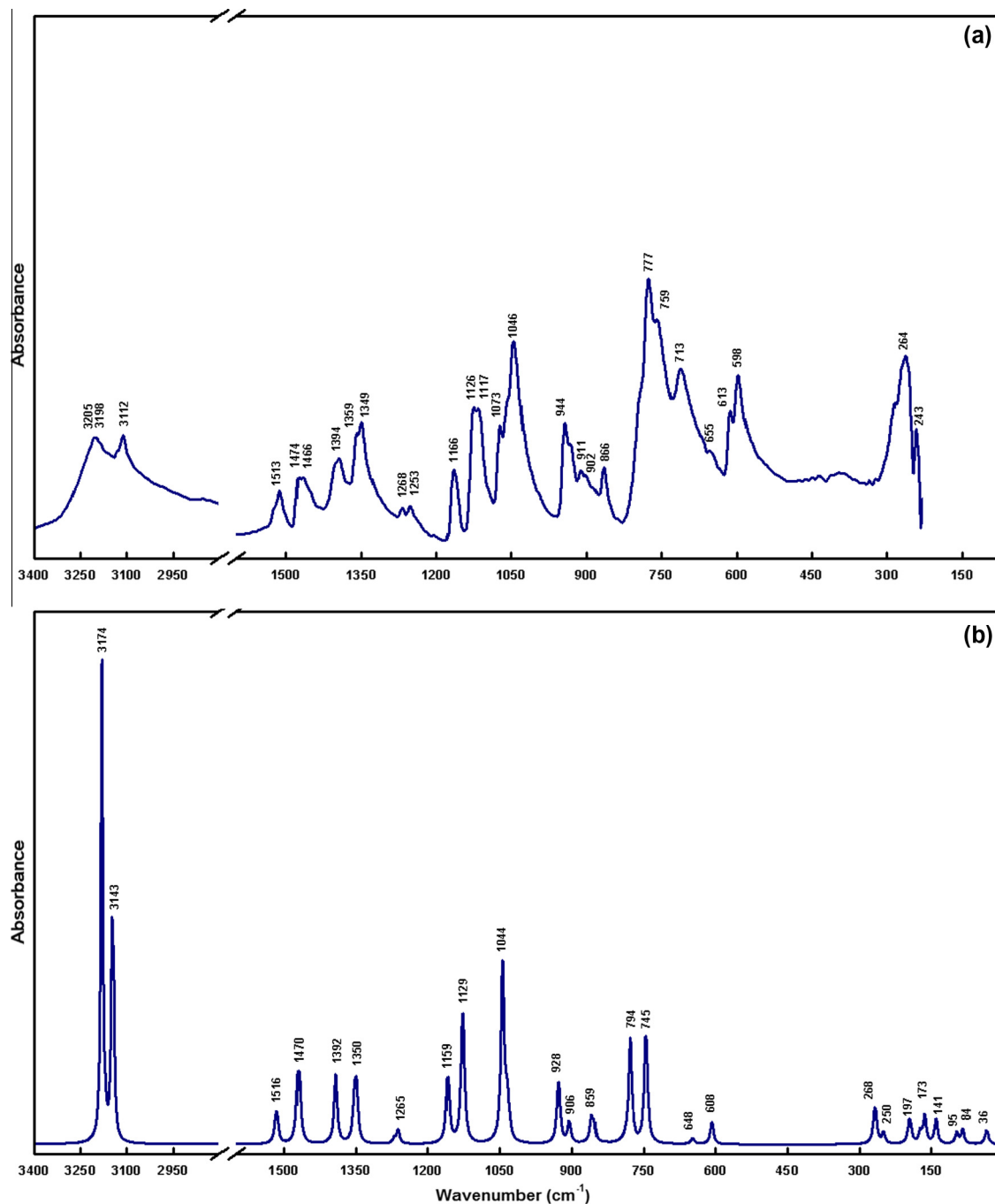


Fig. 5. (a) Experimental and (b) theoretical IR spectra of the complex.

at 3161, 3151 and 3143 cm^{-1} . R/IR bands observed at 1538/1531 cm^{-1} for free ligand are assigned to ring stretching. This vibration is shifted to downward approximately 22 cm^{-1} when compared with the complex. This mode is calculated at 1516 cm^{-1} . Vibrational spectra of the complex may be affected from N–H...Cl interactions. Therefore, these shifts may be attributed to N–H...Cl interactions in the complex.

The vibrational wavenumbers of pyrazole in the complex show other red-shifts and blue-shifts when compared with the free molecule, and these shifts are metal dependent. The IR/R bands at 1447/1476, 1358/1356 and 1121/1138 cm^{-1} are assigned to the ring stretching vibrations (C–N, N–N and C=N, respectively). On coordination, there are some increases or decreases and splittings for

these frequencies: 1474/1466/1468, 1359/1349/1355 and 1126/1117/1116 (IR/IR/R) cm^{-1} . The computed data for these modes are 1470, 1350 and 1129 cm^{-1} , respectively. The reason of the splittings detected on the IR spectrum of the complex is thought as it is revealed as a result of the Jahn–Teller degeneration effect [53,54]. It might be understood, from the presence of this effect in the complex, that the rings surrounding Cu(II) ion have two unequal Cu–N bonding couples in different lengths. When the CN or NN stretching vibrations, are splitted in two levels in IR spectra of the complex, the peak at the lower frequency seems to be the result of the longer Cu–N bond. These spectral data are in good agreement with the structural data presented. These splittings have been observed in the previous studied complexes : Cu(cyclam)M(CN)₄

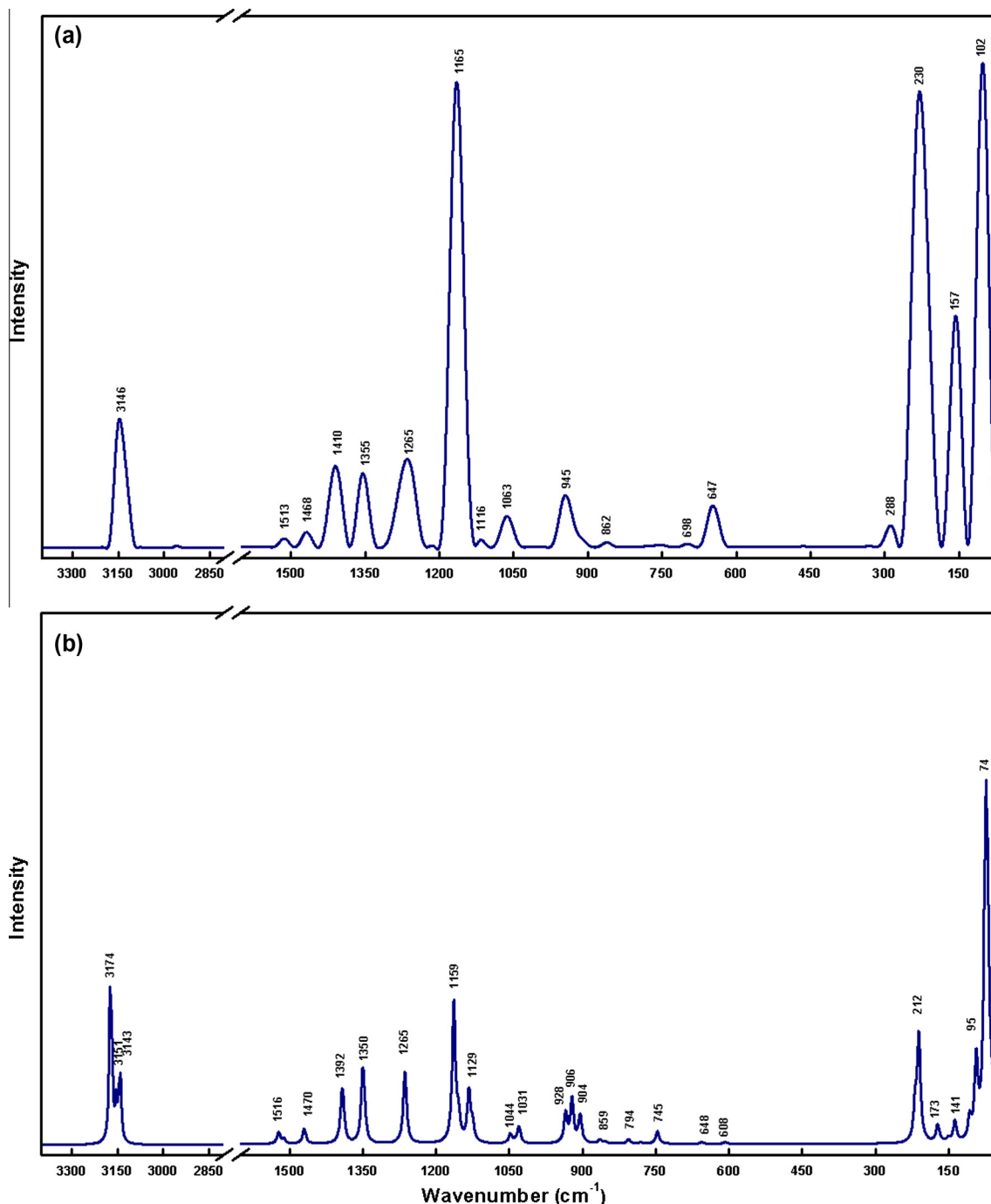


Fig. 6. (a) Experimental and (b) theoretical Raman spectra of the complex.

[55] (with cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and M = Ni, Pd, Pt), $[\text{Cu}(\text{mim})_2\text{Pd}(\text{CN})_4]_n$ [56] (mim = 2-methylimidazole) and $[\text{M}(\text{sac})_2(\text{pz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [57] (with sac = saccharin and pz = pyrazole). As well as the strong shifts, another spectral feature caused by coordination is the small frequency shifts resulting from the environmental changes of pyrazole. All observed shifts of the vibrational frequencies are consistent with other previous studies [58,59].

The experimental and theoretical vibrational wavenumbers of the metal–ligand vibrations in the present complex are listed in Table 8. The Cu–N stretching, in plane bending and out of plane bending vibrations are observed at 264 (IR)/288 (R), 243 (IR) and 102 (R) cm^{-1} whereas the Cu–Cl stretching and out of plane bending vibrations are assigned as 230 (R) and 157 (R) cm^{-1} . The

corresponding theoretical values of these modes are found to be 268, 250, 95 and 212, 141 cm^{-1} , respectively. All observed bands for the low region are consistent with other previous studies [59,60]. Furthermore, in general, the computed frequencies are in excellent agreement with the experimental data.

Molecular orbital analysis

The HOMO–LUMO analyze has been carried out to visualize frontier molecular orbitals and examine charge transfer within the complex and the energy difference called as energy gap between HOMO and LUMO orbitals. This amount of energy is described by one electron excitation from HOMO to LUMO orbitals

Table 8Vibrational wavenumbers (cm^{-1}) of the metal–ligand vibrations in the present complex.

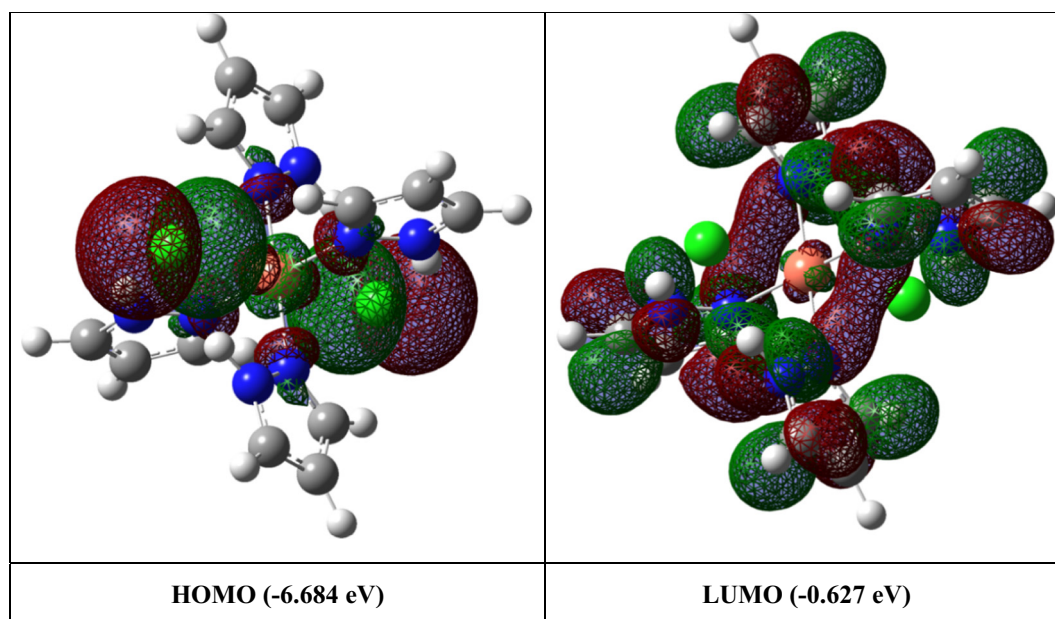
Complex Assignments ^a PED ($\geq 10\%$) ^b	Experimental		B3LYP/6-311+(3df,p)			B3LYP/lan12dz		
	IR	Raman	ν^*	I_{IR}^c	I_{R}^c	ν^{**}	I_{IR}^c	I_{R}^c
$\nu\text{CuN}(92)$	264	288	268	26.1	0	280	27.17	0
$\delta\text{CuN}(83)$, $\nu\text{CuCl}(10)$	243	–	250	13.91	0	257	15.46	0
$\nu\text{CuCl}(91)$	–	230	212	0	105.64	215	0	54.62
$\nu\text{CuCl}(86)$	–	–	197	26.87	105.6	209	23.95	54.62
$\gamma\text{CuN}(81)$	–	–	173	14.12	8.2	172	21.95	15.96
$\gamma\text{CuCl}(90)$	–	157	141	31.23	20.62	144	23.77	26.06
$\gamma\text{CuN}(50)$, $\nu\text{CuCl}(42)$	–	102	95	14.27	6.87	106	31.5	9.59
$\gamma\text{CuN}(56)$, $\nu\text{CuCl}(33)$	–	–	84	17.79	73.52	97	5.36	56.22
$\gamma\text{CuN}(71)$, $\nu\text{CuCl}(18)$	–	–	74	0	226.96	73	0	404.8
$\delta\text{CuN}(75)$, $\delta\text{CuCl}(17)$	–	–	36	7.95	2218	38	3.89	2619

ν^* and ν^{**} : Scaled frequency with 0.9683 and 0.9610, respectively. ν , δ and γ denote stretching, in plane bending and out of plane bending, respectively.

^a Assignments for complex.

^b PED data are taken from VEDA4.

^c I_{IR} and I_{R} : Calculated infrared (km/mol) and Raman ($\text{\AA}/\text{amu}$) intensities.

**Fig. 7.** HOMO and LUMO of the complex.

and corresponds to electronic absorption energy. The density plot of the HOMO and LUMO for the C_i symmetry of the title compound is shown in Fig. 7. These diagrams were plotted with a contour value of 0.02. It can be observed from Fig. 7 that the calculated HOMO orbital is delocalized on the Cu coordinated part whereas the LUMO orbital is delocalized on the pyrazole ligand in the complex. According to the calculation, the charge transfer occurs from the Cu coordinated part to the ligand molecules within the complex. The HOMO–LUMO gap is observed to be 6.057 eV, which is sufficiently large to meet the viability criterion suggested by Hoffmann et al. [61].

Conclusions

The experimental, theoretical structural and vibrational investigations of an octahedral copper(II) complex with pyrazole ligands were successfully performed by FT-IR, Raman, single-crystal XRD and quantum chemical computations. Any differences observed between the experimental and computed values may be due to the fact that the computations were performed for a

single molecule in the gas phase, whereas the experimental values in the solid phase were recorded in the presence of intermolecular interactions. To summarize, the following conclusions can be drawn:

1. The complex crystallizes in the monoclinic system, space group $C2/c$ with a centro-symmetric molecule in the asymmetric unit.
2. The C_i symmetry is more stable than the C_1 symmetry for the present complex.
3. Crystal of the complex reveals a slightly distorted octahedral geometry around the Cu(II) centers. The equatorial plane is formed by four N atoms of the four monodentately pyrazole ligands. Two symmetry-related chloride counter-ions occupy the axial positions whereas the crystallographically different pyrazole rings in the basal plane around the copper ion are trans to one another.
4. The structure is held together through N–H...Cl hydrogen bonds occurring between the coordinated pyrazole molecules and the chloride counter-ions and resulting in five-membered infinite chains.

- The coordination sphere of copper atoms of complex displays deformation due to the Jahn–Teller effect.
- As considering lan12dz basis set, large MAD and RMSD values (IR/R) are found as 46.86/37.82 and 62.70/54.74 cm⁻¹ for the computed raw vibrational frequencies. After scaling factors, these values decrease and are found to be 21.33/21.06 and 27.43/26.07 cm⁻¹. For the 6-311+G(3df,p) basis set, these values are equal to 37.57/33.53 and 46.90/40.64 cm⁻¹ for the raw data and 11.48/12.35 and 15.86/16.61 cm⁻¹ for the scaled values.
- The B3LYP/6-311+G(3df,p) computation is better than the B3LYP/lan12dz. Therefore, it is reliable and complement in understanding the vibrational spectra and structural parameters of the investigated compound.

Acknowledgements

AD acknowledges Dr. Triki from University of Brest for providing diffraction facilities and Université Abbes Laghrour for financial support. CP and MT acknowledge the facilities from Dumlupinar University.

Appendix A. Supplementary data

CCDC No. 1016199 contains the supplementary crystallographic data for this paper. The data can be obtained via www.ccdc.cam.ac.uk/datarequest/cif by e-mailing data_request@ccdc.cam.ac.uk or by contacting the Cambridge Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB21EZ, UK. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.03.068>.

References

- V. Montoya, J. Pons, J. Garcia-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 625–637.
- T. Itoh, Y. Fujii, T. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69 (1996) 1265.
- Y.J. Sun, P. Cheng, S.P. Yan, D.Z. Liao, Z.H. Jiang, P.W. Shen, *J. Coord. Chem.* 55 (2002) 363.
- S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 115–210.
- M.K. Ehler, S.J. Rettig, A. Storr, R.C. Thompson, *J. Trotter, Can. J. Chem.* 70 (1992) 1121–1128.
- M.H.W. Lam, Y.Y. Tang, K.M. Fung, X.Z. You, W.T. Wong, *Chem. Commun.* (1997) 957–958.
- T.N. Sorrell, V.A. Vankai, M.L. Garrity, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 207–210.
- A. Togni, L.M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 497–526.
- A. Gürsoy, S. Demiryak, G. Çapan, K. Erol, K. Vural, *Eur. J. Med. Chem.* 35 (2000) 359–364.
- D.E. Lynch, I. McClenaghan, *Acta Cryst. E* 61 (2005) o2349–o2351.
- D. Crawford, A.K. Hofer, K.L. Edler, G.M. Ferrence, *Acta Cryst. E* 67 (2011) 496.
- V.G. Pacios, M. Arroyo, N. Anton, D. Miguel, F. Villafañe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2009) 2135–2141.
- (a) J. Klingele, S. Dechert, F. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 2698–2741; (b) A. Sachse, S. Demeshko, S. Dechert, V. Daebel, A. Lange, F. Meyer, *Dalton Trans.* (2010) 3903–3914; (c) G. Noël, J. Röder, S. Dechert, H. Pritzkow, L. Bolk, S. Mecking, F. Meyer, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 887–897.
- (a) M. Stollenz, H. Gehring, V. Konstanzer, S. Fischer, S. Dechert, C. Grosse, *F. Meyer, Organometallics* 30 (2011) 3708–3725; (b) L.K. Frensch, K. Pröpper, M. John, S. Demeshko, C. Brückner, F. Meyer, *Angew. Chem.* 123 (2011) 1456–1460.
- (a) O. Kahn, C.J. Martinez, *Science* 279 (1998) 44–48; (b) J. Olguín, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 203–240; (c) J. Olguín, S. Brooker, *New J. Chem.* 35 (2011) 1242–1253.
- (a) J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 88 (1969) 1451–1470; (b) J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 3 (1969) 517–522; (c) J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim.* 89 (1970) 605; (d) J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim.* 89 (1970) 993–1016; (e) J. Reedijk, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.* 13 (1970) 189; (f) J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim.* 90 (1971) 117–129.
- A. Mighell, A. Santoro, E. Prince, C. Reimann, *Acta Cryst. B* 31 (1975) 2479–2482.
- Y.J. Sun, P. Cheng, S.P. Yan, D.Z. Liao, Z.H. Jiang, P.W. Shen, *J. Mol. Struct.* 597 (2001) 191–198.
- Y.H. Xing, J. Han, B.L. Zhang, X.J. Zhang, Y.H. Zhang, G.H. Zhou, *Acta Cryst. E* 62 (2006) m3354–m3356.
- CrysAlis CCD, CrysAlis RED and Associated Programs: Oxford Diffraction, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, England, 2006.
- SIR2008 & IL MILIONE: M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Casciaro, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, D. Siliqi, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 40 (2007) pp. 609–613.
- G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112–122.
- WinGX: L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) pp. 849–854.
- L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849–854.
- I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Cryst. B* 58 (2002) 389–397.
- A.L. Spek, *Acta Cryst. D* 65 (2009) 148–155.
- M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- R. Dooley, K. Milfeld, C. Guiang, S. Pamidighantam, G. Allen, *J. Grid. Comput.* 4 (2006) 195–208.
- R.D. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, *GaussView 5.0.8*, Gaussian Inc., 2008.
- J.P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem.* 111 (2007) 11683–11700.
- R.D. Johnson III, NIST computational chemistry comparison and benchmark database, NIST Standard reference database number 101, <http://cccbdb.nist.gov/>, (16.08.13).
- M.H. Jamróz, *Spectrochim. Acta A* 114 (2013) 220–230.
- Ö. Alver, C. Parlak, *Vib. Spectrosc.* 54 (2010) 1–9.
- M. Tursun, G. Keşan, C. Parlak, M. Şenyel, *Spectrochim. Acta A* 114 (2013) 668–680.
- C. Parlak, *J. Mol. Struct.* 966 (2010) 1–7.
- C.L. Perrin, D.B. Young, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 7185–7188.
- W.Z. Shen, L. Yi, P. Cheng, S.P. Yan, D.Z. Liao, Z.H. Jiang, *Inorg. Chem. Commun.* 7 (2004) 819–822.
- F.T. Edelmann, D.E. Kaufmann, S. Blaurock, T. Wagner, V. Zapol'skii, *Acta Cryst. E* 64 (2008) m1315.
- S. Bergner, G. Wolmershäuser, H. Kelm, W.R. Thiel, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 2059–2069.
- M. Malecka, L. Chęcinska, *Acta Cryst. C* 59 (2003) m115–m117.
- J. Reedijk, B.A. Stork-Blaisse, G.C. Verschoor, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2594–2599.
- C.W. Reimann, A.D. Mighell, F.A. Mauer, *Acta Cryst.* 23 (1967) 135–141.
- M. Seredyuk, M. Haukka, V.A. Pavlenko, I.O. Fritsky, *Acta Cryst. E* 65 (2009) m1396.
- H. Li, Q. Han, X. Chai, J. Wang, C. Yao, *Acta Cryst. E* 68 (2012) m405.
- Y.J. Sun, X.Y. Chen, P. Cheng, S.P. Yan, D.Z. Liao, Z.H. Jiang, P.W. Shen, *J. Mol. Struct.* 613 (2002) 167–173.
- (a) M.C. Etter, *Chem. Res.* 23 (1990) 120–126; (b) M.C. Etter, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4601–4610.
- A. Zecchina, L. Cerruti, S. Coluccia, E. Borello, *J. Chem. Soc. B* (1967) 1363–1368.
- S.T. King, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 2133–2138.
- (a) V. Tabacik, Hs.H. Gunther, *J. Mol. Spectrosc.* 45 (1973) 316; (b) V. Tabacik, Hs.H. Gunther, *J. Mol. Spectrosc.* 45 (1973) 319.
- V. Tabacik, V. Pellegrin, *Spectrochim. Acta A* 35 (1979) 1055–1081.
- M. Majoube, *J. Raman Spectrosc.* 20 (1989) 49–60.
- J.R. Durig, M.M. Bergana, W.M. Zunic, *J. Raman Spectrosc.* 23 (1992) 357–363.
- L.E. Orgel, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry*, Methuen, London, 1967.
- L.G. Hulett, D.A. Thornton, *Spectrochim. Acta A* 29 (1973) 757–763.
- J. Cernak, J. Kuchar, M. Stolarova, M. Kajnakova, M. Vavra, I. Potocnak, L.R. Falvello, M. Tomas, *Transition Metal Chem.* 35 (2010) 737–744.
- G.S. Kürkçüoğlu, K. Gör, O. Büyükgüngör, *Spectrochim. Acta A* 124 (2014) 588–594.
- G. Valle-Bourrouet, L.W. Pineda, L.R. Falvello, R. Lusar, T. Weyhermueller, *Polyhedron* 26 (2007) 4470–4478.
- K.B. Girma, V. Lorenz, S. Blaurock, F.T. Edelmann, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 364–368.
- B. Morzyk-Ociepa, E. Rózycka-Sokołowska, D. Michalska, *J. Mol. Struct.* 1028 (2012) 49–56.
- G. Ondrejovič, A. Kotočová, *Chem. Pap.* 60 (2006) 10–21.
- R. Hoffmann, P.V.R. Schleyer, H.F. Schaefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 7164–7167.



Intermolecular interactions of proton transfer compounds: synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis

Amani Direm, Angela Altomare, Anna Moliterni and Nourredine Benali-Cherif

Acta Cryst. (2015). **B71**, 427–436



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

Copyright © International Union of Crystallography

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

For further information see <http://journals.iucr.org/services/authorrights.html>



Intermolecular interactions of proton transfer compounds: synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis

Amani Direm,^{a,b*} Angela Altomare,^c Anna Moliterni^c and Nourredine Benali-Cherif^a

Received 31 March 2015

Accepted 10 June 2015

Edited by A. Katrusiak, Adam Mickiewicz University, Poland

Keywords: crystal engineering; proton-transfer compounds; hydrogen-bonding frameworks; graph-set; Hirshfeld surface analysis.

CCDC references: 1055152; 1055153; 1055154

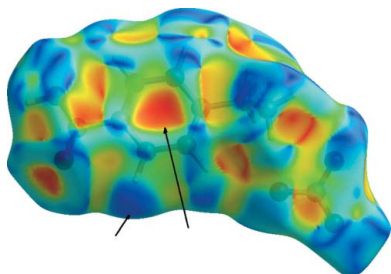
Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/b

^aLaboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Interatomiques LASPI2A, Département des Sciences de la Matière, Faculté des Sciences et Technologie, Université 'Abbes Laghrou', Khenchela 40000, Algeria, ^bDépartement de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université Frères Mentouri, Constantine 25000, Algeria, and ^cIstituto di Cristallografia, Via G. Amendola 122/o, Bari 7016, Italy. *Correspondence e-mail: d_amani_83@yahoo.fr

Three new proton transfer compounds, [2-ammonio-5-methylcarboxybenzene perchlorate (1), ($C_8H_{10}NO_2^+ \cdot ClO_4^-$), 4-(ammoniomethyl)carboxybenzene nitrate (2), ($C_8H_{10}NO_2^+ \cdot NO_3^-$), and 4-(ammoniomethyl)carboxybenzene perchlorate (3), ($C_8H_{10}NO_2^+ \cdot ClO_4^-$)], have been synthesized, their IR modes of vibrations have been assigned and their crystal structures studied by means of single-crystal X-ray diffraction. Their asymmetric units consist of one cation and one anion for both compounds (1) and (2). However, the crystal structure of compound (3) is based on a pair of cations and a pair of anions in its asymmetric unit. The three-dimensional Hirshfeld surface analysis and the two-dimensional fingerprint maps revealed that the three structures are dominated by $H \cdots O/O \cdots H$ and $H \cdots H$ contacts. The strongest hydrogen-bonding interactions are associated with $O-H \cdots O$ and $N-H \cdots O$ constituting the highest fraction of approximately 50%, followed by those of the $H \cdots H$ type contributing 20%. Other close contacts are also present, including weak $C \cdots H/H \cdots C$ contacts (with about 10%).

1. Introduction

The field of crystal engineering is a subdiscipline of supramolecular chemistry that studies molecular structure and the manner in which the molecules pack, aiming the control of solid-state structure (Braga *et al.*, 2002; Braga, 2000). It is considered as the understanding of intermolecular interactions in the context of crystal packing and the utilization of such understanding in the design of new solids with desired physical and chemical properties (Desiraju, 1989). Crystal engineering relies on non-covalent forces (hydrogen bonding, π - π stacking, $C-H \cdots \pi$ and van der Waals) for the construction of crystalline materials from molecules and/or ions (Meléndez & Hamilton, 1998; Aakeröy & Beatty, 2001). These interactions are very useful in devising gas-storage devices, sensors, optical switches and solar cells (Lehn, 1990). Hydrogen bonds are one of several types of non-covalent interactions in many organic and inorganic species which result in aggregation and control self-assembly (Desiraju, 2002; Braga *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2008; Biswas *et al.*, 2009). They have been widely used owing to their strength, ability to combine with each other and their tendency to favor the formation of crystals in which neighboring molecules are positioned predictably (Jeffrey, 1997; Steiner, 2002; Etter, 1990; Braga *et al.*, 1998; Zaworotko, 2007). Thus, the design of supramolecular architectures, layers, ribbons, rosettes, rods, tapes and sheets can be achieved through $N-H \cdots O$, $O-$



© 2015 International Union of Crystallography

Table 1

Experimental details.

Experiments were carried out at 298 K with Mo $K\alpha$ radiation on a Bruker–Nonius KappaCCD diffractometer. H-atom parameters were constrained.

	(1)	(2)	(3)
Crystal data			
Chemical formula	$C_8H_{10}NO_2^+ \cdot ClO_4^-$	$C_8H_{10}NO_2^+ \cdot NO_3^-$	$C_8H_{10}NO_2^+ \cdot ClO_4^-$
M_r	251.62	214.18	251.62
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/a$	Monoclinic, $I2/a$	Triclinic, $P\bar{1}$
a, b, c (Å)	7.3914 (2), 11.6712 (10), 12.5913 (9)	13.3114 (10), 6.0032 (4), 24.1094 (15)	4.9634 (4), 12.9992 (11), 16.5405 (17)
α, β, γ (°)	90, 91.455 (4), 90	90, 101.854 (5), 90	75.125 (8), 88.907 (7), 87.706 (6)
V (Å ³)	1085.86 (12)	1885.5 (2)	1030.56 (16)
Z	4	8	4
Crystal size (mm)	0.2 × 0.2 × 0.2	0.35 × 0.3 × 0.1	0.25 × 0.13 × 0.05
Data collection			
Absorption correction	None	None	None
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	31 541, 2503, 1866	10 974, 2146, 1379	30 848, 4751, 2918
R_{int}	0.070	0.073	0.131
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.650	0.650	0.650
Refinement			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.056, 0.148, 1.03	0.048, 0.130, 1.01	0.055, 0.118, 1.01
No. of reflections	2503	2146	4751
No. of parameters	149	138	290
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	0.34, -0.43	0.24, -0.23	0.32, -0.33

Computer programs: *SIR2014* (Burla *et al.*, 2015), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015), *ORTEP for Windows*, *WinGX* (Farrugia, 2012).

H···N, N—H···N, O—H···O and C—H···O hydrogen bonds (Aakeröy & Beatty, 2001; Wang, Zhao, Xu *et al.*, 2012; Wang, Zhao, Liu, Chen, Yang & Gu, 2012).

Possessing both a hydrogen bond donor and acceptor, at the same time, with a geometry that facilitates self-association through supramolecular homosynthons, carboxylic acid derivatives represent one of the most widespread molecules in crystal engineering (Aitipamula & Nangia, 2005; Arora & Pedireddi, 2003; Bhogala & Nangia, 2003; Reddy *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2003). In recent years, our research group has been involved in the study of hydrogen-bonding networks within proton-transfer compounds based on N-containing derivatives and inorganic acids (Boutobba *et al.*, 2010; Benali-Cherif, Falek & Direm, 2009; Messai *et al.*, 2009). As an extension of our study of the proton-transfer derivatives of aromatic amino acids (Benali-Cherif, Allouche, Direm & Soudani, 2009; Benali-Cherif, Direm, Allouche & Soudani, 2007; Benali-Cherif, Direm, Allouche, Boukli-H-Benmenni & Soudani, 2007; Benali-Cherif, Allouche, Direm, Boukli-H-Benmenni & Soudani, 2007), herein we report the preparation and structures of three proton-transfer compounds, namely 2-ammonio-5-methylcarboxybenzene perchlorate (1), 4-(ammoniomethyl)carboxybenzene nitrate (2) and 4-(ammoniomethyl)carboxybenzene perchlorate (3).

2. Experimental

The chemicals and solvents used in this work are of analytical grade and available commercially and were used without further purification.

2.1. Synthesis

To an ethanolic solution (10 ml) of 2-amino-5-methylbenzoic acid was added perchloric acid in an equimolar 1:1 ratio. The mixture was stirred for a few minutes, filtered out and allowed to evaporate at ambient conditions for several days. Yellowish crystals of (1) were collected and dried in air. A similar procedure was employed to obtain compounds (2) and (3), by mixing 4-(aminomethyl)benzoic acid with nitric acid and perchloric acid, respectively.

2.2. FT-IR measurements

The Fourier transform IR (FT-IR) spectra of the three compounds (1)–(3) have been recorded in the range 400–4000 cm⁻¹ using KBr pellets with a Perkin-Elmer FT-IR spectrophotometer at room temperature.

2.3. X-ray crystallography and data collection

The structures of the three amino acid derivatives (1)–(3) have been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. X-ray diffraction intensities were collected at room temperature on a Bruker–Nonius KappaCCD diffractometer with graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å), using an ω - φ scan strategy. Data collection and reduction were performed using the *COLLECT* (Nonius, 2002) and *EVAL* (Nonius, 2002; Duisenberg *et al.*, 2003) software. The final unit-cell parameters were refined with the *DIRAX* (Duisenberg, 1992; Duisenberg *et al.*, 2000) program. Data collection parameters are summarized in Table 1. The complete data collection strategy and the agreement factors for the three compounds are given in the supporting information (Table S1).

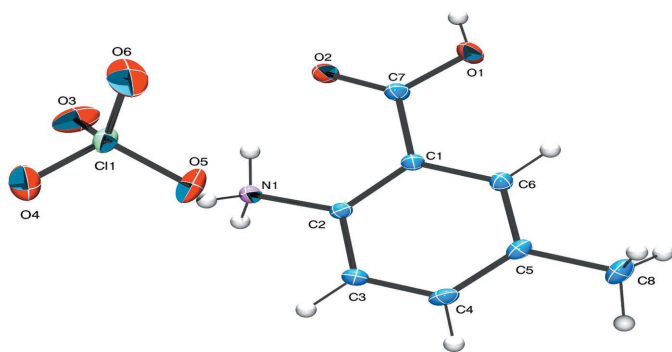


Figure 1
An ORTEP-POVray view of the molecular structure of compound (1) with atom-labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

2.4. Structure solution and refinement

Calculations were carried out using the *WinGX* software package (Farrugia, 2012). All the structures were solved by direct methods using *SIR2014* (Burla *et al.*, 2015) and refined by full-matrix least-squares against F^2 using all data by means of *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015). All non-H atoms were refined with anisotropic displacement parameters and all H atoms were positioned geometrically and refined as a riding model, with distance constraints of $N-H = 0.89 \text{ \AA}$, and $O-H = 0.82 \text{ \AA}$ [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{N,O})$]. Aromatic, methyl [for compound (1)] and methylene [for compounds (2) and (3)] H atoms were positioned geometrically and were allowed to ride on their parent C atoms with $C-H_{\text{aromatic}} = 0.93 \text{ \AA}$, $C-H_{\text{methylene}}$

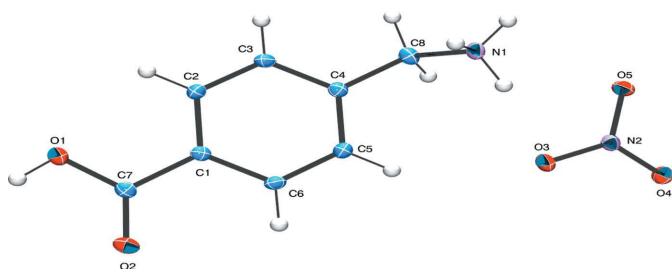


Figure 2
View of the proton-transfer compound (2) with atomic numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

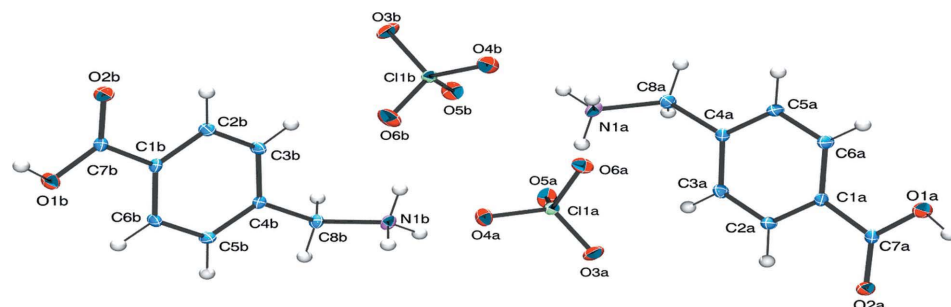


Figure 3
An ORTEP-POVray view of the asymmetric unit of compound (3) with atomic numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

$= 0.96 \text{ \AA}$ and $C-H_{\text{methylene}} = 0.97 \text{ \AA}$, respectively [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$].

2.5. Structure analysis and visualization software

Crystal structures were visualized using *ORTEP3* (Farrugia, 2012) and *MERCURY* (Bruno *et al.*, 2002). Analyses were carried out using *PLATON* (Spek, 2009), as incorporated in the *WinGX* suite. Software used to prepare material for publication include *WinGX* (Farrugia, 2012) and *publCIF* (Westrip, 2010).

3. Results

3.1. Crystal structures

The molecular structures and their atom-labeling schemes for the three structures are illustrated in Figs. 1–3.

Compound (1) is a salt formed by the expected proton transfer from the perchloric acid to the amino nitrogen of the amino acid: 2-amino-5-methylbenzoic acid. Determination of the structure of the yellowish block single crystals of (1) by X-ray diffraction shows that it contains one 2-carboxy-4-toluidinium (2-ammonio-5-methylcarboxybenzene) cation and one perchlorate anion in its asymmetric unit as shown in Fig. 1. X-ray analysis reveals proton transfer from the inorganic acid to the N atom of the amino acid.

A quick search in the structural database (CSD, Version 5.35, updated to May 2014; Groom & Allen, 2014) revealed that there is no hit associated with 2-carboxy-4-toluidinium-containing proton transfer compounds. The only reported crystal structure was about 2-carboxy-4-methylanilinium chloride monohydrate, CMACH (Dadda *et al.*, 2012).

Protonation of the amino acid on the N1 site is reflected in the $N1-C2-C3$ and $N1-C2-C1$ angles which vary in the range $117.7(2)$ and $121.8(2)^\circ$. This also occurs with other salts of toluidinium derivatives (Mohana Priyadarshini *et al.*, 2013).

The carboxy-oxygen to ring-carbon distance [$C7-O1$, $1.316(3) \text{ \AA}$] is particularly short compared with the value [$1.331(2) \text{ \AA}$] found in its monohydrated chloride salt.

As expected, the ring of the protonated ligand in this compound adopts an almost planar conformation with r.m.s. deviation of 0.007 \AA , which is similar to its monohydrated chloride salt. However, the carboxyl group is closer to the

least-squares plane of the benzene ring [0.045 \AA for O2, 0.047 \AA for O1 and 0.029 \AA for C7] compared with the corresponding values of chloride monohydrate (0.248 , 0.336 and 0.048 \AA , respectively). The carboxyl group ($C7$, O1, O2) is slightly twisted by 1.60° from the least-squares plane of the phenyl ring to which it is attached. This dihedral angle is significantly smaller than the value within 2-carboxy-4-methylanilinium chloride monohydrate (15.11°).

Table 2

Selected bond lengths (Å) and angles (°) for the proton-transfer compounds (1)–(3).

$X = \text{Cl1}$ for (1) and (3), $X = \text{N2}$ for (2).

	(1)	(2)	(3)
Anions			
$\langle X-O \rangle$	1.417 (3)	1.246 (2)	1.431 (2)–1.427 (2)
$\langle O-X-O \rangle$	109.47 (3)	120.0 (2)	109.47 (2)
Cations			
O2–C7	1.203 (3)	1.210 (2)	1.241 (4)–1.246 (4)
O1–C7	1.316 (3)	1.314 (2)	1.302 (4)–1.297 (4)
N1–C2/C8	1.465 (3)	1.486 (3)	1.499 (4)–1.497 (4)
C7–C1	1.499 (3)	1.487 (3)	1.494 (4)
C5/C4–C8	1.507 (4)	1.504 (3)	1.516 (4)–1.513 (4)
$\langle C-C \rangle_{\text{aromatic}}$	1.391 (3)	1.384 (3)	1.386 (4)
O1–C7–O2	122.5 (2)	123.30 (18)	123.7 (3)–123.5 (3)
N1–C8–C4	–	112.09 (16)	110.6 (2)–110.9 (2)
$\langle C-C2-N1 \rangle$	119.7 (2)	–	–
$\langle C-C5/C4-C8 \rangle$	120.9 (3)	120.71 (18)	120.3 (3)–120.4 (3)
$\langle O-C7-C1 \rangle$	118.7 (2)	118.34 (18)	118.1 (3)–118.2 (3)
$\langle C-C1-C7 \rangle$	120.6 (2)	120.34 (17)	120.1 (3)
$\langle C-C-C \rangle_{\text{aromatic}}$	119.98 (3)	119.99 (17)	120.0 (3)–119.98 (3)

Compound (2) crystallizes in the centrosymmetric space group $I2/a$ with one 4-(ammoniomethyl) carboxybenzene cation and one nitrate anion in the asymmetric unit, whereas the organic inorganic salt (3) crystallizes as triclinic colorless block crystals in the space group $P\bar{1}$. Its asymmetric unit consists of a pair of protonated 4-(ammoniomethyl)carboxybenzene moieties and a pair of perchlorate anions. An *ORTEP* view of the asymmetric units of the salts (2) and (3) with the atomic numbering schemes are given in Figs. 2 and 3, respectively.

To the best of our knowledge (CSD, Version 5.35, updated to May 2014; Groom & Allen, 2014), salts (2) and (3) are the first 4-(aminomethyl)benzoic acid proton transfer compounds reported in the literature. However, their zwitterionic form (4AMB) has been reported a couple of months ago by Atria *et al.* (2014).

Bond lengths and angles within the aromatic rings of the cations, in both compounds (2) and (3), are in good agreement with those observed for the zwitterion (4AMB; Atria *et al.*, 2014). The $C_{\text{aromatic}}-C_{\text{carboxylic}}$ bond length [$\text{C1}-\text{C7} = 1.487$ (3) Å for (2) and $\langle \text{C1}-\text{C7} \rangle = 1.494$ (4) Å for (3)] is slightly shorter than that observed within the (4AMB) molecule [1.509 (4) Å], indicating that the deprotonation of the carboxylic group did not occur.

The C8–N1 bond distances range from 1.486 (3) Å to $\langle 1.498$ (4) Å for both organic and inorganic proton transfer compounds, which are in a good agreement with the corresponding value observed within the zwitterionic form [1.472 (4) Å]. The mean differences ($\Delta = 0.014$ and 0.026 Å) between the two C–N bonds might be due to the fact that the nitrogen of the proton transfer molecules are involved in forming more strong hydrogen bonds than that of the zwitterionic form (Table 2).

The six-membered ring of (2) is essentially planar with a maximum deviation of 0.009 Å for C1. Whereas a maximum

deviation from planarity of the C6 ring within (3) is found to vary between 0.019 and 0.022 Å for the carbon C4. The dihedral angle between the mean planes of the benzene ring and the carboxyl group within (3) is in the range 4.78–5.08°. Similarly, the C–CO2 carboxylic plane is 3.95 and 6.86° from the C6 ring for the proton transfer compound (2) and the zwitterion, respectively.

Selected bond lengths and angles for the salts (1)–(3) are listed in Table 2.

3.2. Band assignments

In amino acids containing ammonium groups, the symmetric stretching and bending vibrational wavenumbers are expected in the regions 3150–3000 and 1550–1480 cm^{-1} (Joe *et al.*, 1991; Bellamy, 1995). The observation of IR bands at 3030, 3119 and 3118 cm^{-1} and 1507, 1516 and 1514 cm^{-1} , for (1), (2) and (3), respectively, is indicative of the presence of NH_3^+ groups in the three crystals. Furthermore, the bands around 1091, 1068 and 1086 cm^{-1} are also indicative of rocking modes of the ammonium group NH_3^+ in (1), (2) and (3), respectively. The characteristic bands at 3446, 3338 and 3337 cm^{-1} [for (1), (2) and (3)] represent the O–H symmetric stretching vibration.

The absorption band arising from the C=O stretching vibration is observed at the wavenumber 1698 cm^{-1} for compound (1), 1688 cm^{-1} for compound (2) and 1689 cm^{-1} for compound (3). Moreover, two bands arising from C–O stretching and O–H bending appear in the spectra of carboxylic acids near 1320–1210 and 1440–1395 cm^{-1} , respectively (Silverstein & Webster, 1998; Pearson & Slifkin, 1972). Thus, the bands at 1310 and 1393 cm^{-1} observed in the spectrum of compound (1) (Fig. S1a), at 1312 and 1420 cm^{-1} in the spectrum of (2) (Fig. S1b) and at 1317 and 1423 cm^{-1} present in the FT–IR spectrum of (3) (Fig. S1c) are assigned to these vibration modes (Krishnan *et al.*, 1973). The broad medium intensity bands observed at 913, 906 and 907 cm^{-1} are due to the O–H out-of-plane deformation mode (Dollish *et al.*, 1973).

The C=C ring stretching vibration constitutes the observed sharp peaks at 1619 cm^{-1} in the case of (1), 1613 cm^{-1} for (2) and 1614 cm^{-1} for compound (3) in the FT–IR spectra. In addition, the absorption observed at 3030 cm^{-1} for crystal (1), [3119 for (2) and 3118 cm^{-1} for (3)], represents the C–H ring symmetric stretching. Sharp strong peaks observed at 1255, 1283 and 1290 cm^{-1} exemplifies the C–H in-plane deformation for the three compounds (Marchewka *et al.*, 2003; Wojciechowski *et al.*, 2003; Panicker *et al.*, 2009).

The stretching mode of ClO_4^- anions appears at 1115 cm^{-1} for both compounds (1) and (3). Furthermore, the absorption observed at *ca* 626 and 615 cm^{-1} could be attributed to the asymmetric bending mode of the perchlorate anions in (1) and (3), respectively (Marchewka *et al.*, 2003; Pandiarajan *et al.*, 2005). However, the nitrate anions of compound (2) exhibit antisymmetric stretching at approximately 1385 cm^{-1} , symmetric stretching at 1019 cm^{-1} , out-of-plane bending at

Table 3
Hydrogen-bond distances (Å) and angles in the studied structures of (1)–(3).

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$D-H\cdots A$ (°)
(1)				
$N1-H1A\cdots O2$	0.89	1.92	2.674 (3)	142.0
$N1-H1A\cdots O2^i$	0.89	2.24	2.861 (3)	126.0
$N1-H1B\cdots O5$	0.89	2.25	2.960 (4)	136.0
$N1-H1C\cdots O6^{ii}$	0.89	1.99	2.821 (4)	155.0
$N1-H1B\cdots O4^{iii}$	0.89	2.32	2.939 (4)	126.0
$O1-H1\cdots O3^{iv}$	0.82	1.98	2.781 (3)	167.0
(2)				
$O1-H1\cdots O5^v$	0.82	1.87	2.681 (2)	172.0
$O1-H1\cdots N2^v$	0.82	2.63	3.362 (2)	149.0
$N1-H1A\cdots O2^{vi}$	0.89	1.92	2.806 (2)	178.0
$N1-H1B\cdots O4^{vii}$	0.89	2.06	2.907 (2)	157.0
$N1-H1C\cdots O5$	0.89	2.48	2.994 (2)	117.0
$N1-H1C\cdots O3$	0.89	2.22	3.009 (2)	148.0
$C8-H8A\cdots O5^{viii}$	0.97	2.58	3.524 (3)	164.0
(3)				
$O1B-H1B\cdots O2B^{ix}$	0.82	1.83	2.647 (3)	171.0
$O1A-H1A\cdots O2A^x$	0.82	1.83	2.644 (3)	172.0
$N1B-H1B1\cdots O4A$	0.89	2.08	2.885 (3)	149.0
$N1B-H1B2\cdots O5B^{xi}$	0.89	2.22	3.067 (4)	158.0
$N1B-H1B2\cdots O6B$	0.89	2.53	3.037 (4)	117.0
$N1B-H1B3\cdots O3A^{xii}$	0.89	2.21	2.950 (4)	140.0
$N1B-H1B3\cdots O4A^{xi}$	0.89	2.55	3.228 (4)	133.0
$N1A-H1A1\cdots O4B$	0.89	2.00	2.873 (4)	166.0
$N1A-H1A2\cdots O5A^{xi}$	0.89	2.44	3.315 (4)	167.7
$N1A-H1A3\cdots O3B^{xiii}$	0.89	2.29	3.045 (4)	142.0
$C8A-H8A2\cdots O6A$	0.97	2.41	3.070 (4)	125.0
$C8B-H8B2\cdots O6B$	0.97	2.47	3.097 (4)	122.0

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z$; (iv) $-x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, -z$; (v) $x, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$; (vi) $-x+2, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}$; (vii) $x, y+1, z$; (viii) $-x+\frac{3}{2}, y, -z+1$; (ix) $-x-1, -y+1, -z$; (x) $-x-1, -y, -z+2$; (xi) $x-1, y, z$; (xii) $-x+1, -y, -z+1$; (xiii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

824 cm^{-1} and in-plane bending at about 690 cm^{-1} (Nakamoto, 1986; Banwell, 1995; Marchewka & Pietraszko, 2005; Mary *et al.*, 2005).

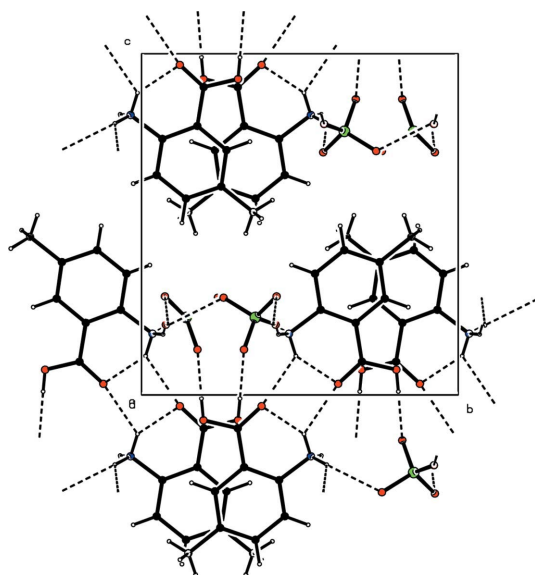


Figure 4
The hydrogen-bonding interactions stabilizing the crystal structure of (1), viewed through the bc plane.

4. Discussion

4.1. Hydrogen-bonding networks

As shown in Fig. 4, anions and cations of (1) are mainly connected through strong and intermediate $O-H\cdots O$ and $N-H\cdots O$ hydrogen bonds (Table 3), in such a way that the N and O atoms of 2-carboxy-4-toluidinium act as hydrogen-bond donors to four different perchlorate anions and one cation. Each of the two 2-carboxy-4-methylanilinium cations of (1) are linked to each other by means of the intermediate $N1-H1A\cdots O2$ intermolecular interaction [2.861 (3) Å], between the ammonium group and the carboxyl group, building up an $R_2^2(12)$ 12-membered ring. Furthermore, a strong $N1-H1A\cdots O2$ intramolecular interaction [2.674 (3) Å] combines with the previous one and contributes to the formation of a $DA-AD$ self-assembly hydrogen bond resulting in a cationic dimer, which can be described as three alternating edge-fused $R(6)-R_2^2(6)-R(6)$ rings (Fig. S2a). Moreover, each cationic dimer is connected to two perchlorate anions, related with a symmetry center, through the $N1-H1B\cdots O4$ and $O1-H1\cdots O3$ hydrogen bonds. A combination of these two interactions together with the $R_2^2(12)$ graph-set motif describing the symmetrical dimeric cations results in the complementary $DAD-ADA$ arrays of hydrogen-bonded patterns described as edge-fused $R_3^3(10)-R_2^2(12)/R_2^2(6)-R_3^3(10)$ rings (Fig. S2b). The cations are related to their neighboring anions *viz.* the $N1-H1B\cdots O5$ and $N1-H1C\cdots O6$ interactions generating an infinite $C_2^2(6)$ chain running along the [100] direction, which combine with the inter- and intramolecular $N1-H1A\cdots O2$ hydrogen bonds relating each cationic dimer to form alternating $R_2^2(6)$, $R_4^6(20)$ and $R_2^2(6)$ edge-fused rings (Fig. S2c), so building a three-dimensional hydrogen-bonding framework. Six-membered $C_2^2(6)$ infinite chains parallel to the a -axis are built up from a combination of the two interactions: $N1-H1B\cdots O4$ and $N1-H1C\cdots O6$. Such chains are further joined together through the $N1-H1B\cdots O5$ hydrogen bond to form a zigzag two-dimensional sheet extending to the ab plane and described as alternating $R_3^3(11)$ edge-fused rings (Fig. S2d).

Compound (2) exhibits a three-dimensional network with a total of five hydrogen bonds, involving all hydrogen donor hetero-atoms (Fig. 5). The 4-(ammoniomethyl)carboxybenzene cations are hydrogen-bonded to two cations and three anions *viz.* five $N-H\cdots O$ and $O-H\cdots O$ hydrogen

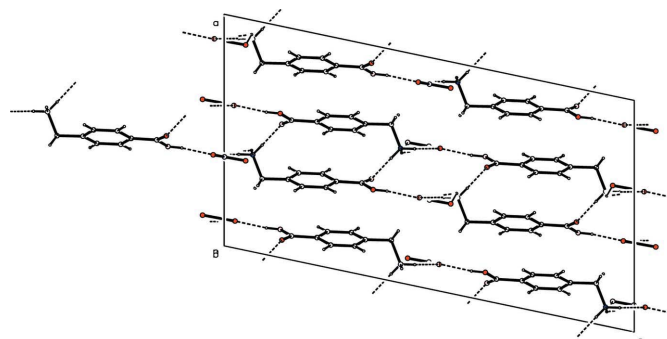


Figure 5
Hydrogen-bonding network within the crystal structure of (2). Projection through the (010) plane.

bonds. Although, each anion is surrounded by three cations in such a way that the O5 atom is considered as a bifurcated acceptor by connecting two cations through the O1—H1···O5 and N1—H1C···O5 interactions. The cations are linked together through the N1—H1A···O2 hydrogen bond yielding zigzag nine-membered $C(9)$ infinite chains (Fig. S3a) along the b -axis direction. Although, the cation–anion interactions N1—H1C···O5 and N1—H1B···O4 combine to generate $C_2^2(6)$ infinite chains through the [010] direction. The association of the cationic $C(9)$ chains together with the cation–anion $C_2^2(6)$ chains is performed by means of the O1—H1···O5 hydrogen bond resulting in the formation of infinite sheets running parallel to the (bc) plane (Fig. S3b). Similarly as above, the combination of both the N1—H1B···O4 and N1—H1C···O3 cation–anion hydrogen bonds gives rise to an infinite six-membered chain described by the $C_2^2(6)$ graph set along the [010] direction which are linked *via* the O1—H1···O5 interaction to engender rings defined with the $R_5^5(29)$ descriptor and resulting in infinite two-dimensional layers parallel to the (100) plane. The same sheets could be described as infinite edge-fused $R_1^2(5)$ – $R_5^5(29)$ – $R_1^2(5)$ rings by considering the combination of the previous rings together with the five-membered $R_1^2(5)$ rings built up from N1—H1C···O3 and N1—H1C···O5 interactions (Fig. S3c).

Analysis of the crystal packing of (3) shows that both the non-crystallographically dependent p -(ammonio-methyl)benzene cations exhibit self-complementary carboxylic acid synthons. The carboxylic acid dimers connected by means of O1A—H1A···O2A and O1B—H1B···O2B establish DA – AD hydrogen-bonding motifs described as $R_2^2(8)$ ring graph sets (Fig. S4a). Each dimeric cation of type A is doubly bonded to four different anions through N—H···O interactions (Fig. 6). Similarly, the type B cations display the same environment with an extra anion, resulting in the formation of five N—H···O hydrogen bonds. Besides, all the anionic O atoms act as hydrogen-bond acceptors except for the O4A atom, which is considered to be a bifurcated acceptor as a result of being involved in a three-centre hydrogen bond. The two cationic dimers A and B are further linked to the crystallographically independent anions A and B *viz.* the interactions N1A—H1A1···O4B, N1B—H1B1···O4A, N1B—H1B2···O6B and the weak interaction N1A—H1A2···O6A, to create a quaternary-level graph set described as 12-membered $R_4^4(12)$ rings connected together through the different cationic dimer atoms and producing a parallel infinite zigzag chains in the bc plane (Fig. S4a). Furthermore, the N1B—H1B3···O3A and N1B—H1B1···O4A hydrogen bonds establishing centrosymmetric $R_4^4(12)$ rings help joining the B cation dimers in such a way that the alternation of these interactions and the O1A—H1A···O2A and O1B—H1B···O2B hydrogen bonds builds up infinite $C_3^3(22)$ chains within the bc plane (Fig. S4b). Similarly, the dimers of cations A combine with the 12-membered $R_4^4(12)$ rings, resulting from the interactions N1A—H1A3···O3B and N1A—H1A1···O4B, to give rise to another type of $C_3^3(22)$ chains forming a crossing network with the first type through (Fig. S4c).

4.2. Hirshfeld surface analysis

The Hirshfeld surface gives a unique signature of a molecule in a crystal, because it strongly depends on the surrounding, so the same molecule in different crystal packing looks different. It provides a three-dimensional picture of intermolecular interactions in a crystal (Spackman & McKinnon, 2002; Spackman & Jayatilaka, 2009). The three-dimensional Hirshfeld surfaces and two-dimensional fingerprint plots of the proton transfer compounds (1)–(3) were prepared using *CrystalExplorer* (Wolff *et al.*, 2012) and are shown in (Fig. 7; for more details see Figs. S5a, S6a and S7a).

The fingerprint plots of all the three structures display similar features about intermolecular interactions in most cases. The only visible differences on the fingerprint plots are associated with mainly weak interactions, as shown below (Fig. 7).

For the three salts, O···H/H···O contacts, which are attributed to N—H···O and O—H···O hydrogen-bonding interactions, appear as two sharp symmetric spikes in the two-dimensional fingerprint maps. They have the most significant contribution to the total Hirshfeld surfaces, accounting for more than 50.0% of the two 4-(aminomethyl)benzoic acid derivatives and seem to be more pronounced (56.5%) for the 2-amino-5-methylbenzoic acid derivative. Similarly, the (4AMB) derivative exhibits the same contribution (50.8%) of H···O/O···H contacts. The presence of these long spikes [features labelled (1) in Figs. 7(a)–(c)], is characteristic of strong hydrogen bonds, especially for (3) which exhibits the shortest contacts at *ca* 1.65 Å (Fig. S7a) associated with the cation–cation interactions O2A···H1A—O1A and O2B···H1B—O1B. However, the cation–anion interactions O1—H1···O3 (and its reciprocal O3···H1—O1) and O1—

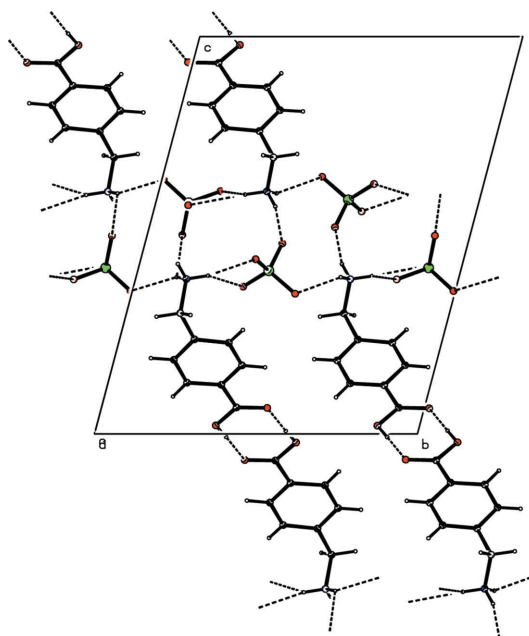


Figure 6
Hydrogen-bonded supramolecular chains involving cations and anions of compound (3), represented through the bc plane.

H1···O5 (and its reciprocal O5···H1—O1) have the shortest distances of about 1.82 Å (Fig. S5a) and 1.70 Å (Fig. S6a compared with the other N—H···O and O—H···O hydrogen bonds in (1) and (2), respectively). Whereas, the dominating H···O/O···H contacts observed within (4AMB) present a short contact at about ($d_i = 0.80$ Å, $d_e = 0.92$ Å) which is associated with the N1—H1A···O2A hydrogen bond and its reciprocal O2A···H1A—N1 ($d_i = 0.92$ Å, $d_e = 0.80$ Å) resulting from the interaction between the ammonium hydrogen and the carboxylate group. Although, the shortest H···O/O···H contacts in (CMACH), with a contribution of 23.2%, are those involving the carboxyl hydrogen and the water oxygen with a distance of about 1.68 Å.

The H···H contacts appear in the middle of the scattered points in the two-dimensional fingerprint maps [features labelled (2) in Figs. 7a–c]. In all three cases, they were found to be the second highest contributors towards the Hirshfeld surface, after the H···O/O···H contacts, covering 19.1% (Fig. S5b), 22.9% (Fig. S6b) and 23.2% (Fig. S7b) of the total surfaces for (1), (2) and (3), respectively. A slightly higher contribution compared with (1)–(3) was observed in the case of compound 4AMB of *ca* 25.4%. Although, the CMACH derivative is found to be dominated by H···H contacts presenting 36.7% of the whole intermolecular interactions. Moreover, the fingerprint plot of (1) displays the presence of the shortest H···H contacts in the packing at *ca* 2.0 Å, attributed to the interaction C8—H8C···H3—C3 (resulting from the methyl hydrogen and the aromatic one) and its reciprocal interaction C3—H3···H8C—C8 appearing as two small spikes at about $d_i = 1.1$ Å, $d_e = 1.08$ Å and $d_i = 1.08$ Å, $d_e = 1.12$ Å, respectively. In the case of (2), the spike on the d_e/d_i diagonal line is broadened because of the presence of several H···H interactions. Furthermore, the shortest H···H contacts present within (2) and (3), assigned to the interactions C2—H2···H2—C2 and C5A—H5A···H2B—C2B (and its reciprocal C2B—H2B···H5A—C5A), are built between the aromatic H atoms of both compounds and are observed at *ca* 2.36 and 2.26 Å, respectively. As in (2) and (3), the shortest contact of about 2.24 Å occurs between the aromatic

hydrogen H2 present inside the Hirshfeld surface of (4AMB) and the benzene atom H5 located outside it. While a longer distance (2.40 Å) was attributed to the O2—H2···H7—C7 interaction, involving the carboxyl and the methyl H atoms in (CMACH).

Apart from the above interactions, the other H···C/C···H, C···C, O···C/C···O and O···O interactions are also observed and highlighted in Figs. 7(a)–(c) for the three compounds. Moreover, the H···C/C···H contacts (C—H··· π) appear as symmetrical wings [features labelled (3) in Figs. 7a–c] in the fingerprint plots and comprise 10.2 and 10.6% of the surface area in (1) and (3) with the closest contacts at approximately 2.78 Å (Fig. S5c) and 3.0 Å (Fig. S5c), respectively. The two contacts result from the C8—H8C··· π and C8B—H8B1··· π interactions between the methyl and methylene H atoms H8C and H8B1 with the aromatic π electrons of the neighboring cations for the perchlorate derivatives (1) and (3), respectively. As in (1), methyl H atoms of (CMACH), namely the H7C hydrogen, interact with the π electrons of the C1 atom of the benzene ring to give rise to a C—H··· π interaction at *ca* $d_i = 1.25$ Å, $d_e = 1.75$ Å). Whereas, in the case of the nitrate compound (2), the H···C/C···H contacts representing 10.7% of the surface points exhibits a closest contact at approximately 2.98 Å (Fig. S6c) associated with the interaction between the aromatic hydrogen H6 and the π electrons of the aromatic ring. The inspection of the shape index property of (2) indicates dissimilarity in the front and back sides of the surface which actually suggests two sides of the molecule involved in different kinds of interactions (Fig. 8). The presence of a big red spot over the front side of the shape index reflects the fact that the contribution of the C—H··· π/π ···H—C interactions in (2) is important (Fig. 8a). The red spot results from the π ···H6—C6 interaction between the aromatic ring located within the Hirshfeld surface and the aromatic H6 atom belonging to the neighboring cation situated outside the surface. Although, the reciprocal C6—H6··· π interaction is observed as a blue spot (Fig. 8a) on the Hirshfeld surface surrounding the aromatic hydrogen H6. It is worth noting that in 4AMB, the typical wings characteristic of the

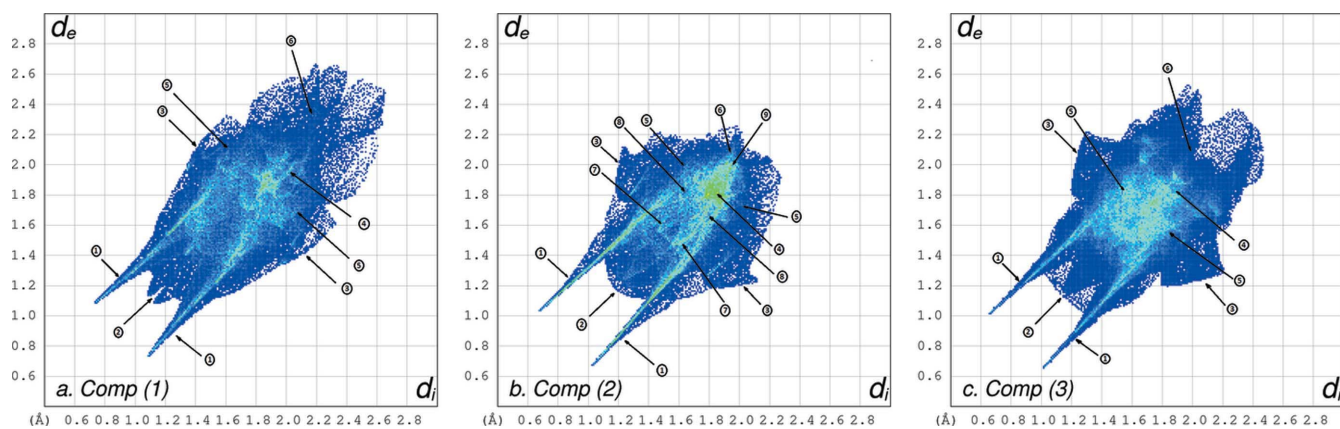


Figure 7

Comparison of the full Hirshfeld fingerprint plots within the three proton transfer compounds. Close contacts are divided into regions; (1): H···O/O···H contacts, (2): H···H contacts, (3): H···C/C···H contacts, (4): C···C contacts, (5): O···C/C···O contacts, (6): O···O contacts, (7): O···N/N···O contacts, (8): H···N/N···H contacts and (9): N···N contacts. Plots with more details are given in the supporting information.

$\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ contacts were not present in the decomposed fingerprint and a flat feature was observed instead. Hence the contribution of such contacts was found to have a value of 4.3% with a shortest contact of *ca* 3.10 Å, which can be attributed to the interaction between the aromatic hydrogen H2 and the π electrons on the aromatic carbon C5.

In the three proton transfer compound structures, along with contacts between H atoms, there are $\text{C}\cdots\text{C}$ contacts assigned to the $\pi\cdots\pi$ stacking interactions which appear as a distinct triangle [features labelled (4) in Fig. 7] at around $d_e = d_i = 1.82$ Å and $d_e = d_i = 1.74$ Å for compounds (1) and (2), as shown in Figs. S5(d) and S6(d), respectively. However, for (3) the closest $\pi\cdots\pi$ stacking is observed at approximately 3.6 Å (Fig. S6d). The contribution coming from the $\text{C}\cdots\text{C}$ contacts shows a decrease (3.3 and 2.4%) for the two perchlorate derivatives (1) and (3) compared with the nitrate one, in which the $\pi\cdots\pi$ stacking is more important representing 4.8% of the total Hirshfeld points. This is justified by the presence of red and blue triangle pairs on the back view of the Hirshfeld surface shape index representation, which are characterizing the involvement of planar molecular stacking in the molecular packing (Fig. 8b). Similarly, CMACH displays a contribution of 2.5% but with a shorter $\pi\cdots\pi$ stacking distance of 3.24 Å in comparison to the previous compound. Furthermore, repre-

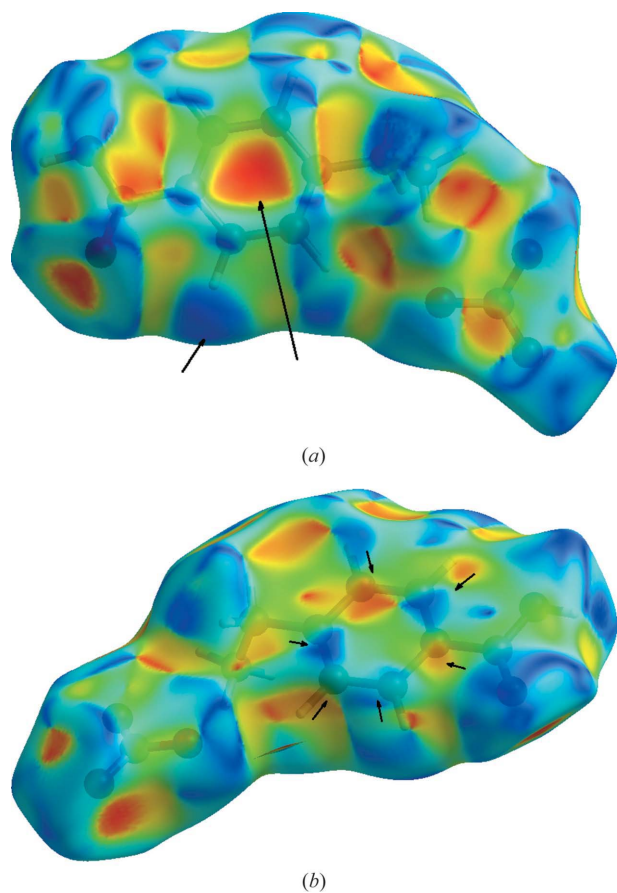


Figure 8
Hirshfeld surface mapped with the *shape index* property for compound (2), (a) showing the presence of $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ contacts, (b) highlighting the evidence of $\pi\cdots\pi$ stacking.

sented 8.5% of the total Hirshfeld surface, the $\text{C}\cdots\text{C}$ contacts show a longer distance between the neighboring aromatic rings responsible for the $\pi\cdots\pi$ stacking within 4AMB at *ca* $d_e = d_i = 1.85$ Å.

It is worth noting that for the remaining contacts, no-one was observed among the intermolecular interactions within the two compounds 4AMB and CMACH, except for the $\text{O}_{\text{lone-pair}}\cdots\text{O}_{\text{lone-pair}}$ interactions observed in 4AMB between the water O atoms and participating with 10.0% to the total Hirshfeld points. Although, the fingerprint plot for $\text{O}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{O}$ interactions in (1) represents 3.2% and appears as a symmetric spike, around $d_i = 1.85$ Å and $d_e = 1.62$ Å (or $d_i = 1.62$ Å and $d_e = 1.85$ Å), hence suggesting it is maybe due to the presence of $\text{O}_{\text{lone-pair}}\cdots\pi/\pi\cdots\text{O}_{\text{lone-pair}}$ interactions (Fig. Fig. S5e). Therefore, the reciprocal interactions involving the carboxylic oxygen O1 and the carboxylic carbon C7 of adjacent cations are considered to be the shortest. Contributing less to the Hirshfeld points (2.7%), the $\text{O}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{O}$ contacts in (2) seem to have a more broadening feature (Fig. S6e) with a minimum distance of 3.42 Å observed for the reciprocal $\text{O}_{\text{lone-pair}}\cdots\pi$ and $\pi\cdots\text{O}_{\text{lone-pair}}$ interactions linking the carboxylic oxygen O2 together with the aromatic carbon C3. Whereas, the symmetrical large spikes in (3) are more compact with a higher contribution of 8.0% in comparison with the other compounds (1) and (2). The closest contacts appear at approximately 3.14 Å (Fig. S7e) and are attributed to the reciprocal $\text{O}_{\text{lone-pair}}\cdots\pi/\pi\cdots\text{O}_{\text{lone-pair}}$ interactions resulting from the lone pairs of the terminal O2 and the π electrons of the carboxylic C7 atom. The $\text{O}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{O}$ contacts for the three compounds are illustrated with the features labelled (5) in Figs. 7(a)–(c).

Furthermore, the contribution from the $\text{O}\cdots\text{O}$ contacts [features labelled (6) in Figs. 7a–c] were observed to be high towards the Hirshfeld surfaces compared with the other weak interactions mentioned above. The presence of one extra O atom in the case of the perchlorate derivatives (1) and (3) increases the contribution of $\text{O}\cdots\text{O}$ contacts over the Hirshfeld surface (7.7 and 5.2%) than that for the nitrate proton transfer compound (2) contributing *ca* 3.1% (Fig. S6f), which suggests the presence of $\text{O}_{\text{lone-pair}}\cdots\text{O}_{\text{lone-pair}}$ interactions. However, the shape of the decomposed fingerprint plot for (3) was found to be more compact than in the case of (1), as highlighted in Figs. S7(f) and S5(f), respectively.

Within (2), two anion–anion contacts resulting from the interaction between the lone pairs of both O3 and O4 with those belonging to the O5 oxygen are situated at $d_i = 1.70$ Å and $d_e = 1.50$ Å. The contribution of the $\text{O}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{O}$ contacts being 2.3% with the closest one situated at *ca* 3.0 Å approximately reflects the presence of the weak $\text{O}_{\text{lone-pair}}\cdots\text{N}_{\text{lone-pair}}$ interactions only in the nitrate proton transfer compound (Fig. S6g), while it was found to be absent in both the perchlorate derivatives (1) and (3). Similarly, it is noteworthy that there is no contribution from $\text{N}\cdots\text{H}$ and $\text{N}\cdots\text{N}$ contacts to the total Hirshfeld surface from (1) and (3), whereas they represent a small amount of less than 1.0% in the case of (2), as shown in Figs. S6(h) and S6(i), respectively.

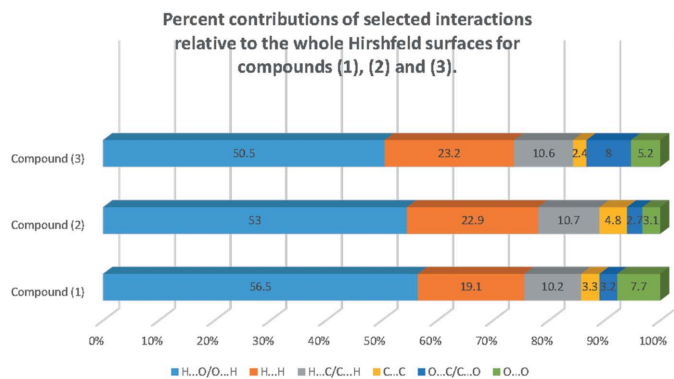


Figure 9
Quantitative results of the Hirshfeld surface analysis.

The quantitative results of the Hirshfeld surface analysis for the three aromatic amino acid proton transfer compounds (1)–(3) are presented in Fig. 9.

5. Conclusion

Three organic inorganic proton transfer molecular complex salts of 2-amino-5-methylbenzoic acid and 4-(amino-methyl)benzoic acid with perchloric and nitric acids were synthesized and their single crystals grown by slow solvent evaporation growth technique in ethanolic solution as the solvent at ambient temperature. Most of the FT-IR bands resulting from the different vibration modes of the cations and anions constituting the three compounds (1)–(3) have been identified and therefore the vibrational characteristics corroborate the structural data. The single-crystal X-ray diffraction study revealed that both compounds (1) and (2) crystallize in the monoclinic crystal system with $P2_1/a$ and $I2/a$ space groups, respectively. Compound (3) crystallizes in the centrosymmetric space group $P\bar{1}$. The crystal structures of the three compounds are built up of three-dimensional hydrogen-bonding networks and showed different self-organization fashions of the cations. In (1) cations were self-organized through the $DA-DA$ motif described as $R_2^2(12)$ rings. The cation–cation interactions in (2) result in the formation of $C(9)$ infinite chains. Whereas, the $DA-DA$ motifs within compound (3) exhibit a cationic self-assembly through the self-complementary carboxylic acid synthons, described as $R_2^2(8)$ rings. The Hirshfeld surface analysis was undertaken in order to establish a rapid quantitative insight into the intermolecular interactions within compounds (1)–(3). The fingerprint plots of (1)–(3) were found to be similar and are dominated by $H\cdots O/O\cdots H$ and $H\cdots H$ contacts. The main differences are associated with the weak interactions and are related to the anion type.

Acknowledgements

This work was financially supported by Université 'Abbes Laghrou', Khenchela, Algeria. AD gratefully acknowledges Professor A. Altomare for providing diffraction facilities,

Professor C. Boumaza and Professor A. Djelloul for the FT-IR measurements and for valuable discussions.

References

- Aakeröy, C. B. & Beatty, A. M. (2001). *Aust. J. Chem.* **54**, 409–421.
- Aitipamula, S. & Nangia, A. (2005). *Chem. Eur. J.* **11**, 6727–6742.
- Arora, K. K. & Pedireddi, V. R. (2003). *J. Org. Chem.* **68**, 9177–9185.
- Atria, A. M., Garland, M. T. & Baggio, R. (2014). *Acta Cryst.* **E70**, 385–388.
- Banwell, C. N. (1995). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. New Delhi: Tata McGraw-Hill.
- Bellamy, L. J. (1995). *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. New York: Wiley.
- Benali-Cherif, N., Allouche, F., Direm, A., Boukli-H-Benmenni, L. & Soudani, K. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, o2643–o2645.
- Benali-Cherif, N., Allouche, F., Direm, A. & Soudani, K. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o664–o665.
- Benali-Cherif, N., Direm, A., Allouche, F., Boukli-H-Benmenni, L. & Soudani, K. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, o2054–o2056.
- Benali-Cherif, N., Direm, A., Allouche, F. & Soudani, K. (2007). *Acta Cryst.* **E63**, o2272–o2274.
- Benali-Cherif, N., Falek, W. & Direm, A. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o3058–o3059.
- Bhogala, B. R. & Nangia, A. (2003). *Cryst. Growth Des.* **3**, 547–554.
- Biswas, C., Drew, M. G. B., Escudero, D., Frontera, A. & Ghosh, A. (2009). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 2238–2246.
- Boutobba, Z., Direm, A. & Benali-Cherif, N. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o595–o596.
- Braga, D. (2000). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3705–3713.
- Braga, D., Desiraju, G. R., Miller, J. S., Orpen, A. G. & Price, S. L. (2002). *CrystEngComm*, **4**, 500–509.
- Braga, D., Grepioni, F. & Desiraju, G. R. (1998). *Chem. Rev.* **98**, 1375–1406.
- Braga, D., Maini, L., Paganelli, F., Tagliavini, E., Casolari, S. & Grepioni, F. (2001). *J. Organomet. Chem.* **609**, 637–639.
- Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J. & Taylor, R. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 389–397.
- Burla, M. C., Caliandro, R., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A. & Polidori, G. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 306–309.
- Dadda, N., Nassour, A., Guillot, B., Benali-Cherif, N. & Jelsch, C. (2012). *Acta Cryst.* **A68**, 452–463.
- Desiraju, G. M. (1989). *Crystal Engineering, the Design of Organic Solids*. Amsterdam: Elsevier.
- Desiraju, G. R. (2002). *Acc. Chem. Res.* **35**, 565–573.
- Dollish, F. R., Fateley, W. G. & Bentley, F. F. (1973). *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*. New York: Wiley.
- Duisenberg, A. J. M. (1992). *J. Appl. Cryst.* **25**, 92–96.
- Duisenberg, A. J. M., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 893–898.
- Duisenberg, A. J. M., Kroon-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 220–229.
- Etter, M. C. (1990). *Acc. Chem. Res.* **23**, 120–126.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 662–671.
- Jeffrey, G. A. (1997). *An Introduction to Hydrogen Bonding*. New York: OUP.
- Joe, I. H., Philip, D., Aruldas, G. & Botto, I. L. (1991). *J. Raman Spectrosc.* **22**, 423–425.
- Krishnan, R. S., Sankaranarayanan, V. N. & Krishnan, K. (1973). *J. Indian Inst. Sci.* **55**, 66–116.
- Lee, I. S., Shin, D. M. & Chung, Y. K. (2003). *Cryst. Growth Des.* **3**, 521–529.
- Lehn, J. M. (1990). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 1304–1319.

- Liu, J. Q., Wang, Y. Y., Ma, L. F., Zhang, W. H., Zeng, X. R., Zhong, F., Shi, Q. Z. & Peng, S. M. (2008). *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 173–182.
- Marchewka, M. K., Drozd, M. & Pietraszko, A. (2003). *Mater. Sci. Eng. B*, **100**, 225–233.
- Marchewka, M. K. & Pietraszko, A. (2005). *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 1039–1048.
- Mary, M. B., Sasirekha, V. & Ramakrishnan, V. (2005). *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **62**, 446–452.
- Meléndez, R. E. & Hamilton, A. D. (1998). *Top. Curr. Chem.* **198**, 97–129.
- Messai, A., Direm, A., Benali-Cherif, N., Luneau, D. & Jeanneau, E. (2009). *Acta Cryst.* **E65**, o460.
- Mohana Priyadarshini, K., Chandramohan, A., Uma Devi, T., Selvanayagam, S. & Sridhar, B. (2013). *Int. J. Chem. Tech. Res.* **5**, 2678–2689.
- Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: Wiley.
- Nonius (2002). *COLLECT and EVAL*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Pandiarajan, S., Umadevi, M., Rajaram, R. K. & Ramakrishnan, V. (2005). *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **62**, 630–636.
- Panicker, C. Y., Varghese, H. T., Pillai, K. M., Nair, M., Raju, K. & Laila, M. (2009). *Orient. J. Chem.* **25**, 695–700.
- Pearson, J. F. & Slifkin, M. A. (1972). *Spectrochim. Acta A*, **28**, 2403–2417.
- Reddy, L. S., Bethune, S. J., Kampf, J. W. & Rodríguez-Hornedo, N. (2009). *Cryst. Growth Des.* **9**, 378–385.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Silverstein, R. M. & Webster, F. X. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th ed. New York: Wiley.
- Spackman, M. A. & Jayatilaka, D. (2009). *CrystEngComm*, **11**, 19–32.
- Spackman, M. A. & McKinnon, J. J. (2002). *CrystEngComm*, **4**, 378–392.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
- Steiner, T. (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 48–76.
- Wang, L., Zhao, L., Liu, M., Chen, R., Yang, Y. & Gu, Y. (2012). *Sci. China Chem.* **55**, 2115–2122.
- Wang, L., Zhao, L., Xu, L., Chen, R. & Yang, Y. (2012). *CrystEngComm*, **14**, 6998–7008.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.
- Wojciechowski, P. M., Zierkiewicz, W., Michalska, D. & Hobza, P. (2003). *J. Chem. Phys.* **118**, 10900–10911.
- Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *CrystalExplorer*, Version 3.1. Perth: University of Western Australia.
- Zaworotko, M. J. (2007). *Cryst. Growth Des.* **7**, 4–9.

ملخص

هذه الدراسة تخصص تحضير. تحديد البنية الهيكلية عن طريق المطيافية تحت الحمراء و كذا عن طريق انحراف الأشعة السينية لمجموعة من المركبات الجديدة ذات انتقال بروتوني وكذا مركبات معقدة مكونة من النحاس. تم تخصيص الجزء الأول من هذه الأطروحة لدراسة كيفية تحضير و تحديد البنية الهيكلية لثلاث مركبات تحتوي على انتقال بروتوني (*P1*, *P2* و *P3*) , كما تم تقديم دراسة شاملة و مفصلة لمختلف الروابط بين الجزيئات عن طريق انشاء مجسمات *Hirshfeld*. اما فيما يخص الجزء الثاني من الأطروحة و المخصص للمركبات المعقدة ذات معدن النحاس , فقد تم تحضير مركبين (*C1* و *C2*) و كذا دراستهما باستخدام نفس التقنيات. قمنا بالنسبة لكل مركب بدراسة الروابط الهيدروجينية و الروابط غير الاصطلاحية عن طريق تقنية *Hirshfeld*. دراسة الخصائص المغناطيسية للمركبين أثبتت عدم وجود تفاعل مغناطيسي بين المراكز المعدنية بسبب المسافة التي تفصلها. اما فيما يخص المركب الأخير فقد تم إضافة دراسة نظرية باستخدام طريقة DFT.

الكلمات الجوهرية : مركبات ذات انتقال بروتوني, احماض امينية , مركبات معقدة ذات معدن النحاس, المطيافية تحت الحمراء, انحراف الأشعة السينية, الخصائص المغناطيسية, مجسمات *Hirshfeld*, دراسة نظرية DFT.

Résumé

Notre travail de thèse a été dédié à la synthèse et à la caractérisation structurale par spectroscopie FTIR et par diffraction des rayons X de nouveaux composés à transfert de protons et complexes de coordination à base de cuivre. La première partie de notre mémoire de thèse présente la synthèse et la caractérisation de trois composés à transfert de protons (*P1*, *P2* et *P3*), dérivés de deux acides aminés aromatiques, par diffraction des rayons X sur monocristaux ainsi que par spectroscopie FTIR. Les interactions intermoléculaires au sein de ces composés ont été étudiées par l'intermédiaire de la *surface Hirshfeld*. En ce qui concerne la deuxième partie, elle est consacrée à deux nouveaux complexes de coordination (*C1* et *C2*) à base de cuivre, étudiés également par diffraction des rayons X sur monocristaux et par spectroscopie infrarouge. Une analyse de la *surface Hirshfeld* autour de ces complexes a été réalisée. Une interprétation des propriétés magnétiques des deux matériaux vient enrichir cette étude. En outre, les paramètres géométriques du complexe (*C2*) ainsi que les spectres infrarouge et Raman ont été optimisés par calculs DFT et comparés aux résultats expérimentaux.

Mots-clés : Composés à transfert de protons, acides aminés aromatiques, complexes de cuivre, spectroscopie FTIR, diffraction des rayons X, surface Hirshfeld, calculs DFT.

Abstract

This PhD thesis was dedicated to the synthesis and structural characterization using FTIR spectroscopy and single-crystals X-ray diffraction of new proton transfer compounds and copper coordination complexes. The first part of this manuscript concerns the synthesis and the characterization of three new proton transfer compounds, namely (*P1*, *P2* and *P3*), by X-rays diffraction and FTIR spectroscopy. The intermolecular interactions within those compounds have been studied using the Hirshfeld surface. Concerning the second part, it is divided into two chapters, mainly reporting the crystal structures of two new coordination complexes (*C1* and *C2*) based on copper and their FTIR spectra interpretations. The Hirshfeld surface analysis of both complexes has been investigated. Furthermore, the magnetic behavior of the two newly obtained complexes have been discussed. Moreover, theoretical calculations by means of DFT methods of complex (*C2*) have been undertaken in order to optimize the geometrical parameters of the compound together with its IR and Raman vibration modes and a detailed comparative discussion has been given.

Keywords : Proton transfer compounds, aromatic amino acids, copper complexes, FTIR spectroscopy, X-ray diffraction, Hirshfeld surface, DFT calculations.