

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE

Université Mentouri-Constantine

Faculté des Sciences exactes  
Département de Chimie

ANNEE : 2010

N° d'ordre :

Série :

Mémoire

*Présenté Par*

*Mme BOUSSEBOUA Ep. MENAA RADJA*

Intitulé

*Influence de la géométrie de l'anion sur le réseau de  
liaisons hydrogène dans de nouveaux composés  
hybrides.*

*Pour obtenir le diplôme de Magistère  
Spécialité : cristallographie*

JURY :

**MR. S.E. BOUAOUD** .....Président

Professeur.Université Mentouri-constantine

**Mme A. CHEROUANA**..... Rapporteur

Professeur.Université Mentouri-constantine

**Mme L. BENDJEDDOU**. Université Mentouri-constantine .....Examinatrice

Professeur.Université Mentouri-constantine

**Mme C. BEGHIDJA**.....Examinatrice

Maitre de conférences. Université Mentouri-constantine

**Mme F.BOUDJAADA**.....Examinatrice

Maitre de conférences. Université Mentouri-constantine

# *DEDICACES*

# DEDICACES

*Je dédie ce travail à :*

*Mes très chers parents.*

*Mon humble mari.*

*Mon porte bonheur ma belle fille zinaelhayet.*

*Mes frères et mes sœurs.*

*Mes beaux parents*

*Mes beaux frères.*

*A Taha aymen*

*Mes amies ouided, souheila , hasna , nesrine et nabila .*

*Toute ma famille.*

*A tous ceux qui ont contribué un jour à mon éducation  
et formation de chimiste.*

# *REMERCIEMENT*

# *Remerciement*

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de l'Unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, (*CHÉMS*) au Département de Chimie De l'Université Mentouri-Constantine, avec la collaboration du Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations CRM<sup>2</sup> de l'Université Henry Poincaré de Nancy.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à MM.Cherouana pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, et, pour tout son dynamisme et ses compétences scientifiques qui m'ont permis de mener à bien cette étude ainsi que son encadrement.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux membres de ce jury :

-Mr.BOUAOUD, qui m'a fait l'honneur de présider Mon jury.

-Mme.BENDJEDDOU, Mme.BEGHIDJA. Mme.BOUDJAADA pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

## SOMMAIRE :

<b><i>Partie I</i></b>	<b>09</b>
INTRODUCTION GENERALE	<b>10</b>
<b><i>Liaisons hydrogène</i></b>	<b>14</b>
I- Histoire de la liaison hydrogène.	<b>15</b>
II- Définition de la liaison hydrogène	<b>17</b>
III- Les différents types de liaisons hydrogène :	<b>19</b>
IV-les différentes configurations de la liaison hydrogène	<b>23</b>
V- La résonance assistée par la liaison hydrogène	<b>24</b>
IV- Description d'un réseau de liaisons hydrogène dans une structure cristalline	<b>27</b>
VII- Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène:	<b>27</b>
Références	<b>29</b>
<b><i>Partie II</i></b>	<b>31</b>
<b><i>CHAPITRE I : LIAISON HYDROGEN DANS LE COMPOSE ADENINIUM CYTOSINIUM SULFATE.</i></b>	<b>32</b>
I-Introduction	<b>33</b>
II-Synthèse	<b>34</b>
III- Condition d'enregistrement et affinement de la structure	<b>35</b>
IV- Unité asymétrique	<b>37</b>
V- Réseau de liaisons hydrogène dans le composé adéninium cytosinium sulfate	<b>39</b>
❖ Liaisons autour du cation cytosinium	<b>41</b>
❖ Liaisons autour du cation adéninium	<b>41</b>
❖ les différents types de liaisons hydrogène	<b>42</b>
● Liaisons hydrogène de type N-H...O	<b>42</b>
● Liaisons hydrogène de type N-H...N	<b>44</b>
● Liaisons hydrogène de type C-H...O	<b>44</b>

• Liaisons hydrogène de type C-H...N	46
VI- Graphe du modèle des liaisons hydrogène	46
❖ Introduction	46
❖ Graphes qualitatifs	47
❖ Graphes quantitatifs	49
VII- Passage du graphe qualitatif au graphe quantitatif	50
VIII-Description de la structure	52
IX-Discussion de la structure	57
• cytosinium hydrogène sulfate	57
• adéninium hydrogène sulfate hémisulfate	67
X-Conclusion	71
Référence	72
<b><i>CHAPITRE II: LIAISON HYDROGEN DANS LE COMPOSE ADENINIUM DIPERCHLORATE MONOHYDRATE.</i></b>	<b>74</b>
I-Introduction	75
II-Partie expérimentale	75
III- Condition d'enregistrement et affinement de la structure	76
IV- Unité asymétrique	78
V- analyse de différentes entités	79
• la partie anionique	79
• la molécule d'eau	80
• la partie cationique	81
VI-Liaisons hydrogène dans le composé adéninium diperchlorate monohydrate	82
❖ Liaisons hydrogène formé par les différentes entités	82
• Liaisons hydrogène formés par les ions perchlorate $\text{ClO}_4^-$	82
• Liaisons hydrogène formés par le cation adéninium $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5^{+2}$	85
• Liaisons hydrogène formés par la molécule d'eau	87
❖ Réseau des liaisons hydrogène	87
• Liaisons hydrogène N-H...O	88
• Liaisons hydrogène O-H...O	89

• liaisons hydrogène O-H...N	<b>90</b>
• Liaisons hydrogène C-H...O	<b>90</b>
VII- Graphe qualitatif	<b>91</b>
VIII- Description de la structure	<b>92</b>
IX- Discussion de la structure	<b>95</b>
X- Conclusion	<b>101</b>
Référence	<b>102</b>
<i>Conclusion générale</i>	<b>104</b>
<i>annexes</i>	<b>107</b>
Annexe I	<b>108</b>
Annexe II	<b>138</b>
<i>Résumé</i>	<b>148</b>

# *Partie I*

*INTRODUCTION  
GENERALE*

## Introduction générale

*« Chefs d'œuvres de la nature, par leurs formes géométriques, les cristaux reflètent l'arrangement périodique des atomes qui les constituent. »*

Jacques Deferne

Cette phrase résume tout le champ d'étude de la cristallographie qui est la branche des sciences exactes qui se consacre à l'étude de la structure de la matière à l'échelle atomique, détermination, classification et interprétation des structures géométriques des solides et en particulier celle des cristaux.[1]

Les associations macromoléculaires sont au cœur de tous les processus cellulaires, dans le contrôle de l'expression des gènes, dans la régulation du transport cellulaire, dans la signalisation neuronale et dans la transduction du signal. Ces processus sont extrêmement complexes et résultent d'une cascade d'associations entre macromolécules.

La nature utilise des liaisons faibles (liaisons hydrogène, liaisons par chélation, etc.) pour assurer la cohésion d'édifices macromoléculaires (structure tertiaire des protéines, double hélice de la molécule d'ADN, etc.) et permettre la formation de structures transitoires qui nécessitent d'être créées et détruites rapidement (complexes récepteur-ligand, complexes ion-acide aminé, etc.)

Les rayons X sont utilisés pour déterminer la structure des cristaux, pour analyser les différentes phases en présence dans un matériau, pour évaluer les contraintes résiduelles présentes dans les cristaux et pour déterminer les textures des cristaux. Plus précisément on exploite la propriété qu'ont les cristaux de diffracter le rayonnement X.

Depuis la découverte du rôle dominant que jouent les liaisons faibles dans les processus biochimiques, plusieurs tentatives ont été faites pour comprendre le modèle formé par ces dernières. L'utilisation de « la théorie des graphes » pour décrire les réseaux cristallins formés par les liaisons hydrogène a réalisé un grand bond dans l'étude des structures établies essentiellement par ce type de liaisons [2, 3]. Une notation caractéristique dans ces graphes a été introduite, ce qui a motivé plusieurs chercheurs à explorer ce domaine, notamment dans la chimie organique [4-5-6]

Le travail que nous présentons ici, fait partie de nombreuses investigations déjà faites sur les composés dits hybrides [7-8-9]

Le choix des acides minéraux est fait sur la base de leur caractère protonant sur des matrices organiques (bases azotées ) riches en liaisons hydrogène.

Au cours de ce travail nous avons préparé et étudié de nouveaux composés hybrides en utilisant l'acide sulfurique et perchlorique.

L'effet de la géométrie et de la présence (ou absence) d'atome donneurs de liaisons hydrogène au niveau de l'anion et le cation, est étudié par comparaison de nos structures avec des composés analogues contenant le sulfate et le chlorure comme anion.

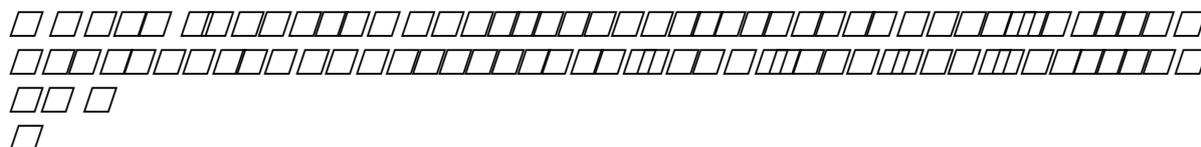
Ce travail est constitué de deux parties:

- La partie bibliographique, traite des liaisons hydrogène et de la méthode de construction du graphe du modèle de ce type de liaisons, utilisée pour décrire nos structures.

- La partie des expérimentale, contient l'étude du réseau des liaisons hydrogène dans deux nouveaux composés synthétisés :

- Le premier un mélange des deux base adénine et cytosine en présence d'acide sulfurique.
- Le deuxième à base d'adénine et acide perchlorique.

Et on termine par une conclusion générale.





- 
- 
- 
- 

## *LES LIAISONS HYDROGENE*

## *I- Histoire de la liaison hydrogène*

La *liaison hydrogène*, est une liaison dont peu de monde soupçonnait l'importance il y a quelques années encore. Pourtant, on pourrait la baptiser "*la liaison de la vie*", au même titre que l'on pourrait baptiser H<sub>2</sub>O "*la molécule de la vie*", vu le rôle primordial qu'elle joue dans les processus biologiques au niveau moléculaire.

La liaison hydrogène est omniprésente dans la chimie des gaz, des liquides et des semi-conducteurs et on a observé ses conséquences longtemps avant qu'elle ait été identifiée. Beaucoup de publications du 19<sup>ème</sup> au début du 20<sup>ème</sup> siècle tourne autour de la liaison hydrogène. Le terme « *nebenvalenz* (proche valence) » et « *innere komplexsalzbildung* (intérieur complexe) » ont été employés par les chimistes allemands Werner, Hantzsch et Pfeiffer pour décrire les liaisons hydrogène [1-3].

Un article publié par Moor et Winmill sur les propriétés des amines en solution [4] et où le terme « *Union faible* » a été utilisé pour décrire les liaisons hydrogène a longtemps servi comme référence pour l'étude de ces liaisons. Selon Linus Pauling, le concept de liaison hydrogène doit être attribué à M.L Huggins, W.M Latimer et à W.H Rodebush. Cependant, Huggins a réclamé qu'il était le premier à avoir attribué le terme de liaison hydrogène : « *Le lien d'hydrogène a été proposé par moi en 1919 et peu de temps après par Latimer et Rodebush .....* » [5].

Mais en réalité, sa première publication était en 1922 avec un article intitulé « *les structures électroniques des atomes* » où il déclare que : « *un grain de charge positive ne contenant aucun électron dans sa coquille de valence réagissant avec un atome contenant une seule paire de valence peut former une liaison faible* » alors que deux ans avant Latimer et Rodebush ont mentionné que : « *le noyau de l'atome d'hydrogène tenu par deux octets constitue un lien faible* » [6] et les deux papiers citent l'exemple de réaction donné par Moore et Winmill.

Quand les études structurales des cristaux commençaient à apparaître, les auteurs n'employaient pas le terme de liaison hydrogène dans leurs publications originales,

mais ils suggéraient seulement que l'ion de l'hydrogène  $H^+$  est un intermédiaire entre deux atomes d'oxygène. Les liaisons hydrogène intermoléculaires ont été généralement décrites comme « associations » et les liaisons intramoléculaires comme « chélation ». Le terme « liaison hydrogène » est apparu après 1930, quand Pauling a fait une étude générale sur la nature de la liaison chimique [7] où il a remarqué que les liaisons hydrogène sont formées dans certaines mesures par l'oxygène ou par des atomes d'azote. Le terme de liaison hydrogène était utilisé par Huggins en 1931 dans son étude sur le rôle de l'hydrogène dans la conduction des ions  $H^+$  et  $OH^-$  dans l'eau [8]. Enfin et définitivement, Quatre articles sur la liaison hydrogène ont été publiés entre 1935-1936 au Royaume-Uni et aux Etats-Unis : un par Pauling sur l'entropie et l'arrangement aromatique dans la glace et d'autres structures cristallines [9], un autre par Bernal et Megaw sur la liaison d'hydroxyle dans les hydroxydes métalliques et la fonction de l'hydrogène dans les liaisons intermoléculaires [10] et un an après, deux autres articles par Huggins, un était sur les ponts d'hydrogène dans la glace et dans l'eau, l'autre était sur les ponts d'hydrogène dans les composés organiques [11-12].

Parmi, l'ensemble des méthodes qui ont permis l'étude de la liaison hydrogène on cite; les méthodes spectroscopiques, de diffraction, thermodynamiques et théoriques. L'absorption Infra-rouge et la diffusion Raman sont incluses dans les méthodes spectroscopiques. Ces méthodes spectroscopiques sont privilégiées pour la localisation des liaisons hydrogène, caractérisées par des fréquences de vibration élevées dues à la légèreté de l'atome d'hydrogène, qui influencent celles des atomes proches de la liaison hydrogène [13]. La spectroscopie Ultra-violet détermine la variation de l'énergie libre  $G$ , au cours de l'établissement de la liaison hydrogène [14-15].

Les méthodes spectroscopiques incluent aussi la RMN de  $^{13}C$  et de  $^1H$ , qui mesure le degré auquel le nuage électronique autour du proton est polarisable par son environnement électronique, ces mesures sont connues pour résoudre les problèmes structuraux de cristaux de composés contenant des liaisons hydrogène [16].

L'analyse de structure par diffraction des rayons X et des neutrons fournit des informations directes et très précises concernant la stéréochimie, la localisation des atomes d'hydrogène et le type de liaison ainsi que les différentes configurations.

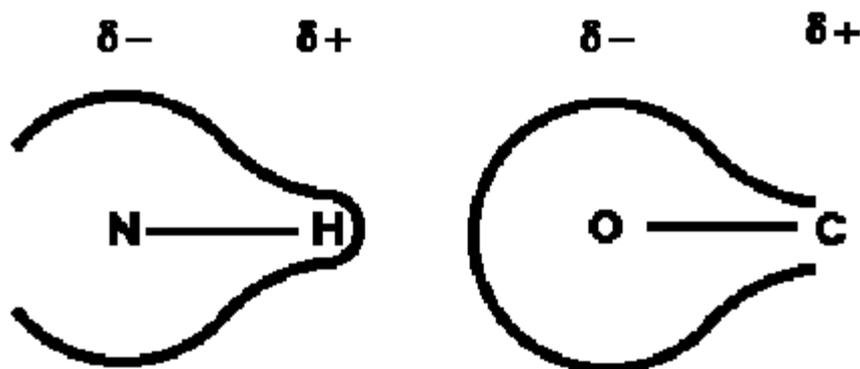
Du point de vu thermodynamique la calorimétrie du chauffage des mélanges et de la détermination des enthalpies par la mesure des constantes d'équilibre, les point de fusion et d'ébullition permettent d'isoler par cristallisation les formes isomères qui s'associent entre eux par le biais des liaisons intermoléculaire.

Les théoriciens font des optimisations de la géométrie des molécules en se basant sur des méthodes d'approximation empiriques, semi empiriques, ab-initio et déterminent les configuration associées à l'énergie minimale.

## II- Définition de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction entre deux atomes électronégatifs appelés donneur ; D et accepteur ; A, elle est donc définie par ; la distance entre les deux atomes qui forment la liaison covalente D-H de type  $\sigma$ , la longueur de l'interaction H...A et l'angle D-H...A.

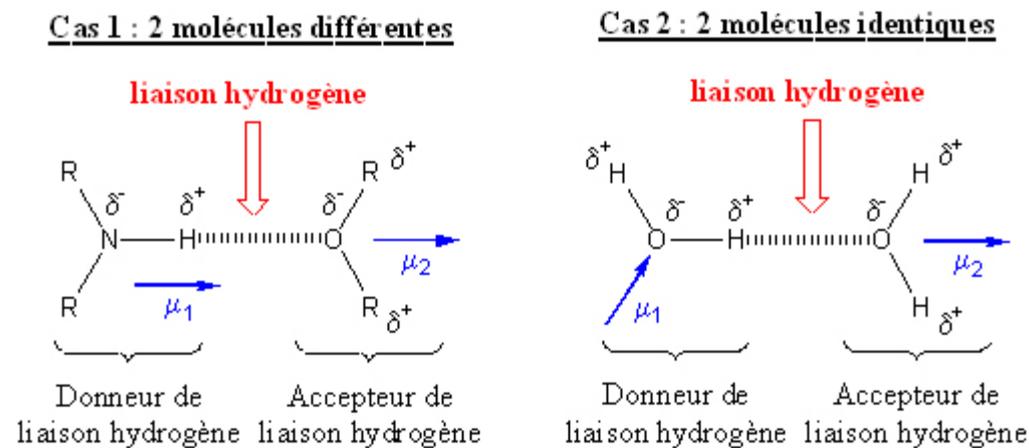
L'interaction entre le groupe D-H et l'atome A est de type électrostatique. Le nuage électronique de l'hydrogène est attiré par l'atome donneur qui est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène [17] créant ainsi une charge partielle positive sur l'hydrogène. Cette charge positive est attirée par la charge partielle négative portée par l'atome accepteur donnant ainsi naissance à une interaction désignée par pont hydrogène (Figure I).



**Figure I les charges partielles dans la liaison hydrogène**

L'interaction est toutefois suffisante pour que la distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur soit inférieure à l'interaction de Van Der Waals.

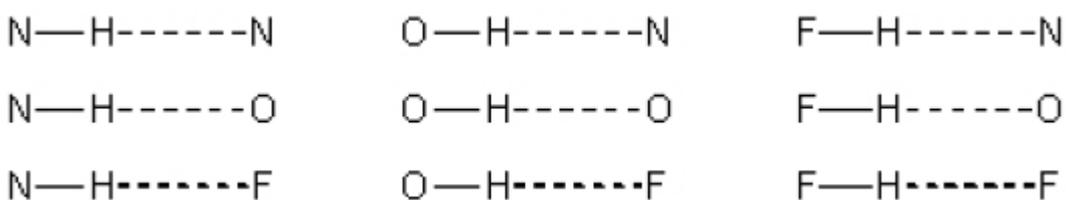
La plupart des molécules polaires, en particulier les molécules biologiques, peuvent donner des liaisons hydrogène et se lier entre elles ou avec d'autres molécules y compris les molécules d'eau ; qui est l'exemple idéal pour comprendre cette liaison.



**Remarques :**

- a) L'atome accepteur possède une paire d'électron libre ou des électrons  $\delta$  polarisables qui contribuent à stabiliser la liaison hydrogène.
- b) l'énergie de la liaison hydrogène est maximale lorsque les trois atomes impliqués (D)-(H)...(A) sont colinéaires.

Les liaisons hydrogènes habituelles sont :



Dans certains cas particuliers, le groupe C-H peut se comporter comme donneur de liaisons hydrogène. Cependant, les liaisons hydrogène impliquant ces atomes sont souvent très faibles.

La liaison hydrogène a trois propriétés :

-Comme les liaisons covalente, la liaison hydrogène est directionnelle : elle s'aligne suivant l'axe de la liaison covalente qui lui est associée. Cette propriété permet d'avoir

des architectures moléculaires très bien définies comme dans la glace ou dans l'eau, ou encore dans les molécules biologiques telles que les protéines ou l'ADN où les deux brins sont liés entre eux par des liaisons hydrogène.

-Les liaisons hydrogène peuvent se tordre, se rompre ou se restaurer en fonction de la température. Cette propriété donne aux architectures moléculaires assemblées par liaisons hydrogène, souplesse et possibilité d'évoluer, ce que ne peuvent faire les liaisons covalentes qui sont trop énergétiques et donc complètement rigides aux mêmes températures. Cette souplesse et ces possibilités d'évolution sont indispensables aux molécules biologiques.

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

### **III- Les différents types de liaisons hydrogène :**

La distance entre les deux atomes électronégatifs est en rapport inverse avec le type de liaison, cette dernière est faible et tend vers l'interaction de Van Der Waals quand la distance est grande. La plus courte liaison hydrogène tend vers la liaison covalente.

Les liaisons hydrogène peuvent être classées dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles (tableau I).

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

**Tableau I Propriétés des liaisons hydrogène [18]**

	<b>Liaisons Fortes</b>	<b>Liaisons modérées</b>	<b>Liaisons faibles</b>
Type d'interaction D-H...A	Majoritairement Covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
Distances	D-H H...A	D-H < H...A	D-H << H...A
H...A (Å)	~1.2-1.5	~ 1.5-2.2	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D-H...A (°)	175-180	130-180	90-150
Energie de la liaison (kcal. mol <sup>-1</sup> ).	14-40	4-15	<4
<b>Exemples</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Dimères en phase gazeuse d'acides forts ou de bases fortes.</li> <li>-Pseudohydrates.</li> <li>-Complexes d'acide fluorhydrique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Acides.</li> <li>- Alcools.</li> <li>- Phénols</li> <li>- Hydrates.</li> <li>- Molécules biologiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Dimères en phase gazeuse d'acides faibles ou de bases faibles.</li> <li>- Liaisons type C-H...O/N.</li> <li>- Liaisons type O/N-H...π</li> </ul>

***1- Liaisons hydrogène fortes :***

Ces liaisons sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur.

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

## ***2- Liaisons hydrogène modérées :***

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres. L'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène est l'atome accepteur possède un doublet libre d'électrons. Ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature. On les considère comme des liaisons hydrogène normales.

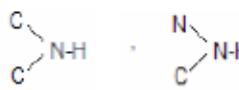
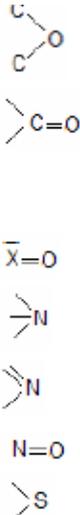
## ***3- Liaisons hydrogène faibles :***

L'énergie des liaisons hydrogène faibles est comparable à celle de l'interaction Van Der Waals, on distingue cette liaison par l'électronégativité de l'atome donneur par rapport à celle de l'hydrogène engagé dans une liaison covalente avec lui comme dans C-H ou Si-H. Les meilleurs exemples pour ce type de liaisons sont observés dans les phases gazeuses comme dans les réactions d'addition de HF, HCl, HBr et HCN avec N<sub>2</sub>, CO, OCs et CO<sub>2</sub> qui ont une énergie d'environ 3Kcal/Mole-1 [19].

Dans certains cas l'atome accepteur participe avec des électrons  $\sigma$  comme dans un cycle aromatique.

Les exemples de groupes donneurs et de groupes accepteurs engageant une liaison hydrogène forte, modérée ou faible sont donnés dans le tableau II.

**Tableau II Groupes donneurs et accepteurs des différentes catégories de liaisons hydrogène [18]:**

<p><b>Liaisons hydrogène fortes</b></p> <p>Donneurs et accepteurs</p> <p>[F...H...F]<sup>-</sup></p> <p>[H-F-H]<sup>-</sup><sub>n</sub></p> <p>[O-H...O]<sup>+</sup></p> <p>[O-H...O]<sup>+</sup></p> <p>[N-H...N]<sup>+</sup></p> <p>[N-H...N]</p> <p><b>Liaisons hydrogène modérées</b></p> <p>Donneurs et accepteurs</p> <p>O-H, P-O-H, H-O<sub>w</sub>-H</p> <p>  </p> <p>Donneurs seulement</p> <p>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></p> <p>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup></p> <p>NH<sub>2</sub><sup>+</sup></p> <p>S-H</p> <p>  </p> <p>C-N(H)H</p> <p>Accepteurs seulement</p>	<p>Ion symétrique d'hydrobifluorure (ion hydrobifluorure)</p> <p>Anions dans les composés contenant HF</p> <p>Anions organiques contenant de l'hydrogène, hydrogène phosphates et sulfates, ions carboxylates</p> <p>Ions hydroxonium, pseudo hydrates, éponges de protons</p> <p>Eau, hydrates, alcools, acides carboxyliques, phénols, carbohydrates, oligo et polysaccharides, nucléosides, nucléotides et acides nucléiques.</p> <p>Amines secondaires, amides, carbamates, hydrazides, purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides, peptides, protéines (chaîne principale et chaîne latérale).</p> <p>Sels d'ammonium</p> <p>Acides aminés sous forme de zwitterions</p> <p>Cystéine</p> <p>Protéines (chaîne latérale, acides nucléiques à bas pH)</p> <p>Amines primaires, pyrimidines, purines, barbiturates.</p>
<p>  </p>	<p>Ethers, carbohydrates, oligo- et polysaccharides.</p> <p>Carboxylates, Acides aminés sous forme de zwitterions, acides carboxyliques, cétones, esters, N-oxides, pyrimidines, purines, nucléosides, nucléotides, acides nucléiques, peptides, protéines (chaîne principale).</p> <p>Oxyanions, nitrates, chlorates, sulfates, phosphates.</p> <p>Amines tertiaires.</p> <p>Purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides, acides nucléiques.</p> <p>Composés nitriques aromatiques.</p> <p>Méthionine.</p>
<p><b>Liaisons hydrogène faibles</b></p> <p>Donneurs</p> <p>C-H</p> <p>Accepteurs</p> <p>C=C, </p>	

#### IV-les différentes configurations de la liaison hydrogène

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

Les liaisons hydrogène fortes sont presque linéaires avec un seul accepteur, alors que les liaisons hydrogène modérées peuvent impliquer deux accepteurs avec plusieurs modes de liaisons. Si les liaisons présentent la configuration de (I) ou de (II), elles sont dites liaisons hydrogène à trois centres (*three-center hydrogen bond*) (Figure II), dans ce cas l'atome d'hydrogène est engagé dans trois liaisons, une covalente, et deux de type liaison hydrogène. L'atome d'hydrogène étant soumis à des forces attractives, il se situe dans le plan A, B1, B2 avec  $a_1 + a_2 + a_3 = 360^\circ$ .

Les configurations (III), (IV) et (V) correspondent à des liaisons hydrogène à deux centres (*two-center hydrogen bond*) où l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison covalente et une liaison hydrogène.

Le mot **chélatée** est utilisé pour Les configurations (II), (III), (IV), (V) et (VI).

En 1993, Jamvüz et Dobrowolski en étudiant les composés  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  ont utilisé le terme « liaison hydrogène double » pour ce genre de configuration [22].

Dans la configuration (VII) l'atome d'hydrogène est désordonné elle est dite liaison hydrogène **tandem**.

Les liaisons hydrogène à quatre centres (*four-center hydrogen bonds*), dans lesquelles il y'a présence de trois accepteurs, sont rarement observées dans les structures cristallines ( 1%). Elles sont présentes quand tous les angles D-H...A sont supérieurs à  $90^\circ$  et que l'interaction H...A est plus longue que celle observée dans les liaisons hydrogène à trois centres. Dans certains cas cette interaction n'est pas considérée comme une liaison hydrogène (configuration (IX)).

La combinaison de liaisons hydrogène à trois centres et chélatées (VIII) est aussi observée dans les structures cristallines mais elle est à très faible taux elle est aussi dite « bifurquée » (*bifurcated*).

La configuration (X) montre une liaison hydrogène à trois centres inter-intra moléculaire présenté par Gaultier et hauw en 1969 [23].

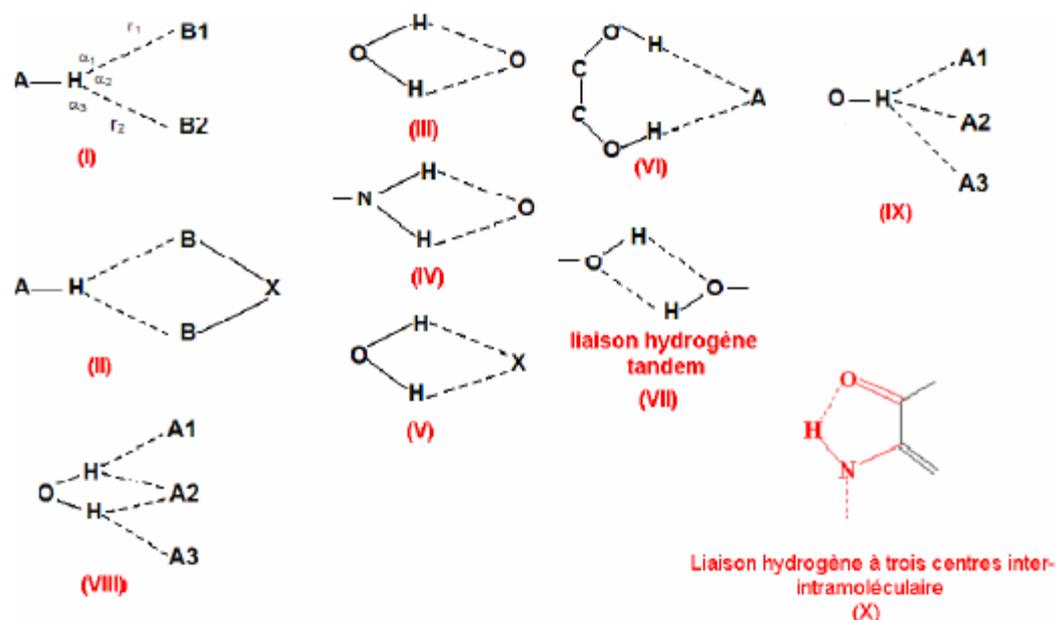
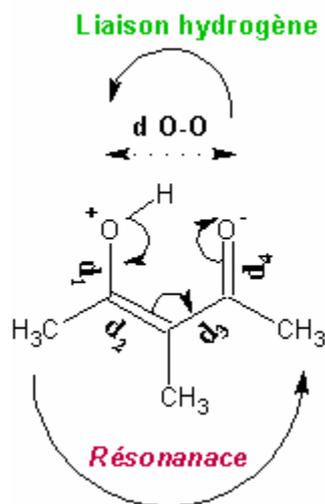


Figure II Différentes configurations de liaisons hydrogène

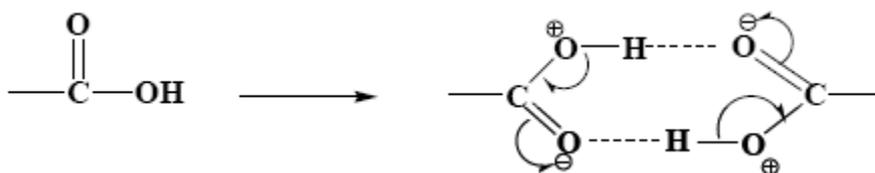
### V- La résonance assistée par la liaison hydrogène

En 1989, Gilli et ces collaborateurs ont décrit un phénomène intéressant observé entre des molécules avec des liaisons multiples conjuguées, et ils l'ont appelé (RAHB) (*Resonance-Assisted Hydrogen Bonding*). Ce concept a été appliqué la première fois à la liaison hydrogène dans les dicétones [24] et depuis il est rendu plus général par de nombreux chercheurs [25-28]. Ce phénomène est souvent remarqué avec les groupements hydroxyles (Figure III).



**Figure III le phénomène (RAHB) avec les groupent O-H .**

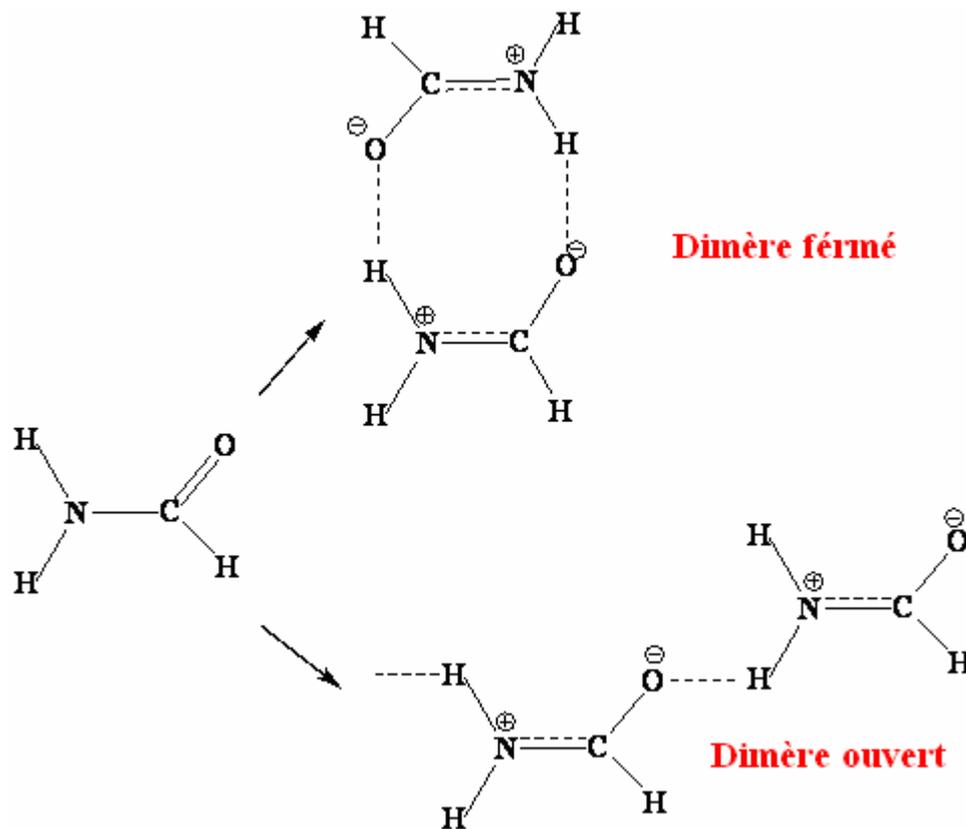
Une diminution est observé pour les distances  $d_1$  et  $d_3$  au moment où  $d_2$  et  $d_4$  augmentent, ceci est du à l'effet de la résonance observé avec ce genre de molécules. Depuis 1976 des études ont été faites par diffraction électronique des gaz (GED) sur les monomères et les dimères des différents acides carboxyliques [29] et montrent une augmentation de la distance des liaisons C=O et une diminution de la liaison C-OH (chapitre III) qui correspond à l'effet de la résonance qui génère des dimères dont les plus communs sont observés avec la présence des liaisons O-H...O (Figure IV).



**Figure IV les dimères formés par la liaison hydrogène**

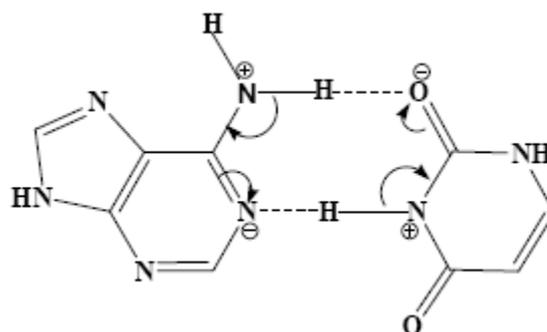
Deux genres de dimères sont observés par Stevens en 1978, où la distance de la liaison C=O augmente de  $0.018\text{\AA}$  et la liaisons C-N du peptide diminue de  $0.023\text{\AA}$  [30-32].

Ces dimères peuvent être ouverts ou fermés (Figure V)



**Figures V Dimères de la fonction formamide**

Dans les acides nucléiques, les deux systèmes conjugués de bases purines et pyrimidines sont liés par les liaisons hydrogène, dans les quelles le phénomène de résonances RAHB joue un rôle très important en les renforçant et en augmentant l'énergie de résonance ou de délocalisation des molécules impliquées (Figure VI).



**Figure VI le phénomène de résonance dans l'adénine-uracile**

#### IV- Description d'un réseau de liaisons hydrogène dans une structure cristalline.

##### Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène:

La description des structures à base de liaisons hydrogène nécessite la détermination de leur géométrie, l'identification et la compréhension de leurs enchaînements dans le réseau.

Exemple :

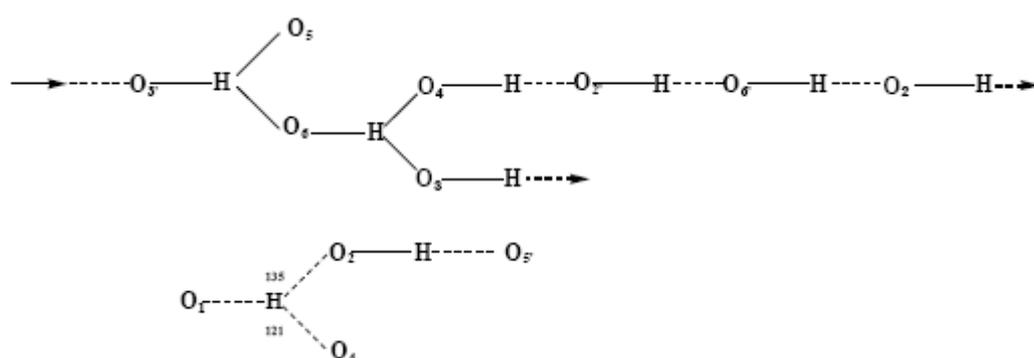


Figure VII- Réseau de liaison hydrogène (connectivité) dans la cellulose [33]

##### VII- Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène:

Le besoin d'une manière systématique de comprendre la nature des interactions assurant la cohésion des molécules organiques et décrire l'enchaînement des liaisons hydrogène ont mené Etter en 1990 à proposer une méthode d'établissement d'un graphe de liaison hydrogène [34]. Cette méthode a été développée et bien décrite par Etter, MacDonald et Bernstein [35], puis par Etter en 1991 [36], Bernstein en 1991 [37] et Bernstein et ces collaborateurs en 1995 [38] en étudiant de nombreuses structures.

Cette méthode a permis l'identification de l'enchaînement des différents types des liaisons hydrogène, qui nécessite en premier lieu la compréhension de la coopération

de ces liaisons dans une structure cristalline (connectivité) et par conséquent réduire les complications souvent observées avec les structures cristallines complexes.

Des notations spécifiques sont proposées par Bernstein et Etter pour identifier les différents types de liaisons hydrogène dans un cristal, qui peuvent être sous forme de chaînes finie, chaînes infinies, cycles ou interaction intramoléculaire.

Le principe pour définir un modèle de liaison hydrogène est d'utiliser des chiffres et des lettres (tableau III).

**Tableau III : Glossaire de termes [39]**

Degré (n)	nombre de liaisons hydrogène indépendantes
<b>G</b>	Le graphe des liaisons hydrogène, peut être désigné par ( <b>C</b> = Chaîne), ( <b>R</b> = Cycle), ( <b>D</b> = Chaîne finie) ou ( <b>S</b> = liaison intramoléculaire).
<b>G<sup>a</sup><sub>d</sub>(n)</b>	<b>d</b> = nombre de donneurs, <b>a</b> = nombre d'accepteurs
<b>Motif</b>	Réseau de liaisons hydrogène où un seul type est présent
<b>N1[a]</b>	Graphe unitaire, [a] : liste de motifs où un seul type de liaison est présent
<b>N2[a, b]</b>	Graphe binaire, [a, b] : liste de motifs où deux types de liaisons sont présentes
<b>Graphe de base</b>	met en jeu le plus petit degré dans un même type de liaison
<b>Graphe complexe</b>	met en jeu le plus grand degré dans un même type de liaison

## Références

- 1- Werner, A. Uher, (1902) *haupt- und nebervalenzen und die constitution der ammoniumverbindungen*. *liebig's Ann. Chem.* 332 : 261-97.
- 2- Hantzsch, A., (1910). *Über die isomerie-gleichgewichte des acetessigesters und die sogenannte isor-rhopsis seiner saltz*. *Berichte* 43:3049-76.
- 3- Pfeiffer, P., (1914). *Zur Kenntnis der sauren salze der carbonsäuren*. *Berichte* 47: 1580-95.
- 4- Moore, T.S. and T.F. Winmill, (1912). *The state of amines in aqueous solution*, *chem. Soc.* 101: 1635-76.
- 5- Huggins, M.L., (1971). *50 years of hydrogen bond theory*, *Angew. Chem. Int.* 10: 147-52.
- 6- Latimer, W.M. and W.H. Rodebush., (1920).. *J. Am. Chem. Soc.* 42: 1419-33
- 7- Pauling, L., (1931). *J Am Chem Soc* 53: 1367-1400.
- 8- Huggins, M.L., (1931). *The role of hydrogen bonds in conduction by hydrogen and hydroxyl ions*. *J. Am. Chem. Soc.* 53: 3190-91.
- 9- Pauling, L., (1935). *The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement*. *J. Am. Chem. Soc.* 57: 2680-84.
- 10- Bernal, J.D. and H.D. Megaw. (1935). *Proc. Roy. Soc. (London)* 151A: 384-410.
- 11- Huggins, M.L., (1936). *Hydrogen bridges in ice and water*. *J. phys. Chem.* 40: 723-31.
- 12- Huggins, M.L., (1936). *Hydrogen bridges in organic compounds*. *J. Org. Chem.* 1: 405-56.
- 13- Pauling, L., (1936). *J. Am. Chem. Soc.* 94: 58.
- 14- Nagakura, S. and M. Gouterman. (1957). *J. Phys. Chem.* 26: 881.
- 15- Bonnet, M. and A. Julg. (1962). *J. Phys. Chem.* 59: 723.
- 16- Etter, M.C. (1990). *Accts. Chem. Res.* 23: 120-126.
- 17- Pauling, L., (1939). *The nature of the chemical bond*. Ithaca, NY : Cornell University Press.
- 18- A. George, Jeffrey, (1997). *An introduction to hydrogen bond*. Oxford University Press, Inc.
- 19- Legon, A.C. and D.J. Millen, (1993). *Gas phase spectroscopy and the properties of hydrogen-bonded dimmers : HCN-HF as the spectroscopic prototype*. *Chem. Rev.* 86: 635-57.
- 20- Albrecht, G. and R.B. Corey, (1939). *The crystal structure analysis of glycine*. *J Am Chem Soc* 61: 1087-103.24
- 21- Jönsson, P.G. and A. Kvick, (1972). *B28*, 1827-1833 .
- 22- Jamvüz, M.H. and Jan CZ. Doborwolski, (1993). *IR study of CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> double hydrogen bonding*. *J Molec Struct* 293: 143- 46.

- 23-Gaultier, J. and C. Hauw, (1969). *La liaison hydrogène bifide*. *Acta Cryst B*25: 546-48.
- 24-Gilli, G., F. Belluci, v. Ferretti, and V. Bertolasi, (1989) *J. Am Chem. Soc.* 111: 1023-28.
- 25-Gilli, G. and V. Bertolasi, (1989). "Structural Chemistry," In: *the Chemistry of Enols*. Edited by Z. Rappoport. New York: John Wiley and Sons, pp. 714-64.
- 26-Bertolasi, V., P. Gilli, V. Ferretti, and G. Gilli, (1991). *J. Am Chem Soc* 113: 4917-25.
- 27-Gilli, G., V. Bertolasi, V. Ferretti, and P. Gilli, (1993). *Acta Cryst B*49: 564-76.
- 28- Ferretti, V., V. Bertolasi, P. Gilli, and G. Gilli, (1995). "A Novel Approach to hydrogen bonding theory," vol. 2. In: *Advances in molecular Structure Research*. Edited by L. Harigittai and M. Hargittai. Greenwich, CT: JAI Press.
- 29-Leiserowitz, L., (1976). *Acta Cryst B*32: 775-802.
- 30-Stevens, E. D., (1978). *Acta Cryst B*34: 544-51.
- 31-Ottersen, T, (1975). *Acta Chem Scand A*29: 939-44.
- 32- Jeffrey, G. A., J. R. Ruble, R. D. McMullan, D. J. Defrees, J. S. Binkley, and J. A. Pople, (1981). *Acta-Cryst B*37: 1885-90, 1981.
- 33- Jeffrey, G. A., and M. S. Shen, (1972). *J. Chem. Phys.* 57: 56-61, 1972.
- 34- Etter, M. C., (1990) *Accts. Chem. Res*23: 120-26.
- 35- Etter M. C., MacDonald J. C, and Bernstein, J.. (1990). *Acta Cryst. B*46, 256-262
- 36- Etter, M. C., (1991). *J. Phys. Chem.* 95: 4610-10.
- 37- Bernstein, J., (1991). *Acta Cryst B*74: 1004-10.
- 38- Bernstein, J., R. E. Davis, L. Shimoni, and N. L. Chang, (1995). *Angew Chem Int. Ed. Engl.* 34: 1555-73.
- 39- Bernstein J., Davis, R. E. Shimoni L, and Chang, N. L (1995), *Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1555-1573.

## *Partie II*

## *Chapitre I :*

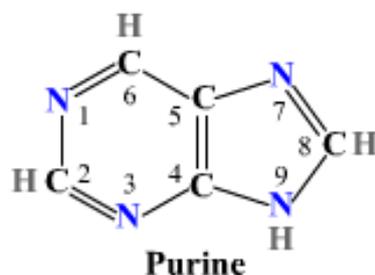
*Liaisons hydrogène dans le  
composé  
« adéninium cytosinium  
sulfate »*

## I- Introduction :

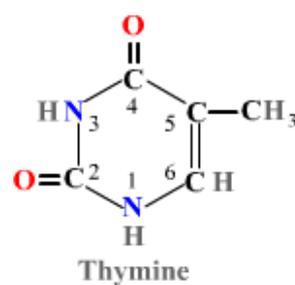
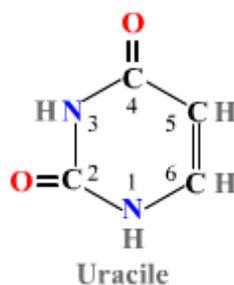
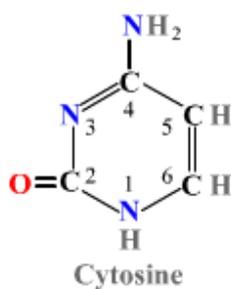
Les bases azotées sont des hétérocycles qui dérivent soit de la pyrimidine soit de la purine. La pyrimidine est un hétérocycle plan à 6 atomes contenant deux atomes d'azote.



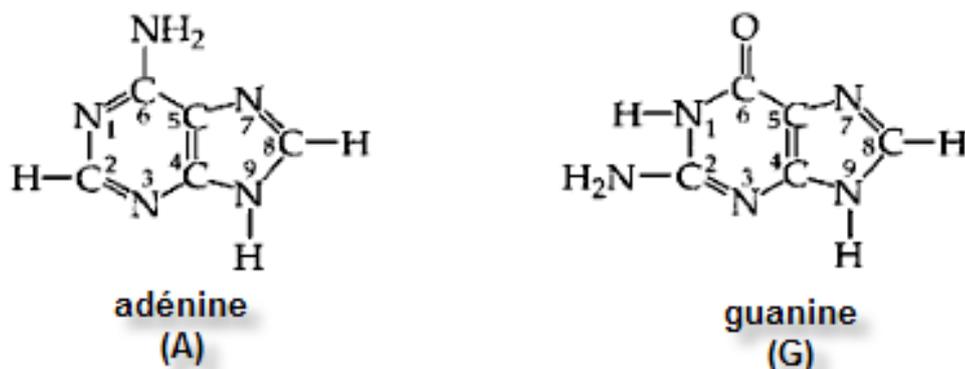
La purine est constituée de deux cycles accolés, celui de la pyrimidine et celui de l'imidazole à cinq atomes. Le noyau de la purine n'est pas rigoureusement plan, il forme une légère pliure entre les deux cycles.



Les pyrimidines naturelles sont la cytosine (C), l'uracile (U) et la thymine (T), qui est en réalité une uracile monosubstituée par un groupement méthyle (5-méthyluracile). La cytosine et la thymine sont les pyrimidines de l'ADN, cependant la thymine est remplacée par l'uracile dans l'ARN.



Les purines naturelles sont l'adénine (A) et la guanine (G), elles sont présentes à la fois dans l'ADN et dans l'ARN.



Les pyrimidines et les purines sont des bases faibles non chargées à pH 7.0 mais qui peuvent porter des charges positives ou négatives aux pH extrêmes.

L'adénine contient trois sites basiques (N1, N3 et N7) et peut donc de ce fait, être mono, di ou triprotonée. La basicité de ces sites diminue dans l'ordre N1 > N7 > N3 [ $pK_a(N1) = 4,19$  et  $pK_a(N7) = 3,5$ ] donc le premier site qui peut recevoir le proton est l'atome d'azote N1. La protonation de ces sites est mise en évidence par la variation des distances et des angles autour de l'atome basique.

La cytosine est une base assez forte ( $pK_{a1} = 1,6$  et  $pK_{a2} = 12,6$ ) [1], en présence d'un acide elle est toujours monoprotonnée au niveau de l'atome d'azote N3 du cycle.

Pour mieux étudier les différentes interactions de ces bases, nous avons synthétisé un nouveau composé hybride à partir d'un mélange des deux bases adénine et cytosine avec l'acide sulfurique qui est "*adéninium cytosinium sulfate*".

## II- Synthèse :

Le composé adéninium cytosinium sulfate a été préparé en dissolvant un mélange équimolaire, de la nucléobase purique adénine et la nucléobase pyrimidique cytosine, dans 5 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (1M). Ce mélange est maintenu sous agitation pendant 30 minutes à une température de 25°C et à PH constant.

L'évaporation de la solution à l'air libre pendant plusieurs semaines a permis l'obtention de beaux cristaux transparents sous forme de plaquettes.

■

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

La collecte des intensités diffractées par un monocristal préalablement choisi a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercle de type Oxford Xcalibur, muni d'un détecteur bidimensionnel CCD Sapphire 2 et utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène. Les conditions d'enregistrement et les données cristallographiques du composé sont résumées dans le tableau ci-dessous (tableau I).

## Tableau 1 : Données cristallographique et condition d'enregistrement

### Données cristallographique :

$(C_5H_6N_5, C_4H_6N_3O)^{2+}, SO_4^{-2}$	$F_{000} = 712$
$M_r = 344.304$	Radiation $K\alpha$ du Mo ( $\lambda = 0.71073\text{\AA}$ )
Monoclinique $P2_1/n$	$\mu = 0.29 \text{ mm}^{-1}$
$a = 9.180 (2) \text{\AA}$	$T = 100\text{K}$
$b = 12.948(3) \text{\AA}$	Paramètres de maille à partir de 57856 réflexions
$c = 11.328(3) \text{\AA}$	Prisme, incolore
$\beta = 99.356^\circ$	$0.39 \times 0.26 \times 0.12 \text{ mm}$
$V = 1328.6(5) \text{\AA}^3$	
$Z = 4$	
$D_x = 1.712 \text{ g cm}^{-3}$	

### Condition d'enregistrement :

Diffractomètre Oxford Xcalibur	$R_{\text{int}} = 0.026$
Détecteur bidimensionnel saphire 2 CCD	$\Theta_{\text{max}} = 35.0^\circ$
Monochromateur en graphite	$\Theta_{\text{min}} = 3.1^\circ$
Correction d'absorption analytique [2]	$\phi$ et $\omega$ scan
$T_{\text{min}} = 0.921, T_{\text{max}} = 0.975$	$-14 < h < 14$
57856 réflexions mesurées	$-20 < k < 20$
5843 réflexions indépendantes	$-17 < l < 18$
5061 réflexions avec $I > 2 \sigma(I)$	

L'utilisation de la chaîne des programmes disponibles dans l'interface WINGX[3], notamment le SIR92 [4] et le SHELXL [5] ont permis, respectivement, la localisation et l'affinement de la structure, qui a conduit à des facteurs de reliabilité non pondéré et pondéré :  $R = 0.027$  et  $R_w = 0.088$  (Tableau 2)

Tous les facteurs d'agitation thermique des atomes autres que les atomes d'hydrogène sont définis anisotropes. Les atomes d'hydrogène ont été tous localisés

sur des cartes de Fourier différences, leurs affinements ont été réalisés différemment selon le type d'atome porteur. Ainsi, les hydrogènes liés aux atomes de carbones ont été affinés en tant que C-H aromatiques avec une distance C-H de 0.93 Å, et des facteurs d'agitation thermique isotropes définis tel que  $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ . Les paramètres des atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azotes ont été affinés librement avec fixation des facteurs d'agitation thermique isotropes à  $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$ .

Les coordonnées des positions atomiques et les valeurs des facteurs d'agitation thermique sont consignés dans les tableaux I et II de l'annexe 1.

## Tableau 2 : affinement de la structure

Affinement en  $F^2$

$$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$$

$$R_w(F^2) = 0.088$$

$$w = 1 / [\sigma_2(F\sigma^2) + (0.0331P)^2 + 0.3591P]$$

$$\text{Où } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

$$S = 1.04$$

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

$$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.51 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.51 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

232 paramètres

5843 réflexions

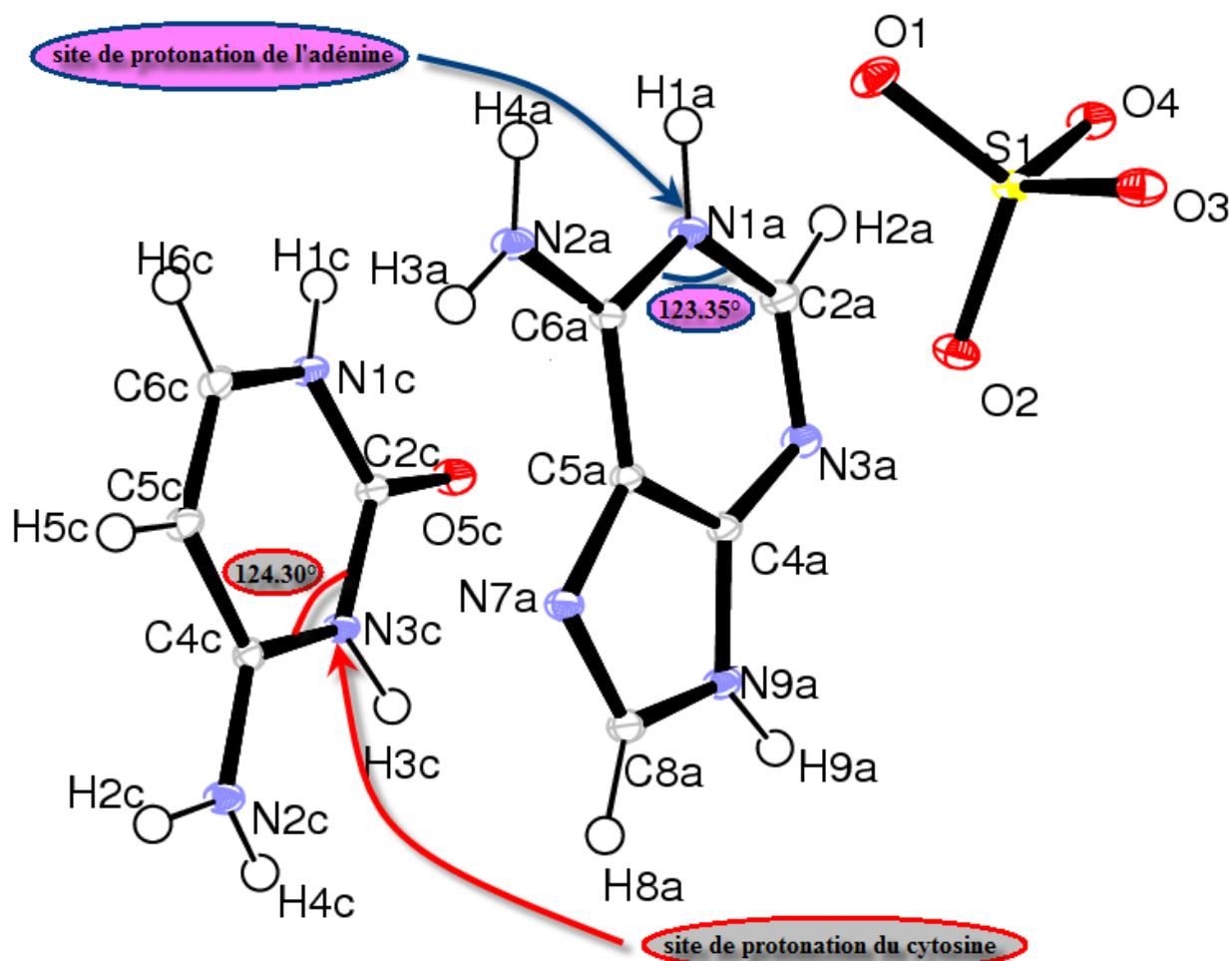
## **IV- Unité asymétrique :**

L'unité asymétrique du composé adéninium cytosinium sulfate est constituée de deux cations, adéninium et cytosinium, et d'un anion sulfate (Fig.1).

Les deux cations dans cette structure sont monoprotés, au niveau des atomes d'azote N3 pour la cytosine et N1 pour l'adénine.

La protonation de ces deux cations est mise en évidence par l'augmentation des angles autour de l'atome porteur du proton, ainsi que par la localisation de ces deux protons dans la Fourier différence et leur affinement avec succès. Ainsi, on note pour le cation adéninium une augmentation de l'angle C2A-N1A-C6A ( $123.35(6)^\circ$ ) par

rapport à la valeur ( $119.8^\circ$ ) observée dans l'adénine non protonée [6]. De même, pour le cation cytosinium la valeur de l'angle C2C-N3C-C4C de  $124.30(6)^\circ$  est bien supérieure à celle observée dans la cytosine non protonée qui est de  $119.9^\circ$ [7]. Ces valeurs est comparable à celles observées dans les composés contenant le même type de cation [8, 9 et 10] .



**Fig.1 : ORTEP [3] montrant l'unité asymétrique de l'adéninium cytosinium sulfate.**

L'anion sulfate est sous la forme  $\text{SO}_4^{2-}$ , ceci se traduit par les valeurs équivalentes des liaisons S-O autour de l'atome de soufre (Fig.2). L'absence d'une longue liaison S-O indique l'absence de proton au niveau de cet anion et confirme la formule  $\text{SO}_4^{2-}$ .



Fig. 2: Géométrie de l'anion sulfate.

V- Réseau de liaisons hydrogène dans le composé adéninium cytosinium sulfate :

La structure cristalline du composé adéninium cytosinium sulfate est principalement construite sur la base d'un réseau de liaisons hydrogène modérées de type N-H...O et faibles de type C-H...O. On note cependant la présence d'une liaison C-H...N reliant les deux différents cations (tableau 3 et fig.5). La seule liaison de type N-H...N présente est générée par les faces Hoogsteen de l'adénine (fig. 3) et met en jeu les atomes N2A et N7A de deux cations adéninium symétriques.

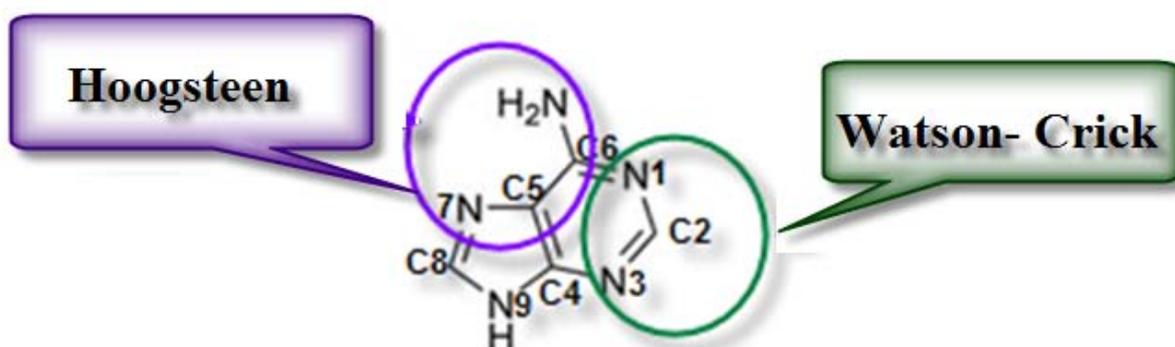


Fig. 3 : faces Hoogsteen et faces Watson-Crick de l'adénine.

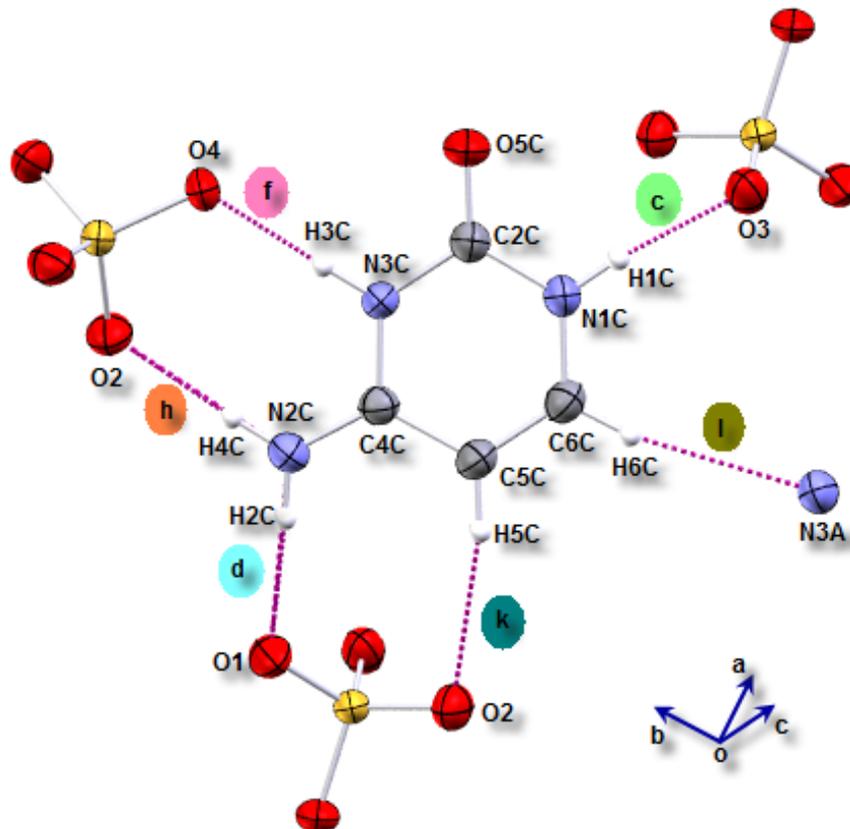
Les liaisons hydrogène assurant l'empilement cristallin de ce composé sont dues à la présence des deux bases azotées, l'anion étant complètement déprotoné il ne peut être qu'accepteur de ces liaisons.

**Tableau 3 : liaisons hydrogène dans le composé adéninium cytosinium sulfate :**

	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Codes de Symétrie
<b>a</b>	N1A-H1A...O1 <sup>i</sup>	0.877(10)	2.535(10)	3.1026(19)	123.3(8)	-x+1,-y,-z
<b>b</b>	N1A-H1A...O4 <sup>i</sup>	0.877(10)	1.928(11)	2.7833(17)	164.5(11)	-x+1,-y,-z
<b>c</b>	N1C-H1C...O3	0.864(9)	1.877(10)	2.7350(17)	172.0(11)	x, y, z
<b>d</b>	N2C-H2C...O1 <sup>ii</sup>	0.864(11)	1.902(11)	2.7596(17)	171.8(11)	-x+1, -y,-z+1
<b>e</b>	N2A-H3A...N7A <sup>iii</sup>	0.873(9)	2.081(10)	2.9118(18)	158.7(12)	-x+2,-y, -z+1
<b>f</b>	N3C-H3C...O4 <sup>iv</sup>	0.882(8)	1.835(8)	2.7164(17)	178.2(11)	$x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
<b>g</b>	N2A-H4A...O5C <sup>v</sup>	0.858(10)	2.102(10)	2.8368(18)	143.3(9)	$-x + \frac{3}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$
<b>h</b>	N2C-H4C...O2 <sup>iv</sup>	0.864(8)	1.901(8)	2.7622(17)	174.4(11)	$x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
<b>i</b>	N9A-H9A...O3 <sup>vi</sup>	0.872(8)	1.870(8)	2.7364(17)	172.5(12)	$-x + \frac{3}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$
<b>j</b>	C2A-H2A...O1 <sup>i</sup>	0.9300	2.3900	3.0553(19)	128.00	-x+1,-y,-z
<b>k</b>	C5C-H5C...O2 <sup>ii</sup>	0.9300	2.4600	3.357(2)	161.00	-x+1, -y,-z+1
<b>l</b>	C6C-H6C...N3A <sup>v</sup>	0.9300	2.5300	3.447(2)	170.00	$-x + \frac{3}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$
<b>m</b>	C8A-H8A...O5C <sup>iv</sup>	0.9300	2.4200	3.245(2)	148.00	$x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$

- **Liaisons autour du cation cytosinium:**

Ce cation forme une liaison type C-H...N (*l*) avec le cation adéninium et cinq liaisons avec l'anion sulfate, dont quatre de type N-H...O (*c*, *d*, *f* et *h*) et une de type C-H...O (*k*) (fig. 4). Il est à noter que toutes ces liaisons sont à deux centres.



**Fig. 4: Liaisons hydrogène formées par le cation cytosinium.**

- **Liaisons hydrogène autour du cation adéninium:**

Ce cation forme en tout, sept liaisons hydrogène. Sur ces sept liaisons, deux sont avec le cation cytosinium CytH<sup>+</sup> (*g*, *m*), quatre avec l'anion sulfate (*a*, *b*, *i*, *j*) et une avec un cation similaire AdH<sup>+</sup> (*e*). Toutes ces liaisons sont de type N-H...O ou C-H...O, mis à part celle entre les deux AdH<sup>+</sup> qui est de type N-H...N générée par les faces Hoogsteen de l'adénine (fig. 5).

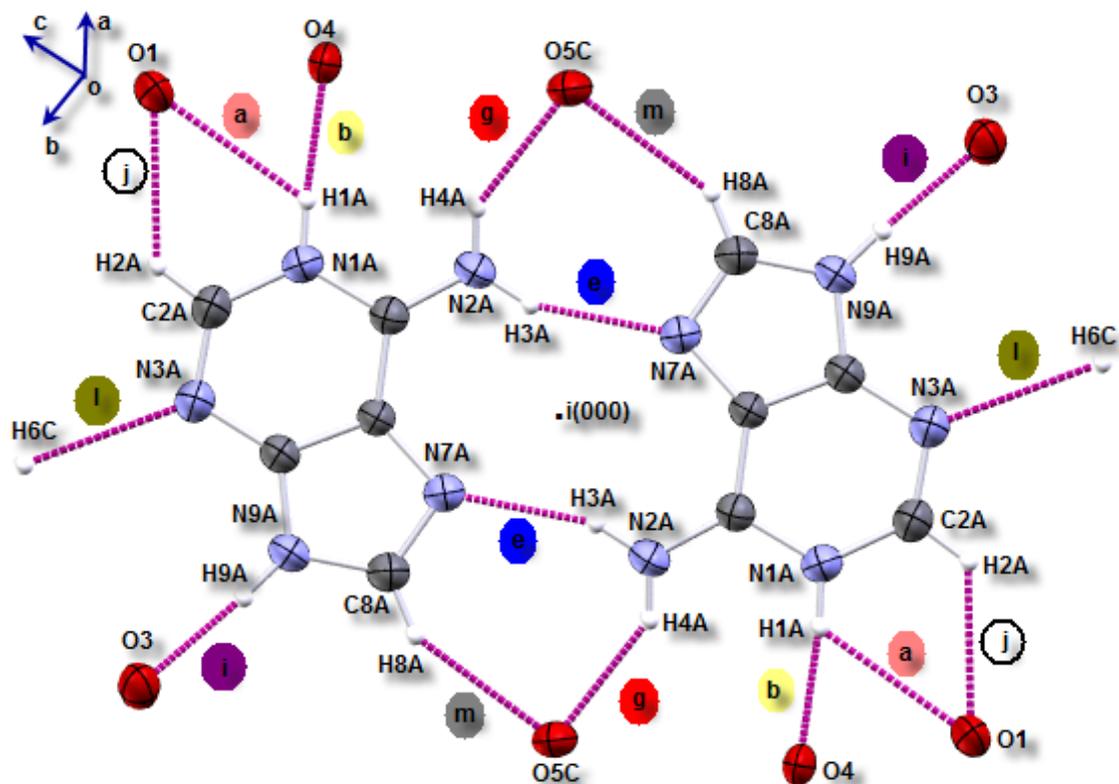


Fig. 5: liaisons hydrogène formé par le cation adéninium .

**Les différents types de liaisons hydrogène:**

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

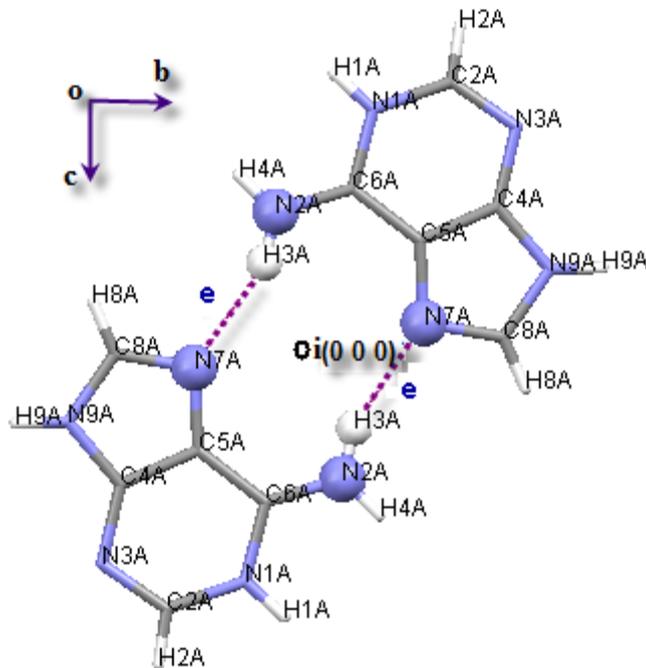
Ces liaisons, formées essentiellement entre les cations et l'anion, sont moyennement fortes. Elles sont majoritairement présentes dans cette structure et jouent un rôle important dans le maintien de l'édifice cristallin du composé grâce aux cycles formés par leurs combinaisons (fig.6).

Ces cycles de liaisons hydrogène type N-H...O forment des couches mixtes parallèles et infinies.



*b- liaisons hydrogène de type N-H...N :*

Une seule liaison de ce type est présente dans cette structure entre deux cations AdH<sup>+</sup> impliquant les atomes des faces de Hoogsteen (atomes N2A et N7A) du cation adéninium. Cette liaison forme un dimère appelé *paire de Hoogsteen* et assure principalement la jonction entre les cations adéninium. (fig. 7)



**Fig. 7: Paires de Hoogsteen du cation Adéninium.**

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

Ces liaisons faibles au nombre de trois ( j , k , m ) , se présentent sous forme de chaînes en zigzag et assurent la jonction entre les cations d'une part et entre les cations et les anions d'une autre part (fig. 8)

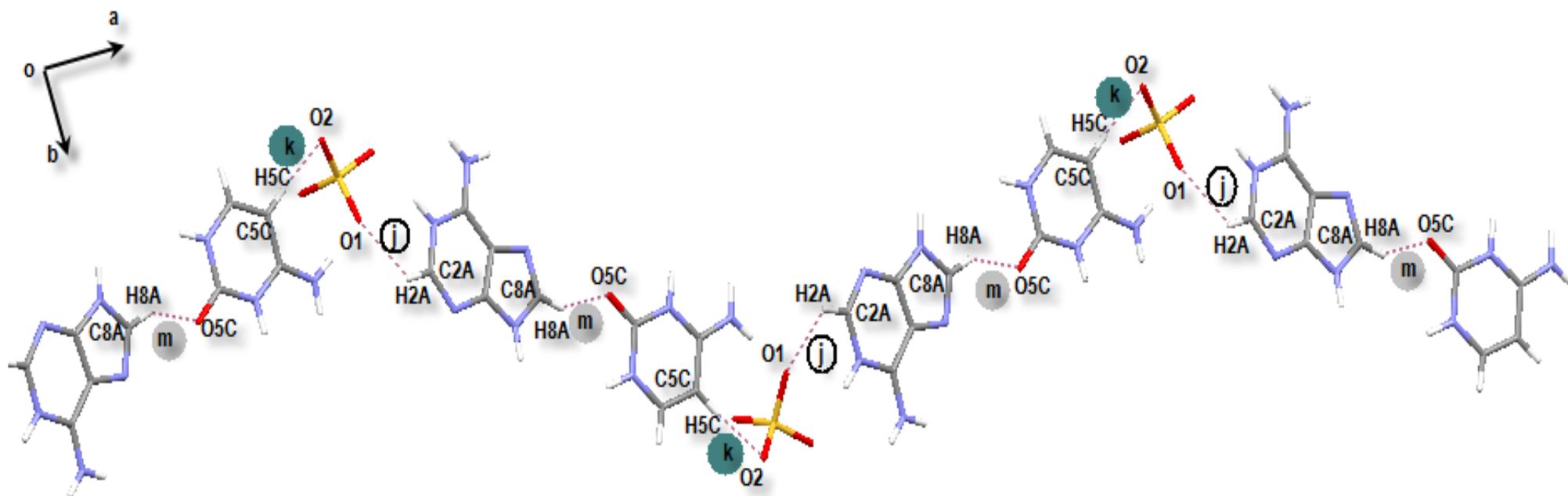
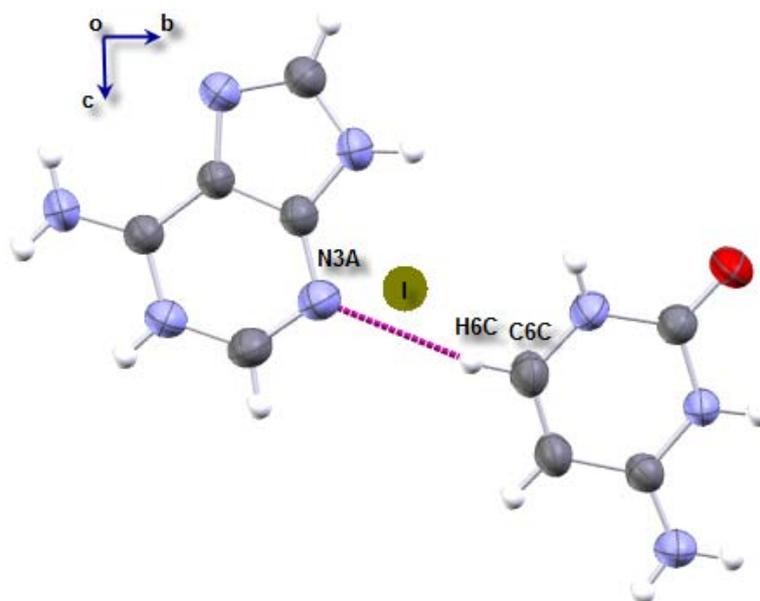


Fig. 8: Chaînes en zigzag générées par les liaisons de type C-H...O

*d- liaisons hydrogène de type C-H...N :*

La seule liaison de ce type, présente dans le composé, relie les deux cations  $\text{AdH}^+$  et  $\text{CytH}^+$ . Elle est établie entre l'atome de carbone C6C du cation  $\text{CytH}^+$  et l'atome d'azote N3A du cation  $\text{AdH}^+$  (fig. 9).



**Fig.9: Liaison hydrogène de type C-H...N.**

**VI - graphe du modèle des liaisons hydrogène:**

***a- Introduction :***

Pour bien comprendre et décrire l'agencement des différentes entités dans une structure cristalline via les liaisons hydrogène, Kuleshova et Zorkii en 1980 [11] et Etter en 1990 [12] ont proposé une méthode d'établissement de graphe des liaisons hydrogène. Cette méthode a été bien décrite et développée par Etter et ses collaborateurs en 1990 [13], puis par Bernstein et ses collaborateurs en 1995 [14]. Elle est devenue une partie du langage de la chimie structurale, de la même manière que la notation des mécanismes réactionnels ( $\text{SN}_2$ ,  $\text{E}_1$  etc.) qui fait partie du langage de la chimie organique.

### **b-Graphes qualitatifs :**

Un graphe est une organisation des différentes liaisons hydrogène présentes dans un composé. Des chiffres et des lettres ont été utilisés par Bernstein et Etter pour déterminer les modèles de liaison hydrogène qui sont :

**R** pour les cycles

**C** pour les chaînes infinies

**D** pour les chaînes finies

**S** pour la liaison intramoléculaire.

Se basant sur ces notations, Bernstein en 1997 [15] et Grell en 1999 [16] développèrent une nouvelle représentation d'un réseau de liaisons hydrogène, où la structure cristalline est réduite en points (ces points représentent les atomes), liés entre eux par des liaisons covalentes et hydrogène (fig. 12).

Pour chaque liaison hydrogène deux directions peuvent être suivies :

- Du donneur à l'accepteur (D→A) cette orientation est représenté par:  $\vec{a}$  (pour la liaison hydrogène notée a).
- De l'accepteur au donneur (A→D) cette orientation est représenté par :  $\tilde{a}$
- La combinaison de ces symboles (R, C, D et S) et les deux orientations possibles ( $\vec{a}$  ou  $\tilde{a}$ ) forme le graphe qualitatif des liaisons hydrogène noté **G ( $\vec{a}$ )** ou bien **G( $\tilde{a}$ )**

Dans le composé adéninium cytosinium sulfate, le graphe unitaire qualitatif sous la forme :

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

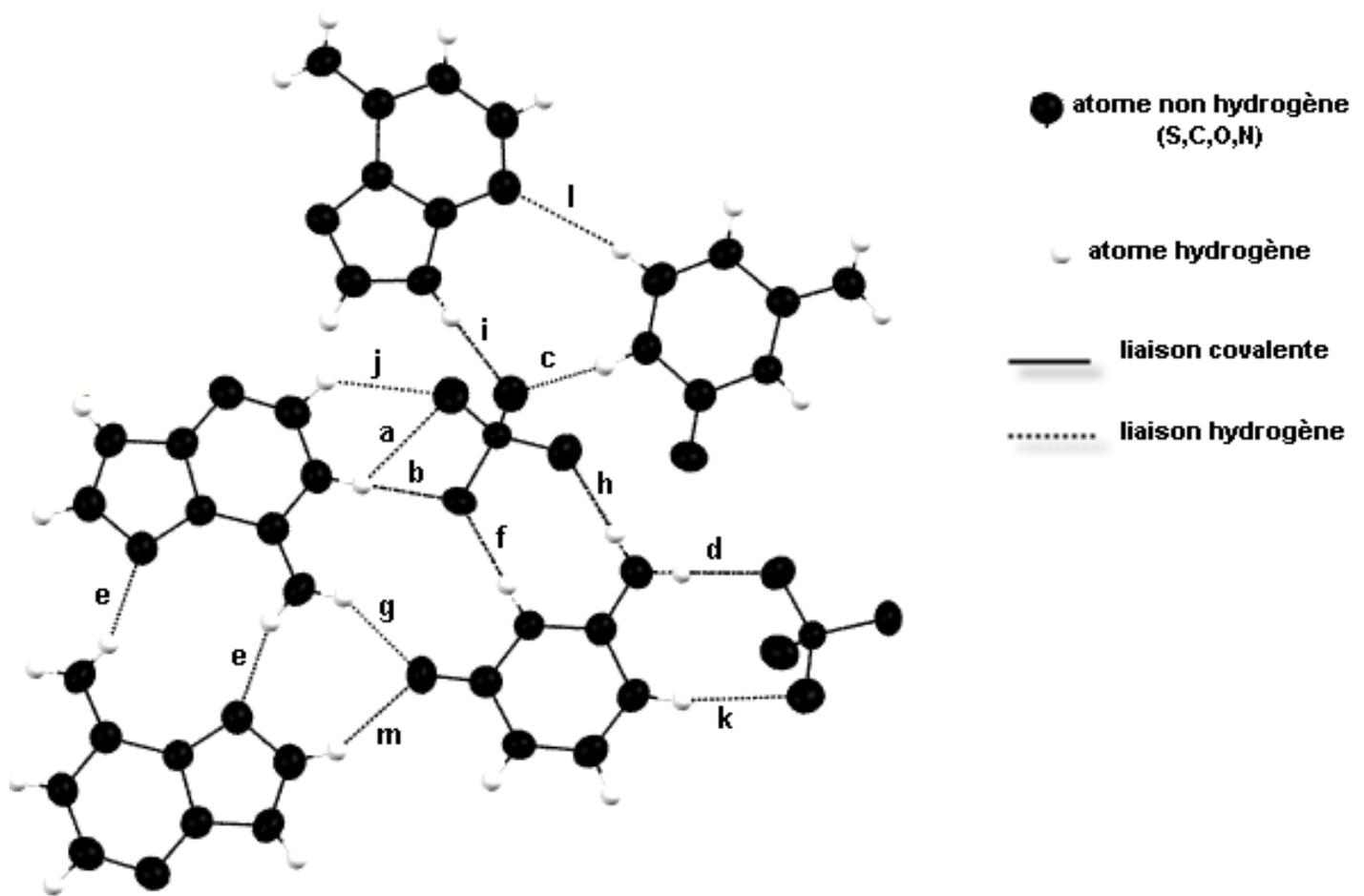


Fig. 10 : Représentation des différentes liaisons hydrogène dans le composé adéninium cytosinium sulfate

### **c-graphes quantitatifs :**

Il est important dans la description d'une liaison hydrogène de connaître le nombre d'atomes donneurs et le nombre d'atomes accepteurs de cette liaison. Le passage donc du graphe qualitatif, qui nous donne qu'une approche sur la forme de cette liaison, au graphe quantitatif qui en plus de la forme nous donne le nombre d'atomes engagés, est primordial.

Pour cela de nouvelles notations sont introduites telles que :

- **d** : en indice, est utilisé pour déterminer le nombre d'atomes donneurs de la liaison.
- **a** : en exposant représente le nombre d'atomes accepteurs de la liaison
- **n** : Le nombre des atomes participants dans la liaison hydrogène (appelé le degré par Etter) est mis entre parenthèses,

La combinaison de tous ces indices avec le graphe qualitatif nous donne une écriture de la forme :  $\mathbf{G}^{\mathbf{a}}_{\mathbf{d}}(\mathbf{n})$  (où **G** = **R**, **C**, **D** ou **S**) appelées graphe quantitatif (**tableauV Annexe1**).

## VII- Passage du graphe qualitatif au graphe quantitatif :

Le passage du graphe quantitatif au graphe qualitatif se fait par la détermination du trajet des liaisons hydrogène. Ce trajet est déterminé par le dénombrement des liaisons covalentes et des liaisons hydrogène impliquées en prenant en considération certaines restrictions. L'exemple ci-dessous illustre bien le passage du graphe qualitatif au graphe quantitatif :

-pour le cycle **R** ( $\vec{e} \vec{e}$ ) (fig.11)

1- pour calculer **n** (le degré du cycle): on a une seule combinaison de liaison hydrogène

$\vec{e} \vec{e}$

Le nombre de liaisons covalentes entre  $\vec{e}$  et  $\vec{e}$  égale à **8** (Tableau 3 Annexe1 et fig 13)

le nombre de liaisons hydrogène égal à **2**

le calcul du degré de ce cycle et donc:

$$n=4+4+2$$

$$n=10.$$

2-pour calculer le nombre d'accepteur **a** dans le cycle **R** ( $\vec{e} \vec{e}$ ) il faut compter le nombre de liaisons hydrogène dans le cycle moins le nombre de liaisons hydrogène qui partagent le même atome accepteur (c'est dire les flèches sont tête à tête et le nombre de liaison covalente égale à 0).

Dans notre exemple il n'y a pas de liaisons hydrogène qui partagent le même accepteur et donc

$$a=2-0$$

$$a=2.$$

3-pour calculer le nombre de donneur  $d$  dans le cycle  $R(\vec{e} \vec{e})$  : on va résonner de la même manière, dans ce cas on va compter le nombre de liaison hydrogène qui partagent le même atome donneur (c'est à dire les flèches sont queue à queue) et donc :

$$d=2-0$$

$$d=2.$$

le graphe qualitatif du cycle  $R(\vec{e} \vec{e})$  s'écrit donc  $R^2_2(10)$

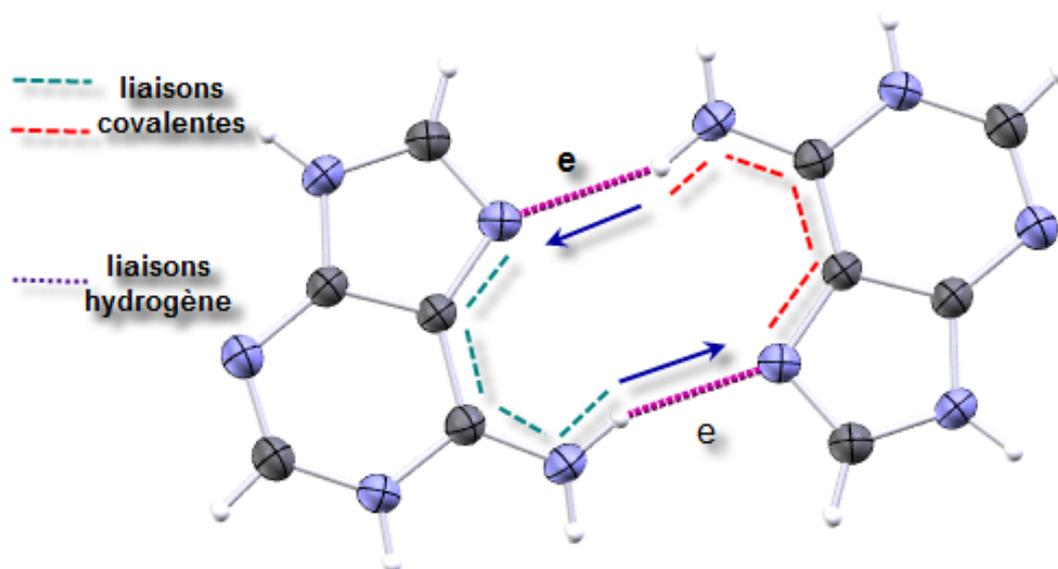


Fig. 11: Liaisons covalentes et hydrogène dans le cycle  $R(\vec{e} \vec{e})$

### VIII- Description de la structure :

D'après les études précédentes, il ressort que la structure du composé adéninium cytosinium sulfate est assurée principalement par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. La description de cet empilement nécessite un passage à un niveau supérieur dans le graphe (ternaire, quaternaire,...)

Le réseau bidimensionnel des liaisons hydrogène présentes dans ce composé est formé par un enchainement des entités anioniques et cationiques sous forme de couches mixtes parallèles au plan  $(\vec{b} \vec{c})$  (fig. 14a). On remarque que La combinaison des deux liaisons hydrogène faible C6C-H6C...N3A et C8A-H8A...O5C donne un cycle avec un motif  $R^4_4(20)$  (fig.12).

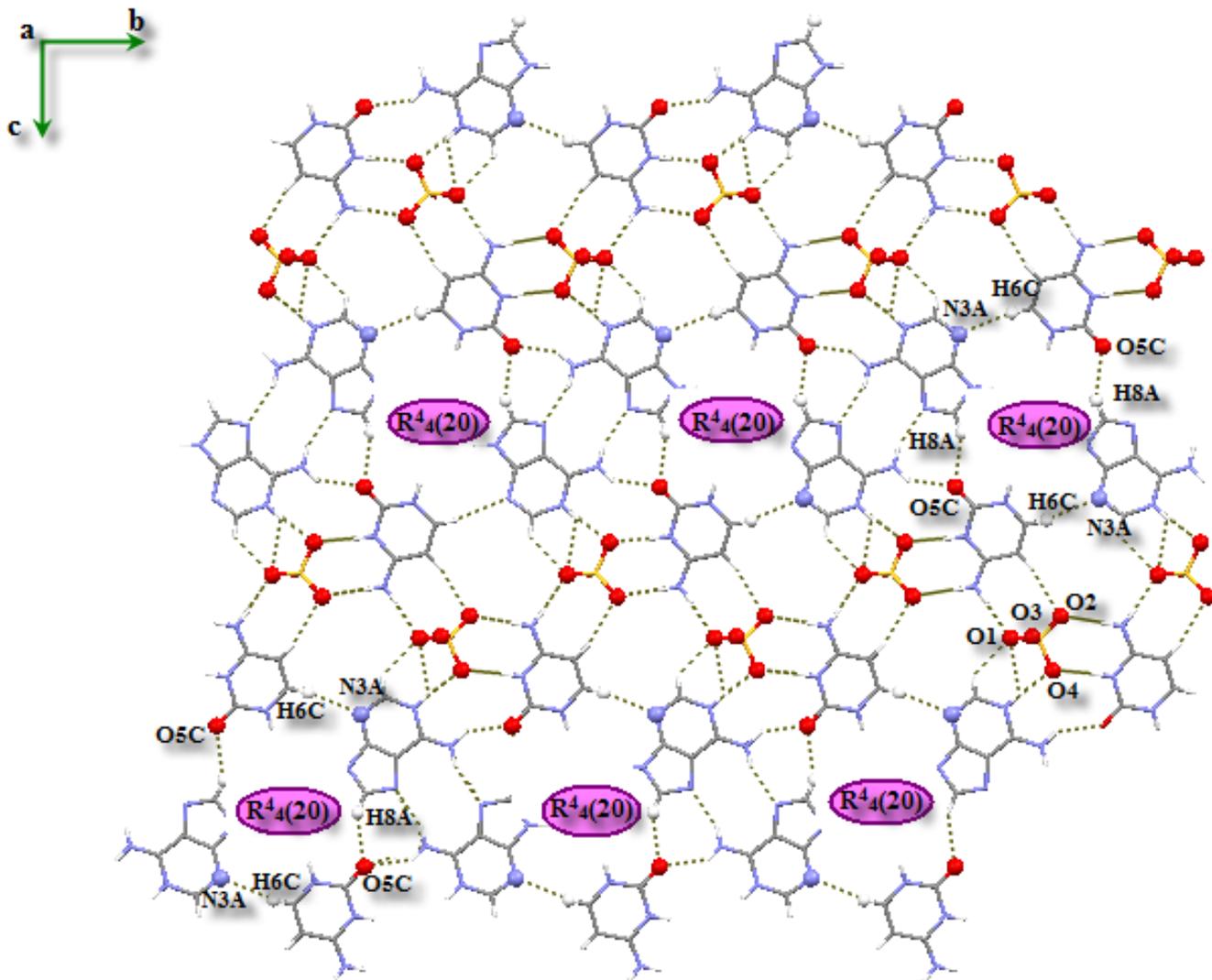
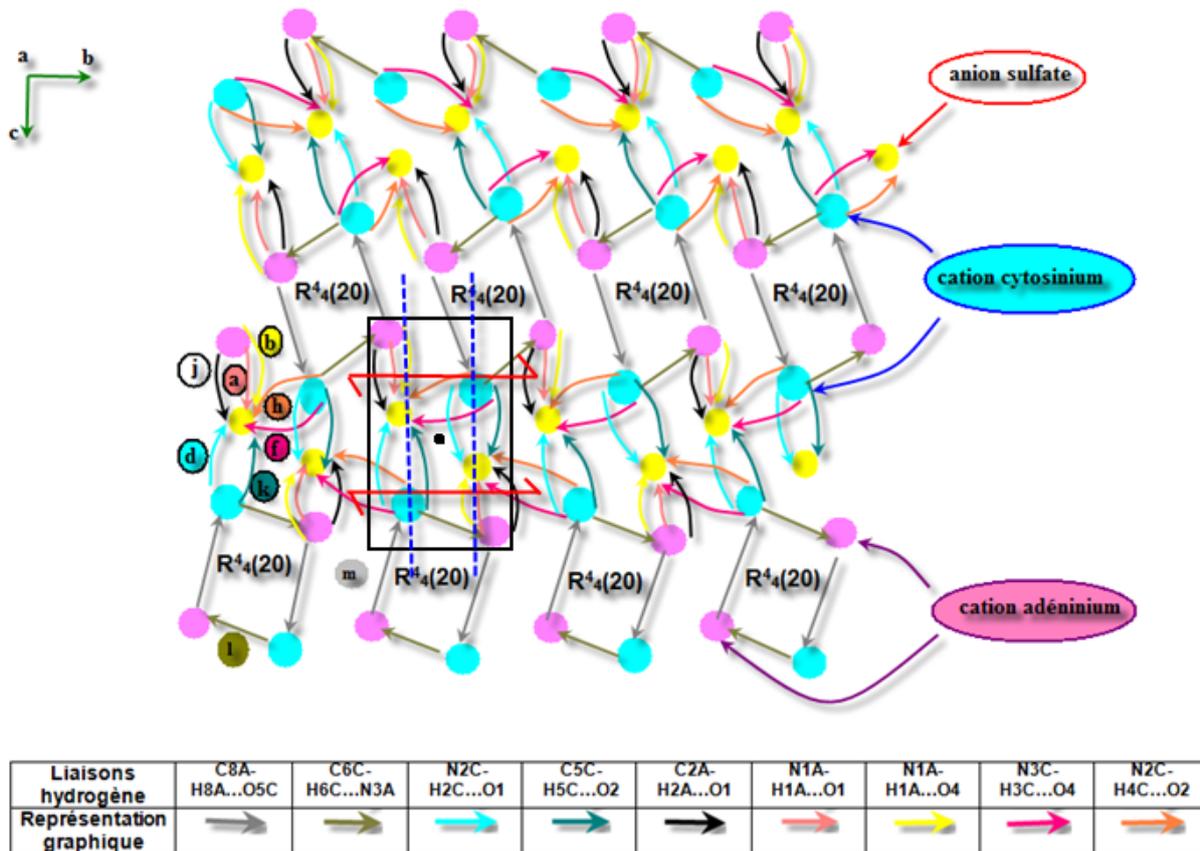


Fig.12 : Enchaînement des cycles suivant le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ .

Cet enchaînement de cycles suivant les deux directions  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  donne naissance à une structure formée en couches parallèles à  $(\vec{b}, \vec{c})$  et construites sur la base de liaisons hydrogène cation-cation et cation-anion et qui explique la présence des éléments de symétries du groupe d'espace dans lequel cristallise le composé (fig.13).



**Fig. 13 : Représentation qualitative du réseau bidimensionnel des liaisons hydrogène.**

Des petits cycles sont formés grâce à la combinaison des liaisons hydrogène de type N-H...O, N-H...N, C-H...O et C-H...N créant ainsi des couches mixtes cations anions, formées essentiellement suivant les trois diagonales (fig. 14)

La combinaison des deux liaisons N2C-H4C...O2 et N3C-H3C...O4 ainsi que celle des deux liaisons C5C-H5C...O2 et N2C-H2C...O1 donne un cycle avec un motif de  $R^2_2(8)$  dans les deux cas (fig. 14), ces cycles sont générés grâce à des chaînes infinies qui se développent suivant les deux axes  $\vec{c}$  et  $\vec{b}$  (fig.15)

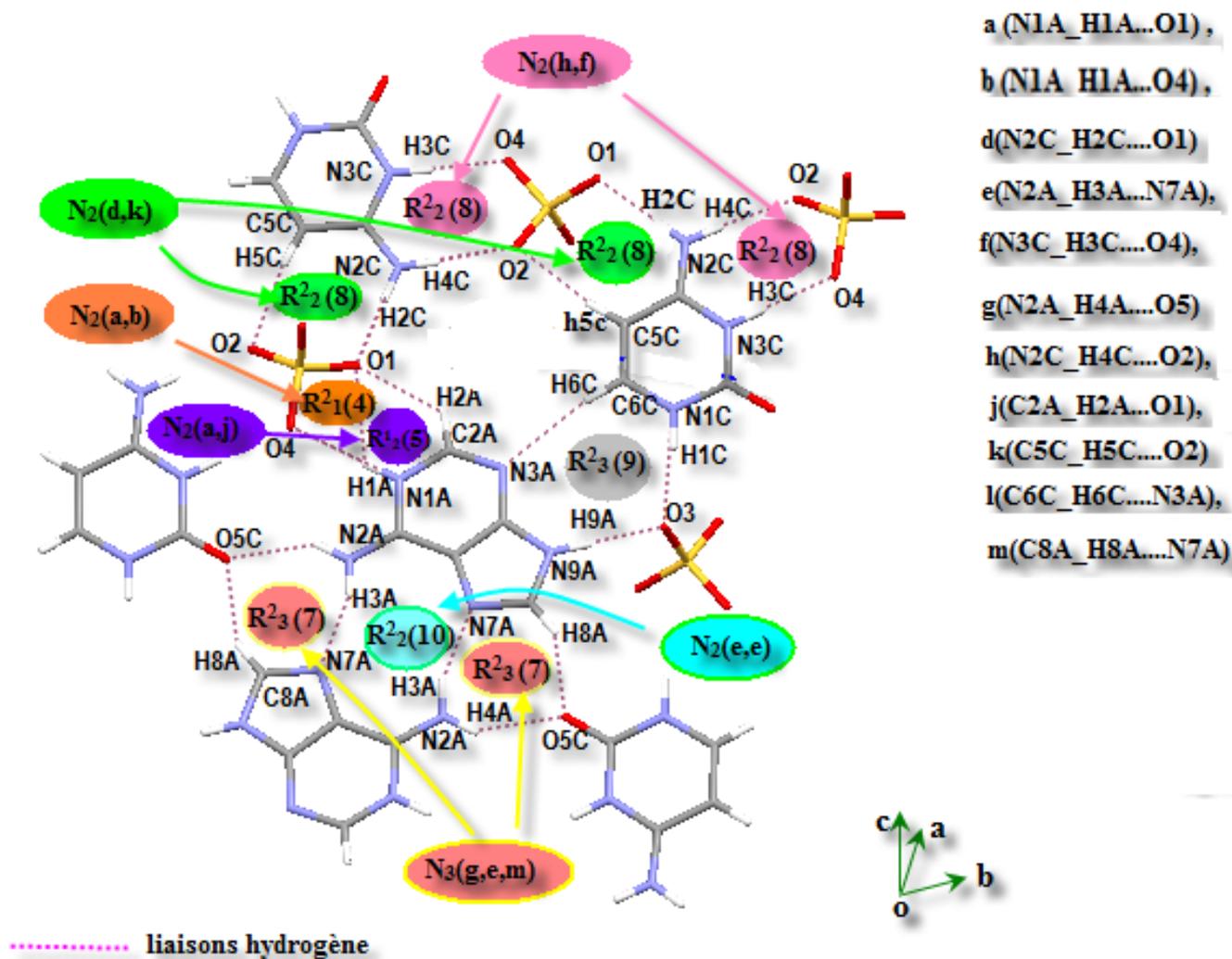
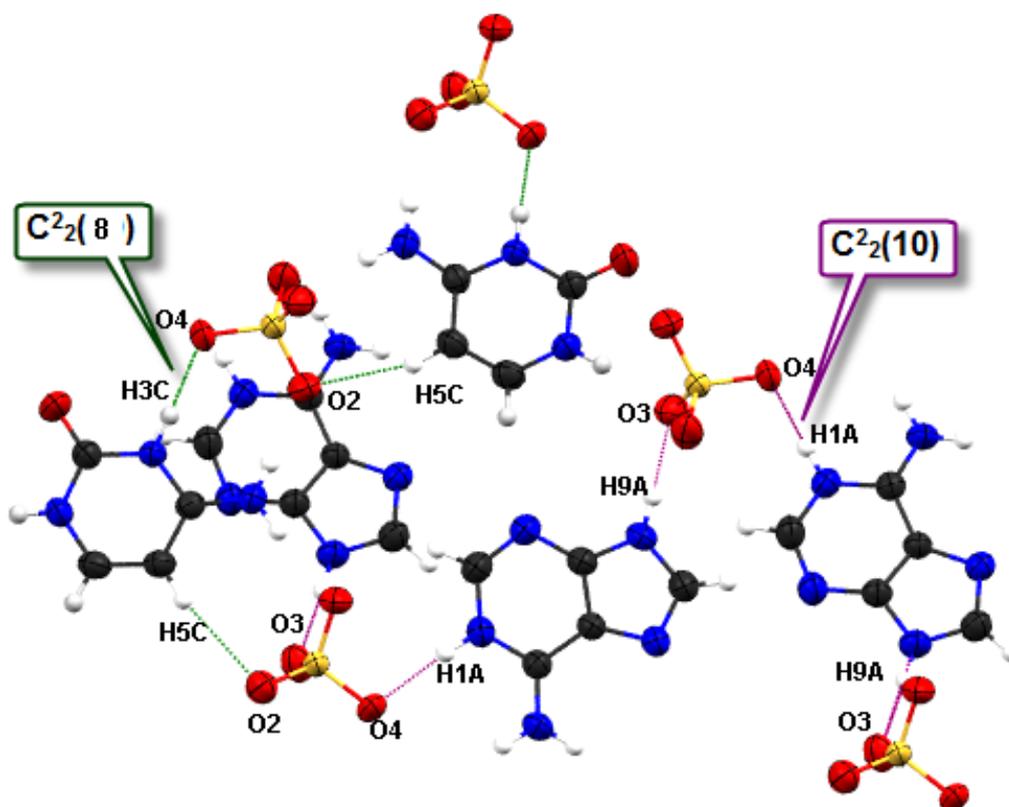


Fig. 14: Quelques motifs du graphe binaire et ternaire.



**Fig. 15 : Représentation de quelques chaines infinies.**

Selon l'axe  $\vec{b}$  la cohésion entre les couches cationiques et anionique est assurés par la liaison hydrogène N9A-H9A...O3 de type cation-anion qui assure ainsi l'enchainement tridimensionnelle de la structure (fig. 16)

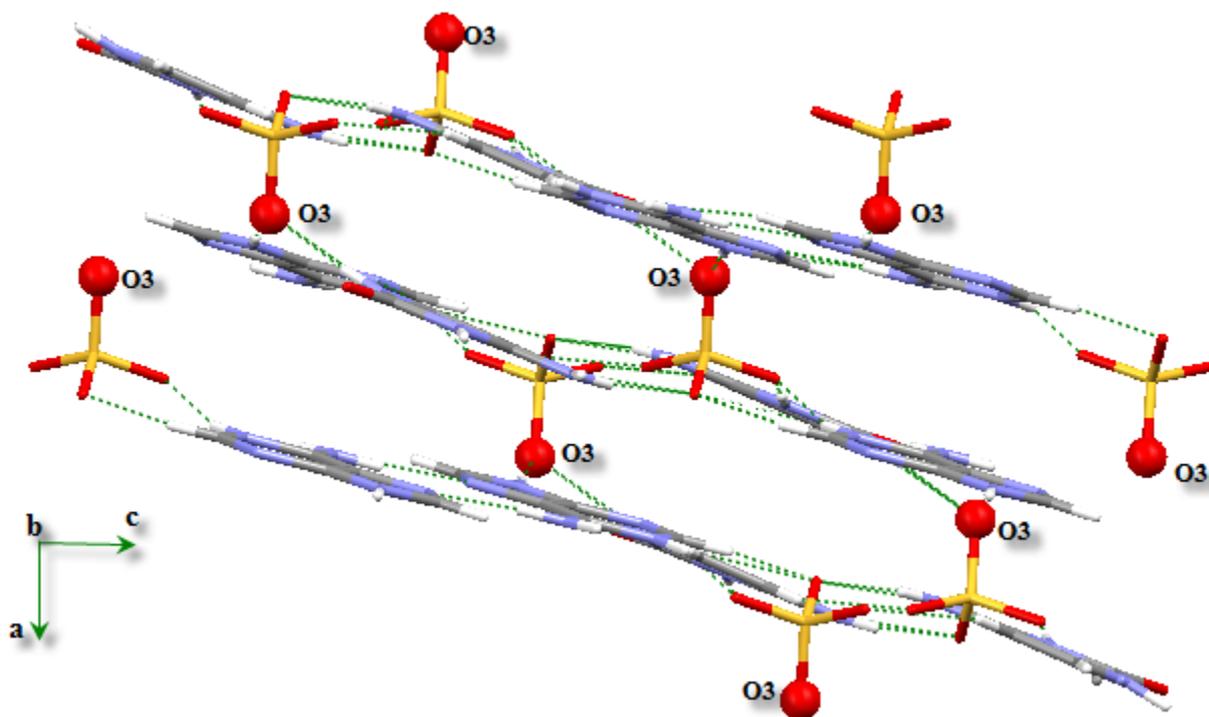


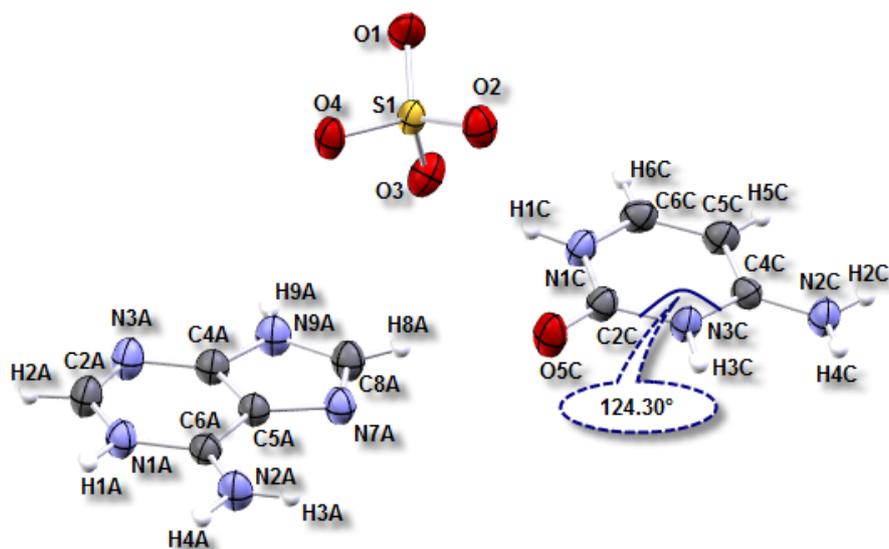
Fig. 16 : Empilement de la structure parallèle au plan  $(\vec{a}, \vec{c})$

#### IX - Discussion de la structure :

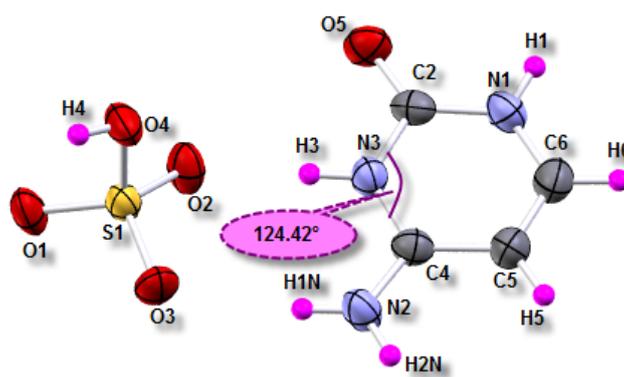
Une étude comparative entre notre structure adéninium cytosinium sulfate et une autre structure contenant le cation cytosinium et l'anion hydrogène sulfate "cytosinium hydrogène sulfate" [17] est réalisée dans cette partie.

<b>Adéninium cytosinium sulfate (Aden-Cyt-SO4)</b>	<b>Cytosinium hydrogène sulfate (Cyt-HSO4) [17]</b>
$(C_5H_6N_5, C_4H_6N_3O)^{2+}, SO_4^{-2}$ $M_r = 344.304$ Monoclinique $P2_1/n$ $a = 9.180(2) \text{ \AA}$ $b = 12.948(3) \text{ \AA}$ $c = 11.328(3) \text{ \AA}$ $\beta = 99.356^\circ$ $V = 1328.6(5) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $D_x = 1.712 \text{ g cm}^{-3}$	$(C_4 H_6 N_3 O + , HS O_4^-)$ $M_r = 209.19$ Monoclinique $C c$ $a = 14.676(2) \text{ \AA}$ $b = 7.435(2) \text{ \AA}$ $c = 7.574(2) \text{ \AA}$ $\beta = 111.79(2)^\circ$ $V = 767.4(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $D_x = 1.811 \text{ g cm}^{-3}$

L'unité asymétrique du composé adéninium cytosinium sulfate est formée par deux entités cationiques (cation adéninium monoprotoné au site le plus basique N1, et cation cytosinium monoprotoné au site N3) et une seule entité anionique (l'anion sulfate  $SO_4^{-2}$ ), par contre celle du composé cytosinium hydrogène sulfate contient une seule entité cationique monoprotoné au site N3, et une entité anionique qui est l'anion hydrogène sulfate  $HSO_4^-$  (fig .17).



**Aden-Cyt-SO4**



**Cyt-HSO4**

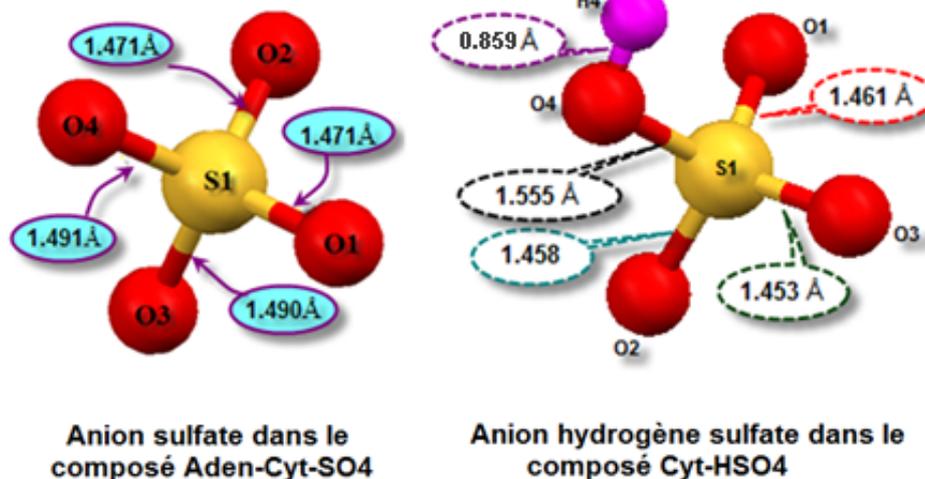
**Fig. 17 : Unité asymétrique des deux composés Aden-Cyt-SO4 et Cyt-HSO4.**

Les distances et les angles dans les deux cations cytosinium sont comparables et dans les deux cas la protonation est mise en évidence par l'augmentation de l'angle autour de l'atome protoné (tableau 4).

**Tableau 4 :Distances et angles du cation cytosinium dans les deux structures :**

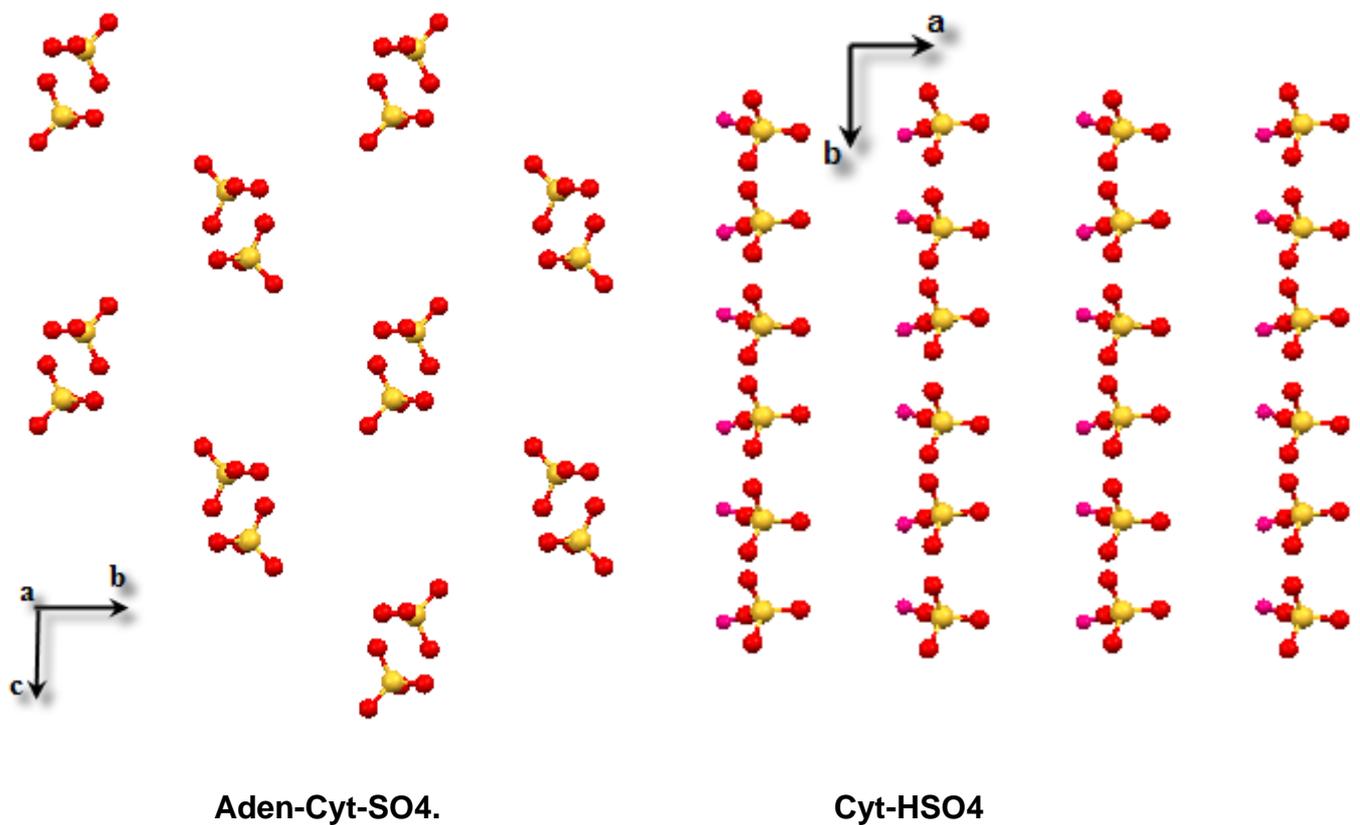
<b>Distance (Å)</b>	<b>Aden-Cyt-SO4</b>	<b>Cyt-HSO4</b>
O5-C2	1.2293(8)	1.236(3)
N1-C2	1.3693(8)	1.354(3)
N1-C6	1.3677(9)	1.369(3)
N2-C4	1.3064(9)	1.318(3)
N3-C4	1.3671(8)	1.358(2)
N3-C2	1.3779(9)	1.371(3)
C4-C5	1.4272(9)	1.417(3)
C5-C6	1.3554(10)	1.346(3)
<b>Angle (°)</b>	<b>Aden-Cyt-SO4</b>	<b>Cyt-HSO4</b>
C2-N1-C6	122.26(6)	122.0(2)
C2-N3-C4	<b>124.30(5)</b>	<b>124.42(18)</b>
O5-C2-N3	121.56(6)	119.7(2)
O5-C2-N1	122.69(6)	124.2(2)
N1-C2-N3	115.75(6)	116.06(19)
N2-C4-N3	118.80(6)	118.08(17)
N2-C4-C5	123.27(6)	124.23(16)
N3-C4-C5	117.93(6)	117.7(2)
C4-C5-C6	117.79(6)	118.1(2)
N1-C6-C5	121.89(6)	121.7(2)

Contrairement à ce qui est observé pour l'anion sulfate dans le composé étudié, les liaisons autour du soufre dans le composé cytosinium hydrogène sulfate ne sont pas toutes équivalentes. On note la présence d'une longue liaison S-O de l'ordre de 1.555Å témoignant de la présence d'un atome d'hydrogène lié à cet oxygène (fig.18)



**Fig. 18 : Géométrie de l'anion dans les deux structures Aden-Cyt-SO4 et Cyt-HSO4.**

L'anion se regroupe par paires qui s'alternent perpendiculairement suivant le plan (011) dans la structure Aden-Cyt-SO4, alors que dans le composé Cyt-HSO4 il forme des files parallèles qui se développent suivant l'axe  $\vec{b}$  (fig. 19).



**Fig. 19 : Empilement des anions dans les deux structures.**

Dans les deux structure le cation cytosinium forme des chaine finies **D** avec les atomes qui l'entourent et donc le graphe unitaire pour ce cation s'écrit dans la structure :

- adéninium cytosinium sulfate :

**N1= 8D**

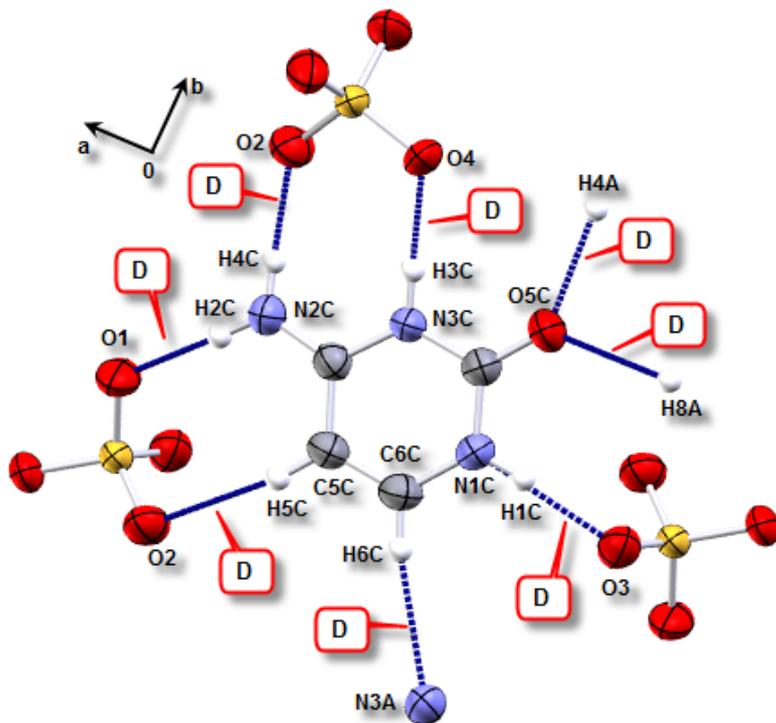
- Cytosinium hydrogène sulfate :

**N1= 11D**

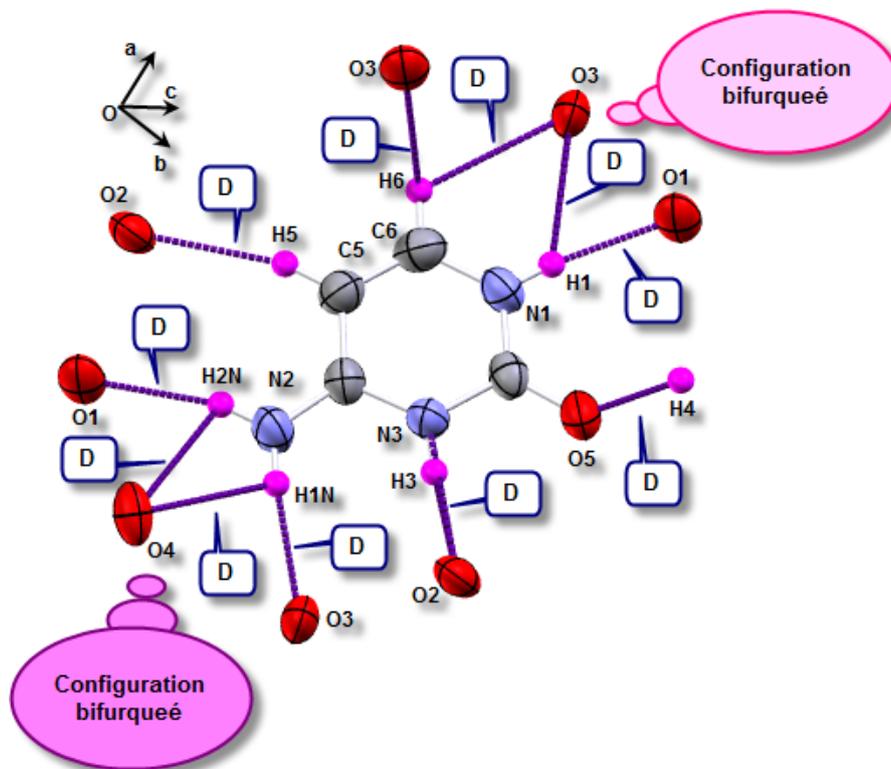
Le nombre de liaisons hydrogène dans Cyt-HSO4 est supérieur à celui de Aden-Cyt-SO4, Ceci est surement dû à la différence de taille entre l'anion

HSO<sub>4</sub> et le cation adéninium. En effet, le cation cytosinium établit essentiellement des liaisons hydrogène avec l'anion HSO<sub>4</sub> dans le cas de Cyt-HSO<sub>4</sub> alors que dans le cas de Aden-Cyt-SO<sub>4</sub> ces liaisons sont principalement faites avec le cation adéninium. Cette différence de taille entre les deux ions crée un encombrement stérique dans le cas du cation adéninium qui empêche la formation d'un grand nombre de liaisons hydrogène.

La géométrie tétraédrique de l'anion bisulfate favorise en plus la formation de liaisons bifurquées qu'on ne remarque pas dans le composé cytosinium adéninium sulfate (fig.20).



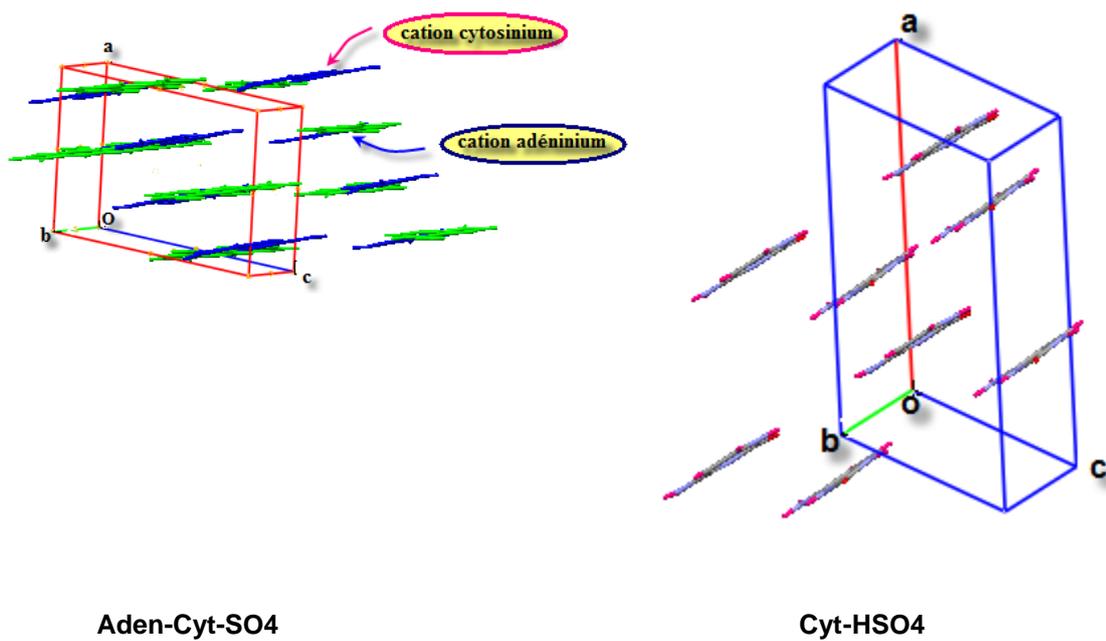
Aden-Cyt-SO4



Cyt-HSO4.

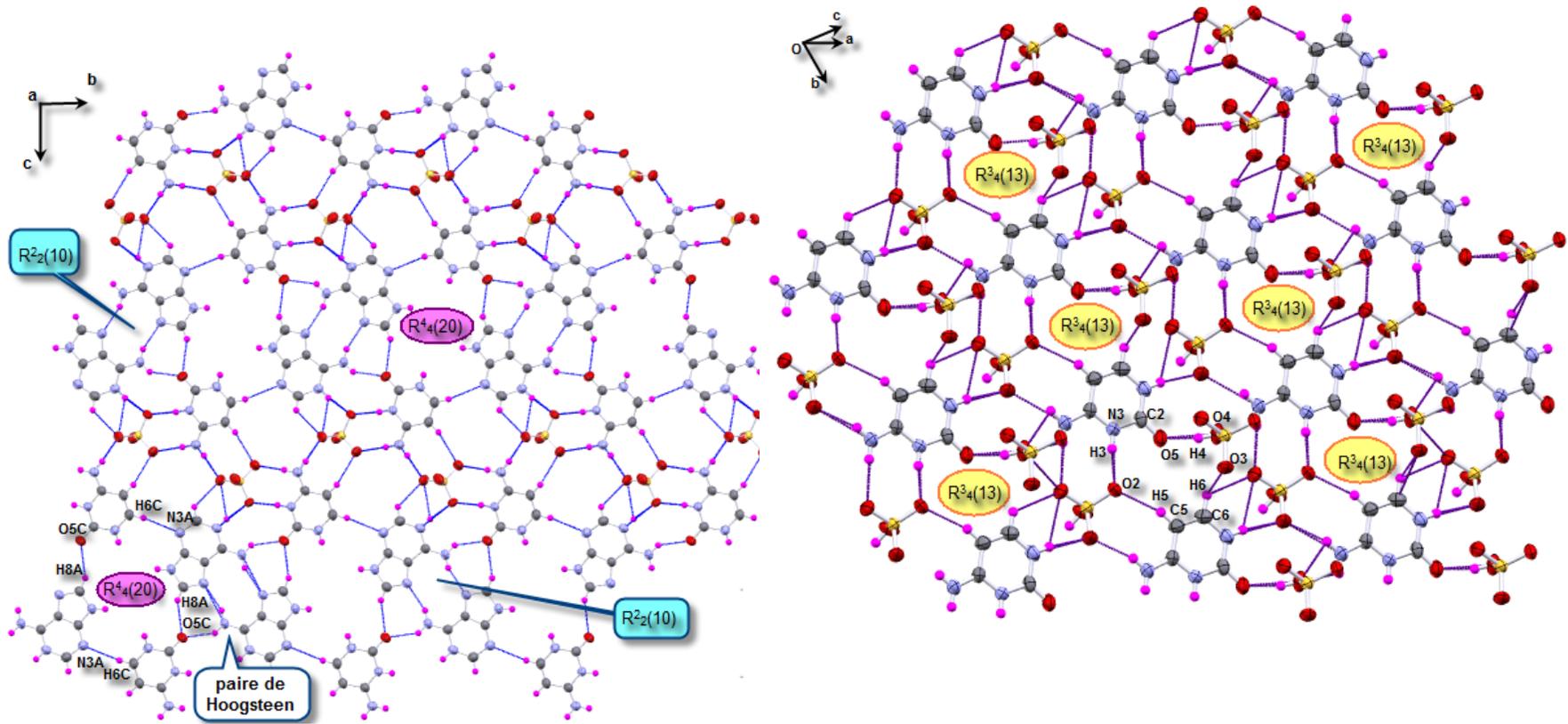
fig. 20 : Liaisons hydrogène autour du cation cytosinium dans les deux structures Aden-Cyt-SO4 et Cyt-HSO4

On remarque que Les deux structures sont formées par une succession de couches cationiques parallèles suivant la rangée [101] dans les deux structures (fig. 21)



**Fig.21 : Couche cationique dans les deux composés.**

L'empilement cristallin via les liaisons hydrogène dans les deux structures est similaire, on remarque que dans les deux cas on a des couches mixtes formées sur la base de cycles de type  $R_d^a(n)$  (fig.22). Le degré de ces cycles dans le cas de Aden-Cyt-SO4 est supérieur à celui de Cyt-HSO4, ceci s'explique par la présence du cation encombrant adéninium dans le cas de la structure étudiée.



Aden-Cyt-SO4

Cyt-HSO4

Fig.22 : Couches mixtes dans Aden-Cyt-SO4 et Cyt-HSO4.

b- La deuxième étude comparative est faite avec une structure contenant le cation adéninium, c'est le composé adéninium hydrogène sulfate hémisulfate.

**Tableau 5 : Paramètres des mailles des deux structures.**

<p align="center"><b>Adéninium cytosinium sulfate</b> <b>Aden-Cyt-SO4</b></p>	<p align="center"><b>Adéninium hydrogen sulfate</b> <b>hémisulfate</b> <b>Aden-HSO4-1/2SO4</b></p>
<p><math>(C_5H_6N_5, C_4H_6N_3O)^{2+}, SO_4^{-2}</math>  <math>M_r = 344.304</math>            Monoclinique <math>P2_1/n</math>  <math>a = 9.180 (2) \text{ \AA}</math>  <math>b = 12.948(3) \text{ \AA}</math>  <math>c = 11.328(3) \text{ \AA}</math>  <math>\beta = 99.356^\circ</math>  <math>V = 1328.6(5) \text{ \AA}^3</math>  <math>Z = 4</math>  <math>D_x = 1.712 \text{ g cm}^{-3}</math></p>	<p><math>C_5H_7N_5)_{2+}, HSO_4^-, 1/2SO_4^{-2}</math>  <math>M_r = 516.47</math>            Monoclinique <math>P21/c</math>.  <math>a = 26.0370(5) \text{ \AA}</math>.  <math>b = 8.9703(2) \text{ \AA}</math>.  <math>c = 20.3563(4) \text{ \AA}</math>.  <math>\beta = 126.1840(10)^\circ</math>  <math>V = 3837.40(14) \text{ \AA}^3</math>.  <math>Z = 8</math>  <math>D_x = 1.788 \text{ g cm}^{-3}</math></p>

L'unité asymétrique du composé Aden-HSO4-1/2SO4 est formée de deux cations adéninium, diprotonés au site N1 et N7, de deux anions hydrogène sulfate HSO4<sup>-</sup> et d'un anion sulfate SO4<sup>-</sup>.(fig.23).

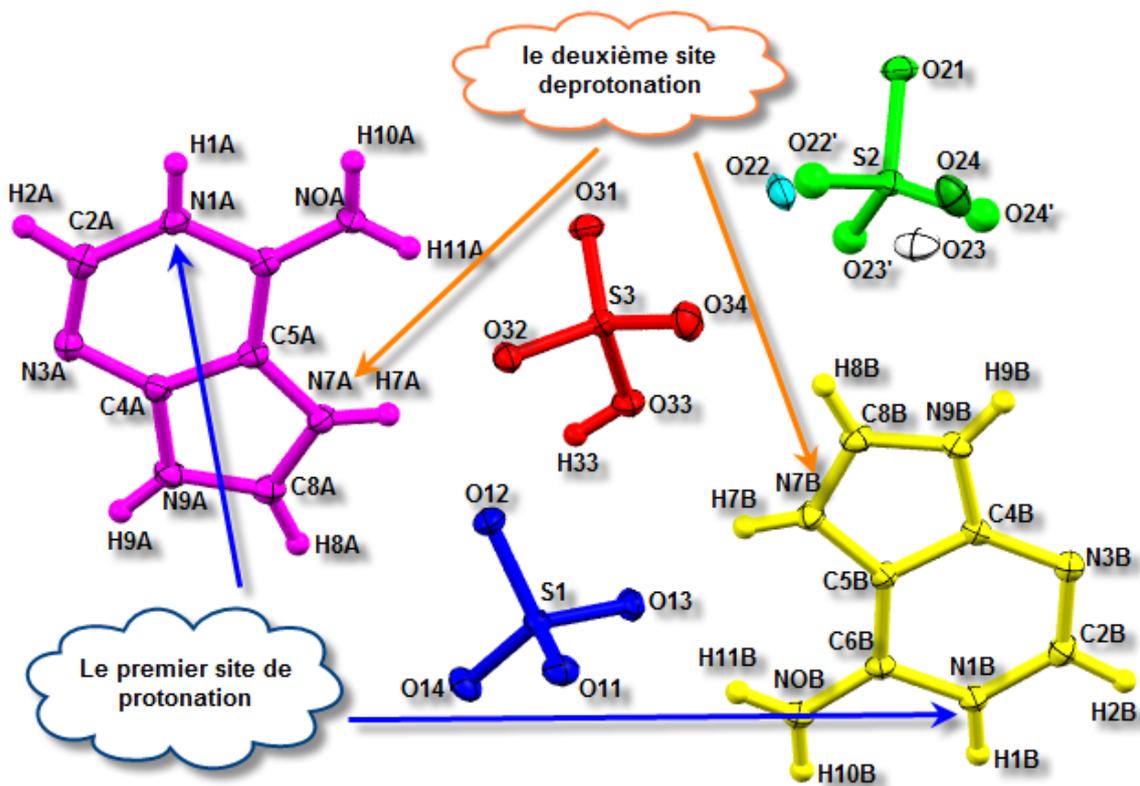
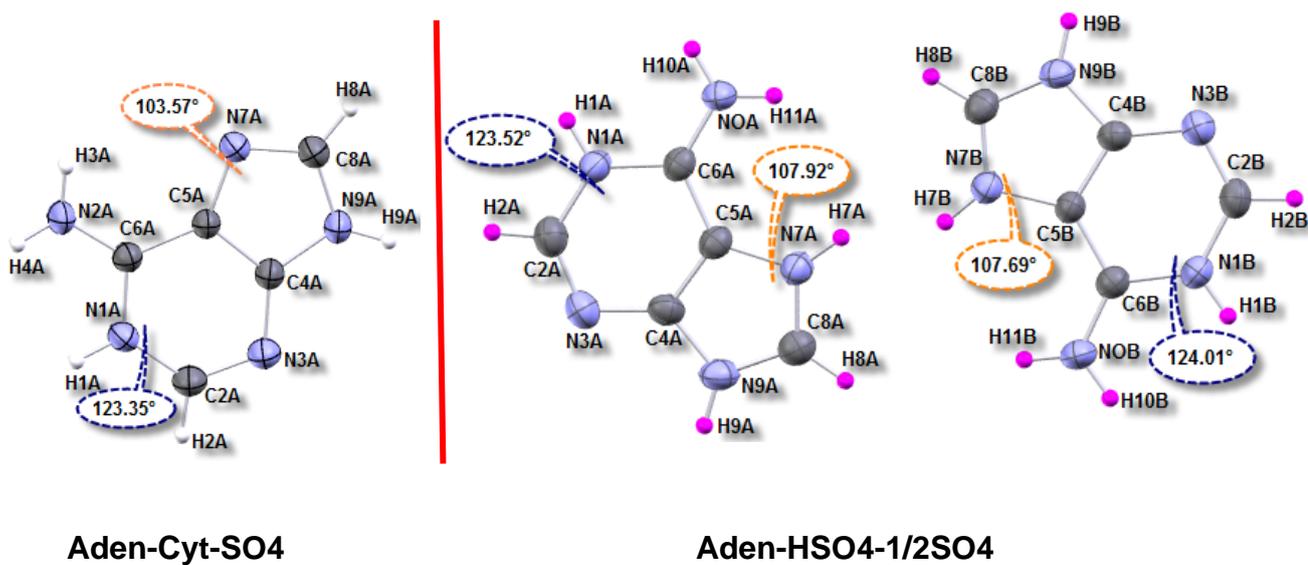


Fig.23 : unité asymétrique du composé Aden-HSO4-1/2SO4.

L'augmentation de l'angle autour de N7 dans le cas de Aden-HSO4-1/2SO4 par rapport à Aden-Cyt-SO4 confirme la protonation de cet atome dans cette structure (fig.24)



Aden-Cyt-SO4

Aden-HSO4-1/2SO4

Fig.24 : Mise en évidence de la protonation dans les deux structures.

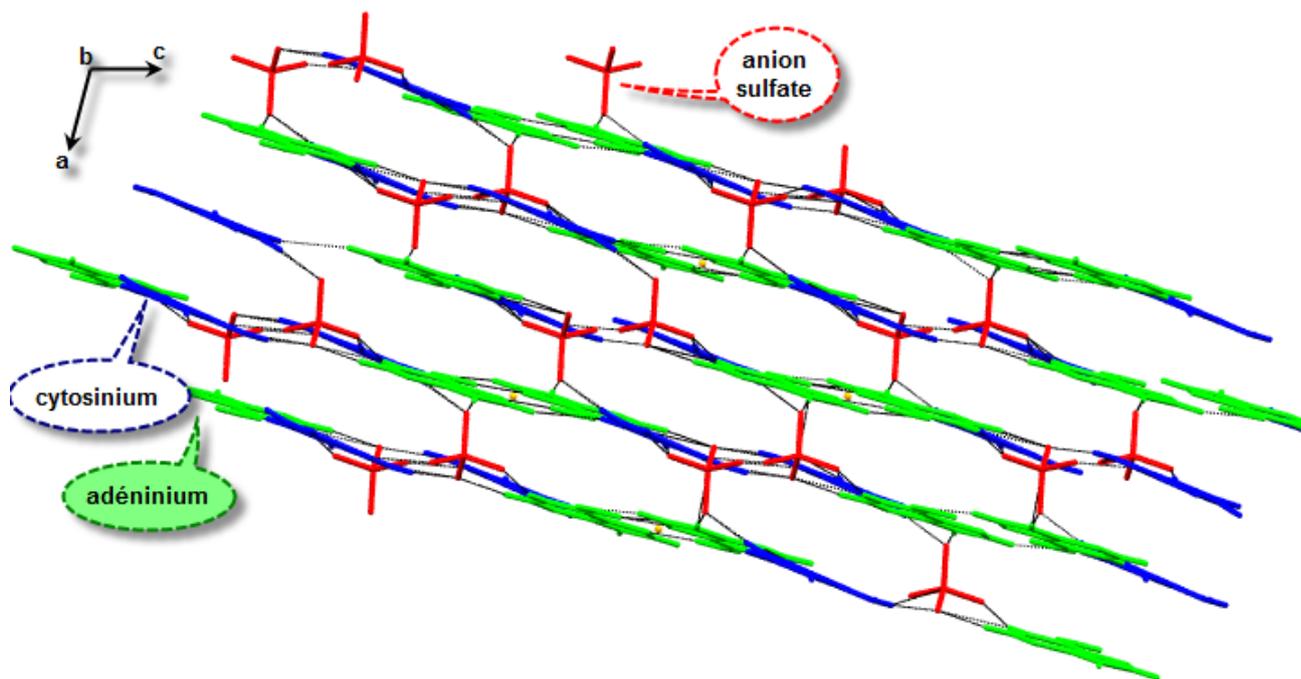
D'après les graphes unitaires des liaisons hydrogène des cations adéninium dans les deux structures (voir ci-dessous), on remarque qu'ils adoptent le même comportement vis-à-vis des liaisons hydrogène, d'autant plus que les anions sont "similaires". Cependant dans le cas de Aden-HSO4-1/2SO4, on note l'absence des liaisons cation-cation et donc des paires Hoogsteen. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un deuxième anion dans cette structure qui forme plus de liaisons avec le cation adéninium et empêche le rapprochement d'un deuxième cation.

<b>Graphes unitaires des liaisons hydrogène des cations adéninium</b>		
Aden-Cyt-SO4	Aden-HSO4-1/2SO4	
	Cation A	Cation B
<b>N<sub>1</sub> = DDDDDDR<sup>2</sup><sub>2</sub>(10)</b>	<b>N<sub>1</sub> = DDDDDDDDDDD</b>	<b>N<sub>1</sub> = DDDDDDDDDDR<sup>4</sup><sub>4</sub>(4)</b>

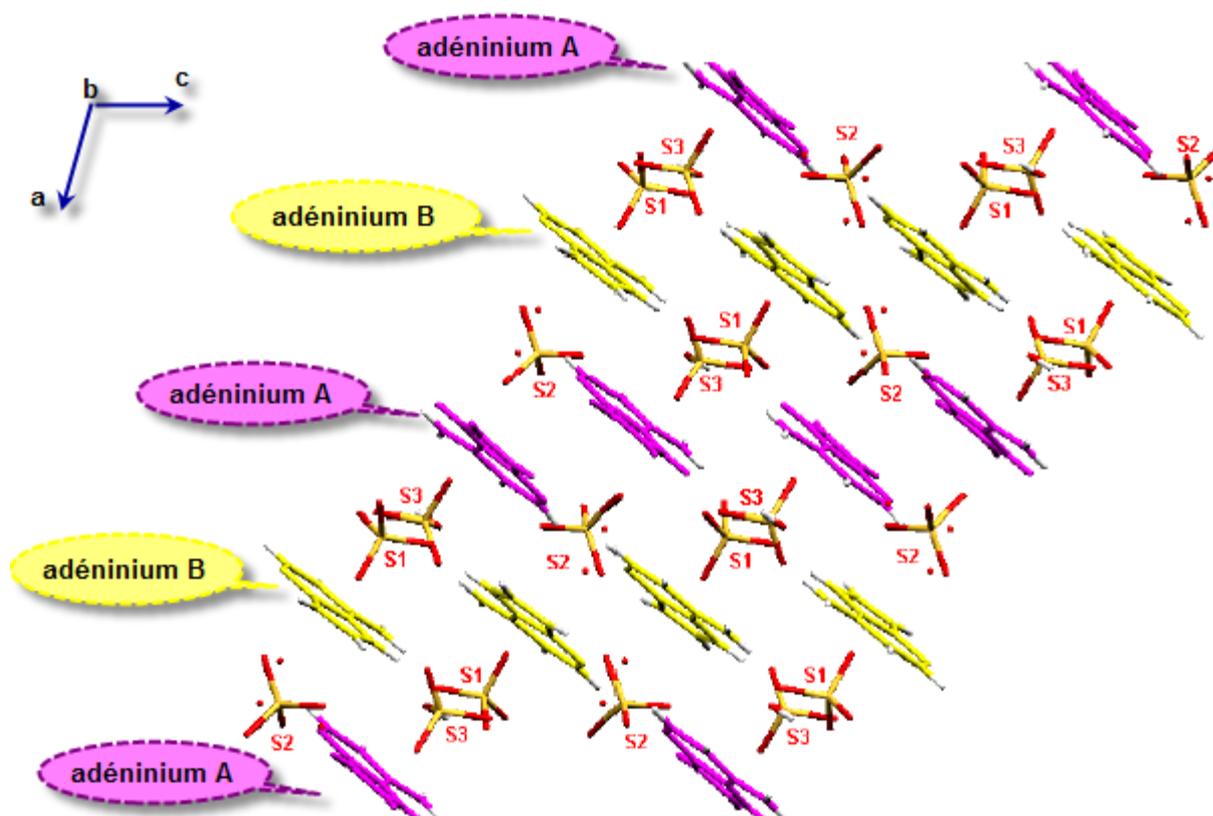
L'empilement cristallin des deux structures est similaire, il est formé par des couches formées sur la base de chaînes cationiques emprisonnant entre elles des anions sulfate ou bisulfate. Les chaînes cationiques sont formées dans le cas de Aden-Cyt-SO4 d'une succession alternée de cations cytosinium et adéninium (fig.25) alors que dans le cas de Aden-HSO4-1/2SO4, cette succession alternée est assurée par les deux cation adéninium A et B.

..

.



Aden-Cyt-SO4



Aden-HSO4-1/2SO4

Fig.25 : Empilement cristallin des deux structures  
Aden-Cyt-SO4 et Aden-HSO4-1/2SO4

### **Conclusion :**

Des monocristaux blancs sont obtenus par une évaporation lente à l'air libre d'un mélange équimolaire adénine cytosine avec l'acide sulfurique

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

L'unité asymétrique du adéninium cytosinium sulfate est formée par deux entités cationiques (cation adéninum, cation cytosinium) et une entité anionique (sulfate).

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

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

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

Selon l'axe  $\vec{a}$  le réseau bidimensionnel est formé par des couches cationiques qui sont formées par le biais des liaisons hydrogène de type cation-cation. Et les liaisons hydrogène de type cation-anion assurent la jonction entre les différentes couches cationiques et anioniques.

L'étude comparative entre le présent travail et deux composés à base d'adéninium à savoir : l'adéninium hydrogène sulfate et adéninium bisulfate hémisulfate a mis en évidence que la géométrie des anions influe sur la disposition des différentes entités cationiques et anioniques dans l'édifice cristallin des trois structures.

### **Référence :**

**[1]:** Stecher, P. G. (1968). Editor. The Merck Index, 8th ed., p. 319. Rahway: Merck and Co.

**[2] :** Oxford Diffraction (2008). CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction, Wrocław, Poland.

**[3]:** Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.

**[4] :** Altomare. A, Cascarano. G, Giacovazzo. C, Guagliardi. A. (1993). *J. Appl. Cryst.* 26, 343- 350.

**[5]:** Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112–122

**[6]:** Voet, D. & Rich, A. (1970). *Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.* 10, 183–265

**[7] :** Barker,D.L. & Marsh,R.E. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1581-1587.

**[8] :** Prabakaran, P., Robert, J. J., Thomas Muthiah, P., Bocelli, G. & Righi, L. (2001). *Acta Cryst.* C57, 459–461.

**[9] :** Sridhar, B. & Ravikumar, K. (2008). *Acta Cryst.* C64, o566–o569.

**[10]:** Smith, G., Wermuth, U. D. & Healy, P. C. (2005). *Acta Cryst.* E61, o746–o748.

**[11] :** .Kuleshova .L. N., Zorkii. P. M. *Acta Cryst.* (1980). B36, 2113-2115.

**[12] :**Etter. M. C (1990). *Acc. Chem.Res.* 95, 4601-4610.

**[13]:** Etter. M. C., MacDonald. J. C, Bernstein. J. *Acta Cryst.* (1990). B46, 256-262.

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

**[15]** : Bernstein, J. Ganter.B , Grell. J, Hengst.U, Kuske . K, Pöschel. R (1997). Report Math-AL- 17- 1997. Université de technologie Dresden, Germany.

**[16]** : Grell. J , Bernstein. J , Tinhofer. G , *Acta Cryst.* (1999). B55, 1030-1043.

**[17]** : Bensegueni .M.A, Cherouana . A.Bendjeddou .L,Lecomte.C , Dahaoui.S(2009) .*Acta Cryst.C65* , o607-o611

**[18]** : Cherouana. A , Bousseboua. R, Bendjeddou. L, Dahaoui. S, Lecomte. C .*Acta Cryst.* (2009). E65, o2285–o2286

## *Chapitre II :*

*Liaisons hydrogène dans le  
composé*

*« adéninium diperchlorate  
monohydrate »*

## - **Introduction :**

L'adénine (6-Aminopurine), est une base organique bicyclique d'où dérivent les bases puriques. Avec un ribose ou un désoxyribose et un acide phosphorique, l'adénine constitue un nucléotide. Dans l'ADN, l'adénine s'apparie par deux liaisons hydrogène à la thymine. Elle intervient également dans la composition d'autres molécules comme la nicotinamide adénine dinucléotide (NAD).

Certains médicaments anticancéreux ont une structure voisine de cette base, ils bloquent la synthèse de l'acide nucléique et interdisent la multiplication de la cellule ou entraînent sa mort, c'est le cas de la mercaptopurine (proche de l'adénine).

La richesse de cette base en liaisons hydrogène nous a incité à synthétiser un nouveau composé hybride en utilisant l'acide perchlorique comme acide minéral. Ce composé est *l'adéninium diperchlorate monohydrate*.

## **II- partie expérimentale :**

Les monocristaux du composé adéninium diperchlorate monohydrate sont obtenus par évaporation lente à température ambiante d'une solution aqueuse contenant l'adénine et l'acide perchlorique avec une stœchiométrie 1:2. La solution a été maintenue à 20°C sous agitation pendant vingt minutes.

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

La collecte des intensités diffractées par un monocristal préalablement choisi a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercle de type Oxford Xcalibur muni d'un détecteur bidimensionnel CCD Saphire 2 avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène.

Le tableau 1 résume les conditions d'enregistrement et les données cristallographiques du composé.

#### **Tableau 1 : Données cristallographique et condition d'enregistrement**

Données cristallographique :

$(C_5H_6N_5^{+2}, 2ClO_4^-, H_2O)$	$F_{000} = 359.9$
$M_r = 354.1$	Radiation $K\alpha$ du Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )
Triclinique P -1	$\mu = 0.589 \text{ mm}^{-1}$
$a = 7.7674(4) \text{ \AA}$	$T = 100 \text{ K}$
$b = 8.4972(4) \text{ \AA}$	Prisme, incolore
$c = 11.0623(5) \text{ \AA}$	
$\alpha = 88.649(4)^\circ$	
$\beta = 70.011(4)^\circ$	
$\gamma = 64.741(4)^\circ$	
$V = 614.08 (19) \text{ \AA}^3$	
$Z = 2$	
$D_x = 1.91 \text{ g cm}^{-3}$	

#### **Condition d'enregistrement :**

Diffractomètre Oxford Xcalibur	$R_{int} = 0.0459$
Détecteur bidimensionnel saphire 2 CCD	$\Theta_{max} = 32.8^\circ$
Monochromateur en graphite	$\Theta_{min} = 3.2^\circ$
Correction d'absorption analytique [1]	$\omega$ scan
$T_{min} = 0.921, T_{max} = 0.975$	$-11 < h < 11$
30449 réflexions mesurées	$-12 < k < 12$
	$-16 < l < 16$

L'utilisation de la chaîne des programmes disponibles dans l'interface WINGX [2], notamment le SIR92 [3] et le SHELXL [4] ont permis, respectivement, la localisation

et l'affinement de la structure qui a conduit à des facteurs de reliabilité non pondéré et pondéré :  $R = 0.0459$  et  $R_w = 0.0995$  (Tableau 2)

### Tableau 2 : affinement de la structure

Affinement en  $F^2$

$$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0459$$

$$R_w(F^2) = 0.0995$$

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

$$\text{Où } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

$$S = 1.0920$$

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

$$\Delta\rho_{\max} = 0.576 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.552 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

#### IV- Unité asymétrique :

La structure du composé adéninium diperchlorate monohydrate est formée d'un cation organique diprotoné adéninium  $C_5H_7N_5^{+2}$ , deux anions minéraux perchlorate  $ClO_4^-$  et une molécule d'eau  $H_2O$ .

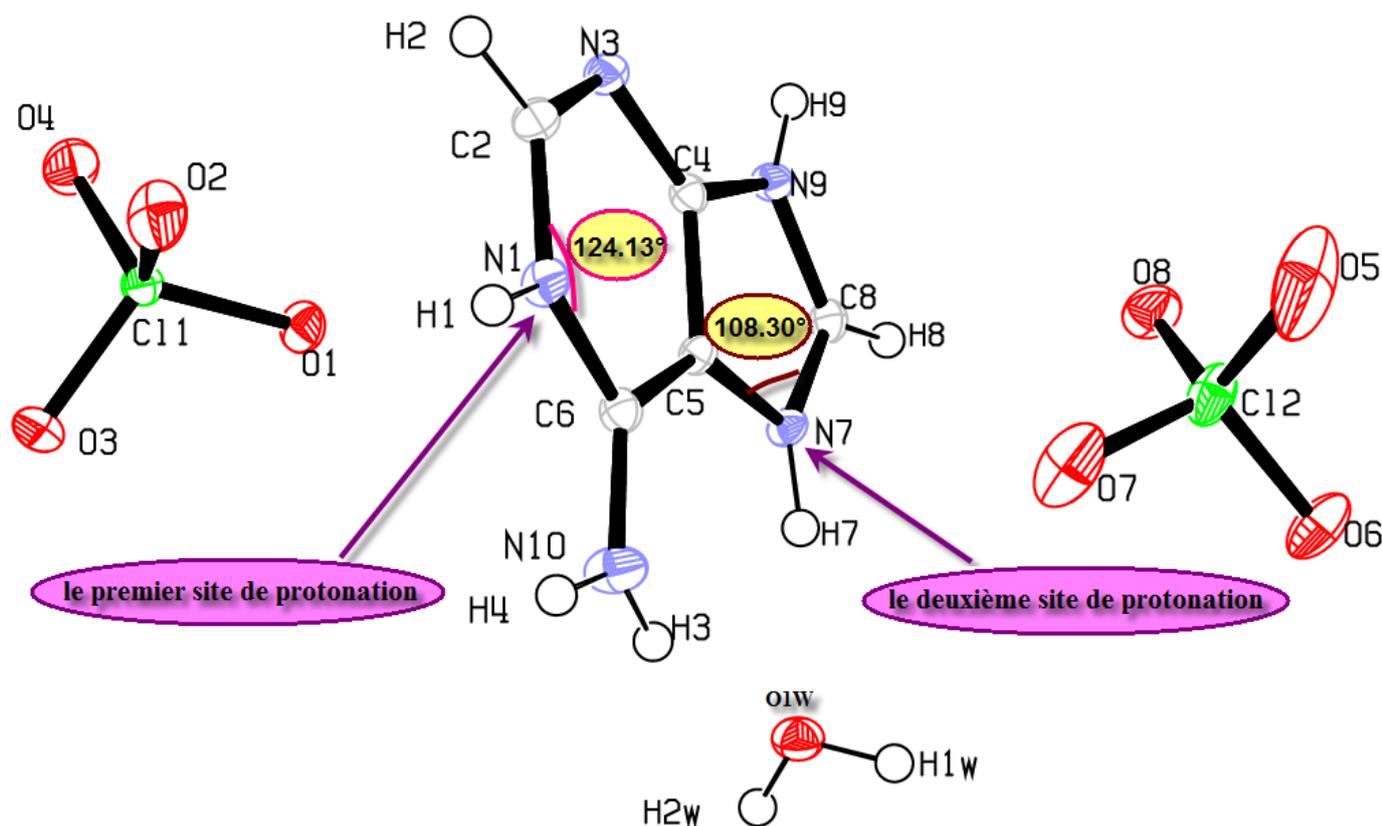


Fig. 01 : ORTEP [2] L'unité asymétrique du composé adéninium diperchlorate monohydrate.

v- analyse de différentes entités :

➤ la partie anionique :

Les angles de liaisons O-Cl-O proches de 109°, comparables avec quelques composés relevés de la littérature ([5], [6], [7]) révèlent une géométrie tétraédrique pour les deux perchlorates (fig. 2). Les distances O-Cl sont équivalentes et sont de l'ordre de 1.40 Å (fig. 2).

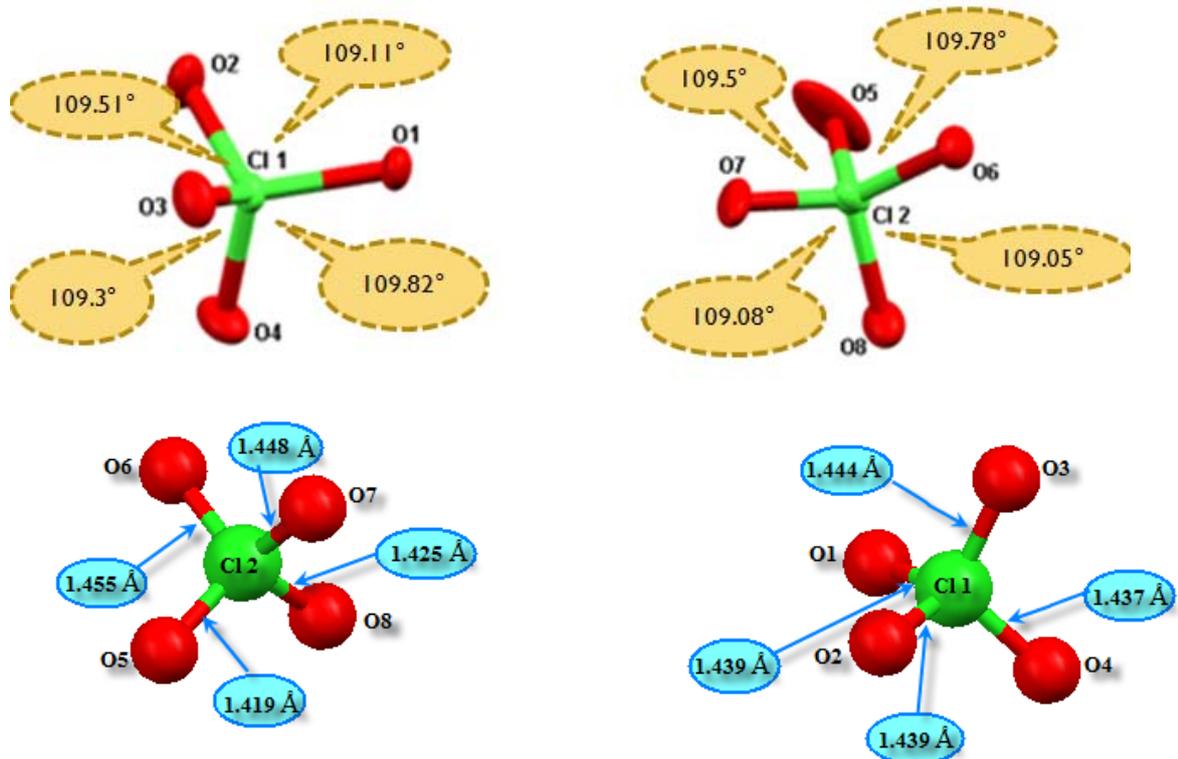
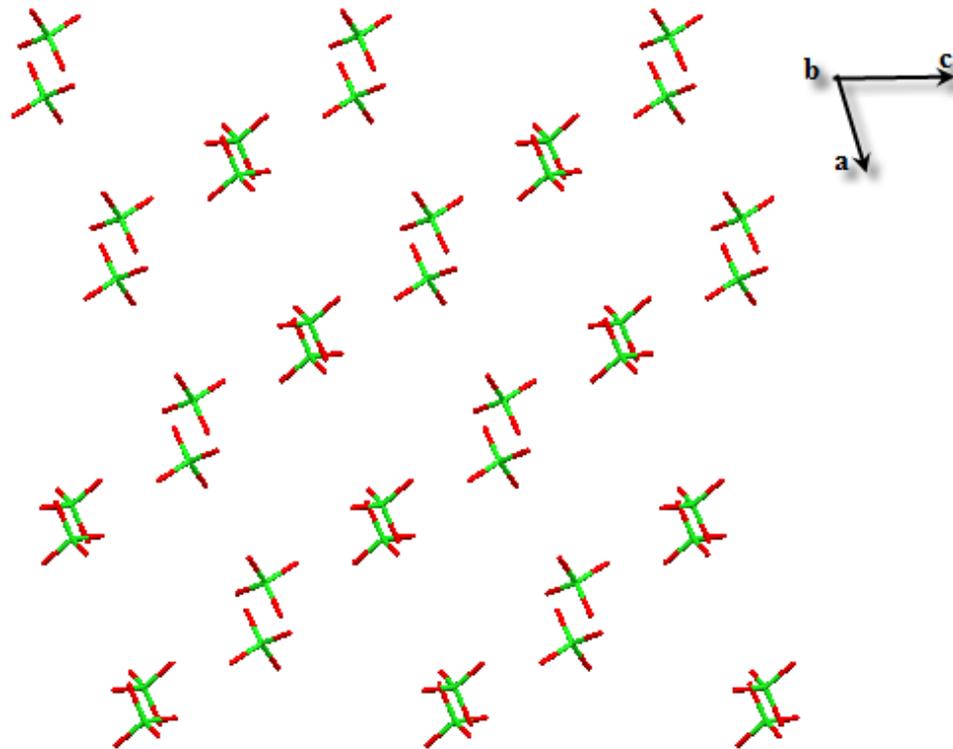


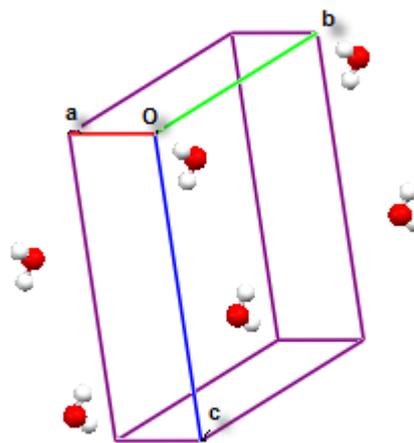
Fig. 02 : Géométrie des deux anions perchlorate .

Les ions perchlorate se regroupent par pair suivant les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ .



**Fig. 3 : Regroupement des ions perchlorate par paire.**

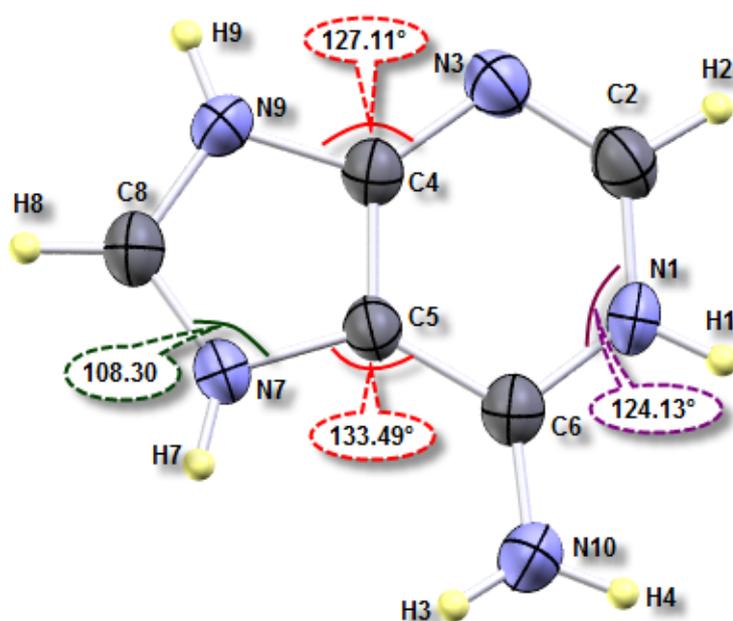
- **la molécule d'eau** : les molécules d'eau se déploient le long de l'axe  $\vec{b}$  à  $c = 1/4$  et  $3/4$ .(fig.04)



**Fig. O4 : Enchainement des molécules d'eau.**

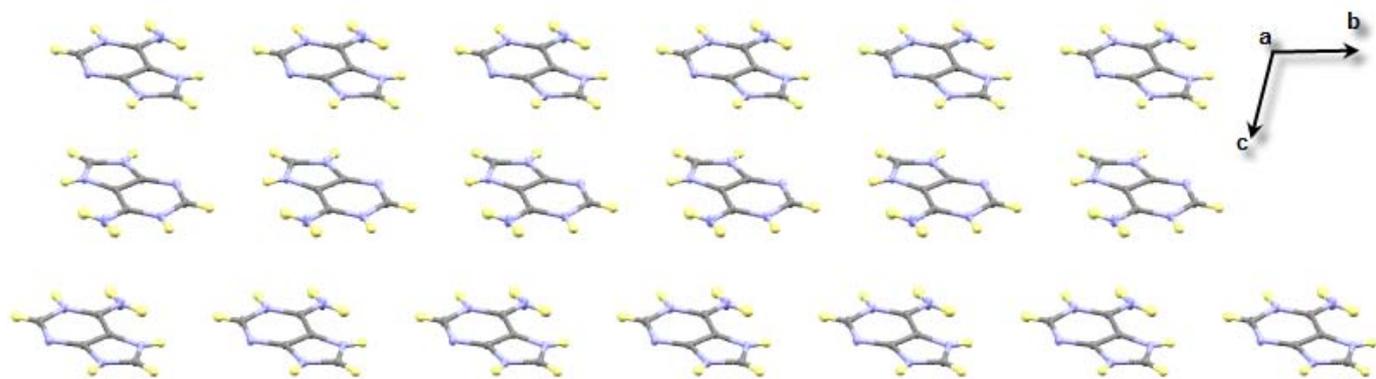
➤ **la partie cationique :**

Le noyau de l'adénine n'est pas rigoureusement plan, il forme une légère pliure entre les 2 cycles imidazoles et pyrimidine (fig.5). La protonation du cation adéninium au niveau du site N1 et N7 est évidente d'après les angles de liaison autour de ces atomes. En effet, on observe une augmentation des angles C2-N1-C6 et C8-N7-C5 (valeurs des angles 124.13 ° et 108.30° respectivement) par rapport aux mêmes angles dans l'adénine non protoné (119.8° et 104.4° respectivement) [8] (fig. 05). Les valeurs et les angles de liaisons dans ce cation sont comparables à ceux trouvées dans les composés contenant le même cation protoné ([9],[10],[11],[12]) (tableau 7 de annexe 2).



**Fig. 05 :Géométrie du cation organique.**

Ces cations adéninium se déploient suivant les deux directions de la face ( $\vec{b}, \vec{c}$ ) formant des couches parallèles (fig.6)



**Fig.6 : Projection de l'entité cationique suivant le plans (b,c) .**

**VI- Liaisons hydrogène dans le composé adéninium diperchlorate monohydrate :**

**a- Liaisons hydrogène formées par les différentes entités :**

**★ Liaisons hydrogène formés par les ions perchlorate  $\text{ClO}_4^-$  :**

Les deux anions perchlorate étant complètement déprotonés, ils sont accepteurs de onze liaisons hydrogène dont cinq pour le premier anion perchlorate (Cl1) et six pour le deuxième anion (Cl2). Ces onze liaisons sont de type N-H...O et C-H...O quand le cation adéninium est donneur, et O-H...O quand c'est le cas de la molécule d'eau (tableau 3 et fig.7).

**Tableau 3 : liaisons hydrogène dans le composé adéninium diperchlorate monohydrate.**

	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)	Codes de Symétrie
a	N1-H1...O6 <sup>i</sup>	0.850(16)	2.480(16)	3.0176(17)	121.9(13)	$x-1, y, z$
b	N1-H1...O7 <sup>ii</sup>	0.850(16)	2.171(16)	2.903(2)	144.2(14)	$-x-1, -y, -z+1$
c	O1W-H1W...O6 <sup>iii</sup>	0.837(17)	1.979(15)	2.7939(17)	164(2)	$x+2, -y-1, -z+1$
d	O1W-H2...O4 <sup>iv</sup>	0.836(19)	2.46(2)	2.9982(19)	122.7(13)	$-x+1, -y, -z$
e	O1W-H2W...N3 <sup>v</sup>	0.836(19)	2.183(18)	2.8998(18)	142.7(14)	$x, y-1, z$
f	N10-H3...O1W	0.855(12)	1.981(14)	2.7949(18)	159(2)	$x, y, z$
g	N10-H4...O7 <sup>vi</sup>	0.862(16)	2.195(16)	2.925(2)	142.3(14)	$-x+1, -y, -z+1$
h	N7-H7...O2 <sup>vii</sup>	0.867(17)	2.461(16)	2.9563(17)	116.9(19)	$x+1, y-1, z;$
i	N7-H7...O1W	0.867(17)	1.88(2)	2.6864(19)	155(18)	$x, y, z$
j	N9-H9...O3 <sup>viii</sup>	0.848(18)	2.118(16)	2.8448(19)	143.4(15)	$x+1, y, z;$
k	N9-H9...O1 <sup>ix</sup>	0.848(18)	2.326(17)	2.8632(19)	121.6(13)	$-x+2, -y, -z;$
l	C2-H2...O6 <sup>x</sup>	0.95	2.51	3.056(2)	117	$x-1, y+1, z.$
m	C2-H2...O8 <sup>x</sup>	0.95	2.44	3.383(2)	172	$x-1, y+1, z.$
n	C8-H8...O4 <sup>ix</sup>	0.95	2.45	3.285(2)	147	$-x+2, -y, -z;$

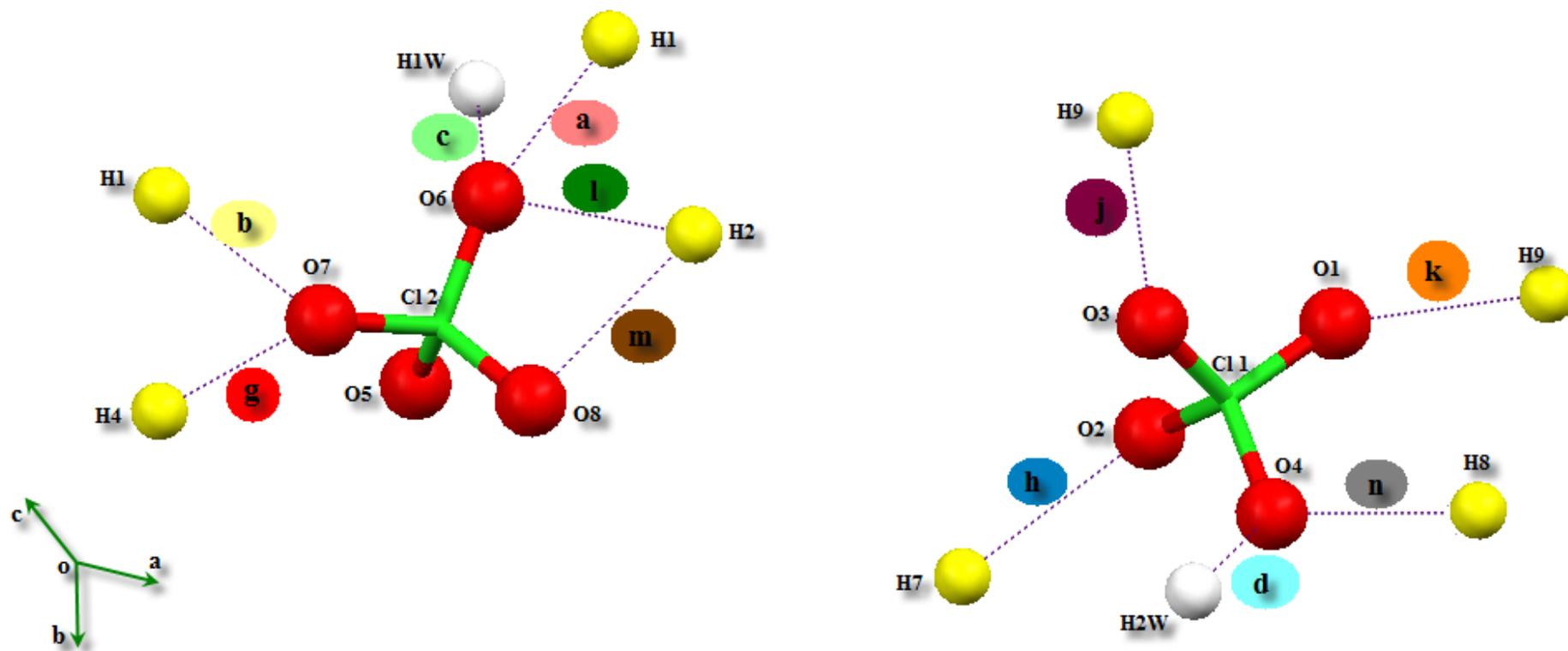
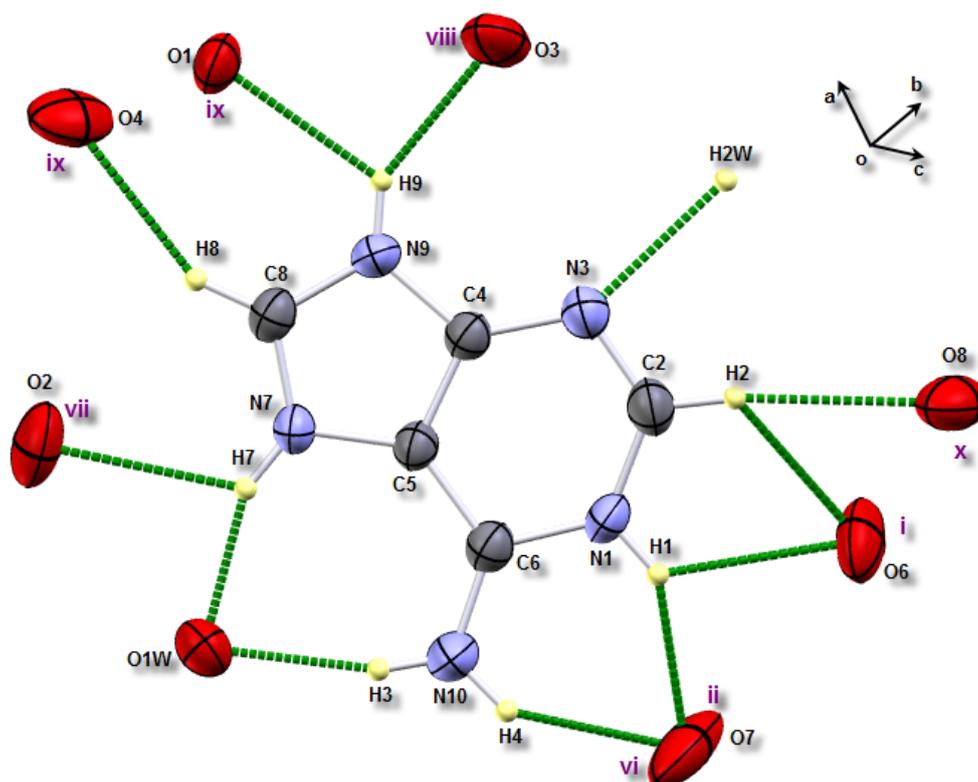


Fig.7 : Liaisons hydrogène autour des deux anions perchlorate  $\text{ClO}_4^-$ .

★ **Liaisons hydrogène formées par le cation adéninium  $C_5H_7N_5^{+2}$  :**

Les liaisons hydrogène autour du cation adéninium sont en majorité de type N-H...O, elles sont établies entre ce cation et les oxygène des anions perchlorate ou de la molécule d'eau comme atome accepteur (tableau 3 et fig.8). On note aussi la présence de trois liaisons faibles cation-anion de type C-H...O mettant en jeu les deux atomes de carbone C2 et C8.

D'après la figure 8, on remarque que les liaisons de type N-H...O sont essentiellement à trois centres, mis à part celles mettant en jeu le groupement amine. Ce type de liaisons est surtout présent quand il y'a une déficience de protons par rapport aux atomes accepteurs et c'est caractéristique des molécules biologiques.



**Fig. 08 : Les différentes interactions inter moléculaires avec le cation adéninium**

Le cation adéninium présente également trois liaisons hydrogène chélatées:

- Les atomes d'hydrogène H1 et H4 sont engagés dans deux interactions intermoléculaires avec un atome d'oxygène accepteur O7 (fig.9a).
- H1 et H2 présentent également une liaison chélatée avec le même atome accepteur O6 (fig.9b).
- H7 et H3 font une liaison hydrogène chélatée avec l'atome d'oxygène O1W de la molécule d'eau (fig.9c).

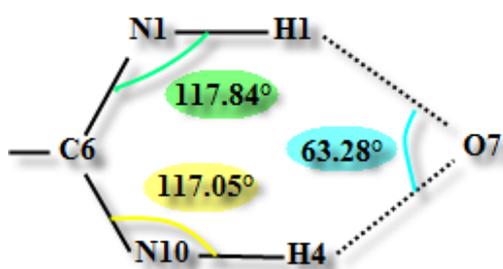


Figure 9a

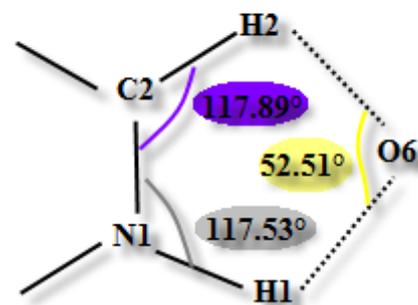


figure 9b

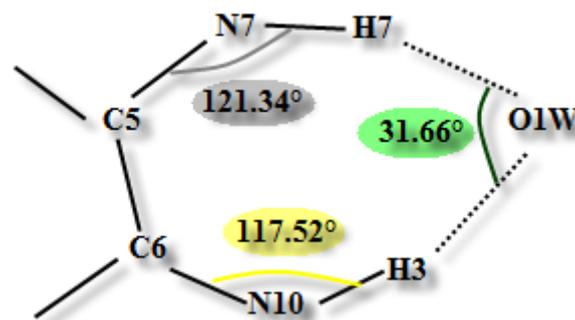
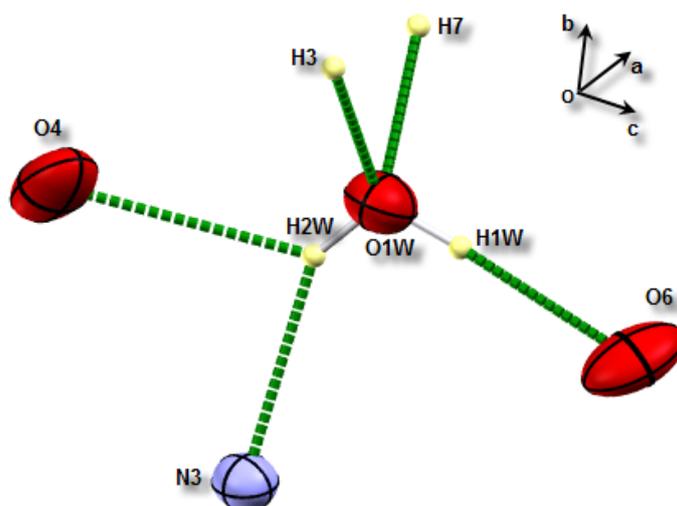


Figure 9c

Figure (9a, 9b, 9c) : Liaisons hydrogène chélatée.

★ **Liaisons hydrogène formés par la molécule d'eau :**

La molécule d'eau est donneuse de liaisons hydrogène à deux anions perchlorate et un cation adéninium, et accepte de deux liaisons hydrogène d'un autre cation adéninium (fig.10)



**Fig.10 : Environnement de la molécule d'eau**

**b-Réseau des liaisons hydrogène :**

La structure étant basée sur un réseau complexe de liaisons hydrogène, elle ne peut être expliquée que par la description détaillée de ce réseau. Décrire le réseau de liaisons hydrogène revient à les détailler par type, et suivre le chemin de chaque type dans le réseau. Comme mis évidence précédemment, cette structure est essentiellement basée sur trois types de liaisons, à savoir N-H...O, O-H...O et C-H...O.

## Liaisons hydrogène N-H...O :

Ce type de liaisons est assuré par le cation adéninium via ses atomes d'azote N1, N7, N9 et N10. Le principal accepteur de ces liaisons est l'anion perchlorate, on note cependant deux liaisons avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau.

Ce type de liaison se présente sous forme de chaînes de cycles qui se déploient suivant la direction  $\vec{a}$  (fig.11). Les cycles les plus importants sont ceux avec les deux anions perchlorate et ont pour motif  $R^4_2(\delta)$  dans les deux cas.

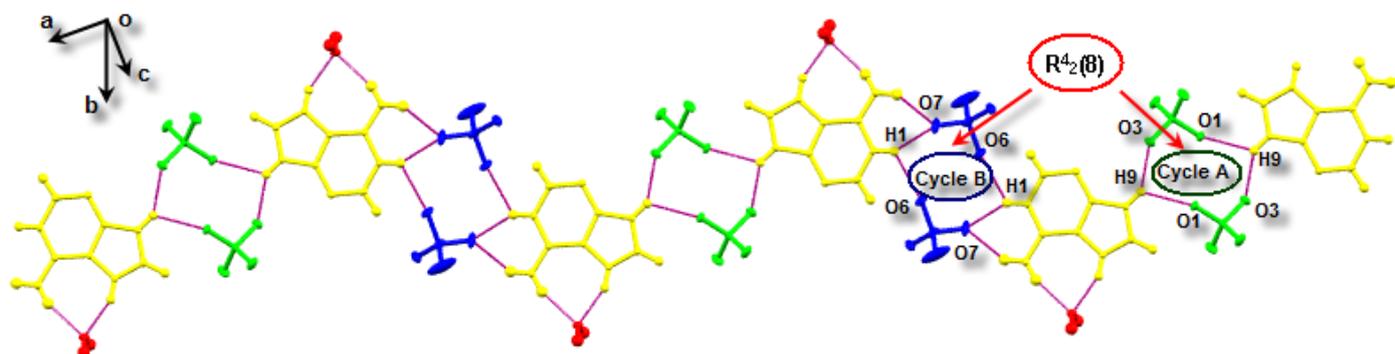
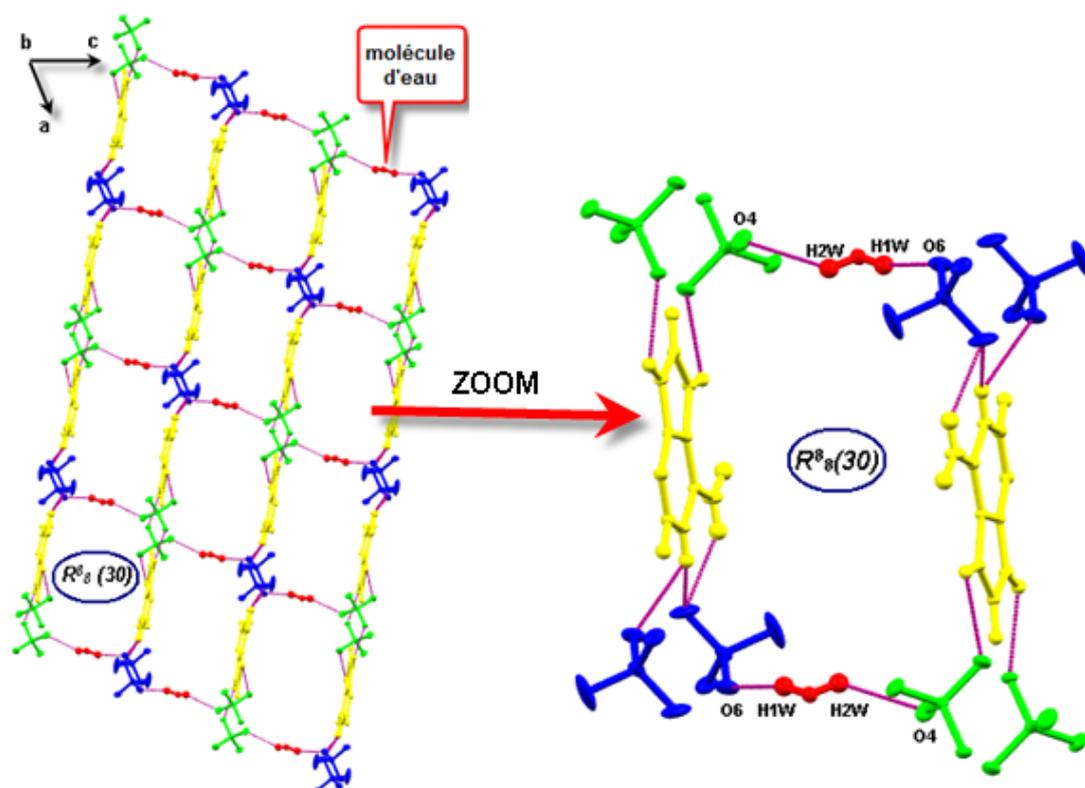


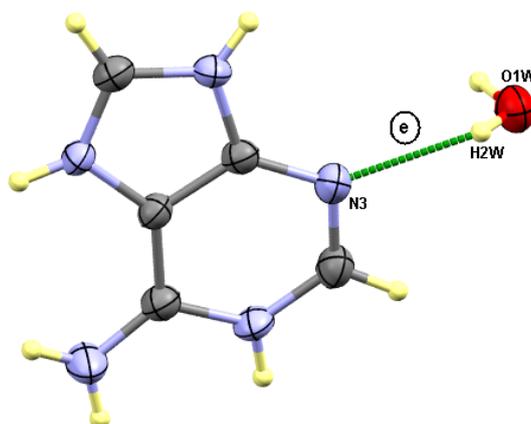
Fig.11 : Liaisons hydrogène N-H...O dans le composé adéninium diperchlorate monohydrate

**Liaisons hydrogène O-H...O** : Ce type de liaison, au nombre de deux, est dû à la présence de la molécule d'eau dans le composé, on le retrouve exclusivement entre la molécule d'eau et l'anion perchlorate. Ces liaisons sont sous forme de chaînes finies avec un motif D et leur combinaison avec les liaisons type N-H...O (N1-H1...O6, N7-H7...O2, N9-H9...O1), donne naissance à un cycle de motif  $R^8_8(30)$  (fig.12).



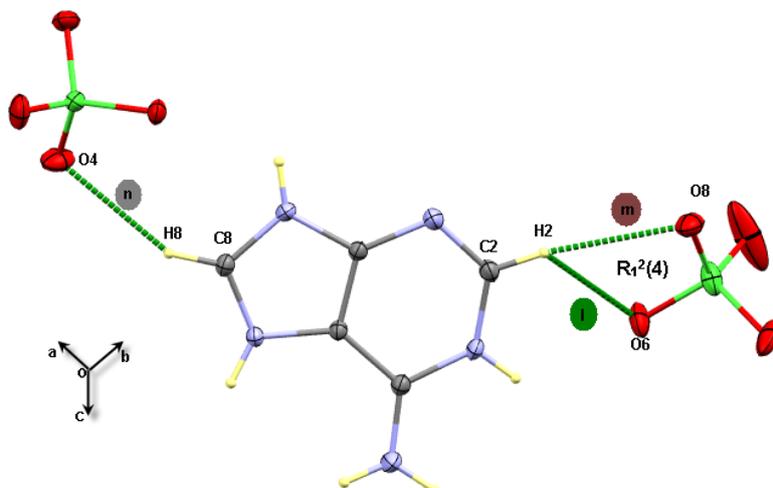
**Fig.12 : Liaisons hydrogène O-H...O dans le composé adéninium diperchlorate monohydrate.**

**Liaisons hydrogène O-H...N :** La seule liaison où le cation adéninium est accepteur via son atome d'azote N3 est cette liaison (O-H...N). L'atome d'oxygène de la molécule d'eau dans ce cas joue le rôle de donneur. Cette interaction se présente sous forme d'une chaîne finie (fig.13).



**Fig.13 : Liaison hydrogène O-H...N dans le composé adéninium diperchlorate monohydrate.**

**Liaisons hydrogène C-H...O :** Les deux atomes de carbone C2 et C8 créent avec les anions perchlorates des liaisons hydrogène faibles de type C-H...O. L'atome d'hydrogène H8 lié à C8 forme une liaison à deux centres avec un motif *D*, alors que l'atome d'hydrogène H2 lié à C2 forme une liaison à trois centres chélatée avec un motif  $R_1^2(4)$  (fig.14).



**Fig.14 : Liaisons hydrogène C-H...O dans le composé adéninium diperchlorate monohydrate.**

## VII Graphe qualitatif :

Dans le composé adéninium diperchlorate monohydrate, le graphe unitaire qualitatif est sous la forme :

**N1= D ( $\vec{a}$ ) D ( $\vec{b}$ ) D ( $\vec{c}$ ) D ( $\vec{d}$ ) D ( $\vec{e}$ ) D ( $\vec{f}$ ) D ( $\vec{g}$ ) D ( $\vec{h}$ ) D ( $\vec{i}$ ) D ( $\vec{j}$ ) D ( $\vec{k}$ ) D ( $\vec{l}$ ) D ( $\vec{m}$ ) D ( $\vec{n}$ )** (fig.15).

Après le dénombrement des liaisons covalentes et des liaisons hydrogène (tableau VI annexe 2) on obtient un graphe quantitatif sous la forme **N1= 14 D** . La combinaison binaire donne pour ce composé différents graphes formés essentiellement de cycles de type  $R_d^a(n)$  (tableau V annexe2), quelques cycles sont représentés dans la figure 16.

**Fig.15 : Représentation graphique des différentes liaisons hydrogène**

dans le composé adéninium diperchlorate monohydrate.

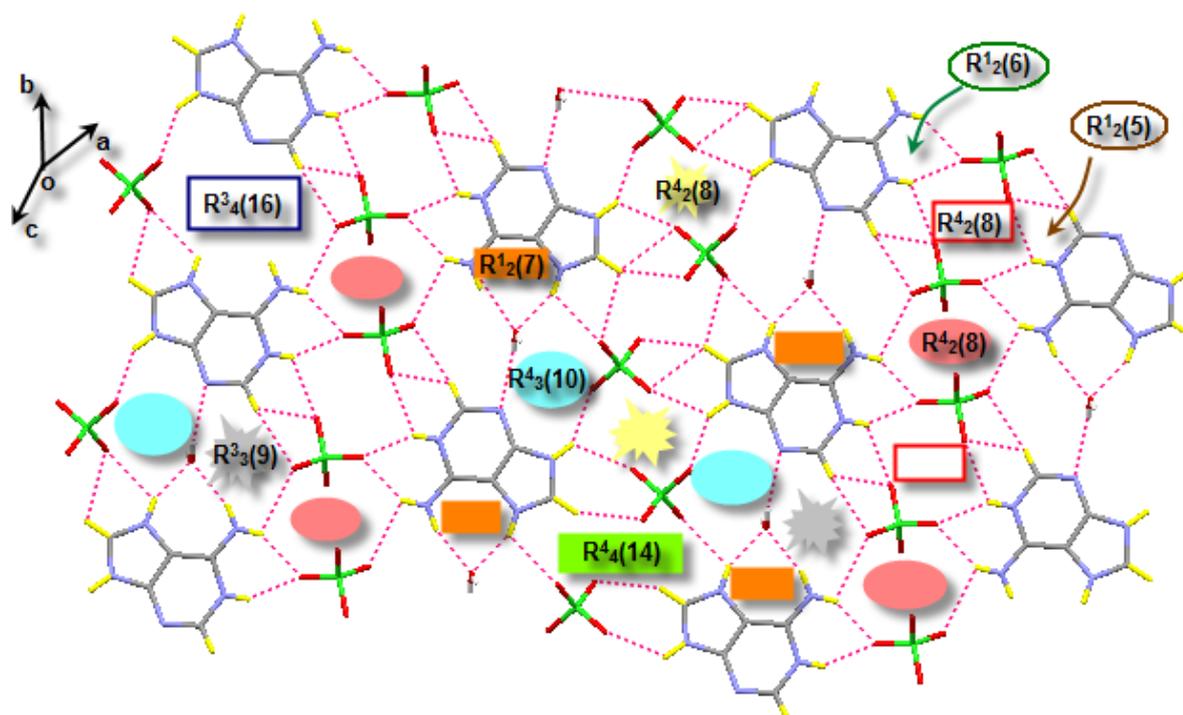


Fig.16 : Quelques combinaison binaire et quaternaire des liaisons hydrogène dans le composé adéninium diperchlorate monohydrate.

### VIII- Description de la structure :

L'absence de liaisons hydrogène cation-cation fait que dans la structure on n'observe ni chaînes, ni couches cationiques. L'empilement cristallin du composé adéninium diperchlorate monohydrate se présente sous forme de couches mixtes cation adéninium-anions perchlorate- eau, formées sur la base de liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...O et C-H...O (fig.17). Les cations adéninium sont intercalés par les molécules d'eau suivant l'axe b et par les anions perchlorates suivant l'axe c. On constate que dans une même rangée on ne trouve qu'un seul type de perchlorate, soit le perchlorate un ou le deux (ils sont représentés soit en jaune ou en rouge). Les motifs des liaisons formant ces couches sont exclusivement de type  $R_d^a(n)$  avec un degré de 14 et 22 et un nombre de donneur et d'accepteur variant de 6 à 8.

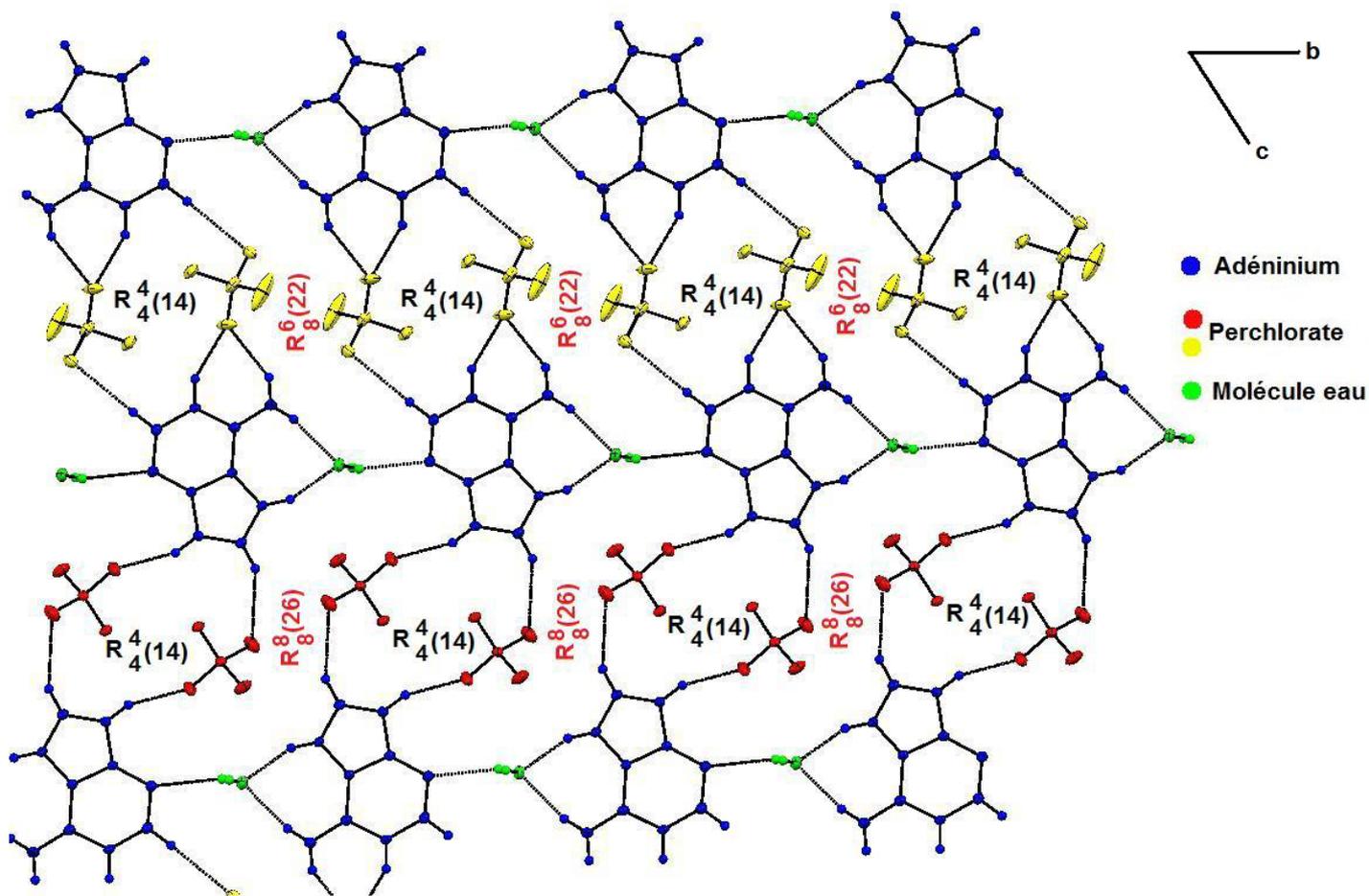


Fig.17 : Enchainement des cycles suivant le plan ( $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ).

La jonction entre ces couches mixtes est assurée par le biais d'une seule liaison entre la molécule d'eau et le deuxième anion perchlorate  $Cl(2)O_4$  via les atomes O1W et O6 (Fig. 18).

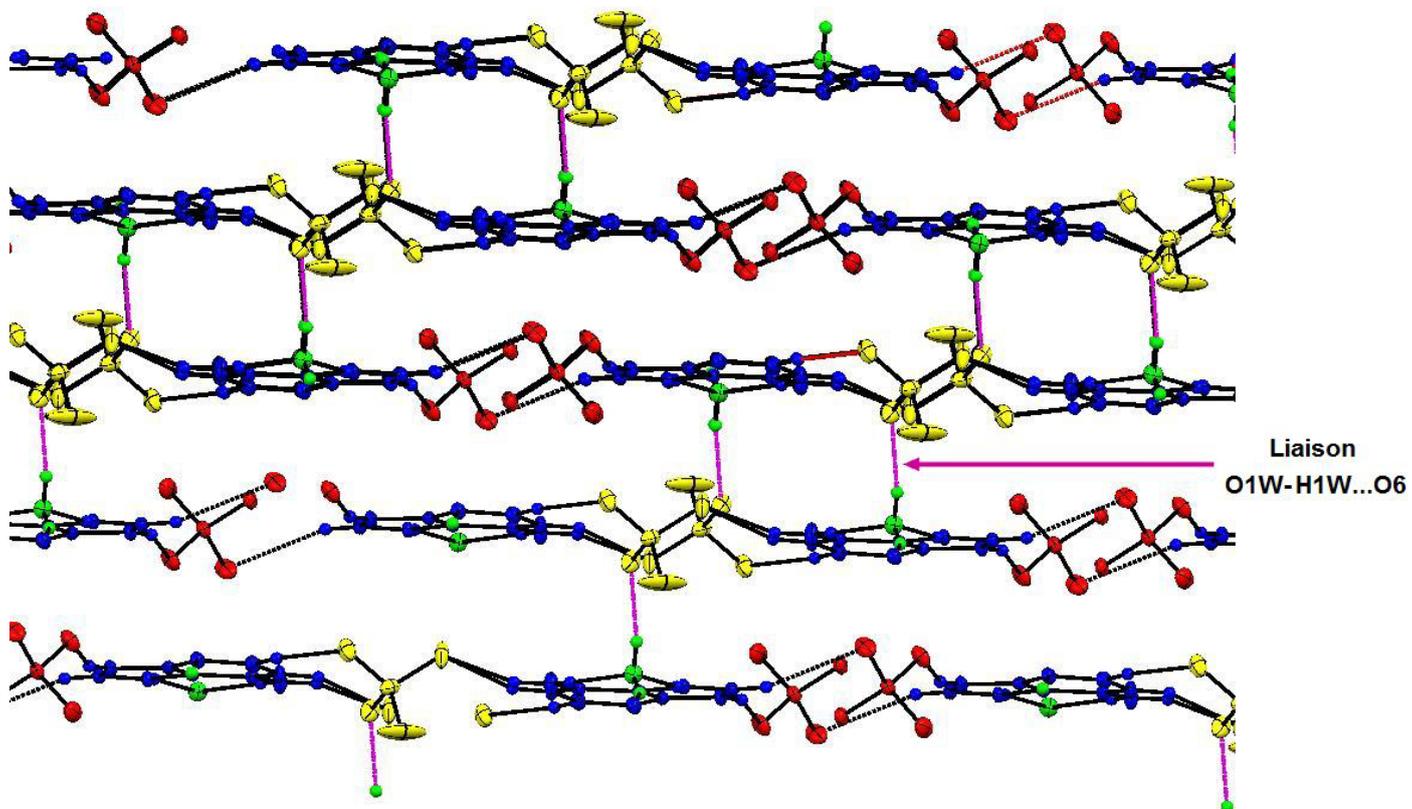


Fig.18 : Jonction entre les couches mixtes.

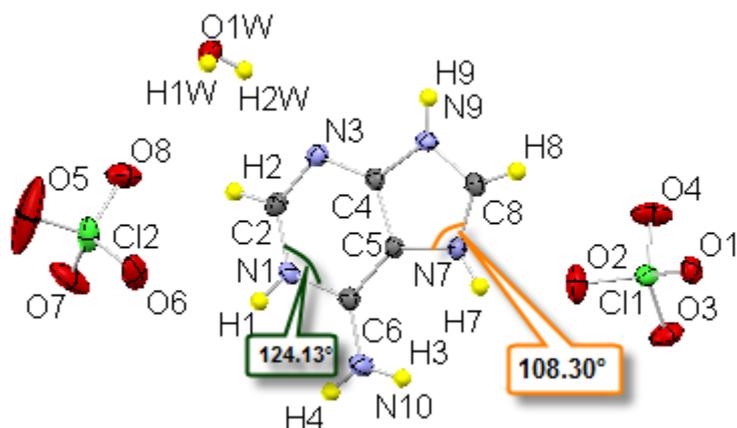
## IX- Discussion de la structure :

Une étude comparative entre notre structure adéninium diperchlorate monohydrate et une autre structure adéninium dichloride a été réalisé dans cette partie.

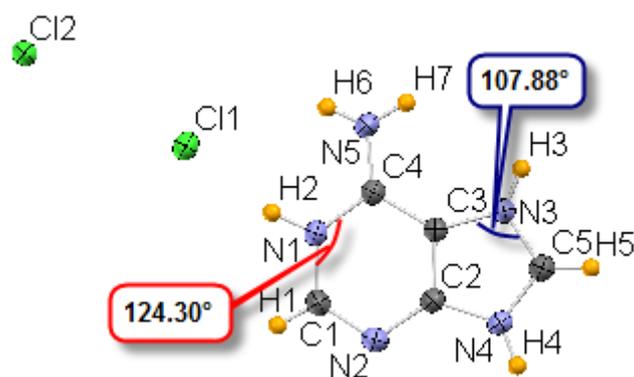
**Tableau 4 : Paramètres des mailles des deux structures.**

Adéninium diperchlorate monohydrate	Adéninium dichloride.[19]
$C_5 H_7 N_5^{2+}$ , $2ClO_4^-$ , $H_2O$	$C_5 H_7 N_5^{2+}$ , $2Cl^-$
$M_r = 354.1$	$M_r = 208.06$
Triclinique P-1	orthorhombic Pnma.
$a = 7.7674(4) \text{ \AA}$	$a = 13.4405(11) \text{ \AA}$
$b = 8.4972(4) \text{ \AA}$	$b = 6.4774(5) \text{ \AA}$
$c = 11.0623(5) \text{ \AA}$	$c = 9.3684(7) \text{ \AA}$
$\alpha = 88.649(4)^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
$\beta = 70.011(4)^\circ$	$\beta = 90^\circ$
$\gamma = 64.741(4)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$Z = 2$	$Z = 4$
$V = 614.08 (19) \text{ \AA}^3$	$V = 815.61(11) \text{ \AA}^3$
$D_x = 1.91 \text{ g cm}^{-3}$	$D_x = 1.694 \text{ g cm}^{-3}$

Le même cation diprotoné caractérise les deux unités asymétriques des deux composés, on note cependant une différence dans la partie anionique qui est sous forme de deux perchlorate dans le cas de notre composé et de deux chlorures dans le cas du composé utilisé pour la comparaison (fig.19). D'après cette figure on remarque aussi l'absence de la molécule d'eau pour ce dernier composé.



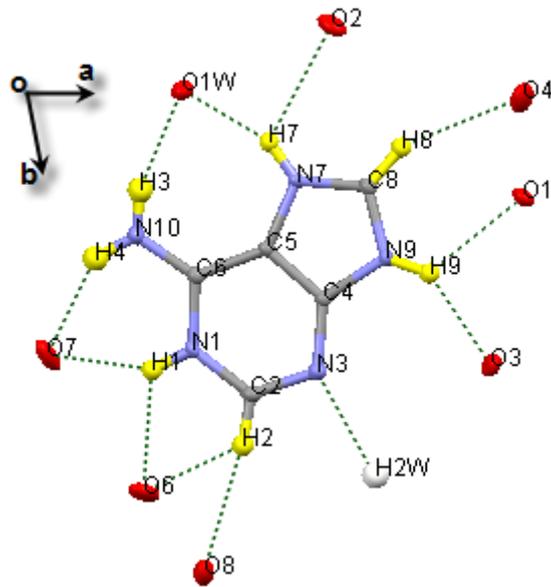
**adéninium diperchlorate monohydrate.**



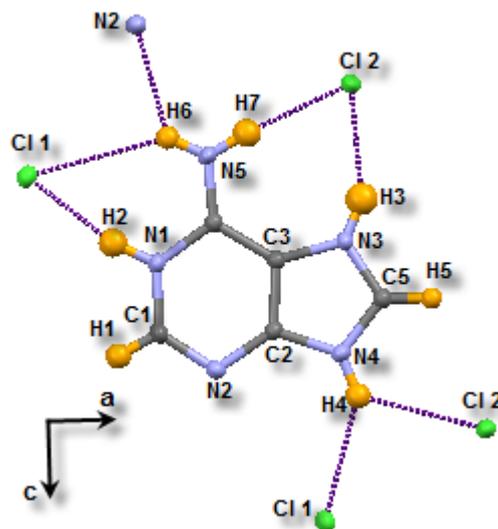
**Adéninium dichloride.**

**Fig.19: Unité asymétrique des deux composés.**

Dans notre structure le cation adéninium forme des liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...O et C-H...O, or dans la structure adéninium dichloride toutes les liaisons hydrogène sont de type N-H...Cl, sauf une seul liaison N-H...N de type cation-cation.(fig.20)



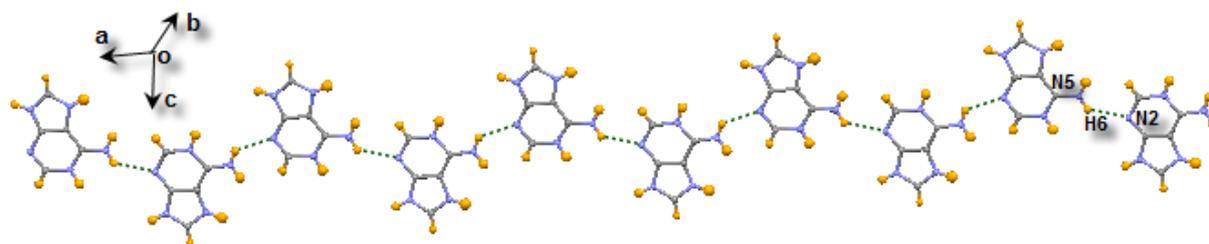
**adéninium diperchlorate monohydrate.**



**Adéninium dichloride.**

**Fig.20 : Liaisons hydrogène autour des deux cations.**

Dans notre structure on remarque l'absence de chaîne cationique dû à l'absence de liaisons hydrogène cation-cation, or dans l'adéninium dichloride la présence de la liaison N5-H6...N2 entre cations entraîne la formations de chaînes infinies C qui se déploient selon la direction  $\vec{b}$ . (fig.21)



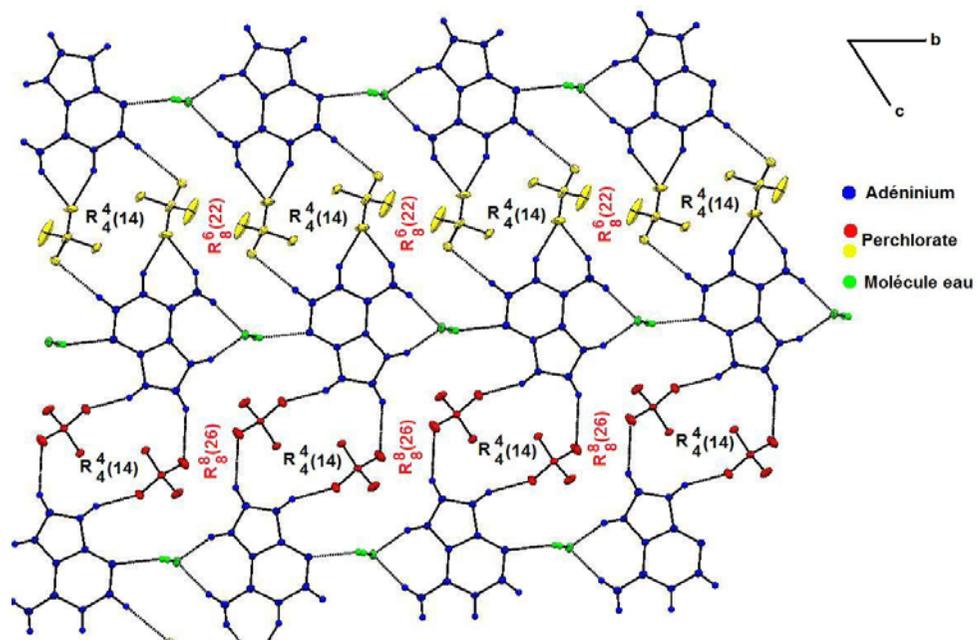
**Fig.21 : Chaîne infinie dans le composé adéninium dichloride.**

L'empilement cristallin du composé adéninium diperchlorate monohydrate est basé sur des liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...O et C-H...O avec absence de liaisons cation-cation, et il est basé sur des liaisons hydrogène de type N-H...Cl avec la présence d'une seule liaison N-H...N entre cations dans le composé adéninium dichloride. On observe pratiquement le même empilement cristallin dans les deux structures qui se présente sous forme de couches mixtes cation adéninium-anions perchlorate- eau dans notre structure, et cation adéninium- anion chlorure dans l'adéninium dichloride. (fig.22)

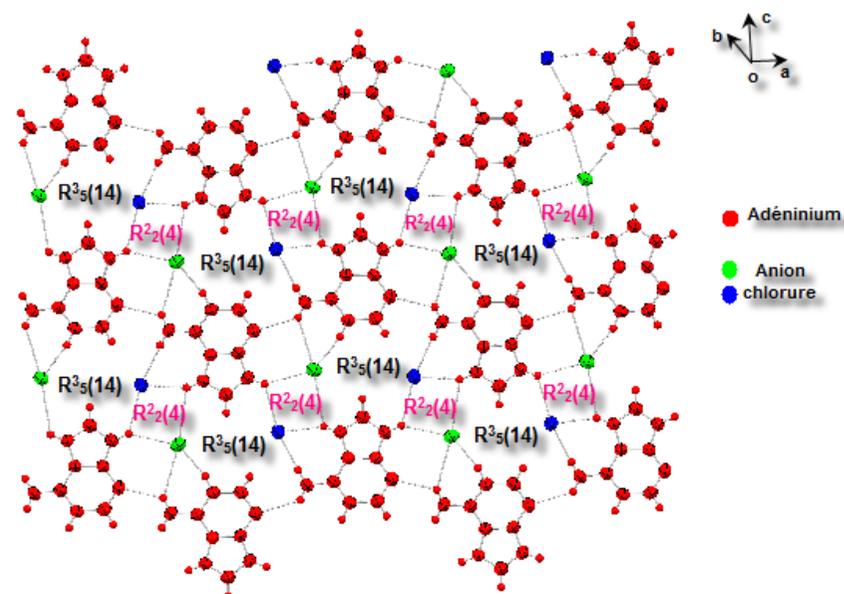
Les cations adéninium sont intercalés par les molécules d'eau suivant l'axe b et par les anions perchlorates suivant l'axe c dans l'adéninium perchlorate monohydrate et ils sont intercalés par l'anion chlorure un ou deux (représenté soit en vert ou en bleu) suivant les deux axes a et c dans l'adéninium dichloride.(fig.22)

On remarque aussi que dans une même rangée on trouve soit le perchlorate un ou deux (représenté en jaune et rouge) or dans l'adéninium dichloride on observe une alternance d'anions  $\text{Cl}(1)^-$  et  $\text{Cl}(2)^-$ .

Les cycles formés entre les deux cations adéninium et les deux perchlorate soit un ou deux dans la première structure et avec les deux chlorure un et deux sont de motif  $R^4_4(14)$  intercalé par des cycles formés entre cation adéninium -perchlorate un et deux -eau de motif  $R^6_8(22)$  et  $R^8_8(26)$  dans l'adéninium diperchlorate monohydrate, et par des cycles formés entre cation adéninium anion un et deux formant des cycles de motif  $R^2_2(4)$ . (fig.22)



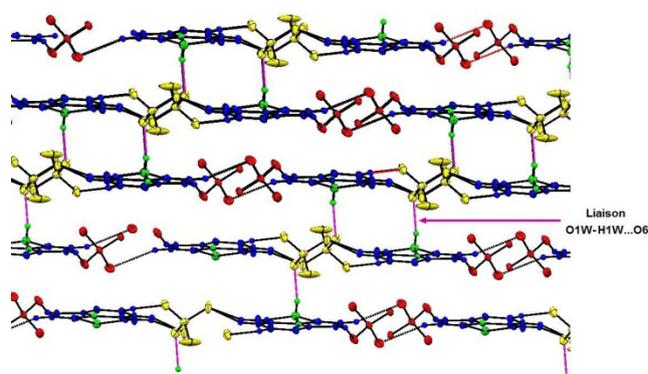
Adéninium diperchlorate monohydrate.



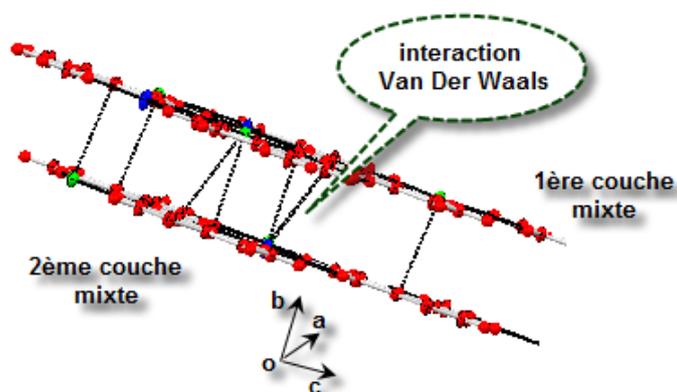
Adéninium dichloride.

Fig.22 : Enchainement des cycles dans les deux structures.

Dans notre structure, la jonction entre couches mixtes est assurée par le biais d'une seule liaison entre la molécule d'eau et le deuxième anion perchlorate  $\text{Cl}(2)\text{O}_4$  via les atomes O1W et O6, or dans l'adéninium dichlorure l'enchaînement de liaisons hydrogène est représenté dans le plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{c}$ ) la jonction entre couche est assuré par des interactions de type Van Der Waals (fig.23a). l'interaction Van Der Waals entre cation adéninium et anion chlorure un et deux, est assuré par le biais des deux atomes C4 et C1( fig.23b)



adéninium diperchlorate monohydrate.



Adéninium dichloride.

Fig.23a : Jonction entre les couches mixtes dans les deux composés.

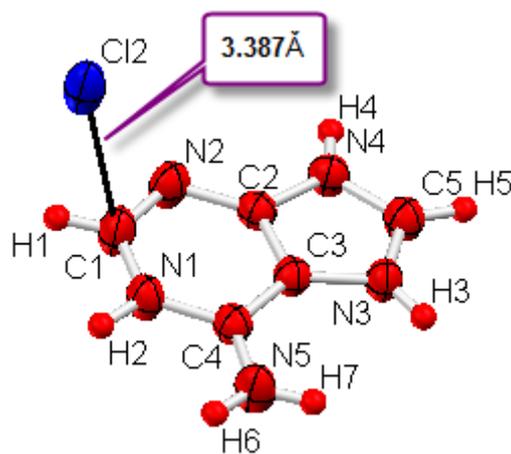
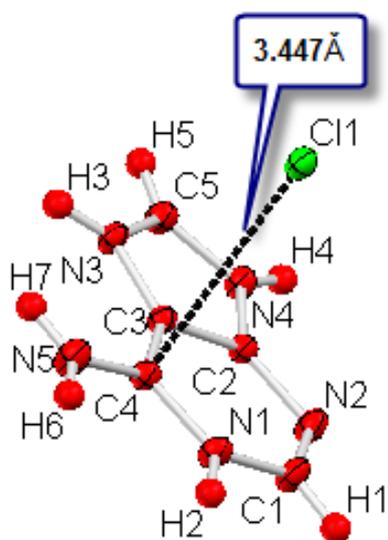


fig.23b : Interaction Van Der Waals entre cation-anion.

## X- Conclusion :

Des monocristaux du composé adéninium diperchlorate monohydrate sont obtenus par évaporation lente à température ambiante d'un mélange équimolaire de l'adénine et l'acide perchlorique.

Ce composé a été caractérisé par diffraction des RX et étudié dans cette partie.

La structure est constituée de trois fragments, un cationique ( $C_5 H_7 N_5^{2+}$ ), deux anionique ( $2ClO_4^-$ ) et une molécule d'eau ( $H_2O$ ).

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

Le réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène présentes dans ce composé confère à ce dernier une structure en couches mixtes anions-cations, parallèlement au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  reliées par des liaisons hydrogène N-H...O, O-H...O et O-H...N entre le cation adéninium et l'anion perchlorate, ainsi que la molécule d'eau qui a joué un rôle essentiel dans le maintien des couches cationique selon l'axe  $\vec{c}$ .

L'étude comparative de notre composé avec un autre en substituant l'anion perchlorate par l'anion chlorure a révélé l'effet de cette substitution sur l'empilement cristallin et sur les deux graphes unitaire et binaire. Cette influence est essentiellement due à la géométrie des atomes accepteurs au niveau de l'anion et a montré le rôle de la molécule d'eau dans le maintien de l'édifice cristallin.

## Référence :

- [1] : Oxford Diffraction (2008). CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction, Wrocław, Poland.
- [2] : Farrugia, L. J. (1997). J. Appl. Cryst. 30, 565.
- [3] : Altomare. A, Cascarano. G, Giacovazzo. C, Guagliardi. A. (1993). J. Appl. Cryst. 26, 343- 350.
- [4] : Sheldrick, G. M. (2008). Acta Cryst. A64, 112–122
- [5] : Sridhar, B., Srinivasan, N., Dalhus, B. & Rajaram, R. K. (2002a). Acta Cryst. E58, o779-o781.
- [6] : Sridhar, B., Srinivasan, N. & Rajaram, R. K.(2002b). Acta Cryst. E58, o211-o214.
- [7] : Nečas, M., Dostál, J. & Slavik, K. (2002). Acta Cryst. E58, o1023-o1024.
- [8] : Voet, D. & Rich, A. (1970). Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol. 10, 183–265
- [9] : Cherouana. Aouatef , Bousseboua. Radja, Bendjeddou. Lamia, Dahaoui. Slimane, Lecomte. Claude .Acta Cryst. (2009). E65, o2285–o2286
- [10] : Iwasaki, H. (1974). Chem.lett. 5, 409-410.
- [11] : Brayon, R. F. & Tomita, K. (1962). Acta Cryst. 15, 1179-1182.
- [12] : Langer, V., Humel, K. (1978c). Acta Cryst. B34, 1157-1163.
- [13] : Kuleshova .L. N , Zorkii. L. N. Acta Cryst. (1980). B36, 2113-2115.
- [14] : Etter. M. C. (1990). Acc. Chem.Res. 95, 4601-4610.
- [15] : Etter. M. C, MacDonald .J. C, Bernstein. J. Acta Cryst. (1990). B46, 256-262.
- [16] : Bernstein .J, Davis .R. E, Shimoni.L, Chang. N. (1995). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 1555-1573.

**[17]** : Bernstein, J. Ganter.B , Grell. J, Hengst.U, Kuske . K, Pöschel. R (1997). Report Math-AL- 17- 1997. Université de technologie Dresden, Germany.

**[18]** : Grell. J , Bernstein. J , Tinhofer. G , Acta Cryst. (1999). B55, 1030-1043.

**[19]** : Lewis .T.C . , Tocher.D.A .Acta Cryst (2005).E61, o1052-o1054.

**[20]** : George, L. & Hardgrove J. R. Acta Cryst (1983). C39, 88-90

## *Conclusion générale*

Durant cette étude sur les composés hybrides à base d'amine, nous avons synthétisé et étudié deux structures contenant l'adénine comme matrice organique :

- ✓ Adéninium cytosinium sulfate.
- ✓ Adéninium diperchlorate monohydrate.

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

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

- Le composé adéninium cytosinium sulfate dans le système monoclinique formé de deux entités cationique ( $C_5H_6N_5^+$ ,  $C_4H_6N_3O^+$ ) et une entité anionique ( $SO_4^{2-}$ ).

Le réseau tridimensionnel formé par des différents types de liaisons hydrogène (N-H...O, N-H...N, et C-H...O) assure la jonction entre les entités de cette structure.

L'absence du cation adéninium dans la structure cytosinium hydrogène sulfate fait augmenter le nombre de liaisons hydrogène établie par ce dernier. Cela est dû à l'absence du cation adéninium dans la deuxième structure.

Dans l'adéninium cytosinium sulfate la majorité des liaisons hydrogène sont faites avec le cation adéninium par contre l'absence de l'adéninium dans cytosinium sulfate fait que ces liaisons s'établissent avec l'anion  $HSO_4$ . Cependant l'empilement cristallin dans les deux structures est similaire, il est formé des couches mixtes à base de cycle  $R^4_4(20)$  dans adéninium cytosinium sulfate et  $R^3_4(13)$  dans l'hydrogène sulfate.

Dans les deux structures adéninium cytosinium sulfate et adéninium hydrogène sulfate hémisulfate le cation adéninium adopte le même comportement vis-à-vis des liaisons hydrogène, d'autant plus que les anions sont "similaires". Cependant dans le cas de Aden- $HSO_4$ - $1/2SO_4$ , on note l'absence des liaisons cation-cation et donc des paires Hoogsteen. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un deuxième anion dans

cette structure qui forme plus de liaisons avec le cation adéninium et empêche le rapprochement d'un deuxième cations .

- Le deuxième composé adéninium diperchlorate monohydrate ( $C_5H_6N_5^{+2}$ ,  $2ClO_4^-$ ,  $H_2O$ ) cristallise dans le système triclinique P-1

L'étude structurale des liaisons hydrogène a mis en évidence l'existence de trois types de liaisons hydrogène moyenne : N-H...O, O-H...O, O-H...N, et une liaison faible de type C-H...O

L'absence de liaisons hydrogène cation-cation fait que dans la structure on n'observe ni chaînes, ni couches cationiques. L'empilement cristallin du composé adéninium diperchlorate monohydrate se présente sous forme de couches mixtes cation adéninium-anions perchlorate- eau, formées sur la base de liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...O et C-H...O. Les cations adéninium sont intercalés par les molécules d'eau suivant l'axe b et par les anions perchlorates suivant l'axe c

La jonction entre ces couches mixtes est assurée par le biais d'une seule liaison O1W-H1W...O6 entre la molécule d'eau et le deuxième anion perchlorate.

La substitution de l'anion perchlorate par l'anion chlorure a montré la présence de chaîne cationique en zig-zag dans la deuxième structure

L'empilement cristallin dans les deux structure est identique, il se présente sous forme de couches mixtes cation adéninium-anions perchlorate- eau dans la structure adéninium diperchlorate monohydrate, et cation adéninium- anion chlorure dans l'adéninium dichloride .

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

au niveau d'une structure cristalline et les liaisons hydrogène (désordre, variation des paramètres de la maille...).

## *Annexes*

*Annexe 1 :*  
*Le composé « adéniníum*  
*cytosíníum sulfate »*

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

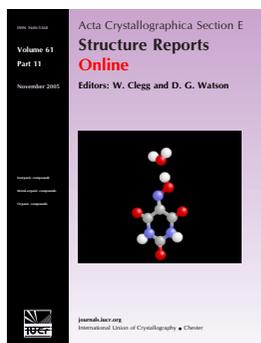
Editors: W.T.A. Harrison, J. Simpson and  
M. Weil

## Adeninium cytosinium sulfate

Aouatef Cherouana, Raja Bousboua, Lamia Bendjeddou, Slimane Dahaoui  
and Claude Lecomte

*Acta Cryst.* (2009). E65, o2285–o2286

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



*Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* is the IUCr's highly popular open-access structural journal. It provides a simple and easily accessible publication mechanism for the growing number of inorganic, metal-organic and organic crystal structure determinations. The electronic submission, validation, refereeing and publication facilities of the journal ensure very rapid and high-quality publication, whilst key indicators and validation reports provide measures of structural reliability. In 2007, the journal published over 5000 structures. The average publication time is less than one month.

Crystallography Journals **Online** is available from [journals.iucr.org](http://journals.iucr.org)

## Adeninium cytosinium sulfate

Aouatef Cherouana,<sup>a\*</sup> Raja Bousboua,<sup>a</sup> Lamia Bendjeddou,<sup>a</sup> Slimane Dahaoui<sup>b</sup> and Claude Lecomte<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et des Mesures Physico-Chimiques, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Mentouri de Constantine, 25000 Constantine, Algeria, and <sup>b</sup>Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation (CRM2), Université Henri Poincaré, Nancy 1, Faculté des Sciences, BP 70239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy CEDEX, France  
Correspondence e-mail: c\_aouatef@yahoo.fr

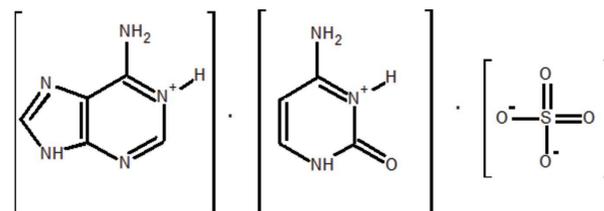
Received 24 August 2009; accepted 25 August 2009

Key indicators: single-crystal X-ray study;  $T = 100$  K; mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.001$  Å;  $R$  factor = 0.027;  $wR$  factor = 0.088; data-to-parameter ratio = 25.2.

In the title compound,  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O}^+ \cdot \text{SO}_4^{2-}$ , the adeninium ( $\text{AdH}^+$ ) and cytosinium ( $\text{CytH}^+$ ) cations and sulfate dianion are involved in a three-dimensional hydrogen-bonding network with four different modes, *viz.*  $\text{AdH}^+ \cdots \text{AdH}^+$ ,  $\text{AdH}^+ \cdots \text{CytH}^+$ ,  $\text{AdH}^+ \cdots \text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{CytH}^+ \cdots \text{SO}_4^{2-}$ . The adeninium cations form  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$  dimers through the Hoogsteen faces, generating a characteristic  $R_2^2(10)$  motif. This  $\text{AdH}^+ \cdots \text{AdH}^+$  hydrogen bond in combination with  $\text{AdH}^+ \cdots \text{CytH}^+$  H-bonds leads to two-dimensional cationic ribbons parallel to the  $a$  axis. The sulfate anions interlink the ribbons into a three-dimensional hydrogen-bonding network and thus reinforce the crystal structure.

## Related literature

Nucleobases possess multiple hydrogen-bonding sites (Saenger, 1984) and so can form an abundance of aggregates through hydrogen bonds, from dimers to infinite extended species, see: Jai-nhuknan *et al.* (1997); Bendjeddou *et al.* (2003); Smith *et al.* (2005); Sridhar & Ravikumar (2007). For protonated nucleobases in acid-base catalysis, see: Lippert (2005). For their use in the construction of highly ordered supramolecular nanostructures which are of interest for their potential applications as molecular devices, see: Lehn (1995); Gottarelli *et al.* (2000). Bond lengths in adeninium cations are dependent on the degree of protonation, see: Hingerty *et al.* (1981); Langer & Huml (1978). For bond angles in neutral adenine, see: Voet & Rich (1970). For related structures with a cytosinium cation, see: Prabakaran *et al.* (2001); Smith *et al.* (2005); Sridhar & Ravikumar (2008). For graph-set motifs, see: Bernstein *et al.* (1995). For hydrogen bonding, see: Jeffrey & Saenger (1991). For  $pK_a$  values for cytosine, see: Stecher (1968).



## Experimental

## Crystal data

$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5^+ \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O}^+ \cdot \text{SO}_4^{2-}$   
 $M_r = 344.33$   
 Monoclinic,  $P2_1/n$   
 $a = 9.180$  (2) Å  
 $b = 12.948$  (3) Å  
 $c = 11.328$  (3) Å  
 $\beta = 99.356$  (2)°

$V = 1328.6$  (5) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 4$   
 Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 0.29$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 100$  K  
 $0.39 \times 0.26 \times 0.12$  mm

## Data collection

Oxford Diffraction Xcalibur  
 Sapphire2 CCD diffractometer  
 Absorption correction: analytical  
 (*CrysAlis RED*; Oxford  
 Diffraction, 2008)  
 $T_{\min} = 0.921$ ,  $T_{\max} = 0.975$

57856 measured reflections  
 5843 independent reflections  
 5061 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.026$

## Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$   
 $wR(F^2) = 0.088$   
 $S = 1.04$   
 5843 reflections  
 232 parameters  
 8 restraints

H atoms treated by a mixture of  
 independent and constrained  
 refinement  
 $\Delta\rho_{\max} = 0.51$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\min} = -0.51$  e Å<sup>-3</sup>

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$\text{N1A}-\text{H1A} \cdots \text{O1}^{\text{i}}$	0.877 (10)	2.535 (10)	3.1036 (19)	123.3 (8)
$\text{N1A}-\text{H1A} \cdots \text{O4}^{\text{i}}$	0.877 (10)	1.928 (11)	2.7833 (17)	164.5 (11)
$\text{N1C}-\text{H1C} \cdots \text{O3}$	0.864 (9)	1.877 (10)	2.7350 (17)	172.0 (11)
$\text{N2C}-\text{H2C} \cdots \text{O1}^{\text{ii}}$	0.864 (11)	1.902 (11)	2.7596 (17)	171.8 (11)
$\text{N2A}-\text{H3A} \cdots \text{N7A}^{\text{iii}}$	0.873 (9)	2.081 (10)	2.9118 (18)	158.7 (12)
$\text{N3C}-\text{H3C} \cdots \text{O4}^{\text{iv}}$	0.882 (8)	1.835 (8)	2.7164 (17)	178.2 (11)
$\text{N2A}-\text{H4A} \cdots \text{O5C}^{\text{v}}$	0.858 (10)	2.102 (10)	2.8368 (18)	143.3 (9)
$\text{N2C}-\text{H4C} \cdots \text{O2}^{\text{iv}}$	0.864 (8)	1.901 (8)	2.7622 (17)	174.4 (11)
$\text{N9A}-\text{H9A} \cdots \text{O3}^{\text{vi}}$	0.872 (8)	1.870 (8)	2.7364 (17)	172.5 (12)
$\text{C2A}-\text{H2A} \cdots \text{O1}^{\text{i}}$	0.9300	2.3900	3.0553 (19)	128.00
$\text{C5C}-\text{H5C} \cdots \text{O2}^{\text{ii}}$	0.9300	2.4600	3.357 (2)	161.00
$\text{C6C}-\text{H6C} \cdots \text{N3A}^{\text{v}}$	0.9300	2.5300	3.447 (2)	170.00
$\text{C8A}-\text{H8A} \cdots \text{O5C}^{\text{iv}}$	0.9300	2.4200	3.245 (2)	148.00

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

Data collection: *CrysAlis CCD* (Oxford Diffraction, 2008); cell refinement: *CrysAlis RED* (Oxford Diffraction, 2008); data reduction: *CrysAlis RED*; program(s) used to solve structure: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1993); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997) and *Mercury* (Macrae *et al.*, 2006); software used to prepare material for publication: *PLATON* (Spek, 2009).

Technical support (X-ray measurements at SCDRX) from Université Henry Poincaré, Nancy 1, is gratefully acknowledged.

---

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: AT2867).

---

## References

- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. (1993). *J. Appl. Cryst.* **26**, 343–350.
- Bendjeddou, L., Cherouana, A., Dahaoui, S., Benali-Cherif, N. & Lecomte, C. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, o649–o651.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555–1573.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Gottarelli, G., Masiero, S., Mezzina, E., Pieraccini, S., Rabe, J. P., Samori, P. & Spada, G. P. (2000). *Chem. Eur. J.* **6**, 3242–3248.
- Hingerty, B. E., Einstein, J. R. & Wei, C. H. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 140–147.
- Jai-nhuknan, J., Karipides, A. G. & Cantrell, J. S. (1997). *Acta Cryst.* **C53**, 454–455.
- Jeffrey, G. A. & Saenger, W. (1991). In *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Berlin: Springer Verlag.
- Langer, V. & Huml, K. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1157–1163.
- Lehn, J. M. (1995). *Supramolecular Chemistry*, p. 121. Weinheim: VCH.
- Lippert, B. (2005). *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 54, edited by K. D. Karlin, pp. 385–447. New York: John Wiley and Sons.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453–457.
- Oxford Diffraction (2008). *CrysAlis CCD* and *CrysAlis RED*. Oxford Diffraction, Wroclaw, Poland.
- Prabakaran, P., Robert, J. J., Thomas Muthiah, P., Bocelli, G. & Righi, L. (2001). *Acta Cryst.* **C57**, 459–461.
- Saenger, W. (1984). *Principles of Nucleic Acid Structure*. New York: Springer Verlag.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Smith, G., Wermuth, U. D. & Healy, P. C. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o746–o748.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
- Sridhar, B. & Ravikumar, K. (2007). *Acta Cryst.* **C63**, o212–o214.
- Sridhar, B. & Ravikumar, K. (2008). *Acta Cryst.* **C64**, o566–o569.
- Stecher, P. G. (1968). Editor. *The Merck Index*, 8th ed., p. 319. Rahway: Merck and Co.
- Voet, D. & Rich, A. (1970). *Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.* **10**, 183–265.

## **supplementary materials**

*Acta Cryst.* (2009). E65, o2285-o2286 [ doi:10.1107/S1600536809034023 ]

## Adeninium cytosinium sulfate

A. Cherouana, R. Bousboua, L. Bendjeddou, S. Dahaoui and C. Lecomte

### Comment

Nucleobases can be protonated and thus form various cations. They possess multi-hydrogen-bonding sites and various tautomers (Saenger, 1984), such that they can form an abundance of aggregates through hydrogen bonds, from dimers to infinite extended species (Jai-nhuknan *et al.*, 1997; Bendjeddou *et al.*, 2003; Smith *et al.*, 2005; Sridhar & Ravikumar, 2007).

The protonated nucleobases are present in many biochemical processes, such as enzymatic reactions and the stabilization of triplex structures, and they play a key role in a newly emerging feature of nucleic acid chemistry, namely acid-base catalysis (Lippert, 2005). Their ability to form hydrogen-bonded networks is obviously the most important and interesting characteristic, because the self-assembly of hydrogen-bonded networks of these compounds or their derivatives has been used to design or construct highly ordered supramolecular nanostructures which are of interest for their potential applications as molecular devices (Lehn, 1995 & Gottarelli *et al.*, 2000).

The main purpose of the present study is to examine the hydrogen bonding engineered in crystal formed by two mono-protonated nucleobases and one dianion: adeninium cytosinium sulfate [AdH<sup>+</sup>, CytH<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>].

Adeninium cations can be either mono- or diprotonated and the bond lengths and angles are dependent on the degree of protonation (Hingerty *et al.*, 1981; Langer & Huml, 1978). This form contains three basic N atoms, the most basic site is N1, which accepts the first proton, and the next protonation occurs at N7 and then at N3.

The adeninium cation in this structure is monoprotated at N1 atom. The protonation on this site is evident from the C—N—C bond angle, indeed we note an increase in the C2A—N1A—C6A bond angle [123.35 (6)°] compared with the corresponding value found in the neutral adenine [119.8°; Voet & Rich, 1970]. The location of the H-atom bonded to N1 in a difference Fourier map and the successful refinement of its position confirms the protonation on this site.

Cytosine is quite a strong base (pKa1 = 1.6 and pKa2 = 12.2; Stecher, 1968) and, in the presence of acids, is readily protonated at the N3 ring position. The N3 protonation of the cytosine ring in [AdH<sup>+</sup>, CytH<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] is consistent with the larger C2C—N3C—C4C angle [124.30 (6)], and with the location of this H-atom in a difference Fourier map with the successful refinement of its position. The molecular geometries of the cytosinium cation are in good agreement with those of similar structures (Prabakaran *et al.*, 2001; Sridhar & Ravikumar, 2008; Smith *et al.*, 2005).

In the sulfate anion, S atom is linked to four equivalent short bonds of 1.4706 (10) Å to O1 and O2, 1.4895 (10) Å to O3 and 1.4905 (10) Å to O4, which confirm the absence of proton in this anion.

The asymmetric unit, of the title compound, is thus formed by one adeninium cation, one cytosinium cation and one sulfate dianion (Fig. 1).

The three-dimensional crystal structure is stabilized by thirteen hydrogen bonds with four different modes *viz.* AdH<sup>+</sup>...AdH<sup>+</sup>, AdH<sup>+</sup>...CytH<sup>+</sup>, AdH<sup>+</sup>...SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and CytH<sup>+</sup>...SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Table 1).

## supplementary materials

---

The alone  $\text{AdH}^+\cdots\text{AdH}^+$  hydrogen bond involving the Hoogsteen faces (atoms N2A and N7A) of the adeninium cation form a centrosymmetric dimer generating a characteristic  $R_2^2(10)$  motif (Bernstein *et al.*, 1995) (Fig. 2).

Cytosinium cation is linked to adeninium through three hydrogen bonds where O5C and C6C acts as acceptor and donor respectively (Table 1). The oxygen atom O5C is involving with two symmetric adeninium cations into a three-centred hydrogen-bonding pattern (Jeffrey & Saenger, 1991). The combination of this three-centred hydrogen bond with  $\text{N2A—H3A}\cdots\text{N7A}$  ( $\text{AdH}^+\cdots\text{AdH}^+$ ) generates a ring with  $R_3^2(7)$  motif (Fig. 2). The weak  $\text{C6C—H6C}\cdots\text{N3A}$  forms with  $\text{C8A—H8A}\cdots\text{O5C}$  a  $R_4^4(20)$  ring and interlink cations into a two-dimensional ribbons developing along  $a$  axis (Fig. 3).

$\text{AdH}^+\cdots\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{CytH}^+\cdots\text{SO}_4^{2-}$  hydrogen bonds ensure junction between the cationic ribbons into a three-dimensional hydrogen bonding network.

### Experimental

Colourless needle crystals of the title compound [ $\text{AdH}^+$ ,  $\text{CytH}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ], were obtained by slow evaporation at room temperature of an equimolar solution of adenine, cytosine and sulfuric acid.

### Refinement

All the H atoms were located in the difference electron density maps. All the H atoms attached to C were treated as riding with  $\text{C—H} = 0.93 \text{ \AA}$  (aromatic) with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ . The coordinate parameters of the H atoms attached to N were freely refined with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$ .

### Figures

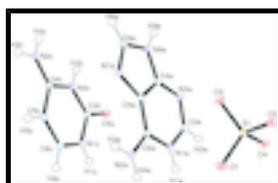


Fig. 1. The title molecule with the atom-numbering scheme. The displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level

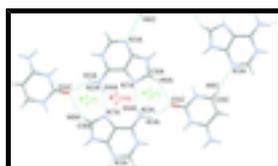


Fig. 2. The cation-cation ( $\text{AdH}^+\cdots\text{AdH}^+$  and  $\text{AdH}^+\cdots\text{CytH}^+$ ) hydrogen bonds.

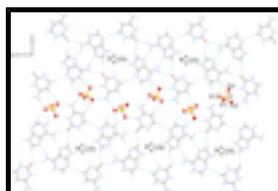


Fig. 3. Hydrogen bonding cationic two-dimensional ribbons. The axis  $a$  is directed downwards from the projection plane.

Adeninium cytosinium sulfate

Crystal data

$C_5H_6N_5^+ \cdot C_4H_6N_3O^+ \cdot SO_4^{2-}$	$F_{000} = 712$
$M_r = 344.33$	$D_x = 1.721 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/n$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Hall symbol: $-P 2_1n$	Cell parameters from 57856 reflections
$a = 9.180 (2) \text{ \AA}$	$\theta = 3.1\text{--}35.0^\circ$
$b = 12.948 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 0.29 \text{ mm}^{-1}$
$c = 11.328 (3) \text{ \AA}$	$T = 100 \text{ K}$
$\beta = 99.356 (2)^\circ$	Prism, colourless
$V = 1328.6 (5) \text{ \AA}^3$	$0.39 \times 0.26 \times 0.12 \text{ mm}$
$Z = 4$	

Data collection

Oxford Diffraction Xcalibur Sapphire2 CCD diffractometer	5843 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	5061 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Monochromator: graphite	$R_{\text{int}} = 0.026$
$T = 100 \text{ K}$	$\theta_{\text{max}} = 35.0^\circ$
$\varphi$ and $\omega$ scans	$\theta_{\text{min}} = 3.1^\circ$
Absorption correction: analytical (CrysAlis RED; Oxford Diffraction, 2008)	$h = -14 \rightarrow 14$
$T_{\text{min}} = 0.921$ , $T_{\text{max}} = 0.975$	$k = -20 \rightarrow 20$
57856 measured reflections	$l = -17 \rightarrow 18$

Refinement

Refinement on $F^2$	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.088$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0602P)^2 + 0.1819P]$
$S = 1.04$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
5843 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
232 parameters	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.51 \text{ e \AA}^{-3}$
8 restraints	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.51 \text{ e \AA}^{-3}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction correction: none

# supplementary materials

---

## Special details

**Experimental.** CrysAlis RED (Oxford Diffraction, 2008) Analytical numeric absorption correction using a multifaceted crystal model based on expressions derived by R.C. Clark & J.S. Reid.

**Geometry.** Bond distances, angles *etc.* have been calculated using the rounded fractional coordinates. All su's are estimated from the variances of the (full) variance-covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account in the estimation of distances, angles and torsion angles

**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 ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
N1A	0.89503 (7)	0.08114 (5)	0.15030 (6)	0.0102 (1)
N2A	0.93054 (8)	-0.04224 (5)	0.30191 (6)	0.0114 (2)
N3A	0.92695 (7)	0.26232 (5)	0.17622 (6)	0.0113 (2)
N7A	1.01108 (7)	0.14551 (5)	0.46688 (6)	0.0097 (1)
N9A	1.00189 (7)	0.30483 (5)	0.38697 (6)	0.0106 (2)
C2A	0.89521 (8)	0.18034 (6)	0.10957 (7)	0.0113 (2)
C4A	0.96300 (8)	0.23844 (5)	0.29397 (6)	0.0091 (2)
C5A	0.96826 (7)	0.14027 (5)	0.34460 (6)	0.0083 (2)
C6A	0.93243 (7)	0.05505 (5)	0.26787 (6)	0.0087 (1)
C8A	1.02951 (8)	0.24570 (5)	0.48772 (7)	0.0106 (2)
O5C	0.58498 (6)	0.24982 (4)	0.27802 (5)	0.0133 (2)
N1C	0.59982 (7)	0.08175 (5)	0.33878 (6)	0.0100 (1)
N2C	0.76585 (7)	0.18374 (5)	0.67114 (6)	0.0107 (2)
N3C	0.67261 (7)	0.21469 (5)	0.47342 (6)	0.0092 (1)
C2C	0.61681 (8)	0.18570 (5)	0.35794 (7)	0.0093 (2)
C4C	0.71397 (7)	0.14707 (5)	0.56532 (7)	0.0085 (2)
C5C	0.69956 (8)	0.03932 (5)	0.54009 (7)	0.0100 (2)
C6C	0.64100 (8)	0.01083 (5)	0.42725 (7)	0.0102 (2)
S1	0.27538 (2)	0.03329 (1)	0.11795 (2)	0.0083 (1)
O1	0.19268 (7)	-0.06314 (4)	0.12530 (5)	0.0137 (2)
O2	0.24941 (6)	0.10652 (4)	0.21156 (5)	0.0119 (1)
O3	0.43624 (6)	0.01038 (4)	0.13141 (5)	0.0122 (1)
O4	0.22552 (6)	0.07936 (4)	-0.00242 (5)	0.0115 (1)
H1A	0.8721 (13)	0.0315 (8)	0.0979 (9)	0.0123*
H2A	0.87069	0.19049	0.02747	0.0135*
H3A	0.9548 (13)	-0.0569 (10)	0.3778 (8)	0.0136*
H4A	0.9167 (13)	-0.0894 (8)	0.2481 (9)	0.0136*
H8A	1.05853	0.27310	0.56380	0.0127*
H9A	1.0154 (13)	0.3714 (6)	0.3849 (11)	0.0127*
H1C	0.5516 (12)	0.0640 (9)	0.2698 (8)	0.0120*
H2C	0.7866 (13)	0.1437 (9)	0.7326 (9)	0.0129*
H3C	0.6899 (12)	0.2814 (6)	0.4829 (10)	0.0111*

H4C	0.7671 (12)	0.2495 (6)	0.6843 (10)	0.0129*
H5C	0.72934	-0.00972	0.59907	0.0120*
H6C	0.62847	-0.05905	0.40948	0.0122*

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
N1A	0.0133 (2)	0.0090 (2)	0.0078 (3)	-0.0006 (2)	-0.0001 (2)	-0.0007 (2)
N2A	0.0175 (3)	0.0066 (2)	0.0096 (3)	-0.0002 (2)	0.0010 (2)	-0.0009 (2)
N3A	0.0146 (3)	0.0097 (2)	0.0088 (3)	-0.0012 (2)	-0.0001 (2)	0.0010 (2)
N7A	0.0122 (2)	0.0085 (2)	0.0080 (3)	-0.0007 (2)	0.0007 (2)	-0.0006 (2)
N9A	0.0145 (3)	0.0070 (2)	0.0098 (3)	-0.0019 (2)	0.0008 (2)	-0.0005 (2)
C2A	0.0141 (3)	0.0104 (3)	0.0087 (3)	-0.0007 (2)	-0.0002 (2)	0.0012 (2)
C4A	0.0107 (3)	0.0076 (3)	0.0089 (3)	-0.0010 (2)	0.0009 (2)	-0.0001 (2)
C5A	0.0101 (3)	0.0070 (2)	0.0077 (3)	-0.0005 (2)	0.0010 (2)	-0.0002 (2)
C6A	0.0097 (2)	0.0080 (2)	0.0082 (3)	0.0002 (2)	0.0010 (2)	-0.0002 (2)
C8A	0.0133 (3)	0.0093 (3)	0.0089 (3)	-0.0015 (2)	0.0006 (2)	-0.0006 (2)
O5C	0.0198 (3)	0.0095 (2)	0.0093 (3)	0.0003 (2)	-0.0017 (2)	0.0021 (2)
N1C	0.0126 (2)	0.0077 (2)	0.0088 (3)	-0.0007 (2)	-0.0013 (2)	-0.0008 (2)
N2C	0.0144 (3)	0.0091 (2)	0.0079 (3)	-0.0005 (2)	-0.0006 (2)	0.0002 (2)
N3C	0.0127 (2)	0.0064 (2)	0.0078 (3)	-0.0001 (2)	-0.0007 (2)	0.0001 (2)
C2C	0.0103 (3)	0.0081 (3)	0.0089 (3)	-0.0001 (2)	0.0002 (2)	-0.0002 (2)
C4C	0.0089 (2)	0.0082 (3)	0.0084 (3)	0.0000 (2)	0.0011 (2)	0.0009 (2)
C5C	0.0116 (3)	0.0072 (3)	0.0106 (3)	-0.0002 (2)	0.0004 (2)	0.0009 (2)
C6C	0.0113 (3)	0.0075 (3)	0.0116 (3)	-0.0007 (2)	0.0013 (2)	0.0003 (2)
S1	0.0115 (1)	0.0059 (1)	0.0067 (1)	0.0002 (1)	-0.0008 (1)	0.0003 (1)
O1	0.0199 (3)	0.0090 (2)	0.0111 (3)	-0.0048 (2)	-0.0008 (2)	0.0018 (2)
O2	0.0167 (2)	0.0094 (2)	0.0097 (3)	0.0013 (2)	0.0025 (2)	-0.0014 (2)
O3	0.0123 (2)	0.0111 (2)	0.0122 (3)	0.0025 (2)	-0.0013 (2)	-0.0024 (2)
O4	0.0174 (2)	0.0083 (2)	0.0076 (2)	0.0005 (2)	-0.0016 (2)	0.0019 (2)

Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

S1—O1	1.4706 (10)	N1C—C6C	1.3665 (12)
S1—O2	1.4706 (10)	N1C—C2C	1.3682 (12)
S1—O3	1.4895 (10)	N2C—C4C	1.3052 (12)
S1—O4	1.4905 (10)	N3C—C4C	1.3660 (12)
O5C—C2C	1.2281 (11)	N3C—C2C	1.3772 (13)
N1A—C2A	1.3649 (13)	N1C—H1C	0.864 (9)
N1A—C6A	1.3628 (12)	N2C—H4C	0.864 (8)
N2A—C6A	1.3184 (12)	N2C—H2C	0.864 (11)
N3A—C2A	1.3077 (12)	N3C—H3C	0.882 (8)
N3A—C4A	1.3568 (12)	C4A—C5A	1.3921 (12)
N7A—C8A	1.3245 (12)	C5A—C6A	1.4101 (12)
N7A—C5A	1.3787 (12)	C2A—H2A	0.9300
N9A—C4A	1.3616 (12)	C8A—H8A	0.9300
N9A—C8A	1.3634 (12)	C4C—C5C	1.4260 (12)
N1A—H1A	0.877 (10)	C5C—C6C	1.3548 (13)
N2A—H4A	0.858 (10)	C5C—H5C	0.9300

## supplementary materials

N2A—H3A	0.873 (9)	C6C—H6C	0.9300
N9A—H9A	0.872 (8)		
O1—S1—O4	107.88 (3)	N3A—C4A—C5A	126.85 (6)
O1—S1—O2	111.16 (3)	N3A—C4A—N9A	127.46 (6)
O1—S1—O3	109.72 (3)	N9A—C4A—C5A	105.70 (6)
O3—S1—O4	108.98 (3)	N7A—C5A—C4A	110.74 (6)
O2—S1—O3	109.20 (3)	N7A—C5A—C6A	131.12 (6)
O2—S1—O4	109.87 (3)	C4A—C5A—C6A	118.14 (6)
C2A—N1A—C6A	123.35 (6)	N1A—C6A—N2A	120.63 (6)
C2A—N3A—C4A	112.24 (6)	N2A—C6A—C5A	125.47 (6)
C5A—N7A—C8A	103.57 (6)	N1A—C6A—C5A	113.89 (6)
C4A—N9A—C8A	106.43 (6)	N7A—C8A—N9A	113.57 (7)
C2A—N1A—H1A	118.3 (7)	N3A—C2A—H2A	117.00
C6A—N1A—H1A	118.3 (7)	N1A—C2A—H2A	117.00
H3A—N2A—H4A	122.0 (11)	N7A—C8A—H8A	123.00
C6A—N2A—H3A	118.8 (8)	N9A—C8A—H8A	123.00
C6A—N2A—H4A	118.7 (7)	O5C—C2C—N3C	121.54 (6)
C4A—N9A—H9A	128.6 (8)	O5C—C2C—N1C	122.74 (7)
C8A—N9A—H9A	124.7 (8)	N1C—C2C—N3C	115.72 (6)
C2C—N1C—C6C	122.27 (7)	N2C—C4C—N3C	118.78 (6)
C2C—N3C—C4C	124.30 (6)	N2C—C4C—C5C	123.24 (7)
C6C—N1C—H1C	121.6 (8)	N3C—C4C—C5C	117.98 (7)
C2C—N1C—H1C	115.7 (8)	C4C—C5C—C6C	117.72 (7)
C4C—N2C—H2C	121.4 (7)	N1C—C6C—C5C	121.94 (6)
H2C—N2C—H4C	117.2 (10)	C4C—C5C—H5C	121.00
C4C—N2C—H4C	120.6 (7)	C6C—C5C—H5C	121.00
C2C—N3C—H3C	114.5 (7)	C5C—C6C—H6C	119.00
C4C—N3C—H3C	120.9 (7)	N1C—C6C—H6C	119.00
N1A—C2A—N3A	125.53 (7)		

### Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )

<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H	H $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> $\cdots$ <i>A</i>	<i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>
N1A—H1A $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0.877 (10)	2.535 (10)	3.1036 (19)	123.3 (8)
N1A—H1A $\cdots$ O4 <sup>i</sup>	0.877 (10)	1.928 (11)	2.7833 (17)	164.5 (11)
N1C—H1C $\cdots$ O3	0.864 (9)	1.877 (10)	2.7350 (17)	172.0 (11)
N2C—H2C $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0.864 (11)	1.902 (11)	2.7596 (17)	171.8 (11)
N2A—H3A $\cdots$ N7A <sup>iii</sup>	0.873 (9)	2.081 (10)	2.9118 (18)	158.7 (12)
N3C—H3C $\cdots$ O4 <sup>iv</sup>	0.882 (8)	1.835 (8)	2.7164 (17)	178.2 (11)
N2A—H4A $\cdots$ O5C <sup>v</sup>	0.858 (10)	2.102 (10)	2.8368 (18)	143.3 (9)
N2C—H4C $\cdots$ O2 <sup>iv</sup>	0.864 (8)	1.901 (8)	2.7622 (17)	174.4 (11)
N9A—H9A $\cdots$ O3 <sup>vi</sup>	0.872 (8)	1.870 (8)	2.7364 (17)	172.5 (12)
C2A—H2A $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0.9300	2.3900	3.0553 (19)	128.00
C5C—H5C $\cdots$ O2 <sup>ii</sup>	0.9300	2.4600	3.357 (2)	161.00
C6C—H6C $\cdots$ N3A <sup>v</sup>	0.9300	2.5300	3.447 (2)	170.00
C8A—H8A $\cdots$ O5C <sup>iv</sup>	0.9300	2.4200	3.245 (2)	148.00

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

Fig. 1

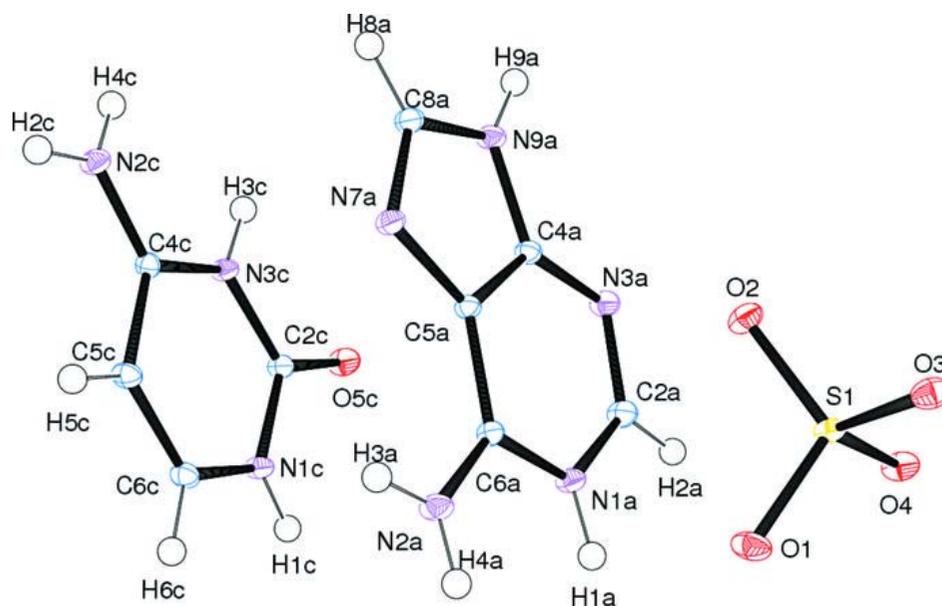




Fig. 3

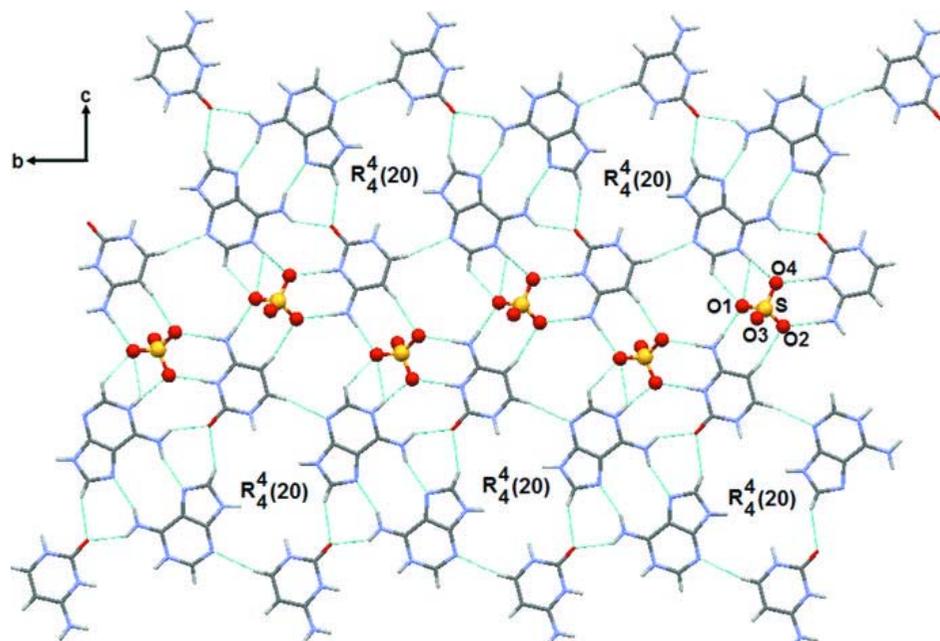


Tableau IV : Graphe unitaire et binaire du composé adéninium cytosinium sulfate.

	a N1A_H1A ....O1	b N1A_H1A ....O4	c N1C_H1C ....O3	d N2C_H2C ....O1	e N2A_H3A ....N7A	F N3C_H3C ....O4	g N2A_H4A ....O5C	h N2C_H4C ....O2	i N9A_H9A ....O3	j C2A_H2A ....O1	k C5C_H5C ....O2	l C6C_H6C ....N3A	m C8A_H8A ....O5C
a N1A_H1A....O1	<b>D (ā)</b>	R (āb̄)	D (ā c̄)	D (ā d̄)	D (ā ē)	D (ā f̄)	D (gā)	D (hā)	C (ā ī)	R (ā j̄)	D (ā k̄)	D (ī ā)	Pas de contact
b N1A_H1A....O4		<b>D (b̄)</b>	D (b̄ c̄)	D (b̄ d̄)	D (b̄ ē)	D (b̄ f̄)	D (b̄ ḡ)	D (b̄ h̄)	C (b̄ ī)	R (b̄ j̄)	D (b̄ k̄)	D (ī b̄)	Pas de contact
c N1C_H1C....O3			<b>D (c̄)</b>	R (c̄ d̄ c̄ d̄)	Pas de contact	D (c̄ f̄)	D (c̄ ḡ)	C (c̄ h̄)	D (c̄ ī)	D (c̄ j̄)	R (c̄ k̄ c̄ k̄)	D (c̄ l̄)	D (m̄ c̄)
d N2C_H2C....O1				<b>D (d̄)</b>	Pas de contact	C (d̄ f̄)	D (ḡ d̄)	C (d̄ h̄)	D (d̄ ī)	D (d̄ j̄)	R (d̄ k̄)	D (ī d̄)	D (m̄ d̄)
e N2A_H3A....N7A					<b>R (ēē)</b>	Pas de contact	D (ē ḡ)	Pas de contact	D (ē ī)	D (ē j̄)	Pas de contact	D (ē l̄)	D (ē m̄)
f N3C_H3C....O4						<b>D (f̄)</b>	D (ḡ f̄)	R (f̄ h̄)	D (f̄ ī)	D (f̄ j̄)	C (k̄ f̄ k̄)	D (f̄ l̄)	D (m̄ f̄)
g N2A_H4A....O5C							<b>D (ḡ)</b>	D (ḡ h̄)	D (ḡ ī)	D (ḡ j̄)	D (ḡ k̄)	C (l̄ ḡ l̄)	D (ḡ m̄)
h N2C_H4C....O2								<b>D (h̄)</b>	D (ī h̄)	D (j̄ h̄)	C (k̄ h̄)	D (h̄ l̄)	D (m̄ h̄)
i N9A_H9A....O3									<b>D (ī)</b>	D (ī j̄)	D (ī k̄)	D (ī l̄)	D (m̄ ī)
j C2A_H2A....O1										<b>D (j̄)</b>	D (j̄ k̄)	D (ī j̄)	D (ī m̄)
k C5C_H5C....O2											D (k̄)	D (k̄ l̄)	D (m̄ k̄)
l C6C_H6C....N3A												<b>D (l̄)</b>	D (m̄ l̄)
m C8A_H8A....O5C													<b>D (m̄)</b>

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate.

Type de liaison hydrogène	A N1A-H1A....O1		b N1A-H1A....O4		c N1C-H1C....O3	
	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif
A N1A-H1A....O1		D		$R^2_1(4)$		$D^2_2(5)$
B N1A-H1A....O4		$R^2_1(4)$		D		$D^2_2(5)$
C N1C-H1C....O3		$D^2_2(5)$		$D^2_2(5)$		D

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate.

	d N2C-H2C....O1		e N2A-H3A....N7A		f N3C-H3C....O4	
	Representation graphique	Graphe quantitatif	Representation graphique	Graphe quantitatif	Representation graphique	Graphe quantitatif
A N1A-H1A....O1		$D^1_2(3)$		$D^2_2(7)$		$D^2_2(5)$
B N1A-H1A....O4		$D^2_2(5)$		$D^2_2(7)$		$D^1_2(3)$
C N1C-H1C....O3		$R^4_4(20)$	Pas de contact	Pas de contact		$D^2_2(5)$

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate.

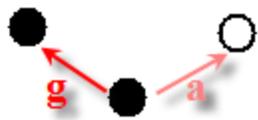
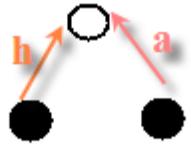
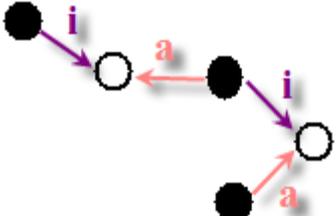
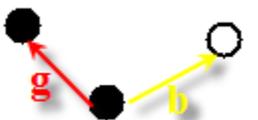
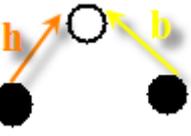
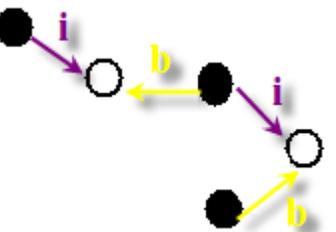
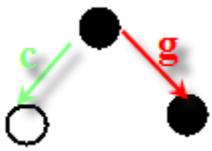
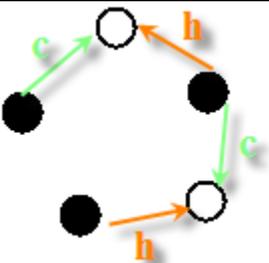
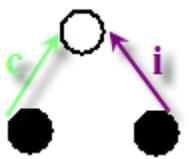
	g N2A-H4A....O5C		h N2C-H4C....O2		i N9A-H9A....O3	
	Representation graphique	Graphe quantitatif	Representation graphique	Graphe quantitatif	Representation graphique	Graphe quantitatif
a N1A-H1A....O1		$D^2_2(7)$		$D^2_2(5)$		$C^2_2(9)$
b N1A-H1A....O4		$D^2_2(7)$		$D^2_2(5)$		$C^2_2(9)$
c N1C-H1C....O3		$D^2_2(6)$		$C^1_2(10)$		$D^1_2(3)$

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate.

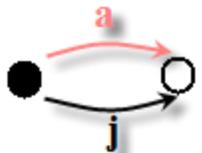
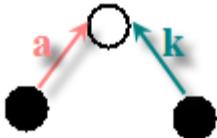
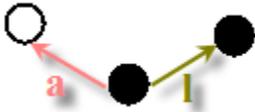
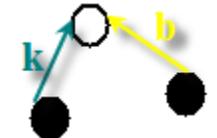
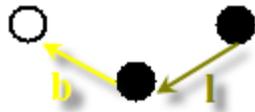
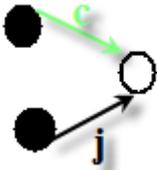
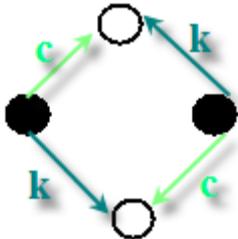
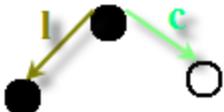
	j C2A-H2A....O1		k C5C-H5C....O2		l C6C-H6C....N3A	
	Representation graphique	Graphe quantitatif	Representation graphique	Graphe quantitatif	Representation graphique	Graphe quantitatif
a N1A-H1A....O1		$R^1_2(5)$		$D^2_2(5)$		$D^2_2(6)$
b N1A-H1A....O4		$R^2_2(7)$		$D^2_2(5)$		$D^2_2(6)$
c N1C-H1C....O3		$D^2_2(5)$		$R^4_4(17)$		$D^2_2(6)$

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate.

Type de liaison hydrogène	a N1A-H1A....O1		b N1A-H1A....O4		c N1C-H1C....O3	
	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif
d N2C-H2C....O1		$D^1_2(3)$		$D^2_2(5)$		$R^4_4(20)$
e N2A-H3A....N7A		$D^2_2(7)$		$D^2_2(7)$	Pas de contact	Pas de contact
f N3C-H3C....O4		$D^2_2(5)$		$D^1_2(3)$		$D^2_2(5)$

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate.

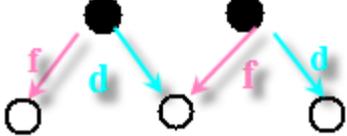
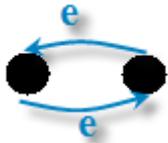
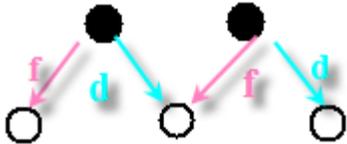
Type de liaison hydrogène	d N2C-H2C....O1		e N2A-H3A....N7A		f N3C-H3C....O4	
	Representation graphique	Graphe quantitatif	Representation graphique	Graphe quantitatif	Representation graphique	Graphe quantitatif
d N2C-H2C....O1		D	Pas de contact	Pas de contact		$C^2_2(10)$
e N2A-H3A....N7A	Pas de contact	Pas de contact		$R^2_2(10)$	Pas de contact	Pas de contact
f N3C-H3C....O4		$C^2_2(10)$	Pas de contact	Pas de contact		D

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate.

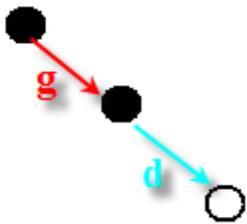
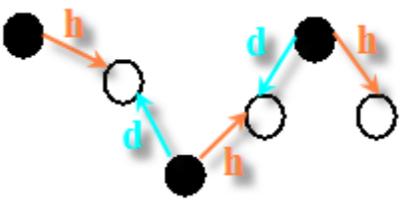
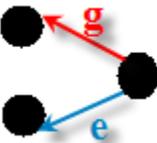
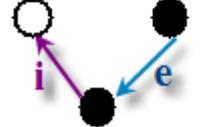
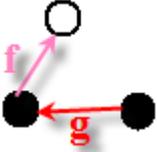
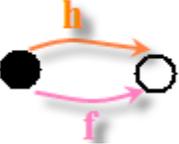
Type de liaison hydrogène	g N2A-H4A....O5C		h N2C-H4C....O2		i N9A-H9A....O3	
	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif
d N2C-H2C....O1		$D^2_2(8)$		$C^2_2(6)$		$D^2_2(5)$
e N2A-H3A....N7A		$D^2_2(5)$	Pas de contact	Pas de contact		$D^2_2(6)$
f N3C-H3C....O4		$D^2_2(6)$		$R^2_2(8)$		$D^2_2(5)$

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate.

Type de liaison hydrogène	j C2A-H2A....O1		k C5C-H5C....O2		l C6C-H6C....N3A	
	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif
d N2C-H2C....O1		$D^1_2(3)$		$R^2_2(8)$		$D^2_2(8)$
e N2A-H3A....N7A		$D^2_2(8)$	Pas de contact	Pas de contact		$D^2_2(6)$
f N3C-H3C....O4		$D^2_2(5)$		$C^2_2(8)$		$D^2_2(8)$

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate.

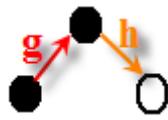
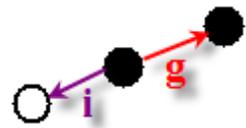
Type de liaison hydrogène	g N2A-H4A....O5C		h N2C-H4C....O2		i N9A-H9A....O3	
	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif
G N2A-H4A....O5C		D		$D^2_2(8)$		$D^2_2(9)$
H N2C-H4C....O2		$D^2_2(8)$		D		$D^2_2(5)$
I N9A-H9A....O3		$D^2_2(9)$		$D^2_2(5)$		D

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate.

Type de liaison hydrogène	j C2A-H2A....O1		k C5C-H5C....O2		l C6C-H6C....N3A	
	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif
g N2A-H4A....O5C		$D^2_2(8)$		$D^2_2(8)$		$C^2_2(11)$
h N2C-H4C....O2		$D^2_2(5)$		$C^1_2(6)$		$D^2_2(8)$
i N9A-H9A....O3		$D^2_2(8)$		$D^2_2(5)$		$D^2_2(6)$

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate.

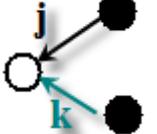
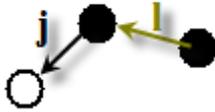
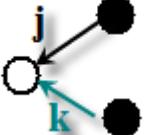
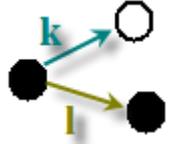
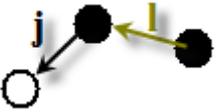
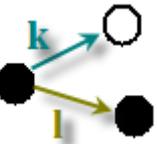
Type de liaison hydrogène	j C2A-H2A....O1		k C5C-H5C....O2		l C6C-H6C....N3A	
	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif	Représentation graphique	Graphe quantitatif
J C2A-H2A....O1		D		$D^2_2(5)$		$D^2_2(5)$
K C5C-H5C....O2		$D^2_2(5)$		D		$D^2_2(6)$
L C6C-H6C....N3A		$D^2_2(5)$		$D^2_2(6)$		D

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate

Type de liaison hydrogène	m C8A-H8A....O5C		Type de liaison hydrogène	m C8A-H8A....O5C	
	Représentation graphique	Graphe quantitatif		Représentation graphique	Graphe quantitatif
j C2A-H2A....O1		$D^2_2(9)$	g N2A-H4A....O5C		$D^1_2(3)$
k C5C-H5C....O2		$D^2_2(8)$	h N2C-H4C....O2		$D^2_2(8)$
l C6C-H6C....N3A		$D^2_2(7)$	i N9A-H9A....O3		$D^2_2(6)$

Tableau v : Graphes binaires quantitatifs et représentations graphiques du composé adéninium cytosinium sulfate.

Type de liaison hydrogène	m C8A-H8A....O5C		Type de liaison hydrogène	m C8A-H8A....O5C	
	Representation graphique	Graphe quantitatif		Representation graphique	Graphe quantitatif
D N2C-H2C....O1		$D^2_2(8)$	a N1A-H1A....O1	Pas de contact	Pas de contact
E N2A-H3A....N7A		$D^2_2(5)$	b N1A-H1A....O4	Pas de contact	Pas de contact
F N3C-H3C....O4		$D^2_2(6)$	c N1C-H1C....O3		$D^2_2(6)$
			m C8A-H8A....O5C		D

Tableau VI : liaisons covalentes dans le composé adéninium cytosinium sulfate :

L C	→ a	← a	→ b	← b	→ c	← c	→ d	← d	→ e	← e	→ f	← f	→ g	← g	→ h	← h	→ i	← i	→ j	← j	→ k	← k	→ l	← l	→ m	← m
← a	0	0	0	0	2	0	0	0	4	0	2	0	4	0	2	0	6	0	0	0	2	0	0	3	pc	pc
→ a	0	0	0	2	0	2	0	0	0	4	0	2	0	4	0	2	0	2	0	0	0	2	3	0	pc	pc
← b	0	0	0	0	2	0	2	0	4	0	0	0	4	0	2	0	6	0	3	0	2	0	0	3	pc	pc
→ b	0	2	0	0	0	2	0	2	0	4	0	0	0	4	0	2	0	2	0	2	0	2	3	0	pc	pc
← c	2	0	2	0	0	0	6	0	pc	pc	2	0	0	3	2	0	0	0	2	0	4	0	3	0	0	3
→ c	0	2	0	2	0	0	0	2	pc	pc	0	2	3	0	0	2	0	0	0	2	0	2	0	3	3	0
← d	0	0	2	0	6	0	0	0	pc	pc	4	0	0	5	2	0	2	0	0	0	4	0	5	0	0	5
→ d	0	0	0	2	0	2	0	0	pc	pc	0	2	5	0	0	2	0	2	0	0	0	2	0	5	5	0
← e	4	0	4	0	Pc	pc	pc	pc	0	4	pc	pc	2	0	pc	pc	6	3	5	5	pc	pc	3	5	6	2
→ e	0	4	0	4	Pc	pc	pc	pc	4	0	pc	pc	0	2	pc	pc	3	6	5	5	pc	pc	5	3	2	6
← f	2	0	0	0	2	0	4	0	pc	pc	0	0	0	3	4	0	2	0	2	0	4	0	5	0	0	3
→ f	0	2	0	0	0	2	0	2	pc	pc	0	0	3	0	0	2	0	2	0	2	0	2	0	5	3	0
← g	4	0	4	0	0	3	0	5	2	0	0	3	0	0	5	0	6	0	5	0	0	5	0	4	0	0
→ g	0	4	0	4	3	0	5	0	0	2	3	0	0	0	0	5	0	6	0	5	5	0	4	0	0	0
← h	2	0	2	0	2	0	2	0	pc	pc	4	0	5	0	0	0	2	0	2	0	4	0	5	0	0	5
→ h	0	2	0	2	0	2	0	2	pc	pc	0	2	0	5	0	0	0	2	0	2	0	0	0	5	5	0
← i	6	0	6	0	0	0	2	0	6	3	2	0	6	0	2	0	0	0	2	0	2	0	0	3	3	0

L C	→ a	← a	→ b	← b	→ c	← c	→ d	← d	→ e	← e	→ f	← f	→ g	← g	→ h	← h	→ i	← i	→ j	← j	→ k	← k	→ l	← l	→ m	← m
→ j	0	2	0	2	0	0	0	2	3	6	0	2	0	6	0	2	0	0	0	2	0	2	3	0	0	3
← j	0	0	3	0	2	0	0	0	5	5	2	0	5	0	2	0	2	0	0	0	2	0	0	2	6	0
→ j	0	0	0	2	0	2	0	0	5	5	0	2	0	5	0	2	0	2	0	0	0	2	2	0	0	6
← k	2	0	2	0	4	0	4	0	pc	pc	4	0	0	5	4	0	2	0	2	0	0	0	3	0	0	5
→ k	0	2	0	2	0	2	0	2	pc	pc	0	2	5	0	0	0	0	2	0	2	0	0	0	3	5	0
← l	0	3	0	3	3	0	5	0	3	5	5	0	0	4	5	0	0	3	0	2	3	0	0	0	0	4
→ l	3	0	3	0	0	3	0	5	5	3	0	5	4	0	0	5	3	0	2	0	0	3	0	0	4	0
← m	pc	pc	pc	Pc	0	3	0	5	6	2	0	3	0	0	0	5	3	0	6	0	0	5	0	4	0	0
→ m	pc	pc	pc	Pc	3	0	5	0	2	6	3	0	0	0	5	0	0	3	0	6	5	0	4	0	0	0

pc : pas de contact

*Annexe 2 :*  
*Le composé « adéninium*  
*diperchlorate monohydrate. »*

**Tableau I: Positions atomiques et facteur d'agitation thermique isotrope ( $\text{\AA}^2$ )**

	x	y	z	Uiso*/Ueq
Cl1	0.33279 (5)	0.30710 (4)	0.04552 (3)	0.01327 (9)
Cl2	1.09324 (6)	-0.26954 (5)	0.47950 (4)	0.02026 (10)
O1	0.51253 (15)	0.16090 (13)	0.05104 (11)	0.0164 (2)
O3	0.19895 (17)	0.24352 (15)	0.02382 (12)	0.0219 (2)
O1W	0.77351 (17)	-0.41909 (14)	0.27028 (11)	0.0171 (2)
H1W	0.813 (3)	-0.467 (2)	0.3293 (14)	0.026*
H2W	0.772 (3)	-0.491 (2)	0.2212 (15)	0.026*
O6	1.17552 (18)	-0.44963 (15)	0.50396 (12)	0.0253 (3)
O4	0.39045 (19)	0.40062 (17)	-0.05847 (12)	0.0260 (3)
N7	0.94507 (18)	-0.20153 (15)	0.18781 (12)	0.0115 (2)
H7	0.925 (3)	-0.2947 (16)	0.1984 (17)	0.014*
O8	1.22444 (17)	-0.25612 (16)	0.35726 (12)	0.0243 (3)
N1	0.47567 (18)	0.20674 (16)	0.32797 (12)	0.0136 (2)
H1	0.3485 (15)	0.255 (2)	0.3736 (16)	0.016*
O2	0.22791 (18)	0.42363 (15)	0.16683 (12)	0.0249 (3)
N9	1.07014 (18)	-0.01557 (16)	0.12463 (12)	0.0125 (2)
H9	1.160 (2)	0.022 (2)	0.0925 (16)	0.015*
O7	0.89276 (18)	-0.21990 (18)	0.47495 (13)	0.0340 (3)
N3	0.75769 (19)	0.25924 (16)	0.20715 (12)	0.0137 (2)
C6	0.5739 (2)	0.02852 (19)	0.30278 (14)	0.0127 (3)
C4	0.8639 (2)	0.08254 (18)	0.18903 (14)	0.0113 (3)
C5	0.7847 (2)	-0.03552 (17)	0.22922 (13)	0.0111 (3)
N10	0.4777 (2)	-0.06853 (18)	0.34464 (14)	0.0191 (3)
H4	0.3471 (15)	-0.014 (2)	0.3856 (17)	0.023*
H3	0.544 (3)	-0.1787 (13)	0.3170 (18)	0.023*

C2	0.5652 (2)	0.31363 (19)	0.27759 (14)	0.0145 (3)
H2	0.4802	0.4369	0.2954	0.017*
C8	1.1140 (2)	-0.18626 (19)	0.12685 (14)	0.0128 (3)
H8	1.247	-0.2816	0.09	0.015*
O5	1.0760 (3)	-0.1576 (2)	0.58063 (17)	0.0708 (7)

**Tableau II: Distances interatomiques [Å] et angles de liaisons [°]****Distances :**

Cl1—O4	1.4365 (12)	N1—C6	1.3571 (18)
Cl1—O1	1.4390 (10)	N1—C2	1.3672 (18)
Cl1—O2	1.4394 (12)	N9—C8	1.3426 (18)
Cl1—O3	1.4444 (11)	N9—C4	1.3703 (18)
Cl2—O5	1.4188 (14)	N3—C2	1.2989 (19)
Cl2—O8	1.4248 (12)	N3—C4	1.3488 (17)
Cl2—O6	1.4447 (11)	C6—N10	1.3132 (18)
Cl2—O7	1.4482 (13)	C6—C5	1.4100 (19)
N7—C8	1.3153 (18)	C4—C5	1.3785 (18)
N7—C5	1.3755 (17)		

**Angles :**

O4—Cl1—O1	109.82 (7)	C8—N9—C4	108.35 (12)
O4—Cl1—O2	109.34 (8)	C2—N3—C4	112.49 (12)
O1—Cl1—O2	109.11 (7)	N10—C6—N1	122.01 (13)
O4—Cl1—O3	109.49 (7)	N10—C6—C5	125.58 (14)
O1—Cl1—O3	109.55 (6)	N1—C6—C5	112.41 (12)
O2—Cl1—O3	109.51 (7)	N3—C4—N9	127.08 (12)
O5—Cl2—O8	110.54 (11)	N3—C4—C5	126.56 (13)
O5—Cl2—O6	109.79 (8)	N9—C4—C5	106.34 (12)
O8—Cl2—O6	109.14 (7)	N7—C5—C4	107.30 (12)
O5—Cl2—O7	109.50 (11)	N7—C5—C6	133.50 (12)
O8—Cl2—O7	109.08 (7)	C4—C5—C6	119.16 (13)
O6—Cl2—O7	108.76 (8)	N3—C2—N1	124.90 (13)
C8—N7—C5	108.30 (11)	N7—C8—N9	109.69 (12)
C6—N1—C2	124.12 (13)		

**Tableau III : Facteurs d'agitation thermique anisotropies (Å<sup>2</sup>)**

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

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cl1	0.01111 (16)	0.01178 (15)	0.01719 (17)	-0.00504 (12)	-0.00561 (12)	0.00262 (12)
Cl2	0.0252 (2)	0.01278 (17)	0.01499 (17)	-0.00111 (14)	-0.00784 (15)	0.00029 (13)
O1	0.0113 (5)	0.0132 (5)	0.0194 (5)	-0.0013 (4)	-0.0048 (4)	-0.0001 (4)
O3	0.0191 (6)	0.0204 (6)	0.0349 (7)	-0.0129 (5)	-0.0146 (5)	0.0079 (5)
O1W	0.0191 (5)	0.0136 (5)	0.0197 (5)	-0.0082 (4)	-0.0070 (4)	0.0015 (4)
O6	0.0249 (6)	0.0129 (5)	0.0240 (6)	0.0005 (5)	-0.0043 (5)	0.0053 (5)
O4	0.0264 (6)	0.0315 (7)	0.0299 (7)	-0.0195 (6)	-0.0140 (5)	0.0192 (5)
N7	0.0098 (5)	0.0086 (5)	0.0136 (6)	-0.0026 (4)	-0.0035 (4)	0.0015 (4)
O8	0.0184 (6)	0.0258 (6)	0.0312 (7)	-0.0129 (5)	-0.0085 (5)	0.0124 (5)
N1	0.0078 (5)	0.0118 (6)	0.0163 (6)	-0.0019 (4)	-0.0018 (5)	0.0009 (4)
O2	0.0198 (6)	0.0181 (6)	0.0255 (6)	0.0015 (5)	-0.0075 (5)	-0.0067 (5)
N9	0.0089 (5)	0.0120 (5)	0.0159 (6)	-0.0050 (5)	-0.0034 (5)	0.0020 (4)
O7	0.0120 (6)	0.0350 (7)	0.0348 (7)	-0.0009 (5)	0.0015 (5)	0.0161 (6)
N3	0.0132 (6)	0.0107 (5)	0.0168 (6)	-0.0048 (5)	-0.0058 (5)	0.0019 (4)
C6	0.0108 (6)	0.0124 (6)	0.0136 (6)	-0.0040 (5)	-0.0043 (5)	0.0013 (5)
C4	0.0102 (6)	0.0113 (6)	0.0117 (6)	-0.0041 (5)	-0.0041 (5)	0.0005 (5)
C5	0.0100 (6)	0.0099 (6)	0.0117 (6)	-0.0030 (5)	-0.0037 (5)	0.0016 (5)
N10	0.0109 (6)	0.0135 (6)	0.0268 (7)	-0.0048 (5)	-0.0008 (5)	0.0018 (5)
C2	0.0148 (7)	0.0104 (6)	0.0170 (7)	-0.0042 (5)	-0.0062 (5)	0.0008 (5)
C8	0.0104 (6)	0.0125 (6)	0.0137 (6)	-0.0033 (5)	-0.0047 (5)	0.0012 (5)
O5	0.1369 (18)	0.0214 (7)	0.0485 (10)	-0.0036 (9)	-0.0681 (12)	-0.0052 (5)

tableau IV : Graphe qualitatif unitaire et binaire du composé adéninium diperchlorate monohydrate.

	a N1- H1...O6	B N1-H1...O7	c O1W- H1W...O6	d O1W- H2...O4	e O1W- H2W...N3	f N10- H3...O1W	g N10-H4...O7	h N7-H7...O2	i N7- H7...O1W	j N9- H9...O3	k N9- H9...O1	l C2- H2...O6	m C2- H2...O8	n C8-H8...O4
a N1-H1...O6	D( $\bar{a}$ )	D( $\bar{a}\bar{b}$ )	D( $\bar{a}\bar{c}$ )	Pas de contact	D( $\bar{e}\bar{a}$ )	D( $\bar{a}\bar{f}$ )	R( $\bar{a}\bar{g}\bar{a}\bar{b}$ )	D( $\bar{a}\bar{h}$ )	D( $\bar{a}\bar{i}$ )	D( $\bar{a}\bar{j}$ )	D( $\bar{a}\bar{k}$ )	R( $\bar{a}\bar{l}$ )	R( $\bar{a}\bar{m}$ )	D( $\bar{a}\bar{n}$ )
b N1-H1...O7		D( $\bar{b}$ )	D( $\bar{b}\bar{e}$ )	Pas de contact	D( $\bar{e}\bar{b}$ )	D( $\bar{b}\bar{f}$ )	R( $\bar{b}\bar{g}\bar{b}\bar{g}$ )	D( $\bar{b}\bar{h}$ )	D( $\bar{b}\bar{i}$ )	D( $\bar{b}\bar{j}$ )	D( $\bar{b}\bar{k}$ )	R( $\bar{b}\bar{l}\bar{b}\bar{l}$ )	R( $\bar{b}\bar{m}\bar{b}\bar{m}$ )	D( $\bar{b}\bar{n}$ )
c O1W-H1W...O6			D( $\bar{c}$ )	D( $\bar{c}\bar{d}$ )	D( $\bar{c}\bar{e}$ )	D( $\bar{f}\bar{c}$ )	D( $\bar{c}\bar{g}$ )	Pas de contact	D( $\bar{i}\bar{c}$ )	Pas de contact	Pas de contact	D( $\bar{c}\bar{l}$ )	Pas de contact	Pas de contact
d O1W-H2...O4				D( $\bar{d}$ )	D( $\bar{d}\bar{e}$ )	D( $\bar{d}\bar{f}$ )	Pas de contact	D( $\bar{d}\bar{h}$ )	D( $\bar{d}\bar{i}$ )	D( $\bar{d}\bar{j}$ )	D( $\bar{d}\bar{k}$ )	Pas de contact	Pas de contact	D( $\bar{d}\bar{n}$ )
e O1W-H2W...N3					D( $\bar{e}$ )	C( $\bar{e}\bar{f}\bar{e}$ )	D( $\bar{e}\bar{g}$ )	D( $\bar{e}\bar{h}$ )	C( $\bar{e}\bar{i}\bar{e}$ )	D( $\bar{e}\bar{j}$ )	D( $\bar{e}\bar{k}$ )	D( $\bar{e}\bar{l}$ )	D( $\bar{e}\bar{m}$ )	D( $\bar{e}\bar{n}$ )
f N10-H3...O1W						D( $\bar{f}$ )	D( $\bar{f}\bar{g}$ )	D( $\bar{h}\bar{f}$ )	R( $\bar{f}\bar{i}$ )	D( $\bar{j}\bar{f}$ )	D( $\bar{k}\bar{f}$ )	D( $\bar{l}\bar{f}$ )	D( $\bar{m}\bar{f}$ )	D( $\bar{n}\bar{f}$ )
g N10-H4...O7							D( $\bar{g}$ )	D( $\bar{h}\bar{g}$ )	D( $\bar{i}\bar{g}$ )	D( $\bar{j}\bar{g}$ )	D( $\bar{k}\bar{g}$ )	R( $\bar{g}\bar{l}\bar{g}\bar{l}$ )	R( $\bar{g}\bar{m}\bar{g}\bar{m}$ )	D( $\bar{n}\bar{g}$ )
h N7-H7...O2								D( $\bar{h}$ )	D( $\bar{h}\bar{i}$ )	C( $\bar{j}\bar{h}\bar{j}$ )	R( $\bar{k}\bar{h}\bar{k}\bar{h}$ )	D( $\bar{l}\bar{h}$ )	D( $\bar{m}\bar{h}$ )	R( $\bar{h}\bar{n}\bar{h}\bar{n}$ )
i N7-H7...O1W									D( $\bar{i}$ )	D( $\bar{j}\bar{i}$ )	D( $\bar{k}\bar{i}$ )	D( $\bar{l}\bar{i}$ )	D( $\bar{m}\bar{i}$ )	D( $\bar{n}\bar{i}$ )
j N9-H9...O3										D( $\bar{j}$ )	D( $\bar{k}\bar{j}$ )	D( $\bar{l}\bar{j}$ )	D( $\bar{m}\bar{j}$ )	R( $\bar{n}\bar{j}$ )
k N9-H9...O1											D( $\bar{k}$ )	D( $\bar{l}\bar{k}$ )	D( $\bar{m}\bar{k}$ )	R( $\bar{n}\bar{k}$ )
l C2-H2...O6												D( $\bar{l}$ )	R( $\bar{l}\bar{m}$ )	D( $\bar{n}\bar{l}$ )
m C2-H2...O8													D( $\bar{m}$ )	D( $\bar{n}\bar{m}$ )
n C8-H8...O4														D( $\bar{n}$ )

Tableau V : Graphe quantitatif du composé adéninium diperchlorate monohydrate.

	a N1-H1...O6	B N1- H1...O7	c O1W- H1W...O6	d O1W- H2...O4	e O1W- H2W...N3	f N10- H3...O1W	g N10- H4...O7	h N7- H7...O2	i N7- H7...O1W	j N9- H9...O3	K N9- H9...O1	l C2- H2...O6	m C2- H2...O8	n C8- H8...O4
a N1-H1...O6	<b>D</b>	$R^4_2(8)$	$D^1_2(3)$	Pas de contact	$D^2_2(6)$	$D^2_2(7)$	$R^4_4(16)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(9)$	$R^1_2(6)$	$R^2_2(7)$	$D^2_2(9)$
b N1-H1...O7		<b>D</b>	$D^2_2(5)$	Pas de contact	$D^2_2(6)$	$D^2_2(7)$	$R^1_2(6)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(9)$	$R^4_4(14)$	$R^4_4(14)$	$D^2_2(9)$
c O1W-H1W...O6			<b>D</b>	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(4)$	$D^2_2(5)$	Pas de contact	$D^2_2(4)$	Pas de contact	Pas de contact	$D^1_2(3)$	Pas de contact	Pas de contact
d O1W-H2...O4				<b>D</b>	$D^2_1(3)$	$D^2_2(4)$	Pas de contact	Pas de contact	$D^2_2(4)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	Pas de contact	Pas de contact	$D^1_2(3)$
e O1W-H2W...N3					<b>D</b>	$C^4_4(12)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(7)$	$C^3_3(9)$	$D^2_2(6)$	$D^2_2(6)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	$D^2_2(7)$
f N10-H3...O1W						<b>D</b>	$D^2_2(5)$	$D^2_2(8)$	$R^1_2(7)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(9)$
g N10-H4...O7							<b>D</b>	$D^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(9)$	$R^4_4(18)$	$R^4_4(18)$	$D^2_2(9)$
h N7-H7...O2								<b>D</b>	$D^2_1(3)$	$C^3_3(10)$	$R^4_4(16)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(9)$	$R^4_4(14)$
i N7-H7...O1W									<b>D</b>	$D^2_2(7)$	$D^2_2(7)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(6)$
j N9-H9...O3										<b>D</b>	$D^2_1(3)$	$D^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$R^4_4(14)$
k N9-H9...O1											<b>D</b>	$D^2_2(8)$	$D^2_2(8)$	$R^2_2(7)$
l C2-H2...O6												<b>D</b>	$R^2_1(4)$	$D^2_2(9)$
m C2-H2...O8													<b>D</b>	$D^2_2(9)$
n C8-H8...O4														<b>D</b>

Tableau VI : Liaisons covalente dans le composé adéninium diperchlorate monohydrate.

LC	→ a	← a	→ b	← b	→ c	← c	→ d	← d	→ e	← e	→ f	← f	→ g	← g	→ h	← h	→ i	← i	→ j	← j	→ k	← k	→ l	← l	→ m	← m	$\bar{n}$	$\bar{n}$
↑ a	0	0	0	0	0	0	pc	pc	0	3	4	0	4	0	5	0	5	0	6	0	6	0	3	0	3	0	6	0
↓ a	0	0	0	0	0	0	pc	pc	3	0	0	4	0	4	0	5	0	5	0	6	0	6	0	3	0	3	0	6
↑ b	0	0	0	0	2	0	pc	pc	0	3	4	0	4	0	5	0	5	0	6	0	6	0	3	0	3	0	6	0
↓ b	0	0	0	0	0	2	pc	pc	3	0	0	4	0	0	0	5	0	5	0	6	0	6	0	3	0	3	0	6
↑ c	0	0	2	0	0	0	2	0	2	0	1	0	2	0	pc	pc	0	1	pc	pc	pc	pc	0	0	pc	pc	pc	pc
↓ c	0	0	0	2	0	0	0	2	0	2	0	1	0	2	pc	pc	1	0	pc	pc	pc	pc	0	0	pc	pc	pc	pc
↑ d	pc	pc	pc	Pc	2	0	0	0	0	0	0	1	pc	pc	2	0	0	1	2	0	2	0	pc	pc	pc	pc	0	0
↓ d	pc	pc	pc	pc	0	2	0	0	0	0	1	0	pc	pc	0	2	1	0	0	2	0	2	pc	pc	pc	pc	0	0
↑ e	0	3	0	3	2	0	0	0	0	0	0	1	0	5	0	4	1	0	3	0	3	0	2	0	2	0	4	0
↓ e	3	0	3	0	0	2	0	0	0	0	1	0	5	0	4	0	0	1	0	3	0	3	0	2	0	2	0	4
↑ f	4	0	4	0	1	0	0	1	0	1	0	0	2	0	5	0	5	0	6	0	6	0	5	0	5	0	6	0
↓ f	0	4	0	4	0	1	1	0	1	0	0	0	0	2	0	5	0	0	0	6	0	6	0	5	0	5	0	6
↑ g	4	0	4	0	2	0	pc	pc	0	5	2	0	0	0	5	0	5	0	6	0	6	0	5	0	5	0	6	0
↓ g	0	4	0	0	0	2	pc	pc	5	0	0	2	0	0	0	5	0	5	0	6	0	6	0	2	0	2	0	6
↑ h	5	0	5	0	Pc	Pc	2	0	0	4	5	0	5	0	0	0	0	0	4	0	4	0	6	0	6	0	3	0
↓ h	0	5	0	5	Pc	pc	0	2	4	0	0	5	0	5	0	0	0	0	4	0	4	0	6	0	6	0	2	0
↑ i	5	0	5	0	0	1	0	1	1	0	5	0	5	0	0	0	0	0	4	0	4	0	5	0	5	0	3	0

LC	→ a	← a	→ b	← b	→ c	← c	→ d	← d	→ e	← e	→ f	← f	→ g	← g	→ h	← h	→ i	← i	→ j	← j	→ k	← k	→ l	← l	→ m	← m	$\vec{n}$	$\hat{n}$
→ i	0	5	0	5	1	0	1	0	0	1	0	0	0	5	0	0	0	0	0	4	0	4	0	5	0	5	0	2
← j	6	0	6	0	Pc	pc	2	0	3	0	6	0	6	0	4	0	4	0	0	0	0	0	5	0	5	0	3	0
→ j	0	6	0	6	Pc	pc	0	2	0	3	0	6	0	6	0	4	0	4	0	0	0	2	0	5	0	5	0	2
← k	6	0	6	0	Pc	pc	2	0	3	0	6	0	6	0	4	0	4	0	0	0	0	0	5	0	5	0	3	0
→ k	0	6	0	6	Pc	pc	0	2	0	3	0	6	0	6	0	4	0	4	0	2	0	0	0	5	0	5	0	2
← l	3	0	3	0	0	0	pc	pc	2	0	5	0	5	0	6	0	5	0	5	0	5	0	0	0	0	0	6	0
→ l	0	3	0	3	0	0	pc	pc	0	2	0	5	0	2	0	6	0	5	0	5	0	5	0	0	0	2	0	6
← m	3	0	3	0	Pc	pc	pc	pc	2	0	5	0	5	0	6	0	5	0	5	0	5	0	0	0	0	0	6	0
→ m	0	3	0	3	Pc	pc	pc	pc	0	2	0	5	0	2	0	6	0	5	0	5	0	5	0	2	0	0	0	6
$\vec{n}$	6	0	6	0	Pc	pc	0	0	4	0	6	0	6	0	3	0	3	0	3	0	3	0	6	0	6	0	0	0
$\hat{n}$	0	6	0	6	Pc	pc	0	0	0	4	0	6	0	6	0	2	0	2	0	2	0	2	0	6	0	6	0	0

**Pc: pas de contact.**

**Tableau VII : Etude comparative des distances et angles de liaisons avec adéninium dinitrate (diprotoné ) et adéninium cytosinium sulfate (adénine monoprotoné et l'adénine.**

Distance (Å)	Adéninium diperchlorate monohydrate.	Adéninium dinitrate[20]	Adéninium cytosinium sulfate[9]	Adénine
N(1)-C(2)	1.3672(18)	1.362	1.3667(9)	1.332
C(2)-N(3)	1.2989(19)	1.299	1.3085(9)	1.315
N(3)-C(4)	1.3485(17)	1.352	1.3582(9)	1.349
C(4)-C(5)	1.3787(18)	1.373	1.3929(9)	1.365
C(5)-C(6)	1.410(2)	1.411	1.4112(9)	1.404
C(6)-N(1)	1.3568(18)	1.358	1.3632(9)	1.346
C(6)-N(10)	1.3133(18)	1.305	1.3197(8)	1.341
C(5)-N(7)	1.3755(17)	1.380	1.3801(9)	1.388
N(7)-C(8)	1.3149(18)	1.324	1.3256(8)	1.297
C(8)-N(9)	1.3429(18)	1.324	1.3643(9)	1.365
N(9)-C(4)	1.3702(18)	1.324	1.3626(9)	1.370
<b>Angles de liaisons (°)</b>				
C(6)-N(1)-C(2)	<b>124.12(13)</b>	<b>124.0</b>	<b>123.34(6)</b>	<b>119.8</b>
C(8)-N(7)-C(5)	<b>108.31(11)</b>	<b>124.0</b>	103.59(5)	104.4
C(2)-N(3)-C(4)	112.49(12)	124.0	112.28(6)	111.0
C(8)-N(9)-C(4)	108.35(12)	124.0	106.42(5)	104.8
N(7)-C(5)-C(4)	107.30(12)	124.0	110.69(5)	110.7
N(7)-C(5)-C(6)	133.51(12)	133.5	131.13(6)	133.9
C(4)-C(5)-C(6)	119.14(13)	119.0	118.17(6)	115.4
N(7)-C(8)-N(9)	109.69(12)	110.6	113.56(6)	113.4
N(3)-C(4)-N(9)	127.09(13)	126.2	127.46(6)	128.3
N(3)-C(4)-C(5)	126.57(13)	127.1	126.80(6)	126.9
N(9)-C(4)-C(5)	106.33(12)	106.7	105.74(6)	126.9
N(10)-C(6)-N(1)	122.02(13)	120.9	120.66(6)	126.9
N(10)-C(6)-C(5)	125.56(14)	126.6	125.43(6)	122.7
N(1)-C(6)-C(5)	112.42(12)	112.5	113.89(6)	118.1
N(3)-C(2)-N(1)	124.89(14)	125.6	125.50(6)	128.8

## *Résumé*

## Résumé

Le présent travail a été réalisé au sein de l'unité de recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) au département de Chimie de l'Université Mentouri- Constantine, dans le cadre de l'étude des composés hybrides.

Nous avons synthétisé et étudié deux structures :

- La première un mélange de deux bases adénine et cytosine en présence d'acide sulfurique.
- La deuxième à base d'adénine et acide perchlorique.

➤ Dans la première structure, l'étude détaillée des interactions intermoléculaires a mis en évidence la présence de trois types de liaisons hydrogène modérées de type N-H...O, N-H...N et faible de type C-H...O. Le réseau tridimensionnel formé par ces différents types de liaisons hydrogène qui assurent la jonction entre les entités de cette structure.

➤ la deuxième structure est constituée d'une entité cationiques de deux entités anioniques et d'une molécule d'eau. L'édifice cristallin est principalement basé sur des liaisons hydrogène modérées de type N-H...O et O-H...O, O-H...N, et faibles de type C-H...O.

Le réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène est présenté par des couches mixtes anions-cations, parallèlement au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  reliées par des liaisons hydrogène modérées entre le cation adéninium et l'anion perchlorate, ainsi que la molécule d'eau qui joue un rôle essentiel dans le maintien des couches cationique selon l'axe  $\vec{c}$ .

La théorie de Bernstein et de Grell appelée méthode des graphes nous a permis de construire les graphes qualitatifs et quantitatifs du modèle des liaisons hydrogène de ces deux composés pour mieux comprendre leurs empilements cristallin.

# Abstract

The present work has been realized in the unit of search ( URCHEMS) at Mentouri –Constantine university , within the framework of the study of the hybrid compounds.

We have synthesis and study three hybrid compounds

- The first is a mixture of two bases adenine and cytosine in the presence of sulphate anion.
- The second is based by adenine and perchlorate anion.
  - In the first structure detailed study of intermolecular interactions put in evidence the presence of three types of hydrogen bonds moderate type N-H...O, N-H...N and weak type C-H...O. Three-dimensional network formed by these different types of hydrogen bonds assures the junction between entities of this structure.
  - The second structure constituted of a cationic entity and an anionic entity based of hydrogen bonds moderate of type N-H...O , O-H...O , O-H...N , and weak of type C-H...O.

The two-dimensional network of hydrogen bonds is presented by mixed anion-cation layers parallel to the plane  $(\vec{a}, \vec{b})$  connected by moderate hydrogen bonds between the cation adéninium and perchlorate anion ; the molecule water has played a key role in maintaining cation layers along the  $\vec{c}$  axis

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

## ملخص

تم إنجاز هذا العمل بمخبر الأبحاث ( URCHEMS ) بمعهد الكيمياء التابع لجامعة منتوري بقسنطينة، و الذي يندرج ضمن دراسة المركبات الهجينة المتكونة من الأحماض الأمينية قمنا بتركيب و دراسة مركبين هجينين جديدين :

الأول : مزيج من الأساسين أدنين و سيتوزين مع حمض السولفيريك.

الثاني : الأساس أدنين مع حمض البركلوريك.

• في المركب الأول الدراسة المفصلة للتفاعلات الواقعة بين الجزيئات بينت وجود ثلاثة أنواع من الروابط الهيدروجينية المتوسطة من نوع  $N-H...N$ ,  $N-H...O$ , و ضعيفة  $C-H...O$  الشبكة ثلاثية الأبعاد المكونة من ه ه الروابط الهيدروجينية المختلفة تحقق الترابط بين مختلف جزيئات ه هذه البنية.

• المركب الثاني يتألف من جزء كاتيوني و جزء أنيوني. تماسك البنية مؤمن بواسطة شبكة ثلاثية الأبعاد من الروابط الهيدروجينية المتوسطة من نوع  $N-H...O$ ,  $O-H...O$ ,  $O-H...N$  و الضعيفة من نوع  $C-H...O$ .

الشبكة ثنائية الأبعاد للروابط الهيدروجينية مبنية بطبقات مختلطة من نوع كاتيون أنيون للمستوي  $(\vec{a}, \vec{b})$  مؤمنة بواسطة روابط هيدروجينية متوسطة بين الكاتيون أدنينيوم و الأنيون باركلورات و جزيء الماء الذي يلعب دور أساسي في ترابط الطبقات الكاتيونية حسب المحور  $\vec{c}$

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