

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

UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE

Année : 2007

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

Série :

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté devant
L'UNIVERSITE MENTOURI de CONSTANTINE

Pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER

Spécialité : chimie d'analyse, synthèse et environnement

Par

FARAH SARA

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

Soutenu le : 10/09/2007

Mr. H. MERAZIG

Professeur à l'Université Mentouri-Constantine

Mme L. BENDJEDDOU

Maitre de Conférences à l'Université Mentouri-Constantine

Mr. A. MOUSSER

Professeur à l'Université Mentouri-Constantine

Mme A. CHEROUANA

Maitre de Conférences à l'Université Mentouri-Constantine

Mr D. ROUAG

Professeur à l'Université Mentouri-Constantine

Président

Rapporteur

Examineur

Examinatrice

Examineur

Dédicaces:

A mes parents,

A Mes frères et Sœurs,

A toute ma famille,

A mes amis,

Et à tout ceux que j'aime et j'estime.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire de Chimie Moléculaire, du contrôle de l'environnement et de Mesures physico-chimiques (L C E. M. P) de département de Chimie à l'université Mentouri-Constantine, sous la direction de Mme L.BENDJEDDOU, maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine. Qu'il me soit permis de la remercier très sincèrement et de lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide précieuse et compétence, ses enseignements et ses conseils avisés. C'est avec une extrême gentillesse, qu'elle a toujours fait preuve d'une grande disponibilité.

Je remercie Mr. H. MERAZIG, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

J'exprime toute ma gratitude à Mr. M. A. MOUSSER, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tien à adresser mes plus vifs remerciements à Mme A. CHEROUANA, maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes sincères remerciements à Mr D. ROUAG, Professeur à l'université Mentouri de Constantine qui m'honneur par sa présence parmi les membres de jury.

Enfin, à tous, ceux et celles qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'il trouve ici mes vifs remerciements.

SOMMAIRE

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

Première partie

Chapitre I : *Les liaisons hydrogène*

I- Introduction	3
II – Définition	4
III- liaisons intermoléculaire	4
III-1- Liaison hydrogène forte	5
III-2- Liaison hydrogène moyenne (modérée)	5
III-3- Liaison hydrogène faible	7
III-4- Les différentes configurations d'une liaison hydrogène	7
IV- La liaison hydrogène intramoléculaire	9
V- le désordre de la liaison hydrogène	10
V-1- Désordre de conformation	10
V-2- Désordre de configuration	10

Chapitre II : *Graphes du modèles des liaisons hydrogène*

1- Introduction	12
II- Définition du graphe	13
III- Les graphes à différents niveaux	14
III-1- Graphe binaire de base	15
III-2- Graphe binaire de complexe	15

Deuxième partie

Chapitre I : *Etude structurale et liaisons hydrogène du composé désordonné Tétram-carboxyphenylammonium tétra perchlorate* $4C_7H_8NO_2^+ \cdot 4 ClO_4^-$

I- Introduction.....	16
II- Partie expérimentale.....	17
III- Etude cristallographique.....	17
III-1-Enregistrement des intensités	17
III-2-Résolution et affinement de la structure.....	17
IV- Description de la structure.....	19
IV-1-a- La partie anionique.....	20
IV-1-b- La partie cationique.....	21
V- Les liaisons hydrogène dans le composé TMCPATP.....	23
V-1- Environnement des anions.....	25
V-1-a- Environnement de l'entité anionique Cl(1)O ₄ ⁻	25
V-1-b- Environnement de l'entité anionique Cl(2)O ₄ ⁻	26
V-1-c- Environnement de l'entité anionique Cl(3)O ₄ ⁻	26
V-1-d- Environnement de l'entité anionique Cl(4)O ₄ ⁻	27
V-2- Environnement des cations	28
V-2-a- Environnement de l'entité cationique A	28
V-2-b- Environnement de l'entité cationique B	29
V-2-c- Environnement de l'entité cationique C	30
V-2-d- Environnement de l'entité cationique D	31
VI- Graphes du modèle des liaisons hydrogène du composé TMCPATP.....	33
VII-1- Liaisons hydrogène de type O-H...O	33
VII-2- Liaisons hydrogène de type N-H...O.....	34
VI-2-a- Liaison hydrogène de type N-H...O entre cations.....	34
VI-2-b- Liaisons hydrogène de type N-H...O entre cation-anion.....	36
VII-3- liaisons hydrogène de type C-H...O	41
VI-3-a- Liaison hydrogène de type C-H...O entre cations.....	41
VI-3-b - Liaison hydrogène de type C-H...O entre cations et anions.....	43
VII- Etude comparative.....	57
VII- Conclusion.....	60

Chapitre II : *Etude structurale et liaisons hydrogène du composé*
Bis (m-carboxyphenylammonium) oxalate
 $2 C_7H_8NO_2^+ \cdot C_2O_4^{2-}$

I- Introduction.....	61
II- Partie expérimentale.....	62
III- Etude cristallographique.....	62
III-1-Enregistrement des intensités.....	62
III-2-Résolution et affinement de la structure.....	62
IV- Description de la structure.....	64
IV-1- La partie anionique	65
IV-2- La partie cationique.....	65
V- Les liaisons hydrogènes dans BMCPAO.....	66
V-1- Environnement de l'anion.....	66
V-2- Environnement du cation organique.....	67
VI- Graphes et modèles des liaisons hydrogène du composé MCPAHO.....	67
VII-1- Liaisons hydrogène de type O-H...O.....	67
VII-2- Liaisons hydrogène de type N-H...O.....	68
VII-3- Liaisons hydrogène de type C-H...O.....	68
VII- Etude comparative.....	73
VIII- Conclusion	76
Conclusion générale.....	77
Références.....	79
Annexes.....	83
Résumé.....	96

Introduction générale

Au fil du temps, la chimie est devenue une science omniprésente, selon l'adage : "la chimie est dans tout et réciproquement" et sa contribution au progrès et au bien-être de l'Homme est incomparable. Longue serait la liste des inventions et innovations qui, sans elle, n'auraient jamais vu le jour non seulement dans son propre domaine mais aussi dans d'autres domaines à savoir : Physique, Biologie, Science de la vie, ...etc. Pour s'en convaincre, il suffit d'évoquer quelques exemples : les transistors, les supraconducteurs H.T, le code génétique, les pesticides, les principes actifs pharmaceutiques, les cosmétiques, ...etc. La chimie est au carrefour de plusieurs disciplines avec lesquelles elle développe des interfaces où elle s'y révèle indispensable pour fournir les matières premières, élucider les relations propriétés - structure. C'est l'importance de la chimie au sein de ces interfaces qui la positionnera soit comme : "science centrale" ou comme "discipline - outil", lui permettant ainsi d'affirmer son identité et de délimiter son espace épistémologique.

La chimie et la biologie font aujourd'hui partie de notre environnement quotidien, ces deux disciplines étant à la croisée de nombreuses industries et de nombreux secteurs, tel que la pharmacie, l'agroalimentaire, l'environnement, la biotechnologie, constituant autant de domaines dans les quels les professionnels de la chimie et la biologie exercent leurs activités. La chimie organique d'hier s'étend aujourd'hui aux molécules biologiques, aux molécules inorganiques et aux macromolécules. Elle crée des édifices plus ou moins complexes jusqu'à l'élaboration d'une chaîne supramoléculaire fondée sur des interactions diverse entre molécules et explique leurs propriétés.

La combinaison d'entités organiques et inorganiques au sein d'un même composé offre des perspectives remarquables tant en termes de réactivité chimique que de propriétés physiques, c'est comme ça en associant deux entités organique et minérale, une nouvelle classe, les hybrides est apparue. Dans le domaine des composés hybrides, un pas important a été franchi avec l'apparition de composés hybrides organiques-inorganiques auto-organisés par la liaison hydrogène [1].

Les liaisons hydrogène sont d'une importance capitale pour les processus biologiques, elles sont énergétiquement plus faibles que les liaisons covalentes, leur effet cumulatif renforce la forme tridimensionnelle des macromolécules et maintient leur structure. La faiblesse de ces liaisons responsable de la souplesse et de la dynamique qui sont nécessaires à la

flexibilité des biomolécules, leurs confère, leurs capacité de reconnaissance, donc leurs très haute spécificité.

L'importance potentielle de la liaison hydrogène dans les structures et les fonctions des macromolécules biologiques a été prédite par les premiers investigateurs, tel que Pauling, Corey et Branson [2], Pauling et Corey [3] (hélices et les feuillet des protéines), et Witson et Crick [4] (la liaison hydrogène entre les bases azotées de la molécules d'ADN).

A cette période les protéines et les acides nucléiques ne pouvaient pas être étudiés à un niveau qui révèle les caractéristiques de cette liaison, ce qui a incité les nombreuses études de la liaison hydrogène dans les petites molécules biologique qui composent ces macromolécules.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire fait partie d'une investigation systématique sur les composés hybrides riches en liaisons hydrogène, à base d'acides aminés en interactions avec un acide minéral et un acide organique, dont les propriétés structurales et physico-chimique servent de mime pour comprendre le comportement de certains macromolécules biologiques in vivo.

Ce travail est structuré en deux parties distinctes:

✦ La première partie comprend deux chapitres, dans le premier on donne un aperçu sur les liaisons hydrogène. Le deuxième chapitre est relatif à la méthode des graphes (théorie de Bernstein), l'outil utilisé pour décrire un réseau de liaisons hydrogène.

✦ La deuxième partie est consacrée à la synthèse, la caractérisation par diffraction des Rayons X et l'étude structurale, ainsi qu'à la construction des graphes du modèle de liaisons hydrogènes de deux composés originaux à base d'acide 3-aminobenzoïque, qui sont:

1- Tétra m-carboxyphenyl ammonium perchlorate de formule $4C_7H_8NO_2^+ \cdot 4ClO_4^-$.

2- Bis (m-carboxyphenyl ammonium) oxalate de formule $2C_7H_8NO_2^+ \cdot C_2O_4^{2-}$.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

PREMIERE PARTIE

Chapitre I

Les liaisons hydrogène

I- Introduction :

La liaison hydrogène est vue comme une liaison faible la plus importante et dominante dans les processus biologique, avant de procéder à la représentation de cette liaison, il est évident de mentionner l'importance des liaisons chimiques faibles dans le monde vivant.

L'inventaire des matériaux biochimiques, renseigne sur les molécules organiques définies et dans la structure est établie par le lien d'atomes via des liaisons covalentes. Toutefois, l'organisation cellulaire n'est en rien expliquée par l'accumulation de ces molécules dans un volume restreint. Les interactions qui régissent cette organisation sont des liaisons «faibles» qui sont : les interactions de van der Waals, les liaisons hydrophobes, les liaisons hydrogène et les liaisons ioniques. Elles seules permettent la flexibilité et la plasticité des structures cellulaires et des macromolécules biologiques. Toutes ces interactions faibles sont basées sur l'attraction entre charges électriques. Nous les retrouverons, entre autres, comme facteurs d'organisation de la structure des polypeptides, dans les interactions protéines-ARN et ADN et ainsi que dans les réactions enzyme-substrat.

Les liaisons faibles (hydrogène) régissent également l'organisation des membranes biologiques et l'interaction entre les messagers chimiques et les récepteurs membranaires [5].

Ces liaisons faibles sont caractérisées par:

- 1- Une grande vitesse de formation, ce qui rend inutile l'utilisation d'un catalyseur pour les établir ou les rompre.
- 2- L'énergie (enthalpie) et la multiplicité suffisantes pour former des structures, des organisations moléculaires et des phénomènes de reconnaissance de haute spécificité, par exemple, dans l'interaction d'un ligand peptidique avec un site qui lui est complémentaire (tel un récepteur), plusieurs épitopes (site d'organisation moléculaire restreinte dans une structure complexe) moléculaires établissent entre eux des liaisons faibles assurant la cohésion du complexe. De même, la reconnaissance spécifique d'un antigène par un anticorps est dictée par de multiples liaisons faibles établies par la complémentarité des structures des deux partenaires.
- 3- Le jeu des différentes liaisons faibles, surtout celui des interactions hydrophobes, est déterminant pour assurer la stabilité des assemblages macromoléculaires: protéines, acides nucléiques et chromatine, membranes biologiques...etc.
- 4- L'énergie des liaisons faibles n'est toutefois pas suffisante pour créer des interactions qui amèneraient la cristallisation des composants cellulaires ou la création de réseaux

moléculaires rigides interdisant la flexibilité, la fluidité et les phénomènes de diffusion nécessaires à l'entretien de l'activité biologique.

II - Définition :

Une liaison hydrogène résulte d'une interaction entre un atome d'hydrogène **H** lié à un atome électronégatif **D** et un atome électronégatif **A** porteur d'un doublet d'électrons libres ou bien des électrons π polarisables [6-8].

D-H...A

Avec :

D-H : c'est la distance entre l'atome donneur et l'atome d'hydrogène.

H...A : c'est l'interaction entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur

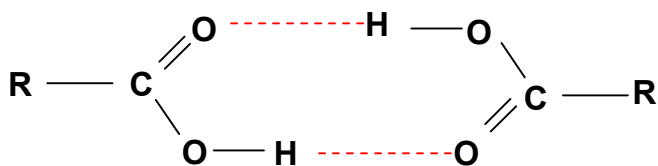
D-H...A : c'est l'angle entre l'atome donneur, l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur.

La liaison hydrogène peut être inter ou intra moléculaire.

III- Liaison intermoléculaire :

C'est la liaison établie entre molécules ou entités. Cette liaison permet d'expliquer certaines propriétés physiques :

- L'eau a un point d'ébullition élevé (100°C), ceci est dû à l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires qui confèrent à l'eau liquide une structure pseudo bidimensionnelle. Le passage à l'état vapeur nécessite la rupture de ces liaisons, ce qui impose un apport d'énergie important d'où un point d'ébullition élevée.
- Les liaisons hydrogène entre molécules de natures différentes les rendent compatibles et conduisent à la miscibilité.
- La faible solubilité des acides carboxyliques dans l'eau s'explique par l'existence de deux liaisons hydrogène entre deux molécules [9]. Les centres polaires ne sont donc plus disponibles pour établir des liaisons hydrogène avec l'eau.



Selon la nature de l'atome donneur **D** et l'atome accepteur **A**, les liaisons hydrogène sont divisés en trois catégories distinctes: Fortes, moyennes et faibles.

III-1- Liaison hydrogène forte :

Une liaison hydrogène forte est formée dans le cas d'une déficience en électron, ou un excès d'électron au niveau de l'accepteur. Les plus fortes liaisons hydrogène sont rarement observées dans les structures biologiques, ceci est dû à leur rigidité.

Le tableau suivant regroupe les groupes fonctionnels qui forment ce type de liaison.

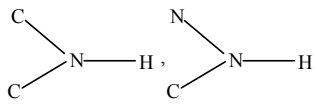
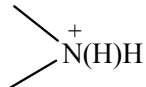
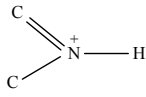
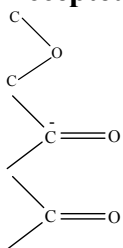
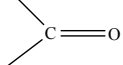
Tableau I: Groupes donneurs et accepteur dans la liaison hydrogène forte [10]





[F...H...F] ⁻ [H-F-H] _n ⁻	Ion symétrique d'hydrobifluorure Anions dans les composés contenant HF
[O-H...O ⁻]	Anions organique contenant l'hydrogène, hydrogènes phosphates et sulfates, ions carboxylates.
[O ⁺ -H...O]	Ions hydroxonium, pseudo hydrates
[N ⁺ -H...N]	Eponges de proton
[N-H...N ⁻]	

III-2- Liaison hydrogène moyenne (modérée):

Une liaison hydrogène modérée est la plus dominante dans les structures et les groupements fonctionnels biologique. Elle est formée entre un groupe donneur neutre et un groupe accepteur neutre qui contient une paire libre d'électron. Les plus fortes liaisons observées sont les liaisons $\bar{N}-H...O=\bar{C}$ dans les protéines et la liaison $P-OH...O=P$ dans les acides nucléiques.

Tableau II: Groupes donneurs et accepteurs de la liaison hydrogène modérée [10]


Donneurs et accepteurs	
O-H, O-O-H, H-O _w -H	Eau, hydrates, alcools, acides carboxylique, phénols, carbohydrates, oligo- et les saccharides, nucléosides, nucléotides, acides nucléique
	Amines secondaires, amides, carbamates, hydrazides, purines, pyrimidines, barbituriques, nucléosides, peptides, protéines (chaîne principale et chaîne latérale)
Donneurs	
$\overset{+}{\text{N}}\text{H}(\text{H}_3)\text{H}$	Sels d'ammonium
$\overset{+}{\text{N}}\text{H}(\text{H}_2)\text{H}$	Zwitterions des acides aminés
	Cystéine
S—H	
	Protéines (chaîne latérale, acides nucléique (pH bas))
C-N(H)H	Amines primaires, pyrimidines, purines, barbituriques
Accepteurs	
	Ethers, carbohydrates, oligo- et polysaccharides (cycle ring et glycosidique oxygènes) Carboxylates, zwitterion des acides aminés
	Acides carboxyliques, cétones, esters, N oxides, pyrimidines, purines, nucléosides acides nucléiques, peptides, protéines (la chaîne principale)
$\bar{\text{X}}=\text{O}$	Oxyanions, nitrates, chlorates, sulfates, phosphates

	Amines tertiaires
	Purines, pyrimidines, barbiturates, nucléotides, acides nucléiques
	Composés nitriques aromatiques
	Méthionine

III-3- Liaison hydrogène faible :

Une liaison hydrogène faible est généralement formée quand l'atome d'hydrogène est lié par covalence à un atome légèrement plus électronégatif, tel que l'interaction C-H...A. Elle peut aussi se former lorsque l'accepteur n'a pas de doublet d'électron libre, mais des électrons π . L'énergie de ce type de liaison est comparable aux interactions de Van der Waals.

Tableau III: Groupes donneurs et accepteurs de la liaison hydrogène faible [10]

Donneurs C-H, Si-H	Accepteurs C \equiv C,  , F—C
------------------------------	---

IV- Les différentes configurations d'une liaison hydrogène :

Une liaison hydrogène forte est presque linéaire, la liaison covalente D-H est comparable à la liaison hydrogène. Cette liaison met en jeu un seul atome (schéma I).



I

Une liaison hydrogène moyenne peut mettre en jeu deux atomes accepteurs (Figure 2). Dans ce cas l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison covalente et deux liaisons hydrogène, Il se trouve dans un plan (D,A,A') où la somme des angles est approximativement de 360° ($\theta_1 + \theta_2 + \alpha \approx 360^\circ$). Elle est dite liaison hydrogène à trois centres « three-center hydrogen bond » [11-14]. Une étude statistique de la liaison hydrogène NH...O=C dans 1509 composés relève que 20% de ces liaisons sont à trois centres [15].

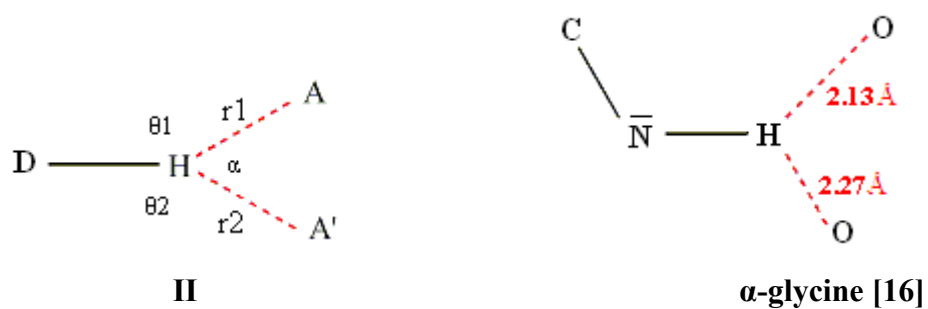
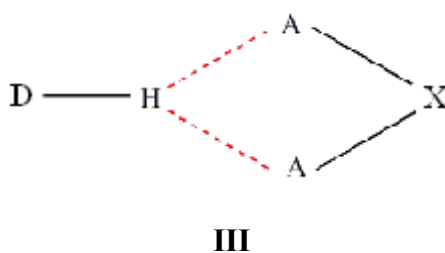
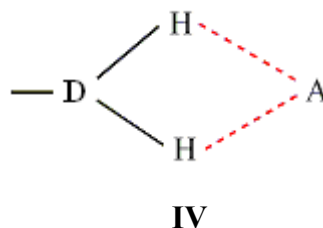


Figure 2 : Liaison hydrogène à trois centres

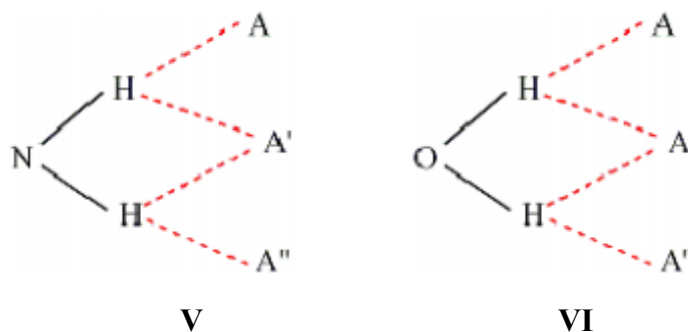
La liaison à trois centres peut présenter les deux configurations II et III. La configuration III est dite chélatée.



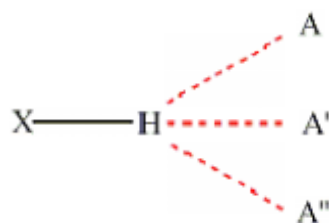
La configuration IV dite aussi liaison hydrogène chélatée, dans ce cas les liaisons hydrogène sont à deux centres.



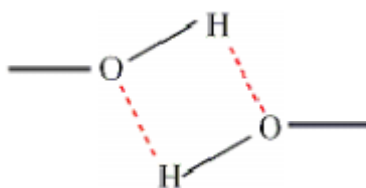
Les liaisons à trois centres sont dites aussi bifurquée (configuration V, VI). C'est la combinaison de deux configurations à trois centres.



La configuration **VII** est dite liaison hydrogène à quatre centres. Dans ce cas l'atome d'hydrogène établit trois liaisons hydrogène avec trois atomes accepteurs différents. La somme des angles D-H...A, est supérieur à 90°. Cette configuration présente 1% des configurations observés dans les carbohydrates, purines, pyrimidines, nucléosides, et les nucléotides.

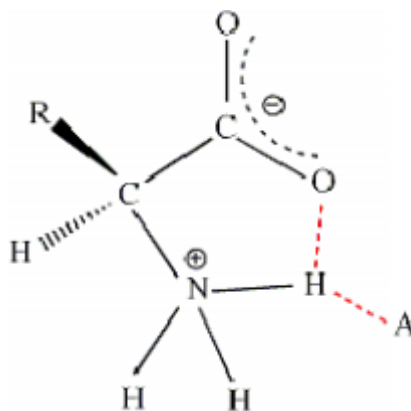
**VII**

La configuration **VIII** est dite liaison hydrogène Tandem, elle est observée dans la molécule d'eau désordonnée et quelques structures cristallines tel que α -cyclodextrin.

**VIII**

IV- La liaison hydrogène intramoléculaire :

La liaison hydrogène intramoléculaire est formée entre les groupements donneurs et accepteurs appartenant à la même molécule.

**Figure 3 : Liaison intra moléculaire**

V- Désordre de la liaison hydrogène :

On dit qu'il y a un désordre de la liaison hydrogène lorsque les groupements donneurs et accepteurs changent leurs fonctions complètement ou partiellement. Deux types de désordre sont possibles : le désordre de conformation et le désordre de configuration.

V-1- Désordre de conformation:

Le désordre de conformation a lieu dans le cas d'une libre rotation de la liaison D-H comme dans C-O-H, N-O-H, P-O-H, lorsque un proton change la liaison par une libre rotation autour de la liaison covalente. Ce réarrangement est appelé mécanisme de flip-flop [17]. Le désordre de conformation est observé dans la structure cristalline de cyclodextrin hydrates [18].

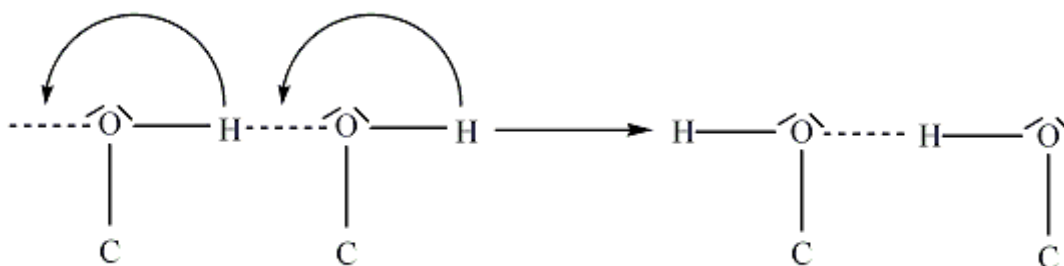


Figure 4 : Désordre de conformation

V-2- Désordre de configuration:

Le désordre est dit de configuration lorsque le transfert de proton s'effectue suivant la transformation keto- enol (Figure 5a) ou amino-imino (Figure 5b) [19-20].

:

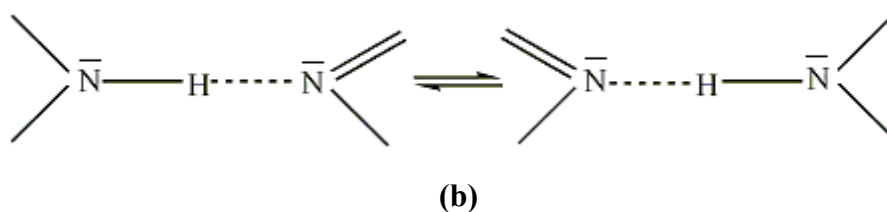
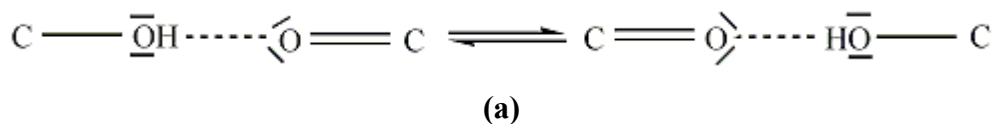


Figure 5 : Désordre de configuration

Dans ce cas le désordre du proton est non seulement observé par la rupture de la liaison D-H mais aussi par la redistribution électronique pour changer les doubles liaisons C=O et C=N à des simples liaisons et vice versa.

Chapitre II

Graphes du modèle des liaisons hydrogène

1-Introduction :

Une grande attention dans le domaine de la chimie organique s'est focalisée sur la préparation et l'étude des propriétés individuelles des molécules. Cependant, les recherches actuelles se concentrent beaucoup plus sur la compréhension ainsi que l'utilisation de la nature des interactions entre les molécules. Deux régions représentatives de cette évolution se distinguent, la première se concentre sur la chimie supramoléculaire et la seconde porte sur la reconnaissance moléculaire.

Les interactions entre molécules sont gouvernées par des forces intermoléculaires dont les propriétés énergétiques et géométriques ne sont pas clairement définies en comparaison avec celles des liaisons chimiques classiques entre atomes. Parmi ces interactions, on distingue la liaison hydrogène qui est vue comme étant la plus importante et la plus intéressante dans le domaine de la recherche scientifique. Néanmoins, les moyens qui caractérisent, explicitent et prédisent les conséquences de la plupart des liaisons hydrogène parmi les molécules sont restés en grande partie énigmatiques.

Une des approches systématiques la plus prometteuse qui permet de résoudre cette énigme a été proposée initialement par *M. C. Etter* [21]. Celui-ci a appliqué la théorie du graphe pour reconnaître et utiliser les modèles de liaison hydrogène pour la compréhension et la désignation de la structure cristalline.

Cette méthode a été ensuite développée par *Etter, MacDonald, et Bernstein* [22], *Etter* [23], *Bernstein* [24], et *Bernstein et al* [25] à l'appui de plusieurs exemples concernant ses applications. Tels que les nitroanilines, et le polymorphe d'acide iminodiacétique. Cette méthode permet d'identifier du type particulier de structure de liaison hydrogène utilisant des lettres et des nombres.

II- Définition du graphe :

Un graphe est une organisation des différentes liaisons hydrogène présentes dans le composé. Les modèles de liaison hydrogène sont désigné par :

➤ **C** : pour les chaînes infinies

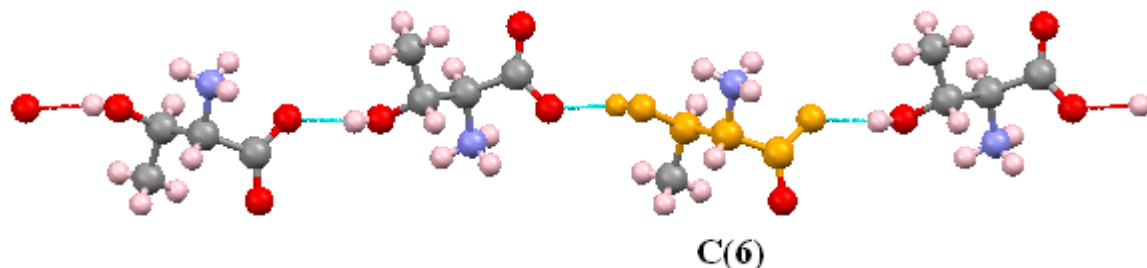


Figure 1 : Modèle de liaison hydrogène : chaîne infinie de la L-threonine [26]

➤ **D** : pour les complexes ou chaînes finies

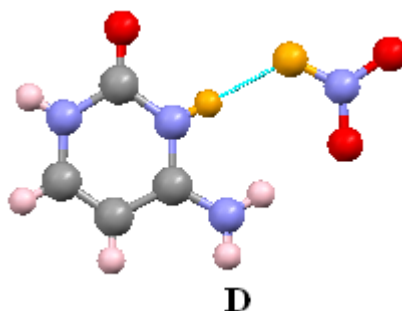


Figure 2 : Modèle de liaison hydrogène : chaîne finie de la Cytosinium nitrate [27]

➤ **R** : pour les cycles

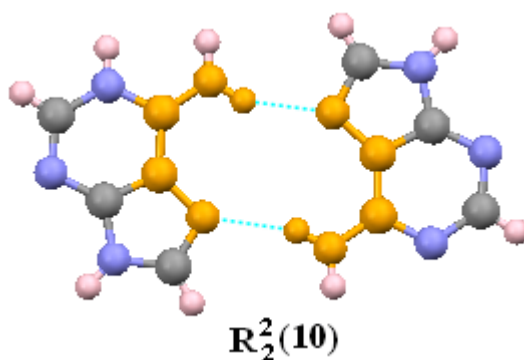


Figure 3 : Modèle de liaison hydrogène : cycle de la m-(carboxyphenyl) ammonium adeninium diperchlorate tetrahydrate [28]

- **S** : pour les liaisons hydrogène intramoléculaires

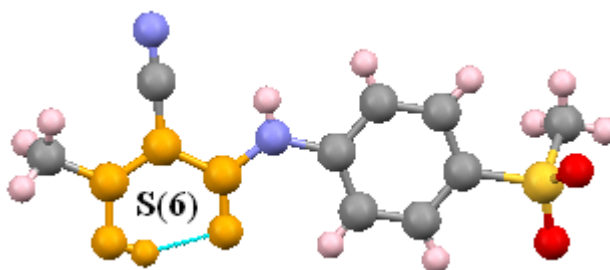


Figure 4 : Modèle de liaison hydrogène : liaison intramoléculaire de la 1-Cyano-2-hydroxy-N-[4-(methylsulfonyl)phenyl]but-2-enamide [29]

Le modèle de liaison hydrogène dépend du nombre de donneurs (noté d) dans la liaison hydrogène, du nombre d'accepteur (noté a) de la liaison hydrogène et du nombre d'atomes participant dans la liaison (noté n).

La combinaison de ces symboles forme le graphe des liaisons hydrogène $G^a_d(n)$, où G représente l'un des quatre symboles possibles (**C**, **R**, **S** ou **D**).

III- Les graphes à différents niveaux :

Identifier le motif pour chaque type de liaison hydrogène pour une structure cristalline en utilisant les notations décrites ci-dessus permet une description du réseau de liaisons hydrogène symétriquement indépendante. L'ensemble de ces motifs constitue le graphe unitaire noté N_1 des liaisons hydrogène. Le graphe binaire ou du deuxième niveau est déterminé en combinant deux à deux les différentes liaisons, il est noté N_2 .

On peut obtenir autant de niveaux qu'on veut selon la complexité des structures.

Prenant l'exemple de la β -glycine (figure 5) qui est formée de deux types de liaisons hydrogène symétriquement indépendante N-H1...O1 (noté a) et N-H2...O2 (noté b).

La première liaison notée a , est une chaîne infinie, elle a comme motif **C(5)**, avec un atome accepteur et un atome donneur.

La deuxième liaison notée b , est aussi une chaîne infinie, elle a comme motif **C(5)**, avec un atome accepteur et un atome donneur.

Le graphe unitaire de la β -glycine est notée : $N_1 = C(5)C(5)$.

La combinaison de ces deux liaisons **a** et **b** donne :

- 1- Une chaîne infinie formée de deux atomes donneurs, deux atomes accepteurs avec un degré de 6 qui représente le nombre d'atome inclus dans la chaîne on la note $C_2^2(6)$.
- 2- Un cycle formé de quatre atomes donneurs, quatre atomes accepteurs et un degré de 16. il est noté $R_4^4(16)$.

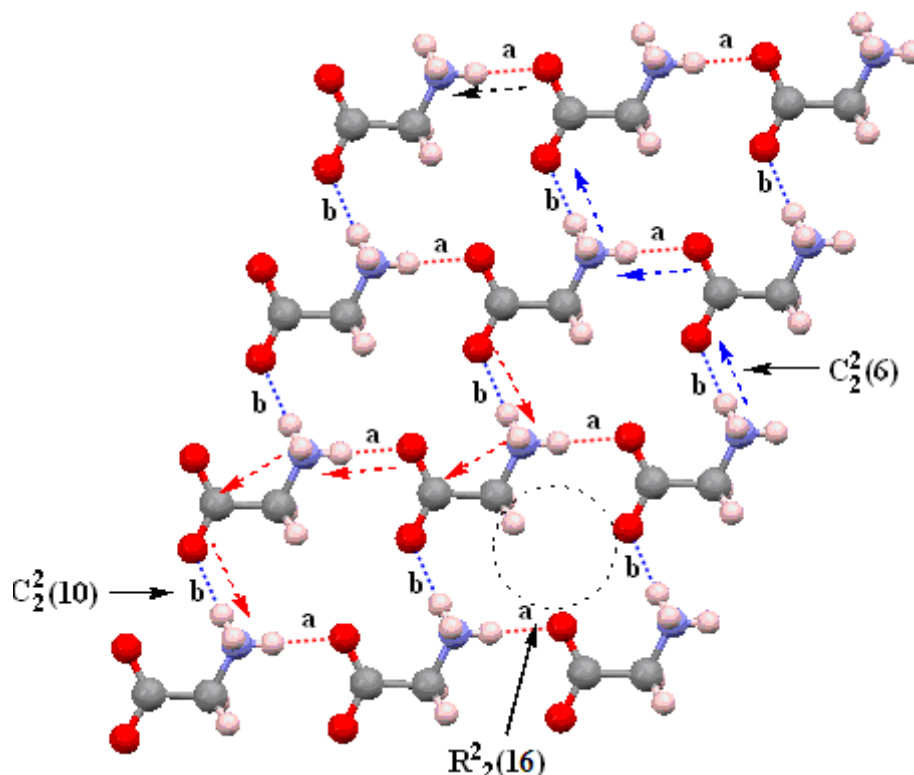


Figure 5: Graphes binaires de la β -glycine [30]

III-1- Graphe binaire de base :

Le graphe binaire de base est celui mettant en jeu le plus petit nombre d'atome participant dans une liaison hydrogène appelé aussi degré.

Le graphe binaire de base de la β -glycine est une chaîne infinie de six atomes participant dans ces liaisons hydrogène: $C_2^2(6)$

III-2- Graphe binaire complexe :

Le graphe binaire complexe est celui mettant en jeu le plus grand degré.

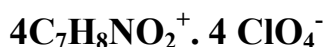
Le graphe binaire complexe de la β -glycine est un cycle notée: $R_2^2(16)$

DEUXIEME PARTIE

Chapitre I

*Etude structurale et liaisons
hydrogène du composé désordonné :
Tétra m-carboxyphenylammonium
tétra perchlorate
 $4C_7H_8NO_2^+ \cdot 4 ClO_4^-$*

Synthèse, étude structurale et liaisons hydrogène du composé désordonné tétra m-carboxyphenyl ammonium tétra perchlorate



I- Introduction:

L'originalité dans les méthodes de synthèse joue un rôle prépondérant dans le cadre de l'élaboration de nouveaux matériaux. C'est ainsi qu'en associant chimie organique et chimie minérale, une nouvelle classe de composés - les hybrides – est apparue.

Deux types de matériaux hybrides sont envisageables, selon l'existence ou non d'un lien covalent entre les parties organiques et minérales.

✦ **Les hybrides de classe I** : pour lesquels seule une liaison faible de type Van der Waals, liaisons hydrogène ou électrostatique assure le lien entre les deux composantes, on parle souvent d'encapsulation. Le système est donc biphasé à l'état microscopique.

✦ **Les hybrides de classe II** : où les parties organiques et minérales sont reliées par une liaison covalente permettant l'obtention de systèmes monophasés par le piégeage efficace de la partie organique et l'absence de séparation de phases.

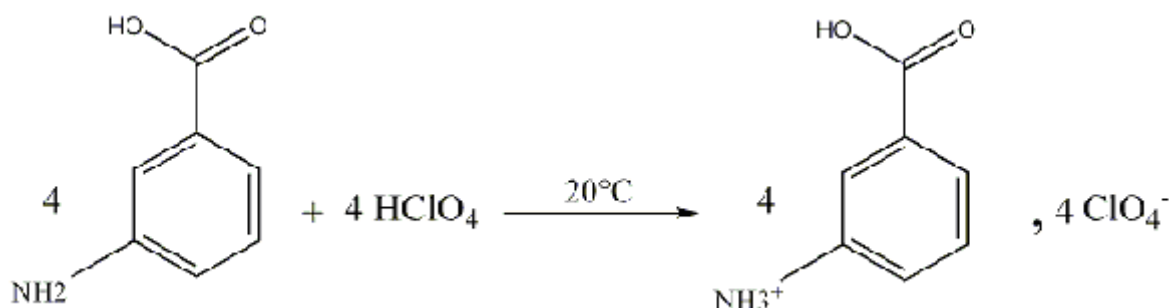
La combinaison d'entités organiques et inorganiques au sein d'un même composé offre des perspectives remarquables tant en termes de réactivité chimique que de propriétés physiques. Les applications de ces matériaux "nouveaux" couvrent des champs aussi variés que les propriétés de résistance mécanique, l'optique, l'électronique et l'ionique du solide, les biomatériaux...etc.

Pour cela nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux composés hybrides, et avons obtenu le composé tétra m-carboxyphenyl ammonium tétra perchlorate, par réaction de protonation de l'acide 3-aminobenzoïque par l'acide perchlorique, dont la cohésion entre les entités cationiques et anioniques est assurée par des liaisons hydrogène.

Une recherche bibliographique a mis en évidence les composés hybrides à base d'acide 3-aminobenzoïque suivant: m-carboxyphenyl ammonium hydrochloride [31], m-carboxyphenyl ammonium perchlorate [32], Di m-carboxyphenyl ammonium Diperchlorate [33], m-carboxyphenyl ammonium nitrate [34], m-carboxyphenyl ammonium phosphate et m-carboxyphenyl ammonium phosphite [35] et m-carboxyphenyl ammonium bisulfate [36].

II- Partie expérimentale :

Le composé hybride tétra m-carboxyphenyl ammonium tétra perchlorate est obtenu à partir d'une évaporation lente d'une solution aqueuse équimolaire d'acide 3-aminobénzoïque et d'acide perchlorique, préparée en faisant dissoudre l'acide 3-aminobénzoïque dans l'eau distillé à une température de 20 °C et en rajoutant de l'acide perchlorique, l'ensemble du mélange est maintenu en agitation pendant 20 minutes, après un mois, des cristaux marron sous formes d'aiguilles sont formés.



III- Etude cristallographique :

III-1-Enregistrement des intensités :

La collection des données d'un monocristal de dimensions 0.02 X 0.04 X 0.3 mm a été réalisée à basse température (100°K) sur un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K_α de Mo (λ = 0.71073 Å).

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

III-2-Résolution et affinement de la structure

La résolution de la structure a été effectuée en utilisant l'ensemble des programmes disponibles dans le logiciel WinGX [37]. Le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir92 [38].

Lors de l'affinement de la structure des pics résiduels de densité électronique supérieur à 3e^Å⁻³, subsistent au tour de chaque atome de chlore et d'oxygène des deux anions perchlorate Cl(1)O₄⁻ et Cl(2)O₄⁻, et à une distance inférieur à 1Å. L'affinement de ces pics en tant qu'atomes de chlores et d'oxygène ainsi que leurs multiplicités, a mis en

évidence un désordre qui se manifeste par l'agitation thermique de toute l'entité anionique entre deux sites cristallographiques de multiplicité 0.81958 et 0.1804.

Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différences.

L'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97 [39], et en considérant les facteurs d'agitation thermiques anisotropes de tous les atomes, autres que les atomes d'hydrogène, qui sont définis comme isotropes tel que $B(H) = 1.2B(X)$, X étant l'atome auquel est lié l'atome d'hydrogène, conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré $R = 8.03\%$ et pondéré $wR = 19.92\%$ avec une estimée de la variance de 1.096.

A ce stade d'affinement une Fourier différence ne révèle aucun pic significatif ($\Delta\rho_{\max} = 0.910 \text{ e}^{\text{Å}}^{-3}$). Les positions atomiques, facteurs d'agitation thermiques, distances inter atomique et angles de liaisons sont donnés dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 (Annexe I).

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques

$4C_7H_9NO_2^+, 4ClO_4^-$

Mr = 950.38

Monoclinique P 2₁

a = 7.1911(2) Å

b = 11.0572(4) Å

c = 23.4362(8) Å

$\beta = 97.4620(10)^\circ$

V = 1847.71(11) Å³

Z = 2

D_x = 1.708 Mg m⁻³

Condition d'enregistrement

Diffractomètre Enraf-Nonius Mach3

Kappa CCD

T = 100 K

Mode de balayage : ϕ

36461 réflexions mesurées.

10714 réflexions indépendantes.

9247 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

Aiguille, marron

0.02 x 0.03 x 0.2

Affinement :

R = 0.0803

R_w = 0.1992

S = 1.096

10714 réflexions

570 paramètres

Radiation K α du Mo

La maille à partir de 36461 réflexions

$\theta = 0.88 - 30.01^\circ$

$\mu = 0.423 \text{ mm}^{-1}$

R_{int} = 0.0794

h = -10 \longrightarrow 10

k = -15 \longrightarrow 15

l = -32 \longrightarrow 32

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$

$\Delta\rho_{\max} = 0.910 \text{ e}^{\text{Å}}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0.713 \text{ e}^{\text{Å}}^{-3}$

IV- Description de la structure :

La détermination structurale du tétra *m*-carboxyphenyl ammonium tétra perchlorate (TMCPATP) a permis d'établir le modèle structural, dont l'unité asymétrique est constituée de quatre cations organiques monoprotonés et de quatre anions perchlorate, dont deux désordonnés.

La cohésion de la structure est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et faibles qui relient les anions perchlorates et les cations *m*-carboxyphenyl ammonium (Figure 1).

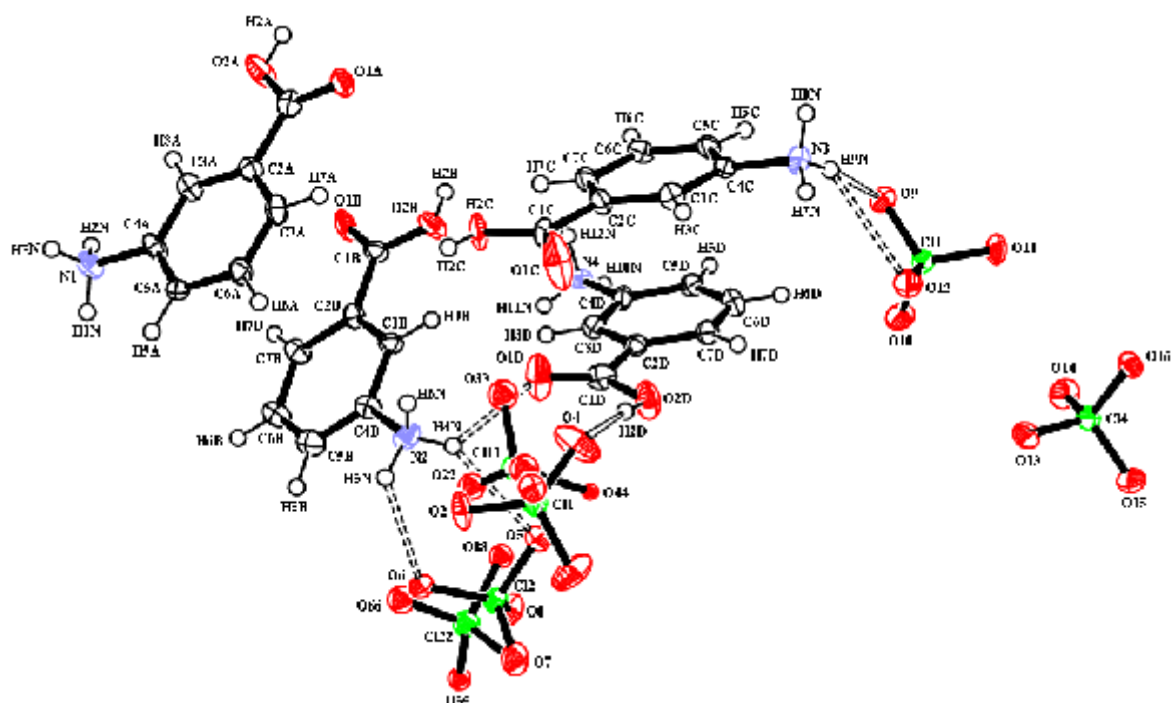


Figure 1 : ORTEP-3 (Farrugia 1997). L'unité asymétrique du TMCPATP

L'empilement cristallin de la molécule est constitué par une succession de doubles couches cationiques et de doubles couches anioniques qui s'alternent le long de l'axe \vec{c} et se déploient parallèlement à l'axe \vec{a} (Figure 2).

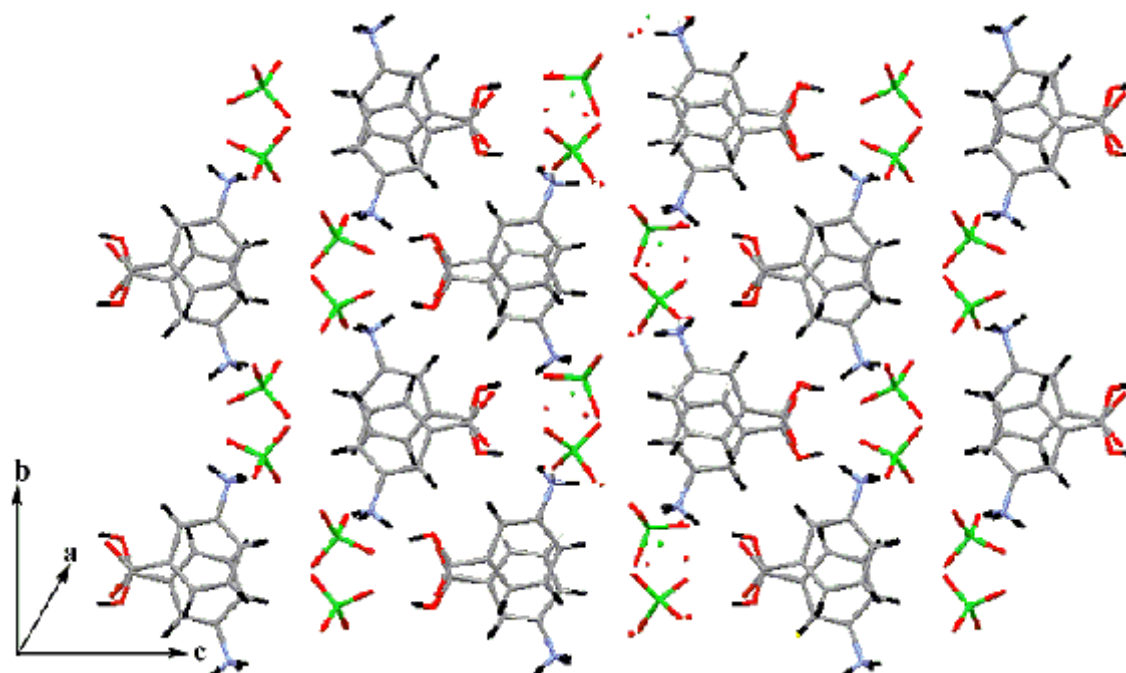
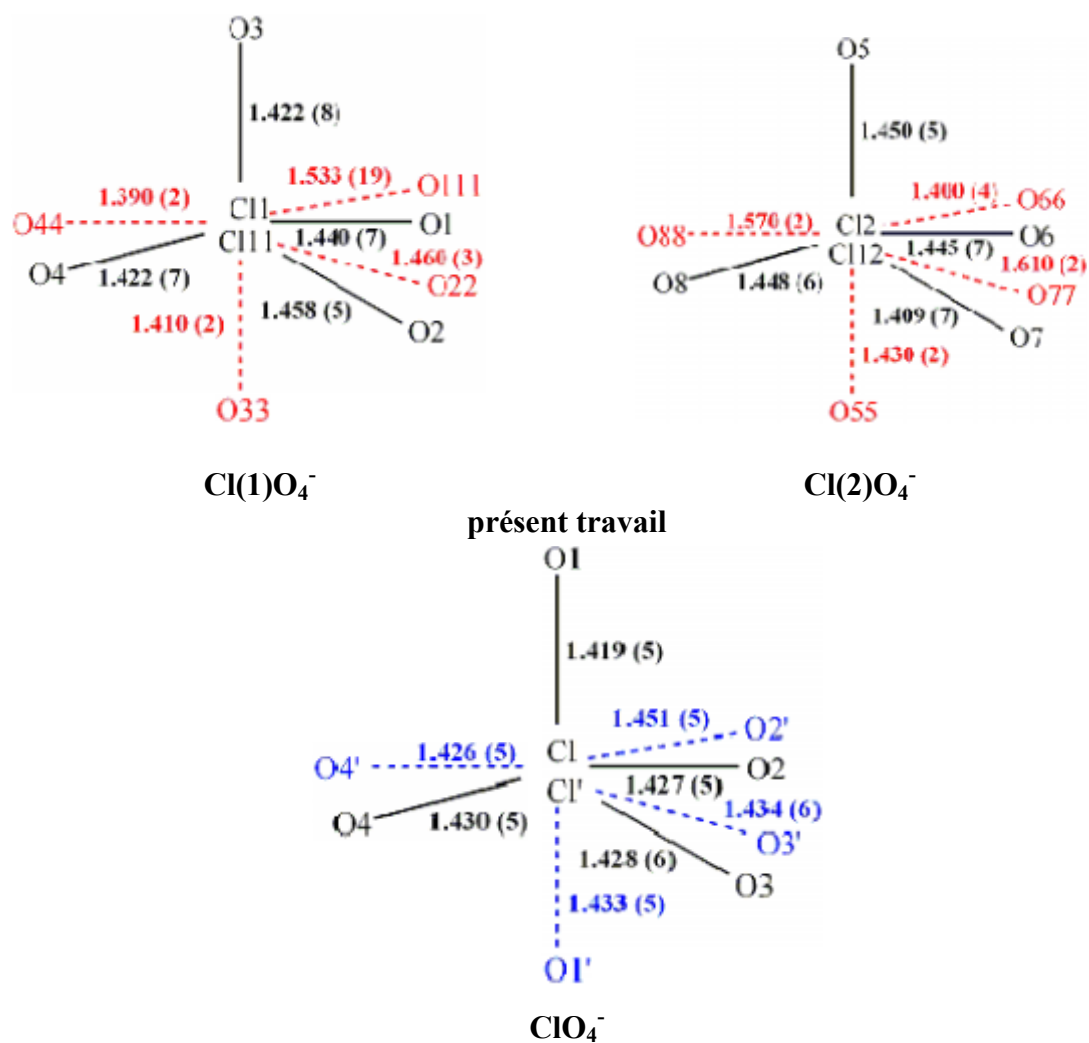


Figure 2 : L'empilement cristallin, vue du plan (\vec{b}, \vec{c})

IV-1- La partie anionique :

Le composé TMCPATP est constitué de quatre anions perchlorate, dont deux $[\text{Cl}(1)\text{O}_4^-]$ et $[\text{Cl}(2)\text{O}_4^-]$ présentent un désordre qui se manifeste par l'agitation thermique de toute l'entité y compris l'atome de chlore (tête-bêche), Ils se trouvent dans un puit de potentielle isotrope où ils sont mis à des interactions intermoléculaire. Ainsi toute l'entité anionique se trouve partagée entre deux sites cristallographiques avec une multiplicité de 0.81958 et 0.18042.

Une recherche bibliographique sur tous les composés perchlorates a révélée l'existence d'un seul composé similaire à base de perchlorate présentant le même phénomène de désordre qui est le guaninium perchlorate dihydrate [40]. Les distances et les angles de liaisons des deux anions désordonnés ne sont pas différents et ils sont comparables à celle observées dans le composé guaninium perchlorate dihydrate.



La guaninium perchlorate dihydrate [40]

Figure 3 : Entités anioniques désordonnées

IV-1-b- La partie cationique :

L'acide 3-aminobenzoïque présente un seul site susceptible de recevoir un proton, qui est le groupement amine -NH₂ (Figure 4).

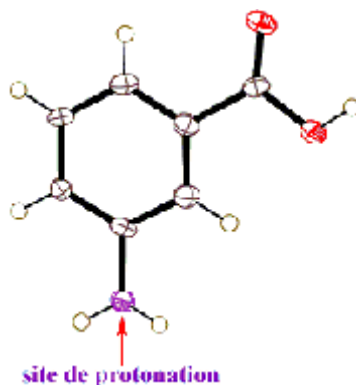


Figure 4: Site de protonation de l'acide 3-aminobenzoïque

La structure du tétra m-carboxyphenyl ammonium tétra perchlorate est formée de quatre entités cationiques, les distances inter atomique et les angles de liaisons de ces différentes entités (tableaux 3, 4 Annexe I) sont comparables aux structures ayant comme cation le m-carboxy phenyl ammonium et enregistrées à basse température [32, 33 et 35].

Les cycles benzéniques sont quasi réguliers, l'atome d'azote avec ses trois proton constituent un tétraèdre régulier.

La fonction carboxyle de chaque entité cationique se trouve légèrement hors du plan du cycle benzénique avec un angle de torsion de $3.4(10)^\circ$, $2.9(6)^\circ$, $7.1(7)^\circ$, $4.73(7)^\circ$, respectivement pour les cations A, B, C et D, ce ci est dû à des liaisons hydrogène.

La structure du composé étudié présente deux formes ou configurations différentes où le groupement ammonium se trouve soit du coté du groupement hydroxyle (cation A et cation B), soit du coté du groupement carbonyle (cation D et C) (figure5).



Figure 5 : Configurations du cation m-carboxyphenyl ammonium

Une recherche bibliographique a révélée l'existence d'un seule composé présentant la configuration II, qui est le m-carboxyphenyl ammonium perchlorate [32].

L'existence de l'une des deux configurations ou des deux configurations ensemble est due probablement à l'effet mésomère (figure 6) et/ou à la libre rotation du groupement carboxyle (une libre rotation de la simple liaison C1-C2).

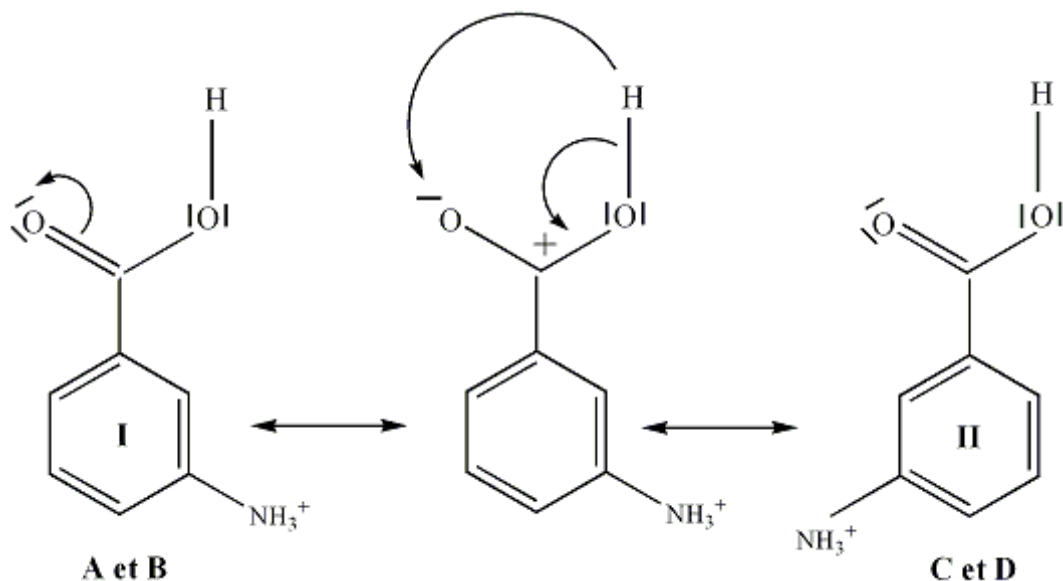


Figure 6 : Effet mésomère

V- Les liaisons hydrogène dans le composé TMCPATP :

L'édifice cristallin du composé étudié est assuré par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène moyennes de type N-H...O entre cations et entre cation-anion, et de type O-H...O entre cations et anions. Quatorze liaisons faibles de type C-H...O entre cations, et entre cations et anions contribuent elles aussi à l'élaboration de l'édifice cristallin. Les entités cationiques *m*-carboxyphenyl ammonium sont à la fois donneurs via les groupements -NH₃⁺, -OH et -CH et accepteurs de protons via le groupement -C=O de la fonction carboxylique.

Tableau II: Liaisons hydrogène dans le TMCPATP.

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N(1)-H(1N)...O(1) ⁱ	0.91	2.03	2.939(8)	175
O(2A)-H(2A)...O(12) ⁱ	0.84	1.90	2.731(7)	172
O(2A)-H(2A)...O(10) ⁱ	0.84	2.71	3.321(7)	130
O(2B)-H(2B)...O(13) ⁱ	0.84	1.95	2.732(6)	155
O(2B)-H(2B)...O(13) ⁱ	0.84	2.60	3.294(7)	138
O(2C)-H(2C)...O(5) ⁱ	0.84	2.56	3.292(6)	147
O(2C)-H(2C)...O(8) ⁱ	0.84	2.05	2.819(7)	153
O(2D)-H(2D)...O(4) ⁱ	0.84	1.89	2.734(7)	176
N(1)-H(2N)...O(1C) ⁱⁱ	0.91	1.91	2.781(7)	159
N(1)-H(2N)...O(5) ⁱⁱ	0.91	2.57	3.036(6)	112
N(1)-H(3N)...O(3) ⁱⁱ	0.91	1.97	2.867(8)	169
N(2)-H(4N)...O(1D) ⁱⁱⁱ	0.91	2.10	2.778(7)	130
N(2)-H(4N)...O(5) ^{iv}	0.91	2.36	3.116(8)	141
N(2)-H(5N)...O(6) ^{iv}	0.91	2.29	2.863(8)	121
N(2)-H(5N)...O(1) ^v	0.91	2.28	3.048(8)	142
N(2)-H(6N)...O(8) ⁱⁱ	0.91	2.02	2.8906(7)	160
N(3)-H(7N)...O(1B)	0.91	1.94	2.831(7)	168
N(3)-H(8N)...O(10) ^{iv}	0.91	1.97	2.851(7)	162
N(3)-H(9N)...O(9) ⁱ	0.91	2.06	2.961(7)	169
N(3)-H(9N)...O(12) ⁱ	0.91	2.56	3.135(7)	122
N(4)-H(10N)...O(13) ^{vii}	0.91	2.57	3.101(7)	118
N(4)-H(10N)...O(16) ^{vii}	0.91	2.04	2.933(7)	169
N(4)-H(11N)...O(1A) ^{viii}	0.91	1.94	2.830(7)	166
N(4)-H(12N)...O(15) ^{vii}	0.91	2.00	2.873(7)	161
C(3A)-H(3A)...O(1C) ⁱⁱ	0.95	2.58	3.163(9)	120
C(3B)-H(3B)...O(1D) ⁱⁱⁱ	0.95	2.42	3.065(9)	125
C(3C)-H(3C)...O(1B) ⁱ	0.95	2.55	3.209(8)	127
C(3D)-H(3D)...O(1A) ^{viii}	0.95	2.57	3.219(9)	126
C(5A)-H(5A)...O(6) ^v	0.95	2.57	3.3190(8)	136
C(5B)-H(5B)...O(1) ^v	0.95	2.49	3.163(10)	128
C(5B)-H(5B)...O(7) ^v	0.95	2.60	3.3946(6)	142
C(5C)-H(5C)...O(11) ^{vii}	0.95	2.55	3.264(7)	132
C(5C)-H(5C)...O(16) ^x	0.95	2.53	3.311(7)	139
C(5D)-H(5D)...O(9) ^{ix}	0.95	2.52	3.296(7)	139
C(5D)-H(5D)...O(14) ^{ix}	0.95	2.55	3.245(7)	130
C(6A)-H(6A)...O(8) ^{ix}	0.95	2.51	3.3045(6)	142
C(6C)-H(6C)...O(15) ^{viii}	0.95	2.46	3.290(9)	146
C(6D)-H(6D)...O(10) ⁱ	0.95	2.50	3.330(9)	147

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

V-1- Environnement des anions:

V-1-a- Environnement de l'entité anionique Cl(1)O₄⁻:

L'ion perchlorate Cl(1)O₄⁻ est engagé dans cinq liaisons hydrogène : quatre liaisons modérées, dont trois de type N-H...O, une de type O-H...O, et une liaison hydrogène faible de type C-H...O.

Cet anion présente un désordre de toute l'entité y compris l'atome de chlore (tête bêche), ce désordre est probablement dû au fait qu'un atome d'oxygène (O2) ne soit pas engagé au moins dans une liaison hydrogène, et que l'entité anionique se trouve attirée dans deux directions opposées, cette attraction de part et d'autre génère une occupation de l'anion dans deux sites cristallographiques avec des multiplicités différentes (0.819 et 0.180) (figure 7).

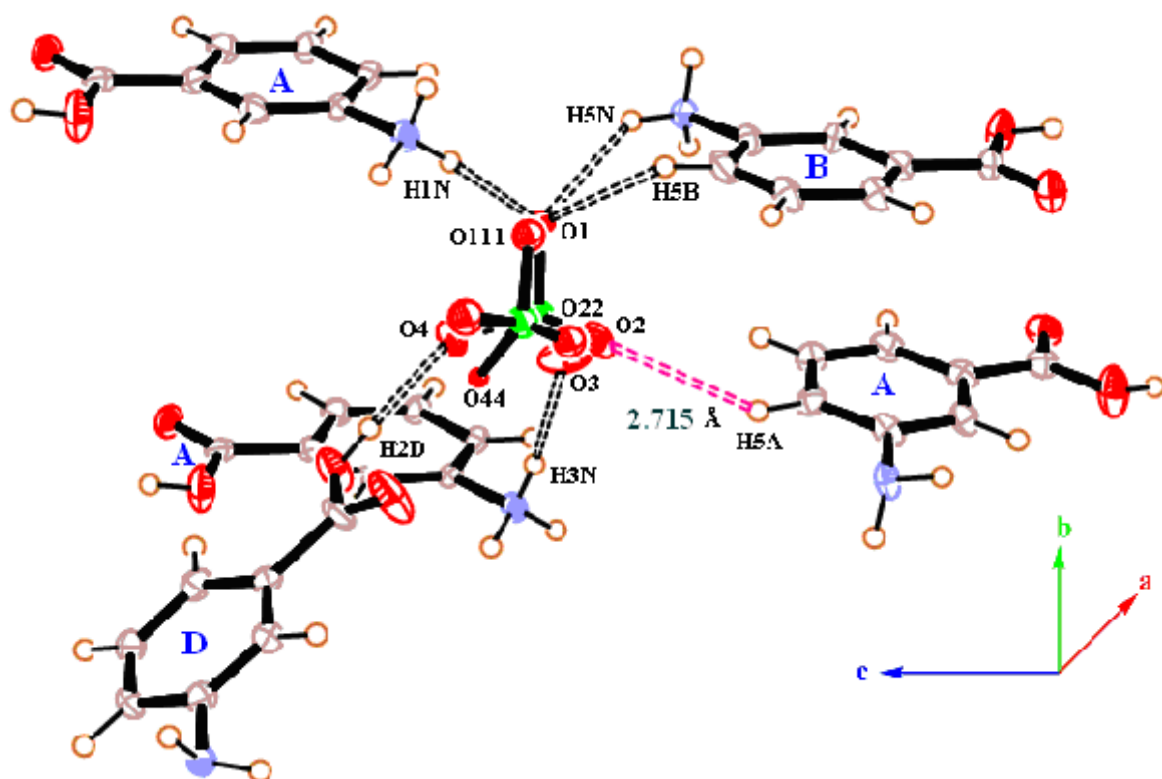


Figure 7 : Environnement de l'anion désordonné Cl(1)O₄⁻

A plus longue interaction l'atome d'oxygène de l'anion perchlorate Cl(1)O₄⁻ participe dans une liaison hydrogène très faible de type C-H...O de l'ordre 3.519Å. Cette liaison suit la direction de la rangée [011].

V-1-b- Environnement de l'entité anionique Cl(2)O₄⁻:

L'anion perchlorate Cl(2)O₄⁻, établi neuf liaisons hydrogène (moyennes et faibles) avec sept entités cationiques. Cet anion présente aussi un désordre qui se manifeste par l'agitation de toute l'entité anionique entre deux sites cristallographiques.

A la différence de l'anion désordonné Cl(1)O₄⁻, où un atome d'oxygène ne participe à aucune liaison hydrogène, l'anion Cl(2)O₄⁻ est engagé avec les quatre atomes d'oxygène dans des liaisons hydrogène modérées et faibles, n'est au moins on note que seule l'atome d'oxygène O(7) est engagé dans une seule liaison. Cette liaison hydrogène faible de type C-H...O dirigée suivant la rangée [01-1] est négligeable par rapport aux différentes liaisons établies via les atomes d'oxygène O(5), O(6) et O(8), ce qui explique probablement le désordre de toute l'entité anionique.

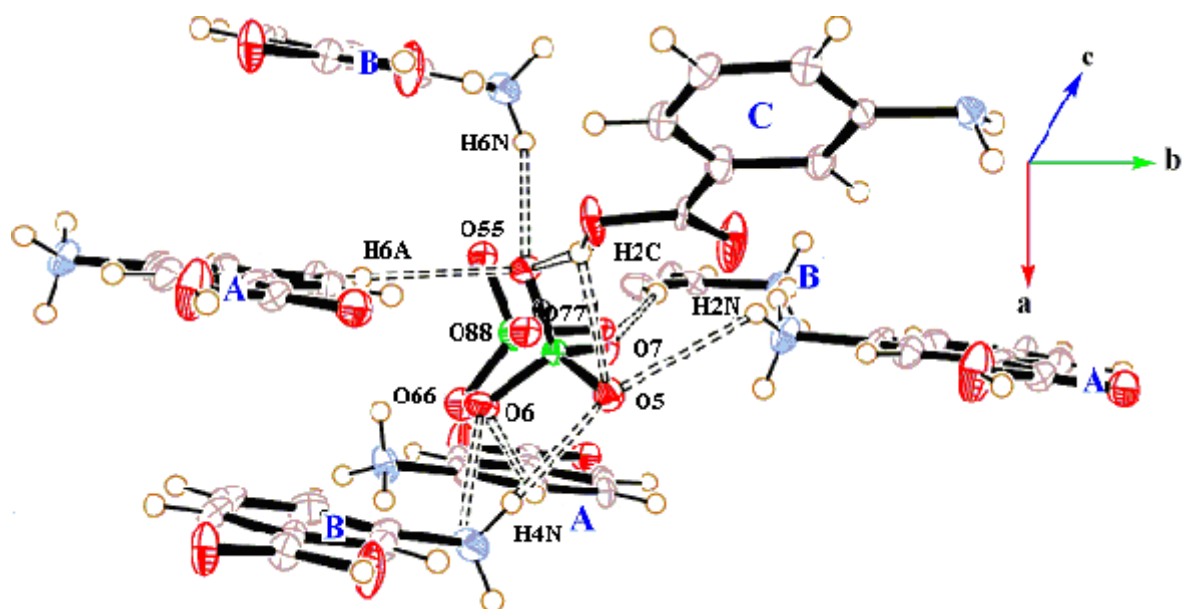


Figure 8 : Environnement de l'anion désordonnée Cl(2)O₄⁻

V-1-c- Environnement de l'entité anionique Cl(3)O₄⁻:

L'anion Cl(3)O₄⁻ est engagé avec six entités cationiques dans huit liaisons hydrogène, dont cinq modérées : trois de type N-H...O, deux de type O-H...O et trois liaisons faibles de type C-H...O. On note que tous les atomes d'oxygène participent dans des liaisons hydrogène et que les deux liaisons de type C-H...O mise en jeu entre l'atome d'hydrogène H(5D) et l'atome d'oxygène O(9) et entre l'atome d'hydrogène H(5C) et l'atome d'oxygène O(11) sont orientées suivant la même direction, ce qui maintient l'équilibre de toute l'entité Cl(3)O₄⁻ (Figure 9).

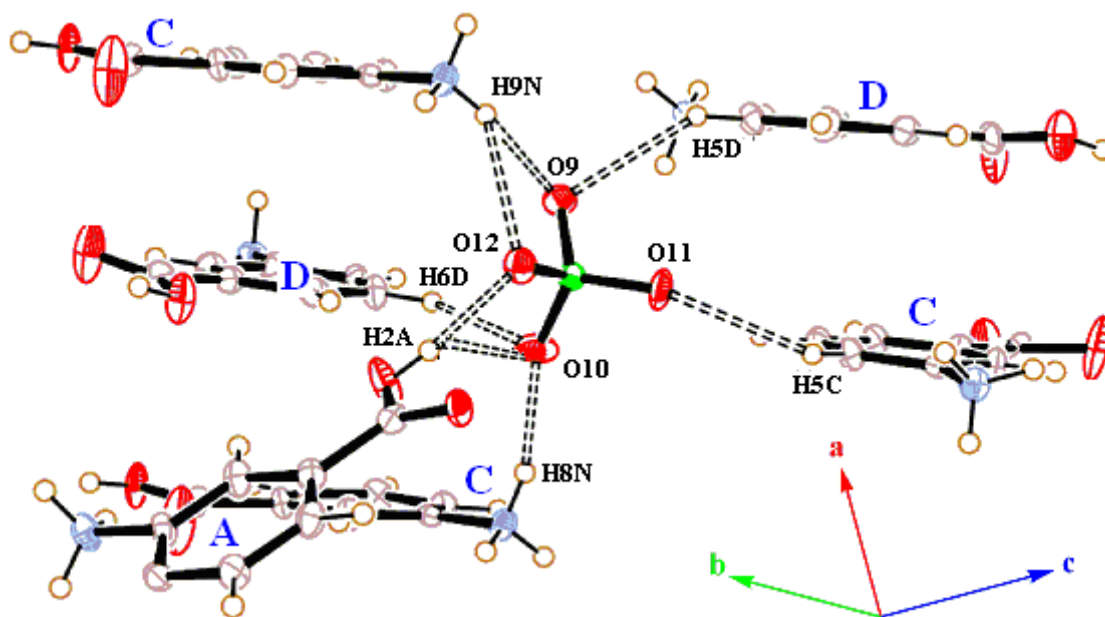


Figure 9 : Environnement de l'anion $\text{Cl}(3)\text{O}_4^-$

V-1-d- Environnement de l'entité anionique $\text{Cl}(4)\text{O}_4^-$

L'ion perchlorate $\text{Cl}(4)\text{O}_4^-$ est entouré de cinq cations, formant ainsi huit liaisons hydrogène : trois de type N-H...O, deux de type O-H...O et trois de type C-H...O.

De même que l'ion perchlorate $\text{Cl}(3)\text{O}_4^-$, l'anion $\text{Cl}(4)\text{O}_4^-$ établit deux liaisons hydrogène faibles de type C-H...O [C5D-H5D...O14 et C5C-H5C...O16], ces deux liaisons aussi orientées suivant la même direction, maintiennent la stabilité de l'entité anionique (Figure 10).

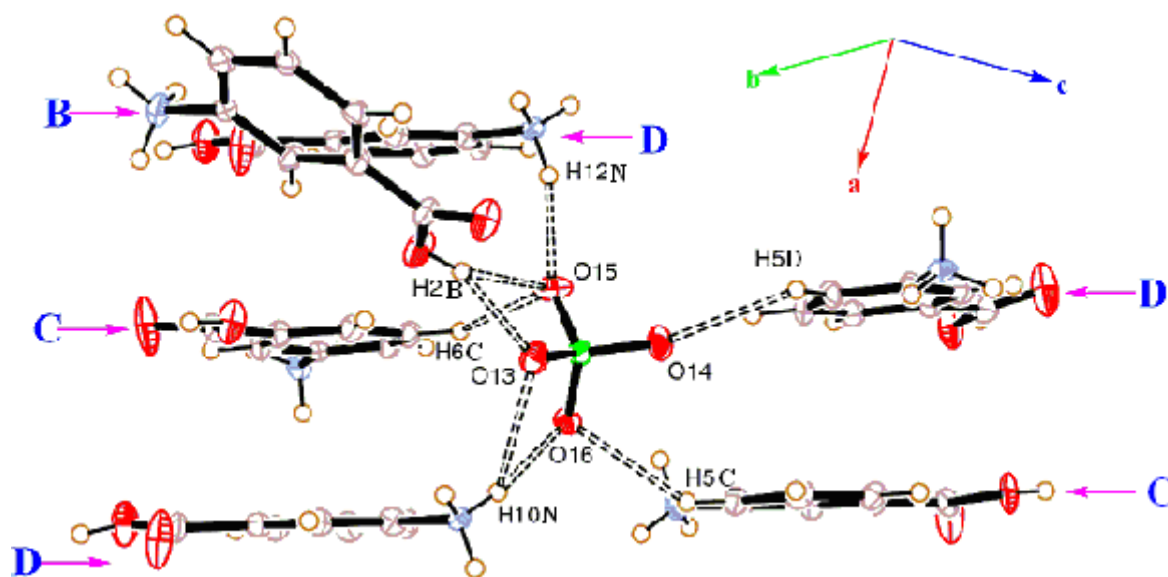


Figure 10 : Environnement de l'anion $\text{Cl}(4)\text{O}_4^-$

V-2- Environnement des cations:

V-2-a- Environnement de l'entité cationique A:

L'entité cationique A établit dix liaisons hydrogène via les groupements donneurs –OH, $-\text{NH}_3^+$ et $-\text{CH}$, et un groupement accepteur $-\text{C}=\text{O}$. L'atome d'hydrogène H2A établit une liaison covalente avec l'atome d'oxygène O(2A) et deux liaisons hydrogène moyennes avec l'anion perchlorate ordonné Cl(3)O₄⁻, formant ainsi une liaison hydrogène à trois centres dite chélatée. Toutes les liaisons faibles de type C-H...O sont à deux centres.

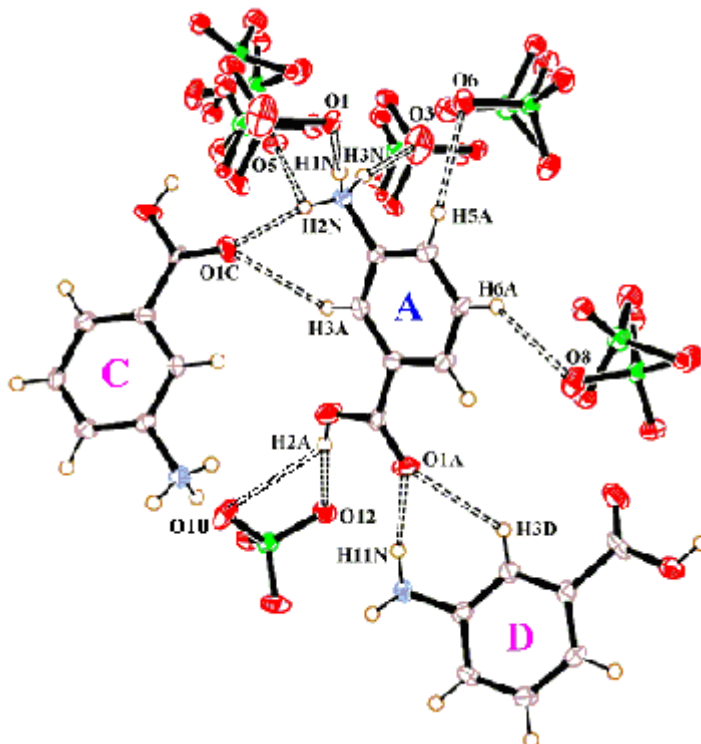


Figure 11 : Environnement du cation A

Le groupement ammonium de cette entité cationique présente trois liaisons hydrogène, dont deux sont à deux centres et une à trois centres.

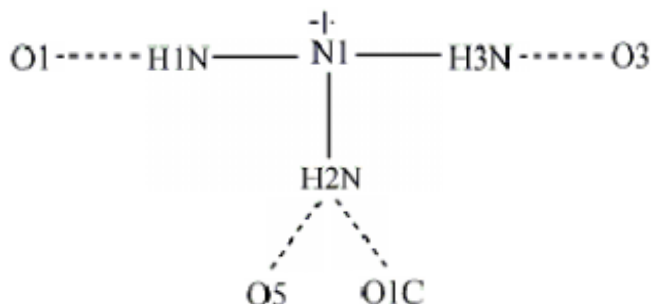


Figure 12 : Configuration du groupement ammonium NH_3^+

La liaison hydrogène à trois centres est tel que l'atome d'hydrogène H2N forme une liaison covalente avec l'atome d'azote N(1) et s'engage dans deux liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène O(5) et O(1C) respectivement d'un anion perchlorate et de la fonction carboxylique d'un cation m-carboxyphenyl ammonium. La somme des angles est de 359.95° valeur proche de 360° (Figure 13).

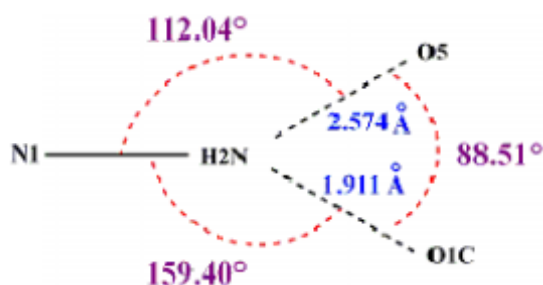


Figure 13 : Environnement de l'atome d'hydrogène H2N

V-2-b- Environnement de l'entité cationique B:

L'entité cationique B se trouve entourée par deux entités cationiques différentes et cinq entités anioniques, établissant ainsi douze liaisons hydrogène entre cations et entre cation-anion. En note la présence d'une liaison hydrogène chélatée mise en jeu entre l'atome d'hydrogène H2B de la fonction carboxylique et les atomes O15 et O13 de l'anion perchlorate ordonné $\text{Cl}(4)\text{O}_4^-$. Les liaisons hydrogène faibles de type C-H...O sont à deux et trois centres.

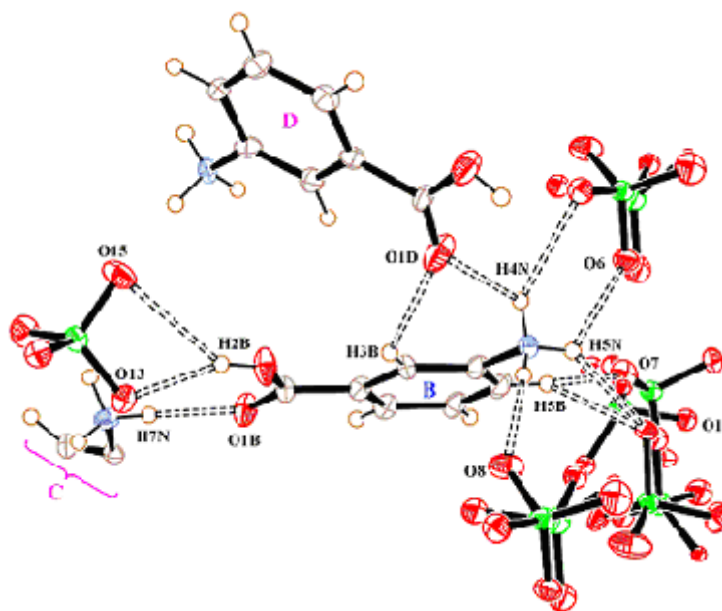


Figure 14 : Environnement du cation B

Le groupement ammonium de l'entité cationique B présente une liaison hydrogène à deux centres et deux liaisons hydrogène à trois centres (Figure 15).

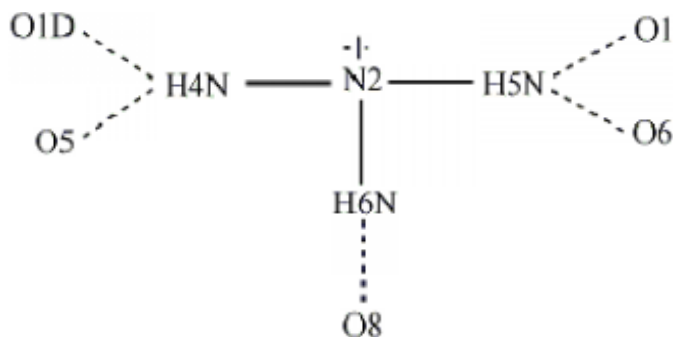


Figure 15 : Configuration du groupement ammonium NH_3^+

V-2-c- Environnement de l'entité cationique C:

Le cation m-carboxyphenyl ammonium C établi avec son environnement des liaisons hydrogène moyennes principalement de type N-H...O, toute fois on note la présence de deux liaisons de type O-H...O, formant ainsi une liaison chélatée. Les liaisons faibles de type C-H...O établies entre cations sont à deux centres, et celles établies entre cation-anion sont à deux et trois centres.

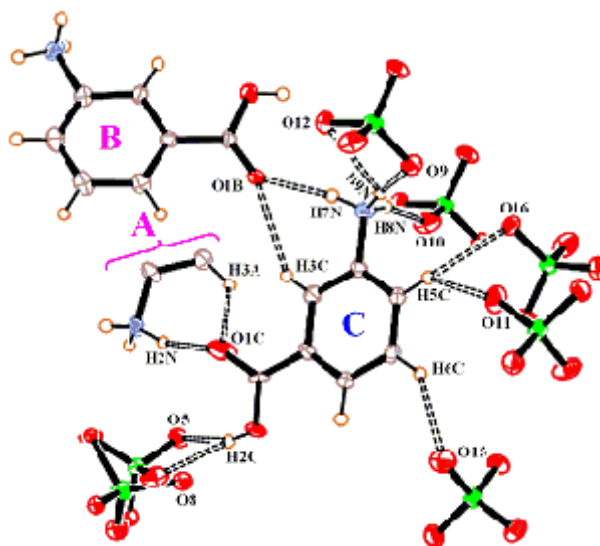


Figure 16 : environnement du cation C

Le groupement ammonium participe avec ses trois protons dans deux liaisons à deux centres et une liaison chélatée.

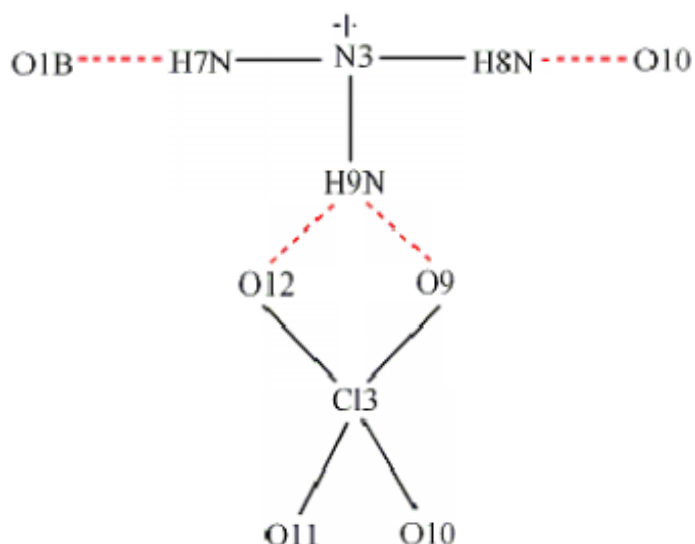


Figure 17 : Configuration du groupement ammonium NH_3^+

V-2-d- Environnement de l'entité cationique D:

Le cation D établi onze liaisons hydrogène avec les anions et les cations environnants. A la différence des trois entités cationiques précédentes, cette entité présente une seule liaison modérée de type O-H...O à deux centres. On note la présence de deux liaisons faibles de type C-H...O à deux centres et une à trois centres.

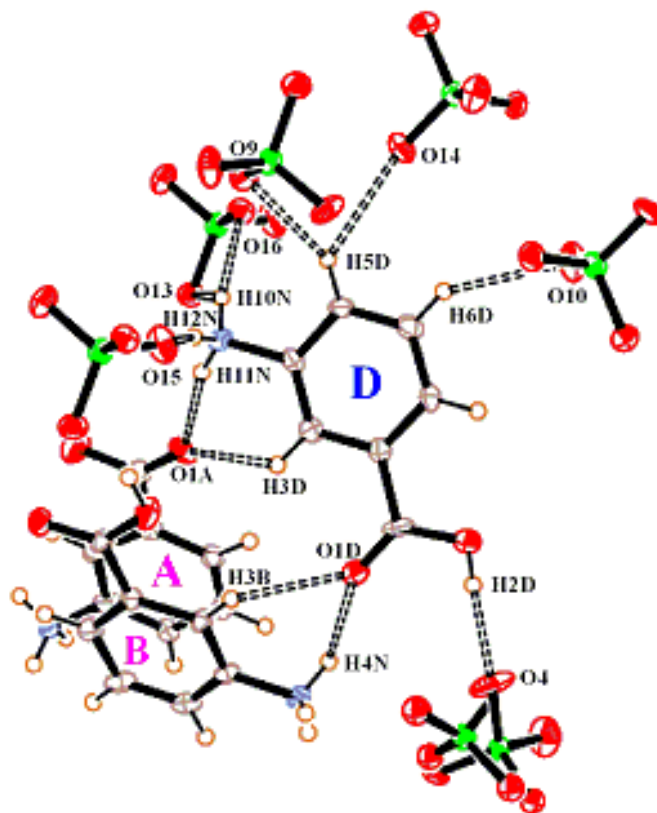


Figure 18 : Environnement du cation D

Les trois protons de l'atome d'azote participent dans deux liaisons à deux centres et une liaison chélatée.

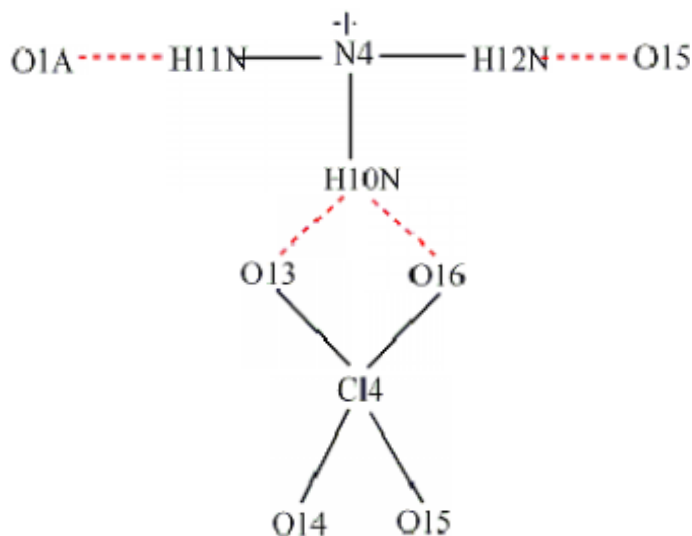


Figure 19 : Configuration du groupement ammonium NH_3^+

On remarque que les cations C et D présentent le même environnement à la différence d'existence d'une liaison chélatée de type O-H...O au niveau du cation notée C. Les atomes d'oxygène du groupement carboxyle s'engagent dans les mêmes liaisons hydrogène dans les cations notés A, B, et C.

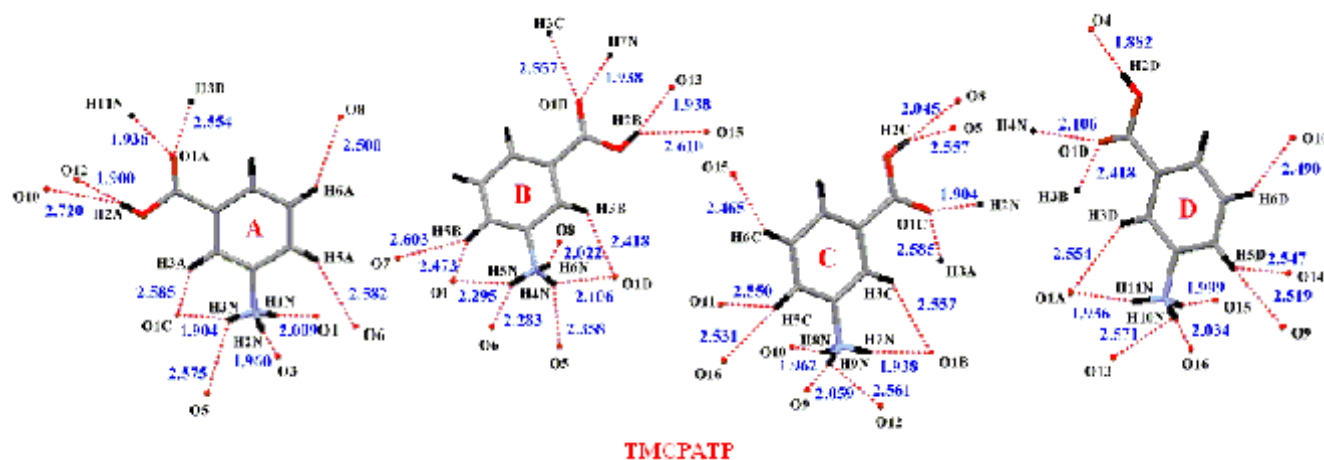


Figure 20 : Environnement des quatre cations

VI- Graphes du modèle des liaisons hydrogène du composé TMCPATP:

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

La structure cristalline du TMCATP est assurée par sept liaisons hydrogène modérées de type O-H...O, qui sont établies entre les cations et les anions appartenant à la même couche. La plus forte liaison hydrogène est établie entre l'entité cationique D et l'anion désordonné Cl(1)O₄⁻.

Toutes ces liaisons sont sous forme de chaînes finies avec un atome donneur et un atome accepteur, les motifs de ces différentes liaisons sont sous la forme D (Figure 21).

Le graphe unitaire des liaisons hydrogène de type O-H...O s'écrit: N₁= DDDDDDD.

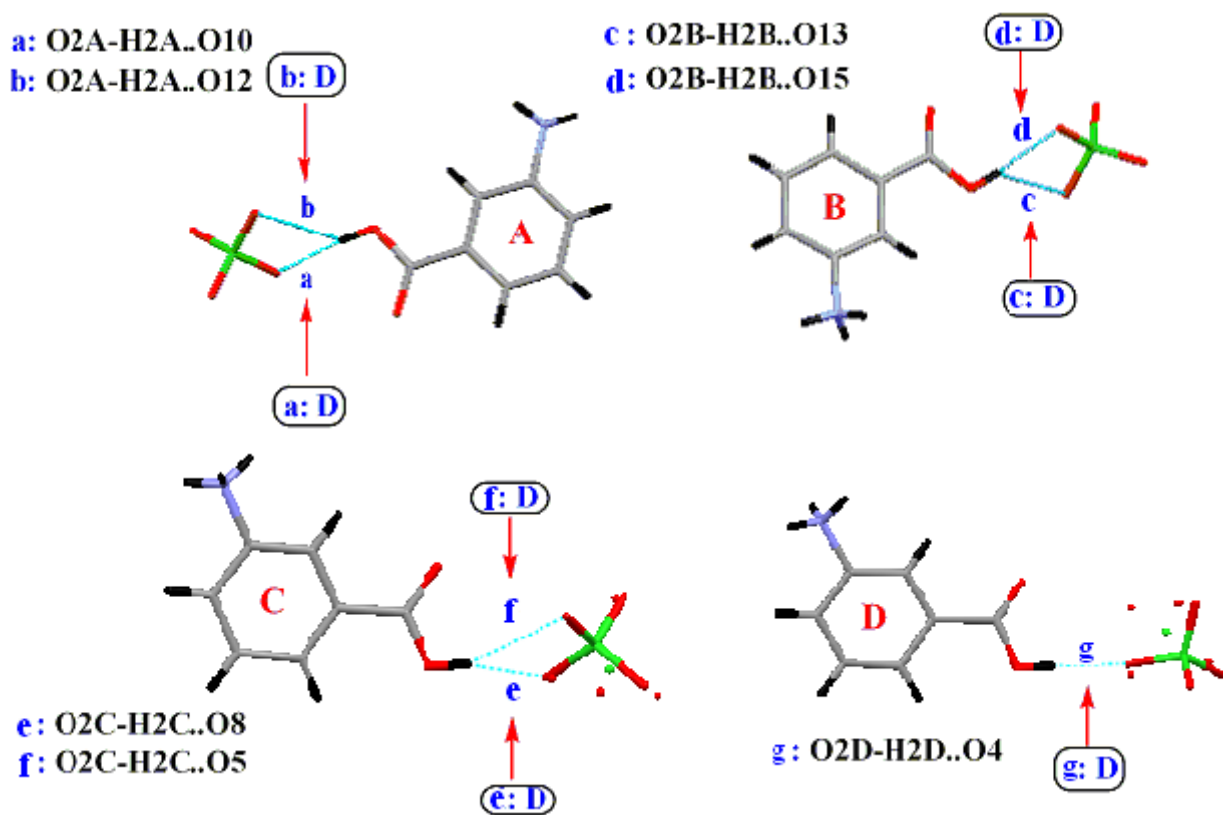


Figure 21 : Motifs des liaisons hydrogènes de type O-H..O

La combinaison de deux liaisons hydrogène de type O-H...O, conduit à des cycles formés de quatre atomes : $N_2 = R_1^2(4)$. Ces cycles assurent la jonction entre les cations et les anions appartenant à la même couche (figure 22).

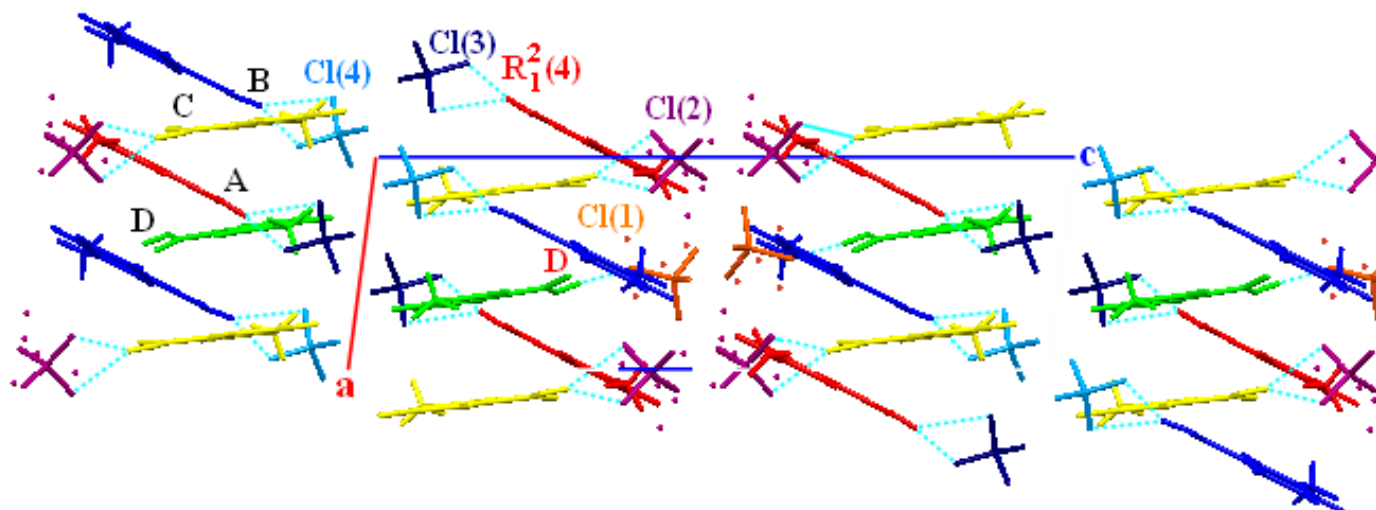


Figure 22 : Graphe binaire des liaisons hydrogène de type O-H...O

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

L'édifice cristallin du composé est principalement basé sur les liaisons hydrogène de type N-H...O, qui sont les plus importantes et qui sont au nombre de dix-sept, établies entre cations et entre cation-anion.

VI-2-a- Liaison hydrogène de type N-H...O entre cations :

La liaison hydrogène de type N-H...O mettant en jeu un atome d'hydrogène de chaque groupement ammonium et un atome d'oxygène de chaque groupement carboxylique assure la jonction entre les différentes entités cationiques (Figure 23).

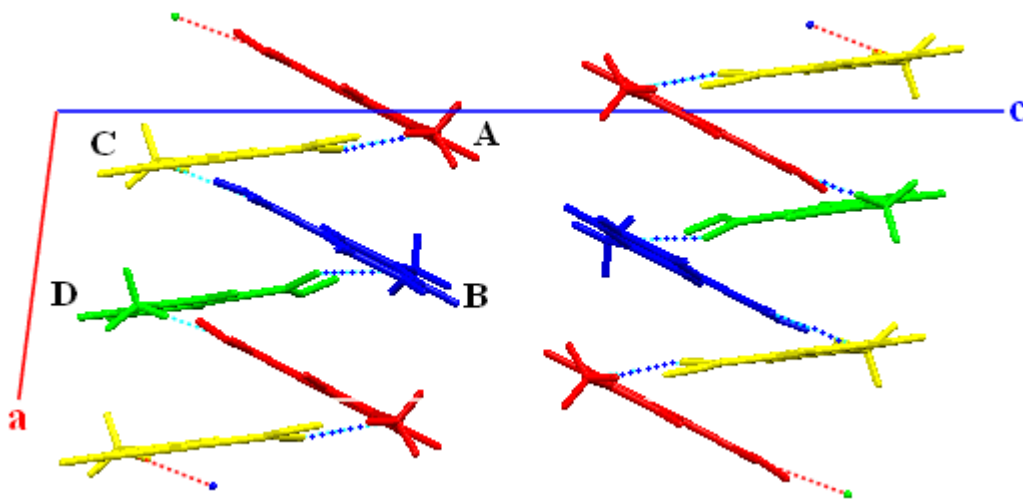


Figure 23 : Liaisons hydrogène type N-H...O entre les différents cations

Ces différentes liaisons hydrogène de type N-H...O se présentent sous forme des chaînes finies mettant en jeu l'atome d'azote des différents groupements ammonium comme donneur et les atomes d'oxygène des différentes fonctions carboxylique comme accepteur. Les motifs de ces différentes liaisons sont sous la forme *D*. Le graphe unitaire de la liaison hydrogène de type N-H...O entre cations s'écrit : $N_1 = DDDD$ (Figure 24).

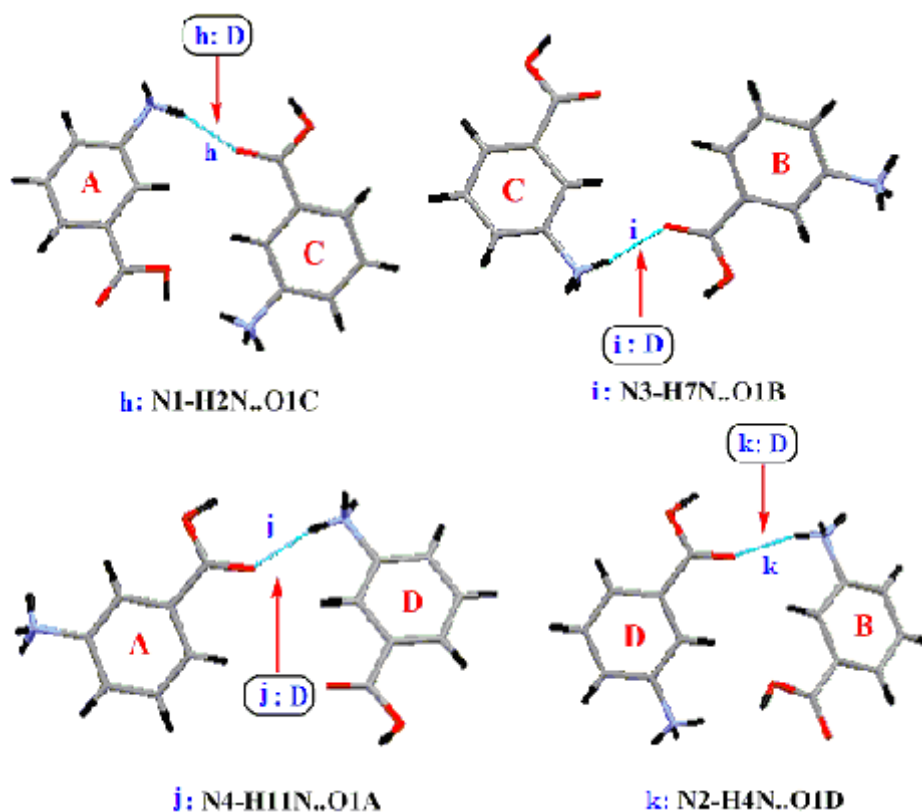


Figure 24 : Motifs des liaisons hydrogènes de type N-H...O entre cations

La combinaison binaire et ternaire de ces liaisons conduit à des chaînes finies notées respectivement : D_2^2 (10) et D_3^3 (16), et la combinaison quaternaire donne une chaîne infinie C_4^4 (28), ainsi, la jonction entre les différentes entités cationiques est assurée par des chaînes infinies de liaisons hydrogène modérées.

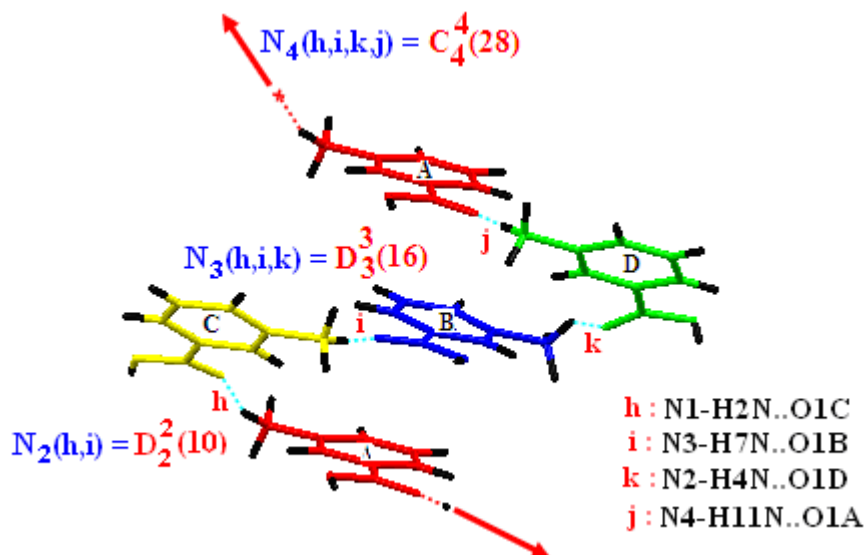


Figure 25 : Graphe binaire ternaire et quaternaire des liaisons hydrogène de type N-H...O entre cations

VI-2-b- Liaisons hydrogène de type N-H...O entre cation-anion :

Les liaisons hydrogène entre cation–anion assurent la jonction entre les mêmes couches cationiques (figure 26).

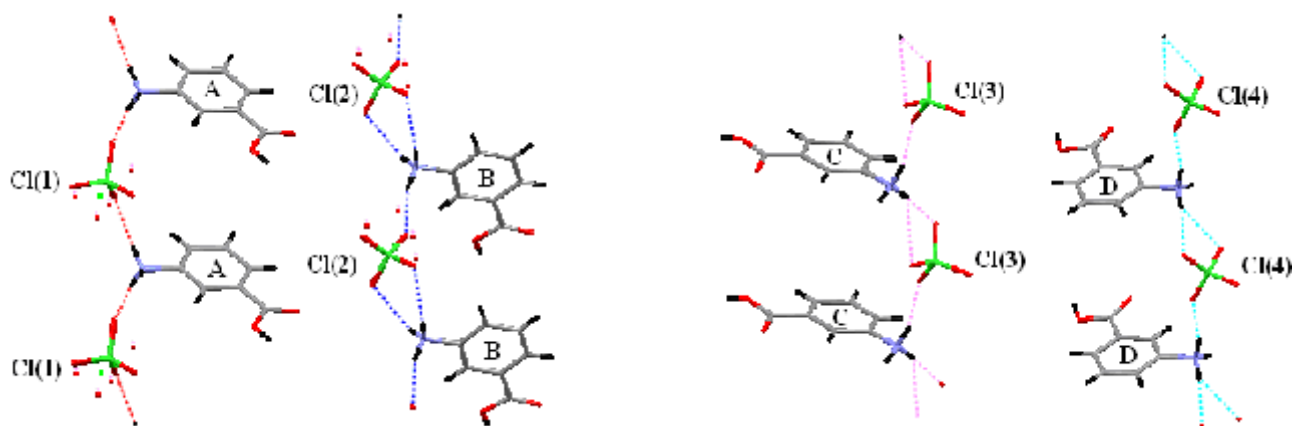


Figure 26 : Liaisons hydrogène de type N-H...O entre anion-cation

Les liaisons hydrogène de type N-H...O entre cations et anions se présentent sous forme de chaînes finies, les motifs de ces différentes liaisons sont sous la forme **D** (Figure 27).

Le graphe unitaire des liaisons hydrogènes N-H...O établi entre les cations et les anions s'écrit : $N_1 = 17 \text{ fois } D$

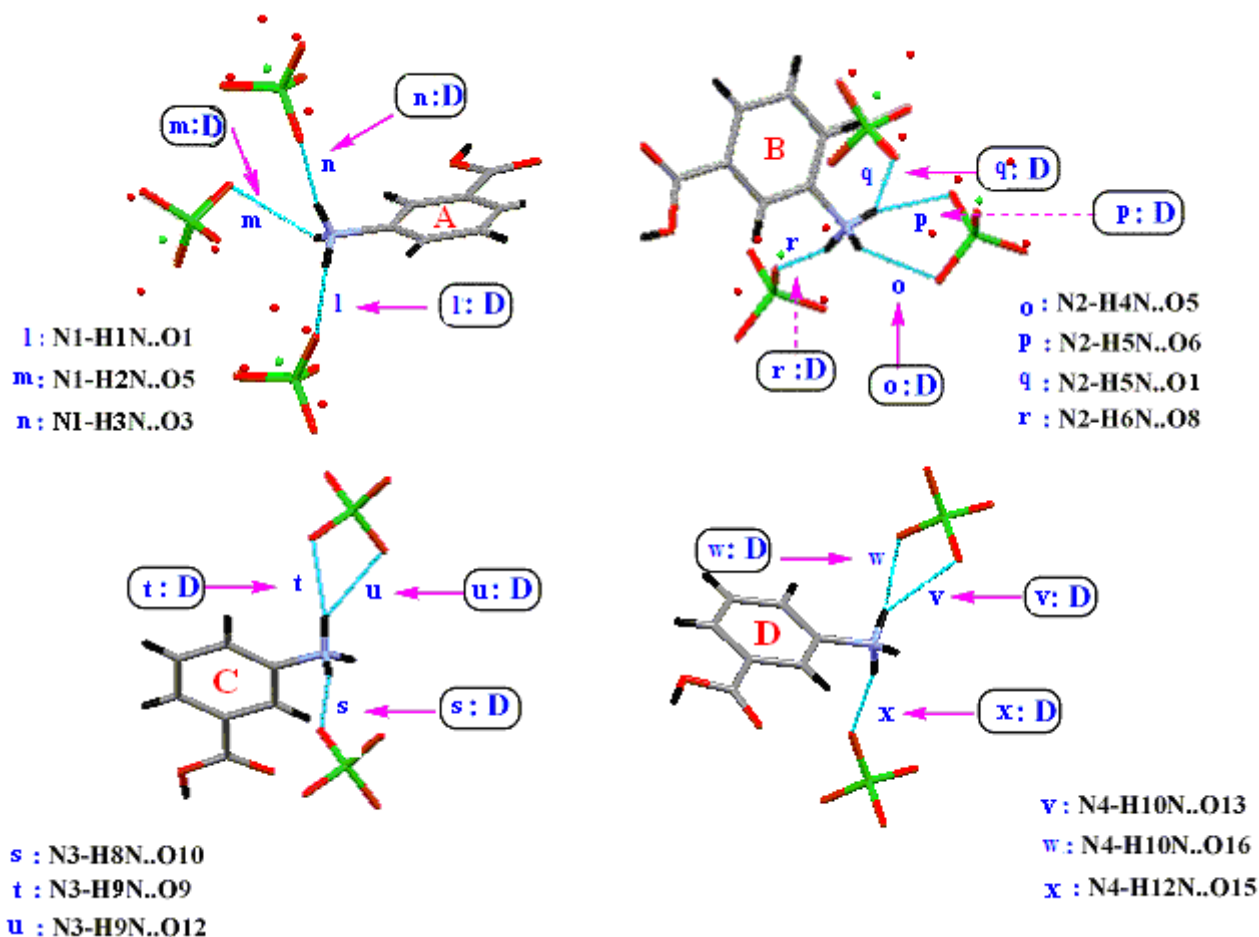


Figure 27 : Motifs des liaisons hydrogène de type N-H...O entre cations et anions

La combinaison binaire des liaisons entre cation–anion donne des chaînes finies avec différents degrés (tableau IIIa, b,...j)), ainsi la combinaison des deux liaisons mettant en jeu respectivement l’atome d’hydrogène H(4N) et H(2N) de chaque groupement ammonium des entités cationiques B et A et l’atome d’oxygène O(5) de l’anion $\text{Cl}(2)\text{O}_4^-$, conduit à des chaînes fines $D_2^1(3)$, assurant ainsi la jonction entre les couches cationiques parallèles (A et B). La jonction entre les cations A et B appartenant à la même couche est assurée par les liaisons hydrogène moyennes de type N-H...O via l’atome d’oxygène O1 de l’anion perchlorate $\text{Cl}(1)\text{O}_4^-$ (figure 28).

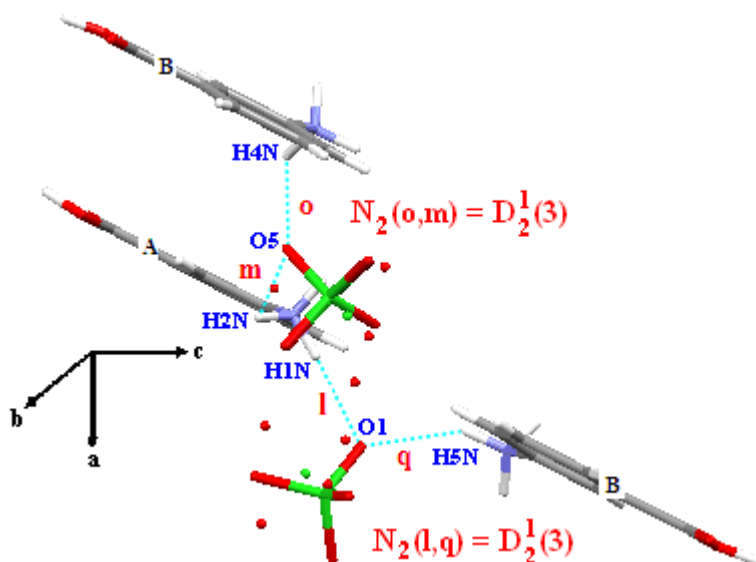


Figure 28 : Graphe binaire des liaisons hydrogène de type N-H...O entre cation-anion

La combinaison binaire des différentes liaisons de type N-H...O entre cation-anion donne aussi des chaînes infinies $C_2^2(6)$ et des cycles $R_2^2(4)$ et $R_2^2(6)$ assurant ainsi la jonction entre les mêmes couches cationiques. La combinaison ternaire conduit à des chaînes infinies de cycles à six et quatre atomes, le graphe ternaire s'écrit : $N_3 = C_2^2(6)[R_2^2(6)]$ et $N_3 = C_2^2(6)[R_1^2(4)]$ (figure 29).

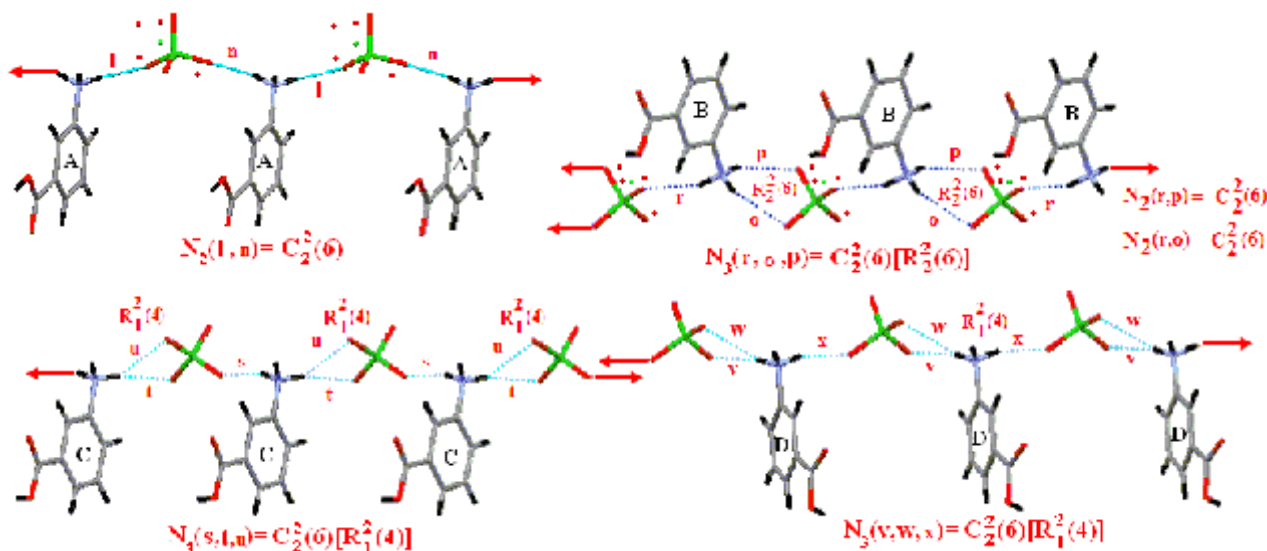


Figure 29 : Graphe binaire et ternaire des liaisons hydrogène de type N-H...O entre cation-anion

les liaisons hydrogène modérés de type N-H...O forment un réseau tridimensionnel (Figure 30).

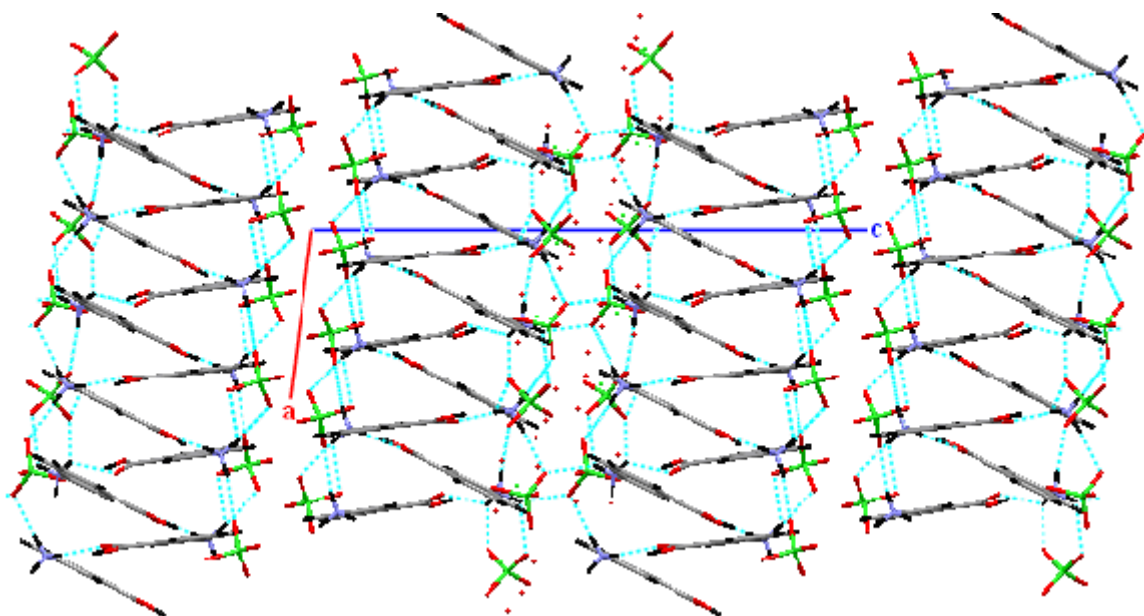


Figure 30 : Réseau de liaison hydrogène de type N-H...O

La combinaison ternaire des liaisons hydrogène type N-H...O et O-H...O donne des cycles R_3^2 (16) et la combinaison sénaire donne des cycles R_4^5 (18) (Figure 31).

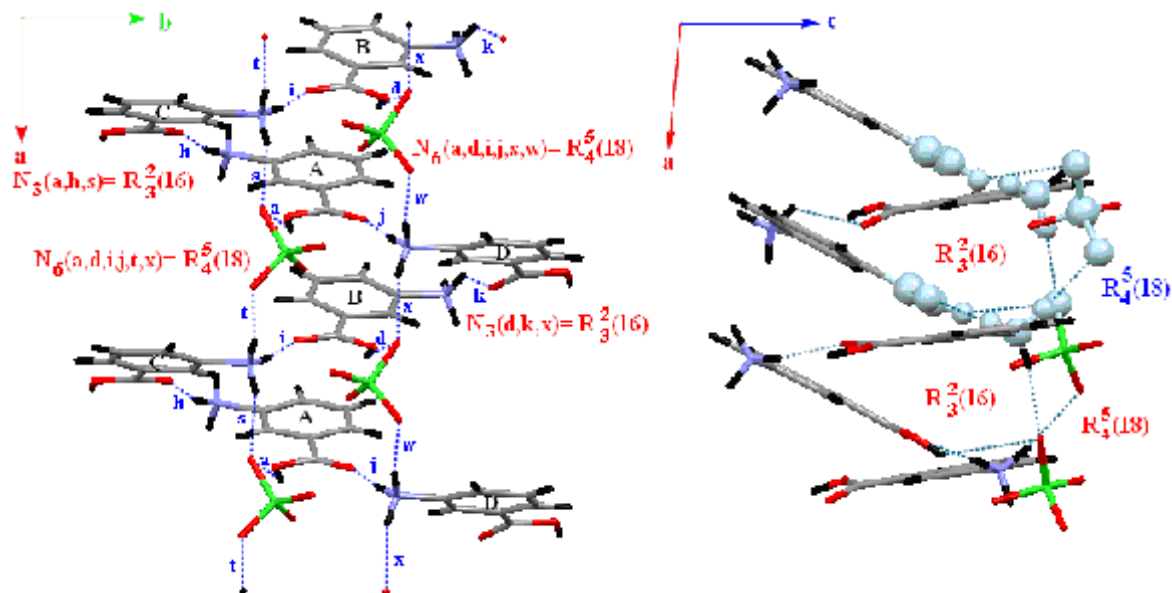


Figure 31 : Graphe des liaisons N-H...O et O-H...O à $c = 1/3$ et $2/3$

La combinaison sénaire des liaisons type N-H...O et O-H...O donne des aussi des cycles $R_6^6(20)$ et $R_6^5(18)$ (Figure 32).

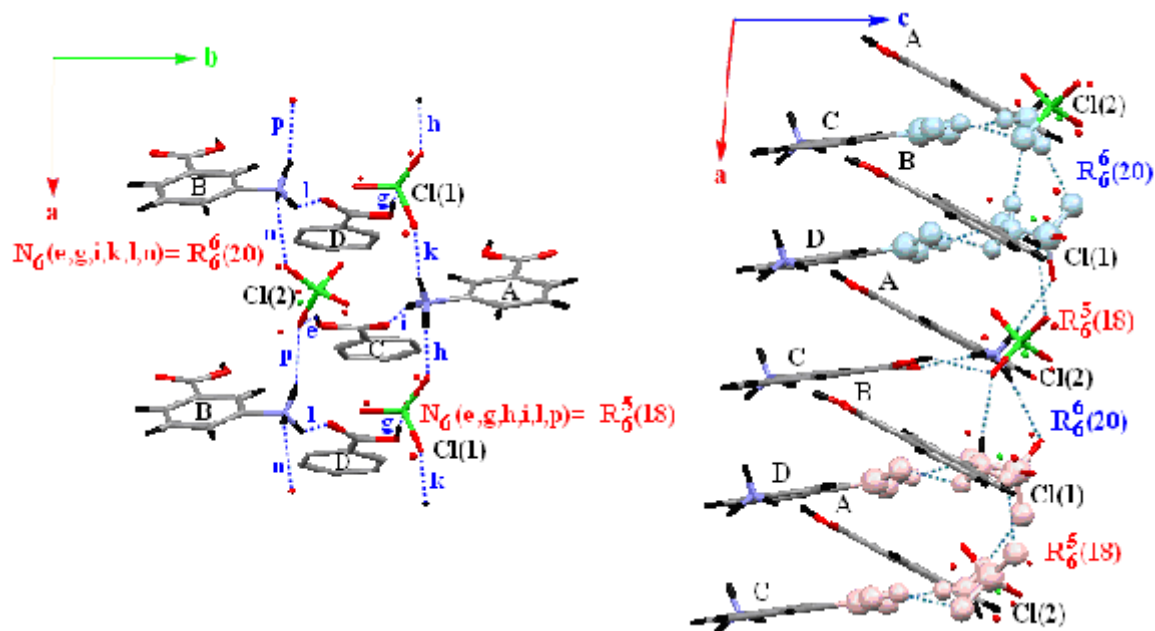


Figure 32 : Graphe des liaisons N-H...O et O-H...O à $c = 1/2$

La jonction entre les différentes entités est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O. Qui est formé par un enchaînement de cycle $R_3^2(16)$ le long de l'axe \vec{a} à $c = 1/3$ et $2/3$, une alternance de cycles $R_6^5(18)$ et $R_6^6(20)$ qui se déploient le long de l'axe \vec{a} à $c = 3/8$ et $5/8$.

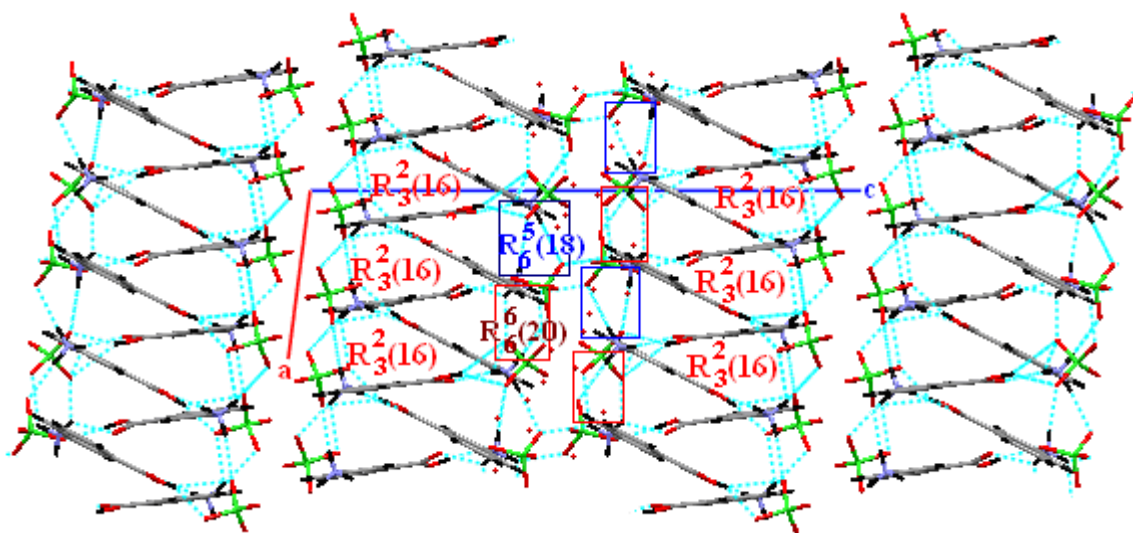


Figure 33 : Réseau des liaisons hydrogène type O-H...O et N-H...O.

VI-3- les liaisons hydrogène de type C-H...O:

La structure de TMCPATP est formée par quatre entités cationiques ce qui rend la structure plus riche en liaisons hydrogène faibles de type C-H...O.

En effet ces liaisons qui sont au nombre de quatorze renforcent l'édifice cristallin et assurent la jonction entre les cations et entre les cations et anions.

VI-3-a- Liaison hydrogène de type C-H...O entre cations:

Les liaisons hydrogène faibles de type C-H...O entre cations sont au nombre de quatre, elles renforcent la cohésion entre les différentes entités cationiques (figure 34).

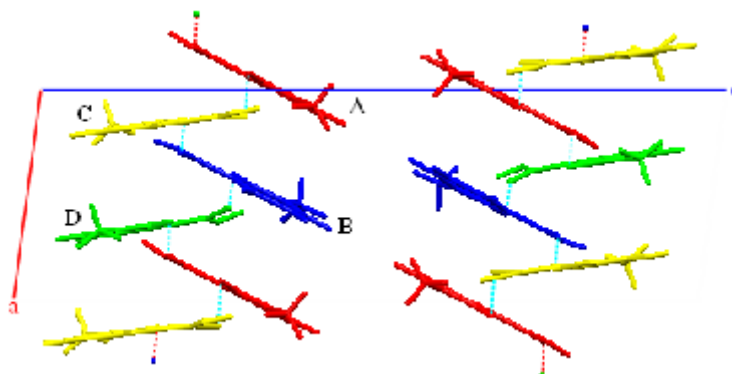


Figure 34 : Liaisons hydrogène de type C-H...O entre cations

Chaque liaison se présente sous forme d'une chaîne finie D (figure 35). Le graphe unitaire des liaisons hydrogène de type C-H...O entre cations s'écrit: $N_1 = \mathbf{DDDD}$.

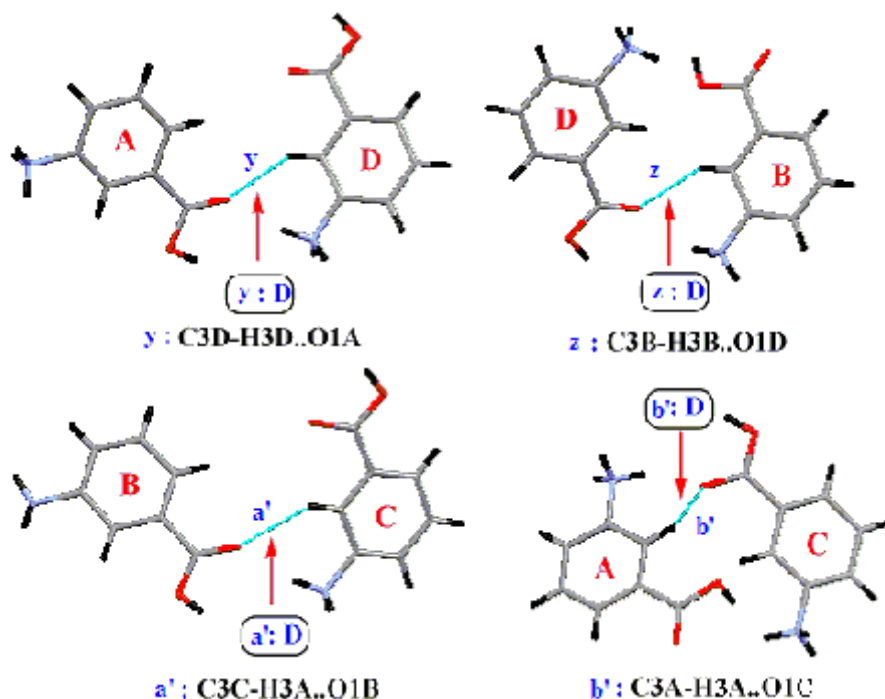


Figure 35 : Motifs des liaisons hydrogène de type C-H...O entre cations

La combinaison binaire et ternaire de ces liaisons donne des chaînes finies qui s'écrivent respectivement $D_2^2(7)$, $D_3^3(12)$. La combinaison quaternaire conduit à des chaînes infinies $C_4^4(20)$ (Figure 36).

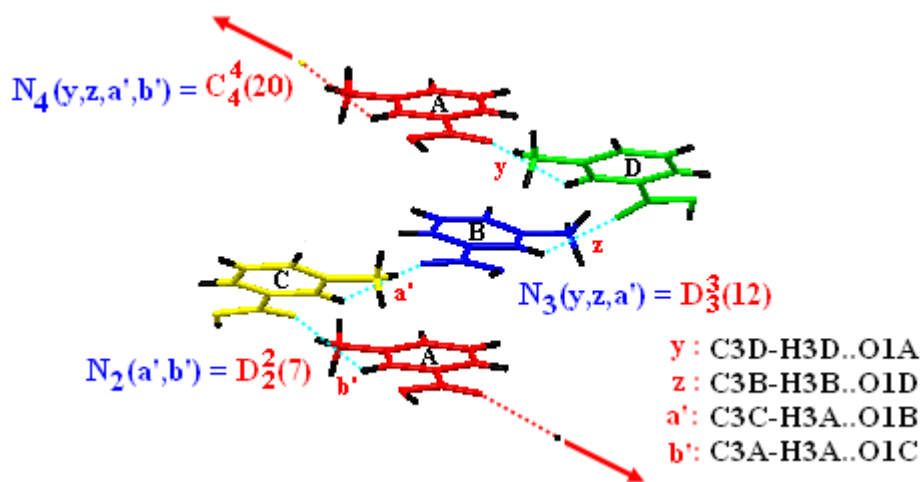


Figure 36 : Graphe binaire, ternaire et quaternaire des liaisons hydrogène de type C-H...O

VI-3-b - Liaison hydrogène de type C-H...O entre cations et anions :

Les dix liaisons établis entre les cations et les anions sont des chaînes finies notées **D** et la combinaison entre ces liaisons conduit à des chaînes finies et infinies avec différents degrés (Tableau III c,...j)

Le graphe unitaire de la liaison de type C-H...O entre cation-anion s'écrit : $N_1 = \text{DDDDDDDDDD}$.

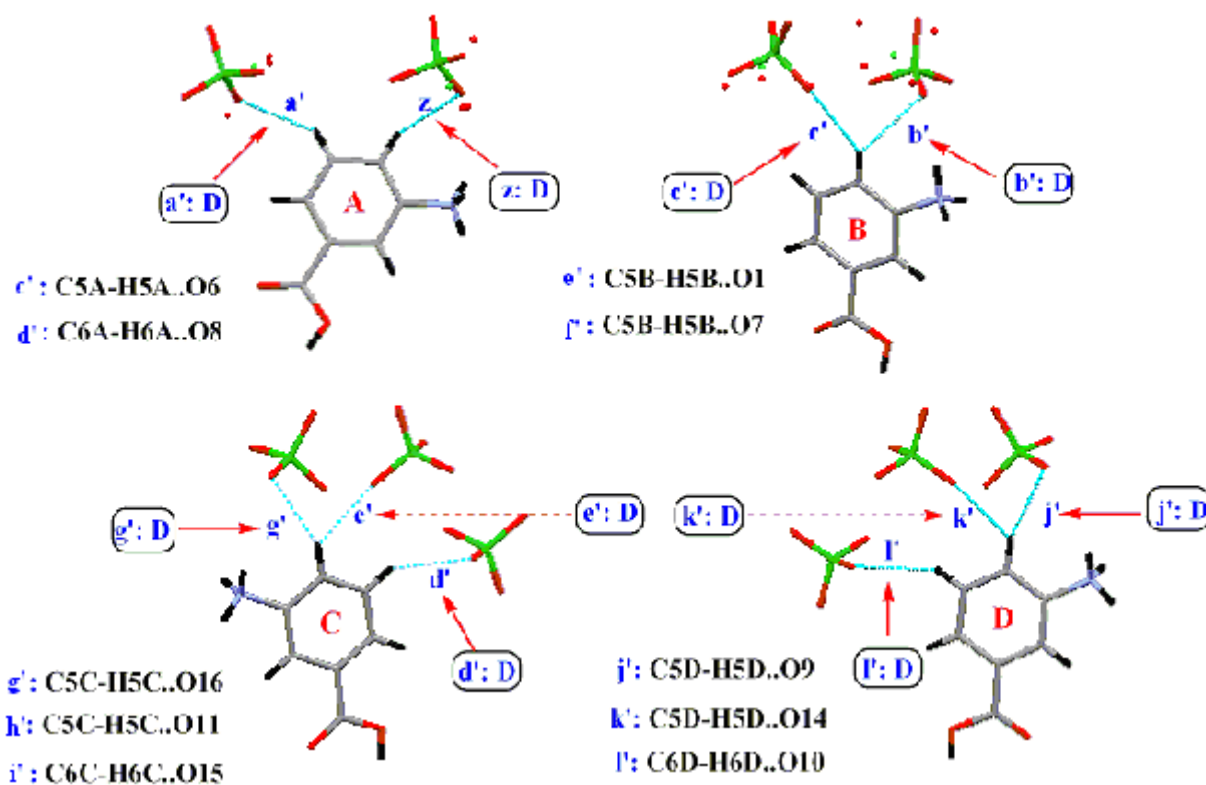


Figure 37 : Motifs des liaisons hydrogènes de type C-H...O entre cation-anion

La combinaison binaire des liaisons hydrogène de type C-H...O entre cations-anions donne des chaînes finies et infinies (voir Tableaux III c,...j).

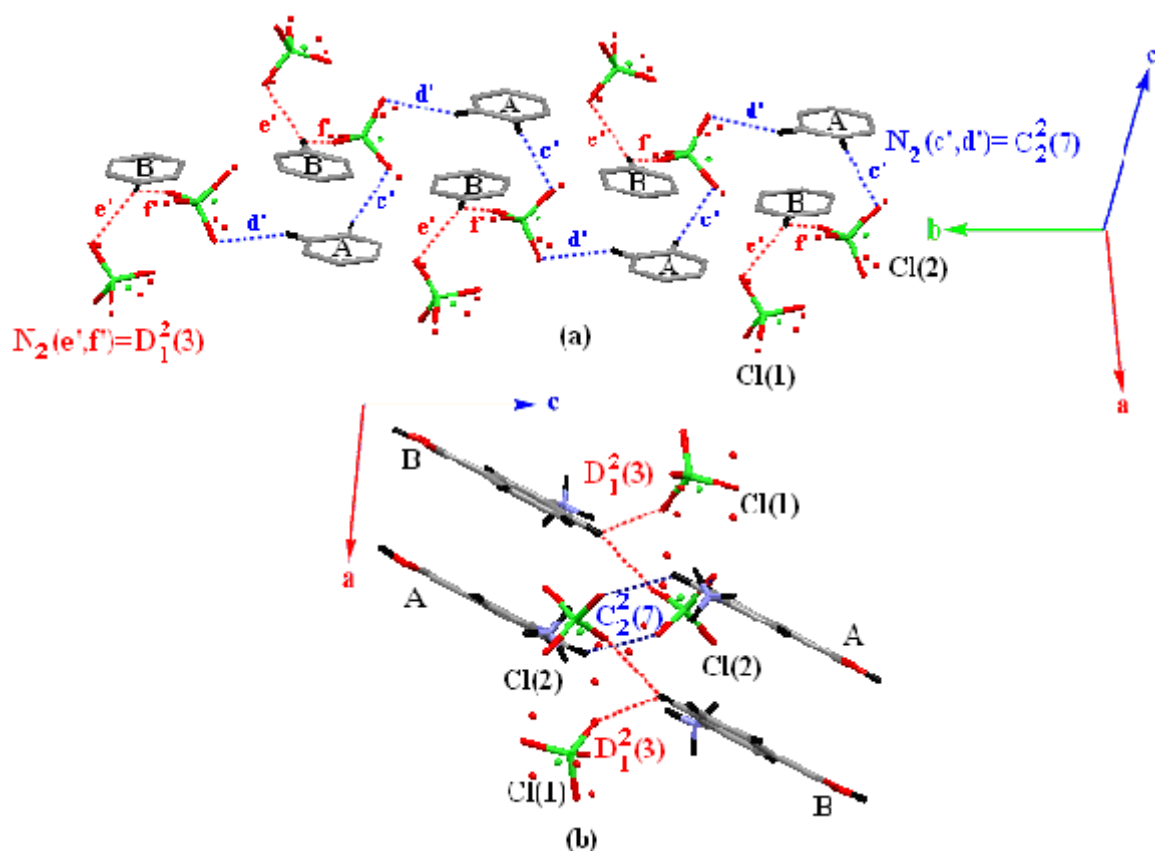


Figure 38 : Graphe de la liaison hydrogène de type C-H...O à $a = 1/2$

La combinaison de six liaisons hydrogène faibles de type C-H...O entre cation-anion conduit à des chaînes de cycles $C_2^2(9)[R_4^4(14)]$ (Figure 39).

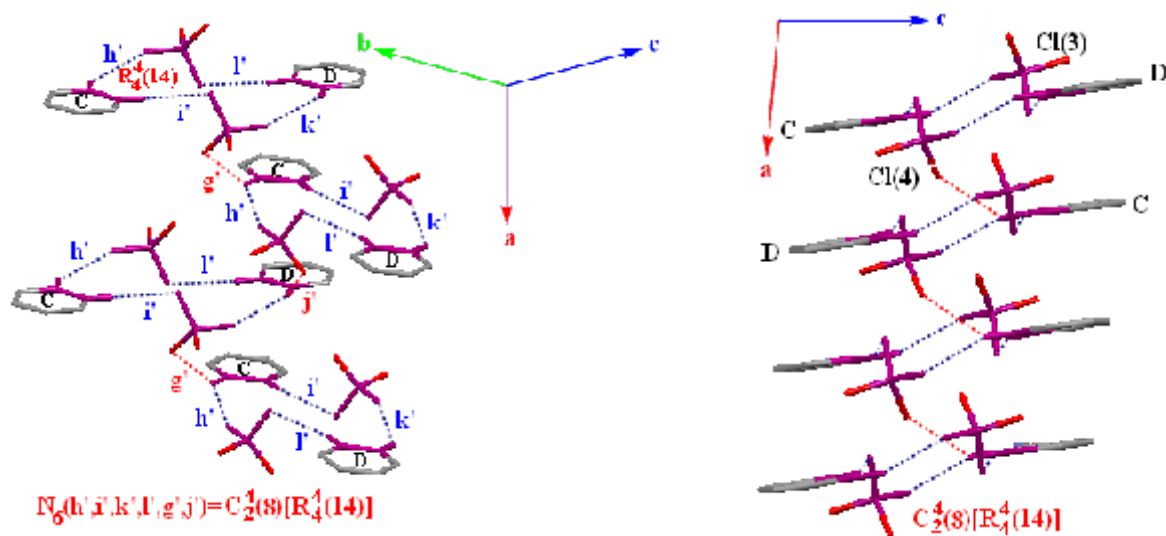


Figure 39 : Enchaînement de la chaîne de cycles

Le réseau de liaisons hydrogène faible est formé par une alternance de chaînes de cycles $C_2^2(9)[R_4^4(14)]$, qui s'enfilent le long de l'axe \vec{a} renforçant ainsi la cohésion entre les couches adjacentes, de chaînes infinies $C_4^4(20)$ à $c = 1/3$ et $2/3$ assurant la jonction entre les cations, et de chaînes infinies $C_2^2(7)$ avec une ramification de chaînes fines $D_1^2(3)$ qui se déploient le long de l'axe \vec{a} à $c = 1/2$.

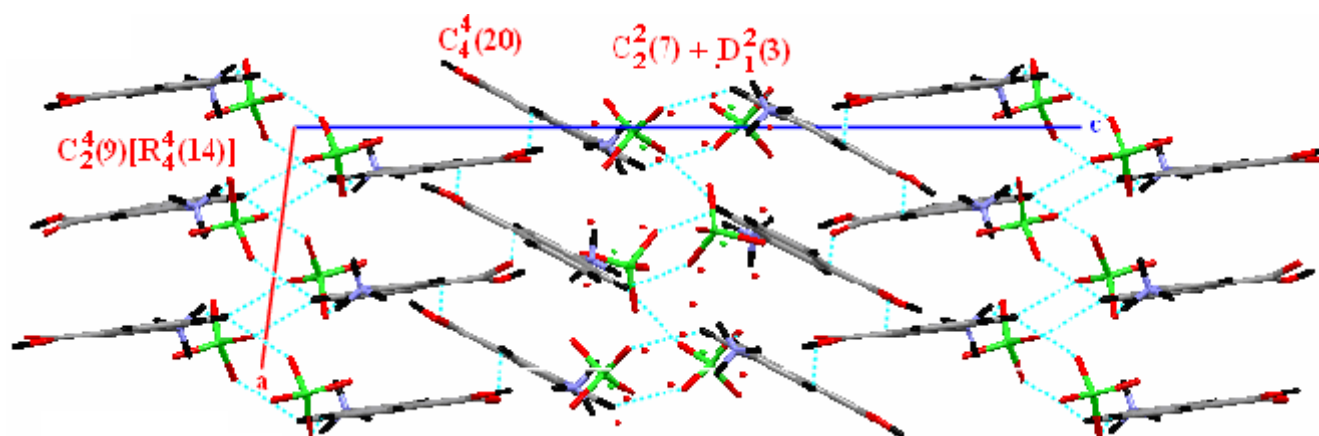


Figure 40 : Réseau de liaisons hydrogène de type C-H...O

L'association des trois réseaux de liaisons hydrogène à savoir O-H...O, N-H...O et C-H...O conduit à un réseau tridimensionnel très complexe qui assure la jonction entre les différentes entités et maintient la stabilité de la structure (figure 41).

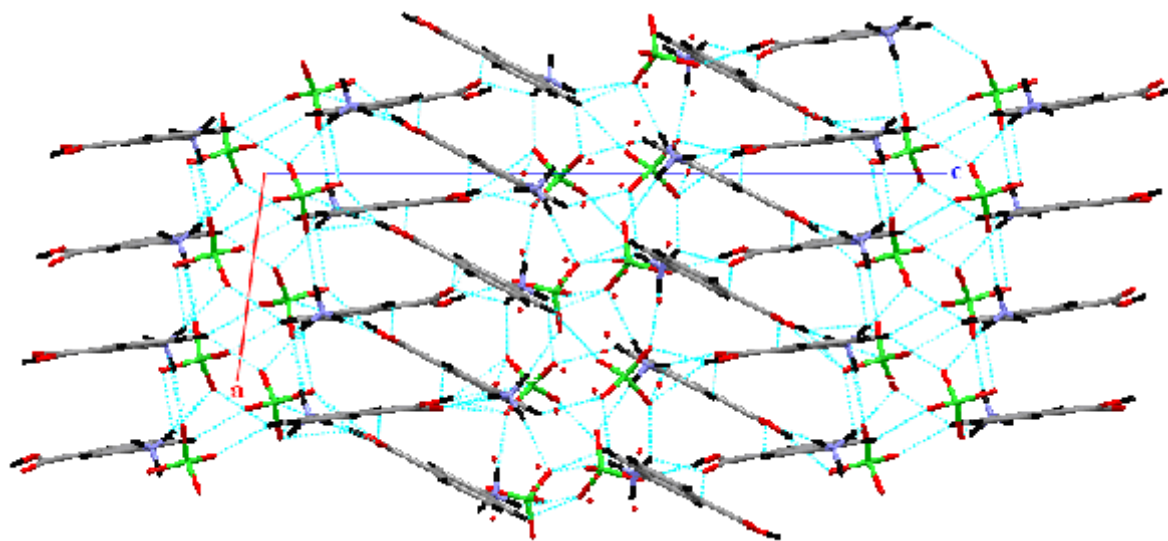


Figure 41: Réseau de liaisons hydrogène dans le composé

Le graphe unitaire du modèle des liaisons hydrogène du composé tétra m-carboxyphenyl ammonium tétra perchlorate étant la somme des graphes unitaires des différents types de ces liaisons, il s'écrit $\mathbf{N}_1 = 38 \text{ fois } \mathbf{D}$.

L'étude détaillée des graphes binaires (Tableaux III a,b,...j) du modèle des liaisons hydrogène dans la structure de TMCPATP, met en évidence des chaînes finies, des chaînes infinies et des cycles. Le graphe binaire de base est partagé entre des chaînes finies avec un atome accepteur et deux atomes donneurs, deux atomes donneurs et un atome accepteur: $\mathbf{D}_1^2(\mathbf{3})$, $\mathbf{D}_2^1(\mathbf{3})$. Le graphe binaire complexe est une chaîne finie avec un degré de dix: $\mathbf{D}_2^2(\mathbf{10})$.

Tableau III a : Graphes unitaire binaire des liaisons hydrogène du TMCPATP

Liaison-H	a O2A-H2A..O10	b O2A-H2A..O12	c O2B-H2B..O13	d O2B-H2B..O15	e O2C-H2C..O8	f O2C-H2C..O5	g O2D-H2D..O4	h N1-H2N..O1C	i N3-H7N..O1B	j N4-H11N..O1A
a O2A-H2A..O10	D									
b O2A-H2A..O12	$R^2_1(4)$	D								
c O2B-H2B..O13	N	N	D							
d O2B-H2B..O15	N	N	$R^2_1(4)$	D						
e O2C-H2C..O8	N	N	N	N	D					
f O2C-H2C..O5	N	N	N	N	$R^2_1(4)$	D				
g O2D-H2D..O4	N	N	N	N	N	N	D			
h N1-H2N..O1C	$D^2_2(10)$	$D^2_2(10)$	N	N	$D^2_2(6)$	$D^2_2(6)$	N	D		
i N3-H7N..O1B	N	N	$D^2_2(6)$	$D^2_2(6)$	$D^2_2(10)$	$D^2_2(10)$	N	$D^2_2(9)$	D	
j N4-H11N..O1A	$D^2_2(6)$	$D^2_2(6)$	N	N	N	N	N	$D^2_2(9)$	N	D

[N] : pas de contacte.

Tableau III b : Graphes unitaire binaire des liaisons hydrogène du TMCPATP

Liaison-H	k N2-H4N..O1D	l N1-H1N..O1	m N1-H2N..O5	n N1-H3N..O3	o N2-H4N..O5	p N2-H5N..O6	q N2-H5N..O1	r N2-H6N..O8	s N3-H8N..O10	t N3-H9N..O9
a O2A-H2A.O10	N	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	N	N	N	N	D ¹ ₂ (3)	D ² ₂ (5)
b O2A-H2A..O12	N	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	N	N	N	N	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (5)
c O2B-H2B..O13	D ² ₂ (10)	N	N	N	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	N	N
d O2B-H2B..O15	D ² ₂ (10)	N	N	N	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	N	N
e O2C-H2C..O8	N	N	D ² ₂ (4)	N	D ² ₂ (4)	D ² ₂ (5)	N	D ¹ ₂ (3)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)
f O2C-H2C..O5	N	N	D ¹ ₂ (3)	N	D ¹ ₂ (3)	D ² ₂ (5)	N	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)
g O2D-H2D..O4	D ² ₂ (6)	D ² ₂ (5)	N	D ² ₂ (5)	N	N	D ² ₂ (5)	N	N	N
h N1-H2N..O1C	N	D ² ₂ (5)	D ² ₁ (3)	D ² ₂ (5)	N	N	N	N	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)
i N3-H7N..O1B	D ² ₂ (9)	N	N	N	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (5)
j N4-H11N..O1A	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (8)	D ² ₂ (8)	N	N	N	N	N	N

[N] : pas de contacte.

Tableau III c : Graphes unitaire binaire des liaisons hydrogène du TMCPATP

Liaison-H	u N3-H9N..O12	v N4-H10N..O13	w N4-H10N..O16	x N4-H12N..O15	y C3D-H3D.O1A	z C3B-H3B..O1D	a' C3C-H3C.O1B	b' C3A-H3A.O1C	c' C5A-H5A..O6	d' C6A-H6A..O8
a O2A-H2A..O10	D ² ₂ (5)	N	N	N	D ² ₂ (6)	N	N	D ² ₂ (8)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (9)
b O2A-H2A..O12	D ¹ ₂ (3)	N	N	N	D ² ₂ (6)	N	N	D ² ₂ (8)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (9)
c O2B-H2B..O13	N	D ¹ ₂ (3)	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (5)	N	D ² ₂ (8)	D ² ₂ (6)	N	N	N
d O2B-H2B..O15	N	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (5)	D ¹ ₂ (3)	N	D ² ₂ (8)	D ² ₂ (6)	N	N	N
e O2C-H2C..O8	D ² ₂ (10)	N	N	N	N	N	D ² ₂ (8)	D ² ₂ (6)	N	N
f O2C-H2C..O5	D ² ₂ (10)	N	N	N	N	N	D ² ₂ (8)	D ² ₂ (6)	N	N
g O2D-H2D..O4	N	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (8)	D ² ₂ (6)	N	N	N	N
h N1-H2N..O1C	N	N	N	N	D ² ₂ (9)	N	N	R ¹ ₂ (6)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (8)
i N3-H7N..O1B	D ² ₂ (5)	N	N	N	N	N	R ¹ ₂ (6)	D ² ₂ (9)	N	N
j N4-H11N..O1A	N	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (5)	R ¹ ₂ (6)	D ² ₂ (9)	N	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (8)

[N] : pas de contacte.

Tableau III d: Graphes unitaire binaire des liaisons hydrogène du TMCPATP

Liaison-H	e' C5B-H5B.O1	f' C5B-H5B..O7	g' C5C-H5C..O16	h' C5C-H5C.O11	i' C6C-H6C.O15	j' C5D-H5D..O9	k' C5D-H5D..O14	l' C6D-H6D.O10
a O2A-H2A .O10	N	N	N	N	N	D ² ₂ (5)	N	D ¹ ₂ (3)
b O2A-H2A. O12	N	N	N	N	D ² ₂ (6)	D ² ₂ (5)	N	D ² ₂ (5)
c O2B-H2B .O13	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (5)	N	D ² ₂ (5)	N	D ² ₂ (5)	N
d O2B-H2B. O15	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (5)	N	D ¹ ₂ (3)	N	D ² ₂ (5)	N
e O2C-H2C..O8	N	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (9)	N	N	N
f O2C-H2C..O5	N	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (9)	N	N	N
g O2D-H2D..O4	D ² ₂ (5)	N	N	N	N	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (10)	D ² ₂ (9)
h N1-H2N..O1C	N	N	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (8)	N	N	N
i N3-H7N..O1B	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (8)	N	N	N
j N4-H11N..O1A	N	N	N	N	N	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (8)

[N] : pas de contacte.

Tableau III e : Graphes unitaire binaire des liaisons hydrogène du TMCPATP

Liaison-H	k N2-H4N..O1D	l N1-H1N..O1	m N1-H2N..O5	n N1-H3N..O3	o N2-H4N..O5	p N2-H5N..O6	q N2-H5N..O1	r N2-H6N..O8	s N3-H8N..O10	t N3-H9N..O9
k N2-H4N..O1D	D									
l N1-H1N..O1	N	D								
m N1-H2N..O5	N	$D^2_2(5)$	D							
n N1-H3N..O3	N	$C^2_2(6)$	$D^2_2(5)$	D						
o N2-H4N..O5	$D^2_1(3)$	N	$D^1_2(3)$	N	D					
p N2-H5N..O6	$D^2_2(5)$	N	$D^2_2(5)$	N	$R^2_2(6)$	D				
q N2-H5N..O1	$D^2_2(5)$	$D^1_2(3)$	N	$D^2_2(5)$	$D^2_2(5)$	$D^2_1(3)$	D			
r N2-H6N..O8	$D^2_2(5)$	N	$D^2_2(5)$	N	$C^2_2(6)$	$C^2_2(6)$	$D^2_2(5)$	D		
s N3-H8N..O10	N	N	N	N	N	N	N	N	D	
t N3-H9N..O9	N	N	N	N	N	N	N	N	$C^2_2(6)$	D

[N] : pas de contacte.

Tableau III f : Graphes unitaire binaire des liaisons hydrogène du TMCPATP

Liaison-H	u N3-H9N..O12	v N4-H10N..O13	w N4-H10N..O16	x N4-H12N..O15	y C3D-H3D.O1A	z C3B-H3B..O1D	a' C3C-H3C.O1B	b' C3A-H3A.O1C	c' C5A-H5A..O6	d' C6A-H6A..O8
k N2-H4N..O1D	N	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (7)	R ¹ ₂ (6)	D ² ₂ (9)	N	N	N
l N1-H1N..O1	N	N	N	N	D ² ₂ (9)	N	N	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (8)
m N1-H2N..O5	N	N	N	N	D ² ₂ (9)	N	N	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (8)
n N1-H3N..O3	N	N	N	N	D ² ₂ (9)	N	N	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (8)
o N2-H4N..O5	N	N	N	N	N	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (9)	N	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (5)
p N2-H5N..O6	N	N	N	N	N	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (9)	N	D ¹ ₂ (3)	D ² ₂ (5)
q N2-H5N..O1	N	N	N	N	N	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (9)	N	N	N
r N2-H6N..O8	N	N	N	N	N	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (9)	N	D ² ₂ (5)	D ¹ ₂ (3)
s N3-H8N..O10	C ² ₂ (6)	N	N	N	N	N	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (9)	N	N
t N3-H9N..O9	R ² ₁ (4)	N	N	N	N	N	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (9)	N	N

[N] : pas de contacte.

Tableau III g : Graphes unitaire binaire des liaisons hydrogène du TMCPATP

Liaison-H	e' C5B-H5B..O1	f' C5B-H5B..O7	g' C5C-H5C..O16	h' C5C-H5C..O11	i' C6C-H6C..O15	j' C5D-H5D..O9	k' C5D-H5D..O14	l' C6D-H6D..O10
k N2-H4N..O1D	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	N	N	N	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (8)
l N1-H1N..O1	D ¹ ₂ (3)	N	N	N	N	N	N	N
m N1-H2N..O5	N	D ² ₂ (5)	N	N	N	N	N	N
n N1-H3N..O3	D ² ₂ (5)	N	N	N	N	N	N	N
o N2-H4N..O5	D ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	N	N	N	N	N	N
p N2-H5N..O6	D ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	N	N	N	N	N	N
q N2-H5N..O1	R ¹ ₂ (6)	D ² ₂ (7)	N	N	N	N	N	N
r N2-H6N..O8	D ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	N	N	N	N	N	N
s N3-H8N..O10	N	N	D ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	D ² ₂ (8)	D ² ₂ (5)	N	D ¹ ₂ (3)
t N3-H9N..O9	N	N	D ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	D ² ₂ (8)	D ¹ ₂ (3)	N	D ² ₂ (5)

[N] : pas de contacte.

Tableau III h : Graphes unitaire binaire des liaisons hydrogène du TMCPATP

Liaison-H	u N3-H9N..O12	v N4-H10N..O13	w N4-H10N..O16	x N4-H12N..O15	y C3D-H3D.O1A	z C3B-H3B..O1D	a' C3C-H3C.O1B	b' C3A-H3A.O1C	c' C5A-H5A..O6	d' C6A-H6A..O8
u N3-H9N..O12	D									
v N4-H10N..O13	N	D								
w N4-H10N..O16	N	$R^2_1(4)$	D							
x N4-H12N..O15	N	$C^2_2(6)$	$C^2_1(6)$	D						
y C3D-H3D.O1A	N	$D^2_2(7)$	$D^2_2(7)$	$D^2_2(7)$	D					
z C3B-H3B..O1D	N	$D^2_2(9)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(9)$	$D^2_2(7)$	D				
a' C3C-H3C.O1B	$D^2_2(7)$	N	N	N	N	$D^2_2(7)$	D			
b' C3A-H3A.O1C	$D^2_2(9)$	N	N	N	$D^2_2(7)$	N	$D^2_2(7)$	D		
c' C5A-H5A..O6	N	N	N	N	$D^2_2(9)$	N	N	$D^2_2(7)$	D	
d' C6A-H6A..O8	N	N	N	N	$D^2_2(8)$	N	N	$D^2_2(8)$	$C^2_2(7)$	D

[N] : pas de contacte.

Tableau III i: Graphes unitaire binaire des liaisons hydrogène du TMCPATP

Liaison-H	e' C5B-H5B..O1	f' C5B-H5B..O7	g' C5C-H5C..O16	h' C5C-H5C..O11	i' C6C-H6C..O15	j' C5D-H5D..O9	k' C5D-H5D..O14	l' C6D-H6D..O10
u N3-H9N..O12	N	N	D ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	D ² ₂ (8)	D ² ₂ (5)	N	D ² ₂ (5)
v N4-H10N..O13	N	N	D ² ₂ (5)	N	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	D ² ₂ (8)
w N4-H10N..O16	N	N	D ¹ ₂ (3)	N	D ² ₂ (5)	D ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	D ² ₂ (8)
x N4-H12N..O15	N	N	D ² ₂ (5)	N	D ¹ ₂ (3)	D ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	D ² ₂ (8)
y C3D-H3D.O1A	N	N	N	N	N	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (8)
z C3B-H3B..O1D	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	N	N	N	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (8)
a' C3C-H3C.O1B	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (8)	N	N	N
b' C3A-H3A.O1C	N	N	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (8)	N	N	N
c' C5A-H5A..O6	N	D ² ₂ (5)	N	N	N	N	N	N
d' C6A-H6A..O8	N	D ² ₂ (5)	N	N	N	N	N	N

[N] : pas de contacte.

Tableau III j : Graphes unitaire binaire des liaisons hydrogène du TMCPATP

Liaison-H	e' C5B-H5B..O1	f' C5B-H5B..O7	g' C5C-H5C..O16	h' C5C-H5C..O11	i' C6C-H6C..O15	j' C5D-H5D..O9	k' C5D-H5D..O14	l' C6D-H6D..O10
e' C5B-H5B..O1	D							
f' C5B-H5B..O7	$D^2_1(3)$	D						
g' C5C-H5C..O16	N	N	D					
h' C5C-H5C..O11	N	N	$D^2_1(3)$	D				
i' C6C-H6C..O15	N	N	$C^2_2(7)$	$D^2_2(6)$	D			
j' C5D-H5D..O9	N	N	N	$D^2_2(5)$	N	D		
k' C5D-H5D..O14	N	N	$D^2_2(5)$	N	$D^2_2(5)$	$D^2_1(3)$	D	
l' C6D-H6D..O10	N	N	N	$D^2_2(5)$	N	$C^2_2(7)$	$D^2_2(6)$	D

[N] : pas de contacte.

VII- Etude comparative:

L'étude comparative entre les composés hybrides à base d'acide 3-aminobenzoïque et différents acides minéraux à savoir m-carboxyphenyl ammonium perchlorate (MCPAP) ($C_7H_8NO_2^+$, ClO_4^-), Di m-carboxyphenyl ammonium di perchlorate hydrate (DMCPADP) ($2C_7H_8NO_2^+$, $2ClO_4^-$, H_2O), m-carboxyphenyl ammonium bisulfate (MCPABIS) ($C_7H_8NO_2^+$, HSO_4^-), m-carboxyphenyl ammonium nitrate (MCPANIT) ($C_7H_8NO_2^+$, NO_3^-) et le composé du présent travail TMCPATP révèle que:

- 1- Toutes ces structures présentent le même type de liaisons hydrogène (N-H...O, O-H...O et C-H...O).
- 2- Les cations des composés MCPABIS, MCPAP, MCPANIT et le cation A du DMCPADP présentent des liaisons à quatre centres, chose qui n'a pas été observée dans les cations du composé étudié.

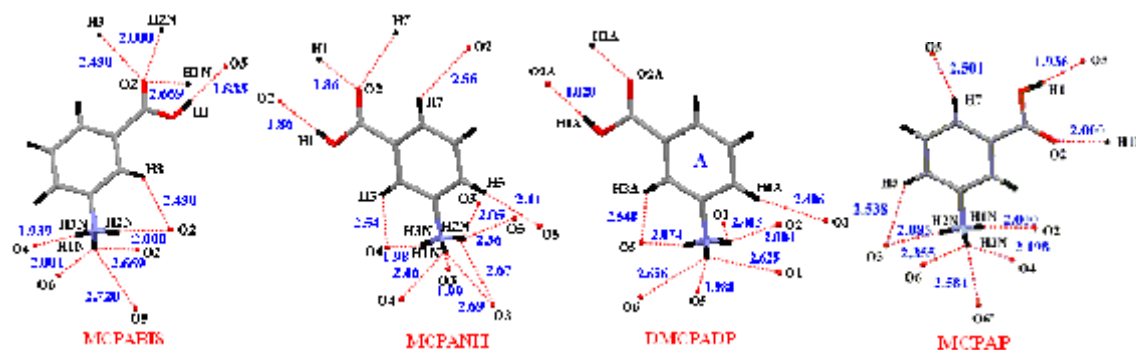


Figure 42 : Liaisons hydrogène a quatre centres dans les cation

- 3- Le groupement ammonium du cation B du composé DMCPADPH présente le même environnement que celui des cations C et D du composé étudié.

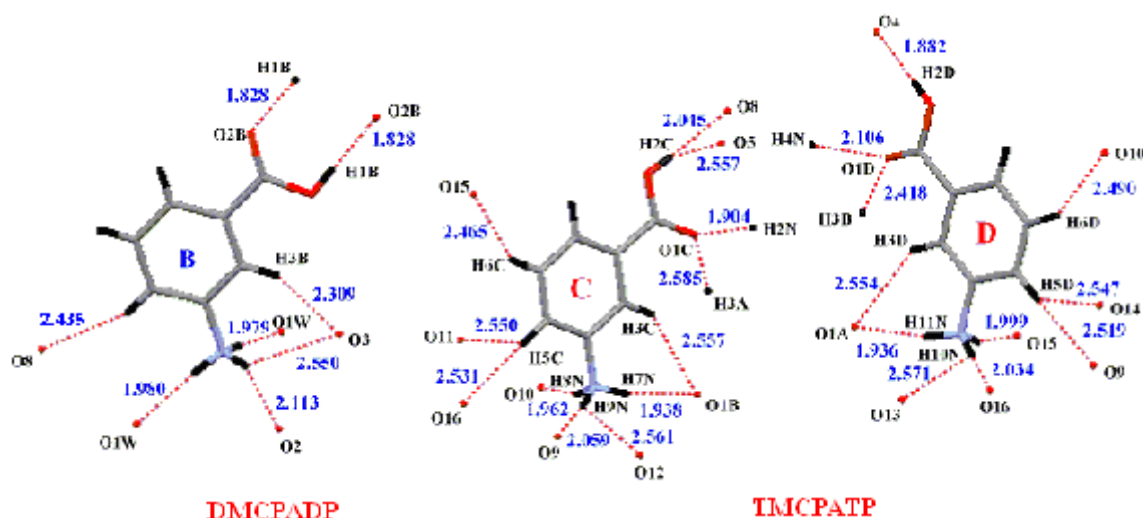


Figure 43 : Environnement de cation B du DMCPADPH

4- Les liaisons hydrogène de type O-H...O et N-H...O mettant en jeu les atomes d'oxygène de la fonction carboxylique sont les plus fortes interactions observées au niveau de ces composés, formant ainsi soit des dimères générés par un centre d'inversion (MCPABIS, CPANIT, MCPAP et DMCPADPH), soit des chaînes infinies (présent travail).

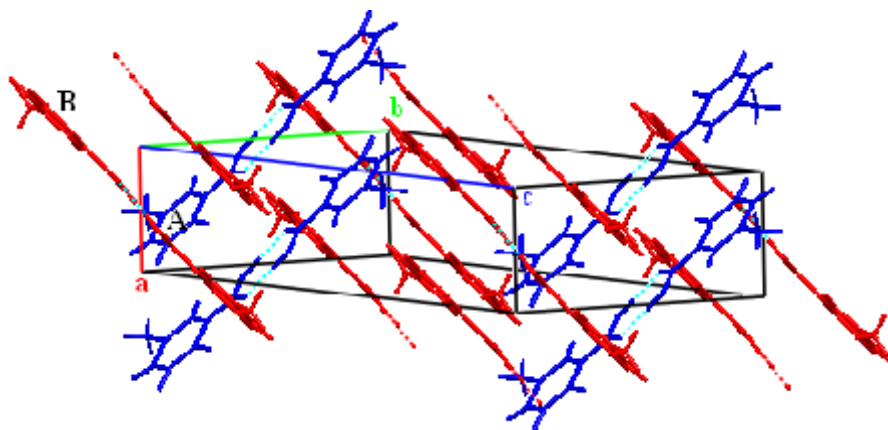


Figure 44 : Exemple de dimères formés par les cations du composé DMCPADPH

La formation des dimères est due essentiellement à la géométrie de l'entité anionique. La planéité de l'anion nitrate et le nombre d'atome d'oxygène (trois atomes d'oxygène) permettent un réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène de type N-H...O avec les cations environnant, la jonction entre ces plans est assurée par des liaisons de type N-H...O (Figure 45a).

Le composé DMCPADP présente une molécule d'eau qui assure la jonction entre les couches anioniques. Chaque atome d'oxygène de l'anion perchlorate possède deux doublets libres, ainsi chacun doit participer au moins dans une liaison hydrogène. Les deux atomes d'oxygène des deux anions perchlorate qui établissent des liaisons hydrogène avec la molécule d'eau favorise la formation des dimères via la liaison O-H...O (Figure 45b).

La structure de l'acide 3-aminobenzoïque hydrochloride (ACABH) présente des dimères via la liaison O-H...O, L'ion Cl⁻ se trouve engagé dans des liaisons hydrogène avec les atomes d'hydrogène du groupement ammonium (Figure 45c).

La forme tétraédrique de l'anion perchlorate et l'anion sulfate favorise la formation de dimères via les liaisons N-H...O (Figure 45d).

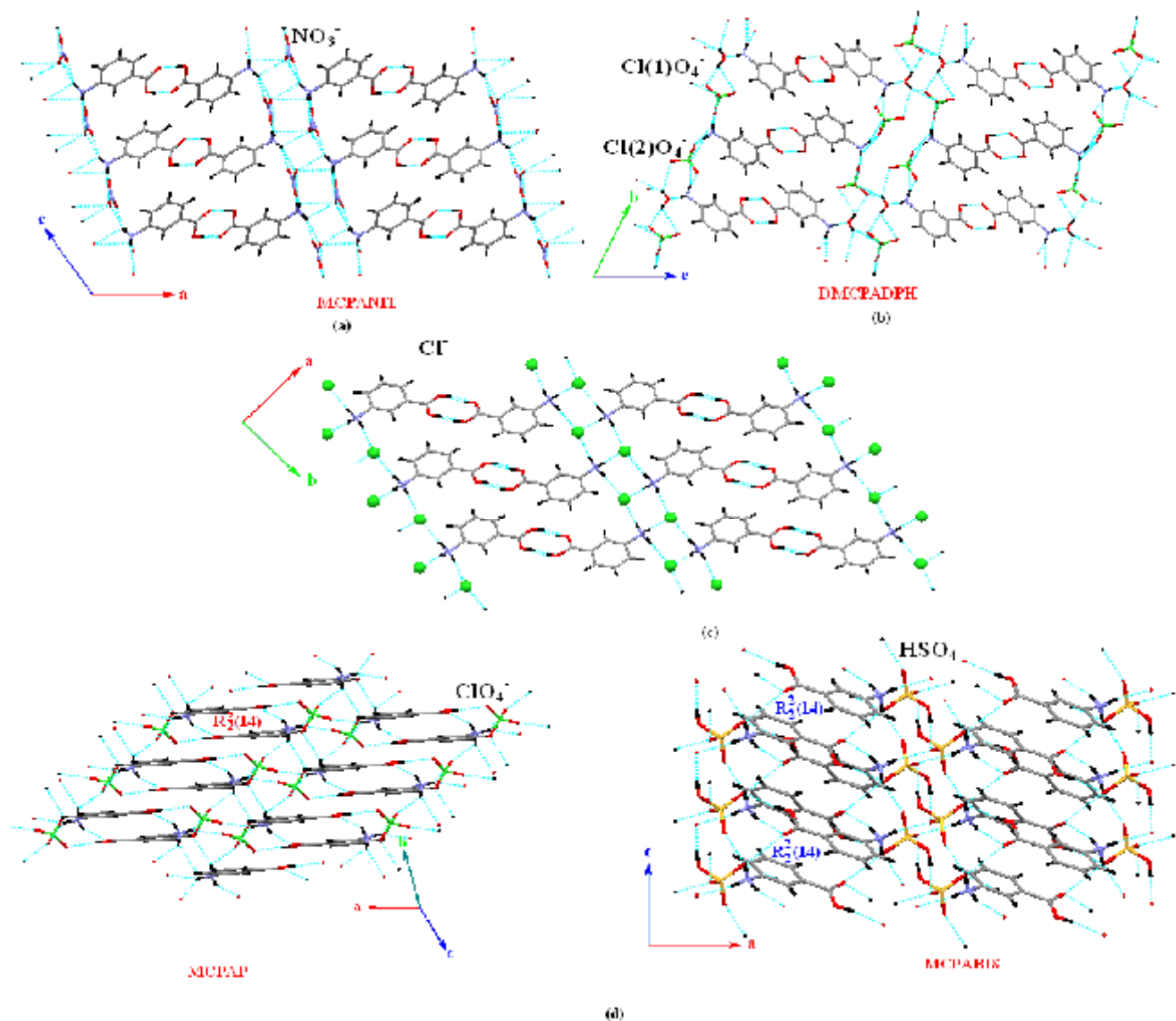


Figure 45: Dimères dans les composé MCPABIS, CPANIT, MCPAP et DMCPADPH

La présence de deux configurations différentes des cations organiques du composé étudié défavorise la formation des dimères via la liaison N-H...O et donne naissance à des chaînes infinies qui se déploient en zigzag le long de l'axe \vec{a} (Figure 46)

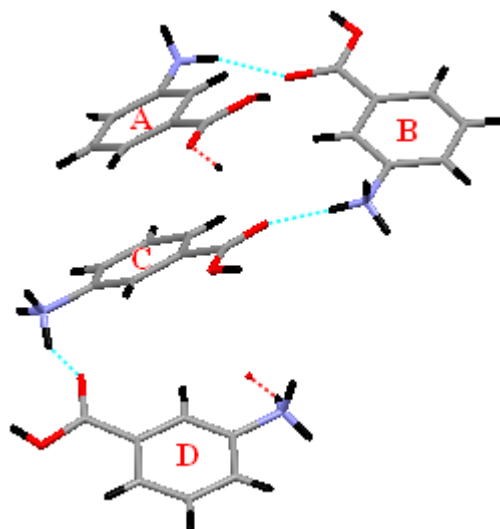


Figure 46 : Chaînes infinies via la liaison N-H...O

VIII--Conclusion :

L'étude du tétra m-carboxyphenyl ammonium tétra perchlorate par diffraction des RX nous a permis d'étudier en détail sa structure. Elle est formée par quatre cations m-carboxyphenyl ammonium et quatre anions perchlorate, dont deux présentent un désordre qui se manifeste par l'agitation thermique de toute l'entité entre deux sites cristallographique.

La structure cristalline du composé étudié est formée par une alternance de doubles couches cationiques et anioniques qui se déploient parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{b}) . La cohésion entre les différentes entités est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène moyennes O-H...O et N-H...O et liaisons faibles de type C-H...O. Le graphe unitaire de la structure est: **N1= 38 fois D**, le graphe binaire de base est partagé entre les chaînes finies **D₁² (3)**, **D₂¹ (3)**, et le graphe binaire complexe est une chaîne finie **D₂² (10)**.

L'étude comparative entre ce composé et les composés à base d'acide 3-aminobenzoïque et différentes acides minéraux a révélé quelques similitudes et quelques différences, due essentiellement à la géométrie de l'anion minérale.

Chapitre II

*Etude structurale et liaisons hydrogène
du composé :*

*Bis(m-carboxyphenylammonium)
oxalate*



Etude structurale et liaisons hydrogène du composé

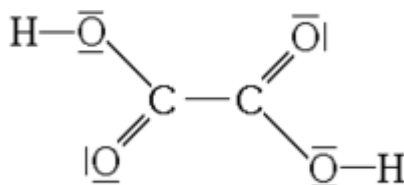
Bis (m-carboxyphenyl ammonium) oxalate



I- Introduction :

Le composé Bis (Acide m-carboxyphenyl ammonium) oxalate de formule brute ($2\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) est obtenu à partir d'une réaction de protonation de l'acide 3-aminobenzoïque par l'acide oxalique.

L'acide oxalique ou acide éthanedioïque choisit comme un agent protonant dans cette étude est un acide carboxylique de structure HOOC-COOH qui a été découvert en 1776 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele. C'est l'un des acides organiques les plus forts ($\text{pK}_{\text{A}1} = 1.27$ et $\text{pK}_{\text{A}2} = 4.27$). Les anions de l'acide oxalique ainsi que les sels et esters sont connus sous le nom d'oxalates.



Structure de l'acide oxalique

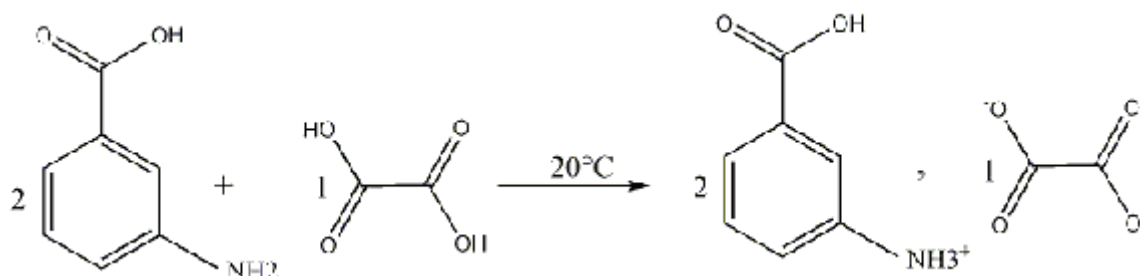
L'acide oxalique et les oxalates sont des substances que l'on trouve dans de nombreuses plantes. On trouve parmi les aliments ayant une forte teneur en acide oxalique le cacao, le chocolat, les noix et noisettes, les baies, la rhubarbe, les haricots, l'oseille et les épinards.

Présent à l'état naturel, essentiellement sous forme d'oxalate de calcium ou de potassium dans les racines et rhizomes de plantes telles que l'oseille, la rhubarbe ou la betterave, il intervient dans la constitution de certains minéraux (rognon de silex).

II- Partie expérimentale :

Dans le but de synthétiser des composés à anions mixtes le bis (m-carboxyphenyl ammonium) oxalate a été isolé après évaporation lente d'une solution de l'acide 3-aminobenzoïque, l'acide oxalique et l'acide perchlorique avec les rapports 2/1/1, préparée en faisant dissoudre l'acide 3-aminobenzoïque dans un minimum d'eau à une température de 20°C, en rajoutant de l'acide oxalique et l'acide perchlorique. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 20mn.

Après quelques jours, des cristaux marron sous forme de tige se sont formés.



III- Etude cristallographique :

III-1-Enregistrement des intensités :

Un monocristal de dimension 0.02 x 0.04 x 0.4 mm³ a été utilisé dans l'analyse structurale. Les mesures des intensités diffractées ont été réalisées sur un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation K_α de Mo (λ = 0.71073 Å).

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

III-2-Résolution et affinement de la structure :

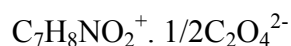
La structure a été déterminée après traitement de l'ensemble des données de diffraction du composé étudié à l'aide du logiciel WinGX [37] ou nous avons utilisé le programme Sir92 [38] pour déterminer le modèle structural.

Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différences lors de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide de SHELXL-97 [39]. L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R = 4.36 % et pondéré R_w = 9.64 % avec une estimée de la variance de 0.987. A ce stade d'affinement une Fourier différence ne révèle aucun pic significatif (Δρ_{max} = 0.156 eÅ⁻³).

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

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques



Mr = 364.31

Monoclinique, C2/c

a = 22.034(3) Å

b = 10.779(2) Å

c = 6.9927(10) Å

β = 103.918(4)°

V = 1612.03(4) Å³

Z = 4

D_x = 1.501 Mg m⁻³

Radiation K α du Mo

La maille à partir de 6947 réflexions

θ = 5.45- 27.51°

μ = 0.122mm⁻¹

R_{int} = 0.0564

h = -28 → 28

k = -14 → 13

l = -9 → 9

Condition d'enregistrement

Diffractomètre Enraf-Nonius Mach3

Kappa CCD

T = 293(2)K

Mode de balayage : ϕ

6947 réflexions mesurées.

1535 réflexions indépendantes.

993 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

Tige, marron

0.02 x 0.04 x 0.3

Affinement

R = 4.36%

R_w = 9.64 %

S = 0.987

1835 réflexions

118 paramètres

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

$\Delta\rho_{\max} = 0.156 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0.166 \text{ e \AA}^{-3}$

IV- Description de la structure :

L'unité asymétrique du composé Bis (m-carboxyphenyl ammonium) oxalate de formule $2C_7H_8NO_2^+ \cdot C_2O_4^{2-}$ est constituée d'un cation organique monoproté et d'un anion oxalate doublement chargé et généré par un centre d'inversion. La cohésion de la structure est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et faibles reliant les anions oxalates et les cations m-carboxyphenyl ammonium (Figure 1).

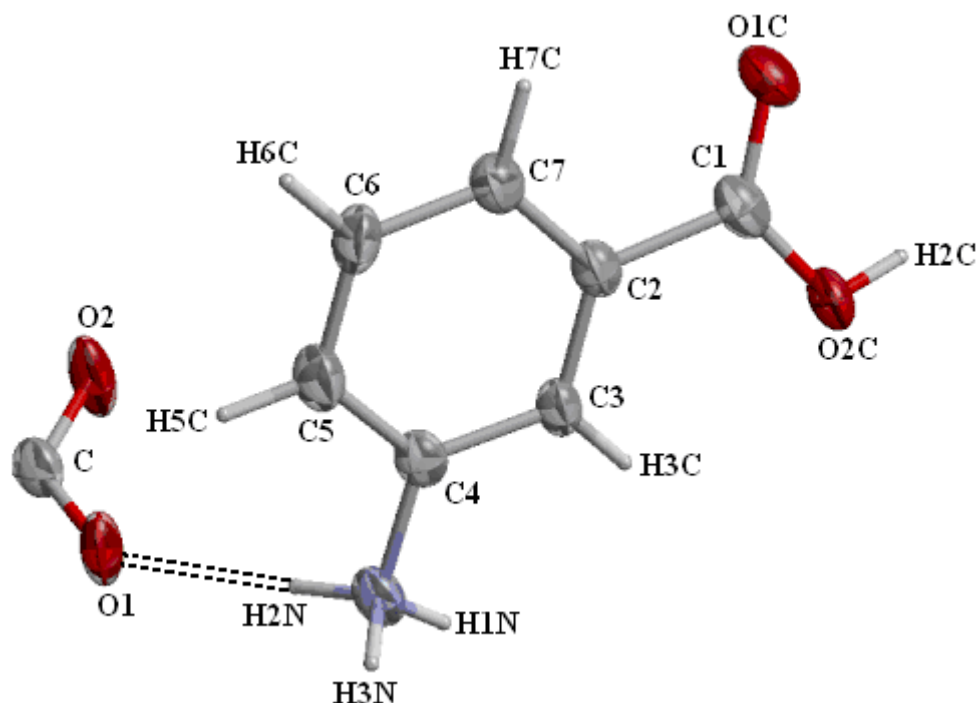


Figure 1 : ORTEP-3 (Farrugia 1997). L'unité asymétrique du Bis(m-carboxyphenyl ammonium) oxalate

La structure de Bis (m-carboxyphenyl ammonium) oxalate (BMCPAO) est formée par une alternance de couches anioniques et de couches cationiques le long de l'axe \vec{c} (figure 2).

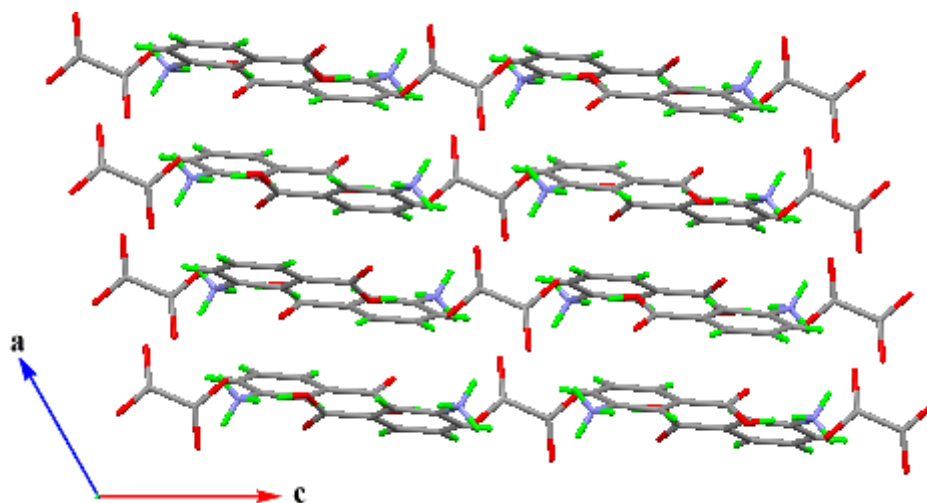


Figure 2 : L'empilement cristallin suivant le plan (\vec{a}, \vec{c})

IV-1- La partie anionique :

Les distances et angles de liaisons de l'anion oxalate sont en bon accord avec ceux relevés de la littérature [41].

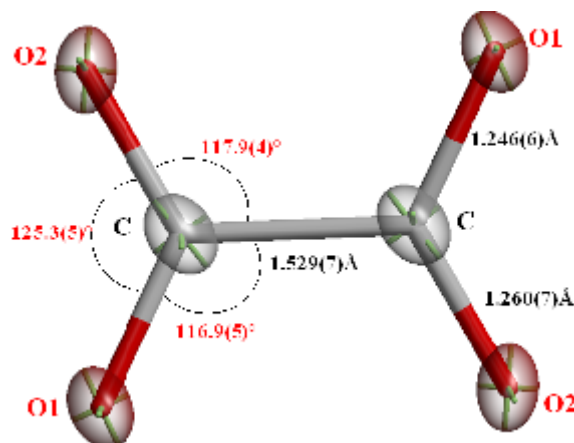


Figure 3 : Distances et angles de liaisons de l'anion oxalate

IV-2- La partie cationique :

La protonation du cation a lieu sur le seul site susceptible de recevoir un proton. Les distances et les angles de liaisons sont semblables à ceux des composés analogues dont l'acide 3-aminobenzonique est protoné [33], [34] et [36]. Influencée par les interactions par pont hydrogène, la fonction carboxyle du cation se trouve légèrement hors du plan de cycle benzénique avec un angle de torsion de 11.6°.

V- Les liaisons hydrogène dans le composé MCPAHO

L'édifice cristallin du composé étudié est assuré par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène moyennes et faibles (tableaux II) de type :

- N-H...O qui sont établies entre les cations, et entre les cations et les anions.
- O-H...O qui sont établies entre les cations et les anions.
- C-H...O qui sont établies entre les cations.

Tableau II: Liaisons hydrogène dans le *m*-carboxyphenyl ammonium hemioxalate

<i>D-H...A</i>	<i>D-A</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N-H(1N)...O(1C) ⁱⁱ	0.89	2.02	2.854(2)	156
O(2C)-H(2C)...O(2) ⁱⁱⁱ	0.82	1.79	2.5616(17)	157
N-H(2N)...O(1) ⁱ	0.89	1.93	2.7902(19)	162
N-H(3N)...O(1) ^{vi}	0.89	1.98	2.8004(19)	152
N-H(3N)...O(2) ^v	0.89	2.24	2.8837(19)	129
C(3)-H(3C)...O(1C) ⁱ	0.93	2.49	3.234(2)	137

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

V-1- Environnement de l'anion oxalate:

L'anion oxalate est environné par six cations suite à un centre d'inversion qui se situe au centre de la molécule. Les atomes d'oxygène sont doublement accepteurs. Le même environnement de liaisons hydrogène a été observé dans la structure bis (glycinium) oxalate [42].

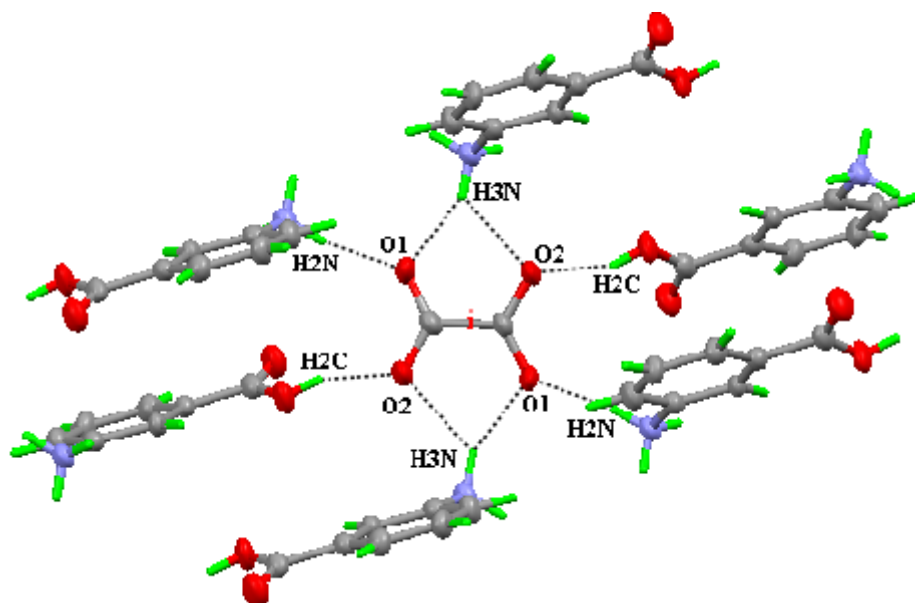


Figure 4 : Environnement de l'anion d'oxalate

V-2- Environnement du cation organique :

Le cation organique est entouré par trois anions oxalate et un cation organique, ainsi il se trouve engagé dans six liaisons hydrogène de type O-H...O, N-H...O et C-H...O. Dans ces six liaisons le cation est donneur de proton, cependant, il est une fois accepteur via son atome d'oxygène O1C. On note la présence d'une liaison hydrogène à trois centres mise en jeu entre l'atome H3N du groupement ammonium et les atomes d'oxygène de l'anion oxalate (figure 5).

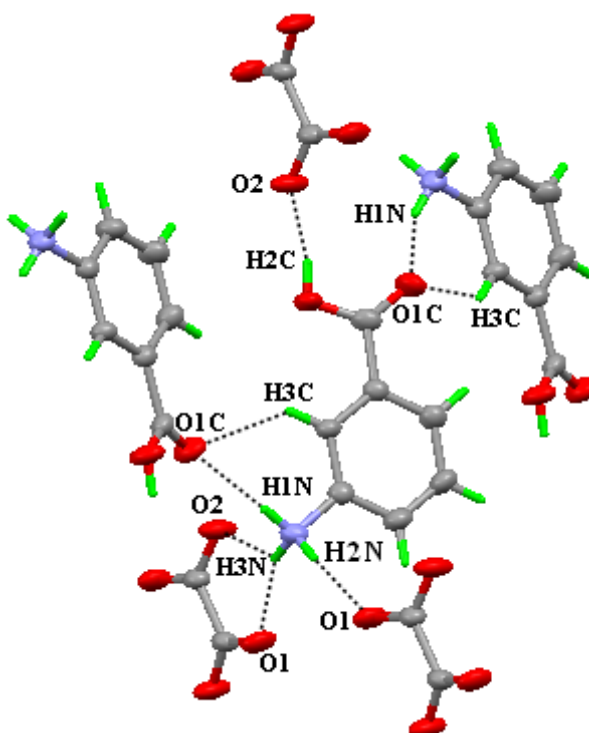


Figure 5 : Environnement du cation BMCPAO

VI- Graphes du modèle des liaisons hydrogène du composé BMCPAO

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

Le composé étudié présente une seule liaison de type O-H...O et qui est la plus forte. Elle est sous la forme d'une chaîne finie D. Cette liaison assure la jonction entre les cations et les anions.

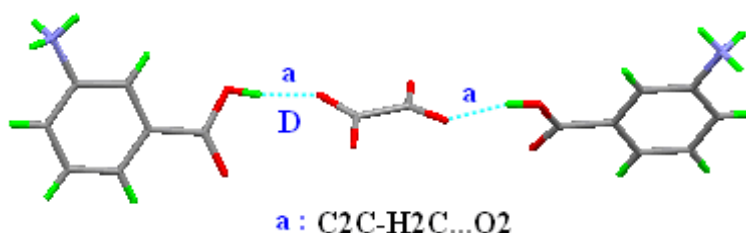


Figure 6 : Motif de la liaison O-H...O

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

La structure étudiée présente quatre liaisons hydrogène moyennes de type N - H...O. La liaison mise en jeu entre cations (N-H1N...O1C) est une chaîne infinie C(7). Les liaisons mises en jeu entre les cations et les anions sont des chaînes finies D (figure 7).

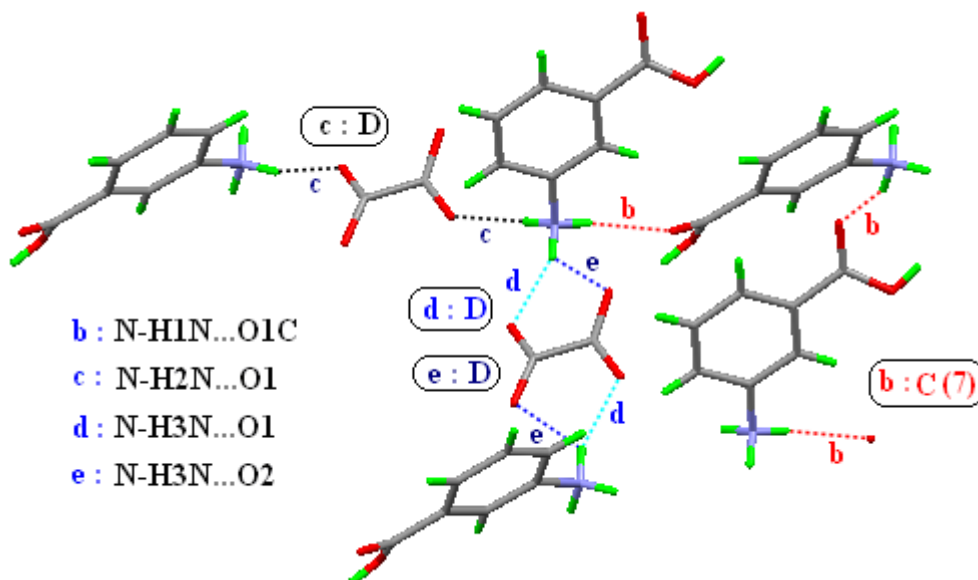


Figure 7 : Motifs de la liaison N-H...O

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

Une seule liaison faible de type C-H...O mis en jeu entre l'atome d'hydrogène H2C et l'atome d'oxygène O2C de la fonction carboxylique du cation est observée. Elle renforce la jonction entre les cations. Le motif de cette liaison est une chaîne infinie de cinq atomes C(5).

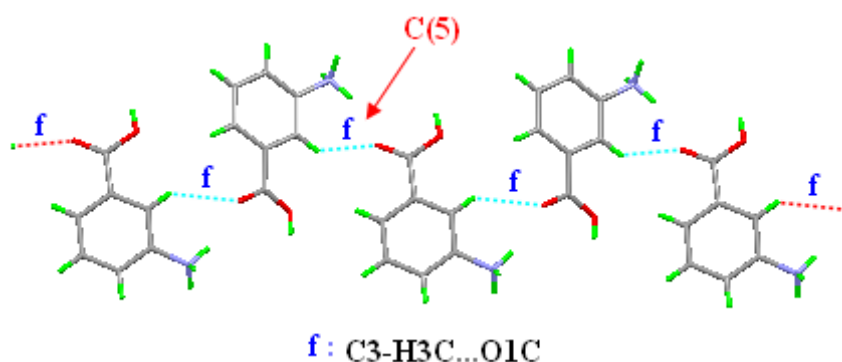


Figure 8 : Motif de la liaison C-H...O

Le composé étudié présente six liaisons hydrogène, le graphe unitaire de la structure s'écrit: $N_1 = \mathbf{DDDDC(5)C(7)}$.

L'étude des graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène dans le **BMCPAO** a mis en évidence des chaînes infinies et des cycles (tableau III). Le graphe binaire de base est un cycle $R_1^2(5)$. Le graphe binaire complexe est un cycle avec quatre atomes donneurs et quatre atomes accepteurs $R_4^4(24)$.

La combinaison binaire des liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...O mises en jeu entre l'atome d'hydrogène H2C de la fonction carboxylique et les atomes d'oxygène O2 et O1 de l'acide oxalique, [O2-H2C...O2 (a), N-H2N...O1 (c); et O2-H2C...O2 (a), N-H3N...O1 (e)] donne des cycles $R_4^4(22)$ et $R_4^2(18)$ qui se déploient et s'intercalent le long de l'axe \vec{c} à $a = 1/3$ et $2/3$. La jonction entre ces cycles le long de l'axe \vec{a} est assurée par une alternance de deux cycles $R_4^2(8)$ et $R_1^2(5)$ suite à la combinaison binaire des liaisons de type N-H...O ((c et d) et (d et e)). Ces cycles s'enfilent le long de l'axe \vec{c} à $a = 0$ et $1/2$ (Figure 9).

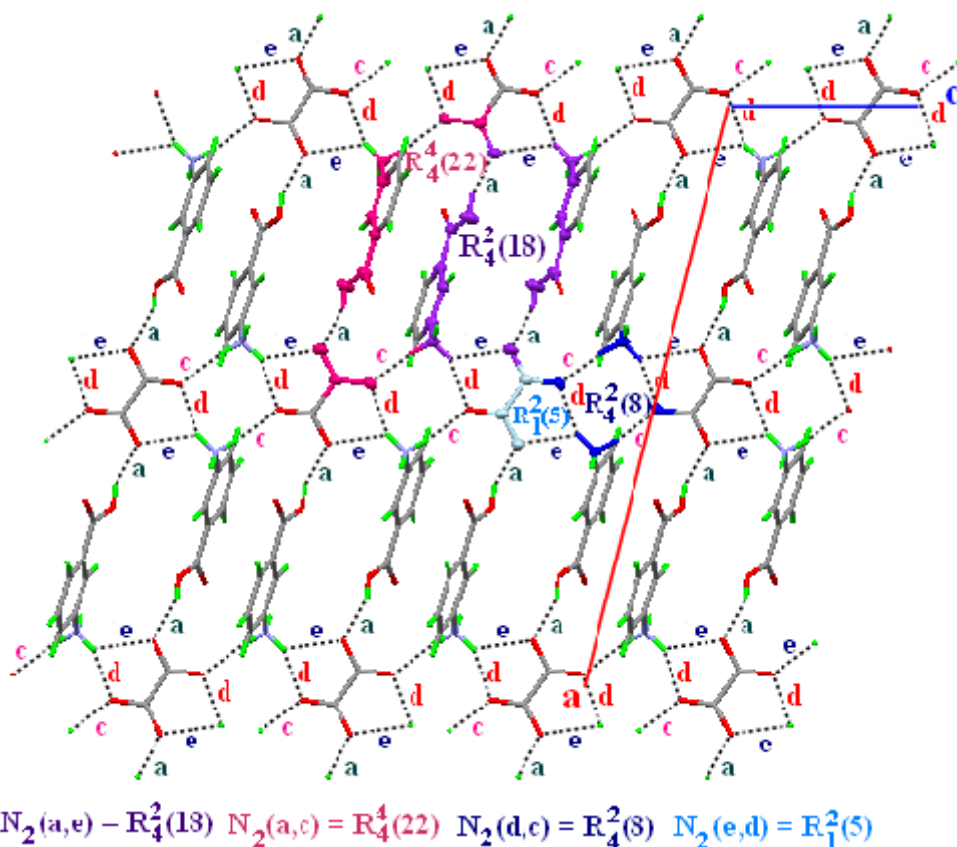


Figure 9 : Exemple de graphe binaire du modèle des liaisons hydrogène du BMCPAO

La combinaison binaire de la liaison N-H1N...O1C et C3-H3C...O1C donne des cycles de six atomes $R_2^1(6)$, qui assurent la jonction entre les entités cationiques (Figure10).

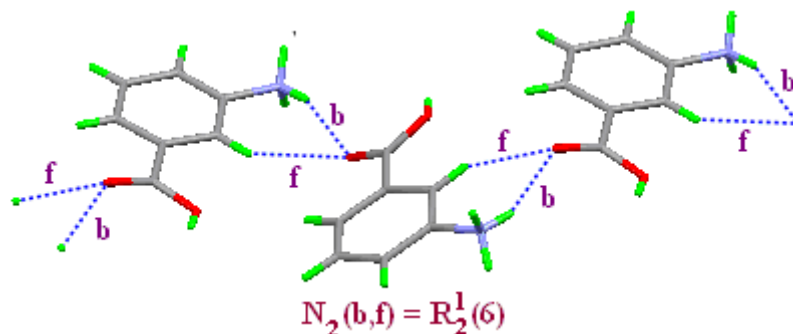


Figure 10 : Liaisons hydrogène assurant la jonction entre les entités cationiques

La structure du composé Bis (m-carboxyphenyl ammonium) oxalate est maintenue via un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène moyennes et faibles. On note que les liaisons entre cations et anions sont majoritaires, et se déploient légèrement en zigzag le long de l'axe \vec{c} , ce qui explique le rétrécissement du paramètre C ($c = 6.9927(10) \text{ \AA}$) par apport au deux autres.

Ces liaisons génèrent des doubles couches mixtes qui se déploient le long de l'axe \vec{c} à $b = 1/3$ et $2/3$. La jonction de ces doubles couches mixtes est assurée par les cycles $R_2^1(6)$ (figure 11).

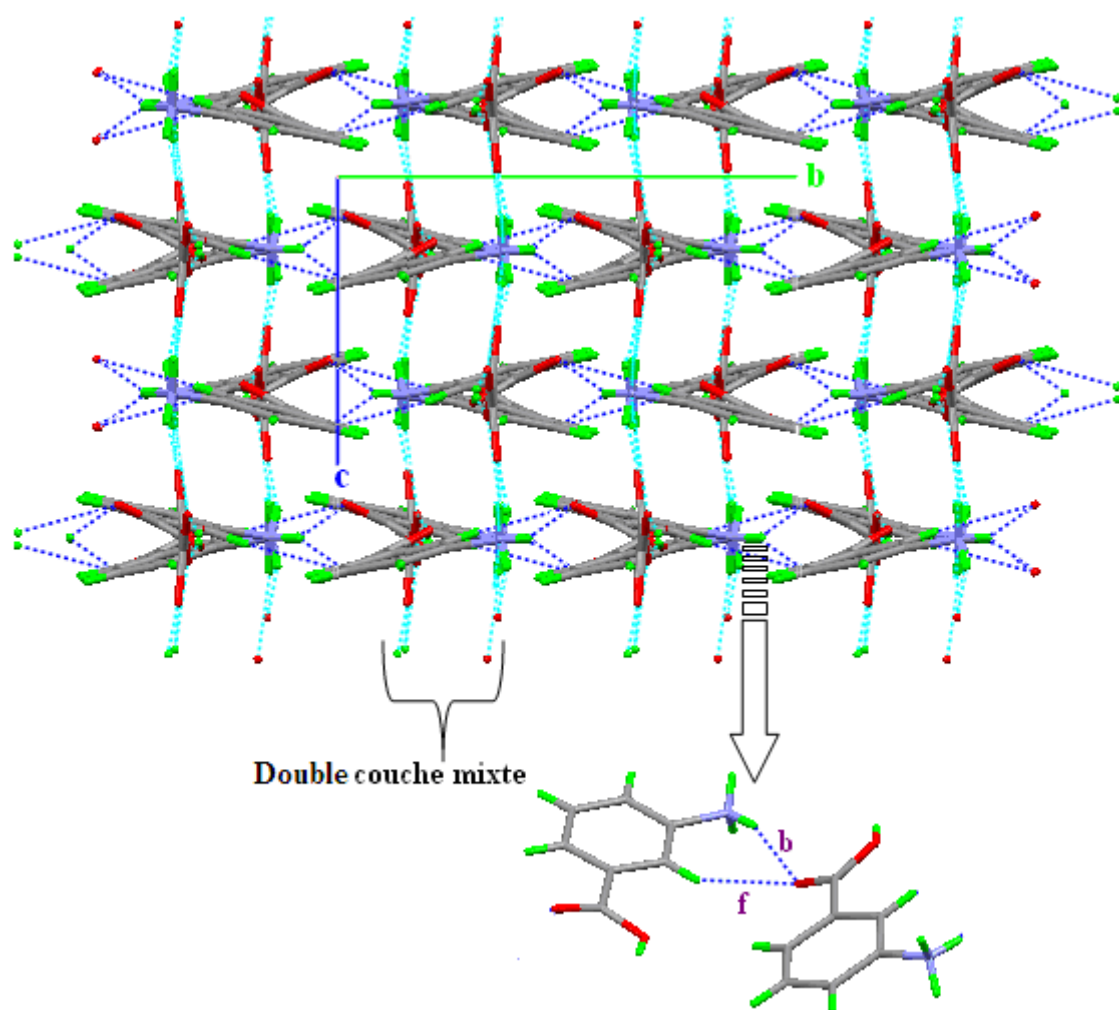


Figure 11 : Réseau de liaisons hydrogène du composé BMCPAO

Tableau II: Graphes unitaire (sur la diagonale) et graphes binaire de BMCPAO

<i>Liaison-H</i>	a O2C-H2C...O2	b N-H1N...O1	c N-H2N...O1	d N-H3N...O1	e N-H3N...O2	f C3-H3C...O1C
A O2C-H2C...O2	D					
B N-H1N...O1	C ² ₂ (11)	C(7)				
C N-H2N...O1	R ⁴ ₄ (22)	C ² ₂ (6)	D			
D N-H3N...O1	R ⁴ ₄ (24)	C ² ₂ (6)	R ² ₄ (8)	D		
E N-H3N...O2	R ² ₄ (18)	C ² ₂ (6)	R ⁴ ₄ (14)	R ² ₁ (5)	D	
F C3-H3C...O1C	C ² ₂ (6)	R ² ₁ (6)	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (8)	C(5)

VII- Etude comparative:

L'étude comparative de l'environnement du cation m-carboxyphenyl ammonium du composé étudié et ceux de la structure TMCPATP et MCPABIS montre que les cations des deux composés présentent:

- Le même type de liaisons à savoir des liaisons de type O-H...O, N-H...O et C-H...O.
- Des liaisons à deux et trois centres (à la différence que le cation du composé MCPABIS présente une liaison à quatre centres).
- Des cycles $R_2^1(6)$ qui assurent la jonction entre les cations.

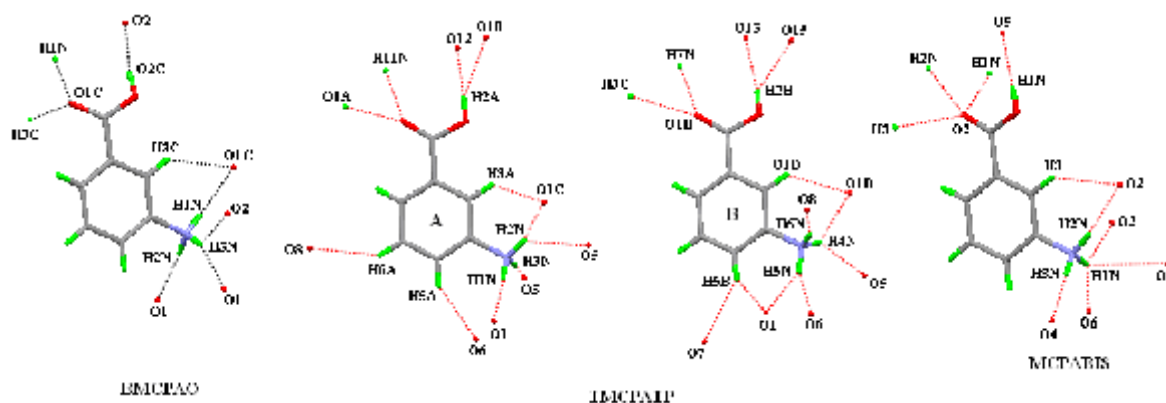


Figure 11 : Environnement des cations dans BMCPAO et TMCPTP

La géométrie de l'anion (plane dans le cas de l'anion oxalate, et tétraédrique dans le cas de l'anion perchlorate) influence sur l'environnement de chaque cation. En effet la géométrie de l'anion oxalate défavorise la formation des dimères via la fonction carboxyle et permet l'établissement des liaisons hydrogène de type N-H...O. On note que la configuration du cation (présent travail) où le groupement ammonium est du côté du groupement hydroxyle permet la formation de chaînes infinies via la liaison hydrogène de type N-H...O, qui se déploient en zigzag le long de l'axe \vec{b} formant un angle de 28.86° entre les plans moyens. La distance entre les couches cationiques parallèles est de l'ordre de 4.122 \AA (figure 12b). Les cations dans TMCPATP présentant deux configurations différentes s'enchaînent et s'intercalent en zigzag le long de l'axe \vec{a} . Les angles entre les plans moyens des deux cations successives A et C, B et D sont respectivement de 36.43° et 37.13° . La distance

entre les couches cationiques parallèles est de 3.61Å et 3.5Å respectivement pour les couches A, B et C, D (Figure 12a).

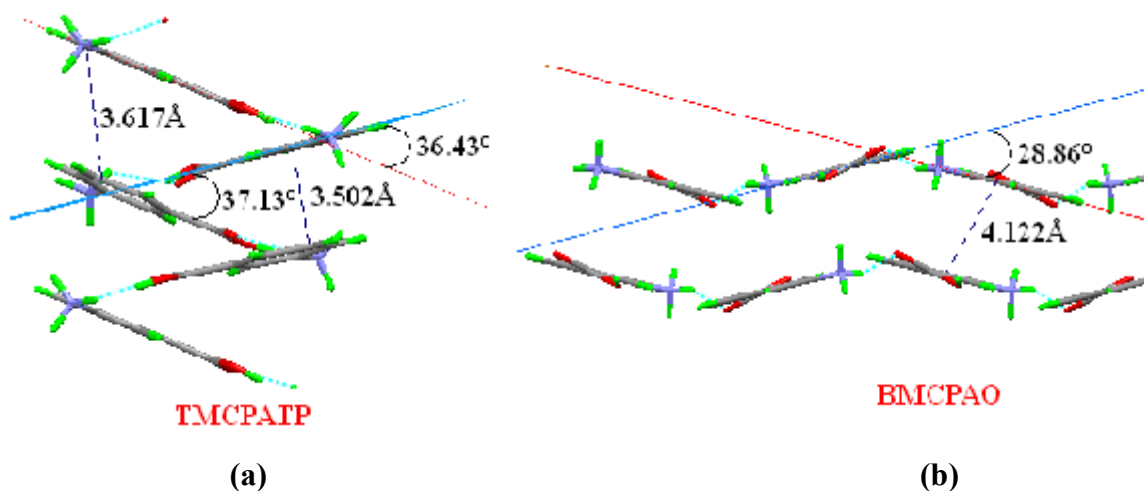


Figure 12 : Couches cationiques dans TMCPTP et BMCPAO

Les cations dans le composé MCPABIS s'enchaînent le long de l'axe \vec{b} de la même façon que dans le composé du présent travail, à la différence que l'angle entre deux cations successives est de 47.08°, cette différence est due essentiellement à la géométrie de l'anion minérale. La jonction entre les couches cationiques parallèle est assurée par des cycles via les liaisons hydrogène de type N-H...O $R_2^2(14)$ (figure 13).

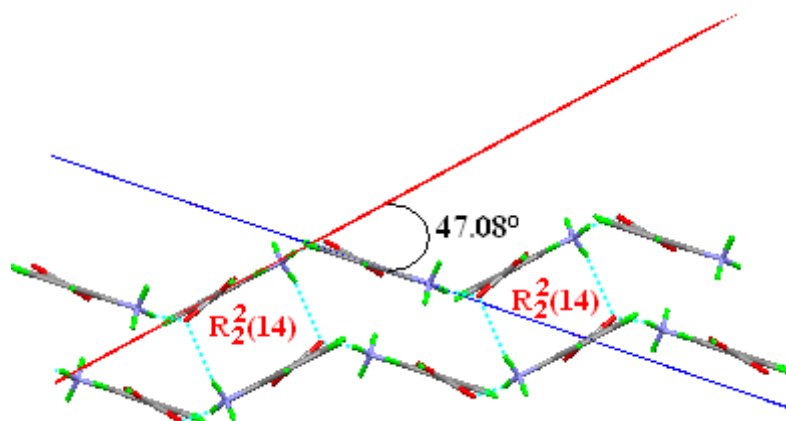


Figure 13 : Les couches cationiques dans MCPBIS

La présence de dimères dans MCPABIS est due à l'angle O-S-O qui est de 114.18°, où les atomes d'oxygène s'engagent dans des liaisons de type O-H...O et N-H...O avec les deux cations appartenant à deux couches successives. Ces dimères sont observés à plus longue

distance 2.787 Å dans le composé étudié, ces dimères sont rompus suite à l'ouverture de l'angle O-C-O qui est de 126.62° (figure 14) .

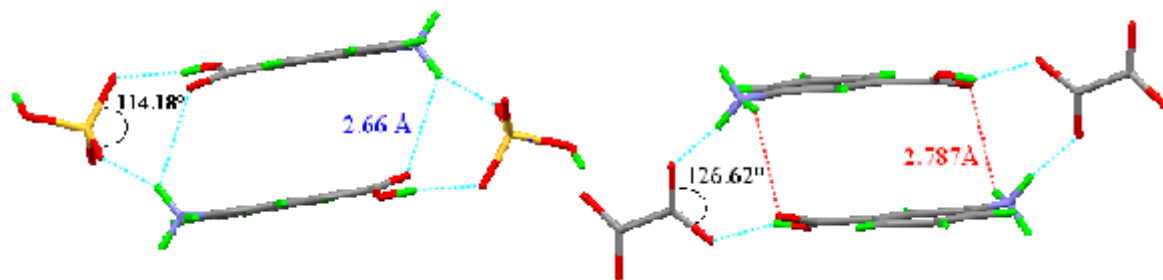


Figure 14 : Influence de la géométrie des anions sur la formation des dimères R_2^2 (14)

Les deux structures (MCPABIS et BMCPAO) présentent pratiquement le même enchaînement des cations et des anions, on remarque que :

- 1- Le motif R_4^4 (22) assure le lien entre les cations et les anions des deux structures.
- 2- La présence d'un atome d'hydrogène au sein de l'anion bisulfate permet la jonction entre les anions et favorise la formation de dimères, on note que:
 - a- Les cycles R_1^2 (5) présent dans le composé BMCPAO se dissocies dans MCPABIS, ainsi les cycles R_4^2 (18) dans le composé BMCPAO deviennent des cycles R_6^4 (26) dans le composé MCPABIS.
 - b- Les cycles R_4^2 (8) se transforment en R_4^4 (12) respectivement dans les composés BMCPAO et MCPABIS.

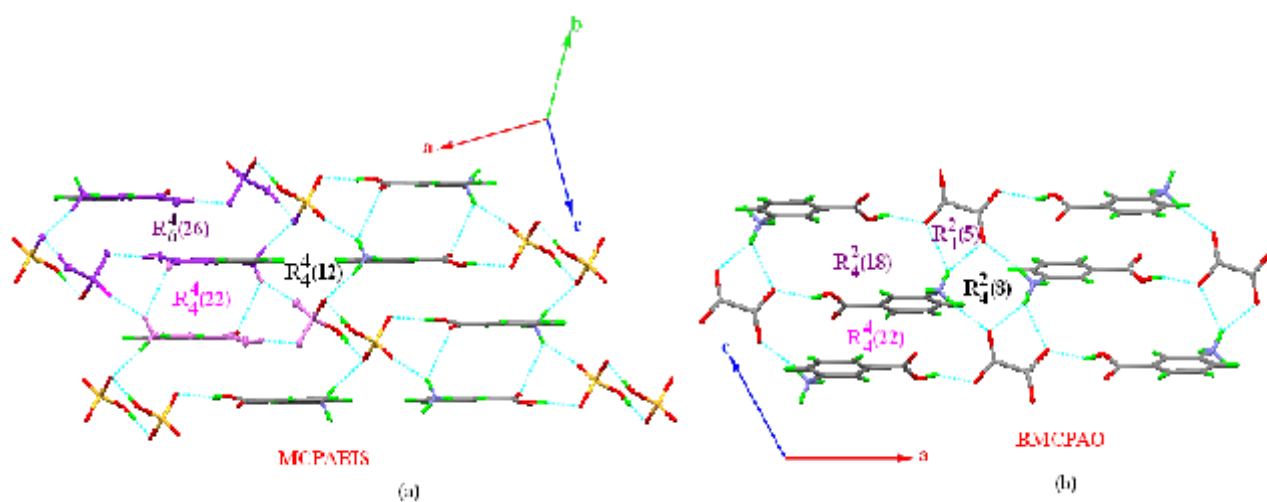


Figure 15 : Vue d'une couche mixte

VIII- Conclusion :

La structure de ce composé Bis (m-carboxyphenyl ammonium) oxalate ($2 \text{ C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+ \cdot \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) est formée par une alternance de couches cationiques et de couches anioniques qui se déploient au long de l'axe \vec{c} , dont la jonction est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène type O-H...O, N-H...O et C-H...O.

La cohésion entre les entités cationiques appartenant à la même couche est assurée par des cycles $R_4^4(22)$, $R_4^2(18)$ via les anions oxalate. La jonction entre les entités anioniques appartenant à la même couche est assurée par des cycles $R_4^2(8)$, $R_1^2(5)$ qui se déploient le long de l'axe \vec{c} à $a = 0$ et $1/2$ via le groupement ammonium du cation. Une liaison moyenne de type N-H...O et une liaison faible de type C-H...O assurent et renforcent la cohésion entre les doubles couches mixtes via un cycle de six atomes avec deux donneurs et un accepteur. Le graphe binaire de base de cette structure est un cycle de cinq atomes $R_1^2(5)$. Le graphe complexe est un cycle $R_4^4(24)$.

L'étude comparative entre ce composé et les composés MCPBIS et TMCPTP montre que les deux structures MCPBIS et BMCPAO présentent le même enchaînement des cations et des anions et la présence d'un atome d'hydrogène au sein de l'anion bisulfate a permis la formation de dimères et a modifié le nombre d'atomes présent dans les cycles établies entre anions et cations $R_4^2(18)$ et $R_6^4(26)$ respectivement dans les composés BMCPAO et MCPABIS.

Conclusion générale

La synthèse par voie humide de composés très riches en liaisons hydrogène a conduit à deux nouveaux composés à base d'acide 3-aminobenzoïque. L'étude structurale pour ces deux composés a mis en évidence un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène assurant la cohésion de l'édifice cristallin entre les différentes entités anioniques et cationiques.

Le premier composé hybride de formule $(4\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+, 4\text{ClO}_4^-)$ cristallise dans le système monoclinique. Il présente un désordre de deux anions perchlorate, et ce désordre se manifeste par l'agitation thermique de toute l'entité anionique entre deux sites cristallographiques.

La structure de ce composé est constituée de double couches cationiques et anioniques qui se déploient parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{b}) . L'étude très détaillée des différentes interactions intermoléculaires a mis en évidence la présence de trente-huit liaisons hydrogènes : vingt-huit moyennes de type N-H...O, O-H...O et quatorze faibles de type C-H...O. Ces liaisons sont établies entre les cations et entre les cations et les anions. Les plus fortes liaisons sont celles mises en jeu entre les atomes d'oxygène du groupement carboxylique. Les quatre cations organiques présentent des liaisons à deux et à trois centres dont, cinq liaisons sont chélatées. La description structurale est effectuée en appliquant la méthode des graphes et les modèles de liaisons hydrogènes. Cette méthode a permis d'élucider l'agencement des molécules dans la structure cristalline par les modèles et les graphes de liaisons hydrogène. Ainsi le graphe unitaire de la structure est $N_I = 38 \text{ fois } D$. La combinaison binaire de ces graphes a conduit aux graphes binaires sous la forme de chaînes finies et infinies. Le graphe binaire de base de cette première structure se partage entre les chaînes finie avec trois atomes $D_1^2(3)$, $D_2^1(3)$, et le graphe binaire complexe est une chaîne finie de dix atomes $D_2^2(10)$.

L'étude comparative avec des composés ayant comme cations organique l'acide 3-aminobenzoïque a révélé que la substitution d'acide minérale par un autre modifie le réseau de liaison hydrogène, ce ci est du principalement à la géométrie des anions minéraux.

Le deuxième composé étudié est Bis(m-carboxyphenyl ammonium) oxalate de formule $2C_7H_8NO_2^+ \cdot C_2O_4^{2-}$. La structure est constituée par une succession de couches anioniques et de couches cationiques qui se développent suivant la rangée [100]. La cohésion cristalline est assurée par six liaisons hydrogène, moyennes et faibles. Une liaison de type O-H...O établit entre cation-anion, quatre de type N-H...O établies entre cations et entre cation-anion, et une liaison hydrogène faible entre cations.

Cette structure présente une seule liaison à trois centres, les autres liaisons sont à deux centres.

Le graphe unitaire de la structure est formé de chaînes finies et infinies

$N_1 = DC(7)DDDC(5)$, le graphe binaire de base est un cycle $R_1^2(5)$ et le graphe binaire complexe est un cycle de vingt-quatre atomes $R_4^4(24)$.

Références

- [1]- Moreau, Wong *et al.*, J.A.C.S. **123**, 1509, 2001
- [2]- Pauling, L., R. B. Corey, and H. R. Branson. The structure of proteins. Two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain. Proc Natl Acad Sci USA 38: 112-18, 1952
- [3]- Pauling, L. and R. B. Corey. Configuration of polypeptide chains with favored orientations around single bonds: two new pleated sheets. Proc Natl Acad Sci USA 37: 729-40, 1951.
- [4]- Watson, J. D. and Crick, F. H. C. Structures of deoxyribose nucleic acid. Nature (London) 171: 737-38, 1953.
- [5]- Georges Hennen. Biochimie. Dunod: 96. 2001.
- [6]- M. D Joesten, J. Chem. Educ. , 1982, 59, 362 and references quoted.
- [7]- P. Schuster, Ed., Springer, New York. hydrogen bonds. 1983.
- [8]- A.C.Legon and D. J. Miller, Acc. Chem.Res., 1987, 20, 39(gas phase dimers).
- [9]- Huggins, M. L. Hydrogen bridges in organic compounds. J Org Chem 1: 405-56, 1936b.
- [10]- George A. Jeffery. An Introduction to hydrogen bonding. Oxford Pniversity Press : 13-15, 22.1997.
- [11]- Hine et al., Chem. Soc., 1984, 106, 7980.
- [12]- J.J. Zuckerman et al., J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 7289.
- [13]- G. A. Jeffrey and J. Mitra, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 5546.
- [14]- James and R. L. Davis, Inorg. Chim. Acta, 1985, 100, L31.
- [15]- R. Taylor et al., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 244.
- [16]- Jönsson, P. G. and Å. Kvik. Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components, III. Crystal and molecular structure of the amino acid, α -glycine. Acta Cryst B28: 1827-33, 1972.
- [17]- Saenger, W., C. H. Betzel, B. E. Hingerty, and G. M. Brown. Flip-flop hydrogen bonding in a partially disordered System. Nature (London) 296 : 581- 83, 1982.
- [18]- Steiner, T., S. A. Mason, and W. Saenger. Disordered guest and water molecules. Three-center and flip-flop O-H...O hydrogen bonds in crystalline β -cycloextrin ethanol octahydrate at T= 295 K. A neutron and X-ray diffraction study. J Am Chem Soc 113 : 5676-87, 1991.

- [19]- Savage, H. Water structure in vitamin B₁₂ coenzyme. Crystals I and II. *Biophys J* 50 : 947-80, 1986a.
- [20]- Kearley, G. J., F. Fillaux, M. –H. Baron, S. Bennington, and J. Tomkinson. A new look at proton transfer dynamics along the hydrogen bonds in amides and peptides. *Science* 204 : 1285-89, 1994.
- [21]- M.C.Etter, *Acc.Chem. Res.* 1990, 23, 120.
- [22]- M.C.Etter, J. C.MacDonald, J.Bernstein, *Acta Crist.Sect.B.* 1990, 46, 256.
- [23]- M. C. Etter, *J.Phys. Chem.*1991, 95, 4601.
- [24]- J. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect .B* 1991, 47, 1004.
- [25]- J.Bernstein, R.E.Davis, I. Shimoni, and N.-L.Chang. Patterns in hydrogen bonding : Functionality and graph set analysis in crystal. *Angew chem int ED Engl* 34 : 1555-73, 1995.
- [26]- Peter Tuger. *Acta Crist*, 1997, C53, 1901-1904.
- [27]- A.Cherouana, K.Bouchuit, L.Bendjeddou, N.Benali-Cherif. *Acta Cryst.* 2003, E59, o983-o985.
- [28]- L.Bendjeddou, A. Cherouana, S.Dahaoui, N.Benali-Cherif, C. Lecompte. *Acta Cryst.* (2003). E59, o649-0651.
- [29]- Sutapa Ghosh, Jennissen Jason D., Zeng Yago, Uckun Fatih. *Acta Crist*, 2000. C56, 1254-1257.
- [30]- Yana N. Drebusshchak, Elena V. Boldyeva, Elena S. Shutova. *Acta Crist*, 2002. E58, o634-o636.
- [31]- S.K. Arora, M. Sundaralingam, J.S. Danez, R.H. Stanford, R. E. Marsh. *Acta Cryst.* (1973). B29, 1849-1855.
- [32]- L. Bendjeddou, A. Cherouana, F. Berrah. N. Benali-cherif. *Acta Cryst.* (2003). E59, o576-o570.
- [33]- Bendjeddou, L. thèse d'état 2004, Département de chimie, Faculté des Sciences, UniversitéMentouri Constantine.
- [34]- N. Benali-Cherif, A. Cherouana, L. Bendjeddou, H. Merazig, L. Bendheif, K. Bouchouit. *Acta Crist.* (2002). E58, o156-o157.
- [35]- Benali-cherif Nourredine, Bendheif Leulmi, Bouchouit Karim, Cherouana Aouatef , Bendjeddou Lamia, MERAZIG Hocine. *Annales de chimie (Ann. chim.)*. 2004, vol. 29, n°2, pp. 11-24
- [36]- A. Cherouana, L. Bendjeddou, N. Benali-Cherif. *Acta Crist.* (2003). E59, o1790-

o1792.

- [37]- L. J.Farrugia, (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- [38]- Altomare,A., Cascarano,G., Giacovazzo,C. & Guagliardi,A. (1993). *J. Appl. Cryst.* 26, 343-350.
- [39]- SheldrickG.M., (1997). SHELXS97. University of Gotting, Germany.
- [40]- Bendjeddou, M. thèse d'état 2004, Département de chimie, Faculté des Sciences, UniversitéMentouri Constantine.
- [41]- M. Alagar, R.V. Krishnakumar, M. Subha Nandhini, T. S. Cameron and S. Natarajan. *Acta Cryst.* (2003). E59, o108- o110.
- [42]- K. Ejsmont, J. Zaleski, I. H. Joe et V. S. Jayakumar. *Acta Cryst.* (2003). C59, o553- o555.

ANNEXES

Tableau 1
Coordonnées atomiques et Facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å²)
du Tétra m-carboxyphenyl ammonium tétra perchlorate

Atome	x	y	z	U(eq) [Ang ²]
O1A	0.2945(7)	0.2095(4)	0.2174(2)	0.0256(12)
O2A	0.2905(9)	0.0082(5)	0.2104(2)	0.0376(16)
N1	0.5741(8)	-0.1533(5)	0.4026(2)	0.0236(14)
C1A	0.3311(8)	0.1119(5)	0.2387(3)	0.0197(16)
C2A	0.4300(9)	0.0953(6)	0.2989(3)	0.0212(17)
C3A	0.4574(9)	-0.0205(6)	0.3214(3)	0.0221(16)
C4A	0.5466(9)	-0.0313(6)	0.3771(3)	0.0206(16)
C5A	0.6029(8)	0.0673(5)	0.4106(3)	0.0191(14)
C6A	0.5712(9)	0.1835(5)	0.3871(3)	0.0212(16)
C7A	0.4830(9)	0.1969(6)	0.3315(3)	0.0226(17)
O1B	0.7803(8)	0.2530(4)	0.2101(2)	0.0303(14)
O2B	0.8012(8)	0.0518(4)	0.21703(19)	0.0296(14)
N2	1.0512(8)	0.4269(5)	0.3998(2)	0.0235(14)
C1B	0.8292(9)	0.1521(6)	0.2380(3)	0.0207(16)
C2B	0.9240(9)	0.1709(5)	0.2974(3)	0.0186(16)
C3B	0.9453(8)	0.2895(6)	0.3198(3)	0.0197(16)
C4B	1.0333(8)	0.3035(6)	0.3765(3)	0.0187(14)
C5B	1.1026(9)	0.2080(7)	0.4100(3)	0.0255(19)
C6B	1.0808(9)	0.0932(7)	0.3880(3)	0.0230(16)
C7B	0.9906(9)	0.0733(6)	0.3309(3)	0.0213(17)
O1C	0.6297(11)	0.7221(5)	0.3031(2)	0.051(2)
O2C	0.6119(8)	0.5252(4)	0.28216(19)	0.0303(14)
N4	0.6725(8)	0.9309(5)	0.1126(2)	0.0208(14)
C1C	0.6278(9)	0.6374(4)	0.2670(3)	0.026(3)
C2C	0.6514(9)	0.6591(6)	0.2067(3)	0.0197(16)
C3C	0.6535(9)	0.7815(6)	0.1890(2)	0.0202(16)
C4C	0.6766(8)	0.8042(5)	0.1315(2)	0.0172(14)
C5C	0.6974(9)	0.7125(5)	0.0936(3)	0.0206(16)
C6C	0.6925(9)	0.5929(6)	0.1110(3)	0.0210(17)
C7C	0.6694(9)	0.5663(5)	0.1685(3)	0.0197(14)
O1D	0.0607(10)	0.5508(5)	0.2970(2)	0.0468(19)
O2D	0.1342(8)	0.7414(5)	0.2822(2)	0.0347(14)
N3	0.1719(7)	0.3281(5)	0.1121(2)	0.0192(12)
C1D	0.1147(9)	0.6246(7)	0.2668(3)	0.0270(19)
C2D	0.1484(8)	0.5989(6)	0.2059(3)	0.0192(16)
C3D	0.1479(9)	0.4793(6)	0.1875(3)	0.0219(17)
C4D	0.1724(9)	0.4546(6)	0.1320(3)	0.0199(17)
C5D	0.1986(8)	0.5468(6)	0.0925(2)	0.0211(16)
C6D	0.1989(10)	0.6641(6)	0.1110(3)	0.0245(17)
C7D	0.1729(9)	0.6936(6)	0.1671(3)	0.0213(17)
Cl1	0.0719(2)	0.77446(16)	0.44845(7)	0.0181(4)
O1	0.0220(10)	0.7846(7)	0.3871(3)	0.0382(15)
O2	-0.0611(7)	0.8484(5)	0.4750(2)	0.0175(10)
O3	0.0618(10)	0.6516(7)	0.4657(3)	0.0322(16)
O4	0.2555(10)	0.8218(7)	0.4636(3)	0.0387(16)
*Cl11	0.0120(11)	0.7222(8)	0.4302(3)	0.0214(19)
*O22	-0.087(4)	0.814(3)	0.4590(12)	0.023(5)

ANNEXE I

*O33	0.111(3)	0.6586(16)	0.4769(8)	0.000(3)
*O44	-0.121(3)	0.669(2)	0.3896(10)	0.022(5)
*O111	0.154(2)	0.7885(18)	0.3980(8)	0.008(3)
Cl2	0.5207(2)	0.53490(16)	0.43229(7)	0.0184(4)
O5	0.3891(8)	0.5992(5)	0.3909(2)	0.0241(11)
O6	0.4219(9)	0.4449(6)	0.4614(3)	0.0221(14)
O7	0.5976(10)	0.6202(6)	0.4734(3)	0.0249(15)
O8	0.6563(8)	0.4758(6)	0.4011(3)	0.0270(12)
*Cl12	0.5744(12)	0.4831(8)	0.4501(4)	0.0227(19)
*O55	0.758(3)	0.433(2)	0.4630(10)	0.018(4)
*O66	0.435(5)	0.423(3)	0.4757(15)	0.030(8)
*O77	0.647(3)	0.6175(17)	0.4683(8)	0.005(4)
*O88	0.493(3)	0.486(2)	0.3846(10)	0.020(4)
Cl3	0.11148(18)	0.01339(11)	0.05827(6)	0.0190(3)
O9	-0.0359(7)	-0.0669(4)	0.0345(2)	0.0261(12)
O10	0.2833(7)	-0.0536(4)	0.0718(3)	0.0308(14)
O11	0.1351(8)	0.1099(5)	0.0199(2)	0.0309(14)
O12	0.0586(7)	0.0623(4)	0.11221(19)	0.0259(11)
Cl4	0.60579(19)	0.24606(11)	0.05884(6)	0.0194(3)
O13	0.5514(7)	0.1956(5)	0.11220(19)	0.0251(11)
O14	0.6332(7)	0.1486(4)	0.0202(2)	0.0293(16)
O15	0.7763(7)	0.3141(5)	0.0726(2)	0.0326(16)
O16	0.4594(6)	0.3271(4)	0.03396(19)	0.0213(11)
H1N	0.68215	-0.15557	0.42586	0.0283
H2A	0.20409	0.20344	0.19235	0.0305
H2N	0.57661	-0.20760	0.37462	0.0283
H3A	0.41731	-0.08830	0.29975	0.0264
H3N	0.48019	-0.17029	0.42250	0.0283
H5A	0.66093	0.05734	0.44812	0.0228
H6A	0.60970	0.25137	0.40897	0.0251
H7A	0.45929	0.27374	0.31611	0.0272
H2B	0.71267	0.05466	0.19122	0.0352
H3B	0.90244	0.35609	0.29770	0.0234
H4N	1.12232	0.47074	0.37927	0.0279
H5B	1.16347	0.22073	0.44701	0.0304
H5N	1.10399	0.42440	0.43631	0.0279
H6B	1.12536	0.02761	0.41052	0.0278
H6N	0.93802	0.46046	0.39797	0.0279
H7B	0.97660	-0.00487	0.31634	0.0260
H2C	0.57242	0.52237	0.31342	0.0361
H3C	0.64009	0.84435	0.21447	0.0240
H5C	0.71492	0.73063	0.05586	0.0244
H6C	0.70428	0.53067	0.08494	0.0248
H7C	0.66638	0.48634	0.18063	0.0236
H10N	0.75356	0.94118	0.08734	0.0247
H11N	0.70385	0.97880	0.14282	0.0247
H12N	0.55755	0.94956	0.09607	0.0247
H2D	0.08236	0.75359	0.31078	0.0415
H3D	0.13088	0.41676	0.21285	0.0263
H5D	0.21541	0.52851	0.05480	0.0249
H6D	0.21683	0.72592	0.08537	0.0291
H7D	0.17175	0.77389	0.17882	0.0259
H7N	0.20914	0.27981	0.14175	0.0229
H8N	0.24982	0.32052	0.08573	0.0229
H9N	0.05651	0.30759	0.09672	0.0229

Tableau 2
Facteurs d'agitation thermiques anisotropes (Å²)
Du Tétram-caboxyphenyl ammonium tétra perchlorate

Atome	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1A	0.028(2)	0.024(2)	0.024(2)	0.0107(18)	0.0003(18)	0.0035(18)
O2A	0.065(4)	0.021(2)	0.022(2)	0.0019(19)	-0.013(2)	0.006(2)
N1	0.033(3)	0.022(2)	0.015(2)	-0.0019(19)	0.000(2)	0.007(2)
C1A	0.021(3)	0.014(2)	0.025(3)	0.000(2)	0.007(2)	0.004(2)
C2A	0.021(3)	0.022(3)	0.021(3)	0.002(2)	0.004(2)	0.005(2)
C3A	0.027(3)	0.023(3)	0.017(2)	-0.001(2)	0.005(2)	0.005(2)
C4A	0.023(3)	0.021(3)	0.018(2)	0.005(2)	0.004(2)	0.010(2)
C5A	0.019(2)	0.019(3)	0.018(2)	0.001(2)	-0.002(2)	-0.001(2)
C6A	0.025(3)	0.013(2)	0.025(3)	0.001(2)	0.001(2)	0.003(2)
C7A	0.030(3)	0.015(3)	0.024(3)	0.002(2)	0.008(2)	0.003(2)
O1B	0.048(3)	0.015(2)	0.024(2)	0.0022(17)	-0.010(2)	0.003(2)
O2B	0.053(3)	0.016(2)	0.0180(19)	0.0031(17)	-0.002(2)	-0.002(2)
N2	0.028(3)	0.024(2)	0.019(2)	-0.0065(19)	0.005(2)	-0.008(2)
C1B	0.025(3)	0.020(3)	0.016(2)	-0.002(2)	-0.002(2)	-0.001(2)
C2B	0.021(3)	0.013(2)	0.022(3)	0.001(2)	0.004(2)	0.003(2)
C3B	0.022(3)	0.016(3)	0.020(2)	-0.002(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
C4B	0.017(2)	0.021(3)	0.018(2)	-0.002(2)	0.002(2)	0.005(2)
C5B	0.021(3)	0.036(4)	0.020(3)	-0.003(3)	0.005(2)	0.004(2)
C6B	0.021(3)	0.030(3)	0.018(2)	0.000(2)	0.003(2)	0.009(2)
C7B	0.022(3)	0.021(3)	0.021(3)	-0.001(2)	0.003(2)	0.009(2)
C3C	0.027(3)	0.017(3)	0.017(2)	-0.004(2)	0.004(2)	0.001(2)
C4C	0.013(2)	0.018(3)	0.020(2)	0.002(2)	0.000(2)	0.0004(19)
C5C	0.029(3)	0.014(3)	0.018(2)	-0.001(2)	0.000(2)	-0.003(2)
C6C	0.024(3)	0.017(3)	0.021(3)	-0.004(2)	-0.001(2)	0.002(2)
C7C	0.025(3)	0.012(2)	0.021(2)	-0.001(2)	-0.001(2)	0.001(2)
O1D	0.09 7(5)	0.023(2)	0.024(2)	-0.005(2)	0.022(3)	-0.013(3)
O2D	0.061(3)	0.024(2)	0.021(2)	0.0001(19)	0.013(2)	-0.004(2)
N3	0.017(2)	0.021(2)	0.019(2)	-0.004(2)	-0.0002(18)	0.0002(19)
C1D	0.024(3)	0.041(4)	0.017(3)	-0.011(3)	0.006(2)	-0.005(3)
C2D	0.018(2)	0.016(3)	0.023(3)	0.000(2)	0.001(2)	0.001(2)
C3D	0.022(3)	0.020(3)	0.024(3)	-0.001(2)	0.004(2)	-0.001(2)
C4D	0.022(3)	0.015(3)	0.023(3)	0.004(2)	0.004(2)	0.000(2)
C5D	0.022(3)	0.028(3)	0.014(2)	-0.001(2)	0.005(2)	-0.005(2)
C6D	0.031(3)	0.022(3)	0.021(3)	0.007(2)	0.005(2)	0.004(3)
C7D	0.022(3)	0.016(3)	0.025(3)	-0.001(2)	0.000(2)	0.001(2)
Cl3	0.0183(6)	0.0164(6)	0.0220(6)	0.0024(5)	0.0014(5)	-0.0011(5)
O9	0.027(2)	0.021(2)	0.029(2)	-0.0016(19)	-0.0016(19)	-0.0060(19)
O10	0.018(2)	0.020(2)	0.053(3)	0.001(2)	-0.001(2)	0.0055(18)
O11	0.043(3)	0.026(2)	0.024(2)	0.011(2)	0.006(2)	-0.013(2)
O12	0.033(2)	0.024(2)	0.0202(19)	-0.0017(18)	0.0013(18)	-0.0029(19)
Cl4	0.0201(6)	0.0166(6)	0.0210(6)	-0.0014(5)	0.0009(5)	0.0011(5)
O13	0.029(2)	0.028(2)	0.0180(19)	0.0019(18)	0.0021(18)	-0.0015(19)
O14	0.036(3)	0.019(2)	0.033(3)	-0.011(2)	0.005(2)	0.001(2)
O1C	0.114(6)	0.016(2)	0.031(3)	-0.003(2)	0.035(3)	0.011(3)

O2C	0.057(3)	0.015(2)	0.0197(19)	0.0056(17)	0.008(2)	-0.007(2)
N4	0.025(3)	0.016(2)	0.022(2)	0.0011(19)	0.005(2)	-0.002(2)
C2C	0.026(3)	0.018(3)	0.015(2)	0.003(2)	0.002(2)	0.003(2)
O15	0.021(2)	0.031(3)	0.043(3)	0.007(2)	-0.006(2)	-0.001(2)
O16	0.022(2)	0.020(2)	0.0215(19)	0.0025(17)	0.0017(16)	0.0051(17)
Cl1	0.0192(6)	0.0158(7)	0.0200(6)	0.0008(5)	0.0033(5)	-0.0019(5)
Cl2	0.0177(6)	0.0164(7)	0.0236(7)	0.0008(6)	0.0049(5)	0.0003(5)
O8	0.023(2)	0.022(2)	0.045(3)	0.002(2)	0.014(2)	-0.0025(18)
O7	0.045(6)	0.016(3)	0.035(4)	-0.001(2)	0.004(3)	0.001(3)
O6	0.017(2)	0.028(3)	0.024(3)	-0.004(2)	0.002(2)	0.002(2)
O5	0.025(2)	0.023(2)	0.023(2)	-0.0048(18)	-0.0008(17)	-0.0002(18)
O1	0.019(2)	0.018(3)	0.022(3)	0.000(2)	0.0040(19)	-0.0052(19)
O2	0.048(4)	0.022(3)	0.021(3)	-0.007(3)	0.016(3)	0.000(3)
O3	0.017(2)	0.040(3)	0.072(4)	0.010(3)	0.012(3)	0.006(2)
O4	0.058(4)	0.061(4)	0.013(2)	0.007(2)	0.002(2)	-0.026(3)

Tableau 3
Distances [Å] inter atomiques
du Tétram-carboxyphenylammonium tétra perchlorate

Atome 1	atome 2	Distance
C11	O2	1.458(5)
C11	O3	1.422(8)
C11	O1	1.440(7)
C11	O4	1.422(7)
*C111	*O44	1.39(2)
*C111	*O111	1.533(19)
*C111	*O22	1.46(3)
*C111	*O33	1.41(2)
C12	O7	1.409(7)
C12	O5	1.450(5)
C12	O6	1.445(7)
C12	O8	1.448(6)
*C112	*O77	1.61(2)
*C112	*O55	1.43(2)
*C112	*O66	1.40(4)
*C112	*O88	1.57(2)
C13	O9	1.438(5)
C13	O10	1.440(5)
C13	O12	1.470(5)
C13	O11	1.420(5)
C14	O16	1.446(5)
C14	O15	1.439(5)
C14	O13	1.468(5)
C14	O14	1.438(5)
O1A	C1A	1.204(7)
O2A	C1A	1.338(8)
O1A	H2A	0.8200
O1B	C1B	1.318(8)
O2B	C1B	1.219(8)
O2B	H2B	0.8200
O1C	C1C	1.261(8)
O2C	C1C	1.300(6)
O2C	H2C	0.8200
O1D	C1D	1.179(9)
O2D	C1D	1.343(9)
O2D	H2D	0.8200
N1	C4A	1.478(9)
N1	H2N	0.8900
N1	H1N	0.8900
N1	H3N	0.8900
N2	C4B	1.469(9)
N2	H5N	0.8900
N2	H6N	0.8900
N2	H4N	0.8900
N4	C4C	1.468(8)
N4	H12N	0.8900
N4	H11N	0.8900

N4	H10N	0.8900
N3	C4D	1.474(9)
N3	H7N	0.8900
N3	H8N	0.8900
N3	H9N	0.8900
C1A	C2A	1.507(10)
C2A	C3A	1.389(9)
C2A	C7A	1.384(10)
C3A	C4A	1.383(10)

Tableau 4
Angles [°] de liaisons
du Tétram-carboxyphenylammonium tétra perchlorate

Atome1	Atome2	Atome3	Angle
O2	C11	O4	109.1(4)
O3	C11	O4	111.2(4)
O1	C11	O4	108.9(4)
O1	C11	O2	106.9(4)
O1	C11	O3	110.1(4)
O2	C11	O3	110.7(4)
*O22	*C111	*O33	102.5(14)
*O44	*C111	*O111	108.0(12)
*O22	*C111	*O111	107.0(15)
*O33	*C111	*O44	123.5(14)
*O22	*C111	*O44	106.2(16)
*O33	*C111	*O111	108.6(12)
O6	C12	O8	109.4(4)
O7	C12	O8	114.7(4)
O6	C12	O7	108.2(4)
O5	C12	O6	109.6(4)
O5	C12	O7	107.1(4)
O5	C12	O8	107.9(4)
*O55	*C112	*O66	114.8(18)
*O55	*C112	*O77	92.5(13)
*O55	*C112	*O88	115.6(14)
*O66	*C112	*O77	123.3(17)
*O66	*C112	*O88	103.4(17)
*O77	*C112	*O88	107.8(12)
O9	C13	O10	109.6(3)
O9	C13	O11	111.2(3)
O9	C13	O12	107.5(3)
O10	C13	O11	110.9(3)
H10N	N4	H12N	109.00
H10N	N4	H11N	109.00
H7N	N3	H8N	109.00
H8N	N3	H9N	109.00
C4D	N3	H9N	109.00
H7N	N3	H9N	109.00
C4D	N3	H8N	109.00
C4D	N3	H7N	110.00
O2A	C1A	C2A	114.0(5)
O1A	C1A	C2A	123.3(6)
O1A	C1A	O2A	122.8(6)
C1A	C2A	C3A	119.6(6)
C1A	C2A	C7A	118.7(6)
C3A	C2A	C7A	121.6(6)
C2A	C3A	C4A	117.6(6)
C3A	C4A	C5A	122.5(6)
N1	C4A	C5A	118.6(6)
N1	C4A	C3A	118.8(6)
C4A	C5A	C6A	118.8(6)

C5A	C6A	C7A	120.0(6)
C2A	C7A	C6A	119.6(6)
C4A	C3A	H3A	121.00
C2A	C3A	H3A	121.00
C4A	C5A	H5A	121.00
C6A	C5A	H5A	121.00
C5A	C6A	H6A	120.00
C7A	C6A	H6A	120.00
C2A	C7A	H7A	120.00
C2C	C3C	C4C	117.4(5)
C3C	C4C	C5C	121.9(5)
N4	C4C	C3C	117.4(5)
N4	C4C	C5C	120.7(5)
C4C	C5C	C6C	120.5(6)
C5C	C6C	C7C	119.4(6)
C2C	C7C	C6C	119.9(6)
C4C	C3C	H3C	121.00
C2C	C3C	H3C	121.00
C4C	C5C	H5C	120.00
C6C	C5C	H5C	120.00
C5C	C6C	H6C	120.00
C7C	C6C	H6C	120.00
C2C	C7C	H7C	120.00
C6C	C7C	H7C	120.00
O1D	C1D	O2D	122.4(6)
O2D	C1D	C2D	114.3(6)
O1D	C1D	C2D	123.0(7)
O10	C13	O12	108.1(3)
O11	C13	O12	109.5(3)
O13	C14	O14	109.0(3)
O13	C14	O15	108.7(3)
O13	C14	O16	108.6(3)
O15	C14	O16	108.7(3)
O14	C14	O15	110.5(3)
O14	C14	O16	111.3(3)
C1A	O1A	H2A	110.00
C1B	O2B	H2B	110.00
C1C	O2C	H2C	109.00
C1D	O2D	H2D	110.00
H2N	N1	H3N	109.00
C4A	N1	H1N	109.00
C4A	N1	H2N	109.00
C4A	N1	H3N	110.00
H1N	N1	H2N	109.00
H1N	N1	H3N	110.00
C4B	N2	H4N	109.00
C4B	N2	H5N	110.00
H5N	N2	H6N	109.00
H4N	N2	H5N	109.00
C4B	N2	H6N	109.00
H4N	N2	H6N	109.00
C4C	N4	H11N	110.00
H11N	N4	H12N	109.00
C4C	N4	H12N	109.00
C4C	N4	H10N	109.00

C6A	C7A	H7A	120.00
O1B	C1B	O2B	123.4(6)
O1B	C1B	C2B	114.1(5)
O2B	C1B	C2B	122.5(6)
C3B	C2B	C7B	120.0(6)
C1B	C2B	C7B	120.4(6)
C1B	C2B	C3B	119.6(6)
C2B	C3B	C4B	117.9(6)
C3B	C4B	C5B	122.9(6)
N2	C4B	C3B	117.5(6)
N2	C4B	C5B	119.7(6)
C4B	C5B	C6B	118.9(6)
C5B	C6B	C7B	120.8(7)
C2B	C7B	C6B	119.6(6)
C4B	C3B	H3B	121.00
C2B	C3B	H3B	121.00
C4B	C5B	H5B	121.00
C6B	C5B	H5B	121.00
C5B	C6B	H6B	120.00
C7B	C6B	H6B	120.00
C2B	C7B	H7B	120.00
C6B	C7B	H7B	120.00
O1C	C1C	O2C	121.3(6)
O1C	C1C	C2C	122.2(5)
O2C	C1C	C2C	116.5(5)
C1C	C2C	C7C	122.5(6)
C3C	C2C	C7C	121.0(6)
C1C	C2C	C3C	116.5(5)
C1D	C2D	C7D	121.3(6)
C3D	C2D	C7D	120.1(6)
C1D	C2D	C3D	118.6(6)
C2D	C3D	C4D	119.4(6)
N3	C4D	C5D	118.3(6)
C3D	C4D	C5D	121.9(6)
N3	C4D	C3D	119.8(6)
C4D	C5D	C6D	118.3(5)
C5D	C6D	C7D	121.8(6)
C2D	C7D	C6D	118.6(6)
C2D	C3D	H3D	120.00
C4D	C3D	H3D	120.00
C4D	C5D	H5D	121.00
C6D	C5D	H5D	121.00
C7D	C6D	H6D	119.00
C5D	C6D	H6D	119.00
C6D	C7D	H7D	121.00
C2D	C7D	H7D	121.00

* : Deuxième position

ANNEXE II

Tableau 1
Coordonnées atomiques et Facteurs d'agitation thermiques isotropes (\AA^2)
Du Bis (m-carboxyphenyl ammonium) oxalate

Atome	x	y	z	U(eq) [\AA^2]
O1C	0.3196(2)	0.0190(4)	0.3658(8)	0.0448(16)
O2C	0.30873(18)	0.2042(4)	0.2188(7)	0.0418(16)
N	0.0940(2)	0.3562(5)	0.2503(7)	0.0328(14)
C1	0.2882(3)	0.1105(6)	0.2996(9)	0.0336(17)
C2	0.2212(3)	0.1208(5)	0.3083(8)	0.0290(17)
C3	0.1891(2)	0.2330(6)	0.2663(8)	0.0288(16)
C4	0.1276(3)	0.2384(6)	0.2829(8)	0.0297(17)
C5	0.0978(3)	0.1354(6)	0.3332(10)	0.0392(19)
C6	0.1291(3)	0.0233(7)	0.3670(10)	0.0398(19)
C7	0.1911(3)	0.0161(6)	0.3570(9)	0.0362(19)
O1	0.02186(19)	0.3474(5)	0.5256(6)	0.0437(16)
O2	0.08054(18)	0.3264(5)	0.8309(6)	0.0498(16)
C	0.0292(2)	0.3363(6)	0.7091(8)	0.0309(17)
H1N	0.12085	0.41745	0.24780	0.0391
H2C	0.34674	0.19840	0.23526	0.0503
H2N	0.07501	0.36933	0.34738	0.0391
H3C	0.20845	0.30233	0.22823	0.0347
H3N	0.06558	0.35351	0.13585	0.0391
H5C	0.05673	0.14117	0.34448	0.0470
H6C	0.10868	-0.04705	0.39631	0.0479
H7	0.21257	-0.05868	0.38277	0.0434

Tableau 2
Facteurs d'agitation thermiques anisotropes (\AA^2)
du Bis (m-caboxyphenyl ammonium) oxalate

Atome	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1C	0.031(2)	0.046(3)	0.059(3)	0.005(2)	0.014(2)	0.012(2)
O2C	0.022(2)	0.052(3)	0.055(3)	0.011(2)	0.0162(19)	0.0069(18)
N	0.021(2)	0.043(3)	0.033(2)	-0.001(2)	0.0036(18)	0.002(2)
C1	0.027(3)	0.040(3)	0.034(3)	-0.009(3)	0.008(2)	0.005(2)
C2	0.024(3)	0.037(3)	0.026(3)	-0.002(2)	0.006(2)	0.002(2)
C3	0.020(2)	0.040(3)	0.027(3)	0.001(2)	0.007(2)	0.000(2)
C4	0.025(3)	0.037(3)	0.026(3)	-0.002(2)	0.004(2)	0.000(2)
C5	0.025(3)	0.050(4)	0.044(3)	0.002(3)	0.011(2)	-0.003(3)
C6	0.031(3)	0.051(4)	0.041(3)	0.004(3)	0.016(3)	-0.007(3)
C7	0.033(3)	0.041(4)	0.037(3)	0.001(3)	0.013(2)	0.004(3)
O1	0.025(2)	0.078(4)	0.032(2)	0.004(2)	0.0146(17)	0.003(2)
O2	0.019(2)	0.098(4)	0.033(2)	-0.001(2)	0.0075(17)	0.005(2)
C	0.020(3)	0.038(3)	0.034(3)	-0.001(2)	0.005(2)	-0.002(2)

Tableau 3
Distances [Å] inter atomiques
du Bis (m-carboxyphenyl ammonium) oxalate

Atome 1	atome 2	Distance
O1C	C1	1.229(8)
O2C	C1	1.291(8)
O2C	H2C	0.8199
O1	C	1.260(7)
O2	C	1.246(6)
N	C4	1.460(8)
N	H2N	0.8903
N	H3N	0.8902
N	H1N	0.8895
C1	C2	1.496(10)
C2	C3	1.396(8)
C2	C7	1.392(9)
C3	C4	1.389(8)
C4	C5	1.378(9)
C5	C6	1.383(10)
C6	C7	1.387(10)
C3	H3C	0.9304
C5	H5C	0.9292
C6	H6C	0.9294
C7	H7	0.9300
C	C_a	1.529(7)

Tableau 4
Angles [°] de liaisons
du Bis (m-carboxyphenyl ammonium) oxalate

Atome1	Atome2	Atome3	Angle
C1	O2C	H2C	109.42
C4	N	H3N	109.43
H1N	N	H2N	109.50
C4	N	H2N	109.45
H2N	N	H3N	109.43
H1N	N	H3N	109.51
C4	N	H1N	109.51
O1C	C1	O2C	124.6(6)
O1C	C2	C1	121.0(6)
O2C	C1	C2	114.4(5)
C3	C2	C7	120.4(6)
C1	C2	C3	120.7(5)
C1	C2	C7	118.9(5)
C2	C3	C4	118.3(6)
N	C4	C3	119.5(6)
N	C4	C5	119.1(6)
C3	C4	C5	121.5(6)
C4	C5	C6	119.9(6)
C5	C6	C7	119.8(7)
C2	C7	C6	120.0(6)
C2	C3	H3C	120.80
C4	C3	H3C	120.91
C4	C5	H5C	120.09
C6	C5	H5C	119.98
C5	C6	H6C	120.17
C7	C6	H6C	120.03
C2	C7	H7	120.00
C6	C7	H7	120.00
O1	C	O2	125.3(5)
O1	C	C_a	117.9(4)
O2	C	C_a	116.9(5)

Résumé

Le présent travail réalisé au laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'environnement et de Mesures physico-chimiques du Département de Chimie à l'université Mentouri-Constantine, fait partie d'une investigation systématique sur les composés hybrides à base d'acides aminés comme matrices organique en interaction avec différents acides minéraux à savoir l'acide perchlorique, l'acide phosphorique,....etc, et d'acides organiques tel que l'acide oxalique.

Au cours de ce travail nous avons synthétisé et cristallisé deux nouveaux composés hybrides à base de perchlorate et d'oxalate.

La structure du premier composé le tétra m-carboxyphenyl ammonium tétra perchlorate est formée par quatre entités cationiques et quatre entités anioniques dont deux présentent un désordre de toute l'entité y compris l'atome de chlore. L'étude détaillée des interactions intermoléculaires avec chaque entité a permis d'expliquer ce phénomène de désordre. La cohésion entre les différentes entités est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène modérées de type N-H...O, O-H...O, et faibles de type C-H...O

Le deuxième composé présenté est le Bis (m-carboxyphenyl ammonium) oxalate. La structure tridimensionnelle de ce composé est résolue par diffraction des RX à température ambiante et montre deux entités ioniques : un cation organiques et un anion hemioxalate.

La structure de ce composé hybride est formée par une alternance de couches cationiques et anioniques qui se déploient le long de l'axe \vec{c} . La jonction entre les différentes entités dans un même plan est assurée essentiellement par un réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène modérées de type N-H...O, et O-H...O. La cohésion entre les couches cationiques est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et renforcée par des liaisons faibles de type C-H...O.

L'utilisation de la Théorie de Bernstein appelée aussi « la méthode du graphe », a permis de comprendre l'agencement des atomes pour ce type de composés hybrides via les liaisons hydrogène dans l'édifice cristallin.

Abstract

The present work realized in the laboratory of Molecular chemistry of the Control of environment and physico-chemical Measures belong to chemistry Department in Mentouri-Constantine university, been part of a systematic investigating on hybrid compounds based on amino acids as organic moieties in interaction with different mineral acids as perchloric and phosphoric acid,.. etc, and organic acids as the oxalic acid.

During this work, we have synthesis and crystallize two new hybrids compounds based on perchloric and oxalic acid. The structure of the first compound which is tétra m-carboxyphenyl ammonium tétra perchlorate, is formed by four cationic entities and four anionic entities of which two present disorder of all the entity including atom of chlorine. The survey retailed of the interactions intermoléculaires with every entity permitted to explain this phenomenon of disorder. The cohesion between the different entities is assured by a three-dimensional network of hydrogen bonding, moderates of type N-H...O, O-H...O, and weak of type C-H...O.

The second presented compound is the m-carboxyphenyl ammonium hemioxalate. The three-dimensional structure of this compound is solved by diffraction of RX at ambient temperature, this structure watch two ionic entities: one cation organic and an anion hemioxalate.

The structure of this hybrid compound is formed by an alternation of cationic and anionic layers that spreads out along \vec{c} axis. The junction between the different entities in a same plan is essentially assured by bidimensional network of hydrogen bonding moderates of type N-H...O, and O-H...O. The cohesion between the cationic layers is assured by moderate hydrogen bonding and reinforced by weak hydrogen bonding of type C-H...O.

Using Bernstein Theory "the method of graph theory", permitted to understand the arrangement of the atoms for this type of hybrid compounds via hydrogen bonding in the crystalline network.

ملخص

العمل المقدم والمنجز على مستوى مخبر الكيمياء الجزئية و مراقبة المحيط و القياسات الفيزيائية – الكيمائية في معهد الكيمياء التابع لجامعة قسنطينة جزء من دراسة تنظيمية لمركبات هجينة تتكون أساسا من أحماض أمينية في تفاعل مع مختلف الأحماض المعدنية كحمض الباركلوريك و حمض الفوسفور... و العضوية كحمض الاوكسليك.

في هذا العمل قمنا بتركيب و بلورة مركبين يتكونان أساسا من الباركلورات و الأوكسالات.

بنية المركب الأول تيترا م – كربوكسي فينيل أمينيوم تيترا باركلورات تتكون من أربع جزيئات كاتيونية و أربعة أنيونية أين نلاحظ الإضطراب على مستوى أنيونين بما فيهما ذرة الكلور. دراسة الروابط بين الجزيئية مكنت من شرح هذا الإضطراب.

تماسك مختلف الجزيئات مع بعضها محكم بواسطة شبكة ثلاثية الابعاد من الروابط الهيدروجينية، متوسطة من نوع N-H..O و O-H..O و ضعيفة من نوع C-H..O.

المركب الثاني عبارة عن م- كربوكسي فينيل أمينيوم هيمي أوكسالات. التعرف على بنية هذا المركب تم بواسطة الأشعة X في درجة حرارة الغرفة، و الذي أدى إلى تحديد جزيئيتين: عضوية و أيون الهيمي أوكسالات.

بنية هذا المركب عبارة عن تعاقب لطبقات كاتيونية و انيونية على طول المحور \bar{c} . المتد على مستوى نفس الطبقة مؤمنة أساسا بشبكة ثنائية الابعاد من الروابط الهيدروجينية، المتوسطة من نوع N-H..O O-H..O بينما المثانة ما بين الطبقات فهي مؤمنة بروابط متوسطة مدعمة بروابط ضعيف C-H..O.

استعمال نظرية بارنشتاين و التي تدعى أيضا نظرية مخططات ساعدت على فهم تموضع الذرات في هذه المركبات عن طريق الروابط الهيدروجينية في البنية الكريستالية.