

République Algérienne Démocratique et Populaire

Université Mentouri-Constantine

Faculté des Sciences exactes
Département de Chimie

ANNEE : 2007

N° d'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté devant l'université Mentouri-Constantine

Par Mr M^{ed} Abdellatif BENSEGUENI

Intitulé

Etude structurale par diffraction des rayons X et établissement des graphes du modèle des liaisons hydrogène de nouveaux composés hybrides

Pour obtenir le diplôme de Magistère

Spécialité : chimie d'analyse, synthèse et environnement

Jury :

Mr. H. MERAZIG Président

Professeur. Université Mentouri-constantine

Mme A.CHEROUANA..... Rapporteur

Maître de conférences. Université Mentouri-constantine

Mme F. BOUDJADAExaminatrice

Maître de conférences. Université Mentouri-constantine.

Mme L. BENDJEDDOU.....Examinatrice

Maître de conférences. Université Mentouri-constantine

Mr D.A.ROUAG.....Examineur

Professeur. Université Mentouri-constantine

*A Mes parents,
Avec tout mon amour*

Ma sœur et mes frères

A Ali, ghoulém, amar, tamim et tous mes amis

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

Je dédie ce travail.

REMERCIEMENT

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à MM.Cherouana pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, et, pour tout son dynamisme et ses compétences scientifiques qui m'ont permis de mener à bien cette étude ainsi que son encadrement, ses nombreux conseils et Son oeil critique qui m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections.

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

-M.Merazig, qui m'a fait l'honneur de présider Mon jury.

-MM.Bendjadou, pour m'avoir fait profiter de ses connaissances sur le sujet et pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

-MM.Boudjada, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je suis très sensible à la présence dans ce jury de M.Rouag, Professeur à l'université Mentouri-constantine.

"Last but not least", je remercie d'autres personnes qui m'ont encouragé à finir ce travail par des gestes d'amitié dont je suis reconnaissant, je citerai Mr. A.Bouchemma pour son accueil au labo les jeudi qui m'a permis de travailler dans le calme et Mr. Hadjadj pour sa bonne humeur et ces encouragements. Ou encore H.BOUGUERIA, N.BENAROUS, R.BENMECHRI, M.CHAGUER, M.ZAATAR, S.FAREH, N.BOUDRAA, N.BOUCHEKRI, qui ont été à mes cotés tout au long de ma thèse.

J'associe mes remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire LACMOM.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	6
CHAPITRE I : LES LIAISONS HYDROGENE	9
I- <u>Histoire de la liaison hydrogène</u>	10
II- <u>Définition de la liaison hydrogène</u>	12
III- <u>Les différents types de liaisons hydrogène</u>	14
1- <u>Liaisons hydrogène fortes</u>	15
2- <u>Liaisons hydrogène modérées</u>	15
3- <u>Liaisons hydrogène faibles</u>	15
IV- <u>les différentes configurations de la liaison hydrogène</u>	17
V- <u>La résonance assistée par la liaison hydrogène</u>	19
IV- <u>Description d'un réseau de liaisons hydrogène dans une structure cristalline.</u> <u>« Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène »</u>	21
CHAPITRE II : LIAISON HYDROGEN DANS LE COMPOSE CYTOSINIUM NITRATE	25
I- <u>Introduction</u>	26
II- <u>Définition</u>	28
III- <u>Synthèse</u>	30
IV- <u>Conditions d'enregistrement et affinement de la structure</u>	30
V- <u>Unité asymétrique</u>	32
VI- <u>Liaison hydrogène dans le composé cytosinium nitrate</u>	33
VI-1 <u>Liaisons hydrogènes des différentes entités</u>	33
VI-2 <u>Réseau de liaisons hydrogène</u>	34
VI-2-a- <u>Liaison de type N-H....O</u>	34
VI-2-b- <u>liaison de type C-H....O</u>	35
VI-3 <u>Graphes de modèle de liaison hydrogène de la structure</u>	36
VII- <u>Description de la structure</u>	39
VIII- <u>Discussion de la structure</u>	42
♦ <u>Cation (nitrate-bisulfate) « géométrie différente et présence d'hydrogène dans HSO₄ »</u>	44
♦ <u>Cation (nitrate-perchlorate) « géométrie différente et absence d'hydrogène »</u>	48
IX- <u>Conclusion</u>	51
CHAPITRE III : LIAISON HYDROGENE DANS LE COMPOSE M-CARBOXYPHENYL AMMONIUM NITRATE	53
I- <u>Introduction</u>	54
II- <u>Définition</u>	55
III- <u>Synthèse</u>	56
IV- <u>Conditions d'enregistrement et affinement de la structure</u>	56
V- <u>Unité asymétrique</u>	58
VI- <u>Liaison hydrogène dans le composé m-carboxyphenylammonium nitrate</u>	59

VI-1-Liaisons hydrogène des différentes entités	60
VI-2-Réseau de liaisons hydrogène	61
VI-2-a- Liaisons hydrogène de type N-H...O	62
VI-2-b- Liaisons hydrogène de type O-H...O	62
VI-2-c- Liaison hydrogène de type C-H...O	62
VI-3- Graphe du modèle des liaisons hydrogène	63
VII- <u>Description de la structure</u>	66
IX- <u>Discussion de la structure</u>	69
♦ Cation (nitrate-perchlorate) différente géométrie et absence d'hydrogène	71
♦ Cation (nitrate-bisulfate) différente géométrie et présence d'hydrogène dans HSO ₄	73
♦ Cation (perchlorate-bisulfate) même géométrie et présence d'hydrogène	74
X- <u>Conclusion</u>	75
CONCLUSION GENERALE	77
ANNEXES	80

INTRODUCTION GENERALE

La place que tient la chimie dans notre vie est proportionnelle à l'augmentation sans cesse des connaissances scientifiques et de leurs applications. Ce mécanisme remonte à notre antiquité et c'est l'un des grands mérites de l'historien des sciences que de nous en dévoiler l'évolution.

Depuis longtemps l'homme tente de déceler ce qui fait l'essence de tout ce qui est apparent dans notre monde infiniment complexe, grand, petit, chaud, dense, vide...

C'est en associant cet infiniment grand au petit que la biologie s'associe à la physique pour tenter d'élucider les phénomènes observés à l'échelle atomistique. La biologie a vu s'effacer depuis le début de ce siècle ce qui la séparait de la physique du fait que l'on s'est accordé à reconnaître qu'une modélisation en termes physico-chimiques pourrait, sans doute, expliquer les architectures et les processus qui caractérisent le vivant. Cependant la description d'édifices atomiques complexes, les *macromolécules*, est nécessaire pour faire le lien entre le monde quasi minéral et le monde mouvant [1,2]. La forme de ces édifices polyatomiques complexes ne dépend pas seulement des liaisons chimiques covalentes qui associent fermement les atomes les uns aux autres, mais aussi d'une famille de liaisons, qu'on classe sous le nom de **liaisons hydrogène**.

Dans le but de comprendre l'influence des liaisons hydrogène sur des structures cristallines complexes constituées par des composés élémentaires de l'ADN (bases azoté) et des protéines (acides aminés) associé à des acides minéraux. Des techniques de diffraction des rayons X sont utilisées pour collecter le maximum d'information sur les structures de ces complexes moléculaire. A l'heure actuelle, la structure de plus d'une centaine de complexes protéines-ADN a pu être déterminée à l'échelle atomique. Ces techniques ont permis d'étudier certaines caractéristiques essentielles des protéines telles : la chaîne apolaire, les hélices alpha et les feuilletts bêta [3] où la liaison hydrogène est la plus importante interaction assurant la cohésion de ces structures [4].

Depuis que les chimistes se sont rendus compte du rôle dominant que jouent les liaisons hydrogène dans le processus biochimique, plusieurs tentatives ont été faites pour comprendre le modèle formé par ces liaisons. L'utilisation de « la théorie des

graphes » pour décrire les réseaux cristallins formés par les liaisons hydrogène a réalisé un grand bond dans l'étude de ces structures, établies essentiellement par ce type de liaisons [5,6]. Une notation caractéristique dans ces graphes a été introduite et exploitée avec succès, ce qui a motivé plusieurs chercheurs à explorer ce domaine, notamment dans la chimie organique [7,8].

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

Le choix des acides minéraux est fait sur la base de leur caractère protonant sur des matrices organiques (bases azotées ou acides aminés) riches en liaisons hydrogène. Au cours de ce travail nous avons préparé et étudié de nouveaux composés hybrides en utilisant l'acide nitrique.

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

Ce travail est constitué de deux parties:

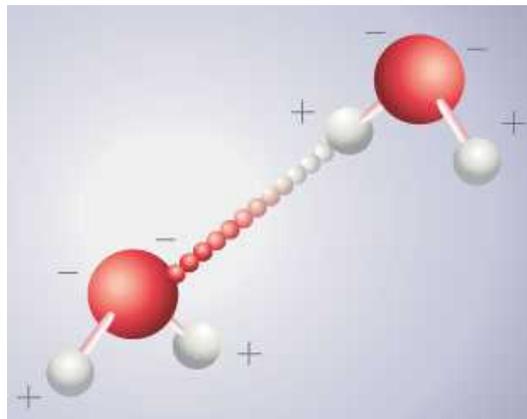
- *La partie bibliographique*, traite des liaisons hydrogène et de la méthode de construction du graphe du modèle de ce type de liaisons, utilisée pour décrire nos structures.
- *La partie des expérimentale*, Nous présentons dans cette partie deux structures :
 - o La première à base de cytosine et d'acide nitrique.
 - o La deuxième à base d'acide aminobenzoïque et d'acide nitrique.

Et on termine par une conclusion générale.

-
- 1- Schrödinger, E. (1944), *Qu'est ce que la vie ? (trad. Française, (1986))*.
 - 2- Watson, J. D., Crick, F. H. C. (1953), *Nature* 171, 737 - 738
 - 3- A. Ghosh and M. Bansal, (2003). *Acta Cryst. D59*, 620-626.
 - 4- A. Ghosh and M. Bansal, (1999). *Acta Cryst. D55*, 2005-2012.
 - 5- Etter, M.C. (1990), *Acc. Chem. Res.* 23, 120-126.
 - 6- Etter, M.C., MacDonald, J.C. and Bernstein, J. (1990), *Acta Cryst. B46*, 256-262.
 - 7- Bernstein, J., Etter, M. and MacDonald, J.C. (1990), *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 2*, 695-698.
 - 8- Brenstein, J., Davis, R.E., Shimoni, L. and Shang, N. (1995), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34, 1555-1573.
 - 9- A. Cherouana, L. Bendjeddou and N. Benali-Cherif. (2003), *Acta Cryst. E59*, o1790-o1792.

CHAPITRE I

LES LIAISONS HYDROGENE



I- Histoire de la liaison hydrogène

La *liaison hydrogène*, est une liaison dont peu de monde soupçonnait l'importance il y a quelques années encore. Pourtant, on pourrait la baptiser "*la liaison de la vie*", au même titre que l'on pourrait baptiser H₂O "*la molécule de la vie*", vu le rôle primordial qu'elle joue dans les processus biologiques au niveau moléculaire.

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

Un article publié par Moor et Winmill sur les propriétés des amines en solution [4] et où le terme « *Union faible* » a été utilisé pour décrire les liaisons hydrogène a longtemps servi comme référence pour l'étude de ces liaisons.

Selon Linus Pauling, le concept de liaison hydrogène doit être attribué à M.L Huggins, W.M Latimer et à W.H Rodebush. Cependant, Huggins a réclamé qu'il était le premier à avoir attribué le terme de liaison hydrogène : « *Le lien d'hydrogène a été proposé par moi en 1919 et peu de temps après par Latimer et Rodebush* » [5]. Mais en réalité, sa première publication était en 1922 avec un article intitulé « *les structures électroniques des atomes* » où il déclare que : « *un grain de charge positive ne contenant aucun électron dans sa coquille de valence réagissant avec un atome contenant une seule paire de valence peut former une liaison faible* » alors que deux ans avant Latimer et Rodebush ont mentionné que : « *le noyau de l'atome d'hydrogène tenu par deux octets constitue un lien faible* » [6] et les deux papiers citent l'exemple de réaction donné par Moore et Winmill.

Quand les études structurales des cristaux commençaient à apparaître, les auteurs n'employaient pas le terme de liaison hydrogène dans leurs publications originales, mais ils suggéraient seulement que l'ion de l'hydrogène H⁺ est un intermédiaire entre deux atomes d'oxygène. Les liaisons hydrogène intermoléculaires

ont été généralement décrites comme « associations » et les liaisons intramoléculaires comme « chélation ».

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

Parmi, l'ensemble des méthodes qui ont permis l'étude de la liaison hydrogène on cite ; les méthodes spectroscopiques, de diffraction, thermodynamiques et théoriques L'absorption Infra-rouge et la diffusion Raman sont incluses dans les méthodes spectroscopiques. Ces méthodes spectroscopiques sont privilégiées pour la localisation des liaisons hydrogène, caractérisées par des fréquences de vibration élevées dues à la légèreté de l'atome d'hydrogène, qui influencent celles des atomes proches de la liaison hydrogène [13].

La spectroscopie Ultra-violet détermine la variation de l'énergie libre G , au cours de l'établissement de la liaison hydrogène [14-15].

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

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

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

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

II- Définition de la liaison hydrogène

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

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

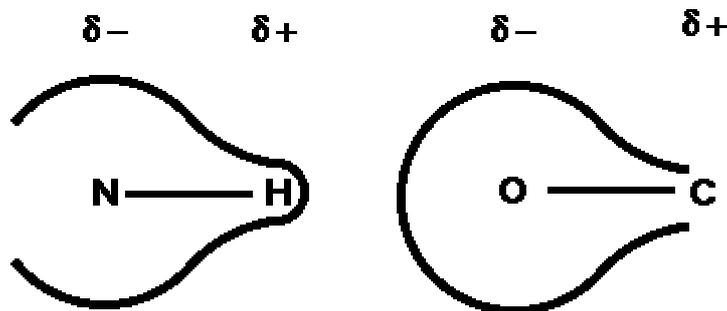
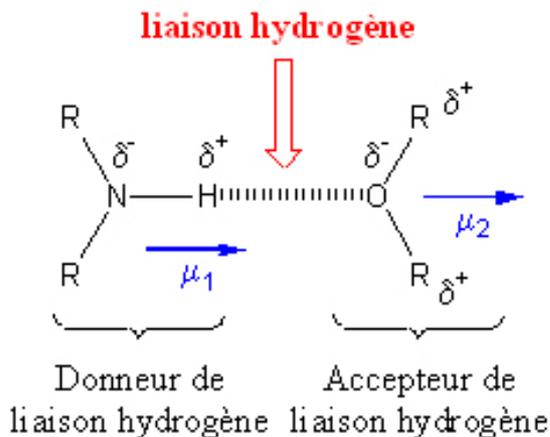


Figure I les charges partielles dans la liaison hydrogène

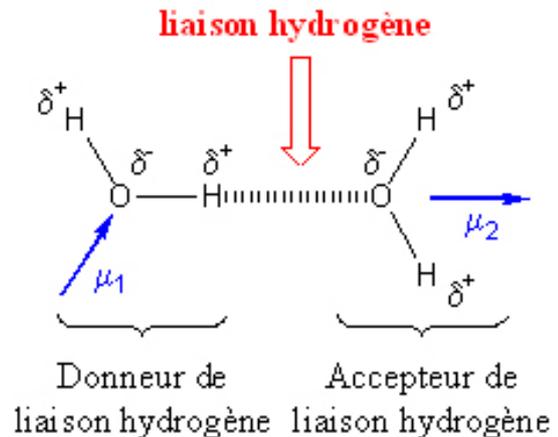
L'interaction est toutefois suffisante pour que la distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur soit inférieure à l'interaction de Van Der Waals.

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

Cas 1 : 2 molécules différentes



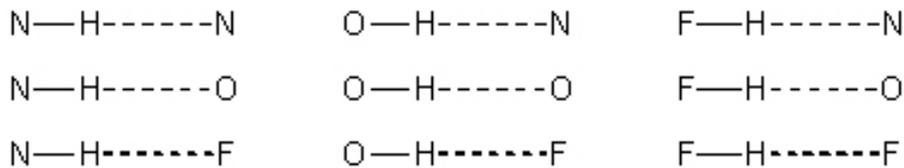
Cas 2 : 2 molécules identiques



Remarques :

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

Les liaisons hydrogènes habituelles sont :



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

La liaison hydrogène a trois propriétés :

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

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

mêmes températures. Cette souplesse et ces possibilités d'évolution sont indispensables aux molécules biologiques.

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

III- Les différents types de liaisons hydrogène :

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

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

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

Tableau I Propriétés des liaisons hydrogène [18]

	Liaisons Fortes	Liaisons modérées	Liaisons faibles
Type d'interaction D-H...A	Majoritairement Covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
Distances	D-H H...A	D-H < H...A	D-H << H...A
H...A (Å)	~1.2-1.5	~ 1.5-2.2	2.2-3.2

D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D-H...A (°)	175-180	130-180	90-150
Energie de la liaison (kcal. mol ⁻¹).	14-40	4-15	<4
Exemples	-Dimères en phase gazeuse d'acides forts ou de bases fortes. -Pseudohydrates. -Complexes d'acide fluorhydrique.	- Acides. - Alcools. - Phénols - Hydrates. - Molécules biologiques	-Dimères en phase gazeuse d'acides faibles ou de bases faibles. - Liaisons type C-H...O/N. - Liaisons type O/N-H...π

1- Liaisons hydrogène fortes :

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

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

2- Liaisons hydrogène modérées :

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

3- Liaisons hydrogène faibles :

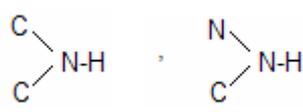
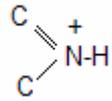
L'énergie des liaisons hydrogène faibles est comparable à celle de l'interaction Van Der Waals, on distingue cette liaison par l'électronégativité de l'atome donneur par rapport à celle de l'hydrogène engagé dans une liaison covalente avec lui comme dans C-H ou Si-H. Les meilleurs exemples pour ce type de liaisons sont

observés dans les phases gazeuses comme dans les réactions d'addition de HF, HCl, HBr et HCN avec N₂, CO, OCs et CO₂ qui ont une énergie d'environ 3Kcal/Mole⁻¹ [19].

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

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

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

Liaisons hydrogène fortes	
Donneurs et accepteurs	
[F...H...F] ⁻	Ion symétrique d'hydrobifluorure (ion hydrobifluorure)
[H-F-H] ⁻ _n	Anions dans les composés contenant HF
[O-H...O] ⁻	Anions organiques contenant de l'hydrogène, hydrogène phosphates et sulfates, ions carboxylates
[⁺ O-H...O]	
[⁺ N-H...N]	Ions hydroxonium, pseudo hydrates, éponges de protons
[N-H...N]	
Liaisons hydrogène modérées	
Donneurs et accepteurs	
O-H, P-O-H, H-O _w -H	Eau, hydrates, alcools, acides carboxyliques, phénols, carbohydrates, oligo et polysaccharides nucléosides nucléotides et acides nucléiques.
	Amines secondaires, amides, carbamates, hydrazides purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides peptides, protéines (chaîne principale et chaîne latérale).
Donneurs seulement	
NH ₄ ⁺	Sels d'ammonium
-NH ₃ ⁺	
NH ₂ ⁺	Acides aminés sous forme de zwitterions
S-H	Cystéine
	Protéines (chaîne latérale, acides nucléiques à bas pH)
C-N(H)H	Amines primaires, pyrimidines, purines, barbiturates.
Accepteurs seulement	

	Ethers, carbohydrates, oligo- et polysaccharides.
	Carboxylates, Acides aminés sous forme de zwitterions acides carboxyliques, cétones, esters, N-oxides, pyrimidines purines, nucléosides, nucléotides, acides nucléiques peptides, protéines (chaîne principale).
	Oxyanions, nitrates, chlorates, sulfates, phosphates.
	Amines tertiaires.
	Purines, pyrimidines, barbiturates, nucléosides, nucléotides acides nucléiques.
	Composés nitriques aromatiques.
	Méthionine.
Liaisons hydrogène faibles	
Donneurs	
C-H	
Accepteurs	

IV-les différentes configurations de la liaison hydrogène

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

Les liaisons hydrogène fortes sont presque linéaires avec un seul accepteur, alors que les liaisons hydrogène modérées peuvent impliquer deux accepteurs avec plusieurs modes de liaisons. Si les liaisons présentent la configuration de (I) ou de (II), elles sont dites liaisons hydrogène à trois centres (*three-center hydrogen bond*) (Figure II), dans ce cas l'atome d'hydrogène est engagé dans trois liaisons, une covalente, et deux de type liaison hydrogène. L'atome d'hydrogène étant soumis à des forces attractives, il se situe dans le plan A, B1, B2 avec $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 360^\circ$.

« Dans certaines études expérimentales et théoriques de l'addition des phases gazeuses on observe l'utilisation des termes : mono-dentate, bi-dentate et multi-dentate, cette description est utilisée pour la première fois dans l'étude structurale de l' α -glycine en 1939 [20] et confirmée en 1972 par Jönsson et Kvick[21] ».

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

Le mot **chélatée** est utilisé pour Les configurations (II), (III), (IV), (V) et (VI). En 1993, Jamvóz et Dobrowolski en étudiant les composés CH_2Cl_2 et CH_2Br_2 ont utilisé le terme « liaison hydrogène double » pour ce genre de configuration [22].

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

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

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

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

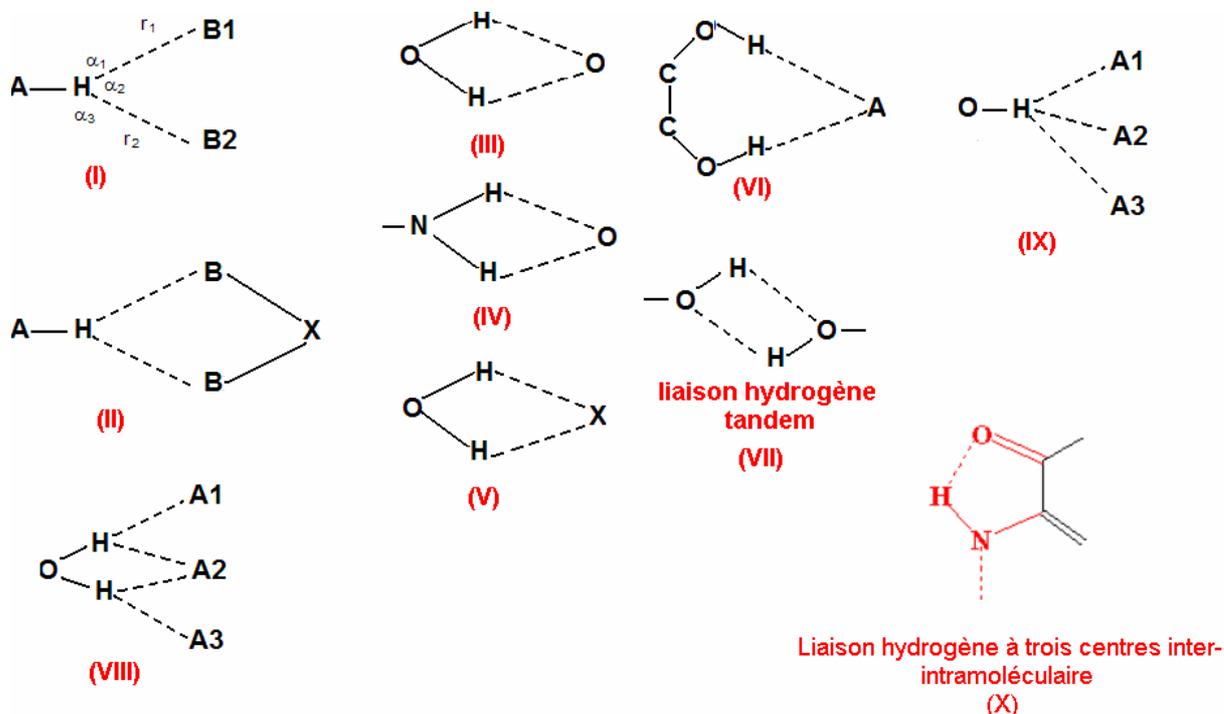


Figure II Différentes configurations de liaisons hydrogène

V- La résonance assistée par la liaison hydrogène

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

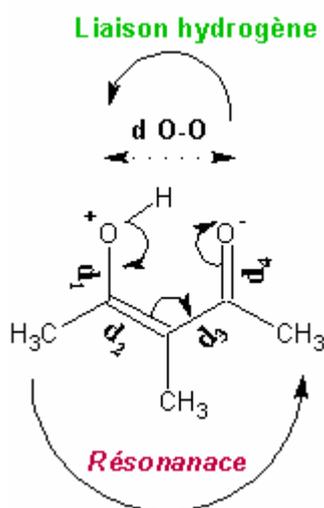


Figure III le phénomène (RAHB) avec les groupent O-H

Une diminution est observé pour les distances d1 et d3 au moment où d2 et d4 augmentent, ceci est du à l'effet de la résonance observé avec ce genre de molécules.

Depuis 1976 des études ont été faites par diffraction électronique des gaz (GED) sur les monomères et les dimères des différents acides carboxyliques [29] et montrent une augmentation de la distance des liaisons C=O et une diminution de la liaison C-OH (chapitre III) qui correspond à l'effet de la résonance qui génère des dimères dont les plus communs sont observés avec la présence des liaisons O-H...O (Figure IV).

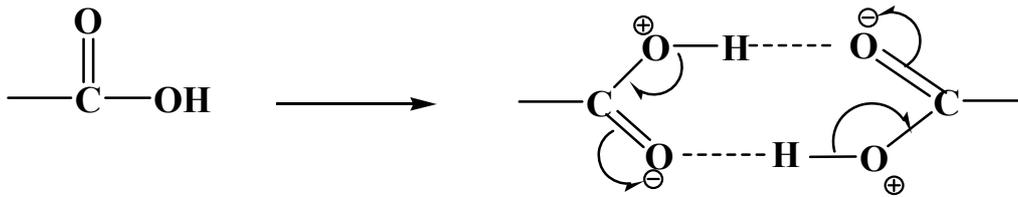
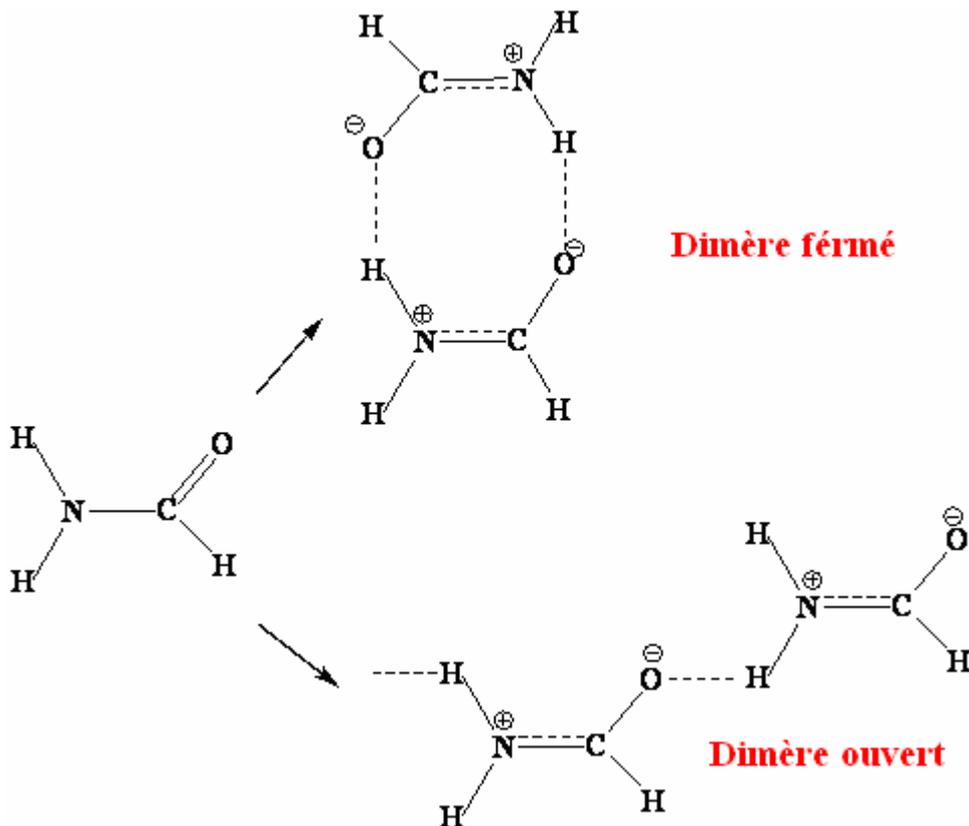


Figure IV les dimères formé par la liaison hydrogène

Deux genre de dimères sont observés par Stevens en 1978, où la distance de la liaison C=O augmente de 0.018Å et la liaisons C-N du peptide diminue de 0.023 Å [30-32].

Ces dimères peuvent être ouverts ou fermés (Figure V)



Figures V Dimères de la fonction formamide

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

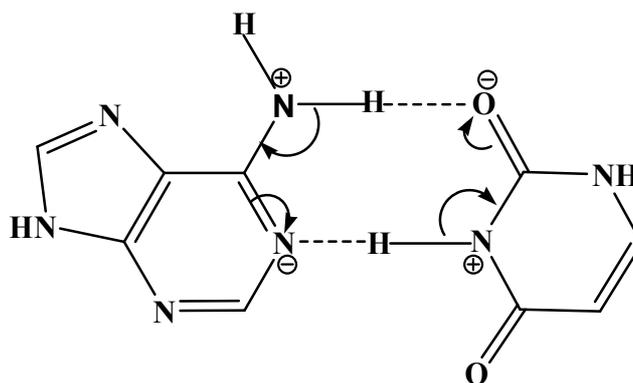


Figure VI le phénomène de résonance dans l'adénine-uracile

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

Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène:

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

Exemple :

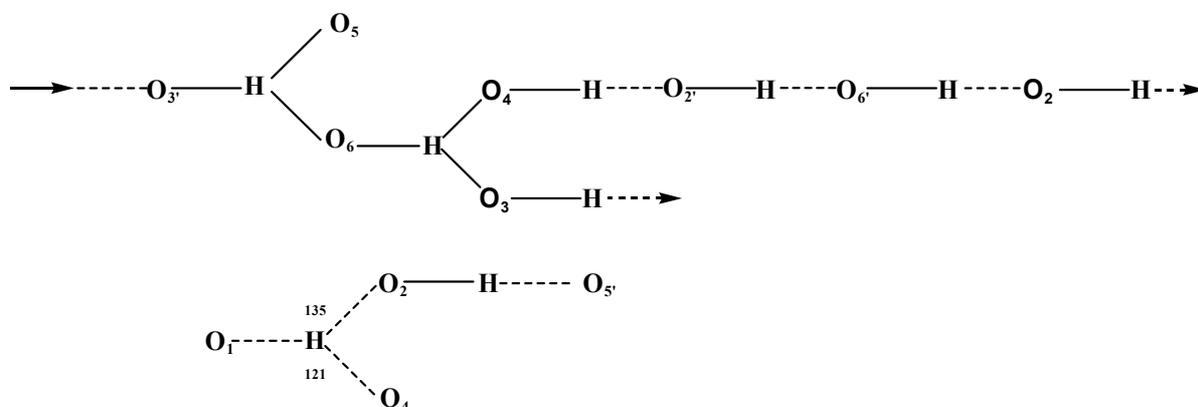


Figure VII- Réseau de liaison hydrogène (connectivité) dans la cellulose [33]

V- Théorie des graphes du modèle des liaisons hydrogène:

Le besoin d'une manière systématique de comprendre la nature des interactions assurant la cohésion des molécules organiques et décrire l'enchaînement des liaisons hydrogène ont mené Etter en 1990 à proposer une méthode d'établissement d'un graphe de liaison hydrogène [34]. Cette méthode a été développée et bien

décrite par Etter, MacDonald et Bernstein [35], puis par Etter en 1991 [36], Bernstein en 1991 [37] et Bernstein et ces collaborateurs en 1995 [38] en étudiant de nombreuses structures.

Cette méthode a permis l'identification de l'enchaînement des différents types des liaisons hydrogène, qui nécessite en premier lieu la compréhension de la coopération de ces liaisons dans une structure cristalline (connectivité) et par conséquent réduire les complications souvent observées avec les structures cristallines complexes.

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

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

Tableau III : Glossaire de termes [39]

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

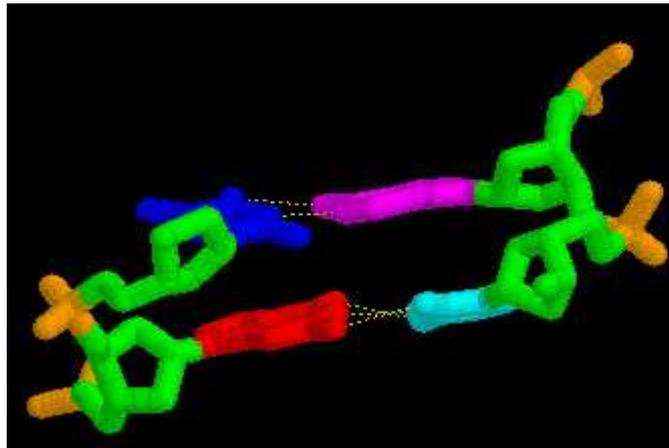
References –CHAPITRE I-

- 1-Werner,A.Uher, (1902) *haupt-und nebervalenzen und die constitution der ammoniumverbindungen.liebigs Ann. Chem. 332 : 261-97.*
- 2-Hantzsch,A., (1910). *Über die isomerie-gleichgewichte des acetessigesters und die sogenannte isor-rhopsis seiner saltz. Berichte 43:3049-76.*
- 3-Pfeiffer,P., (1914). *Zur Kenntnis der sauren salze der carbonsäuren.Berichte 47: 1580-95.*
- 4-Moore,T.S. and T.F.Winmill, (1912). *The state of amines in aqueous solution, chem. Soc. 101: 1635-76.*
- 5- Huggins,M.L., (1971). *50 years of hydrogen bond theory, Angew.Chem.Int. 10: 147-52.*
- 6- Latimer, W.M. and W.H. Rodebush., (1920).. *J.Am.Chem.Soc.42: 1419-33*
- 7- Pauling,L., (1931). *J Am Chem Soc 53: 1367-1400.*
- 8-Huggins,M.L., (1931).*The role of hydrogen bonds in conduction by hydrogen and hydroxyl ions. J.Am. Chem. Soc.53: 3190-91.*
- 9-Pauling, L., (1935). *The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement.J. Am. Chem. Soc. 57: 2680-84.*
- 10- Bernal,J.D. and H.D.Megaw. (1935).*Proc. Roy. Soc.(London) 151A: 384-410.*
- 11-Huggins,M.L., (1936). *Hydrogen bridges in ice and water. J. phys. Chem. 40: 723-31.*
- 12- Huggins,M.L., (1936). *Hydrogen bridges in organic compounds.J. Org. Chem. 1: 405-56.*
- 13- Pauling,L., (1936). *J. Am. Chem. Soc.94: 58.*
- 14- Nagakura,S. and M. Gouterman. (1957). *J.Phys.Chem. 26: 881.*
- 15- Bonnet.M. and A.Julg. (1962). *J.Phys.Chem. 59: 723.*
- 16- Etter, M.C. (1990). *Accts. Chem. Res. 23: 120-126.*
- 17- Pauling,L., (1939). *The nature of the chemical bond. Ithaca, NY: Cornell University Press.*
- 18-A. George,Jeffrey,(1997).*An introduction to hydrogen bond. Oxford University Press,Inc.*
- 19-Legon,A.C. and D.J.Millen,(1993). *Gas phase spectroscopy and the properties of hydrogen-bonded dimmers :HCN-HF as the spectroscopic prototype.Chem. Rev. 86: 635-57.*
- 20- Albrecht, G.and R.B. Corey, (1939). *The crystal structure analysis of glycine. J Am Chem Soc 61: 1087-103.*

- 21- Jönsson, P.G. and A.Kvick, (1972). *B28*, 1827-1833 .
- 22- Jamvòz, M.H. and Jan CZ. Doborwolski, (1993). IR study of CH₂X₂ double hydrogen bonding. *J Molec Struct* 293: 143- 46.
- 23-Gaultier, J. and C. Hauw, (1969). La liaison hydrogène bifide. *Acta Cryst B25*: 546-48.
- 24-Gilli, G., F. Belluci, v. Ferretti, and V. Bertolasi, (1989) *J. Am Chem. Soc.* 111: 1023-28.
- 25-Gilli, G. and V. Bertolasi, (1989). "Structural Chemistry," In: *the Chemistry of Enols*. Edited by Z., Rappoport. New York: Jhon Wiley and Sons, pp.714-64.
- 26-Bertolasi, V., P. Gilli, V. Ferretti, and G. Gilli, (1991). *J. Am Chem Soc* 113: 4917-25.
- 27-Gilli, G., V. Bertolasi, V. Ferretti, and P. Gilli, (1993). *Acta Cryst B49*: 564-76.
- 28- Ferretti, V., V. Bertolasi, P. Gilli, and G. Gilli, (1995). "A Novel Approach to hydrogen bonding theory," vol.2. In: *Advances in molecular Structure Research*. Edited by L. Hargittai and M Hargittai. Greenwich, CT: JAI Press.
- 29-Leiserowitz, L., (1976). *Acta Cryst B32*: 775-802.
- 30-Stevens, E.D., (1978). *Acta Cryst B34*:544-51.
- 31-Ottersen, T, (1975). *Acta Chem Scand A29*: 939-44.
- 32- Jeffrey, G. A., J.R. Ruble, R.D. McMullan, D.J. Defrees, J.S. Binkley, and J. A. Pople, (1981). *Acta-Cryst B37*: 1885-90, 1981.
- 33- Jeffrey, G.A., and M. S. Shen, (1972). *J. Chem. Phys.* 57:56-61, 1972.
- 34- Etter, M.C, (1990) *Accts. Chem. Res* 23: 120-26.
- 35- M. C. Etter, J. C. MacDonald and J. Bernstein. (1990). *Acta Cryst. B46*, 256-262
- 36- Etter, M.C, (1991). *J. Phys. Chem.* 95: 4610-10.
- 37- Bernstein, J, (1991). *Acta Cryst B74*: 1004-10.
- 38- Bernstein, J., R., E. Davis, L. Shimoni, and N-L. Chang, (1995). *Angew Chem Ind. Ed. Engl.* 34: 1555-73.
- 39- J. Bernstein, R., E. Davis, L. Shimoni, and N.L. Chang, (1995), *Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1555-1573.

CHAPITRE II

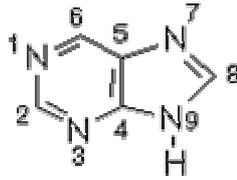
LIAISON HYDROGEN DANS LE COMPOSE CYTOSINIUM NITRATÉ



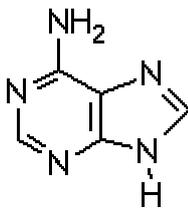
I- Introduction

Les bases azotées sont les composées essentielles de l'ADN et de l'ARN et sont composées des bases puriques et des bases pyrimidiques.

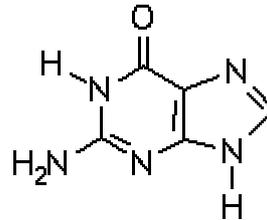
Les bases puriques contenues dans l'ADN ou l'ARN sont essentiellement l'adénine et la guanine, ce sont des dérivés de la purine.



Purine



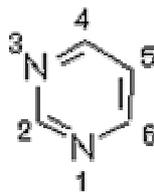
Adénine (A) ou 6-amino-purine



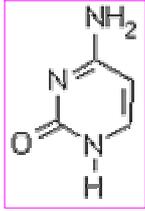
Guanine (G) ou 2-amino-6-oxo-purine

Figure 1a bases puriques

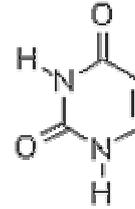
La cytosine est l'une des cinq principales nucléobases permettant le stockage et le transport de l'information génétique dans les acides nucléiques ADN et ARN. C'est une dérivée de la pyrimidine, avec un anneau aromatique hétérocyclique et deux substituants (un groupe d'amine à la position 4 et un groupement cétone à la position 2). Le nucléoside de la cytosine est la cytidine, elle forme trois liaisons hydrogène avec de la guanine.



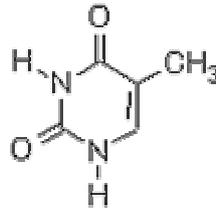
Pyrimidine



Cytosine (C) présente dans l'ADN et l'ARN,
(2-oxo-4-amino-pyrimidine)



Uracile (U) présente dans l'ARN,
(2,4-dioxo-pyrimidine).



Thymine (T) présente dans l'ADN rarement dans l'ARN,
(2,4-dioxo-5-méthyl-pyrimidine)

Figure 1b bases pyrimidiques

La liaison hydrogène entre les bases de l'ADN est l'une des interactions principales qui commandent la conformation et par conséquent la fonction biochimique des molécules d'acide nucléique [1,2]. La nature physico-chimique de ces liaisons, et l'importance de la contribution de transfert de charge à l'énergie de stabilisation associée à la liaison d'hydrogène, ont récemment été le sujet d'une discussion intense [3-5].

La structure de la double spirale de l'ADN, donnée pour la première fois par Watson et Crick est basée sur les liaisons d'hydrogène entre les paires de bases adénine-thymine (A-T : La paire assurée par deux liaisons hydrogènes) et guanine-**cytosine** (G-C : La paire assurée par trois liaisons hydrogène) [6].

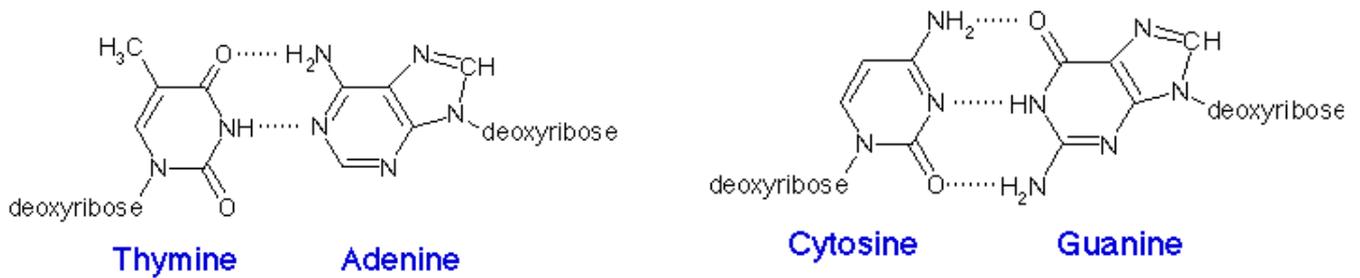


Figure II : paires de bases azotées dans l'ADN et l'ARN

II- Définition

La cytosine a été isolée de l'acide nucléique du tissu de thymus de veau en 1894. On lui a suggéré une structure qui a été confirmée dans la même année où cette base a été synthétisée dans le laboratoire en 1903. Combinée avec le sucre de ribose, la cytosine forme une cytidine par l'intermédiaire d'une liaison β -N1-glycosidique (la tringlerie glycosidique) qui, alternativement peut être phosphorylée par un, deux ou trois groupes d'acide phosphorique, créant ainsi le CMP (monophosphate de cytidine), CDP (diphosphate de cytidine) et CTP (triphosphate de cytidine) (Figuell). Elle peut agir en tant que cofacteur aux enzymes (Coenzyme), et peut transférer un phosphate au diphosphate d'adénosine (ADP) et le convertir en triphosphate d'adénosine (ATP).

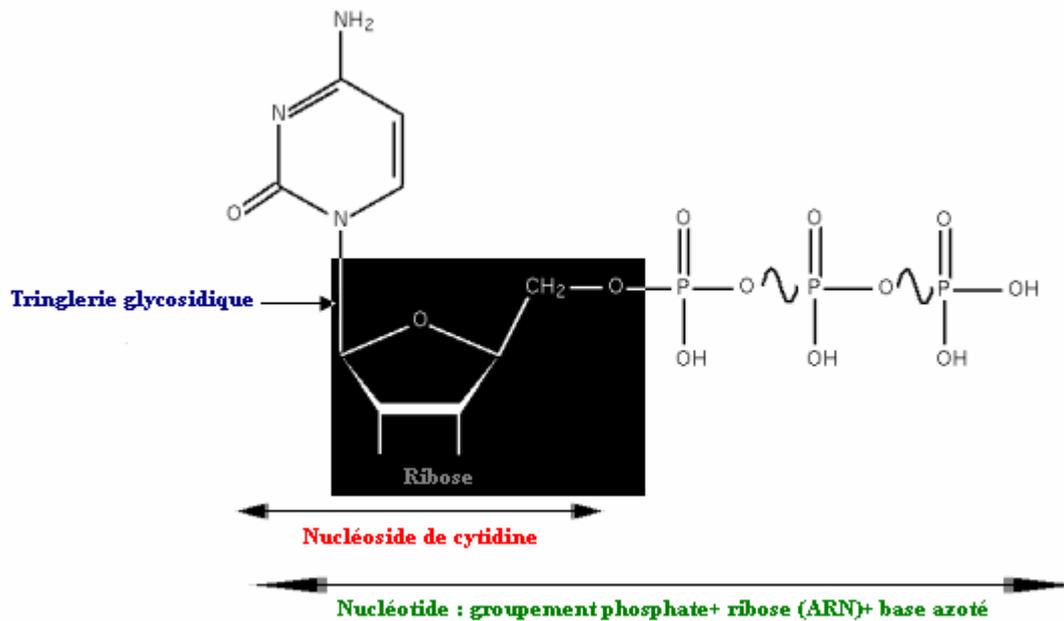


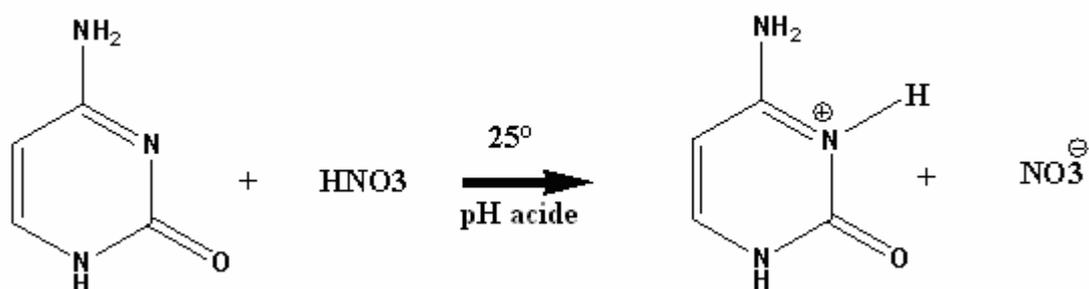
Figure III Nucléotide de Cytidine triphosphate

Dans l'ADN et l'ARN, la cytosine est appariée avec la guanine. Cependant, elle est instable, et peut changer en uracile (désamination spontanée). Ceci peut mener à un réarrangement par les enzymes de réparation de l'ADN. La cytosine peut également être méthylée dans le 5-méthylcytosine par une enzyme appelée la méthyltransférase de l'ADN [7].

Le composé qui fera l'objet d'étude dans ce chapitre est à base de la cytosine qui, avec une solution minérale peut subir une protonation. Il est appelé CYTOSINIUM NITRATE.

III-Synthèse

Les monocristaux du composé cytosinium nitrate sont obtenus après chauffage à PH contrôlé et évaporation lente à l'air libre d'un mélange équimolaire constitué d'une matrice organique qui est la cytosine et d'une solution d'acide minéral qui est l'acide nitrique.



IV- Conditions d'enregistrement et affinement de la structure

L'affinement des paramètres de la maille d'un monocristal de couleur blanche et de volume de 359.44 Å³ à été effectué après l'enregistrement des intensités diffractées et collectées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles ENRAF-NONIUS Mach3 muni d'un détecteur bidimensionnel CCD, utilisant la radiation K α du molybdène. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement figurent dans le tableau I.

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement :

Données cristallographiques :

C₄H₆N₃O⁺ . NO₃⁻.

Mr = 174.13.

Triclinique. P-1.

a = 6.5300 (2) Å.

b = 6.7240 (2) Å.

c = 9.2110 (3) Å.

α = 71.960(2)°.

β = 72.840(3)°.

γ = 73.750(3)°.

V=359.442(19) Å³.

Z=2.

Dx=1.616 mg m⁻³.

Radiation K α du Mo.

Paramètre de la maille à partir de 3964

θ =2.4 - 25.48°.

μ =0.144mm⁻¹

T=Ambiante.

Parallélépipédique, blanches

0.60 x 0.25 x 0.15 mm

Conditions d'enregistrement :

Diffractomètre Enraf-Nonius Mach3.

Kappa CCD.

Rint=0.0327

Mode de balayage : Φ .

$\Theta_{\max}=25.48^\circ$

Correction d'absorption : Aucune

h=-7> 7

3947 réflexions mesurées.

k=-8> 8

1200 réflexions indépendantes.

l=-10> 11

1060 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$

110 Paramètre.

L'ensemble des traitements nécessaires pour la résolution structurale a été réalisé par le biais des programmes disponibles dans le logiciel WINGX [8].

La localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués via le programme Shelxl 97 [9] (Affinement, tableau II).

Les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène sont isotropes contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes.

Les positions des atomes et les facteurs d'agitation thermique sont inscrits dans les tableaux I et III de l'annexe I.

Tableau II : Affinement de la structure :

Affinement en F^2

Où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0397$

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

$R_w(F^2) = 0.1093$

$\rho_{\max} = 0.162$

S = 1.086

$\rho_{\min} = -0.18$

1200 réflexions

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0635P)^2 + 0.0605P]$

V- Unité asymétrique

Un cation cytosinium et un anion nitrate forment l'unité asymétrique du composé cytosinium nitrate.

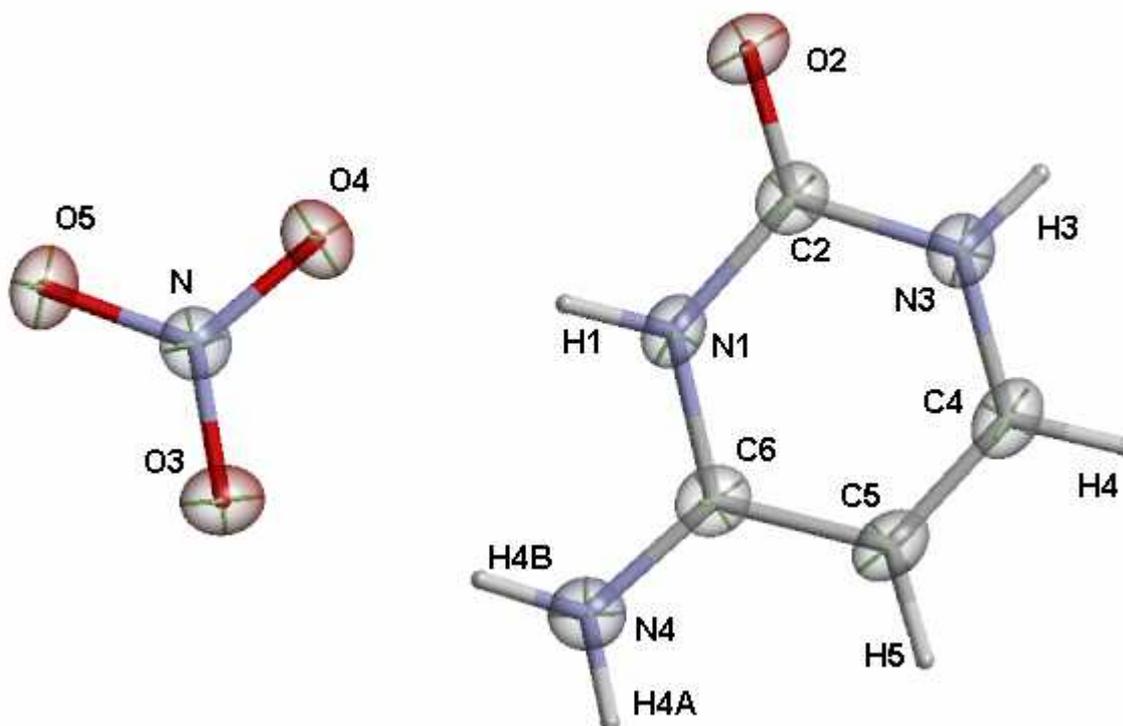


Figure IV : Unité asymétrique du composé cytosinium nitrate

Le cation cytosinium est une fois protoné et la protonation a lieu sur l'atome d'azote N3, ce qui explique que la planéité de la molécule y est toujours. Les distances et les angles du cation cytosinium et de l'anion nitrate sont consignés dans le tableau II de l'annexe I, et sont comparables à ceux observés dans des composés à base de cytosine une fois protonée [10,11].

VI- Liaison hydrogène dans le composé cytosinium nitrate

La cohésion dans l'édifice cristallin est assurée principalement par des liaisons hydrogène moyennement fortes de type N-H...O entre les cations et les anions.

Tableau III Liaisons hydrogènes dans la cytosinium nitrate :

D	H	A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1	H1	O3 ⁱⁱ	0.86	1.99	2.8405(17)	170
N1	H1	O5 ⁱⁱ	0.86	2.56	3.2265(18)	135
N3	H3	O4 ⁱ	0.86	2.01	2.8544(17)	169
N4	H4A	O3 ⁱⁱ	0.86	2.08	2.9396(19)	176
N4	H4B	O4 ^{iv}	0.86	2.36	3.1510(19)	153
N4	H4B	O5 ^{iv}	0.86	2.30	3.0838(18)	152
C5	H5	O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.53	3.1613(19)	126
C5	H5	O4 ⁱⁱⁱ	0.93	2.50	3.2717(19)	141
C6	H6	O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.64	3.228 (19)	121

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

VI-1 liaison hydrogène des différentes entités

On note la présence de deux types de liaisons hydrogène : cation-anion majoritairement présentes dans cette structure où le cation forme avec trois anions six liaisons : N-H...O dont deux à trois centres et deux autres à deux centres mettant en jeu les atomes H4A et H3.

L'autre type de liaisons hydrogène, cation-cation*, se présente sous forme d'une liaison à deux centres ; mettant en jeu le carbone C6 et l'oxygène d'un autre cation. Et enfin une liaison C-H...O à trois centres où l'atome donneur est le carbone C5 (Figure V).

* l'atome donneur et l'atome accepteur de liaison hydrogène sont au niveau des cations

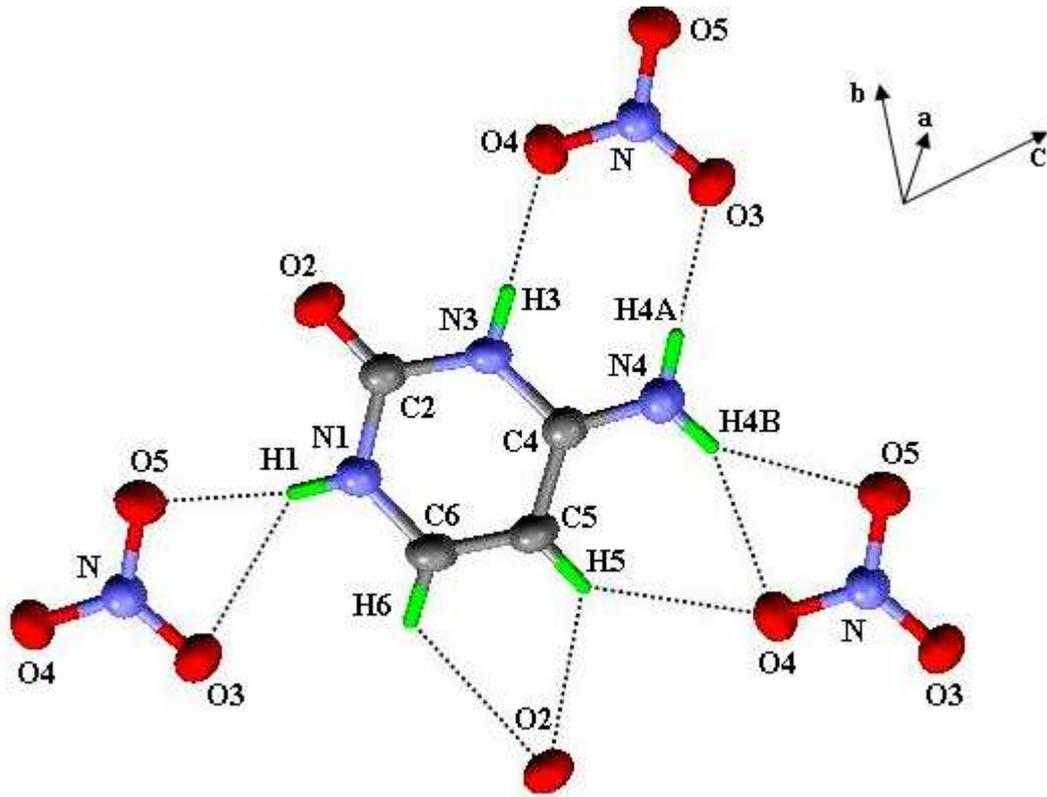


Figure V : Environnement des différentes entités dans le composé cytosinium nitrate

(On a représenté que l'atome O2 du deuxième cation qui est l'atome accepteur des deux liaisons hydrogène C5-H3...O2 et C6-H6...O2, par souci de trop charger la figure)

VI-2 réseau de liaisons hydrogène

V-2-a- Liaison de type N-H.....O

Toutes les liaisons de ce type présentes dans le réseau de liaison hydrogène de ce composé sont infinies. Partant des atomes N4 et N1 on trouve deux configurations dites chélatées, et deux autres liaisons à deux centres avec les deux atomes H4A et H3 (FigureVI).

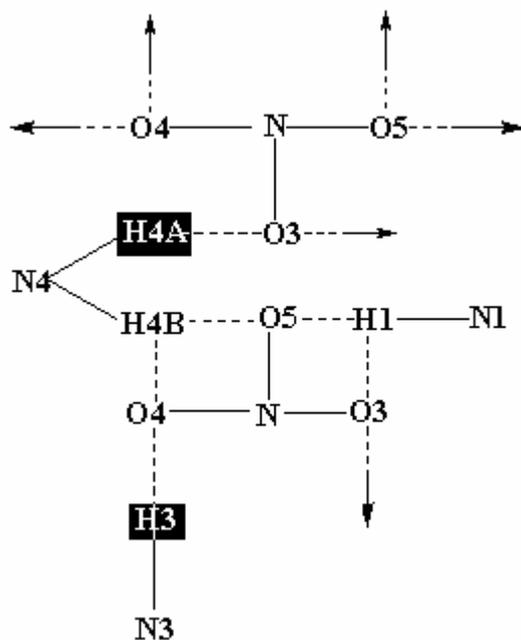


Figure VI : liaison de type N-H...O dans le composé

V-2-6- liaison de type C-H...O

Le cation cytosinium est lié par une liaison hydrogène bifurquée [12,13] de type C-H...O avec un autre cation et forme une chaîne finie avec l'atome O4 et deux chaînes infinies avec O2. (FigureVII)

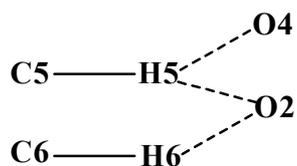


Figure VII : liaison de type C-H...O dans le composé

VI-3- Graphe du modèle de liaison hydrogène de la structure

La structure cristalline du cytosinium nitrate est assurée par neuf liaisons hydrogène différentes et qui sont toutes des chaînes finies D sauf deux notée C.

Le graphe unitaire du composé est donc :

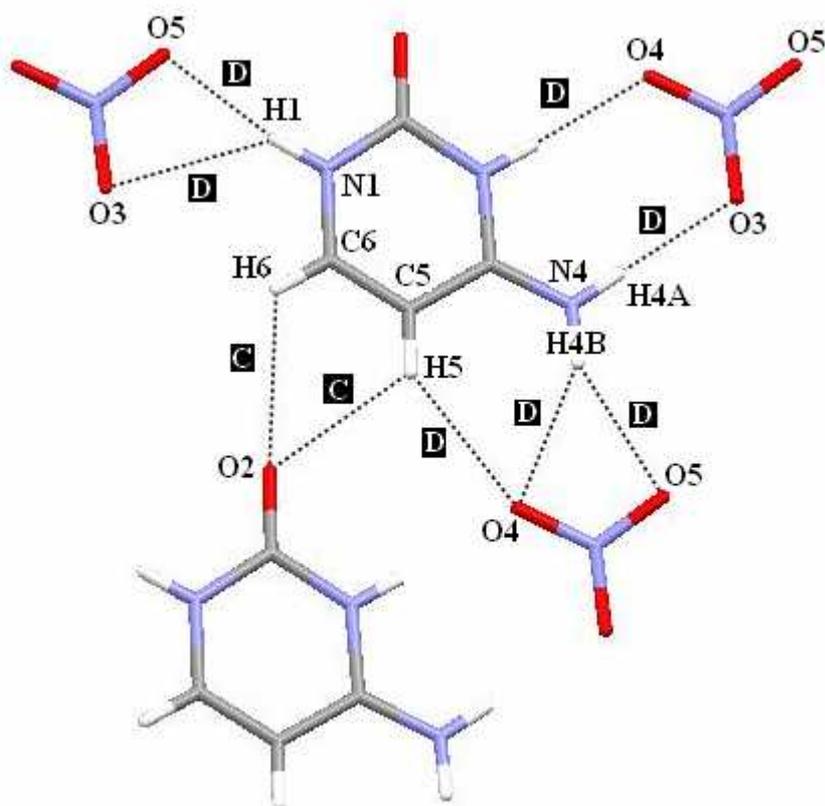


Figure VIII : Graphe unitaire du composé cytosinium nitrate

La construction du graphe binaire du composé cytosinium nitrate par combinaison des liaisons hydrogène cation-anion génère des couches mixtes formées de succession d'anions et de cations (Figure IX).

Le graphe binaire pour ce composé est résumé dans le Tableau IV.

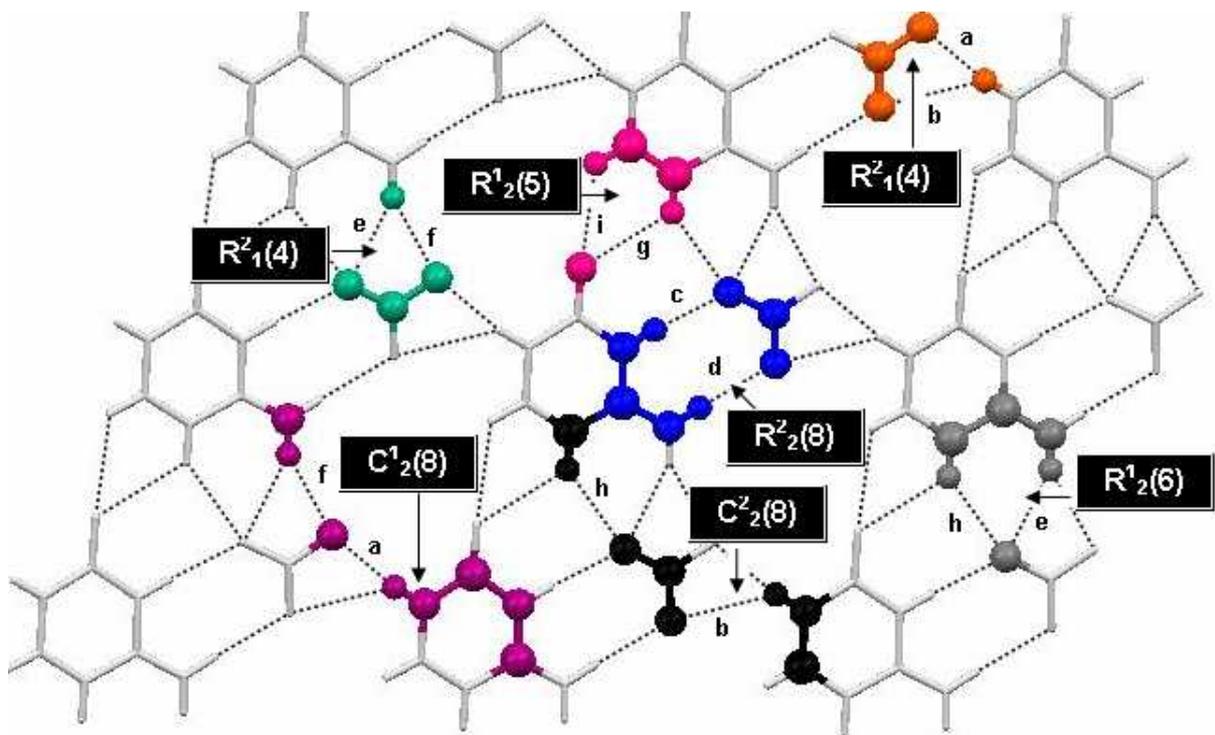


Figure IX Quelques motifs du graphe binaire du modèle de liaison hydrogène dans le composé cytosinium nitrate

L'étude du graphe binaire de ce composé montre que les liaisons infinies sont observées avec les liaisons C-H...O de type cation-cation qui, en les combinant on obtient un cycle de motif $R^1_2(5)$.

Pour l'ensemble de motifs présents dans cette structure, on note pour la majorité des chaînes infinies avec un motif et un nombre d'atome (degré) différent, les seuls cycles observés sont avec des liaisons hydrogène N-H...O et C-H...O, N-H...O et C-H...O chélatées.

Tableau IV: Graphe binaire du composé cytosinium nitrate (la diagonale du tableau correspond au graphe unitaire)

	a N1-H1...O ⁱⁱ	b N1-H1...O ³ⁱⁱ	c N3-H3...O ⁱ	d N ⁻ H ⁺ a...O ³ⁱⁱ	e N4-H4b...O ^{4iv}	f N4-H4b...O ^{5iv}	g C5-H5...O ²ⁱⁱⁱ	h C5-H5...O ⁴ⁱⁱⁱ	i C6-H6...O ²ⁱⁱⁱ
a N1-H1...O ⁱⁱ	D	R ² ₁ (4)	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (10)	C ² ₂ (10)	C ¹ ₂ (8)	D ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	D ² ₂ (7)
b N1-H1...O ³ⁱⁱ	R ² ₁ (4)	D	C ¹ ₂ (8)	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (10)	C ² ₂ (8)	D ² ₂ (7)	C ² ₂ (8)	D ² ₂ (7)
c N3-H3...O ⁱ	C ² ₂ (8)	C ¹ ₂ (8)	D	R ² ₂ (8)	C ¹ ₂ (6)	C ² ₂ (8)	D ² ₂ (7)	C ¹ ₂ (8)	D ² ₂ (7)
d N ⁻ H ⁺ a...O ³ⁱⁱ	C ² ₂ (10)	C ² ₂ (8)	R ² ₂ (8)	D	C ² ₂ (6)	C ² ₂ (6)	D ² ₂ (9)	C ² ₂ (8)	D ² ₂ (9)
e N4-H4b...O ^{4iv}	C ² ₂ (10)	C ² ₂ (10)	C ¹ ₂ (6)	C ² ₂ (6)	D	R ² ₁ (4)	D ² ₂ (9)	R ¹ ₂ (6)	D ² ₂ (9)
f N4-H4b...O ^{5iv}	C ¹ ₂ (8)	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (6)	R ² ₁ (4)	D	D ² ₂ (9)	R ² ₂ (8)	D ² ₂ (9)
g C5-H5...O ²ⁱⁱⁱ	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	C(6)	D ² ₁ (3)	R ¹ ₂ (5)
h C5-H5...O ⁴ⁱⁱⁱ	C ² ₂ (8)	C ² ₂ (8)	C ¹ ₂ (8)	C ² ₂ (8)	R ¹ ₂ (6)	R ² ₂ (8)	D ² ₁ (3)	D	D ² ₂ (9)
i C6-H6...O ²ⁱⁱⁱ	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (7)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	D ² ₂ (9)	R ¹ ₂ (5)	D ² ₂ (9)	C(5)

VII- Description de la structure

La structure du composé cytosinium nitrate est principalement assurée par un réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène.

Pour décrire cet empilement, l'utilisation du graphe binaire est insuffisante et un passage à un niveau supérieur avec une combinaison de plusieurs liaisons hydrogène est nécessaire.

Le réseau bidimensionnel des liaisons hydrogène présentes dans ce composé confère à ce dernier une structure en couches mixtes, anions-cations, parallèlement au plan (bc).

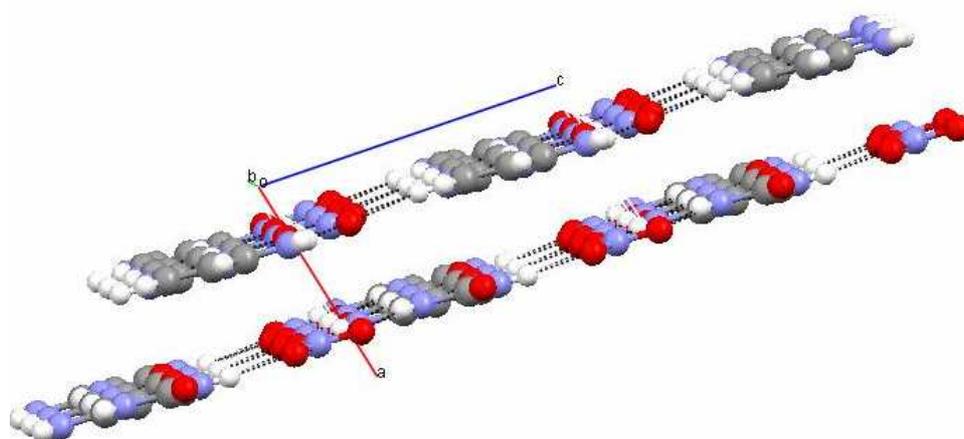


Figure X les couches mixtes dans le composé cytosinium nitrate

La combinaison de deux liaisons de type N-H...O où N1 et N4 sont donneurs et de la liaison de type C-H...O où C6 est donneur génère des cycles se développant suivant l'axe \vec{b} avec un motif de $R^3_5(13)$.

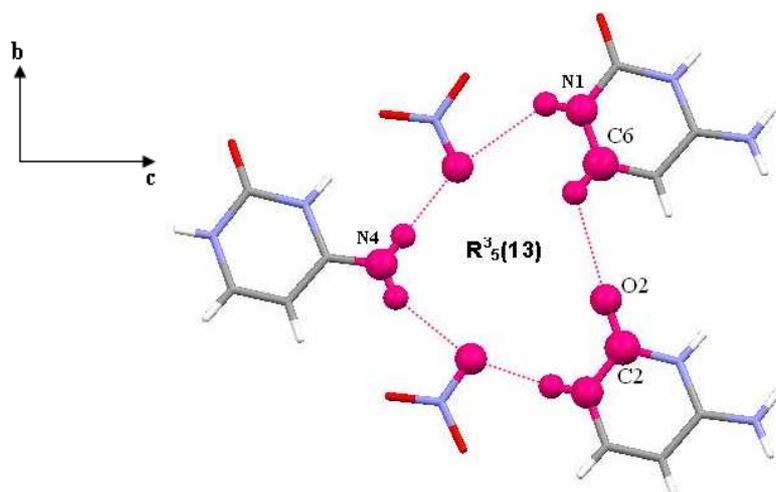


Figure Xa Vue du cycle suivant le plan (bc)

Ces cycles sont liés entre eux suivant cet axe par une liaison à trois centres chélatée mettant en jeu l'atome d'hydrogène H1.

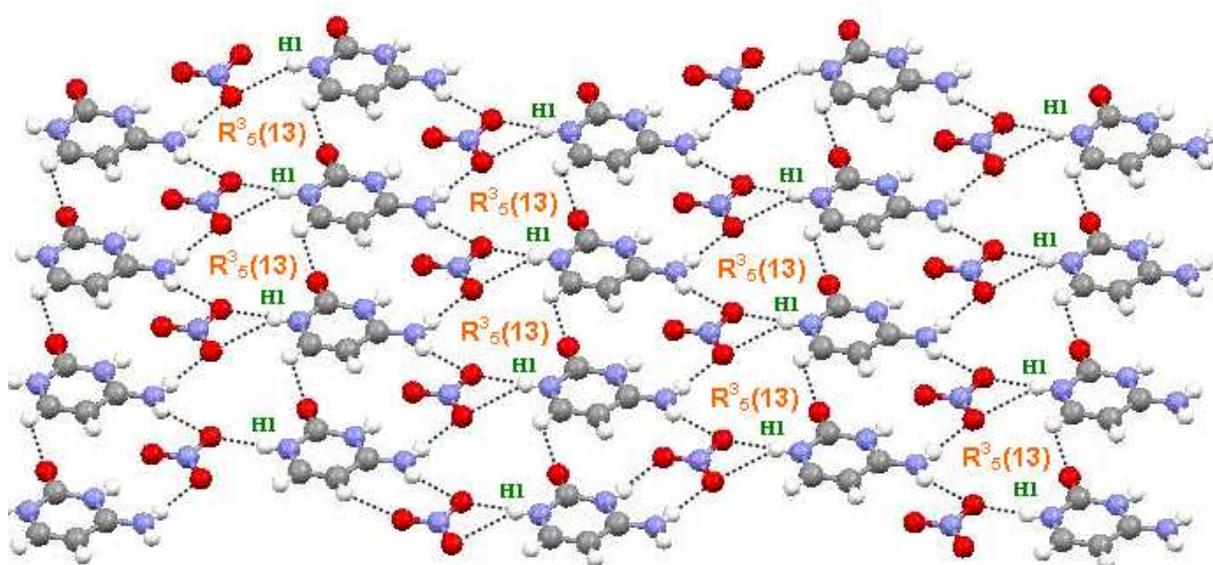


Figure Xb Enchaînement des cycles suivant le plan (bc)

Suivant l'axe \vec{c} . Deux cycles avec deux donneurs et un accepteurs et deux degrés différents (5 et 6) s'insèrent entre ces grands cycles.

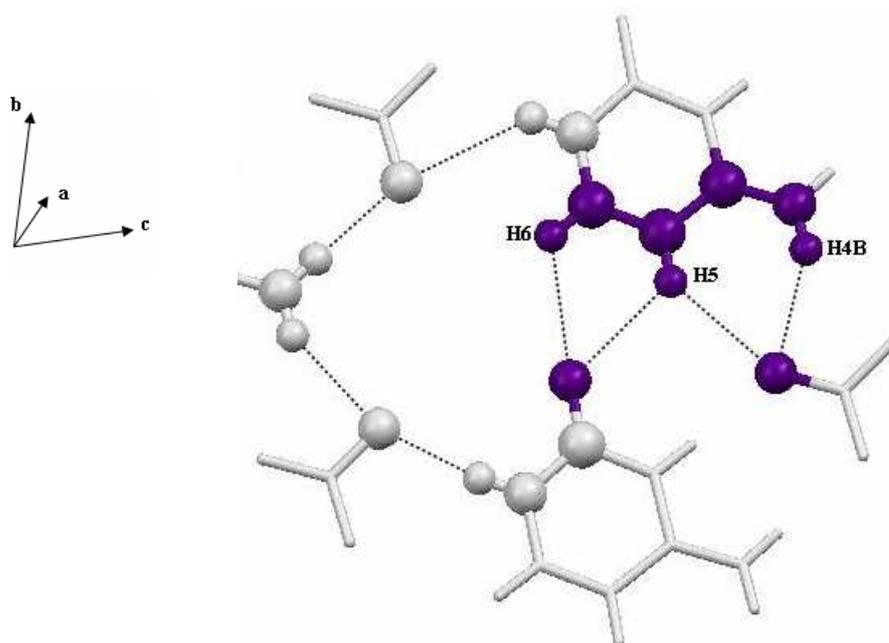


Figure Xc Jonction entre les grands cycles

Le réseau de liaisons hydrogène du composé cytosinium nitrate est ainsi construit suivant le plan (bc).

La succession de cet enchaînement de liaisons hydrogène suivant l'axe \vec{a} est assuré par des interactions de type Van Der Waals entre les cations par le biais des atomes C2 et O2 et entre les anions par le des atomes N et O4 (Figure XI).

Les interactions entre les anions nitrate sont comparables à celles observées dans l'acide nitrique dihydrate étudié par lebrun et ces collaborateurs [14].

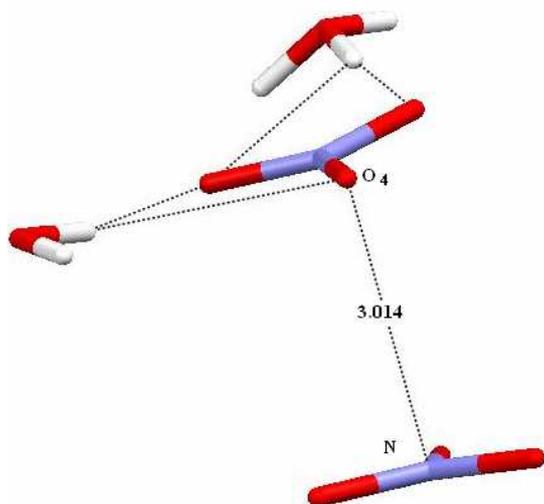


Figure XI-a Interaction de Van Der Waals dans $\text{NO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. [12]

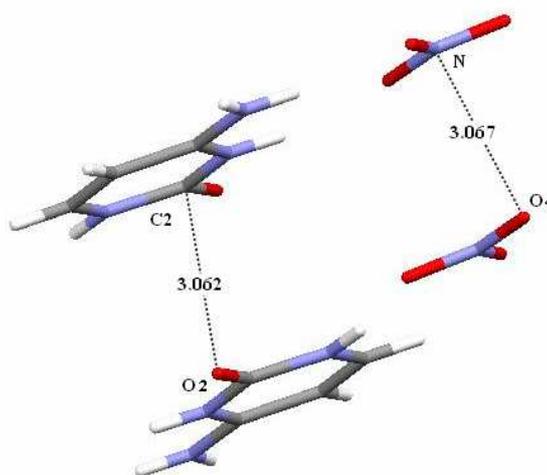


Figure XI-b Interaction de Van Der Waals dans $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O}^+.\text{NO}_3^-$.

La structure du composé cytosinium nitrate, se présente donc, par une succession de couches mixtes cation-anion suivant l'axe \vec{a} .

Dans une même couche les liaisons hydrogène assurent la jonction entre les cations et les anions (Figure XI-c).

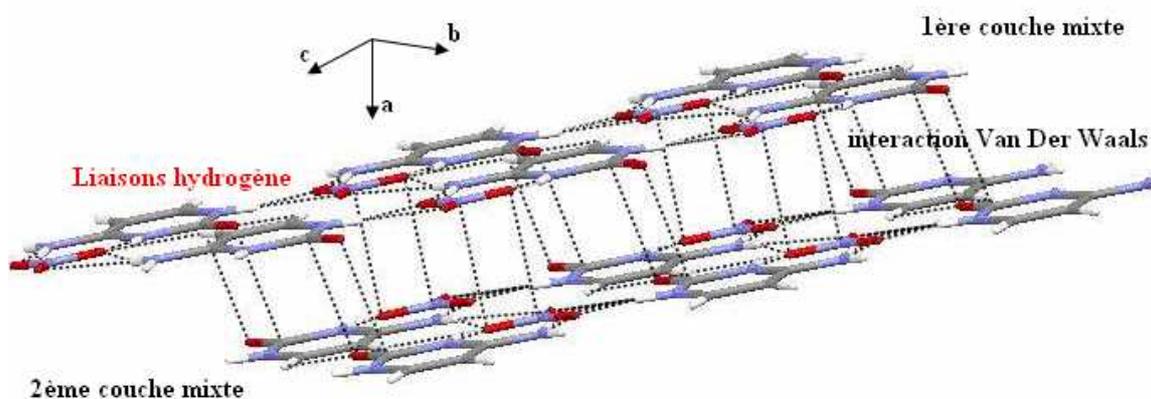


Figure XI-c Enchaînement de la structure dans l'espace

VIII- Discussion de la structure

Une étude comparative entre notre structure, cytosinium nitrate, et deux autres structures contenant le même cation et des anions différents, perchlorate [15] et bisulfate [16], est réalisée dans cette partie du mémoire.

Cette étude est faite dans le but de voir l'effet de la géométrie et la présence d'un atome d'hydrogène au niveau de l'anion sur le réseau de liaisons hydrogène.

Cytosinium perchlorate [13]	Cytosinium bisulfate [14]	Cytosinium nitrate
Pca2 ₁ T = 293 °K	Cc T= 120(2)°K	P-1 T=293(2)°K
a = 17.278(2) Å	a= 14.6760(14) Å.	a = 6.5300(2).
b = 4.988(3) Å	b = 7.4350(2) Å.	b = 6.7240(2).
c = 9.008(2) Å	c = 7.5740(9) Å.	c = 9.2110(3).
α = 90.00°	α = 90.00°	α =71.960(2).
β = 90.00°	β = 111.797 (8)°	β =72.840(3).
γ = 90.00°	γ = 90.00°	γ = 73.75 (3)
V₁= 774.98(5) Å³	V₂= 767.4(5) Å³	V₃=357.8(2) Å³

L'effet de la géométrie sur les trois mailles citées ci-dessus, est observée en substituant l'anion nitrate soit par l'anion perchlorate ou l'anion bisulfate. On observe les mêmes couches formées par les anions et les cations suivant (bc) pour les deux molécule ; cytosinium nitrate et cytosinium bisulfate.

Cet enchaînement n'y est plus avec le composé cytosinium perchlorate, et ces couches se croisent et forment un angle de 86.91°. (Figure XII).

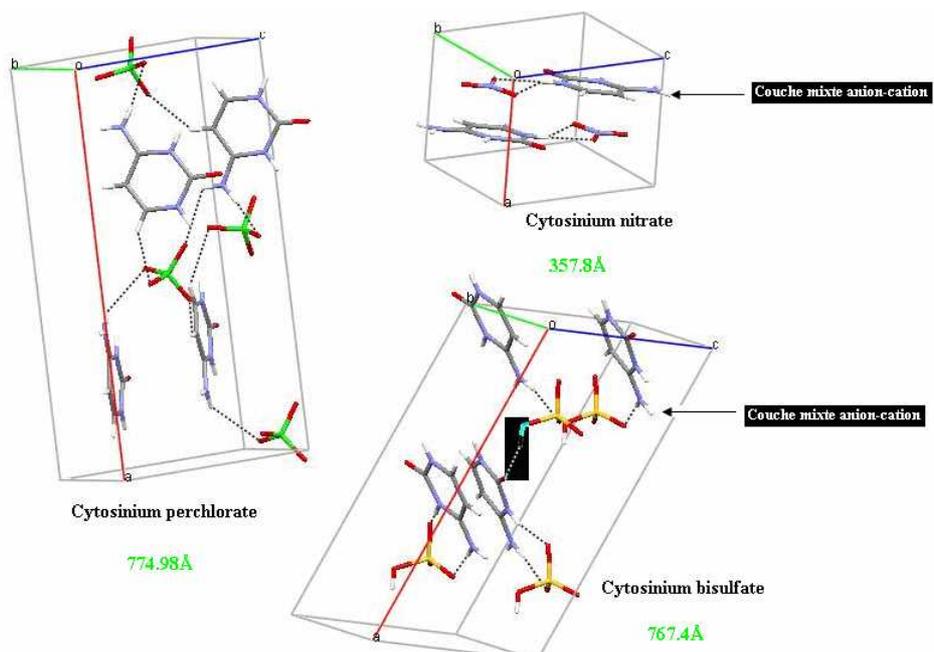


Figure XII Disposition des plans dans la maille

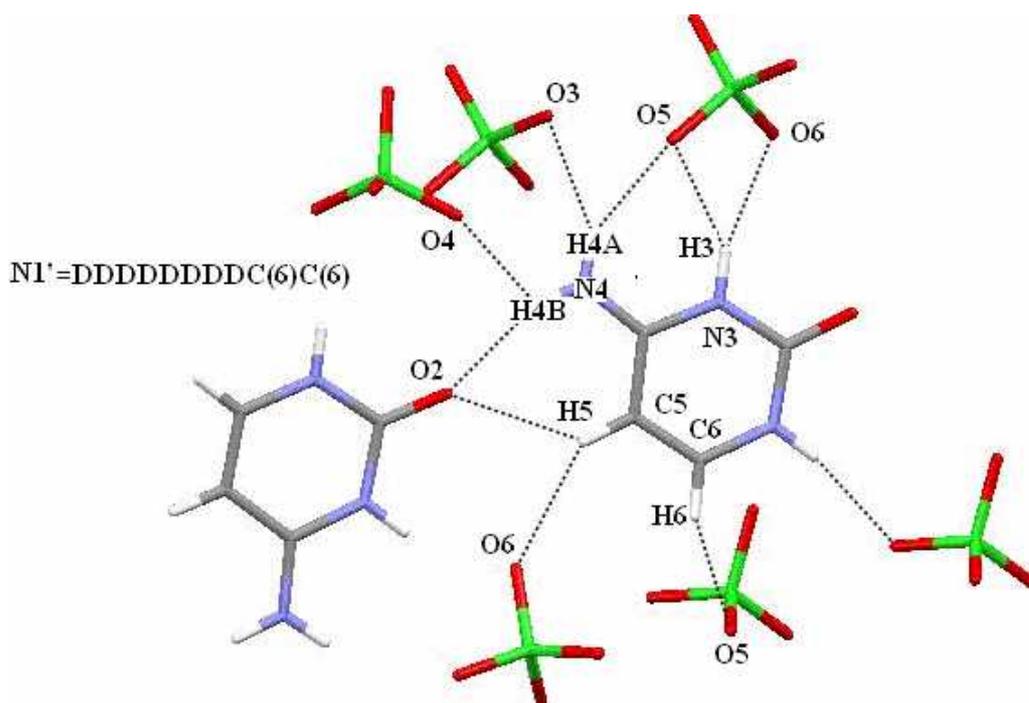


Figure XII-a liaisons hydrogène et graphe unitaire dans le composé cytosinium perchlorate

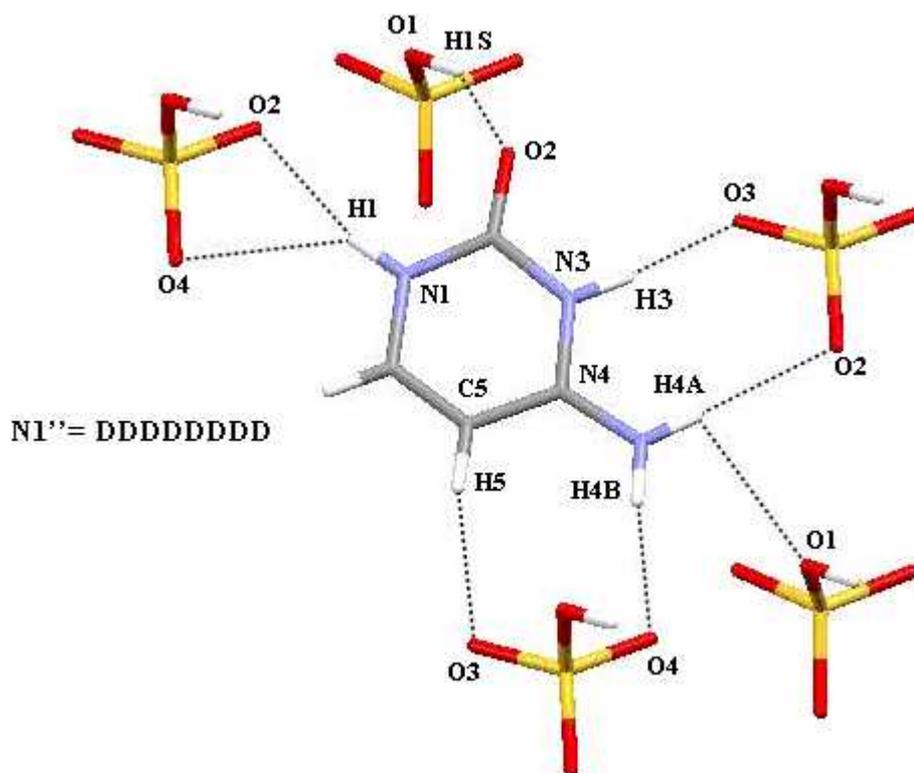


Figure XII-b liaisons hydrogène et graphe unitaire dans le composé cytosinium bisulfate

➤ **Cation (nitrate-bisulfate) "géométrie différente et présence d'hydrogène dans HSO₄⁻"**

Dans le composé cytosinium bisulfate toutes les liaisons hydrogène sont de type cation-anion et tous les atomes d'oxygène présents au niveau de l'anion (mis à part celui qui est protoné) sont accepteurs de liaisons hydrogène de type N-H...O et C-H...O (Figure XII-c).

L'interaction cation-cation présente dans la structure cytosine [17], cytosine monohydrate [18], cytosinium chlorate [19] et cytosinium nitrate [présent travail] est rompue par la présence de l'anion tétraédrique HSO₄⁻. Ce phénomène est aussi observé dans la structure du composé [cytosine.H⁺]₂[PdCl₄²⁻] [20].

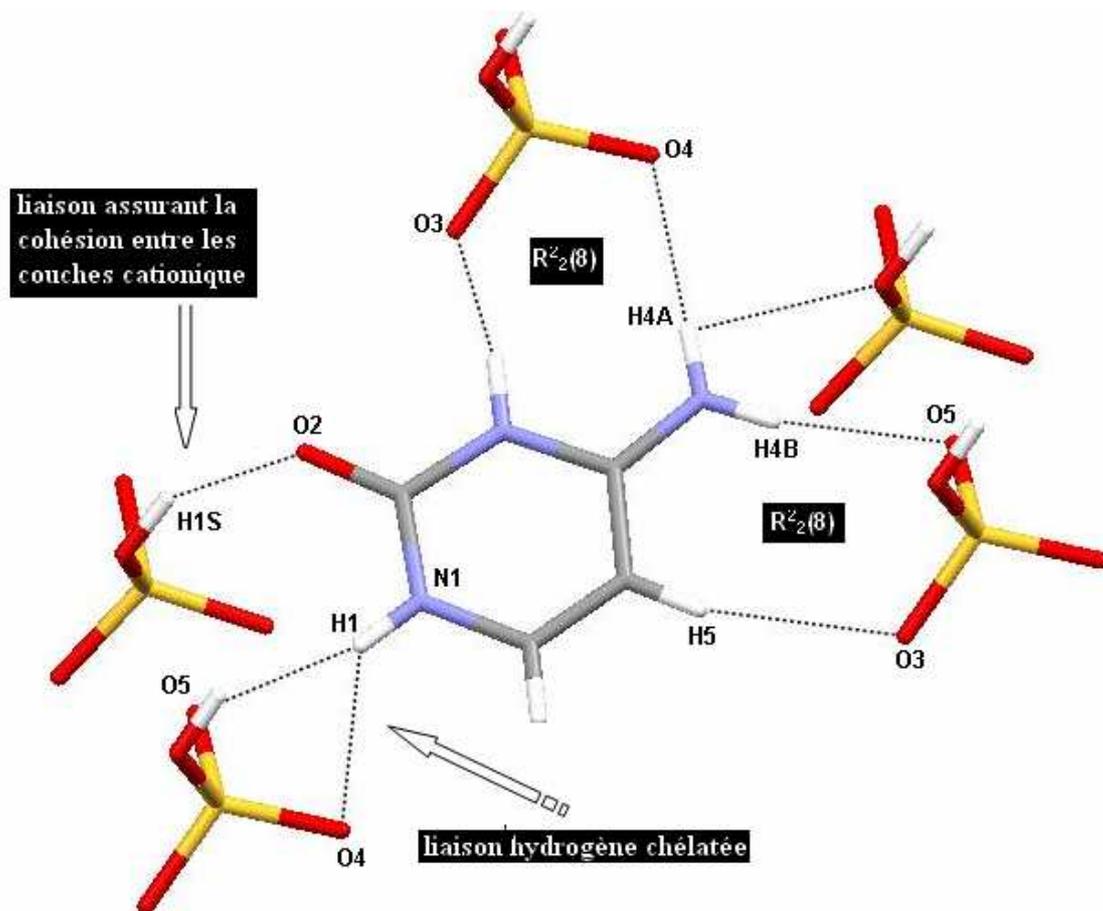


Figure XII-c Différents type de liaisons hydrogène dans le composé cytosinium bisulfate

Les chaînes infinies cation-cation observées au niveau du composé cytosinium nitrate sont inexistantes au niveau du composé cytosinium bisulfate (Figure XII-f).

N1'' = DDDDDDC(5)C(6).

La liaison mettant en jeu l'atome H4b, qui était à trois centres chélatée est devenue à deux centres dans le composé cytosinium bisulfate (Figure XII-d).

N1'' = DDDDDDC(5)C(6).

Contrairement à l'anion nitrate, l'anion bisulfate effectue une liaison de type O-H...O où cet anion est donneur par le biais de son proton.

N1'' = DDDDDDC(5)C(6)D.

La liaison impliquant l'atome H4A à deux centres dans le composé cytosinium nitrate devient à trois centres dans le composé cytosinium bisulfate.

N1'' = DDDDDDC(5)C(6)DD.

Le graphe unitaire du composé cytosinium bisulfate s'écrit donc :

N1'' = DDDDDDD.

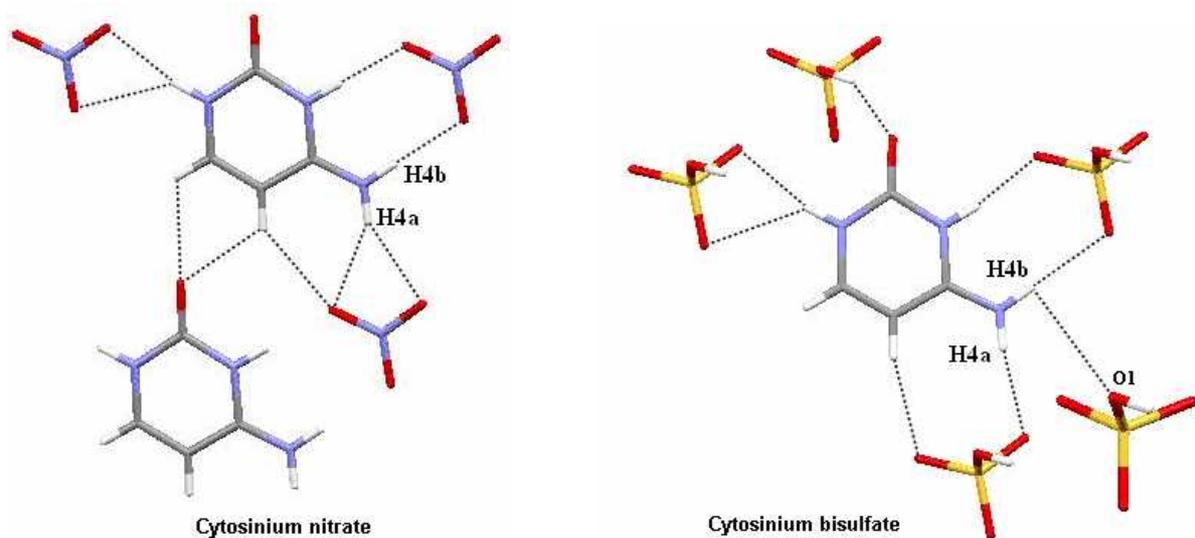


Figure XII-d Influence de la géométrie sur le graphe unitaire

Les couches mixtes observées dans la structure du composé cytosinium nitrate sont présentes dans le composé cytosinium bisulfate.

Ces couches se développent parallèlement à la rangée [101] dans le composé cytosinium bisulfate et [001] dans le composé cytosinium nitrate.

Les grands cycles se développant parallèlement à l'axe \vec{b} présents dans la structure du cytosinium nitrate sont observés dans le composé cytosinium bisulfate avec un motif différent : $\mathbf{R}^5_3(\mathbf{13})$ pour le composé cytosinium nitrate et $\mathbf{R}^6_3(\mathbf{16})$ pour le composé cytosinium bisulfate. La présence d'un atome donneur au niveau de l'anion bisulfate au milieu de ces cycles les divise en deux petits cycles un de motif $\mathbf{R}^3_4(\mathbf{10})$ et l'autre de motif $\mathbf{R}^4_6(\mathbf{14})$. Ces cycles sont liés de la même façon par des liaisons hydrogène à trois centres chélatées.

La jonction entre ces cycles dans une même couche est assurée par des cycles de motif $\mathbf{R}^2_2(\mathbf{8})$ dans le composé cytosinium bisulfate (Figure XII-e).

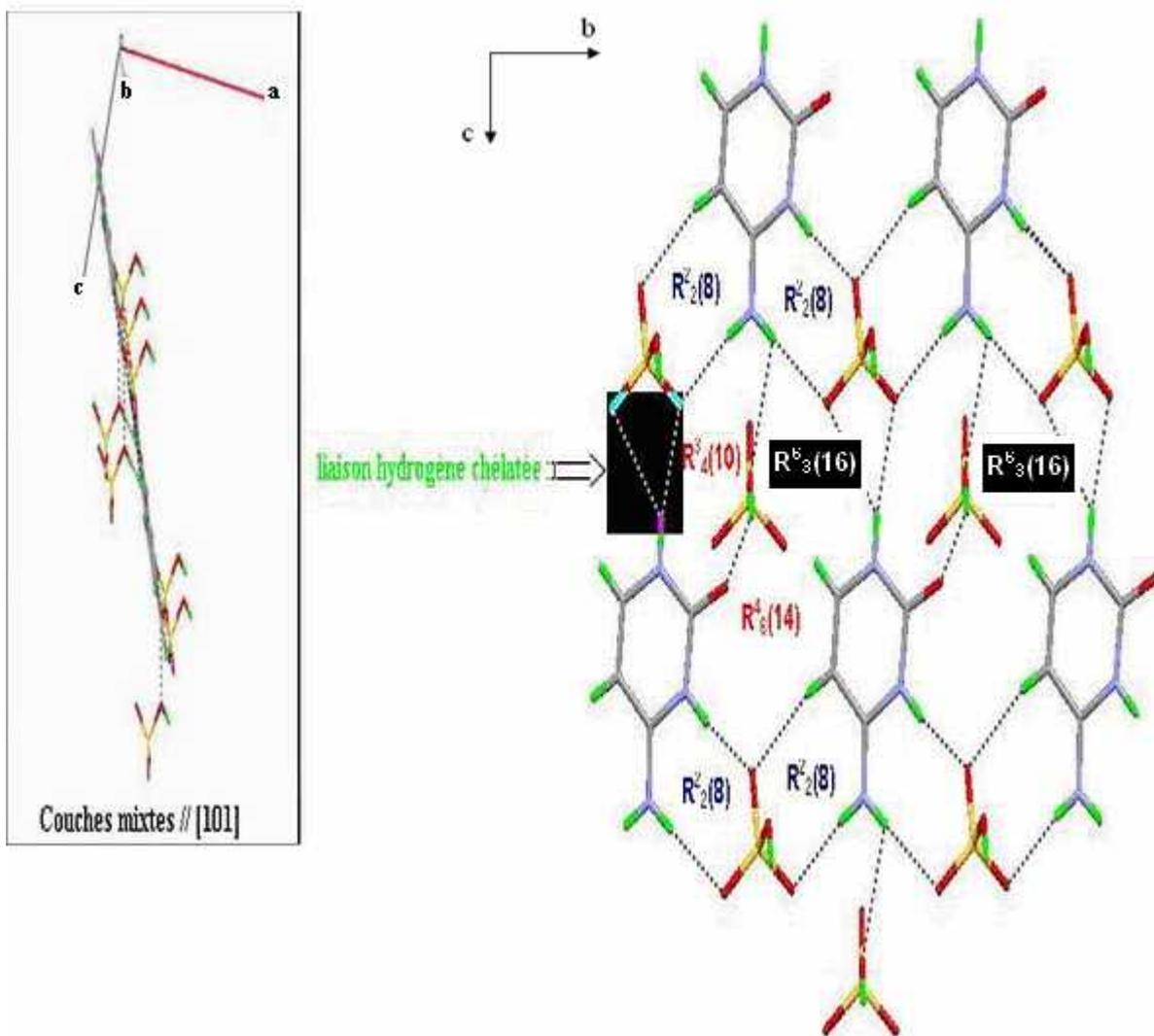


Figure XII-e Enchaînement des cycles de liaisons hydrogène dans le composé cytosinium bisulfate

Ces couches sont liées par des interactions de type Van Der Waals dans le composé cytosinium nitrate, alors qu'avec le composé cytosinium bisulfate, la liaison de type anion-anion O-H...O est celle qui assure cette jonction où l'anion est donneur.

La distance entre les plans anionique dans la cytosinium bisulfate est presque de même ordre que celle observée entre les couches cationiques du composé cytosinium nitrate (Figure XII-f).

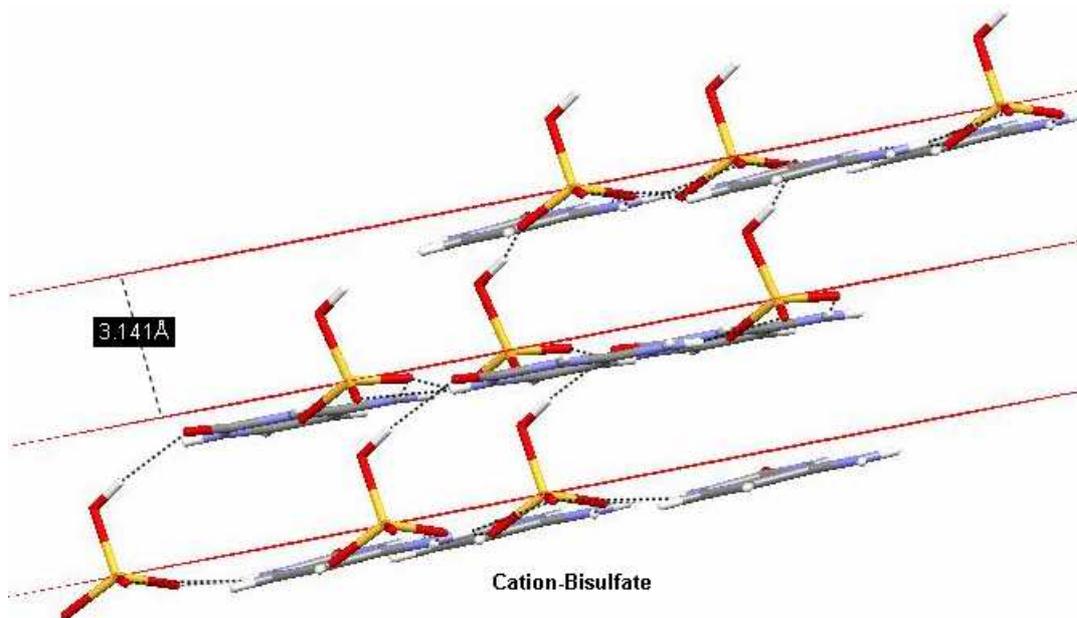


Figure XII -f Ecart entre les couches anioniques dans cytosinium bisulfate

➡ **Cation (nitrate-perchlorate) "géométrie différente et absence d'hydrogène"**

Tous les atomes présents au niveau des deux anions sont des accepteurs de liaisons hydrogène. Le seul atome accepteur au niveau du cation est l'atome d'oxygène O2.

Les accepteurs des liaisons hydrogène mettant en jeu les atomes H6, H5 et H4B, changent en passant de cytosinium nitrate à cytosinium perchlorate (Figure XII -g) :

Ex ; H6, H5 : présent dans une liaison cation-cation (cytosinium nitrate)

Cation-anion (cytosinium perchlorate)

H4B : présent dans une liaison cation-anion (cytosinium nitrate)

Cation-cation (cytosinium perchlorate) (motif C(6)).

Une liaison hydrogène de plus est observée avec l'atome H4A du composé cytosinium perchlorate, ce qui implique que le graphe unitaire change en substituant l'anion NO_3^- par ClO_4^- :

La liaison infinie C6-H6...O2 de motif C(5) redevient une chaîne finie de motif D

N1=DDDDDDDC(5)C(6). → N1'= DDDDDDDC(5)C(6)D.

L'atome H5 qui a participé avec une liaison finie avec l'anion nitrate donne une chaîne infinie avec l'anion perchlorate de motif C(6).

N1'= DDDDDDDC(5)C(6)DC(6)

L'enchaînement de la liaison N4-H4A...O4 est une chaîne finie dans le composé cytosinium perchlorate de motif D

N1' = DDDDDDC(5)C(6)DC(6)D.

Le graphe unitaire du composé cytosinium perchlorate s'écrit donc :

N1' = DDDDDDDDC(6)C(6).

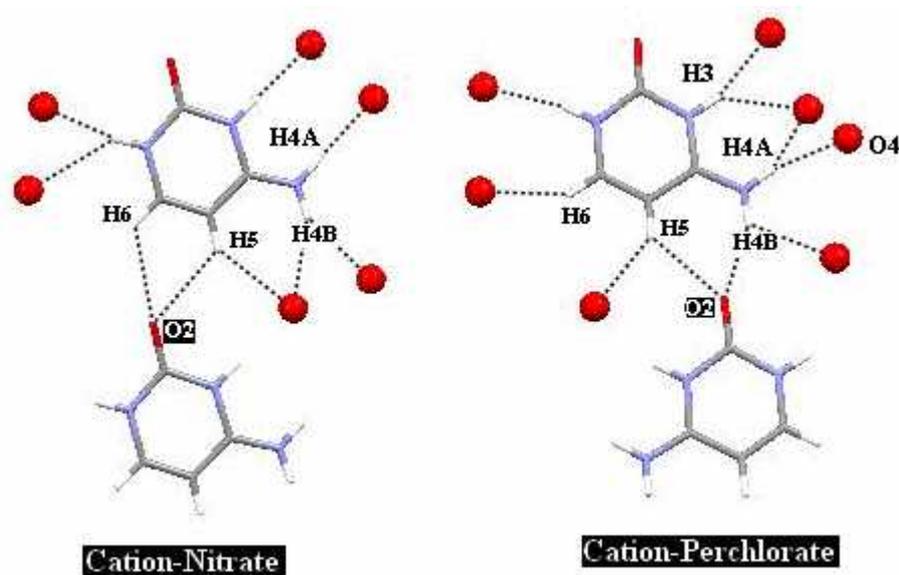


Figure XII-g les différents types de liaisons hydrogène dans les deux composés

On remarque plus de motifs D dans le graphe binaire du composé cytosinium perchlorate est cela est dû au changement de type des deux liaisons C5-H5...O2 et N4-H4A...O4 observé au niveau du graphe unitaire.

Les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion entre les couches cationiques dans le cytosinium perchlorate sont de type N-H...O et les distances entre les couches sont de l'ordre de **3.429Å**, alors que dans le cytosinium nitrate elle est de l'ordre de **3.06Å**.

Dans le composé cytosinium perchlorate les couches cationiques forment entre elles un angle de **86.79°** c'est l'effet de la géométrie tridimensionnelle. (Figure XII-h).

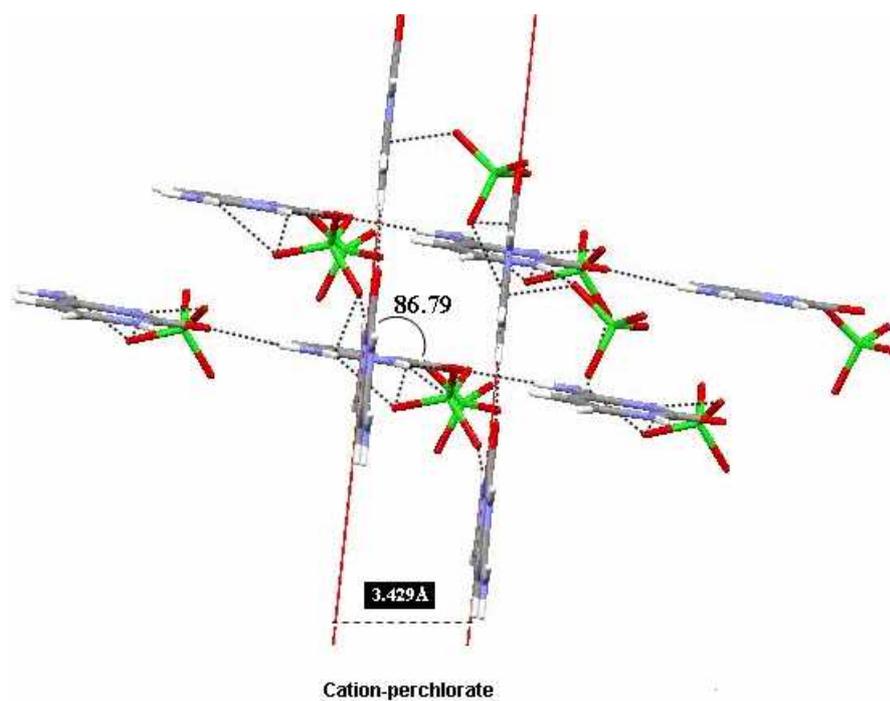
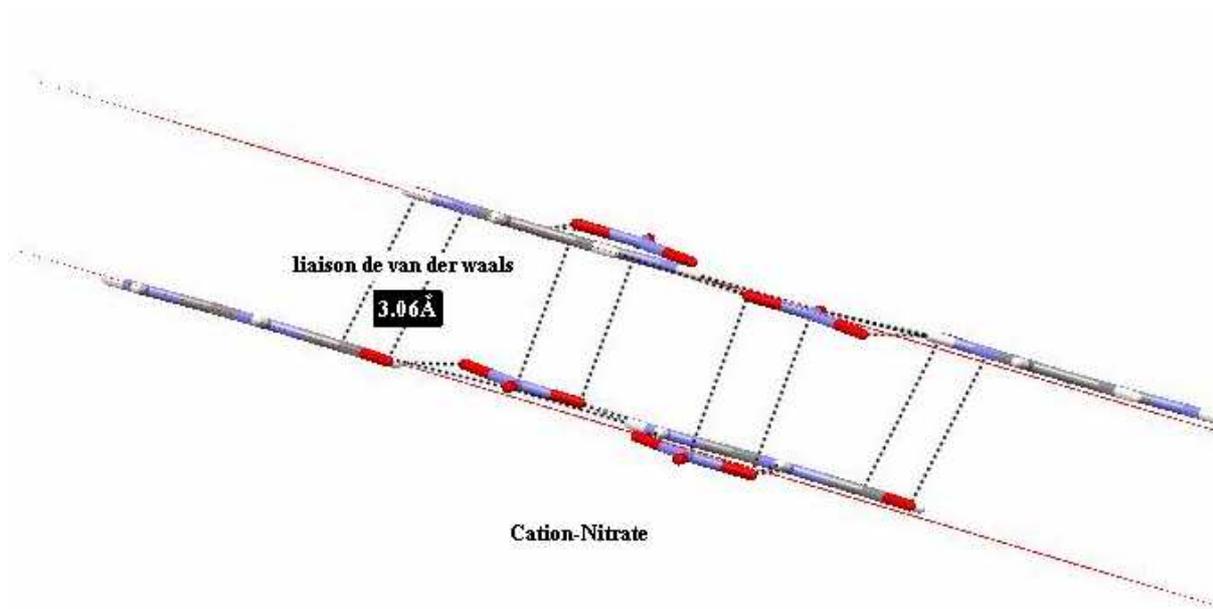


Figure XII-h Ecart entre les couches cationiques dans les deux composés.

IX- CONCLUSION

Des monocristaux de couleur blanche, obtenus par une évaporation lente à l'air libre d'un mélange de deux solutions, une contenant une matrice organique qui est la cytosine et l'autre contenant l'acide nitrique comme acide minéral.

On a pu identifier par une analyse par diffraction des rayons X. le système cristallin de ces monocristaux qui est le P-1 ainsi que l'enchaînement de ces entités dans l'espace qui est assuré par des interactions de type Van Der Waals suivant \vec{a} et par des liaisons hydrogène selon \vec{b} et \vec{c} assurant la cohésion des couches mixtes anions-cations.

Les liaisons hydrogène présentes dans ce composé sont de type cation-anion et cation-cation et ont conduit à un graphe unitaire composé de sept chaînes finies et deux chaînes infinies.

Dans le graphe binaire, les liaisons qui forment des chaînes infinies dans le graphe unitaire donnent des chaînes finies avec les autres liaisons de type différent et des cycles avec celle de même type, pour le reste de liaisons hydrogène présentes dans ce composé elles ont des motifs $C^a_d(n)$.

Le réseau des liaisons hydrogène dans cette structure est bidimensionnel et donne naissance à des couches mixtes cation-anion selon (bc) reliées selon l'axe \vec{a} par des interactions de type Van Der Waals.

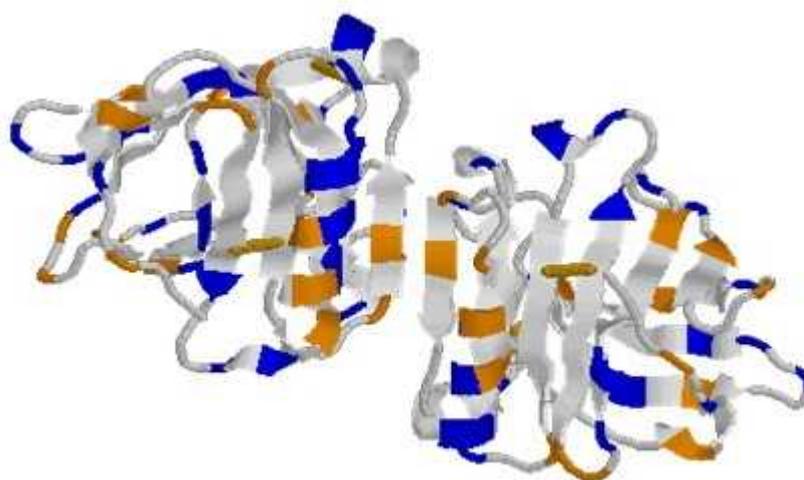
L'étude comparative de notre composé avec deux autres en substituant l'anion nitrate par l'anion perchlorate ou l'anion bisulfate a révélé l'effet de cette substitution sur l'empilement cristallin et sur les deux graphes unitaire et binaire. Cette influence est essentiellement due à la géométrie des atomes accepteurs au niveau de l'anion.

References CHAPITRE II

- 1- Lilley, D. M. J., (1996). In *Bioorganic Chemistry: Nucleic Acids*; Hecht, S.M., Ed.; Oxford University Press, Chapter 7, pp 186–215.
- 2- Belmont, P.Constant, J., Demeunynck, M. (2001). *Chem.Soc. Rev.* 30, 70–81.
- 3- Benner, S.A., (2004). *Acc. Chem. Res.* 37, 784.
- 4- Geyer, C. R., T. T.Battersby, S.A. Benner, (2003). *Structure.* 11, 1485.
- 5- S. A. Benner, (2004). *Science.* 306,625.
- 6- Watson, J. D., Crick, F. H. C., (1953). *Nature* 171, 737 - 738.
- 7- Sinden, R. R., (1994). *DNA Structure and Function* (Academic Press, San Diego)
- 8- L.J.Farrugia, (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- 9- Sheldrick, G.M.,(1997). *SHELXL97 and SHELXS97.* University of Gottingen, Germany.
- 10- K. Bouchouit, N. Benali-Cherif, S. Dahaoui, E.-E. Bendeif and C. Lecomte, (2005). *Acta Cryst.* E61, o2755-o2757
- 11- M. Bagieu-Beucher, (1990). *Acta Cryst.* C46, 238-240.
- 12- J. Donohue, (1957). *Acta Cryst.* 10, 383-384.
- 13- A. F. Wells, (1949). *Acta Cryst.* 2, 128-129.
- 14- N. Lebrun, F. Mahe, J. Lamiot, M. Foulon, J. C. Petit and D. Prevost, (2001). *Acta Cryst.* B57, 27-35.
- 15- Bendjeddou, L., (2004). *Thèse de doctorat. Université Mentouri-Constantine. Algérie.*
- 16- Cherouana, A., (2004). *Thèse de doctorat. Université Mentouri-Constantine. Algérie.*
- 17- D. L. Barker and R. E. Marsh, (1964) *Acta Cryst.* 17, 1581-1587.
- 18- G. A. Jeffrey and Y. Kinoshita, (1963). *Acta Cryst.* 16, 20-28.
- 19- N. S. Mandel, (1977). *Acta Cryst.* B33, 1079-1082 .
- 20- B. L. Kindberg and E. L. Amma, (1975). *Acta Cryst.* B31, 1492-1494.

CHAPITRE III

LIAISON HYDROGENE DANS LE COMPOSE M-CARBOXYPHENYL AMMONIUM NITRATE



*Structure tridimensionnelle du dimère de β -lactoglobuline montrant la répartition de charges sur les molécules. En **bleu** les acides aminés ; en **orange** les acides aminés basiques et en blanc les acides aminés neutres. (Vue montrant le rayon de van der Waals. Brownlow et al. (1997), Protein Databank)*

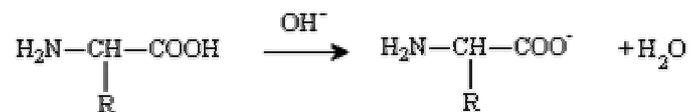
I- Introduction

Le terme acide aminé définit une famille de composés dans lesquels on retrouve une fonction amine et une fonction acide carboxylique. La fonction amine peut être primaire secondaire ou tertiaire et la position relative des deux fonctions peut être α , β ... ω

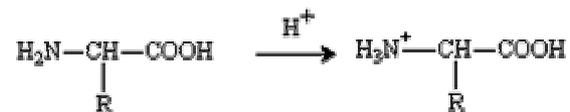
Propriétés :

1. Les deux fonctions amine et acide carboxylique des acides aminés, possèdent toutes les propriétés des fonctions isolées.
2. La fonction acide donne des sels, des esters et des chlorures d'acides.
3. Ils ont des propriétés acido-basiques particulières car ils possèdent à la fois un groupe acide et un groupe basique.

En milieu OH^- la fonction acide libère son proton



En milieu H^+ la fonction amine capte le proton



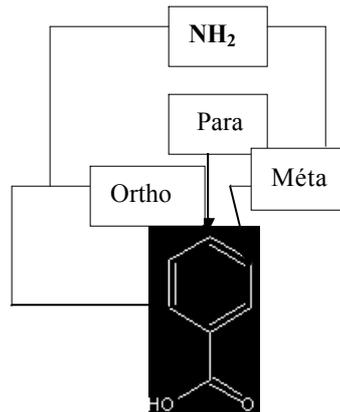
R : comporte parfois d'autres fonctions dont des acides carboxyliques et des amines

Les pK des deux fonctions étant différents, dans les conditions normales de pH les deux ions coexistent simultanément sur la même molécule (switterion). Il est appelé sel interne ou "zwitterion". Des équilibres sont déplacés en milieu fortement acide ou fortement basique. Mais l'équilibre en milieu neutre entre la forme ionique et la forme moléculaire ne dépend que de la structure de l'acide aminé.

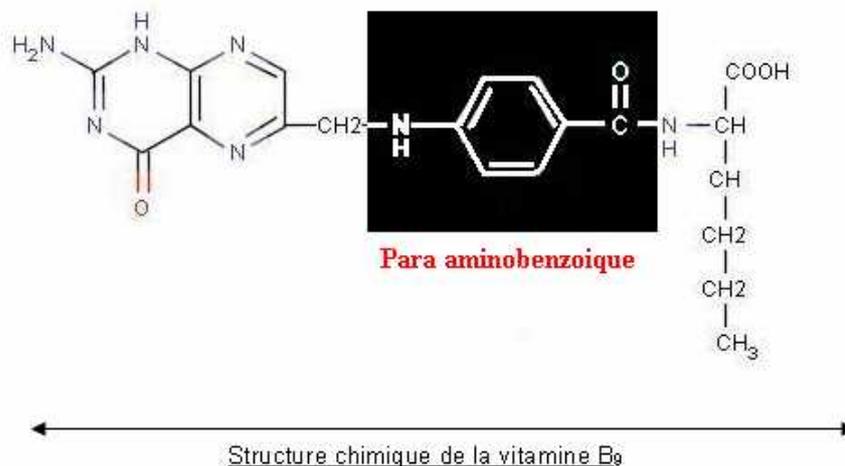
II- Définition

Le composé qui fera l'objet de cette étude est l'acide méta carboxyphenylammonium nitrate obtenu à partir de l'acide méta-aminobenzoïque qui est formé d'un groupement amine en position β par rapport au groupement carboxyle de l'acide benzoïque.

Il existe trois structures isomères pour l'acide aminobenzoïque. (Méta, ortho et para) leur nom est relatif à la substitution du groupement par rapport à un autre.



L'un des rôles les plus importantes de l'acide Para-aminobenzoïque (PABA) est de servir comme un aliment aux nombreux micro-organismes de la région intestinale. PABA, parfois appelé vitamine B_x, constitue une partie de la structure de l'acide folique (B₉) [1], et augmente également sa synthèse intestinale et celle d'autres vitamines B. Dans le domaine industriel, il est utilisé comme un produit de départ dans la fabrication des sels, de l'acide folique, des colorants azotés et d'autres composés organiques.



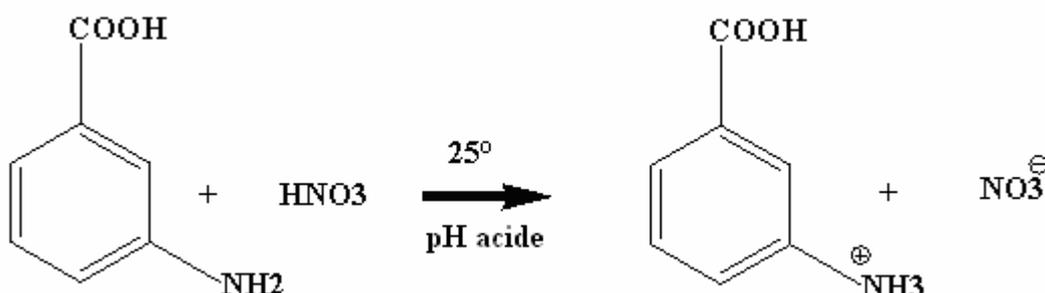
L'acide méta-aminobenzoïque est aussi utilisé comme intermédiaire dans plusieurs synthèses organiques, notamment les colorants et les pesticides. Comme tous les acides aminés les composés à base de l'acide aminobenzoïque présentent la particularité de leur richesse en liaisons hydrogène.

Le composé qui fera l'objet d'étude dans ce chapitre m-carboxyphenylammonium nitrate. C'est un composé hybride obtenu par réaction de l'acide m-aminobenzoïque et de l'acide nitrique.

III- Synthèse

Une solution préparée en chauffant pendant 20 minutes à pH contrôlé, un mélange aqueux avec les proportions 1/1, qui contient de l'acide nitrique et une solution de l'acide m-aminobenzoïque obtenue par dissolution complète de ce dernier dans de l'eau à 25° sous agitation pendant 20 minutes.

L'évaporation lente de ce mélange à l'air libre a permis l'obtention des monocristaux de couleur marron.



IV- Condition d'enregistrement et affinement de la structure

Les données et l'affinement de la maille d'un monocristal de couleur marron et de volume de 1752.7 Å³, enregistrés sur un quatre cercles CAD-4 ENRAF NONIUS, muni d'un détecteur à scintillation, avec une radiation K α du molybdène, sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau I Données cristallographique et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques	Radiation $K\alpha$ du Mo.
$C_7H_8NO_2^+ \cdot NO_3^-$.	$\theta = 2.96-29.98^\circ$.
Mr = 200.15	$\mu = 0.115\text{mm}^{-1}$
Monoclinique. C2/c.	T = 293(2) °K .
a = 31.844(2) Å.	Parallélépipédiques, marron.
b = 5.207(1) Å.	0.50 x 0.30 x 0.20 mm.
c = 11.118(3) Å.	
$\beta = 108.05(4)^\circ$	
V = 1752.7(7) Å ³ .	
Z = 8.	
Dx = 1.334 mg m ⁻³ .	

Conditions d'enregistrement :	Rint = 2.42%.
Diffractomètre ENRAF-NONIUS FR590	$\Theta_{\text{max}} = 30.0^\circ$.
détecteur à scintillation	h = 0 › 44.
Mode de balayage : ω .	k = 0 › 7.
Correction d'absorption : Aucune.	l = -15 › 14.
2642 réflexions mesurées.	
2549 réflexions indépendantes.	
1654 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$	

L'utilisation de la chaîne de programmes disponibles dans l'interface WINGX 1.70.01 [2] et l'affinement de la structure ont conduit à un facteur de reliabilité non pondéré de 4.7% et pondéré de 12.31%.

Les conditions de la collection des données sont mentionnées dans le tableau II
Les facteurs d'agitation thermique des hydrogène sont définis isotrope telle que $B(H)=1.2B(X)$; X étant l'atome porteur de l'hydrogène. Les atomes, autre que l'hydrogène, sont affinés avec un facteur d'agitation thermique anisotrope.

Tableau II : Affinement de la structure :

Affinement en F^2

$$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.047$$

$$(\sigma)_{\max} = 0.006$$

$$R_w(F^2) = 0.1231$$

$$\rho_{\max} = 0.14 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

$$S = 1.026$$

$$\rho_{\min} = -0.07 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

2549 réflexions

127 paramètres

$$w = 4F_o^2 / [\sigma^2(F_o^2) + 0.0016(F_o^4)]$$

V- Unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé méta-carboxyphenylammonium nitrate est constituée de deux fragments ; un anion NO_3^- et un cation $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_2^+$.

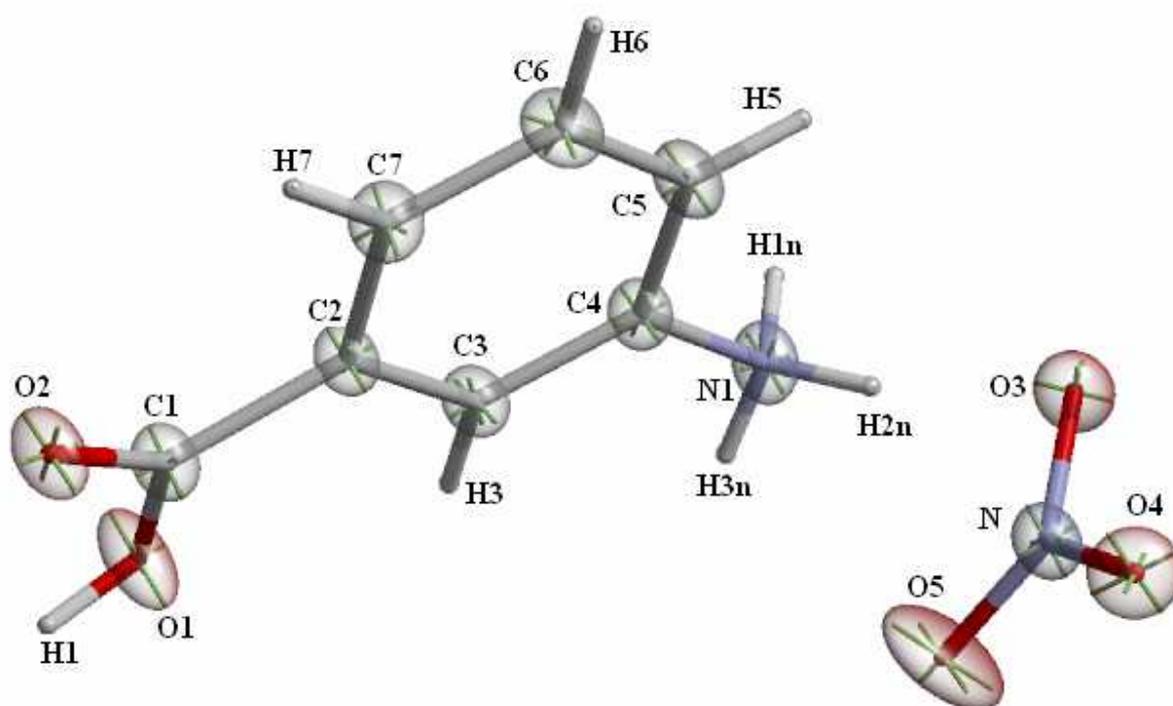


Figure I Unité asymétrique du composé m-carboxyphenylammonium nitrate

Trois structures similaires et contenant le même cation ont récemment été étudiés : m-carboxyphenylammonium perchlorate, m-carboxyphenylammonium bisulfate, m-carboxyphenylammonium monohydrogenphosphite [3-5], Comme dans notre

composé, la protonation de l'acide aminobenzoïque a lieu sur le seul site susceptible de recevoir un proton, à savoir la fonction amine.

Les angles de liaisons et les liaisons covalentes du cation sont comparables à ceux des structures citées ci-dessus et sont présentés dans le tableau II de l'annexe II.

Le calcul d'écart du groupement carboxyle par rapport au cycle aromatique a mis en évidence une déviation de ce dernier, de 0.173Å pour l'atome d'oxygène O1 et de 0.263Å pour l'atome O2. (Figure II)

Cette légère déviation de la fonction -COOH est due aux liaisons hydrogène fortes présentes dans notre composé, ainsi qu'à l'effet « *Résonance Assisted Hydrogen Bonding* » qui rends la molécule plus stable(Voir Chapitre 1 page:19-20).

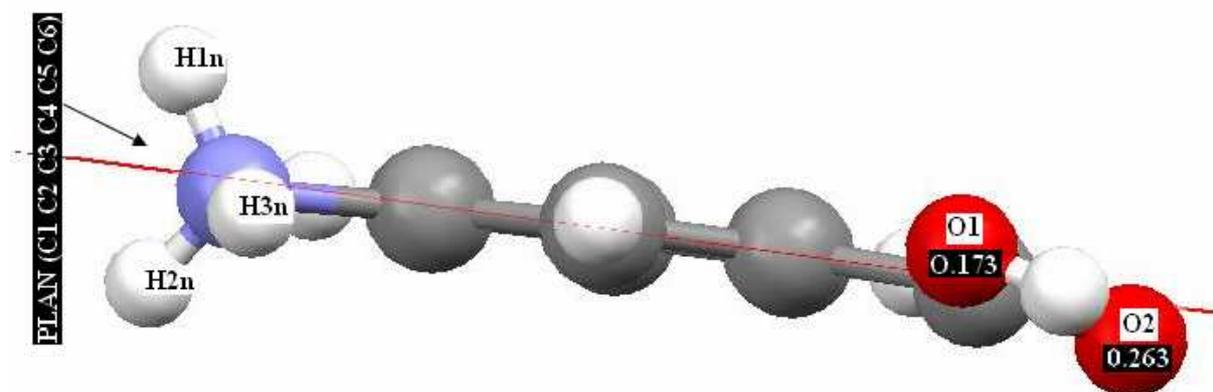


Figure II Ecart du groupement -COOH par rapport au plan du cycle.

VI- Liaison hydrogène dans le composé *m*-carboxyphenylammonium nitrate

Deux types de liaisons hydrogène modérées et faibles sont observés dans l'empilement de la structure. Ces liaisons sont entre les cations et entre les cations et les anions.

La valeur **1.86 Å** est la plus forte liaison hydrogène observée dans ce composé et les deux valeurs **2.69-2.67 Å** représentent les distances H...A les plus grandes et par conséquent les deux liaisons les plus faibles présentes dans ce composé.

Tableau III Liaisons hydrogènes du composé

D	H	A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1	H(1N)	O(4) ⁱⁱ	0.89	2.46	3.1842(19)	139
N1	H(1N)	O(3) ⁱⁱ	0.89	1.99	2.843(2)	159
N1	H(2N)	O(3) ⁱ	0.89	2.05	2.8805(19)	155
N1	H(3N)	O(4) ⁱⁱⁱ	0.89	1.98	2.848(2)	164
N1	H(2N)	O(5) ⁱ	0.89	2.56	3.149(2)	124
C(3)	H(3)	O(4) ⁱⁱⁱ	0.93	2.54	3.231(2)	131
C(5)	H(5)	O(5) ^{iv}	0.93	2.44	3.365(3)	177
C(7)	H(7)	O(2) ^v	0.93	2.56	3.1978(19)	126
O(1)	H(1)	O(2) ^{vi}	0.82	1.86	2.6779(18)	177
N1	H(1N)	O(3) ⁱ	0.89	2.69	3.0530(19)	105
N1	H(2N)	O(3) ⁱ	0.89	2.67	2.0530(19)	107

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

VI-1-Liaisons hydrogènes des différentes entités

Le cation établi onze liaisons hydrogène avec les anions et les cations qui l'entourent.

- Une liaison type N-H...O cation-anion à deux centres mettant en jeu les deux atomes d'hydrogène H3 et H3N.
- Les atomes H1N et H2N avec trois anions nitrate donnent deux liaisons hydrogène à quatre centres rarement observées [6].
- Deux liaisons faibles cation-anion et cation-cation à deux centres de type C-H...O sont présentes avec les trois atomes H5 et H7.
- Et enfin une liaison de type O-H...O entre l'atome O1 et O2 qui forme un dimère cationique.

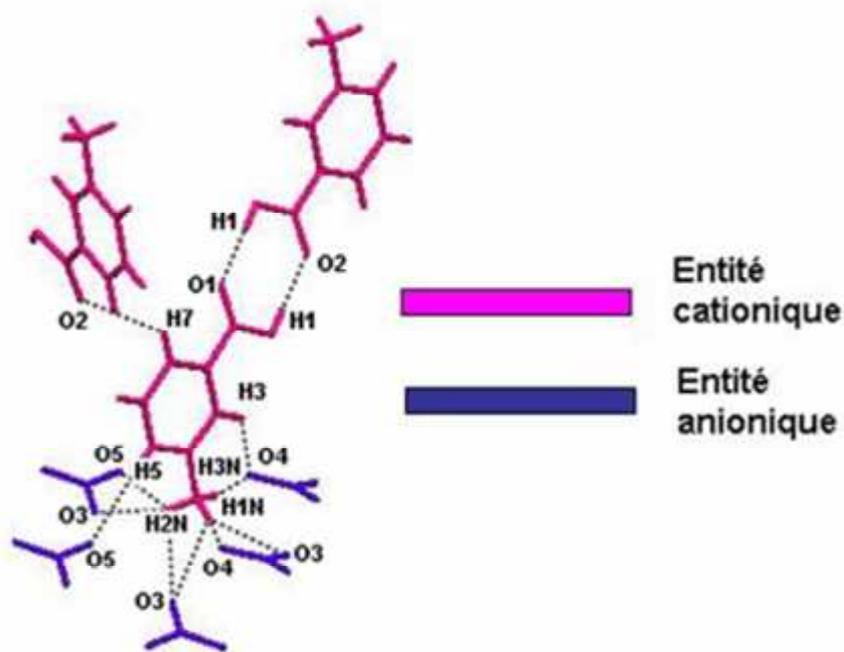


Figure III Liaisons hydrogènes autour du cation

VI-2- Réseau de liaisons hydrogènes

L'enchaînement des liaisons hydrogène dans notre composé donne un seul cycle, une chaîne infinie et plusieurs chaînes finies (Figure IV).

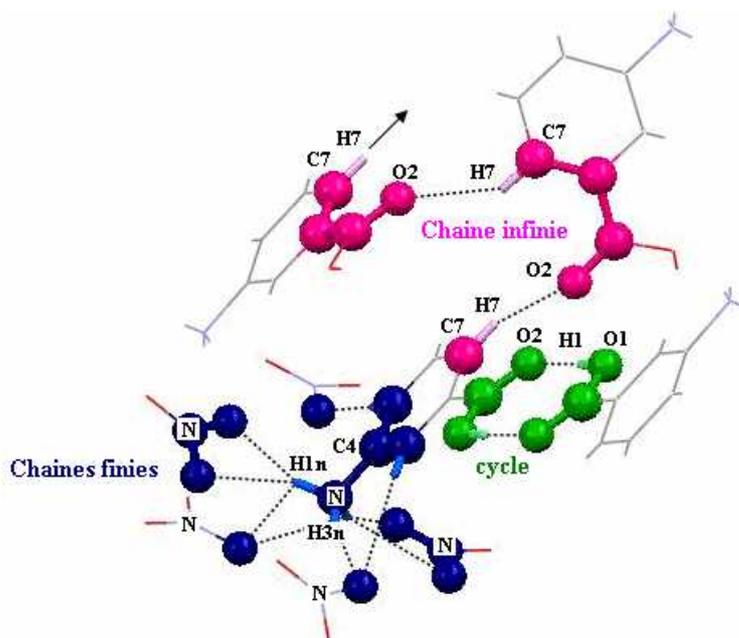


Figure IV Enchaînement de liaisons hydrogène dans le composé

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

Ce type de liaison hydrogène est majoritairement présent dans ce composé, partant de l'atome N1 on ne trouve que des chaînes infinies.

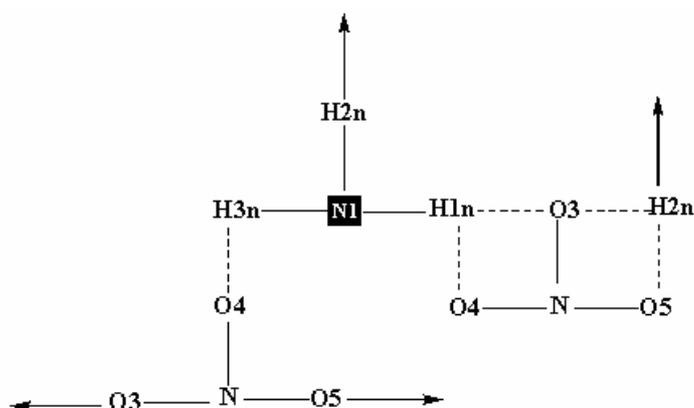


Figure V-a Liaison N-H...O dans m-carboxyphenylammonium nitrate

VI-2-b- liaisons hydrogène de type O-H...O

La présence d'un centre de symétrie (i), génère, pour ce type de liaison, un cycle à deux donneurs et deux accepteurs.

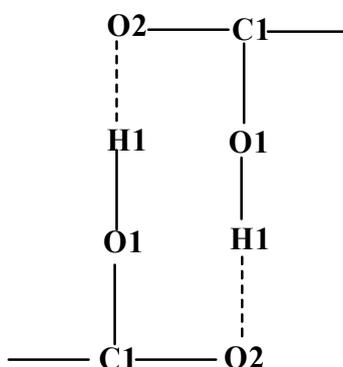


Figure V-b Liaison O-H...O dans m-carboxyphenylammonium nitrate

VI-2-c- liaison hydrogène de type C-H...O

Deux chaînes finies sont formées par ce type de liaisons partant soit de l'atome C5 ou C3 et une chaîne infinie est présente partant de C7 (Figure V-c).

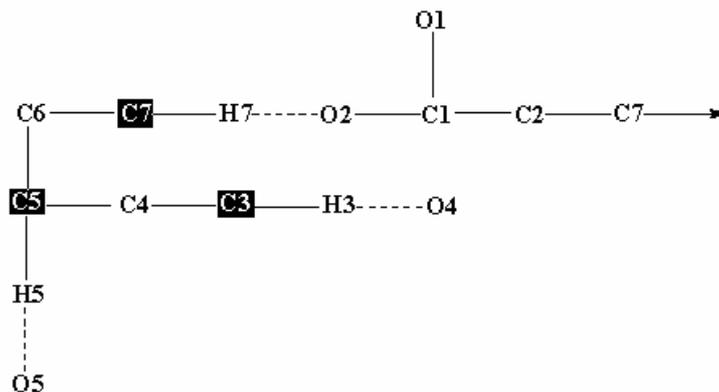


Figure V-c Liaison C-H...O dans m-carboxyphenylammonium nitrate

VI-3 Graphe du modèle des liaisons hydrogène :

L'ensemble des liaisons hydrogène formées par les anions et les cations est au nombre de onze dont neuf sont des chaînes finies formées par des liaisons de type cation-anion et deux avec des notations différentes $R^2_2(8)$ et $C(5)$ et qui sont de type cation-cation. Le graphe unitaire s'écrit donc : **$N1 = DDDDDDDDC(5)R^2_2(8)$** .

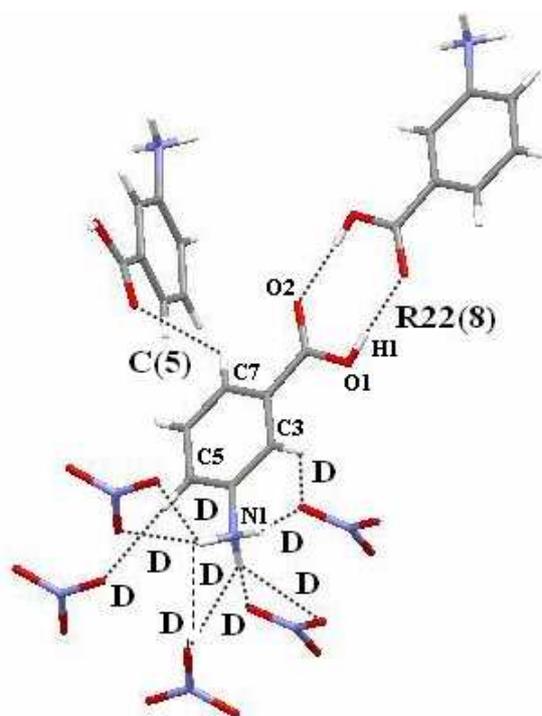


FIGURE VI graphe unitaire de la m-carboxyphenyl ammonium nitrate

La combinaison des liaisons hydrogènes établies par le cation et l'anion dans notre composé donne les trois types de graphes binaires C, D et R où le nombre de donneurs et accepteurs atteint le chiffre trois qu'avec les combinaisons qui incluent la liaison hydrogène (i) avec un degré maximal (n=10) (Tableau IV).

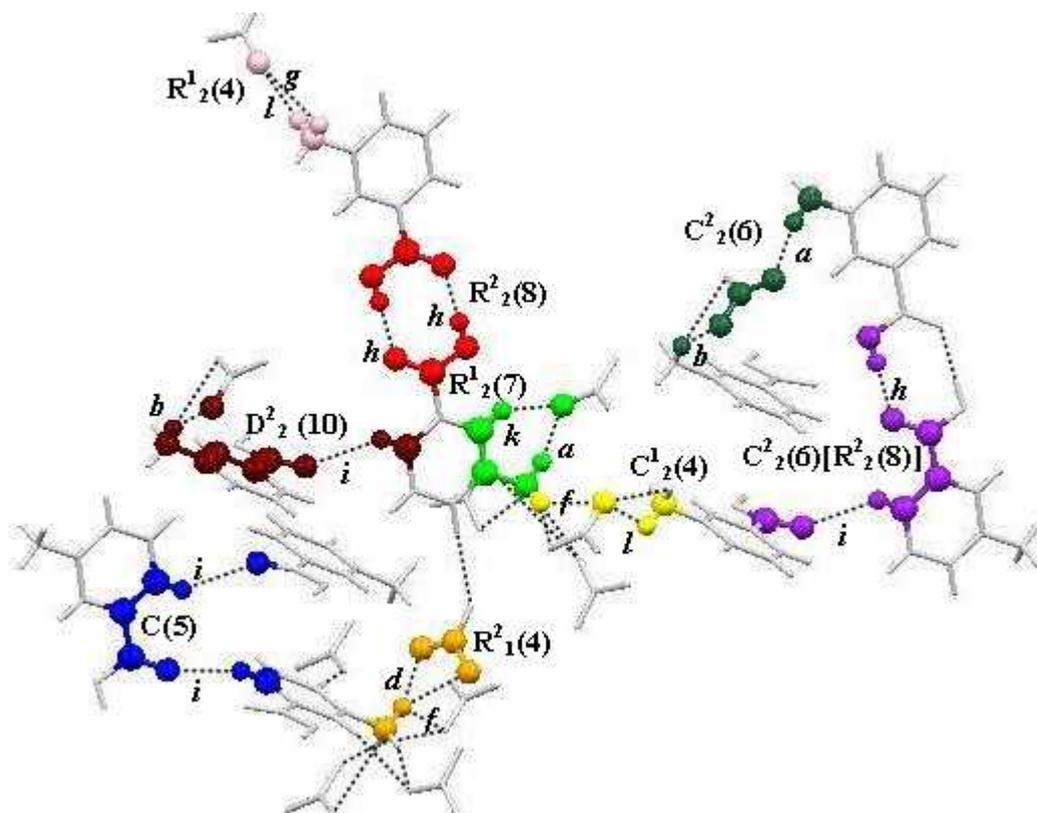


FIGURE VII-6 Quelques graphes binaires de la m-carboxyphenylammonium nitrate

Tableau IV : Graphes binaires du modèle des liaisons hydrogène du composé m-carboxyphenyl ammonium nitrate :

	a N1-H3n...O4iii	b N1-H2n...O3	c N1-H2n...O5	d N1-H1n...O4ii	f N1-H1n..O3ii	g N1-H1n..O3	h O-H..Oi	i C7-H7..O2v	j C5-H5..O5iv	k C3-H3..O4iii	L N1-H2n..O3
a N1-H3n...O4iii	D	$C^2_2(6)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(4)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(6)$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^3_3(16)$	$C^2_2(8)$	$R^2_2(6)$	$C^2_2(8)$
b N1-H2n...O3	$C^2_2(6)$	D	$R^2_1(4)$	$C^2_2(6)$	$C^1_2(4)$	$C^1_2(4)$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$R^2_2(4)$
c N1-H2n...O5	$C^2_2(6)$	$R^2_1(4)$	D	$C^2_2(6)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(4)$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(6)$
d N1-H1n...O4ii	$C^2_2(4)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(6)$	D	$R^2_2(4)$	$C^2_2(6)$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(6)$
f N1-H1n..O3ii	$C^2_2(6)$	$C^1_2(4)$	$C^2_2(6)$	$R^2_1(4)$	D	$R^4_4(8)$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^1_2(4)$
g N1-H1n..O3	$C^2_2(6)$	$C^1_2(4)$	$C^2_2(4)$	$C^2_2(6)$	$R^4_4(8)$	D	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$R^1_2(4)$
h O-H...Oi	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$R^2_2(8)$	$C^2_2(6)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$C^2_2(7)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$
i C7-H7...O2v	$D^2_2(10)$	$D^2_2(10)$	$D^2_2(10)$	$D^2_2(10)$	$D^2_2(10)$	$D^2_2(10)$	$C^2_2(6)[R^2_2(8)]$	$C(5)$	$D^2_2(10)$	$D^2_2(8)$	$D^3_3(10)$
j C5-H5..O5iv	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)$	D	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$
k C3-H3..O4iii	$R^1_2(7)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^1_2(6)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(7)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	D	$C^2_2(8)$
L N1-H2n..O3	$C^2_2(6)$	$R^2_2(4)$	$C^2_2(6)$	$C^2_2(6)$	$C^1_2(4)$	$R^1_2(4)$	$D^2_2(10)[R^2_2(8)]$	$D^2_2(10)$	$C^2_2(8)$	$C^2_2(8)$	D

VII- Description de la structure

Les liaisons de type O-H...O donnent naissance à des dimères qui se développent selon les trois directions de l'espace, ces dimères sont formés par deux cations m-carboxyphenylammonium reliés par un centre d'inversion (i) à $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} 0)$ (Figure VIII-a).

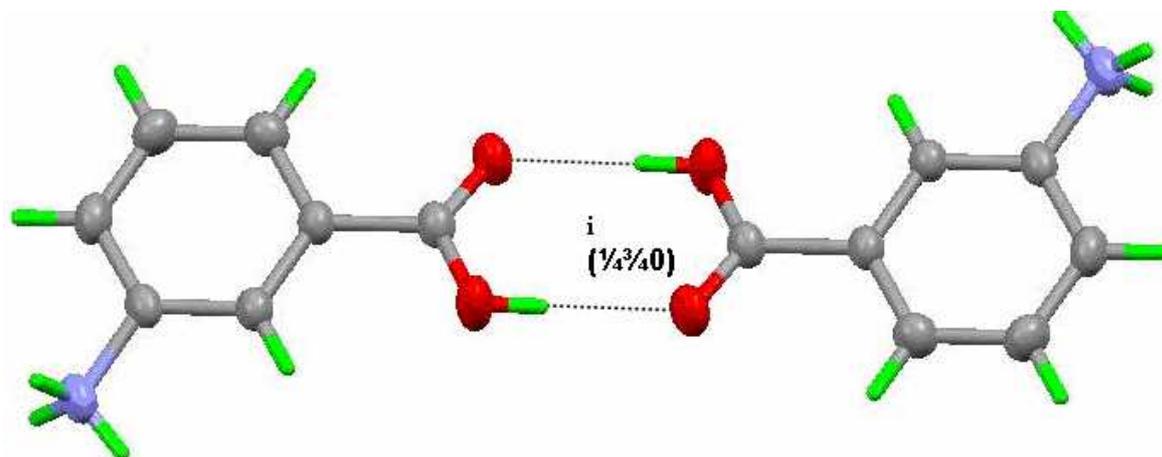


Figure VIII-a Liaisons O-H...O et les dimères du composé

L'empilement est constitué donc de paires croisées qui se développent alternativement selon les deux diagonales de la face (ab) ($[110]$ et $[1-10]$), l'angle entre deux dimères appartenant à deux paires différentes est de 71.31° .

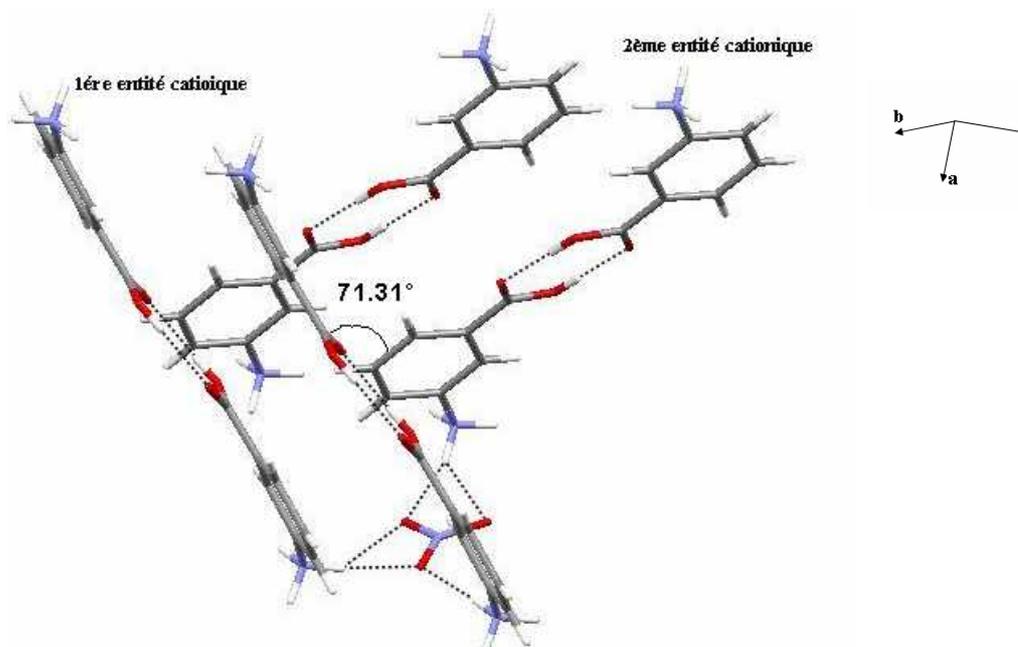


Figure VIII-b Angle entre dimères

Le développement de ces dimères croisés est assuré par les liaisons N-H...O et C-H...O entre les différents cations et anions.

La combinaison des liaisons hydrogène intradimères (O-H...O) et interdimères (N-H...O et C-H...O) génère un enchaînement de cycles à cotés communs (Figure IX-c) avec un motif de $R^3_5(17)$ se développant en zigzag selon l'axe c (Figure IX-a).

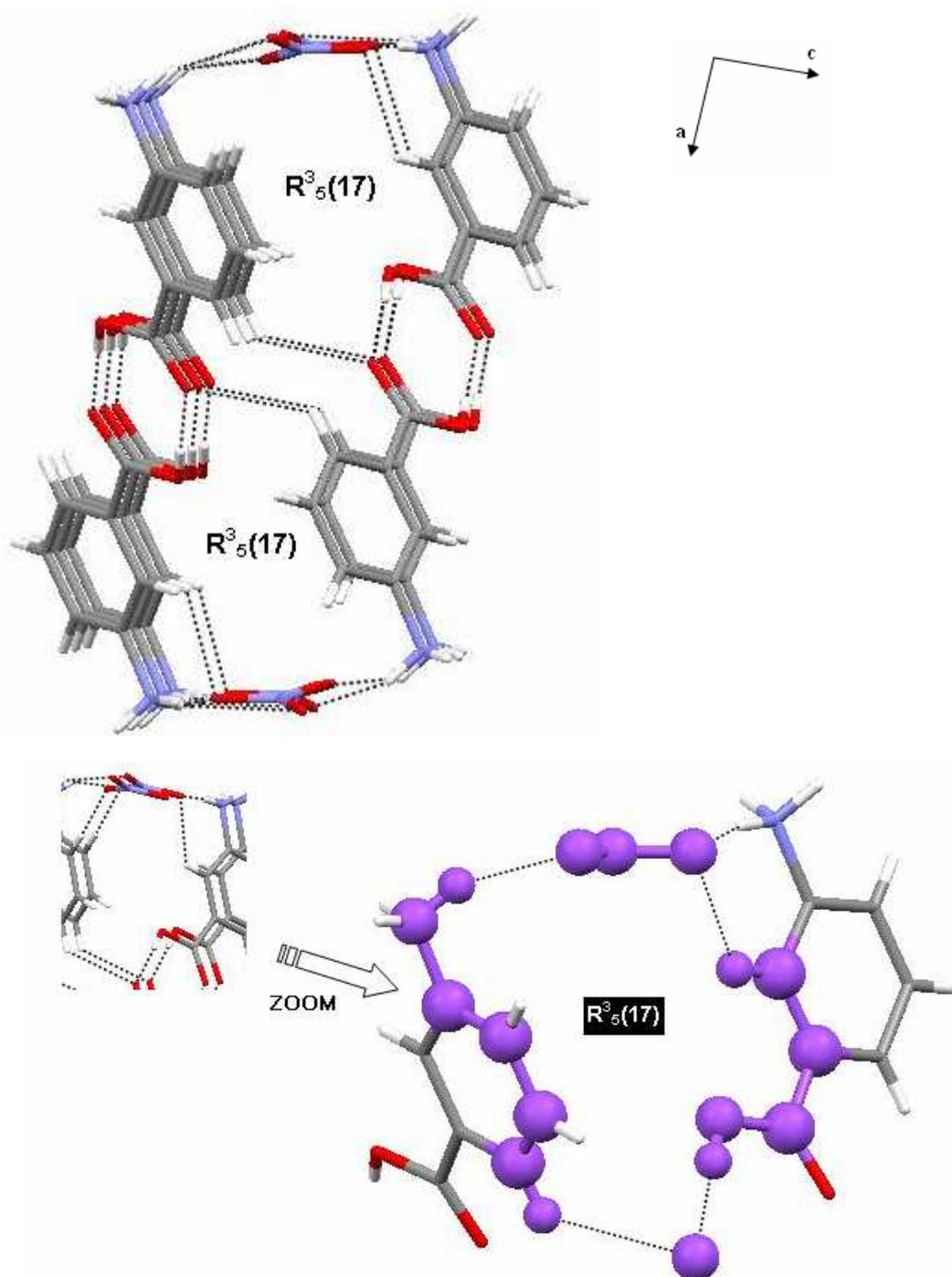


Figure IX-a vu suivant \vec{b} de l'enchaînement de liaisons hydrogènes suivant le plan (bc)

Ces cycles sont intercalées par un enchaînement de cycles $R^1_2(4)$ (figure IX-b).

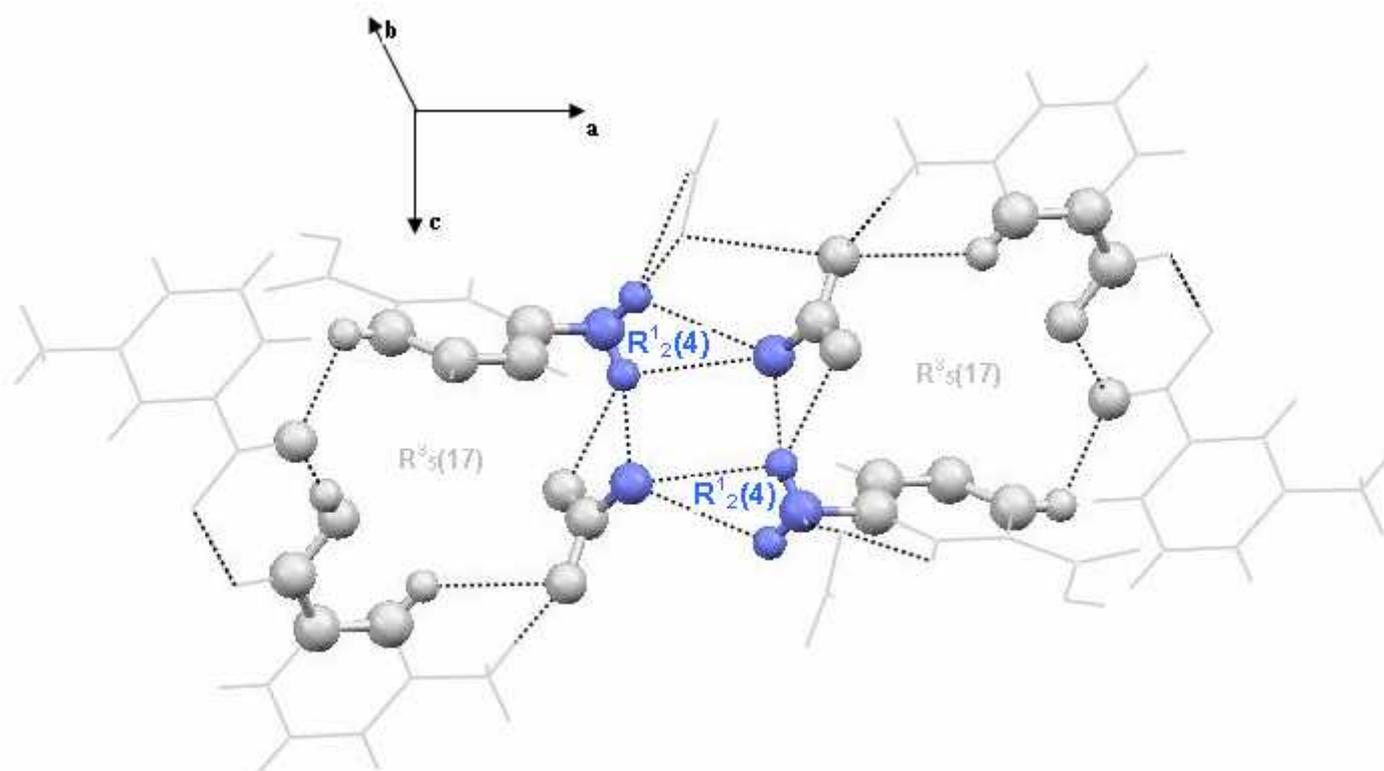


Figure IX-6 La jonction entre deux cycles

La structure de m-carboxyphenylammonium nitrate se présente donc sous forme d'une succession de couches suivant le plan (ac).

Ces couches sont générés par les cycles $R^3_5(17)$ issus du croisement des paires de dimères.

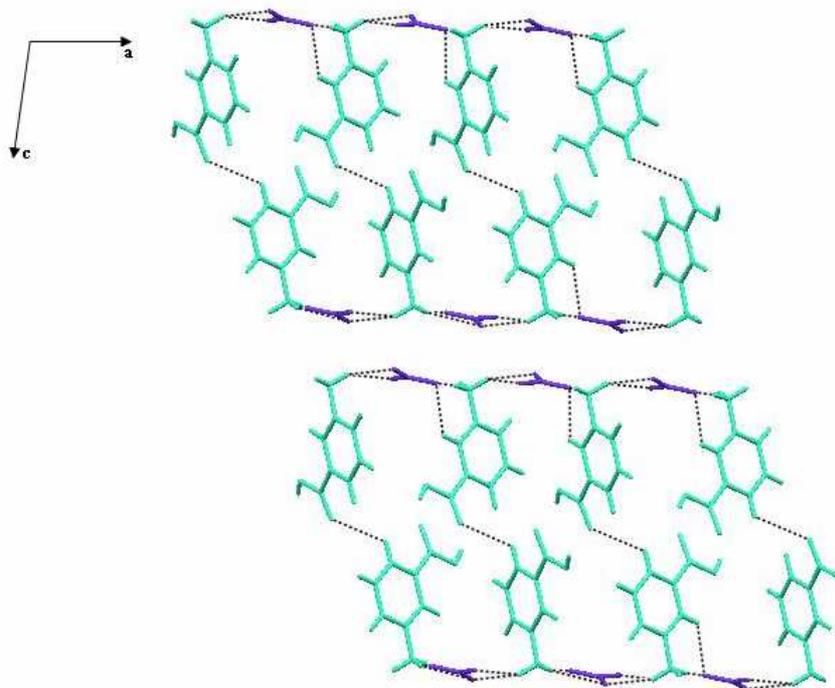


Figure IX-c Enchaînement de couches suivant le plan (ac)

La jonction entre ces couches est assurée par les cycles $R^1_2(4)$ (Figure IX-b).

VIII- Discussion de la structure

Deux études ont déjà été faites sur le m-carboxyphenylammonium en utilisant deux anions différents [4-5].

Les paramètres des mailles sont les suivants :

Cation-bisulfate [4] (mcpa- HSO_4^-)	cation-nitrate (mcpa- NO_3^-)	cation-perchlorate [5] (mcpa- ClO_4^-)
à 293°K P21/c	à 293°K C2/c	à 223°K P-1
a= 11.4160 (3) Å	a= 31.844 (2) Å	a = 5.1223(2)Å
b= 10.5090 (3) Å	b= 5.207 (1) Å	b = 9.3772(2)Å
c= 7.68100 (2) Å	c= 11.118 (3) Å	c = 10.1666(3)Å
$\beta=92.562 (2)^\circ$	$\beta= 108. 05 (4)^\circ$	$\alpha = 104.059(3)^\circ$
		$\beta = 94.665(3)^\circ$
		$\gamma = 99.095(2)^\circ$
V= 920.57(4) Å³	V = 1752.4(7) Å³	V = 464.08(2) Å³

Le maintien d'un même cation et la substitution de l'anion par d'autres anions de géométries différentes, a une influence directe sur la disposition des couches et, il est ressenti au niveau des volumes des mailles présentées dans la figure X.

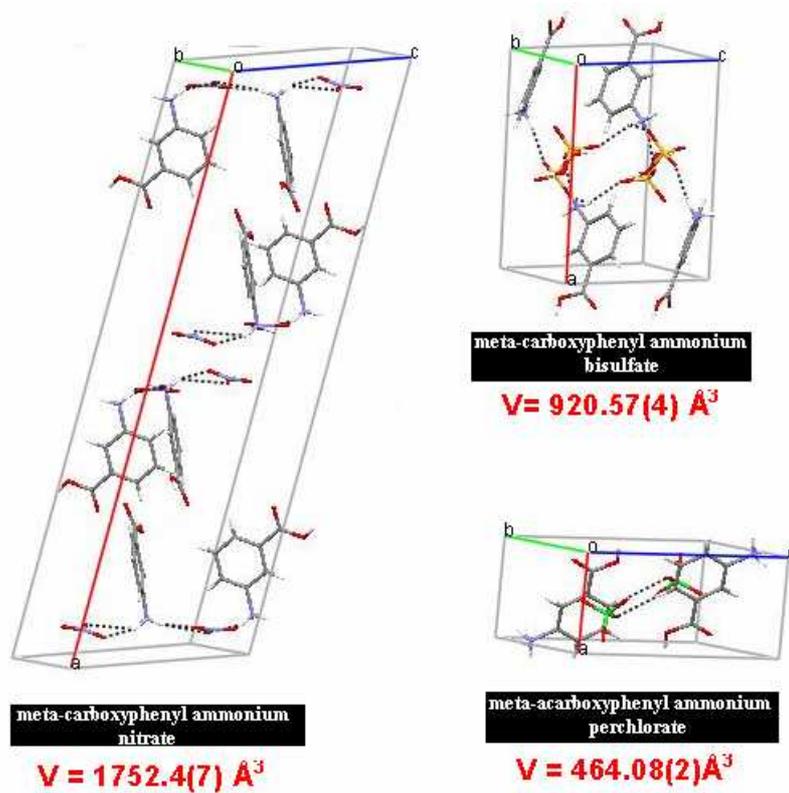


Figure X- Influence de la géométrie sur le volume de la maille

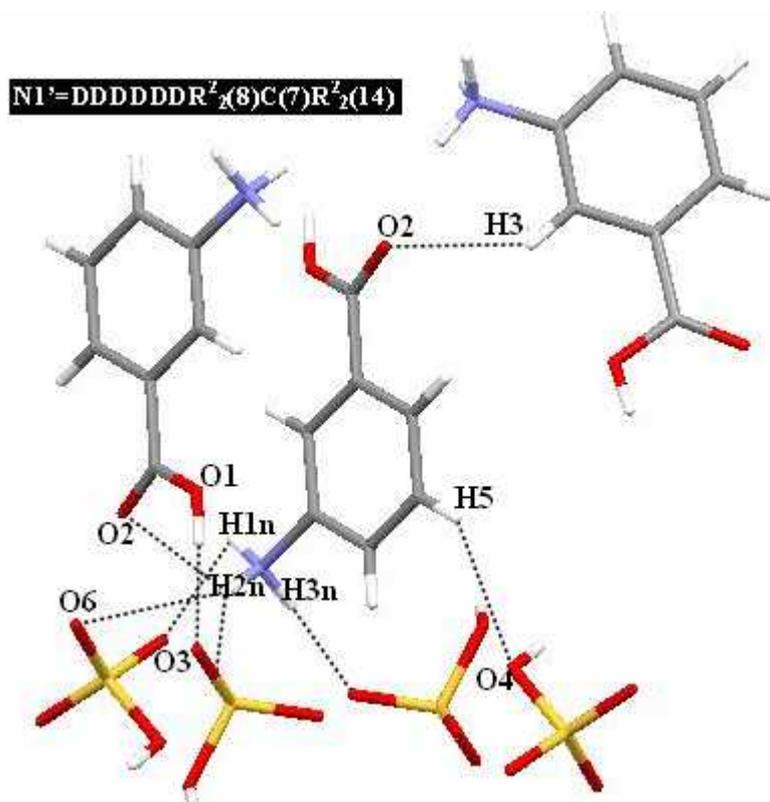


Figure XI-a liaisons hydrogènes dans la m-carboxyphenylammounium bisulfate à 293 °K

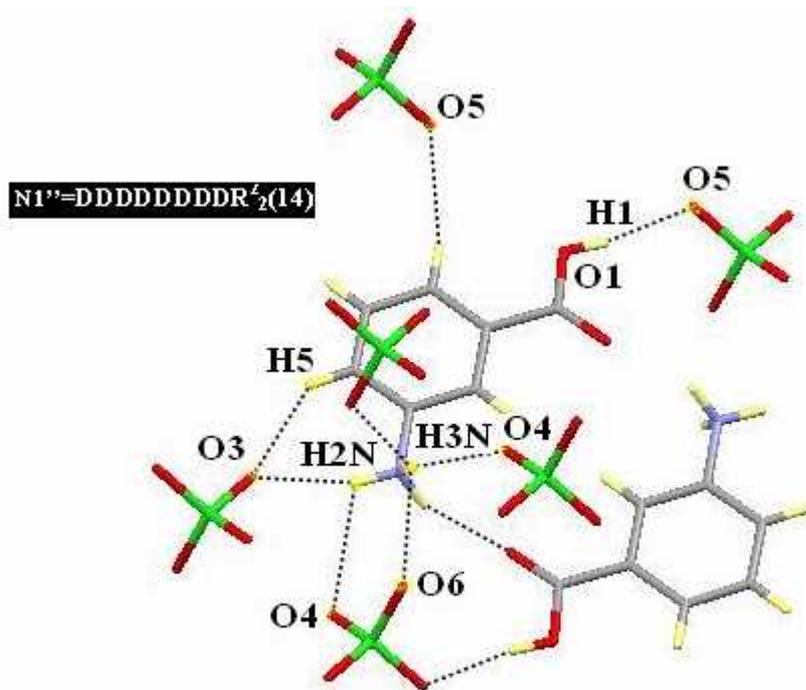


Figure XI-6 liaisons hydrogènes dans la m-carboxyphenylammounium perchlorate 293 °k

✘ Cation (nitrate-perchlorate) géométries différentes et absence d'hydrogène

Comme l'anion nitrate, l'anion perchlorate se présente comme un site accepteur de liaisons hydrogène, sauf que l'anion perchlorate participe avec des liaisons hydrogène à trois centres et à deux centres avec le site ammonium contrairement avec l'anion nitrate où on trouve deux liaisons à quatre centres et une liaison à deux centres.

La fonction ammonium dans la m-cpa perchlorate impose une liaison de type cation-cation différemment de ce qui est observé avec la m-cpa nitrate où la liaison hydrogène de type cation-cation est présente avec la fonction carboxylique et avec l'atome de carbone C7.

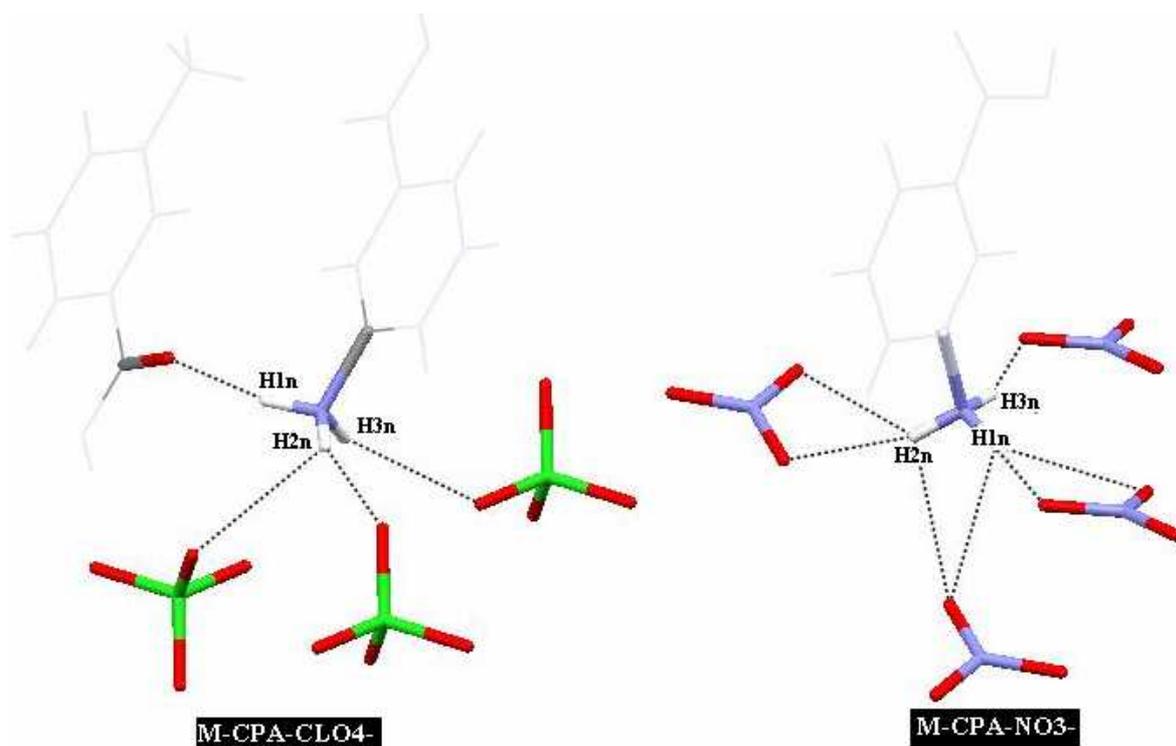


Figure XII liaison hydrogène autour du groupement NH_3^+

Les liaisons $\text{C3-H3}\dots\text{O}$, $\text{N-H1N}\dots\text{O}$ présentes dans la m-cpa nitrate sont absentes dans la m-cpa perchlorate, et la liaison $\text{C7-H7}\dots\text{O}$ change de chaîne infinie en chaîne finie

$$\mathbf{N1'' = DDDDDDDDDDC(5)R^2_2(8)}$$

La différence de géométrie augmente le nombre d'atome n de **8** dans la m-cpa NO_3^- à **14** dans la m-cpa ClO_4^- . Le graphe unitaire s'écrit donc :

$$\mathbf{N1'' = DDDDDDDDR^2_2(14)}$$

Dans le graphe binaire des deux composés, l'enchaînement des couches selon les trois directions est assuré principalement par des dimères cationiques formés par les liaisons hydrogène des deux groupements fonctionnels du cation et qui ont les motifs $\mathbf{R^2_2(14)}$ et $\mathbf{R^2_2(8)}$ qui sont les motifs caractéristiques pour les deux structures mcpa- ClO_4^- . mcpa- NO_3^- respectivement.

Ces dimères s'enchaînent suivant l'axe \vec{b} dans le mcpa- ClO_4^- et selon les trois directions de l'espace dans le mcpa- NO_3^-

La cohésion entre les dimères cationiques formés dans le mcpa- ClO_4^- est assurée par des cycles formés par deux cations et un anion avec un motif de $\mathbf{R^3_3(10)}$, par contre la cohésion des dimères cationiques formés dans le mcpa- NO_3^- est assurée par les liaisons de type $\text{N-H}\dots\text{O}$ (Figure XIII).

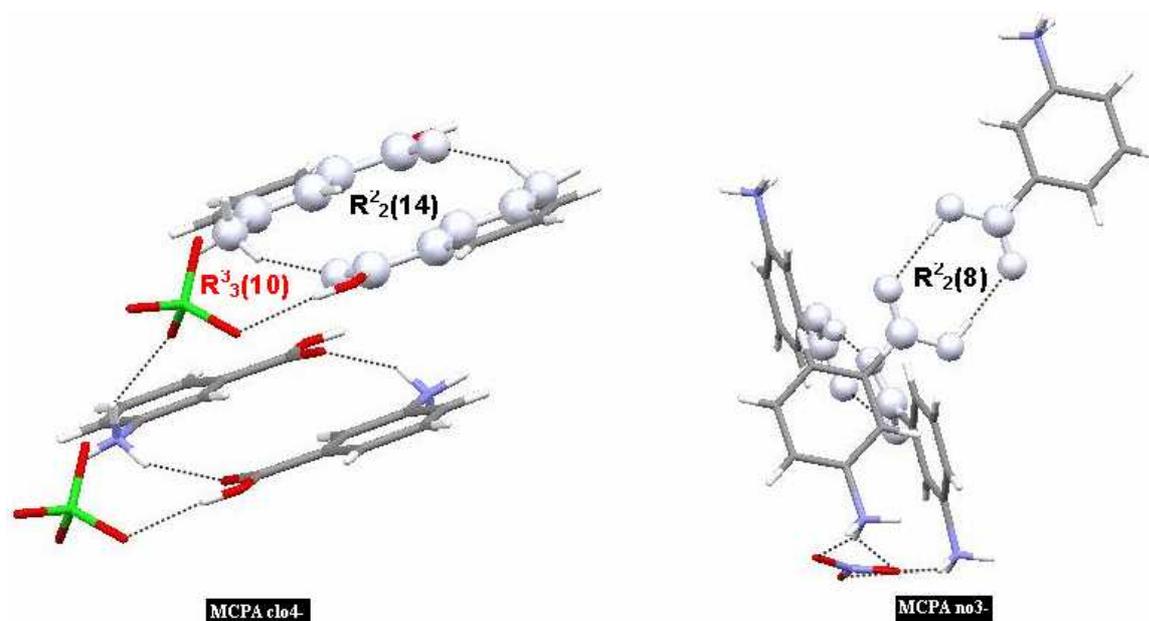


Figure XIII Enchaînement des dimères cationique dans mcpa-ClO₄⁻ et mcpa-NO₃⁻

✘ **Cation (nitrate-bisulfate) géométries différentes et présence d'hydrogène dans HSO₄⁻**

La présence de l'atome d'hydrogène dans le m-cpa bisulfate assure la cohésion entre deux anions de deux entités asymétriques différentes

Au niveau du graphe unitaire du composé m-cpa nitrate, la première différence observée est l'absence d'une liaison N-H₂N...O et deux liaisons de type C-H...O avec l'anion sulfate.

N1' = DDDDDDDDC(5)R²₂(8)

L'atome O1 et O2 formaient un cycle de huit atomes R²₂(8) avec la liaison O-H...O dans la m-cpa nitrate, pour la m-cpa sulfate O2 forme une chaîne de motif **C(7)** et **C(5)** et O1 forme une chaîne de motif **D**.

N1' = DDDDDDDDR²₂(8)C(7)C(5)

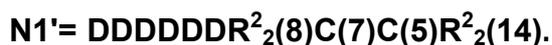
Des cycles de motif R²₂(8) sont présents dans les deux structures, mais ils sont générés par des liaisons hydrogène cation-cation dans le m-cpa nitrate et des liaisons anion-anion dans le m-cpa bisulfate

N1' = DDDDDDDDR²₂(8)C(7)C(5)

Deux liaisons de motifs D dans le graphe du m-cpa nitrate se transforment en R²₂(14) et C(7) dans le m-cpa bisulfate.

N1' = DDDDDDDDR²₂(8)C(7)C(5)R²₂(14)

N1' est le graphe unitaire de la m-cpa bisulfate et il s'écrit comme suit :



On peut conclure que le graphe unitaire en passant d'un anion non protoné à un anion protoné change en imposant des nouveaux motifs.

✘ *Cation(perchlorate-bisulfate) même géométrie et présence d'hydrogène*

Au niveau du graphe unitaire des deux composés, la différence observée est le changement du motif D de la liaison N1-H2N...O en C(7) et la présence des dimères anioniques qui ont le motif $R^2_2(8)$



L'anion perchlorate est un site accepteur, contrairement à l'anion bisulfate qui est à la fois accepteur et donneur, ce qui favorise la formation des dimères anioniques.

On remarque une ressemblance au niveau de l'empilement des deux structures, seulement les dimères cationique dans le composé m-cpa HSO_4^- sont plus écartés. Ces dimères forment entre eux un angle de **46.15°** dans le mcpa- HSO_4^- et sont parallèles dans le composé m-cpa ClO_4^- .

La cohésion des dimères cationiques observés dans le composé m-cpa HSO_4^- est assurée par des dimères anioniques avec un motif de $R^2_2(8)$.

Les dimères cationiques observés dans les deux structures ont le même motif $R^2_2(14)$ (FigureXIV).

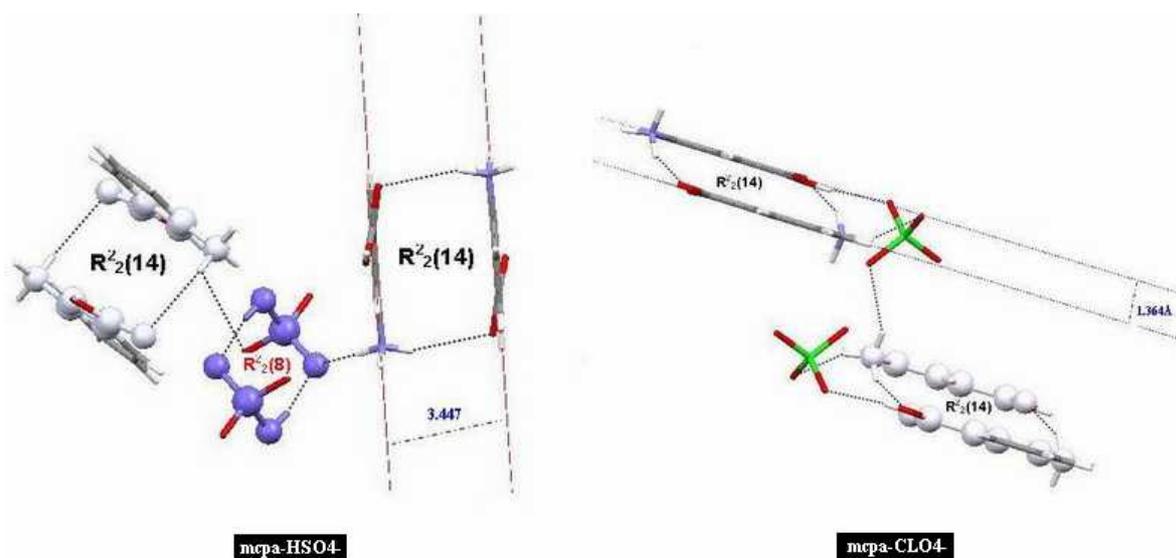


Figure XIV Ecart entre dimères cationiques

IX- Conclusion

En faisant agir une solution minérale telle que l'acide nitrique sur une matrice organique qui est l'acide méta-aminobenzoïque, on a obtenu des monocristaux du composé méta-carboxyphenylammonium nitrate comme produit d'une réaction de protonation. L'étude cristallographique par diffraction des Rayons X nous a parait nécessaire et a permis de bien comprendre sa structure (la symétrie, les positions atomiques, les distances de liaison, les angles de liaisons ainsi que l'empilement).

L'édifice cristallin de notre composé est essentiellement assuré par les liaisons hydrogène fortes et faibles N-H...O de type cation-anion et cation-cation, faibles C-H...O et les plus fortes sont les liaisons O-H...O qui forment des dimères cationique générés par un centre de symétrie.

La géométrie des anions influence l'empilement de la structure en imposant des cycles cationiques de motif $R^2_2(14)$ pour le méta-carboxyphenylammonium bisulfate et le méta-carboxyphenylammonium perchlorate et de motif $R^2_2(8)$ pour le méta-carboxyphenylammonium nitrate.

Références –CHAPITRE III-

- 1- P. J. Osgood, S. H. Moss, D. J. Davies, (1982). *Journal of Investigative Dermatology* 79 (6): 354-357.
- 2- Farrugia, L.J. (1999), *J.Appl.Cryst.* 32, 837-838.
- 3- E.-E. Bendeif, S. Dahaoui, M. François, N. Benali-Cherif and C. Lecomte, (2005). *Acta Cryst.* B61, 700-709.
- 4- A. Cherouana, L. Bendjeddou and N. Benali-Cherif, (2003). *Acta Cryst.* E59, o1790-o1792.
- 5- Bendjeddou, L., Cherouana, A., Berrah, F. & Benali-Cherif, N, (2003). *Acta Cryst.* E59, o574-o576.
- 6- L. Bendjeddou, A. Cherouana, F. Berrah and N. Benali-Cherif, *Acta Cryst.* (2003). E59, o574-o576

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et étudié par diffraction des rayons X deux nouveaux composés hybrides :

- le composé méta-carboxyphenylammonium nitrate.
- le composé cytosinium nitrate.

L'étude structurale s'est faite sur la base du réseau de liaisons hydrogène par l'établissement du graphe de modèle de ces liaisons.

En allant à des niveaux supérieurs (*trois, quatre voir même plus*) dans ces graphes, on a pu faire une description spécifique pour chaque structure, ce qui a facilité l'étude comparative de ces dernières avec d'autres structures qui ont les mêmes cations avec des anions différents.

- le composé cytosinium nitrate cristallise dans le système triclinique, il est constitué de deux fragments ioniques ; $C_4 H_6 N_3 O^+$ et NO_3^- . La protonation a eu lieu sur l'atome d'azote N3. Les liaisons hydrogène présentes dans ce composé assurent la cohésion des couches mixtes suivant le plan (bc) par des cycles de motifs de $R^3_5(13)$, $R^1_2(5)$ et $R^1_2(6)$, Des interactions de type Van Der Waals assurent la jonction de ces cycles suivant l'axe \vec{a} .

La substitution de l'anion nitrate par le bisulfate maintient le même type d'enchaînement qui est sous forme de couches mixtes (anions-cations), ce dernier est rompu par la présence de l'anion perchlorate.

La différence de géométrie ou la présence d'un atome d'hydrogène dans un anion affecte le graphe unitaire, binaire des composés. Mais en passant à des niveaux supérieurs, le seul facteur influençant l'empilement cristallin est la géométrie des atomes accepteurs au niveau de l'anion

- le composé méta-carboxyphenylammonium nitrate est constitué principalement par des cycle avec un motif de $R^2_2(8)$ générés par des dimères cationiques formés par deux groupements carboxyle (tête à tête) via un centre de symétrie. Ces dimères forment un angle entre eux de 71.31° et s'enchaînent suivant les trois directions de l'espace par le biais des cycles $R^3_5(17)$ formés par les liaisons N-H...O et C-H...O. Ces dimères existent aussi dans les structures à base de bisulfate et perchlorate mais dans ces derniers elles sont formés par le groupement $-NH_3^+$ et $-COOH$ de deux entités cationiques parallèles (tête à queue), ces dimères sont :

- parallèles dans le composé m-carboxyphenylammonium perchlorate
- croisées dans le composé m-carboxyphenylammonium bisulfate,

avec un motif de $R^2_2(14)$ pour les deux structures. Cette différence observée au niveau de l'enchaînement des différentes entités est plus évidente en passant à des niveaux de graphes supérieurs (trois, quatre voir même plus).

L'établissement des graphes des modèles de liaisons hydrogène nous a permis de bien comprendre l'agencement de ces molécules par le biais de liaison hydrogène, c'est donc un moyen nécessaire et efficace pour la compréhension des édifices cristallins où la jonction entre les molécules est assurée par le biais des liaisons hydrogène, elle est même préconisée pour être un outil de diagnostic, de compréhension, d'analyse et de prédiction d'assemblages de supramolécules basées sur les liaisons hydrogène.

ANNEXES

ANNEXE I

CYTOSINIUM NITRATE

Tableau I

Positions atomiques ($\times 10^4$) et facteur d'agitation thermique isotrope ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) $U(\text{eq})$ est défini comme $1/3$ du tenseur U_{ij}

	x	y	z	U(eq)
O (5)	2497 (2)	5964 (2)	12015 (1)	53 (1)
O (2)	2601 (2)	6417 (2)	5671 (1)	52 (1)
O (4)	2460 (2)	5642 (2)	9783 (1)	54 (1)
O (3)	2593 (2)	2869 (2)	11738 (2)	57 (1)
N (1)	2401 (2)	3403 (2)	5144 (2)	40 (1)
N (4)	2566 (2)	355 (2)	9643 (2)	46 (1)
N (3)	2630 (2)	3356 (2)	7605 (1)	38 (1)
N	2525 (2)	4804 (2)	11179 (2)	39 (1)
C (2)	2551 (2)	4538 (2)	6096 (2)	38 (1)
C (4)	2537 (2)	1265 (2)	8168 (2)	37 (1)
C (6)	2327 (3)	1298 (3)	5642 (2)	42 (1)
C (5)	2389 (3)	185 (2)	7118 (2)	43 (1)
H (1)	2351	4053	4188	59
H (4A)	2643	1086	10235	69
H (4B)	2507	-975	10019	69
H (3)	2749	4003	8239	57
H (6)	2232	607	4941	63
H (5)	2335	-1258	7444	65

Tableau II Distances interatomiques [Å] et angles de liaisons [deg]

O (5) -N	1.2476 (17)
O (2) -C (2)	1.2081 (19)
O (4) -N	1.2434 (17)
O (3) -N	1.2355 (18)
N (1) -C (6)	1.356 (2)
N (1) -C (2)	1.3675 (19)
N (4) -C (4)	1.310 (2)
N (3) -C (4)	1.352 (2)
N (3) -C (2)	1.380 (2)
C (4) -C (5)	1.415 (2)
C (6) -C (5)	1.340 (2)
N (1) -H (1)	0.8600
N (3) -H (3)	0.8600
N (4) -H (4B)	0.8600
N (4) -H (4A)	0.8600
C (6) -N (1) -C (2)	122.88 (13)
C (4) -N (3) -C (2)	125.25 (12)
O (3) -N -O (4)	121.00 (12)
O (3) -N -O (5)	120.45 (13)
O (4) -N -O (5)	118.55 (13)
O (2) -C (2) -N (1)	123.58 (14)
O (2) -C (2) -N (3)	122.14 (13)
N (1) -C (2) -N (3)	114.28 (13)
N (4) -C (4) -N (3)	118.84 (13)
N (4) -C (4) -C (5)	123.65 (14)
N (3) -C (4) -C (5)	117.50 (13)
C (5) -C (6) -N (1)	121.84 (14)
C (6) -C (5) -C (4)	118.24 (14)
C (2) -N (1) -H (1)	119.00
C (6) -N (1) -H (1)	119.00
C (2) -N (3) -H (3)	117.00
C (4) -N (3) -H (3)	117.00
H (4A) -N (4) -H (4B)	120.00
C (4) -N (4) -H (4A)	120.00
C (4) -N (4) -H (4B)	120.00
C (4) -C (5) -H (5)	121.00

Tableau III

Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

$$U_{ij} = -2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O (5)	81 (1)	44 (1)	39 (1)	-18 (1)	-14 (1)	-14 (1)
O (2)	78 (1)	33 (1)	48 (1)	-9 (1)	-14 (1)	-18 (1)
O (4)	87 (1)	46 (1)	32 (1)	-5 (1)	-19 (1)	-17 (1)
O (3)	91 (1)	35 (1)	44 (1)	-4 (1)	-19 (1)	-19 (1)
N (1)	52 (1)	37 (1)	34 (1)	-11 (1)	-11 (1)	-12 (1)
N (4)	63 (1)	36 (1)	40 (1)	-6 (1)	-17 (1)	-13 (1)
N (3)	51 (1)	34 (1)	36 (1)	-13 (1)	-12 (1)	-13 (1)
N	47 (1)	37 (1)	32 (1)	-9 (1)	-7 (1)	-9 (1)
C (2)	43 (1)	34 (1)	39 (1)	-12 (1)	-8 (1)	-10 (1)
C (4)	38 (1)	32 (1)	40 (1)	-10 (1)	-10 (1)	-7 (1)
C (6)	50 (1)	37 (1)	46 (1)	-19 (1)	-11 (1)	-10 (1)
C (5)	57 (1)	30 (1)	46 (1)	-13 (1)	-13 (1)	-11 (1)
O (1)	81 (1)	43 (1)	39 (1)	-18 (1)	-14 (1)	-14 (1)
O (7)	79 (1)	32 (1)	48 (1)	-9 (1)	-15 (1)	-18 (1)
O (2)	87 (1)	45 (1)	32 (1)	-5 (1)	-20 (1)	-17 (1)
O (3)	92 (1)	35 (1)	44 (1)	-3 (1)	-19 (1)	-19 (1)
N (8)	64 (1)	35 (1)	40 (1)	-6 (1)	-17 (1)	-13 (1)
N (1)	52 (1)	36 (1)	33 (1)	-11 (1)	-11 (1)	-12 (1)
N	47 (1)	36 (1)	32 (1)	-9 (1)	-7 (1)	-9 (1)
N (3)	51 (1)	33 (1)	36 (1)	-13 (1)	-12 (1)	-13 (1)
C (4)	38 (1)	32 (1)	40 (1)	-10 (1)	-10 (1)	-7 (1)
C (2)	43 (1)	33 (1)	38 (1)	-12 (1)	-8 (1)	-10 (1)
C (6)	50 (1)	36 (1)	46 (1)	-19 (1)	-11 (1)	-10 (1)
C (5)	57 (1)	29 (1)	46 (1)	-13 (1)	-13 (1)	-11 (1)

ANNEXE II

META-CARBOXYPHENYL AMMONIUM NITRATE

Tableau I

Position atomiques ($\times 10^4$) & facteur d'agitation thermique isotrope ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) U(eq) est défini comme 1/3 du tenseur U_{ij}

	x	y	z	U(eq)
N(1)	4423 (1)	1414 (3)	5851 (1)	36 (1)
O(1)	3048 (1)	6203 (3)	5895 (1)	46 (1)
O(2)	2528 (1)	5042 (2)	4119 (1)	42 (1)
C(1)	2898 (1)	4800 (3)	4875 (1)	32 (1)
O(3)	4675 (1)	1163 (2)	3580 (1)	48 (1)
N	4572 (1)	3325 (3)	3105 (1)	38 (1)
O(4)	4502 (1)	3580 (3)	1931 (1)	48 (1)
O(5)	4539 (1)	5156 (3)	3752 (2)	82 (1)
C(5)	3810 (1)	-576 (3)	4208 (2)	38 (1)
C(2)	3217 (1)	2881 (3)	4685 (1)	30 (1)
C(3)	3661 (1)	2977 (3)	5407 (1)	30 (1)
C(4)	3952 (1)	1256 (3)	5142 (1)	30 (1)
C(7)	3071 (1)	1065 (3)	3733 (1)	36 (1)
C(6)	3368 (1)	-676 (3)	3503 (2)	41 (1)
H(2N)	4579	1480	5313	54
H(1N)	4502	37	6343	54
H(3N)	4473	2823	6328	54
H(1)	2875	7380	5876	56
H(5)	4010	-1733	4052	58
H(3)	3761	4175	6054	45
H(7)	2775	1015	3249	53
H(6)	3269	-1912	2875	61

Tableau II

Distances interatomiques [Å] et angles de liaisons [deg]

N (1) -C (4)	1.4653 (18)
N (1) -H (2N)	0.8900
N (1) -H (1N)	0.8900
N (1) -H (3N)	0.8900
O (1) -C (1)	1.3083 (18)
O (1) -H (1)	0.8200
O (2) -C (1)	1.2245 (17)
C (1) -C (2)	1.4858 (19)
O (3) -N	1.2436 (18)
N-O (5)	1.219 (2)
N-O (4)	1.2612 (18)
C (5) -C (4)	1.379 (2)
C (5) -C (6)	1.384 (2)
C (5) -H (5)	0.9300
C (2) -C (7)	1.388 (2)
C (2) -C (3)	1.3948 (19)
C (3) -C (4)	1.3829 (19)
C (3) -H (3)	0.9300
C (7) -C (6)	1.388 (2)
C (7) -H (7)	0.9300
C (6) -H (6)	0.9300
C (4) -N (1) -H (2N)	109.5
C (4) -N (1) -H (1N)	109.5
H (2N) -N (1) -H (1N)	109.5
C (4) -N (1) -H (3N)	109.5
H (2N) -N (1) -H (3N)	109.5
H (1N) -N (1) -H (3N)	109.5
C (1) -O (1) -H (1)	109.5
O (2) -C (1) -O (1)	123.56 (13)
O (2) -C (1) -C (2)	121.78 (13)
O (1) -C (1) -C (2)	114.65 (12)
O (5) -N-O (3)	121.11 (16)
O (5) -N-O (4)	120.60 (15)

O (3) -N-O (4)	118.28 (14)
C (4) -C (5) -C (6)	119.39 (14)
C (4) -C (5) -H (5)	120.3
C (6) -C (5) -H (5)	120.3
C (7) -C (2) -C (3)	120.25 (13)
C (7) -C (2) -C (1)	119.00 (12)
C (3) -C (2) -C (1)	120.67 (13)
C (4) -C (3) -C (2)	118.65 (13)
C (4) -C (3) -H (3)	120.7
C (2) -C (3) -H (3)	120.7
C (5) -C (4) -C (3)	121.63 (13)
C (5) -C (4) -N (1)	119.08 (12)
C (3) -C (4) -N (1)	119.28 (13)
C (2) -C (7) -C (6)	119.95 (14)
C (2) -C (7) -H (7)	120.0
C (6) -C (7) -H (7)	120.0
C (5) -C (6) -C (7)	120.11 (14)
C (5) -C (6) -H (6)	119.9
C (7) -C (6) -H (6)	119.9

Tableau III

Facteurs d'agitation thermique anisotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

$$U_{ij} = -2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	26(1)	38(1)	44(1)	5(1)	12(1)	9(1)
O(1)	37(1)	50(1)	47(1)	-15(1)	4(1)	18(1)
O(2)	30(1)	45(1)	45(1)	-4(1)	4(1)	13(1)
C(1)	29(1)	33(1)	33(1)	1(1)	9(1)	7(1)
O(3)	52(1)	36(1)	64(1)	13(1)	30(1)	10(1)
N	33(1)	32(1)	52(1)	1(1)	17(1)	6(1)
O(4)	45(1)	49(1)	47(1)	8(1)	8(1)	4(1)
O(5)	122(2)	48(1)	85(1)	-14(1)	47(1)	24(1)
C(5)	40(1)	33(1)	47(1)	-3(1)	20(1)	8(1)
C(2)	27(1)	29(1)	33(1)	0(1)	10(1)	5(1)
C(3)	28(1)	29(1)	34(1)	-1(1)	9(1)	4(1)
C(4)	26(1)	30(1)	36(1)	4(1)	11(1)	5(1)
C(7)	31(1)	39(1)	34(1)	-3(1)	8(1)	1(1)
C(6)	44(1)	36(1)	43(1)	-11(1)	14(1)	0(1)