

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

**Université Constantine1**  
**Faculté des Sciences Exactes**  
**Département de Chimie**

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire Pour obtenir le grade de  
**Magistère en Chimie**  
Option : **Chimie Inorganique.**

Présenté par :  
**Mme Wafa BOUKHEMIS Ép: BENLATRECHE**

Intitulé:  

---

**Synthèse, étude structurale, caractérisation par diffraction  
des Rayons X et liaisons hydrogène de nouveaux composés  
hybrides**  

---

Soutenu le 26/06/2014  
Devant le jury

<b>M. H. MERAZIG</b>	Professeur	U. Constantine1	<b>Président</b>
<b>Mme. L. BENDJEDDOU</b>	Professeur	U. Constantine1	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme. A. CHEROUANA</b>	Professeur	U. Constantine1	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme.F. BOUDJAADA</b>	Professeur	U. Constantine1	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme C. BEGHIDJA</b>	Maître de Conférence A	U. Constantine1	<b>Examinatrice</b>

## DEDICACES

*Je dédie ce travail à :*

*Mes très chers parents pour le soutien, l'amour, la patience, l'écoute et surtout l'aide de ma mère qui a fait beaucoup de sacrifice pour la réalisation de ce travail.*

*Ma sœur et mes frères : Nibel Manel, Sofiane, Lamine, Seif, Wahib*

*Ma belle mère, mon beau frère et mes belles sœurs*

*Ma nièce et mes neveux*

*Toute ma belle famille*

*Mes petits-enfants : Louai , Annes et youssef  
qui m'ont toujours donné le encouragement pour continuer*

*Tous mes amis*

*Et enfin mille mots ne seraient suffisants pour exprimer à HAKIM ma gratitude pour son soutien, ses encouragements, son aide, sa joie de vivre et son amour...*

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'unité de Recherche de Chimie de L'environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS), du département de Chimie à l'université Constantine 1.

Je tiens à exprimer ma gratitude à, **Mme. L. BENDJEDDOU** Professeur à l'université Constantine 1. Pour m'avoir fait confiance en acceptant de diriger ce mémoire. Qu'elle soit remerciée aussi pour m'avoir fait partager ses connaissances scientifiques. Je n'oublierais jamais tous ses conseils. C'est avec une extrême gentillesse, qu'elle a toujours fait preuve d'une grande disponibilité. Je suis extrêmement fière d'avoir travaillé avec elle.

Je remercie **Monsieur H. MERAZIG**, Professeur à l'université Constantine 1, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

J'exprime toute ma gratitude à **Mme A. Cherouana**, Professeur à l'université Constantine 1, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à **Mme C. BEGHIDJA**, Maître de conférences à l'université Constantine 1, pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Je remercie particulièrement **Mme F. Boudjada**, Professeur à l'université Constantine 1, d'avoir accepté de juger ce travail et pour son aide pour l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à remercier tous mes amies: **Samia, Soumia, zohir, Rochdi, Tarek, Souheila, Ahlem, Fatiha, Insaf, Mahdi, Fouzia**. Sans oublier mes collègue au centre de recherche CRBT, **Sara , Sara2, Sandra , Rokaya, Hanane et Fatima .**

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

# *Sommaire*

# Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Partie I

### Chapitre I : Les Acides Aminés et Les Base Azotés

#### Les acides aminés

I- Définition .....	3
II-Importance biologique .....	5
III- Classification.....	5
1-Structure de la chaîne latérale R.....	5
2-Polarité de la chaîne latérale R.....	6

#### Les base azotés

I- Définition .....	7
II- Classification.....	7
1-Les bases puriques.....	7
2-Les bases pyrimidiques.....	7

### Chapitre II : La liaison hydrogène

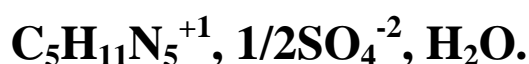
I-Définitions.....	9
II-Propriétés de la liaison hydrogène.....	9
1-Liaison hydrogène forte.....	9
2- Liaison modéré .....	10
3-Liaison faible.....	10

<b>III-</b> les différentes configurations de la liaison hydrogène .....	<b>11</b>
<b>IV-</b> La théorie des graphes .....	<b>12</b>

## **Partie II**

### **Chapitre I**

#### **Synthèse, étude structurale et liaisons hydrogène du Nouveau Composé Adéninium hémisulfate hydrate.**



<b>I-</b> Introduction .....	<b>14</b>
<b>II-</b> Partie expérimentale .....	<b>14</b>
<b>II-1-</b> Synthèse.....	<b>14</b>
<b>II-2-</b> Protonation du cation organique .....	<b>14</b>
<b>III-</b> Etude cristallographique .....	<b>16</b>
<b>III-1-</b> Enregistrement des intensités .....	<b>20</b>
<b>III-2-</b> Résolution et affinement de la structure .....	<b>20</b>
<b>IV-</b> Description de la structure .....	<b>22</b>
<b>IV-1-</b> L'unité asymétrique.....	<b>22</b>
<b>IV-2-</b> L'empilement de la structure.....	<b>22</b>
<b>V-</b> Liaisons hydrogène .....	<b>23</b>
<b>V -1-</b> Environnement du cation Adéninium $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_5^{+2}$ .....	<b>24</b>
<b>V -2-</b> Environnement des molécules d'eau .....	<b>25</b>
<b>V-4-</b> Graphes et motifs des liaisons hydrogène .....	<b>26</b>
<b>V-4-1-</b> Liaisons hydrogène de type N-H...N .....	<b>26</b>
<b>V-4-2</b> Liaisons hydrogène de type N-H ...O .....	<b>28</b>
<b>V-4-3-</b> Liaisons hydrogènes de type O-H ...O .....	<b>29</b>

V-4-4-Liaisons hydrogène de type O-H ...N .....	31
V-4-5-Liaisons hydrogène de type C-H...O .....	33
VI - Étude comparative .....	35
VII- Conclusion .....	40

**Chapitre II :**  
**Synthèse, étude structurale et liaisons hydrogène du**  
**composé**

**Chlorure de Tryptophanium:**

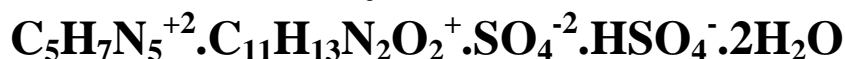


I- Introduction .....	41
II- Partie expérimentale .....	41
II-1- Synthèse.....	41
II-2- Protonation du cation organique .....	41
III- Etude cristallographique .....	42
III-1-Enregistrement des intensités .....	42
III-2- Résolution et affinement de la structure .....	42
IV- Description de la structure .....	44
IV-1- L'unité asymétrique.....	44
IV-2-L'empilement de la structure.....	45
V-Liaisons hydrogène.....	46
V -1-Environnement du cation tryptophanium $C_{11}H_{13}N_2O_2^+$ .....	46
V -2- Graphes et motifs des liaisons hydrogène .....	46
V-4-1-Liaisons hydrogène de type N-H...Cl .....	46
V-4-2 Liaisons hydrogène de type O-H ... Cl .....	49
V-4-3-Liaisons hydrogènes de type C-H ...Cl .....	50
V-4-4-Liaisons hydrogène de type C-H ...O .....	52
VI - Étude comparative .....	53

VII- Conclusion .....	54
-----------------------	----

## CHAPITRE III

### Synthèse, étude structurale et liaisons hydrogène du composé mixte Adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate.



I- Introduction .....	55
II- Partie expérimentale .....	55
III- Etude cristallographique .....	55
III-1-Enregistrement des intensités .....	55
III-2- Résolution et affinement de la structure .....	56
IV- Description de la structure .....	58
IV-1- L'unité asymétrique.....	59
IV-2-L'empilement de la structure.....	59
V- Liaisons hydrogène .....	60
V -1-Environnement des entités cationiques .....	61
V -1-a-Environnement du cation Adéninium $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_5^{+2}$ .....	61
V-1-b- Environnement du cation tryptophanium $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2^+$ ,.....	62
V-1-c- Environnement de l'anion sulfate.....	63
V-2-Graphes et motifs des liaisons hydrogène .....	63
V-2-1-Liaisons hydrogène de type N-H...N .....	63
V-2-2-Liaisons hydrogènes de type O-H ...O .....	64
V-2-3- Liaison hydrogène de type N-H...O.....	66
V-2-3-a-Liaison hydrogène de type N-H...O entre cation-molécule d'eau.....	66
V-2-3-b-Liaison hydrogène de type N-H...O entre cations ,entre cation-anion....	67
V-2-4- Liaison hydrogène de type C-H...O .....	70
VI - Étude comparative .....	72
VII- Conclusion .....	76



# *Introduction générale*

## Introduction générale

La chimie et la biologie font partie de notre environnement quotidien, ces deux disciplines sont à la croisée de nombreuses industries et de nombreux secteurs. La pharmacie, l'agroalimentaire, la biotechnologie... constituent autant de domaines dans lesquels les professionnels de la chimie et de la biologie exercent leurs activités.

Le matériau hybride <sup>[1-2-3]</sup> est l'un des exemples expliquant la relation entre la chimie et la biologie, il couvre une large gamme de composés dont les applications potentielles peuvent être très diverses (catalyse, optique...) <sup>[4]</sup>. Ils jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire et interviennent dans le transfert d'énergie du fait de leur richesse en liaisons hydrogène.

Pour comprendre l'influence de ces liaisons hydrogène sur ces composés hybrides ainsi que sur les structures cristallines complexes constituées par des composés élémentaires de l'ADN (bases azotés) et des protéines (acides aminés) associé à des acides minéraux, des techniques de diffraction des rayons X sont utilisées afin de collecter le maximum d'information. Ces techniques ont permis d'étudier certaines caractéristiques essentielles des protéines tel : la chaîne apolaire, les hélices alpha et les feuillets bêta <sup>[5]</sup> où la liaison hydrogène est la plus importante interaction assurant la cohésion de ces structures <sup>[6]</sup>.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire fait partie de nombreuses investigations faites sur les composés dits hybrides <sup>[7-15]</sup>, riches en liaisons hydrogène, à base d'acides aminés et de base azotée en interactions avec un acide minéral, dont les propriétés structurales et physico-chimique servent de mime pour comprendre le comportement de certains macromolécules biologiques in vivo.

L'étude de ce type de composés est basée sur l'établissement du graphe du modèle des liaisons hydrogène assurant l'empilement cristallin dans les différents composés sur la base de la théorie des graphes <sup>[16-17]</sup>.

Ce travail est structuré en deux parties distinctes:

- La première partie, bibliographique, traite les acides aminés, les bases azotées, et les liaisons

hydrogène. Nous présentons la méthode de construction du graphe du modèle des liaisons hydrogène, utilisée pour décrire nos structures.

- La deuxième partie traite les résultats obtenus, nous présenterons trois nouvelles structures qui sont:

- ✓ Adéninium hémisulfate hydrate.
- ✓ Chlorure de L-Tryptophanium.
- ✓ Adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

# *Partie I*

# *Chapitre I*

## *Les acides aminés et Les bases azotées*

# LES ACIDES AMINES

## I- Définition:

Les acides aminés, dérivés d'une hydrolyse des protéines présentent tous une structure similaire. Ils sont constitués d'une fonction acide carboxylique et une fonction amine reliées entre elles par un carbone, appelé carbone alpha qui est un carbone asymétrique. Les acides  $\alpha$ -aminés jouent un rôle fondamental dans la constitution des tissus et dans les processus chimique des vivants <sup>[18]</sup>. Le carbone alpha est lié à un hydrogène et une chaîne que l'on appelle chaîne latérale (R) qui donne son identité à chacun des acides aminés <sup>[19]</sup> (Figure 1).

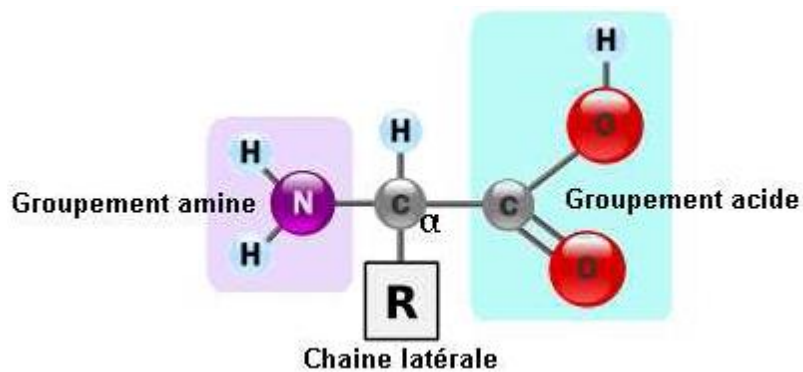


Figure 1 : Structure générale des acides aminés

Il y a 20 acides aminés naturels (figure 2). Les acides aminés naturels peuvent être divisés en trois groupes selon leur réactivité chimique : polaires, chargés, hydrophobes. Tous ont le même squelette, excepté la proline.

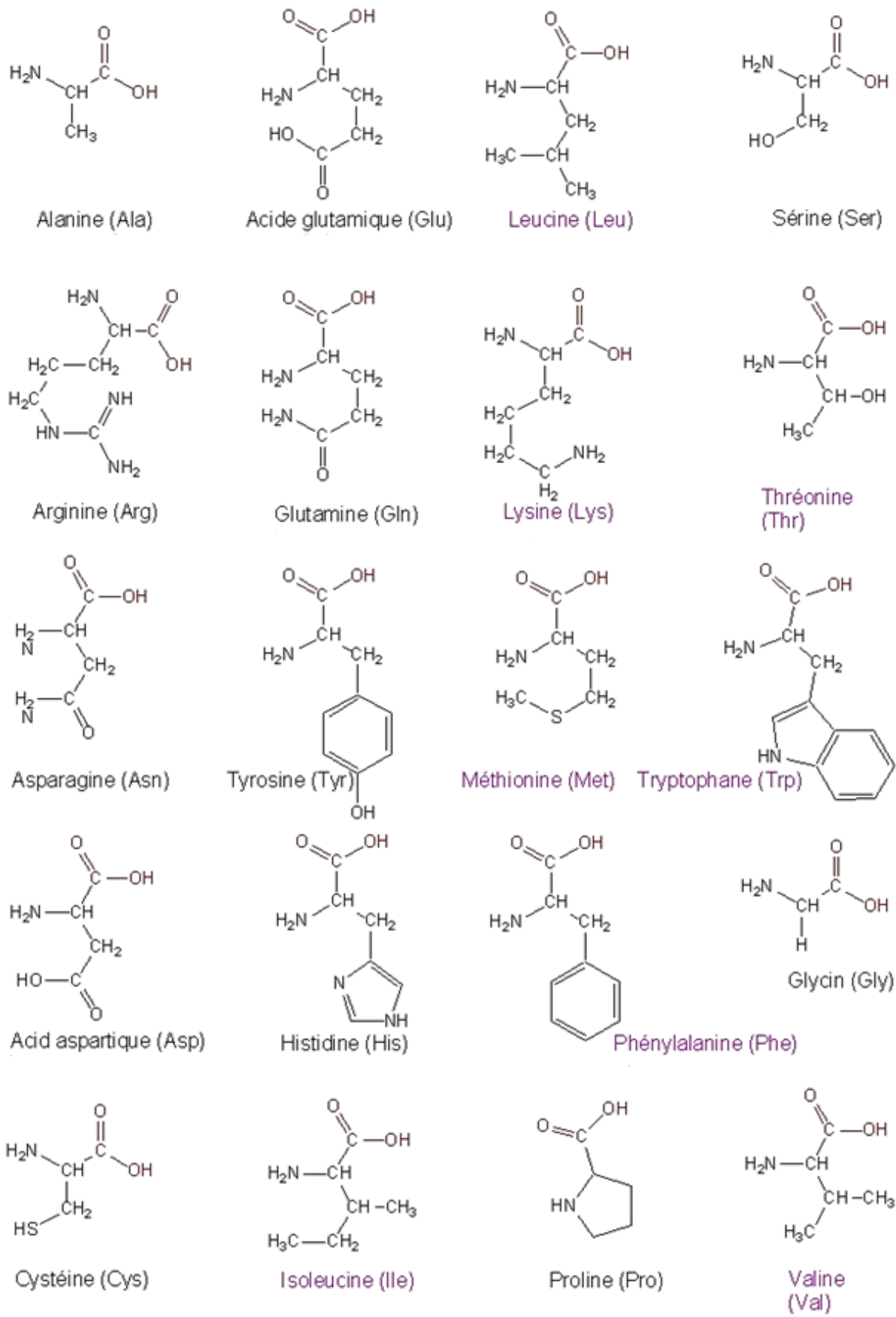


Figure 2 : Les Vingt Acides Aminés Naturels.

## **II- Importance biologique :**

Le rôle des acides aminés est multiple :

### **❖ Structural :**

Les acides aminés sont les monomères des protéines: leur nature, l'ordre dans lequel ils s'enchaînent et rapports spatiaux mutuels sont les déterminants de la structure et de la fonction des protéines.

### **❖ Energétique :**

Les acides aminés peuvent être, comme le glucose, les acides gras et les corps cétoniques, substrats énergétiques.

### **❖ Métabolique :**

Les acides aminés sont des précurseurs plus ou moins directs de molécules d'intérêt biologique. Leur catabolisme fournissant des atomes et des groupements d'atomes utilisés lors de réactions de synthèse (exemple: histidine et histamine, aspartate ou glycolle et synthèse des nucléotides puriques et pyrimidiques).

### **❖ Fonctionnel :**

Certains acides aminés ont en soi des propriétés biologiques importantes tel que la transmission de l'influx nerveux par la glutamine.

## **III- Classification :**

Les acides aminés protéiques peuvent être classés selon :

### **1. Structure de la chaîne latérale R :**

La chaîne latérale des acides aminés peut être soit aliphatique soit cyclique.

#### ***a- Chaîne latérale aliphatique***

La chaîne latérale aliphatique peut être :

- Hydrocarbonée linéaire : tel que le glycolle (glycine) et l'alanine.
- Hydrocarbonée ramifiée: tel que la valine, la leucine et l'isoleucine.
- A fonction alcool : tel que la sérine et la thréonine.



- A fonction soufrée : tel que la cystéine et la méthionine
  - A fonction acide (et amide correspondante) : tel que l'acide aspartique et l'asparagine, l'acide glutamique et la glutamine.
  - A fonction basique : tel que la lysine, l'arginine et l'histidine.
- La qualité acide ou basique de ces acides aminés se rapporte à la chaîne latérale.

#### **b- Chaîne latérale cyclique**

Chaîne latérale cyclique peut être:

- Aromatique : tel que la phénylalanine, la tyrosine et la tryptophane.
- Acide  $\alpha$ -iminé : tel que la proline.

#### **2- Polarité de la chaîne latérale R:**

La chaîne latérale R peut être soit polaire soit non polaire

##### **✓ Chaîne latérale polaire**

- Non ionisable : tel que la sérine, la thréonine, l'asparagine, la glutamine, la cystéine et la tyrosine
- Ionisable : tel que l'acide aspartique, l'acide glutamique, la lysine, l'arginine et l'histidine.

##### **✓ Chaîne latérale non polaire**

Le glycolle, l'alanine, la valine, la leucine, l'isoleucine, la méthionine, la phénylalanine, le tryptophane et la proline présentent une chaîne latérale non polaire.

# LES BASES AZOTEES

## I-Définition:

Les bases azotées sont appelées ainsi car elles sont capable de s'associer à un proton  $H^+$  en solution acide. Les bases azotées sont des hétérocycliques dérivées de la purine ou de la pyrimidine. Cinq bases majeures entrent dans la composition des nucléotides et de leurs polymères. Elles vont conférer aux composés biologiques dont elles font partie des propriétés capitales [20].

## II- Classification :

On distingue les bases puriques et les bases pyrimidiques

### 1-Les bases puriques:

Ce sont des bases qui contiennent deux cycles pyrimidique et imidazole tel que l'adénine (6-amino purine) (Figure 1a) et la guanine (2-amino-6-oxopurine) (Figure 1b).

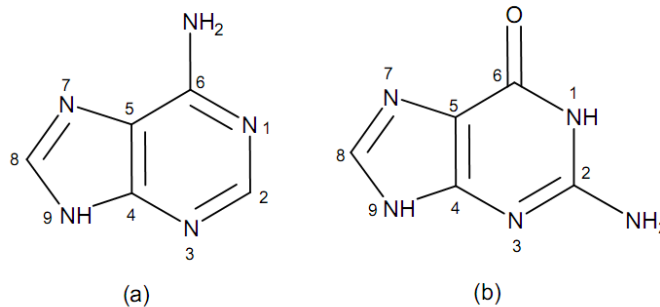
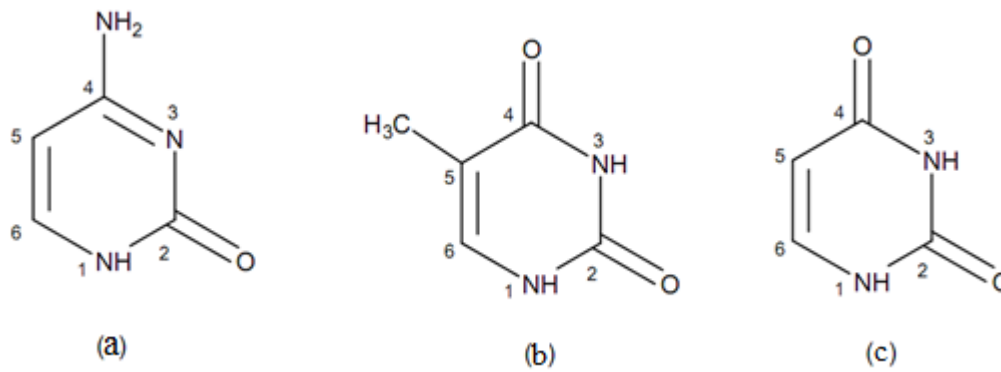


Figure 1 : Structure générale de l'adénine (a) et de la guanine (b).

### 2- Les bases pyrimidiques:

Les nucléobases pyrimidiques sont la cytosine (4-amino-2-oxypyrimidine), l'uracile (2,4-dioxypyrimidine) (dans l'ARN) et la thymine (5-méthyl-2,4-dioxypyrimidine) (dans l'ADN) (Figure 2).



**Figure 2 : Structure de la cytosine(a), de la thymine(b) et de l'uracile(c).**

Les deux bases azotés sont complémentaires deux à deux, une purique s'associe toujours à une pyrimidique : la guanine s'associe avec la cytosine et l'adénine avec la thymine, pour former un brin d'ADN. Les bases azotées complémentaires sont reliées entre-elles par des liaisons hydrogène.

## *Chapitre II*

### *La liaison hydrogène*

# LA LIAISON HYDROGENE

## I-Définition :

La liaison hydrogène est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome donneur fortement électronégatif tels que l'azote (électronégativité :  $\chi = 3$ ), l'oxygène ( $\chi = 3,5$ ) et le fluor ( $\chi = 4$ ), et un atome accepteur similaire faisant partie ou non de la même molécule que celle du donneur. La longueur de la liaison hydrogène est définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes <sup>[21- 22-23]</sup> (Figure 1).

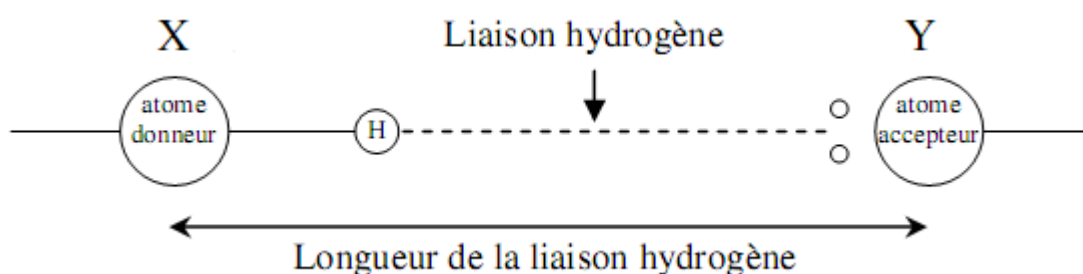


Figure 1 : Représentation schématique de la liaison hydrogène.

## II-Propriétés de la liaison hydrogène:

Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. La force de la liaison hydrogène peut être très différente suivant les valeurs de ces variables, et dépend fortement de la nature de l'atome accepteur A et de l'atome donneur D (charge et électronégativité) ainsi que de l'environnement (contraintes stériques, environnement chimique...). Globalement, l'énergie d'une liaison hydrogène formée entre deux fragments neutres varie de 1 à 65 kJ/mol alors que celle établie entre deux fragments chargés peut aller jusqu'à 190 kJ/mol <sup>[24, 25]</sup>. En moyenne, la force d'une liaison hydrogène équivaut donc à 1/20e de celle d'une liaison covalente classique. De telles différences d'énergie ont conduit certains auteurs à distinguer les liaisons hydrogène dites « fortes » (> 60 kJ.mol<sup>-1</sup>) de celles dites faibles (< 15 kJ.mol<sup>-1</sup>) ou modérées (entre 15 et 60 kJ.mol<sup>-1</sup>) <sup>[26]</sup>.

### 1-Liaison hydrogène forte :

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

## 2-Liaison hydrogène modéré :

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre un atome donneur et un atome 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-Liaison faible :

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

Le tableau ci-dessous, regroupe les caractéristiques des liaisons hydrogène fortes, moyennes et faibles.

**Tableau1:** Caractéristiques des liaisons hydrogène fortes, modérées ou faibles [26].

Type de liaison H	Forte	Modérée	Faible
Energie de la liaison	> 60 kJ.mol <sup>-1</sup>	15 - 60 kJ.mol <sup>-1</sup>	< 15 kJ.mol <sup>-1</sup>
Longueur D...A	2.2 - 2.5 Å	2.5 - 3.2 Å	> 3.2 Å
Longueur H...A	1.2 - 1.5 Å	1.5 - 2.2 Å	> 2.2 Å
Rapport entre les longueurs D-H et H...A	D-H ~ H-A	D-H < H...A	D-H << H...A
Angle DHA (°)	170 – 180	> 130	> 90
Directionnalité	forte	modérée	faible
Type d'interaction prédominante	covalente	électrostatique	Electrostatique / dispersive
Exemples	[F-H-F] <sup>-</sup> , [H <sub>3</sub> N-H-NH <sub>3</sub> ]	HOH...OH <sub>2</sub> , O=C-OH...O=C-OH	C-H...O, C-H...X, N-H...X.

### III-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 peuvent être considérées comme simples et présenteront deux centres (H et A) sont pratiquement linéaires avec un seul accepteur où l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison covalente et une liaison hydrogène (**I**).

Les liaisons hydrogène modérées peuvent impliquer deux accepteurs avec plusieurs modes de liaisons. Si les liaisons présentent la configuration (**II**), elles sont dites liaisons hydrogène à trois centres. 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  $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 360^\circ$ . Les liaisons hydrogène à quatre centres, dans lesquelles il y a présence de trois accepteurs, sont rarement observées dans les structures cristallines (1%). Elles sont présentes quand tous les angles D-H...A sont supérieurs à  $90^\circ$  et que l'interaction H...A est plus longue que celle observée dans les liaisons hydrogène à **trois centres (III)** <sup>[27]</sup>. Les configurations (**IV-A, IV-b, IV-c**) correspondent à des liaisons hydrogène **chélatées** <sup>[28]</sup>. La combinaison de deux configurations à trois centres conduit à une configuration **bifurquée**, où ces liaisons à trois centres ne sont pas coplanaires et font un angle de l'ordre de  $50^\circ$  (**VI, VII**) <sup>[29]</sup>, Dans la configuration (**VII**) l'atome d'hydrogène est désordonné elle est dite liaison hydrogène **tandem** <sup>[30]</sup>.

La liaison hydrogène est dite intramoléculaire (**VIII**) et quand ils font partie de deux molécules différentes, la liaison hydrogène est dite intermoléculaire <sup>[31]</sup> (Figure 2).

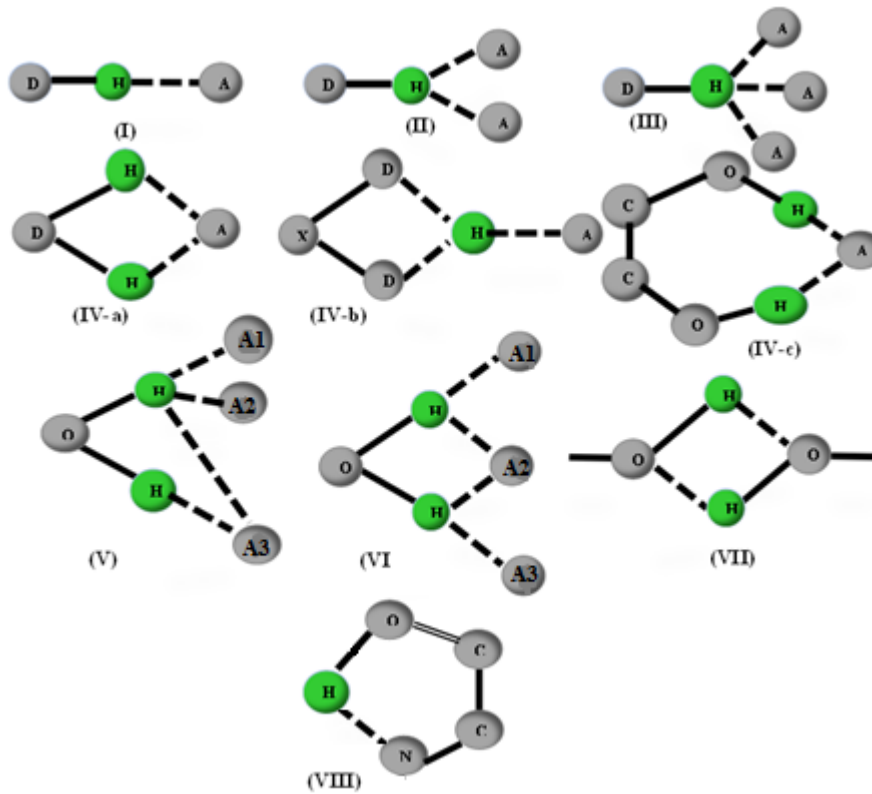


Figure 2 : Les différentes configurations des liaisons hydrogène.

#### IV- La théorie des graphes :

Le rôle des liaisons hydrogène dans la détermination de l'empilement de motifs des molécules dans les cristaux, exige la compréhension de l'association des systèmes des liaisons hydrogène, pour ce là, la pratique la plus commune est de fournir une table de liaisons d'hydrogène de distances D...A ou de longueurs H...A et des angles de liaisons vers une molécule centrale. Ceci est généralement accompagné d'un diagramme d'empilement moléculaire dans lequel les liaisons hydrogène sont indiquées. Pour les structures complexes, il est plus difficile, si ce n'est impossible, de suivre la connexion de la chaîne ou bien le cycle de liaisons hydrogène dans ces figures. Pour mieux observer la connexion des liaisons hydrogène, l'enchaînement adéquat des liaisons doit être suivi à partir de chaque molécule vers sa voisine qui lui est reliée systématiquement. Pour simplifier le modèle, un schéma graphique est utilisé, dans lequel tous les atomes peuvent être omis excepté ceux inclus dans les liaisons hydrogène. Avec des structures cristallines plus complexes, ceci devient de plus en plus difficile et les méthodes schématiques qui ne montrent que la connexion des structures de liaisons hydrogène peuvent être utilisées. Un diagramme bidimensionnel a été proposé par Ravishanker, Vijayakumar, et Berveridge <sup>[32]</sup> pour représenter les liaisons hydrogène des protéines, ces diagrammes manquent d'informations, mais sont utiles pour relier les modèles



d'autres structures similaires. Le besoin d'une méthode systématique pour relier et corrélérer les liaisons hydrogène a conduit Kuleshova et Zorki <sup>[33]</sup>, à proposer l'approche du graphe, cette méthode fut décrite et développé par Etter <sup>[34]</sup>, Etter, MacDonald et Bernstein <sup>[35]</sup>, Bernstein <sup>[36]</sup>, qui a appliqué la théorie des graphes de reconnaître, puis utiliser, les caractéristiques de la liaison hydrogène à la compréhension et la conception des cristaux moléculaires. Cela fournit une description de liaisons hydrogène en termes de chaînes infinies (**C**), cycles (**R**), chaînes finies (**D**) et liaisons intramoléculaires (**S**). Le nombre de donneurs (*d*) et d'accepteurs (*a*) peut être déterminé et le nombre de liaisons hydrogène symétriquement indépendantes dans le modèle peut être dénombré (*n*). La combinaison de ces symboles forme le graphe des liaisons hydrogène  $G^a_d(n)$  (où  $G = C, R, D$  ou  $S$ ). L'établissement du graphe du modèle des liaisons hydrogène passe par plusieurs étapes:

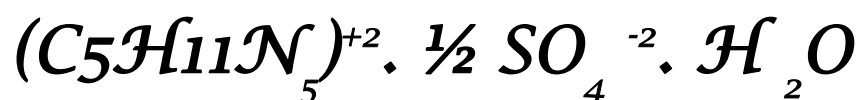
- 1- Repérage des différentes liaisons hydrogène symétriquement indépendantes.
- 2- Identification du motif de chaque liaison en utilisant les notations décrites ci-dessus.
- 3- Détermination du graphe unitaire du modèle des liaisons hydrogène.
- 4- Détermination du graphe binaire ou deuxième niveau du modèle des liaisons hydrogène en combinant les différentes liaisons.

# *Partie II*

# *Chapitre I*

*Synthèse, étude structurale et  
liaisons hydrogène du nouveau  
composé*

*Adéninium hémisulfate  
hydrate*



## I-introduction:

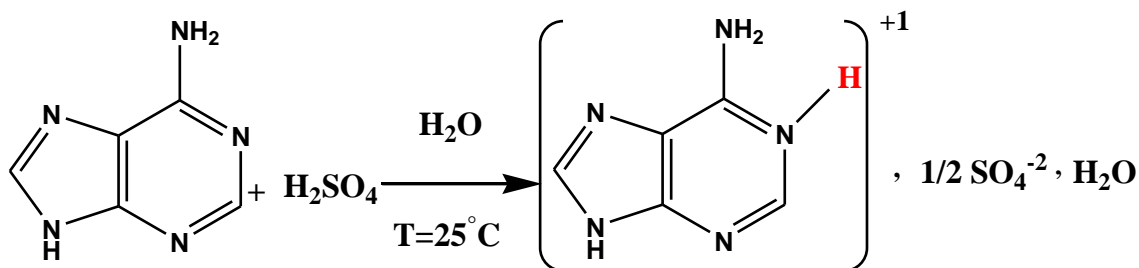
L'adénine est un composé essentiel du vivant. On la retrouve partout dans le corps, seule ou agencée à plusieurs autres molécules différentes. Cette base azotée existe dans les acides nucléiques, dans certaines vitamines dans les coenzymes et dans les antibiotiques.

Dans le but d'étudier les interactions qu'établit cette base purique et surtout les liaisons hydrogène, une série de synthèses utilisant l'adénine a été réalisée. Cette série de synthèse a abouti à un nouveau composé hybride qui est l'adéninium hémisulfate hydrate qui fait l'objet de cette étude.

## II - Partie expérimentale:

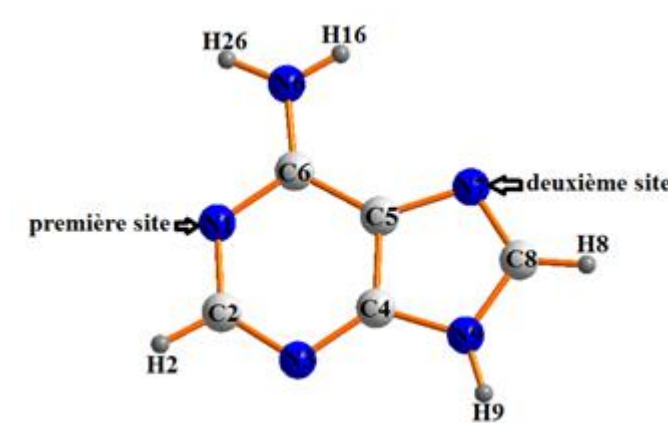
### II-1- Synthèse:

Le composé adéninium hémisulfate hydrate a été synthétisé par voie aqueuse, en dissolvant la nucléobase purique adénine dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (1M). Ce mélange est maintenu sous agitation pendant 30 minutes à une température de 25°C. Après plusieurs semaines d'évaporation lente, des cristaux de couleur blanche sont apparus.



### II-2- Protonation du cation organique :

L'utilisation de l'acide sulfurique fort laisse prévoir une libération complète du proton, ce qui conduit par conséquent à la protonation de la matrice organique sur les sites susceptibles d'accepter un proton. L'adénine possède trois sites principaux accessibles à la protonation en milieu acide à savoir les atomes d'azote N1 et N7 de la pyrimidine et du pseudo cycle imidazole respectivement et le groupement amine; elle peut donc de ce fait, être mono, ditprotonée (Figure1). La basicité de ces sites diminue dans l'ordre  $\text{N1} > \text{N7}$  [ $\text{pK}_a(\text{N1}) = 4,19$  et  $\text{pK}_a(\text{N7}) = 3,5$ ]. Donc le premier site qui peut recevoir un proton est l'atome d'azote N1.



**Figure 1 : Sites de protonation de l'adénine.**

La protonation de ces sites est mise en évidence par la variation des distances et des angles autour de l'atome basique. Dans le présent travail, la protonation a eu lieu sur le premier site basique. L'étude comparative des distances et angles de liaison de l'adénine, du présent travail et du composé Bis(adéninium) bis(hydrogensulfate) sulfate<sup>[7]</sup>, confirme la monoprotation du cation organique adéninium (Tableau 1).

**Tableau1: Comparaison des distances (Å) et des angles (°).**

	<b>Adénine</b>	<b>Adéninium hémisulfate hydrate</b>	<b>Bis(adéninium) bis(hydrogensulfate) sulfate<sup>[7]</sup></b>
<b>Distances (Å)</b>			
<b>N(1)-C(2)</b>	<b>1.332</b>	<b>1.349(3)</b>	<b>1.363(3)</b>
<b>C(6)-N(1)</b>	<b>1.346</b>	<b>1.355(3)</b>	<b>1.365(3)</b>
<b>C(5)-N(7)</b>	<b>1.388</b>	<b>1.379(3)</b>	<b>1.380 (3)</b>
<b>N(7)-C(8)</b>	<b>1.297</b>	<b>1.310(3)</b>	<b>1.324(3)</b>
<b>Angles (°)</b>			
<b>C(6)-N(1)-C(2)</b>	<b>119.8</b>	<b>122.0(2)</b>	<b>123.81(19)</b>
<b>C(8)-N(7)-C(5)</b>	<b>104.4</b>	<b>104.0(2)</b>	<b>107.59(18)</b>

### **III - Etude cristallographique :**

#### **III -1 - Enregistrement des intensités :**

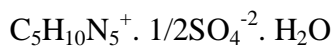
La collecte des données a été réalisée à 100K sur un diffractomètre à quatre cercles Brucker APPEX II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène. Les conditions d'enregistrement et les paramètres de la maille sont consignés dans le tableau I.

#### **III -2 -Résolution et affinement de la structure :**

L'étude structurale a été réalisée à l'aide de l'ensemble de programme disponible dans le logiciel WingX<sup>[37]</sup>. Le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir(2002)<sup>[38]</sup>. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différences et affinés en mode rigide. Après une série d'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97<sup>[39]</sup>, en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes, conduit aux facteurs de reliabilités non pondéré  $R = 3.9\%$  et pondéré  $R_w = 9.7\%$  avec une estimée de la variance de 1.142 (tableau II). Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique, les distances et angles de liaisons de tous les atomes sont consignés dans les tableaux (1, 2, 3 et 4) (annexe I).

**Tableau II :** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et affinement de la structure.

**Données cristallographiques :**



Monoclinique  $P2_1/m$

$a = 5.2704(2) \text{ \AA}$

$b = 20.0540(6) \text{ \AA}$

$c = 7.7444(2) \text{ \AA}$

$\beta = 103.635(2)^\circ$

$V = 795.46(4) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$D_x = 1.697 \text{ g/cm}^3$

$F000 = 424$

Radiation  $K\alpha$  du Mo,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Maille à partir de 4479 réflexions

$\theta = 2.71-25.06^\circ$

$\mu = 0.264 \text{ mm}^{-1}$

$T = 100\text{K}$

parallélépipède, transparents

Dimensions du cristal  $0.08 \times 0.1 \times 0.3 \text{ mm}^3$

**Conditions d'enregistrement :**

Diffractomètre BRUCKER APEX II

KappaCCD

Réflexions indépendantes : 1450

Réflexions mesurées: 4479

Réflexions avec  $I > 2s(I)$ : 1404

$R_{int} = 0.0136$

$h = -6 \rightarrow 6$

$k = -23 \rightarrow 23$

$l = -9 \rightarrow 9$

**Affinement**

Affinement en  $F^2$

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0352$

$R_w(F^2) = 0.0812$

$S = 1.172$

1450 Réflexions

136 Paramètres

$w = 1/[s^2(Fo^2) + (0.0208 P)^2 + 0.8811P]$

$P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$

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

$\Delta\rho_{max} = 0.36 \text{ e \AA}^{-3}$

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

#### IV- Description de la structure:

L'unité asymétrique de la structure étudiée est constituée d'une entité cationique monoprotinée adéninium, d'une entité anionique sulfate et de deux molécules d'eau. La jonction entre ces entités est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et faibles (Figure2).

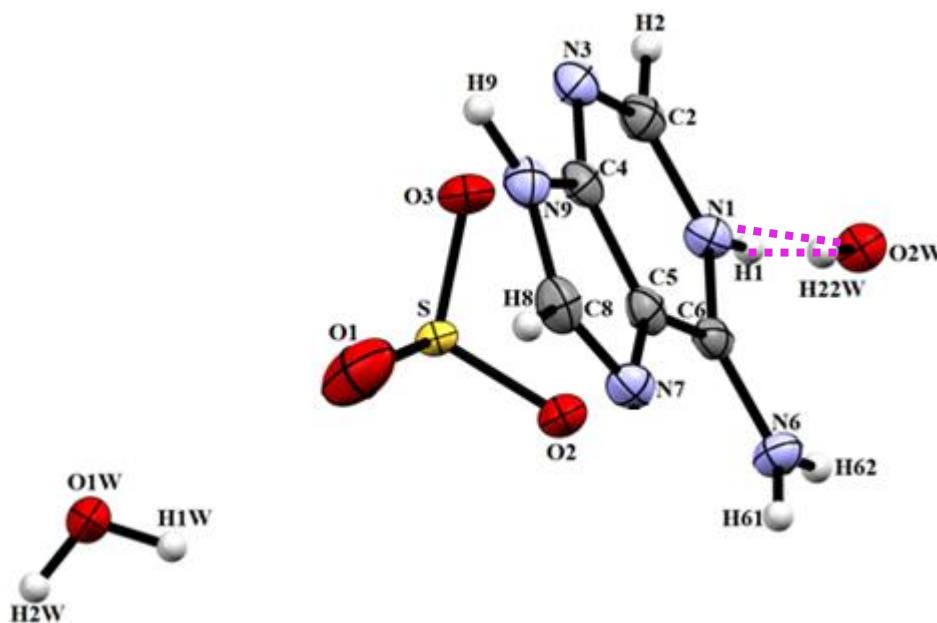


Figure 2: ORTEP-3 <sup>[43]</sup>. L'unité asymétrique de l'Adéninium sulfate dihydrate

Les atomes de soufre et d'oxygène (S, O1, O3 et O2w) respectivement de l'anion sulfate et la molécule d'eau H<sub>2</sub>O(2) ; et la molécule d'eau H<sub>2</sub>O(1), occupent une position spéciale 2e, sur le miroir du groupe d'espace P2<sub>1</sub>/m (Figure 3).

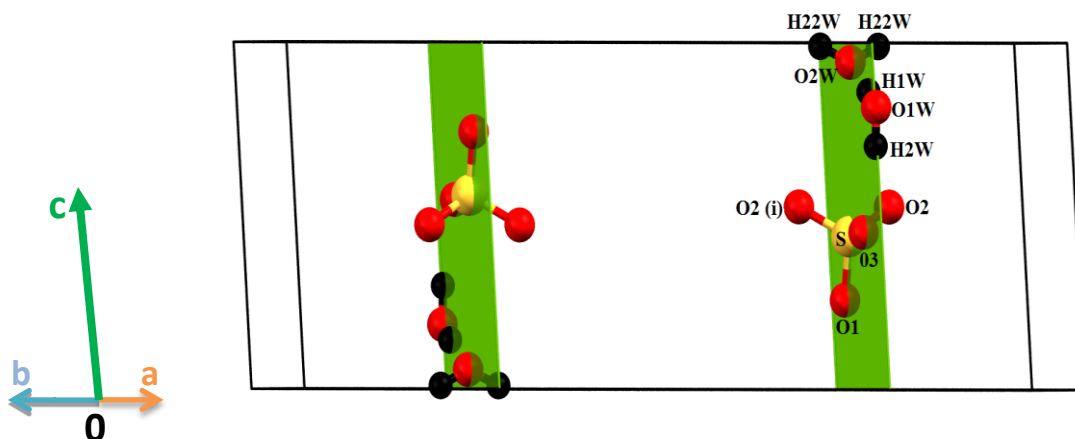
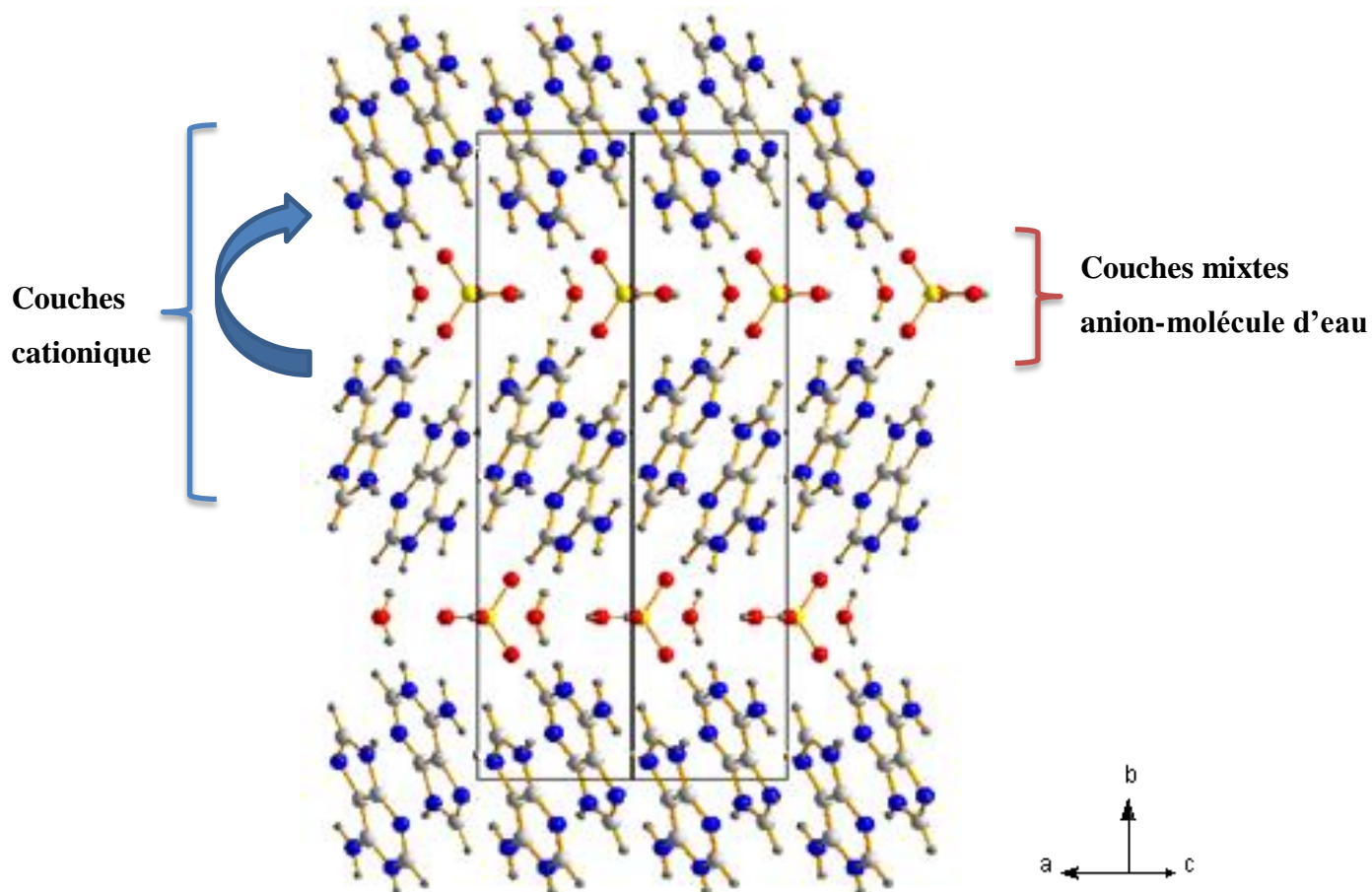


Figure 3: Les positions spéciales des atomes de soufre et oxygène



L'empilement cristallin de la structure adéninium hémisulfate hydrate est constitué par un enchaînement de couches cationiques suivant les deux plans (011) et (0-11) à  $b = 0$  et  $1/2$ , formant entre eux un angle de  $136.62(3)^\circ$ . Entre ces couches, s'insèrent des couches mixtes anion sulfate-molécules d'eau, à  $b = 1/4$  et  $3/4$  (Figure 4).



**Figure 4: Vue en perspective de la structure de l'adéninium hémisulfate hydrate.**

### V -Liaisons hydrogène:

La structure cristalline du composé étudié est principalement construite sur la base d'un réseau tridimensionnel qui présente dix liaisons hydrogène, dont huit moyennes de type: O-H...N et N-H...O entre cation-molécules d'eau, N-H...N entre cations et O-H...O entre anion-molécules d'eau; et trois liaisons faibles de type C-H...O entre cations-anion (Tableau II).

**Tableau II : Liaisons hydrogène du composé adéninium hémisulfate dihydrate.**

Liaisons hydrogène	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A(°)
N1-H1...O2W	0.860	1.860	2.708(2)	167.63
N6-H62...O1W <sup>(xii)</sup>	0.860	2.340	3.179(2)	166
N9 - H9...N3 <sup>(xv)</sup>	0.860	2.05	2.876(3)	162
N6-H61...N7 <sup>(xvi)</sup>	0.860	2.1	2.924(2)	162
O1W-H1W...O3 <sup>(ii)</sup>	0.849	2.23(3)	2.982(3)	150(5)
O1W-H2W...O2W <sup>(vii)</sup>	0.840	1.910(4)	2.748(3)	177(4)
O2W-H22W...N1	0.832	1.889(2)	2.708(2)	168.20(5)
C2-H2...O1 <sup>(vi)</sup>	0.930	2.480	3.394(3)	166
C2-H2...O2 <sup>(i)</sup>	0.930	2.520	3.258(3)	137
C8- H8...O2 <sup>(x)</sup>	0.930	2.400	3.026(3)	124

*Code de symétrie :* (vi)  $1-x+, y, z$ ; (vii)  $1+x, y, 1-z$ ; (x)  $1-x, -1/2+y, 1-z$ ; (xii)  $x, y, 1+z$ ; (xv)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (xvi)  $2-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $1+x, y, z$ ; (i)  $-1+x, 3/2-y, z$ .

#### **V -1: Environnement du cation adéninium:**

Le cation adéninium est entouré par deux cations AdenH<sup>+</sup>, deux anions sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et deux molécules d'eau, établissant ainsi huit liaisons hydrogène, dont deux de type N-H...O, trois de type N-H...N, une de type O-H...N et trois de type C-H...O. Toutes ces liaisons sont à deux centres, sauf celle mettant en jeu l'atome d'hydrogène H2 qui forme une liaison hydrogène à trois centres chélatée avec les atomes O1 et O2 de l'anion sulfate (Figure 5).

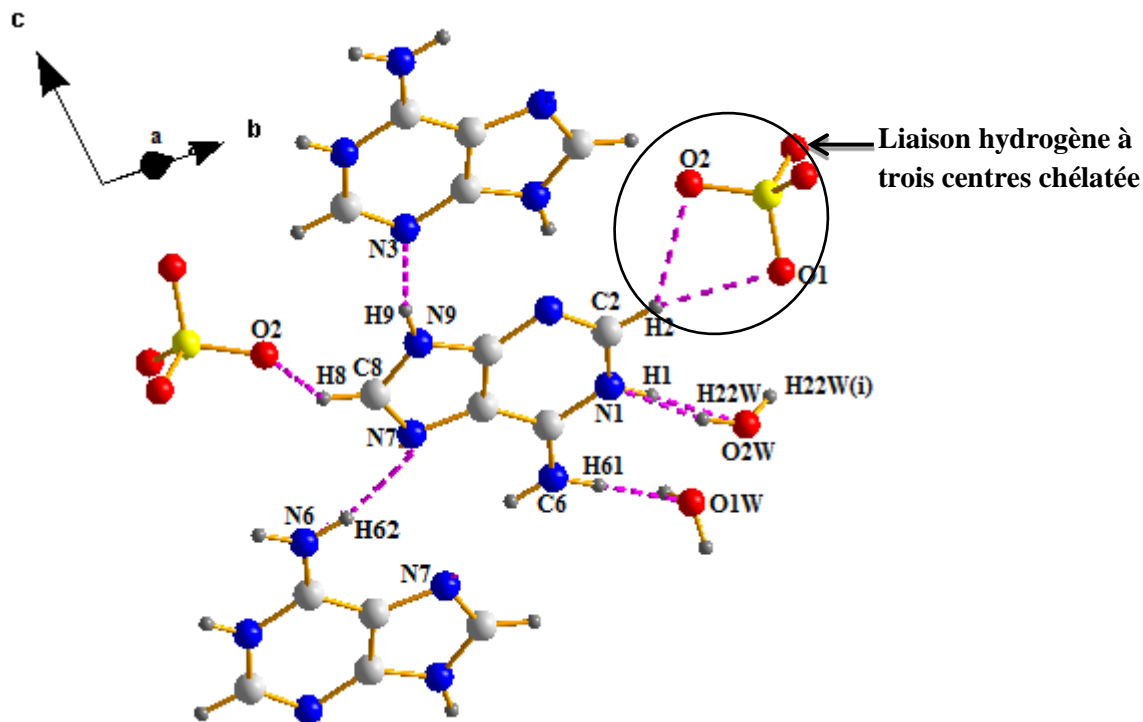


Figure 5: Environnement du cation adéninium.

#### V-2- Environnement des molécules d'eau:

La présence de molécules d'eau dans les composés hybrides les enrichit en liaisons hydrogène. En plus des liaisons établies avec le cation AdenH<sup>+</sup> décrits précédemment, les molécules d'eau présentent une liaison moyenne entre elles, et une liaison entre molécule d'eau-anion (Figure 6). Ces deux liaisons sont à deux centres.

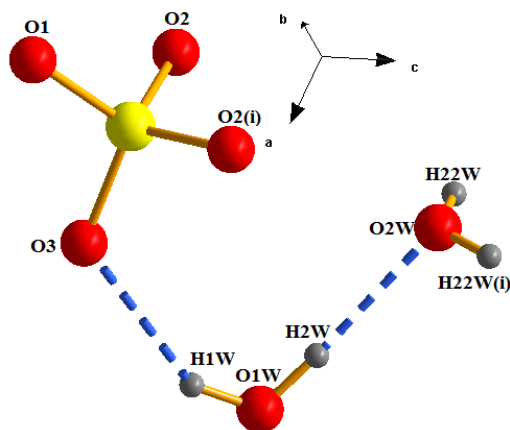


Figure 6 : Environnement des molécules d'eau

### V-3-Graphes et motifs des liaisons hydrogène :

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires du composé adéninium hémisulfate hydrate a mis en évidence la présence de cinq types de liaisons hydrogène à savoir: N-H...N, N-H...O, O-H...N, O-H...O, et C-H...O.

#### V-3-1-Liaisons hydrogène de type N-H...N :

Le composé étudié présente deux liaisons hydrogène de type N-H...N entre cations. Les liaisons notées **a**, **b**, forment chacune un cycle noté respectivement  $R^2_2(8)$  et  $R^2_2(10)$ , suite à l'existence d'un centre d'inversion **i** (Figure 7). Le graphe unitaire  $N_1$  est noté :  $N_1 = R^2_2(8)R^2_2(10)$ .

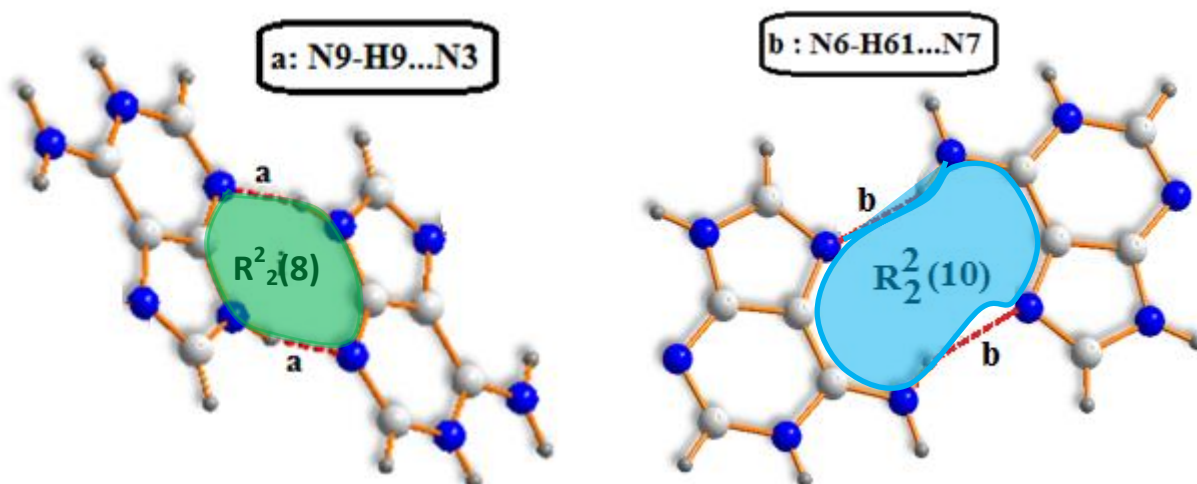


Figure 7 : Motifs des liaisons hydrogène de type N-H...N.

Ces liaisons forment ainsi des chaînes de dimères cationiques (Figure 8a), qui se déploient suivant les deux plans (011) et (0-11). La combinaison binaire de ces liaisons, conduit à des chaînes infinies  $C_2^2(10)$  (Figure 9a), qui assurent la jonction entre les cations appartenant à la même couche (Figure 8b)

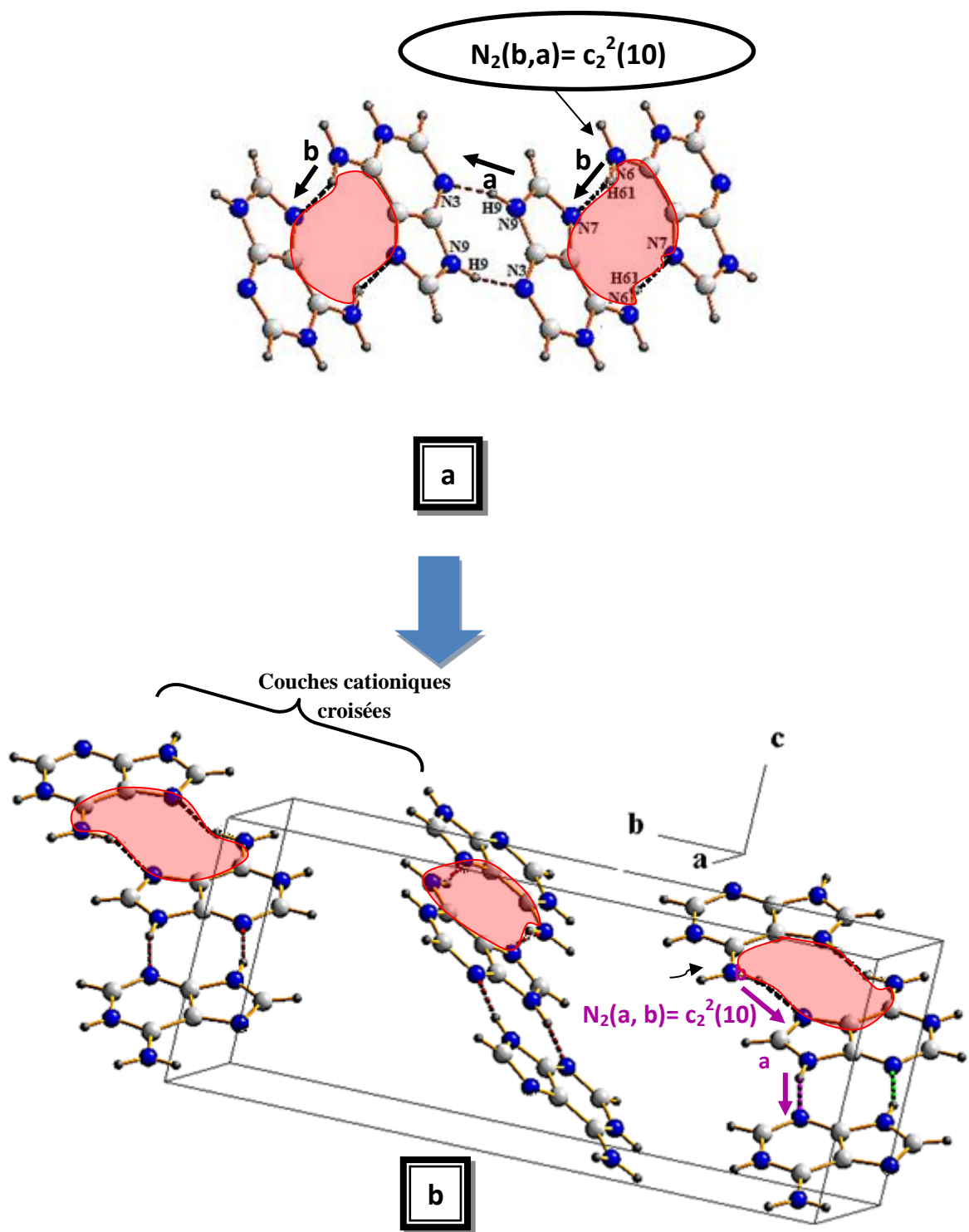


Figure 8 : Dimères cationiques et modèle de la liaison N-H...N entre cations adéninium.

### V-3-2-Liaisons hydrogène de type N-H ...O :

La structure étudiée présente deux liaisons hydrogène moyennes de type N-H...O entre cations-molécules d'eau. Ces liaisons hydrogène notés (**d**, **e**) ont comme motif **D**. Le graphe unitaire s'écrit :  $N_1=DD$  (figure 9a). La combinaison binaire, donne un cycle  $R_4^2(12)$  qui assurent la jonction entre les différentes couches cationiques croisées (figure 9-b).

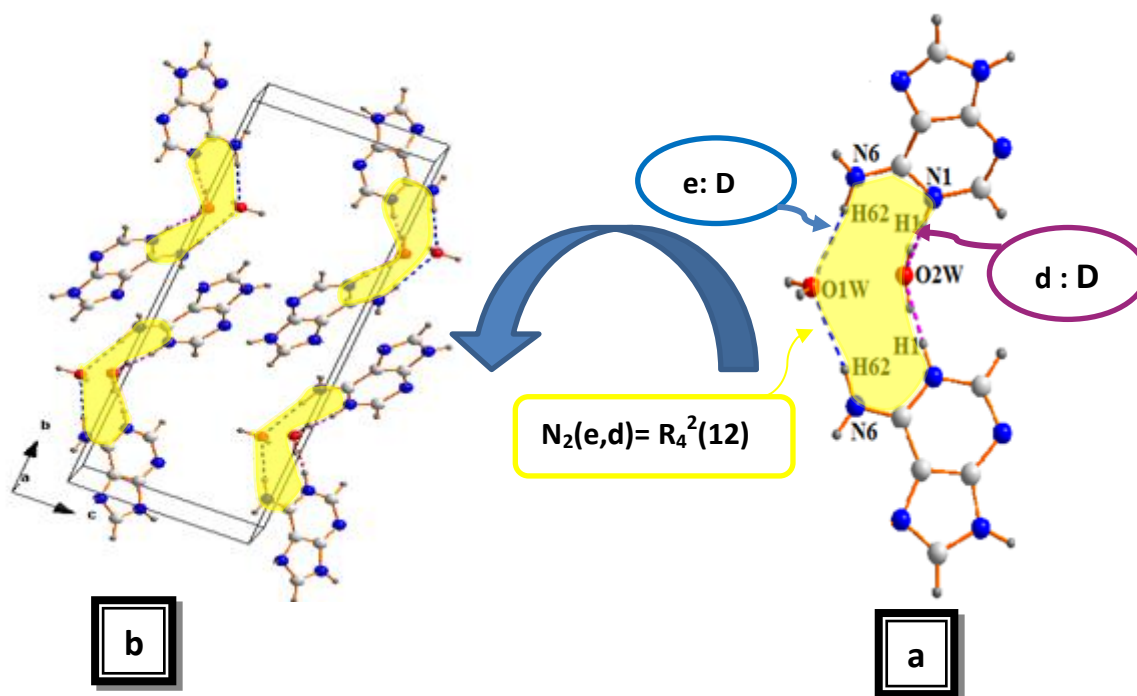
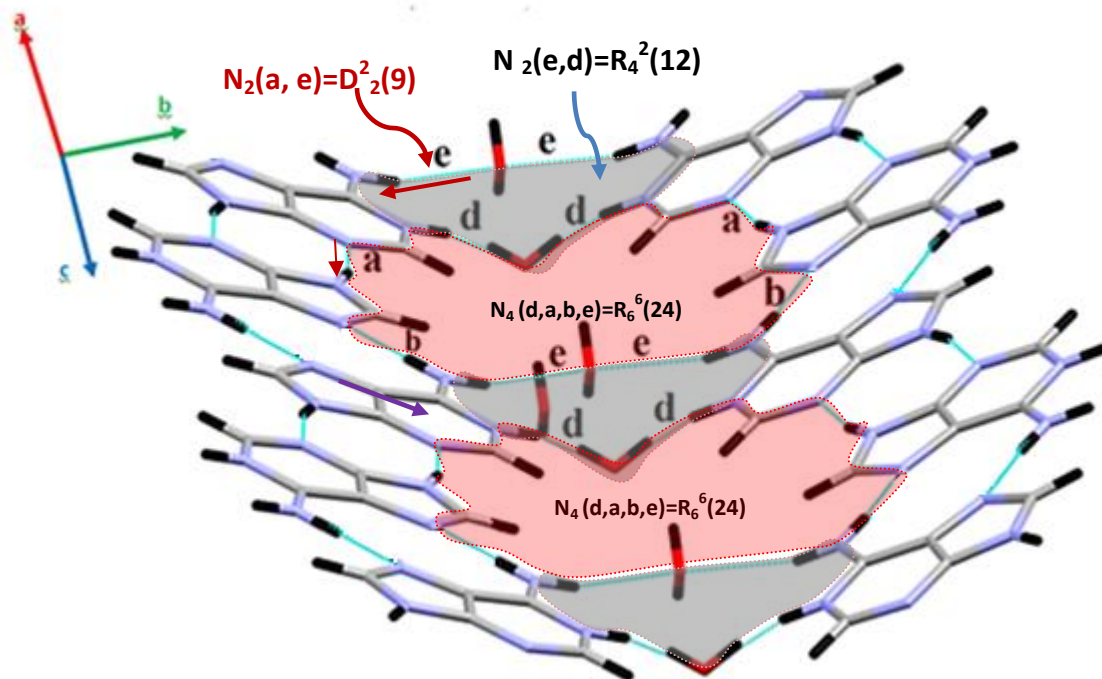


Figure 9 : Motifs et graphe binaire de la liaison N-H...O

La combinaison binaire et quaternaire des liaisons hydrogène de type N-H...N et N-H...O respectivement entre cations et entre cations-molécules d'eau donne des chaînes finies et des cycles qui assurent la jonction entre les cations molécules d'eau et entre les couches cationiques croisées (Figure 10).



**Figure 10: Graphe binaire et quaternaire des liaisons hydrogène de type N-H...O et N-H...N.**

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

La structure du composé adéninium hémisulfate hydrate est assurée par deux liaisons hydrogène moyennement fortes et modérées de type O-H...O, qui sont établies entre anions-molécules d'eau et entre molécules d'eau. Ces liaisons sont sous forme de chaînes finies notées **D**. Le graphe unitaire s'écrit:  $N_1 = \mathbf{DD}$ . La combinaison binaire de ces deux liaisons forme une chaîne finie  $\mathbf{D}^2_1$  (**5**) (Figure 11), ce qui conduit à des couches mixtes anion sulfate-molécules d'eau qui se déploient le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $b = 1/4$  et  $3/4$ .



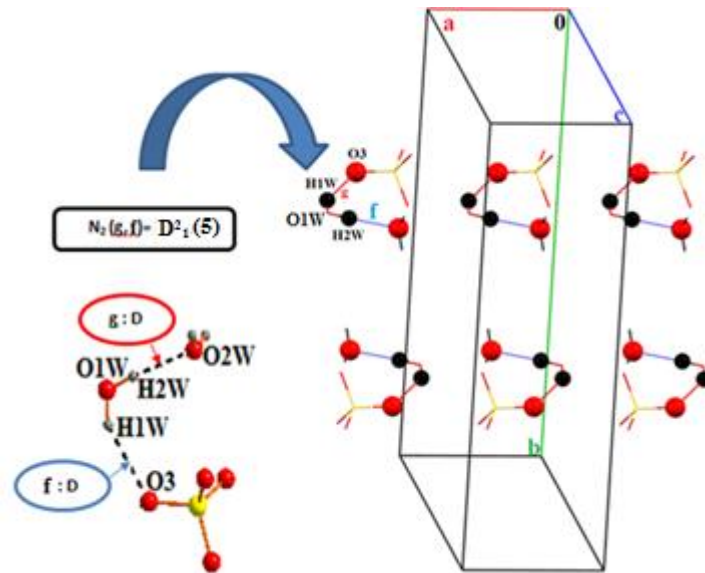


Figure 11: Motifs et graphe binaire des liaisons hydrogène de type O-H...O.

Ces couches mixtes assurent la jonction entre les couches cationiques croisées via des chaînes finies  $D_2^1(5)$  et des cycles  $R_3^2(8)$ , suite à la combinaison binaire et ternaire des liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...O (Figure12).

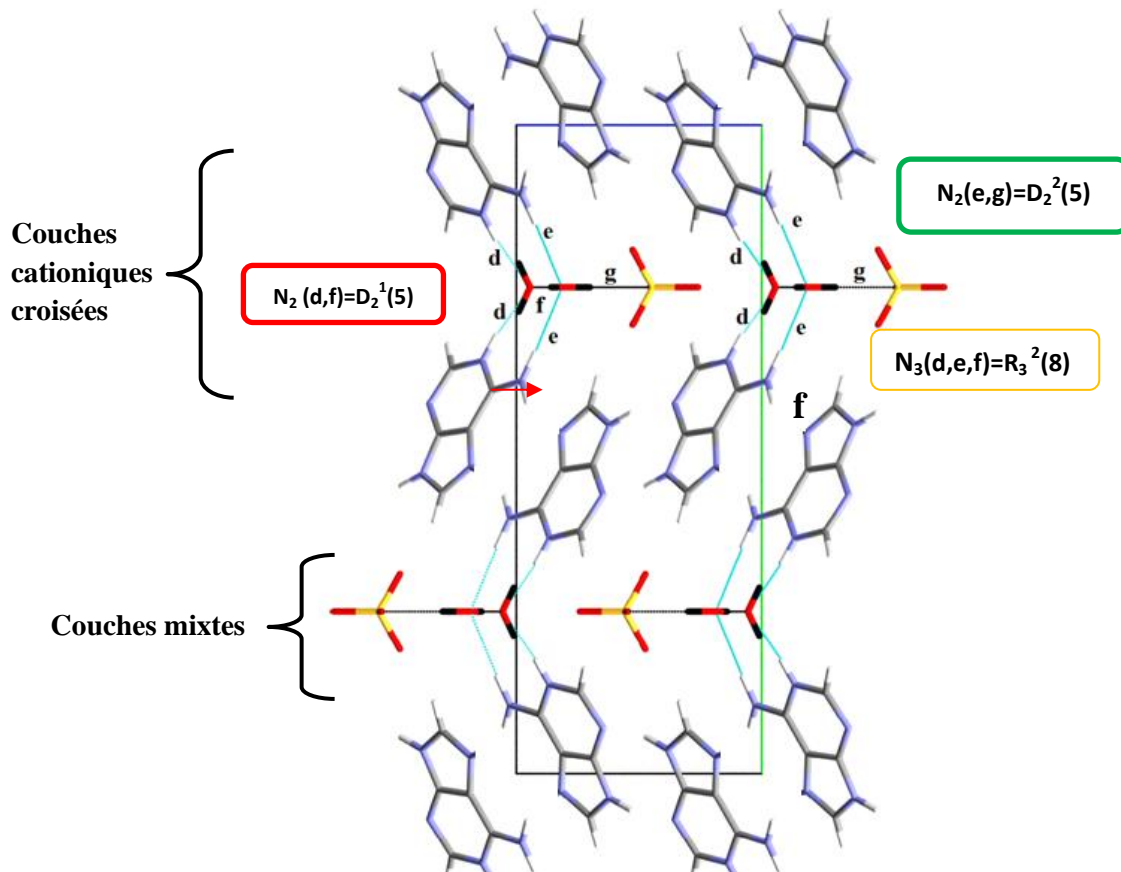
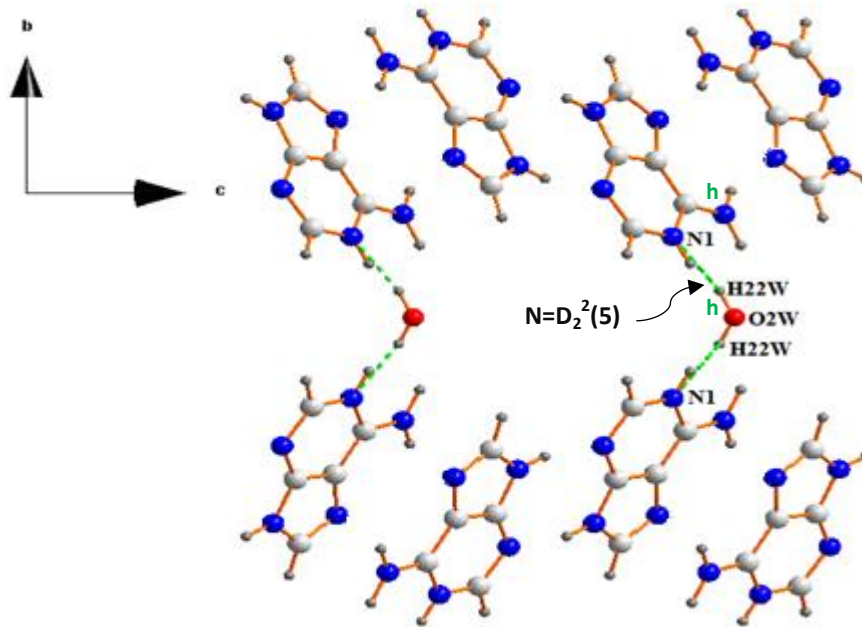


Figure 12 : Graphe binaire et tertiaire des liaisons N-H...O et O-H...O



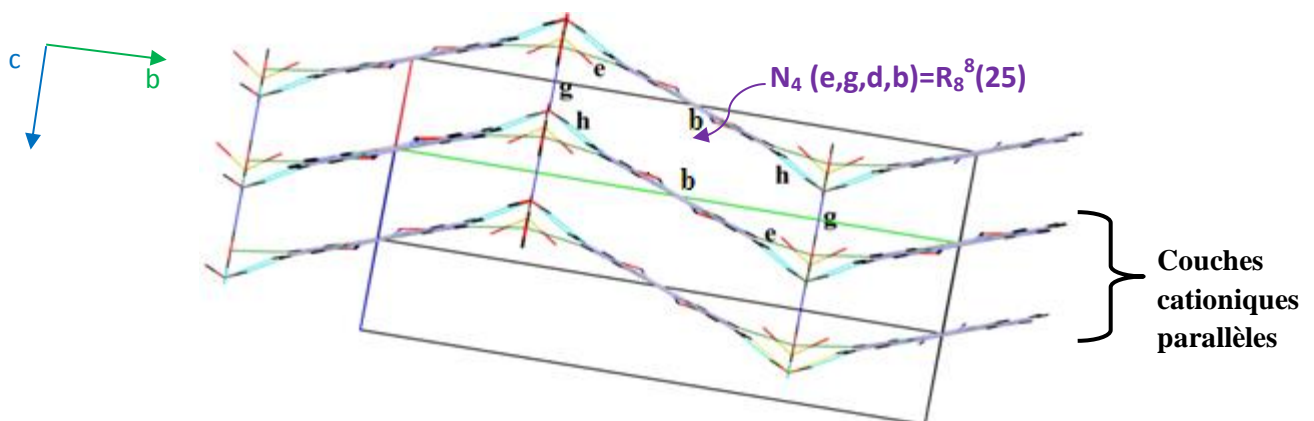
### V-3-4-Liaisons hydrogène de type O-H ...N :

La structure étudiée, présente une seule liaison hydrogène modérée de type O-H...N, qui est établie entre cation-molécule d'eau. Cette liaison est sous forme de chaîne finie notée **D** (Figure 13). Le graphe unitaire s'écrit :  $\mathbf{N1} = \mathbf{D}$ . Cette liaison assure aussi la jonction entre les couches cationiques croisées.



**Figure 13: Motif de la liaison hydrogène de type O-H...N.**

La cohésion entre les couches cationiques parallèles est assurée par la combinaison quaternaire des liaisons hydrogène de type N-H...N, N-H...O, O-H...O et N-H...O formant des cycles  $\mathbf{R}_8^8(25)$  qui se déploie en zig-zag le long de l'axe  $\vec{b}$  (Figure 14).



**Figure 14 : Graphe quaternaire des liaisons hydrogène de type O-H...N, O-H...O et N-H...N, jonction entre couches cationiques parallèles.**

### V-3-5-Liaisons hydrogène de type C-H...O :

L'édifice cristallin est renforcé par trois liaisons hydrogène faibles de type C-H...O. Ces interactions intermoléculaires qui sont établies cation-anion ont comme motif **D**. le graphe unitaire des ces liaisons est noté  $N_1 = \mathbf{DDD}$ .

La jonction entre les dimères cationiques appartenant à la même couche et entre les dimères cationiques croisées est renforcée respectivement via des cycles  $R_2^4(16)$ ,  $R_2^4(20)$  et  $R_1^2(5)$ , suite à la combinaison binaire de ces trois liaisons notés **i**, **j**, **k** (Figure 15),

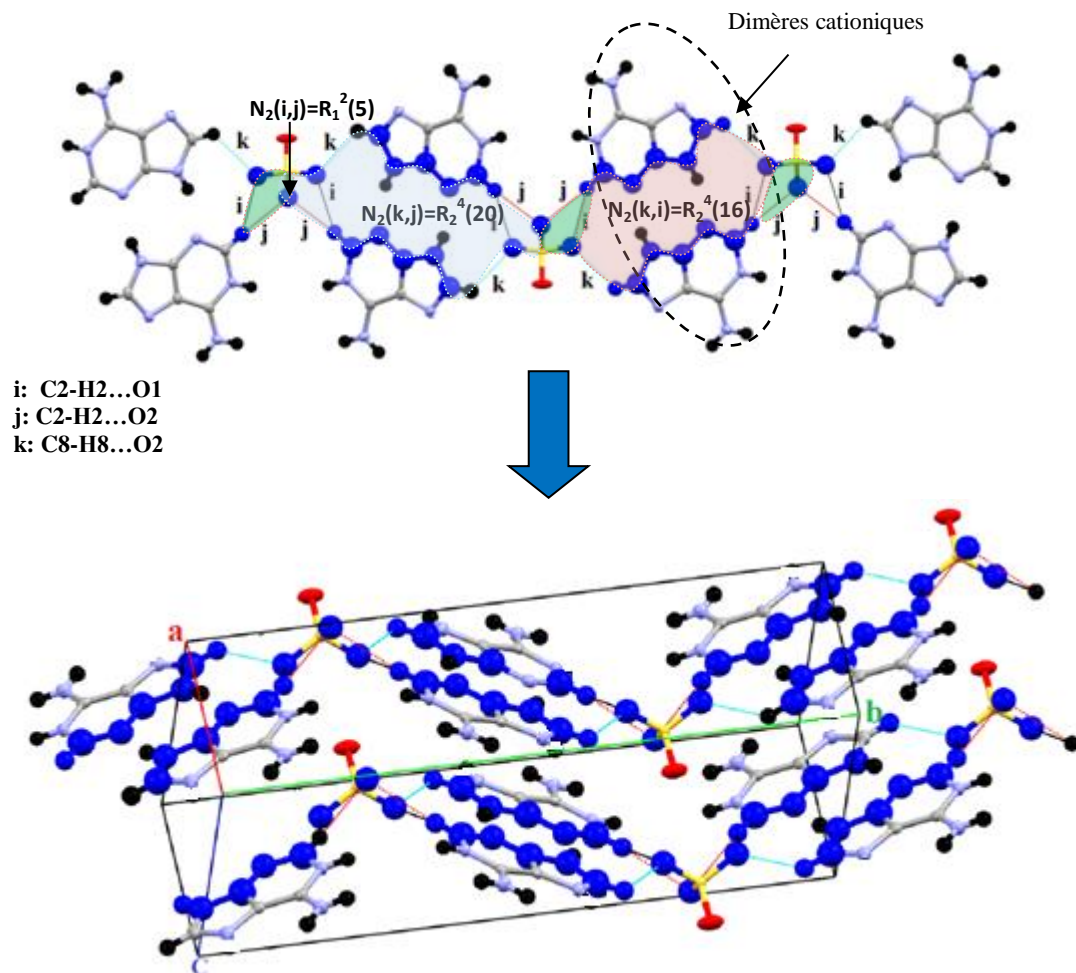
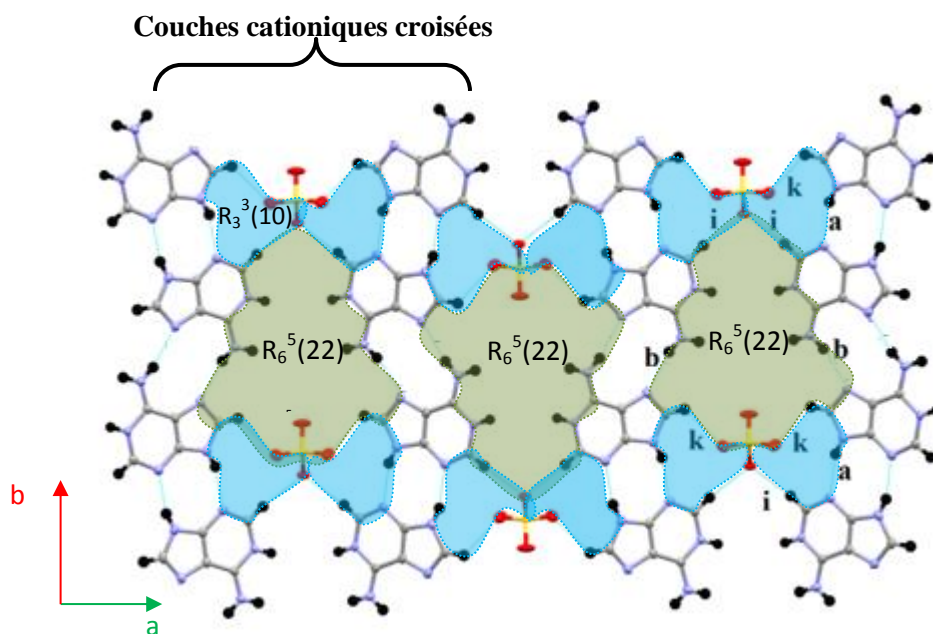


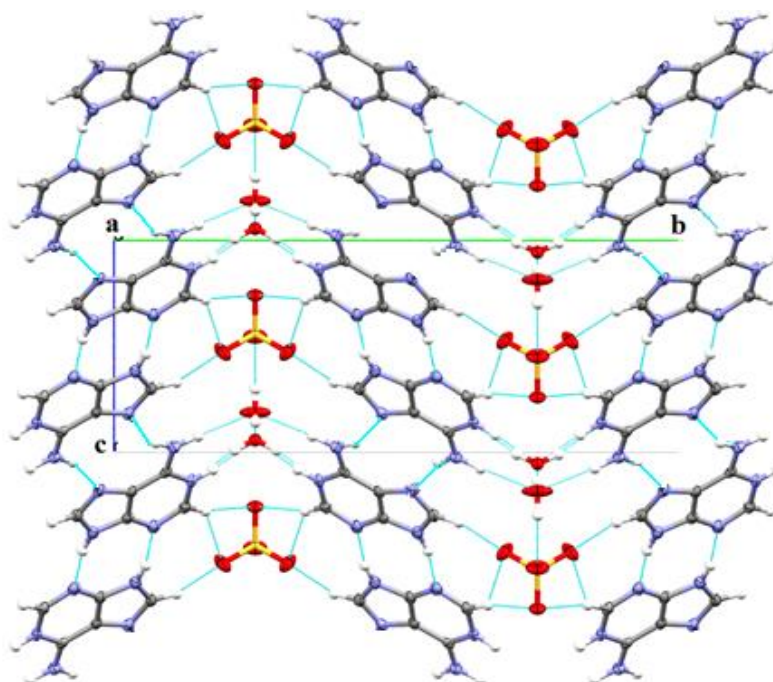
Figure 15 : Motifs et un graphe binaire de la liaison C-H...O.

La combinaison binaire, ternaire et quaternaire des liaisons hydrogène de type N-H...N et C-H...O donne naissance à des cycles  $R_3^3(10)$  et  $R_6^5(22)$  suivant les deux axes cristallographiques  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  (Figure16) qui renforce la jonction entre les différentes couches cationiques croisées et les anions.



**Figure 16 : Graphe, ternaires et quaternaire  
des liaisons hydrogène de type C-H...O et N-H...N.**

L'association des cinq types de liaisons hydrogène à savoir : N-H...N, N-H...O, O-H...O, O-H...N et C-H...O conduit à un réseau tridimensionnel qui assure la jonction entre les différentes entités et maintient la stabilité de la structure (Figure 17).



**Figure 17 : Réseau de liaisons hydrogène dans le composé.**

Le composé adéninium hémisulfate hydrate présente 10 liaisons hydrogène moyennes et faibles. Le graphe unitaire s'écrit :  $N1 = DDDDDDDDD R^2_2(8) R^2_2(10)$ .

La combinaison de toutes les liaisons, donne une infinité de graphes à plusieurs niveaux, la combinaison binaire donne des chaînes finies et des cycles avec des degrés variables (tableau VI Annexe IV). Ainsi la cohésion du cristal est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène

#### VI - Étude comparative :

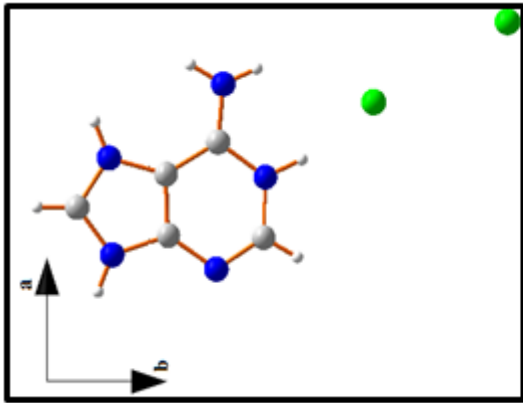
L'étude comparative effectuée entre les composés : adéninium dichloride <sup>[41]</sup> et le présent travail fait ressortir que:

- Les deux composés cristallisent dans des groupes d'espace différents (Voir tableau III).

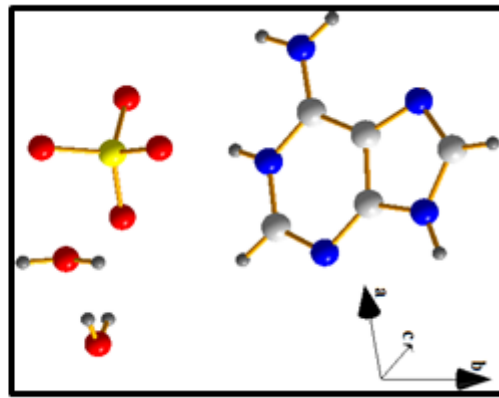
**Tableau III : Données cristallographiques des deux composés.**

Composés	Groupe d'espace et Z	Paramètres de maille
Adéninium dichloride	Orthorhombique, Pnma, Z=4	a =13.4405 (11) Å b =6.4774(5) Å c =9.3684(7) Å V= 815.61(11) Å <sup>3</sup>
Adéninium hémisulfate hydrate	Monoclinique, P2 <sub>1</sub> /m , Z=4	a =5.2704(2) Å b =20.0540(6) Å c =7.7444(1) Å β =103.635 (2) ° V= 795.64 (4) Å <sup>3</sup>

- L'unité asymétrique est formée d'une matrice organique diprotonée sur les deux sites N1 et N7 pour le composé adéninium dichloride, et monoprotoneé sur le site N1 du présent travail (Figure 18).



adéninium dichloride



adéninium hémisulfate hydrate

Figure 18 : L'unité asymétrique de deux composés.

- Les entités cationiques ne présentent pas le même environnement. On note l'absence des liaisons hydrogène à trois centres chélatée dans le composé adéninium dichloride (Figure 19a), ce dernier présente, une liaison à trois centres mise en jeu entre les atomes H4, Cl1 et Cl2 et deux liaisons chélatées, mise en jeu respectivement entre les atomes H2, H6, Cl1 et H3 H7, Cl2. Ceci est principalement dû à la différence des deux anions chlorure et sulfate d'une part, et à la présence de deux molécules d'eau dans le composé étudié d'autre part.

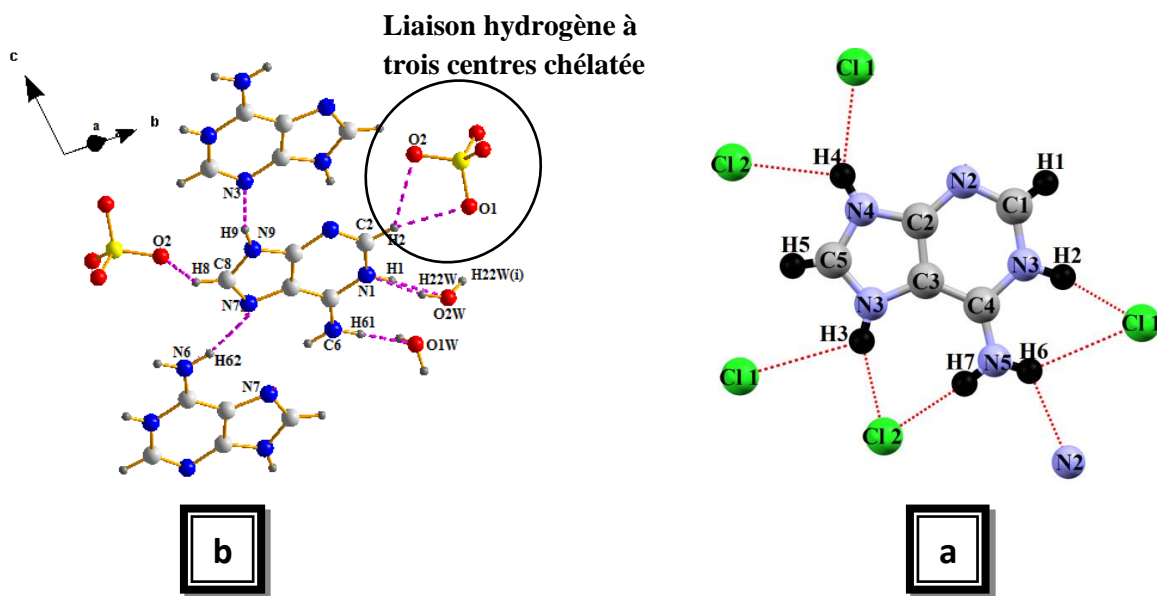
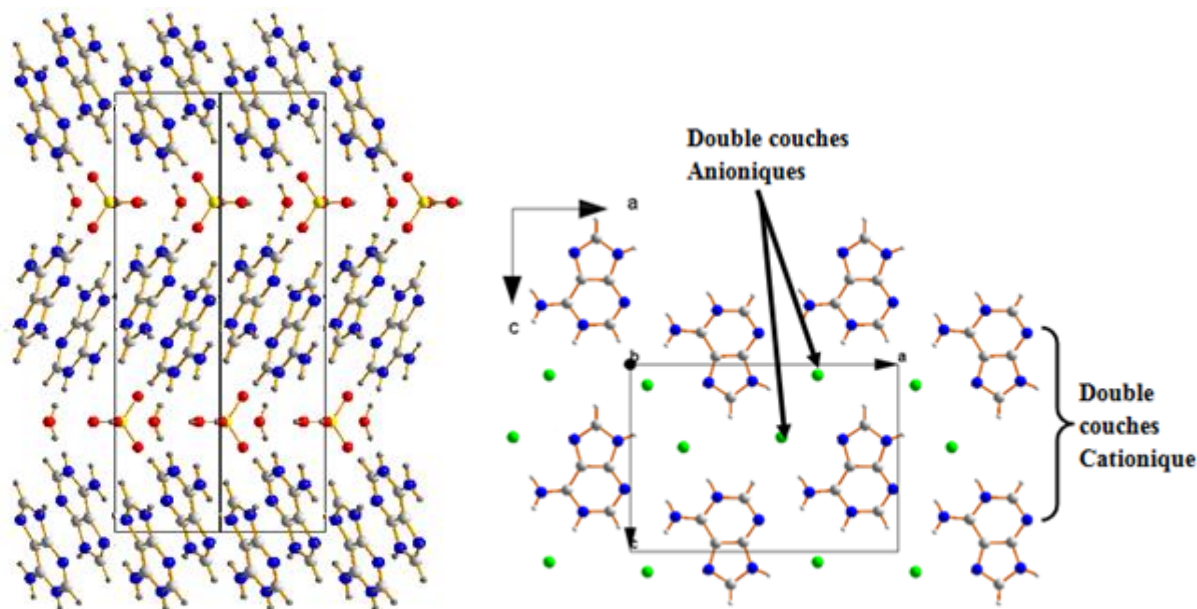


Figure 19 : Environnement des deux entités cationiques adéninium.



- Les deux structures ne possèdent pas le même empilement cristallin :
- L'empilement cristallin de la structure adéninium hémisulfate hydrate est constitué par un enchaînement de couches cationiques suivant les deux plans (011) et (0-11). Entre ces couches, s'insèrent des couches mixtes anion sulfate-molécules d'eau (Figure 20a).
  - la structure de composé adéninium dichlorure est constituée par un enchaînement de doubles couches cationiques qui se déploient le long de l'axe  $\vec{a}$ , intercalées par des doubles couches anioniques chlorure (Figure 20b).



**Figure 20 : Empilement cristallin des deux composés.**

La jonction entre les cations appartenant à la même couche et entre les couches cationiques et croisées est assurée respectivement, via des cycles  $R_2^2(8)$ ,  $R_2^2(10)$  et  $R_4^4(12)$ ,  $R_8^8(26)$ , dans la structure du présent travail (Figure 21a).

Par contre la jonction entre les cations appartenant à la même couche, entre deux doubles couches cationiques adjacentes et entre les couches parallèles est assurée respectivement via des chaînes finies D, des cycles  $R_2^2(7)$ ,  $R_2^2(6)$ ,  $R_2^1(6)$  et des forces de type Van der Waals (Figure 21b).

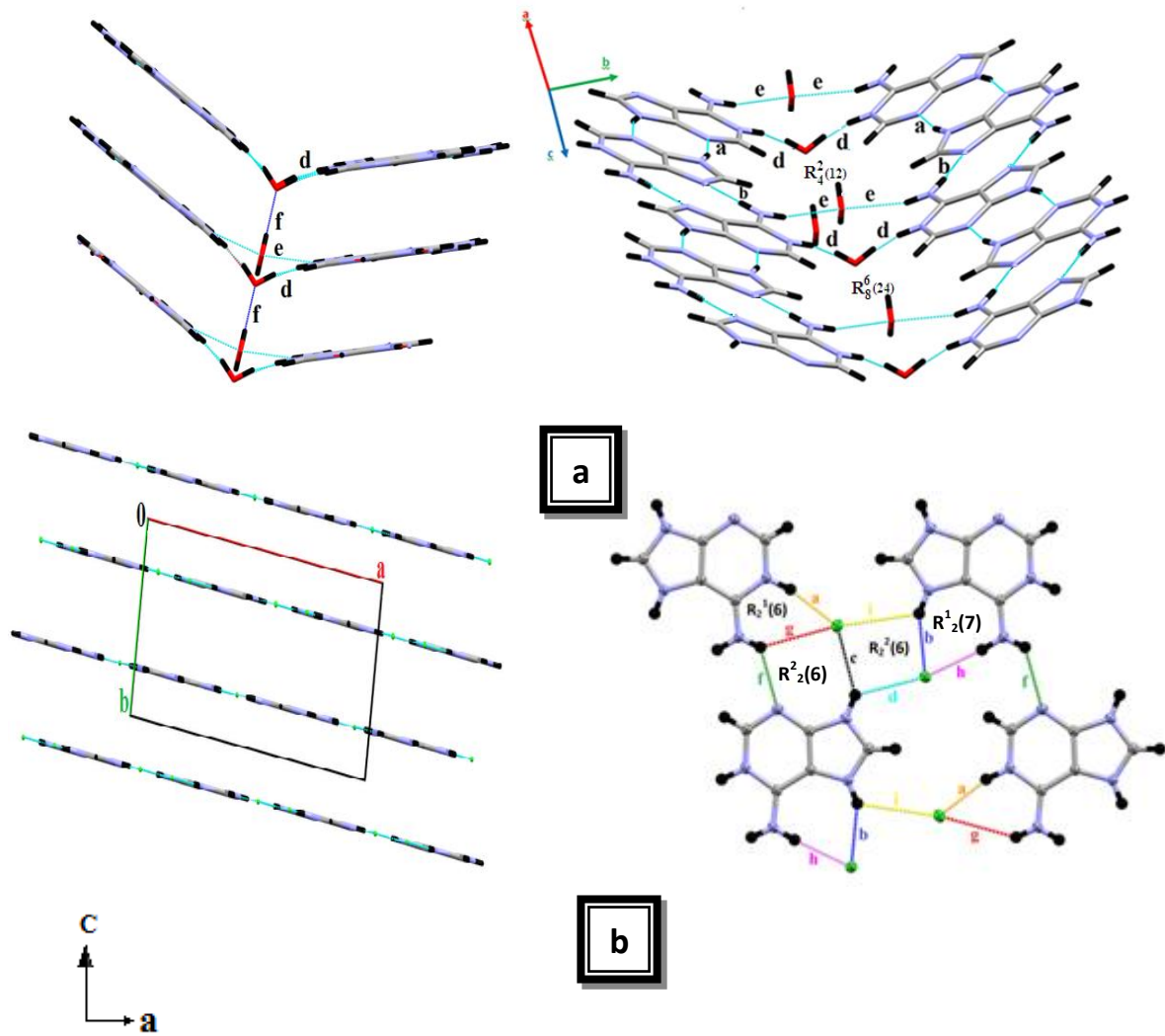


Figure 21: Jonction entre les couches cationiques.

## VII- Conclusion :

La détermination de la structure de l'adéninium hémisulfate hydrate nous a permis de mettre en évidence une nouvelle variété cristalline à base d'adénine.

La structure est formée par un cation adéninium, un anion sulfate, et deux molécules d'eau.

La structure cristalline du composé adéninium hémisulfate hydrate est constitué par un enchaînement de couches cationiques suivant les deux plans (011) et (0-11) à  $b = 0$  et  $1/2$ , formant entre eux un angle de  $136.62^\circ$ . Entre ces couches, s'insèrent des couches mixtes anion sulfate-molécules d'eau, à  $b = 1/4$  et  $3/4$ .

L'étude de l'adéninium hémisulfate hydrate par diffraction des Rayons X nous a permis de construire l'empilement cristallin qui est principalement assuré par des liaisons hydrogène moyennes et faibles de type N-H...O, O-H...O, O-H...N, N-H...N et C-H...O, qui assurent la cohésion entre les cations appartenant à la même couche et entre les couches cationiques parallèles croisées.

La construction des graphes des différentes liaisons hydrogène du composé en utilisant la théorie de Bernstein, conduit à un graphe unitaire  $N = \text{DDDDDDDD} R^2_2(8) R^2_2(10)$

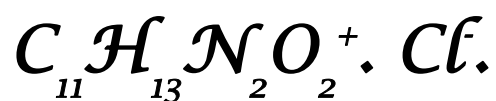
L'étude comparative de notre composé avec le composé adéninium dichlorure en substituant l'anion sulfate par l'anion chlorure a révélé l'effet de la substitution sur l'empilement cristallin et sur les graphes unitaire et binaire. Cette influence est essentiellement due à la géométrie des anions et à montrer le rôle des molécules d'eau dans le maintien de l'édifice cristallin.



## *Chapitre II*

*Synthèse, étude structurale et  
Liasons hydrogène du nouveau  
composé*

*Chlorure de L-Tryptophanium*



## I-Introduction :

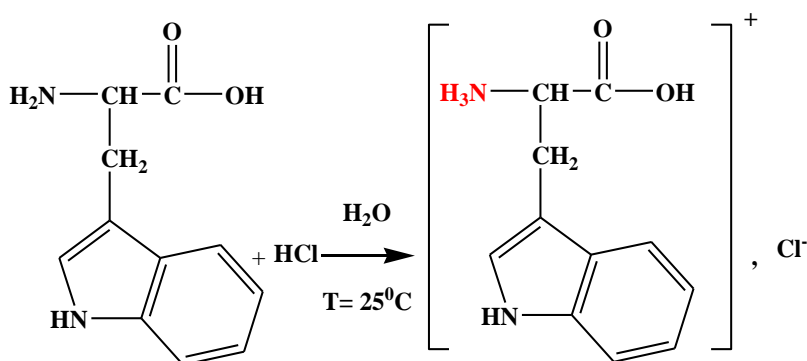
Le tryptophane est un acide aminé essentiel, que nous devons apporter par le biais de l'alimentation (aliments protéinés). Dans l'organisme humain, le tryptophane est indispensable et représente environ 1 % des acides aminés présents dans les protéines (le plus rare des 20 acides aminés). Il est cependant requis pour la synthèse de la sérotonine<sup>[42]</sup> et de l'hormone du sommeil, la mélatonine, ainsi que pour la production d'une variété de métabolites appelés collectivement les kynurénines. Le tryptophane est utilisé comme un marqueur fluorescent naturel de protéines et a donc été étudié pour obtenir des informations de structure de protéines tryptophanyle.

Pour mieux étudier les différentes interactions de cet acide aminé, nous avons synthétisé un nouveau composé hybride qui est le chlorure de L-tryptophanium.

## II - Partie expérimentale:

### II-1- Synthèse:

Les monocristaux du composé chlorure de L-tryptophanium sont obtenus après chauffage et par évaporation lente d'un mélange équimolaire du tryptophane et de l'acide hydrochloride. La solution est maintenue sous agitation pendant 20 minutes à 25°C. Après trois semaines, des cristaux transparents sous forme de bâtonnet sont formés.



## II-2- Protonation du cation organique :

Le seul site susceptible d'accepter un proton pour le tryptophane est le groupement amine  $-NH_2$  (Figure 1).

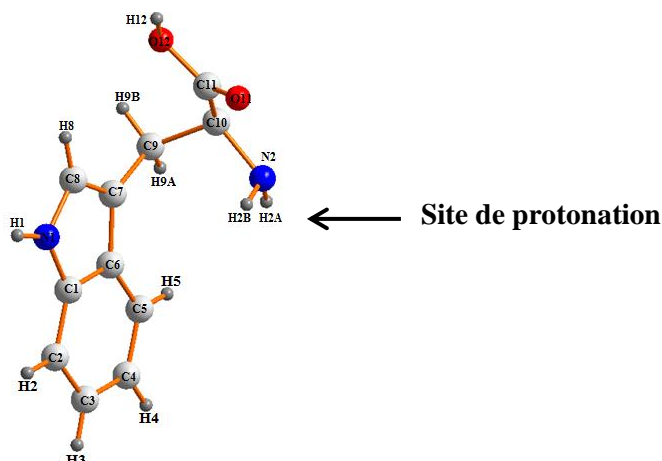


Figure 1: Site de protonation du tryptophane.

## III- Etude cristallographique :

### III-1- Enregistrement des intensités :

La collection des données a été réalisée à basse température 100K sur un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  du Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le Tableau I.

### III-2-Résolution et affinement de la structure:

La structure est déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction du composé chlorure de tryptophanium à l'aide du logiciel WinGX<sup>[37]</sup>, le modèle structural a été déterminé par les méthodes directes, à l'aide du programme Sir(2002)<sup>[38]</sup>. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différences et affinés en modèle rigide. Après une série d'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97<sup>[39]</sup>, en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes, conduit aux facteurs de reliabilités non pondéré  $R = 2.44 \%$  et pondéré  $R_w = 5.44\%$  avec une estimée de la variance de 1.039 (Tableau I)..

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique, les distances et angles de liaisons de tous les atomes sont consignés dans les tableaux (1, 2, 3 et 4) (annexe II).

**Tableau I** : Données cristallographiques, Conditions d'enregistrement et Affinement de la Structure.

**Donnes cristallographiques**

$C_{11}H_{13}N_2O_2^+, Cl^-$ .

Monoclinique  $P2_1$

$a = 7.4396(3) \text{ \AA}$

$b = 5.2866(2) \text{ \AA}$

$c = 14.5354(5) \text{ \AA}$

$\beta = 98.924(3)^\circ$

$V = 564.76(3) \text{ \AA}^3$

$Z = 2$

$D_x = 1.41 \text{ g/cm}^3$

$F_{000} = 250$

Radiation  $K\alpha$  du Mo,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Maille à partir de 3323 réflexions

$\theta = 2.77^\circ - 25.05^\circ$

$\mu = 0.325 \text{ mm}^{-1}$

$T = 100 \text{ K}$

Bâtonnet, marron

Dimensions du cristal

$0.04 \times 0.05 \times 0.3 \text{ mm}^3$

**Conditions d'enregistrement**

Diffractomètre BRUCKER APEX II CCD

Réflexions indépendantes : 1954

Réflexions mesurées: 3323

Réflexions avec  $I > 2s(I)$ : 1889

$R_{int} = 0.0142$

$h = -8 \rightarrow 8$

$k = -6 \rightarrow 6$

$l = -17 \rightarrow 17$

**Affinement**

Affinement en  $F^2$

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0231$

$R_w(F^2) = 0.0537$

$S = 1.039$

1954 Réflexions

145 Paramètres

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.021P)^2 + 0.16261P]$

$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

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

$\Delta\rho_{max} = 0.170 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{min} = -0.150 \text{ e \AA}^{-3}$

Paramètre de Flack<sup>[40]</sup> = 0.02(5)

#### IV- Description de la structure:

##### IV-1- L'unité asymétrique:

L'unité asymétrique de la structure étudiée est constituée d'une entité cationique monoproté, qui est le L-tryptophanium ( $\text{TrypH}^+$ ) et d'une entité anionique, qui est l'anion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) (Figure 2). La jonction entre ces entités est assurée par des liaisons intermoléculaires moyennes et faibles.

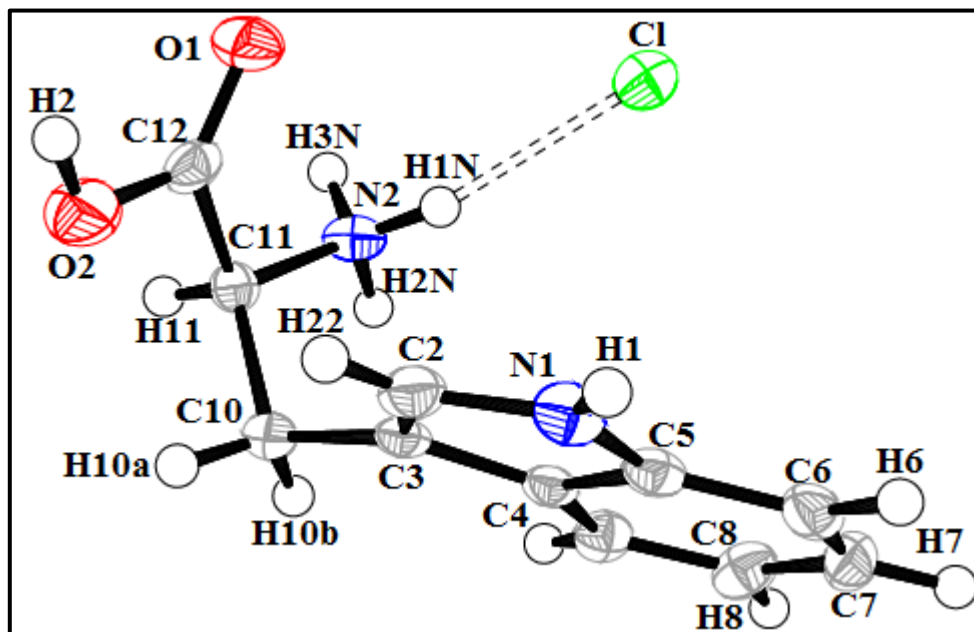


Figure 2 : Ortep de l'unité asymétrique de chlorure de L-tryptophanium.

##### IV-2-L'empilement de la structure:

L'empilement cristallin est formé par une succession de doubles couches cationiques  $\text{TrypH}^+$  et de doubles couches anioniques  $\text{Cl}^-$  qui se déploient *et* s'alternent respectivement le long de l'axe  $\vec{a}$  *et*  $\vec{c}$  (Figure 3).

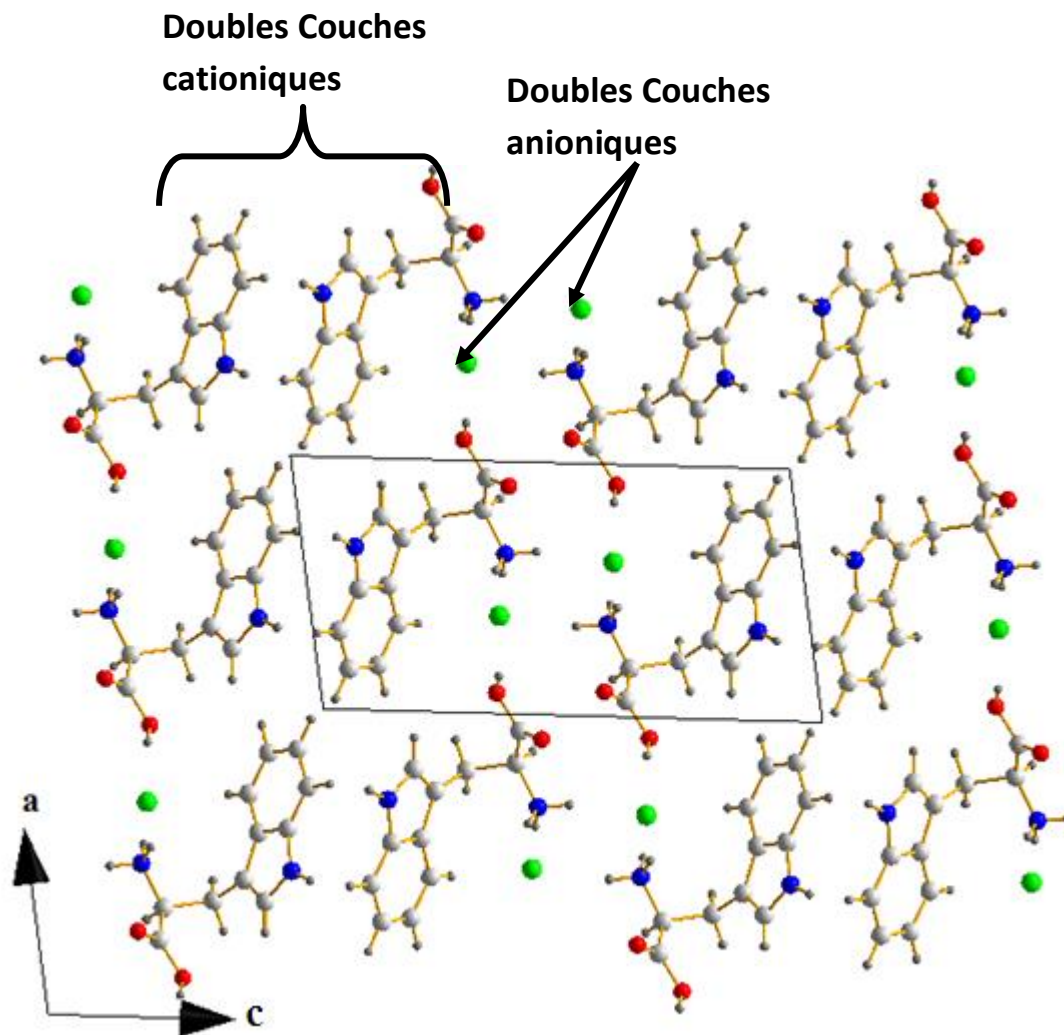


Figure 3: Empilement de la structure de chlorure de L-tryptophanium.

### V -Liaisons hydrogène

Le composé étudié est engagé dans six liaisons hydrogène, moyennes et faibles de type N-H...Cl, O-H...Cl, C-H...Cl et C-H...O (tableau II).

Tableau II : Liaisons hydrogène du composé chlorure de tryptophanium.

Liaisons hydrogène	D-H(Å)	H...A(Å)	D-A(Å)	D-H...A(°)
N2-H1N...Cl	0.89	2.41	3.199(2)	165
N2-H2N...Cl <sup>(ii)</sup>	0.89	2.32	3.160(2)	170
N2-H3N...Cl <sup>(iii)</sup>	0.89	2.32	3.1603(14)	158
O2-H2...Cl <sup>(i)</sup>	0.82	2.23	3.0288(15)	165
C9-H9...Cl <sup>(ii)</sup>	0.93	2.79	3.6706(16)	158
C11-H11...O1 <sup>(ii)</sup>	0.98	2.40	3.229(2)	148

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

## V -1- Environnement du cation L-tryptophanium:

L'entité cationique tryptophanium  $\text{TrypH}^+$  est environnée par un cation et quatre anions, établissant ainsi six liaisons hydrogène moyennes entre cation-anions et entre cations (Figure 4).

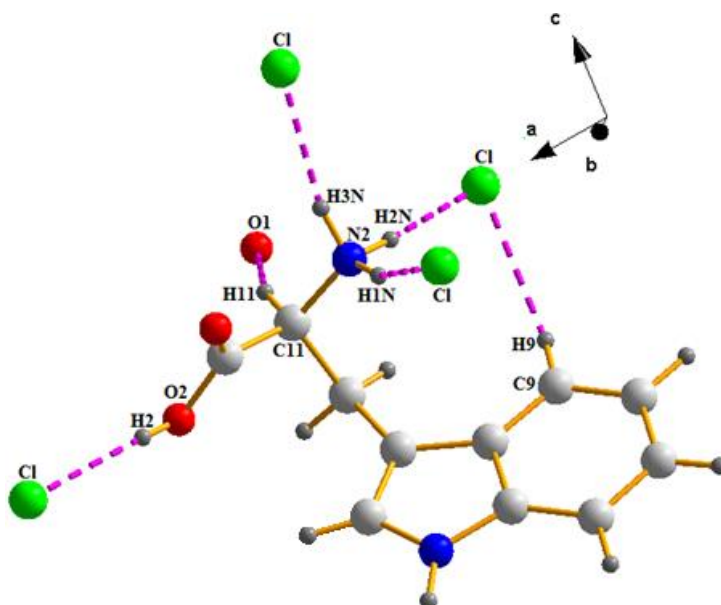


Figure 4: Environnement du cation tryptophanium.

## V-2-Graphes et motifs des liaisons hydrogène:

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires a mis en évidence la présence de quatre types de liaisons hydrogène à savoir  $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ ,  $\text{O-H}\dots\text{Cl}$ ,  $\text{C-H}\dots\text{Cl}$  et  $\text{C-H}\dots\text{O}$ .

### V-2-1-Liaisons hydrogène de type $\text{N-H}\dots\text{Cl}$ :

Les trois liaisons hydrogène de type  $\text{N-H}\dots\text{Cl}$  (**a**, **b**, **c**) qui sont mises en jeu entre les atomes d'hydrogène H1N, H2N, H3N et l'anion chlorure  $\text{Cl}^-$ , assurent la jonction entre les entités cationiques et anioniques. Ces liaisons sont des chaînes finies **D**, le graphe unitaire s'écrit:  $\text{N}_1 = \text{DDD}$  (Figure 5).

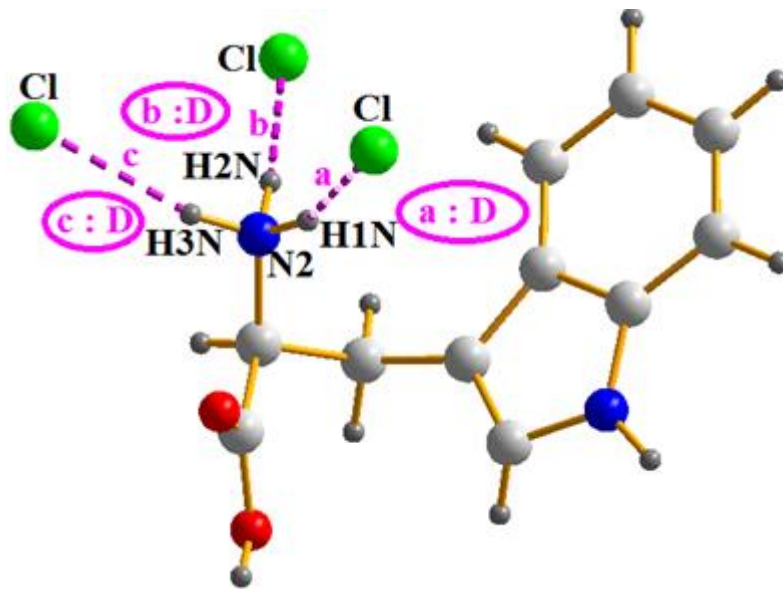


Figure 5 : Motifs des liaisons hydrogène de type N-H...Cl.

La combinaison binaire des deux liaisons notées a et b donne naissance à des chaînes infinies  $C_2^1(4)$  qui s'enfilent le long de l'axe  $\vec{b}$  à  $c = 1/4$  et  $3/4$  (Figure 6) assurant ainsi la jonction entre les couches cationiques parallèles.

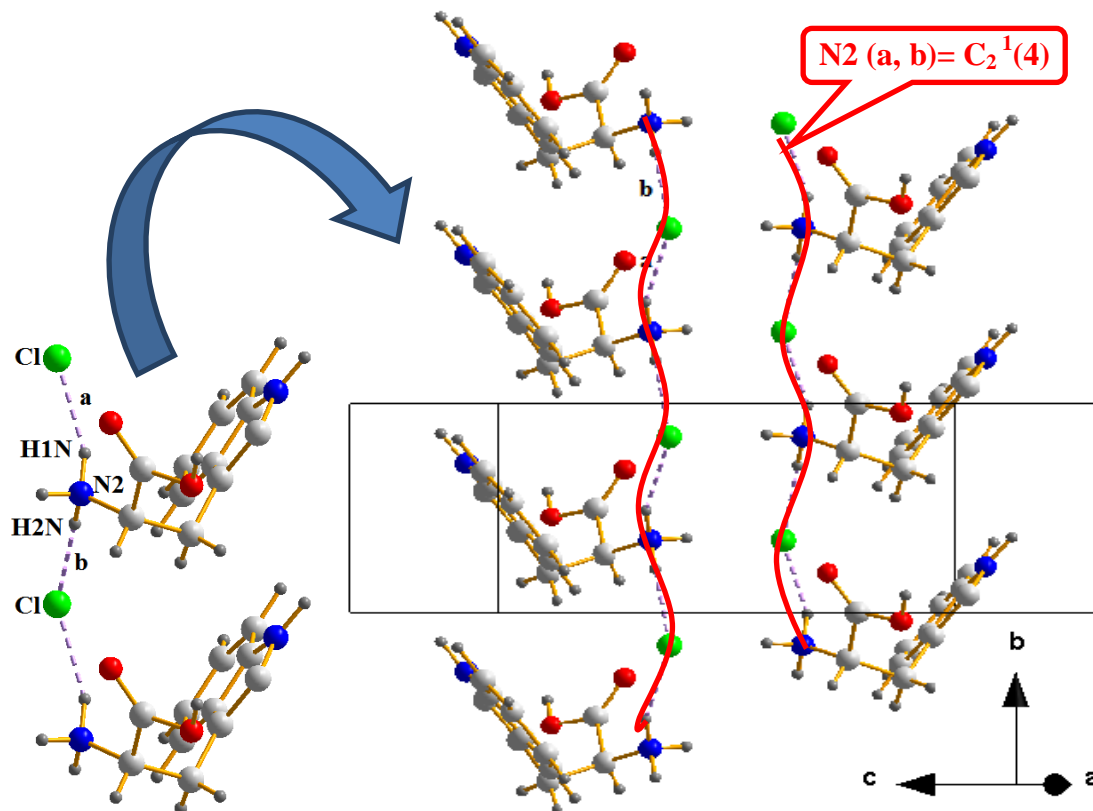


Figure 6 : Graphe binaire de la liaison N-H...Cl.



La combinaison binaire des deux liaisons notées a et c donne aussi naissance à des chaînes infinies  $C_2^1(4)$  qui se déploient en zig-zag à  $c = 1/2$  (Figure 7a). Ces chaînes infinies assurent la jonction entre les doubles couches cationiques adjacentes. Ces derniers sont aussi assurés par des cycles  $R_2^2(8)$  qui se déploient en zig-zag le long de l'axe  $\vec{b}$  à  $c = 1/2$  suite à la combinaison quaternaire de ces trois liaisons (Figure 7b).

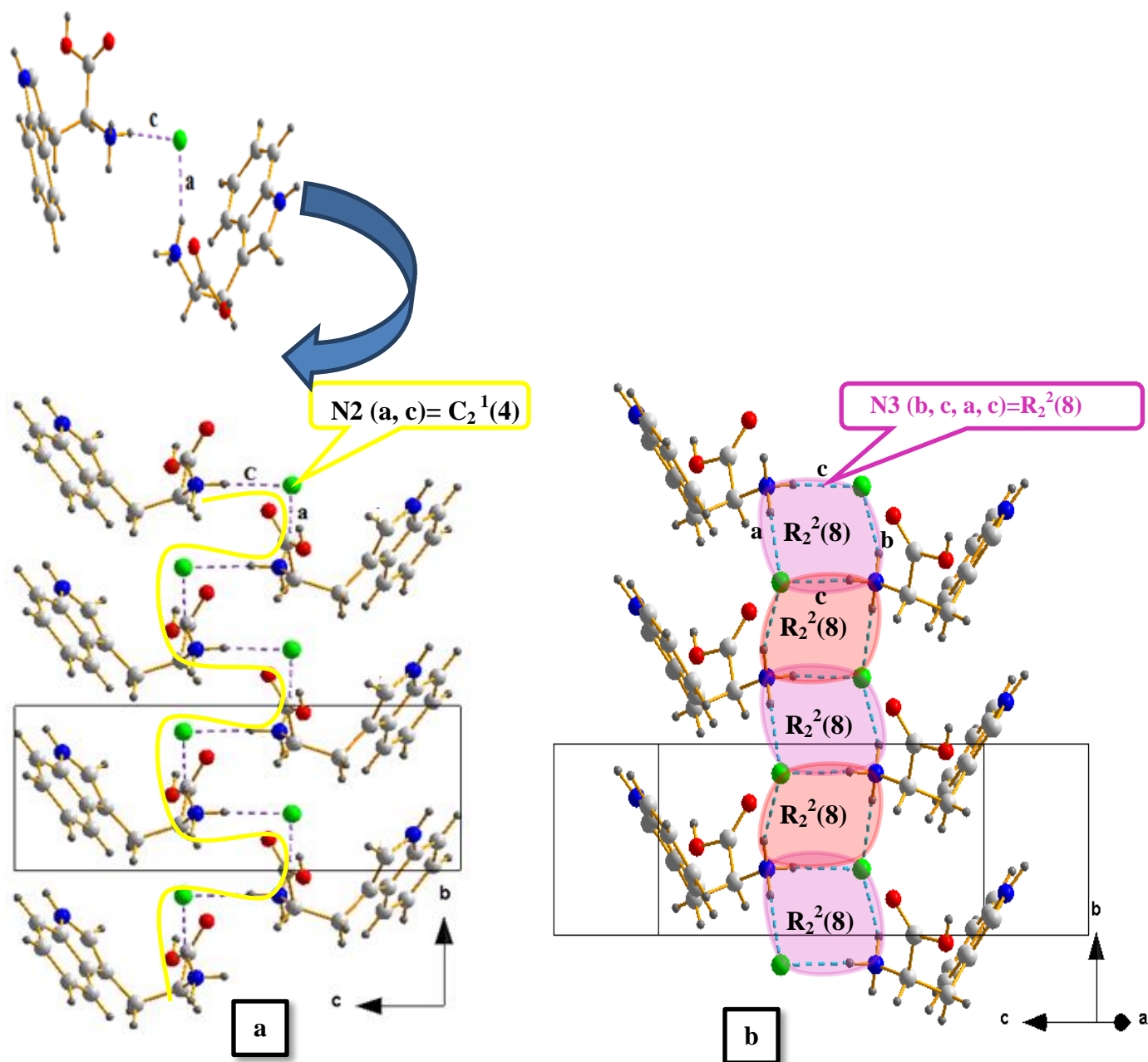


Figure 7 : Graphe binaire et quaternaire de la liaison N-H...Cl.

### V-2-2- Liaisons hydrogène de type O-H ...Cl :

La structure étudiée présente une seule liaison hydrogène de type O-H...Cl entre cation-anion, c'est une chaîne finie **D** (Figure 9). Le graphe unitaire s'écrit  $N_1 = D$ .

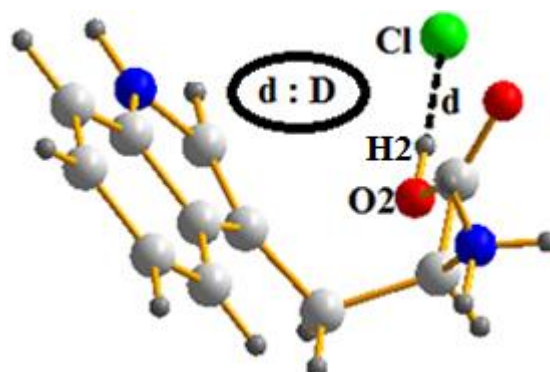


Figure 8 : Motif de la liaison hydrogène de type O-H...Cl.

La combinaison binaire des liaisons hydrogène de type N-H...Cl et O-H...Cl donne des cycles  $R^2_4(14)$ , qui se développent le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $c = 1/2$ . Ces cycles assurent la jonction entre les doubles couches cationiques adjacentes (Figure 9).

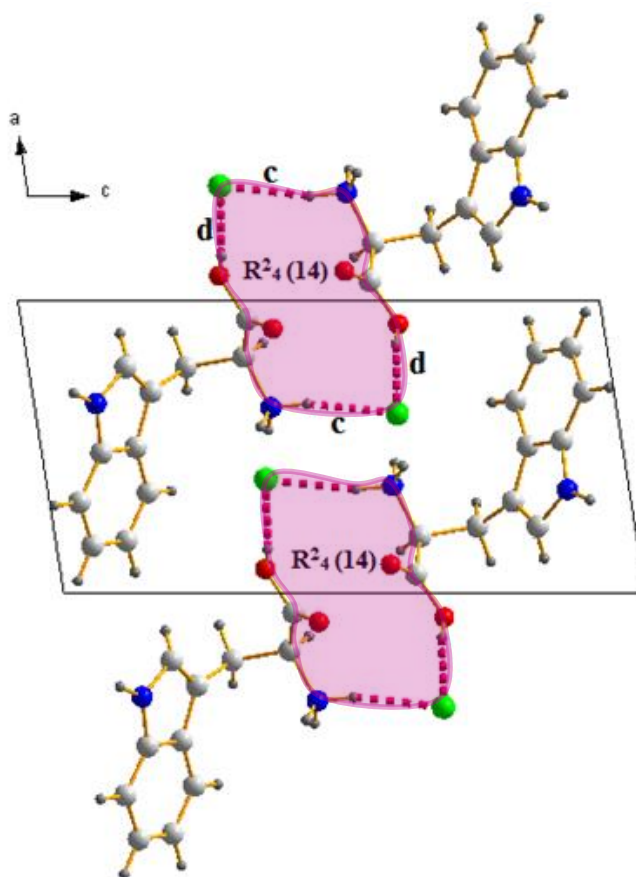


Figure 9 : Graphe binaire des liaisons hydrogène de type N-H...Cl et O-H...Cl.

### V-2-3- Liaisons hydrogène de type C-H ...Cl:

Une seule liaison hydrogène faible de type C-H...Cl est présente. Elle est entre cation-anion. La liaison notée  $e$ , a comme motif  $D$ . Le graphe unitaire est  $N_1 = D$  (Figure 10).

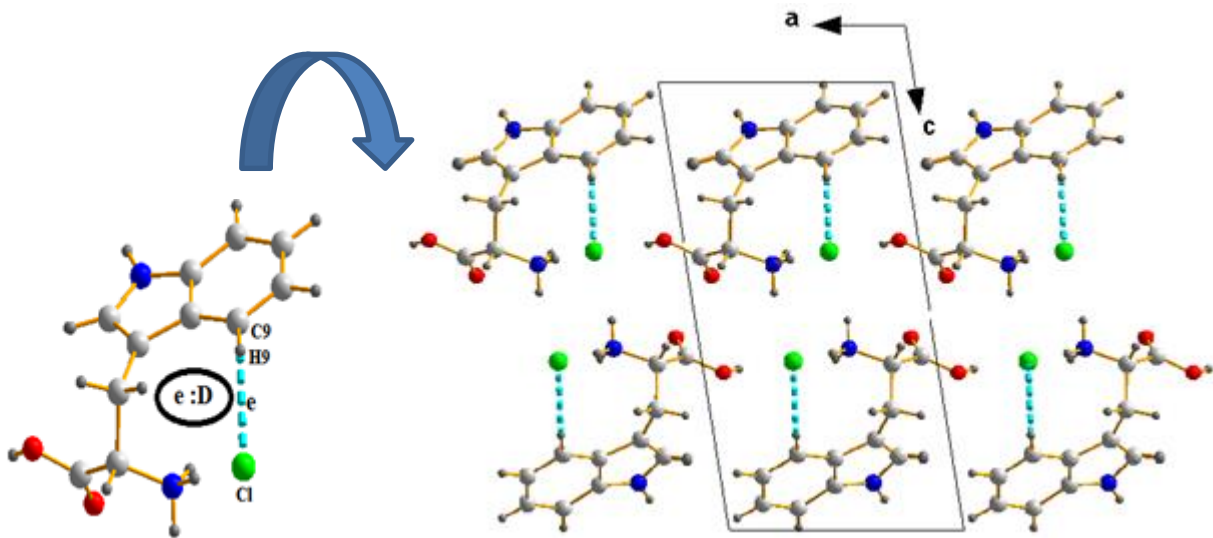


Figure 10 : Motif de la liaison hydrogène de type C-H...Cl.

La combinaison binaire des liaisons hydrogène de type C-H...Cl et N-H...Cl donne naissance à des cycles  $R^1_2(9)$  qui se développent le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $c = 1/4$  et  $3/4$ . Ces cycles assurent la jonction entre les entités cationiques et anioniques (Figure 11).

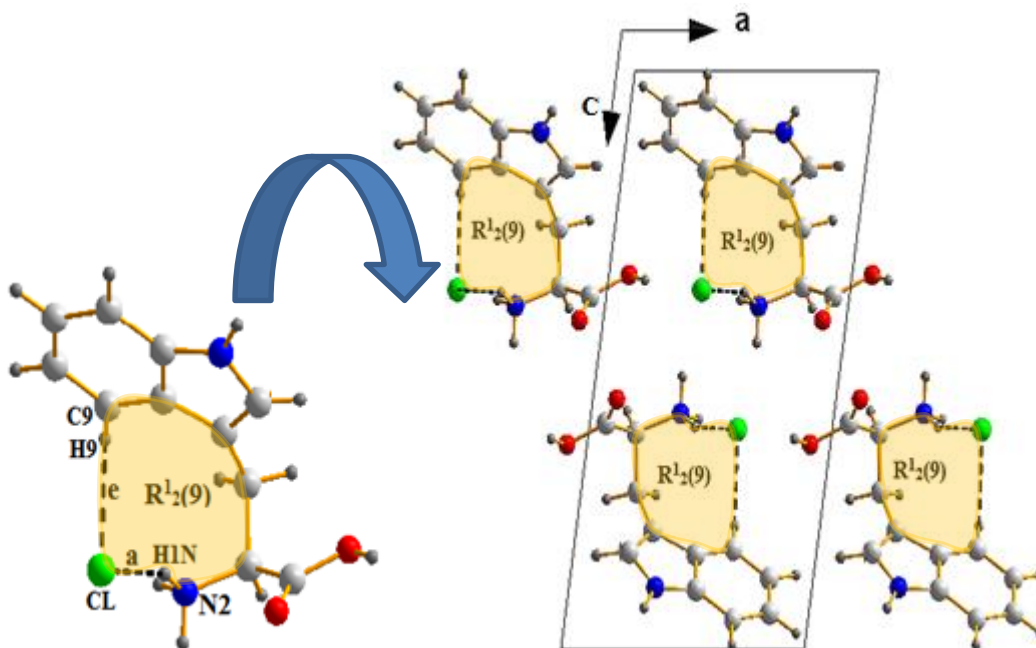


Figure 11: Graphe binaire des liaisons hydrogène de type N-H...Cl et C-H...Cl.

### V-2-4-Liaisons hydrogène de type C-H ...O :

Une seule interaction faible type C-H...O est observée dans cette structure (Figure 12). Cette interaction, entre deux cations  $\text{TrypH}^+$ , renforce la cohésion entre les couches cationiques parallèles via des chaînes infinies **C(4)**. Ces chaînes se déploient le long de l'axe  $\vec{b}$  à  $c = 3/8$  et  $5/8$ . Le graphe unitaire est noté  $\mathbf{N}_1 = \mathbf{C(4)}$ .

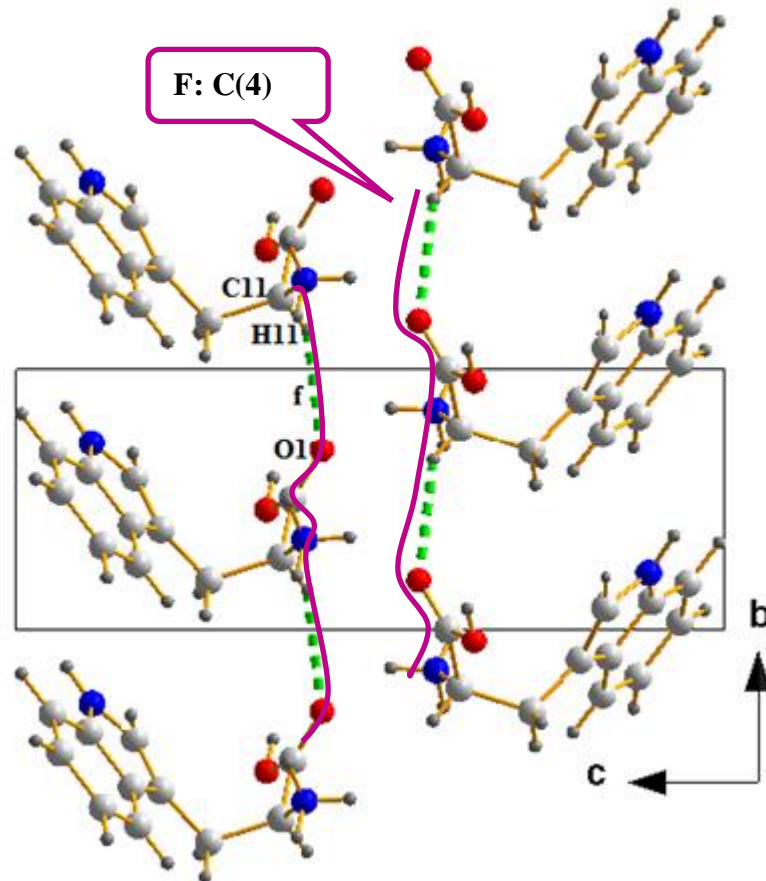


Figure 12: Motif de la liaison hydrogène de type C-H...O

La structure cristalline du chlorure de L-tryptophanium est stabilisée par six liaisons hydrogène différentes dont cinq se présentent sous forme de chaînes finies **D** et une sous forme de chaînes infinies **C**. Le graphe unitaire du composé est donc :  $\mathbf{N}_1 = \mathbf{DDDDDC(4)}$ .

La combinaison de toutes les liaisons, donne une infinité de graphes à plusieurs niveaux, la combinaison binaire donne des chaînes finies et infinies avec des degrés variables et un seul cycle  $\mathbf{R}^2_2(14)$  (tableau VI Annexe IV). Ainsi la cohésion du cristal est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène (Figure 13).

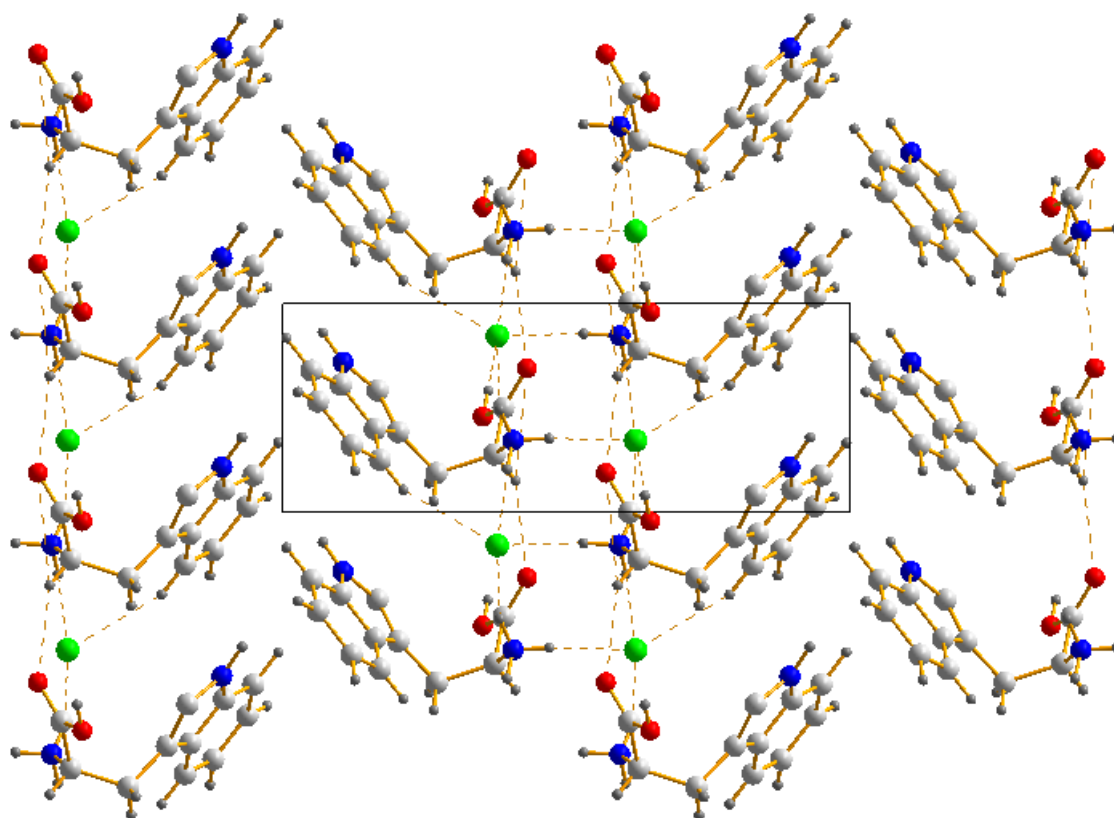


Figure 13: Réseau de liaisons hydrogène dans le composé chlorure de L-tryptophanium.

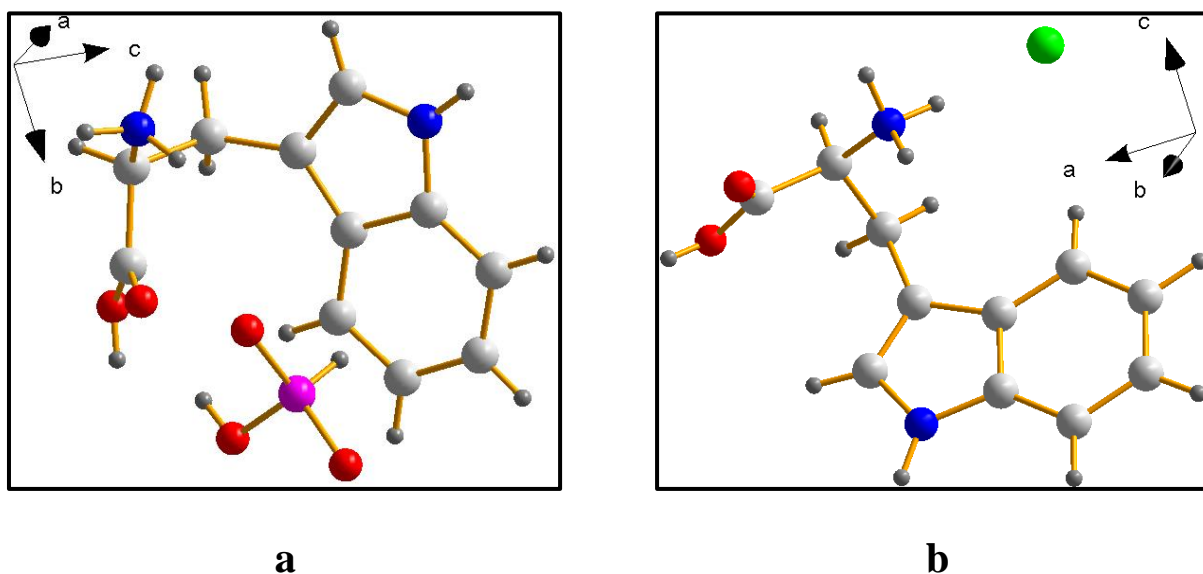
#### VI- Etude comparative:

Une étude comparative entre le composé étudié et le composé L-tryptophanium phosphite <sup>[43]</sup> est effectuée dans cette partie.

Tableau II : Données cristallographiques des deux composés.

Composés	Groupe d'espace et Z	Paramètres de maille
L-tryptophanium phosphite	Orthorhombique, <i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> , Z=4	a = 5.5442(6) Å b = 8.3603(4) Å c = 27.427(3) Å V = 1271.3 Å <sup>3</sup>
Chlorure de L-tryptophanium	Monoclinique, <i>P2<sub>1</sub></i> , Z=2	a = 7.4396(3) Å b = 5.2866(2) Å c = 14.5354(5) Å β = 98.924(3) ° V = 564.76(3) Å <sup>3</sup>

- Le même cation caractérise les deux unités asymétriques, on note cependant une différence dans la partie anionique qui est sous forme de phosphite dans le cas du composé utilisé pour la comparaison (Figure 14a), et d'un chlorure dans le cas de notre composé (Figure 14b).



**Figure 14 : L'unité asymétrique des deux composés.**

On observe le même empilement cristallin dans les deux structures, qui se présente sous forme d'une alternance de doubles couches cationiques  $\text{TrypH}^+$  et de doubles couches anioniques ( $\text{Cl}^-$  dans notre structure et phosphite dans la L-tryptophanium phosphite) (Figure 15).



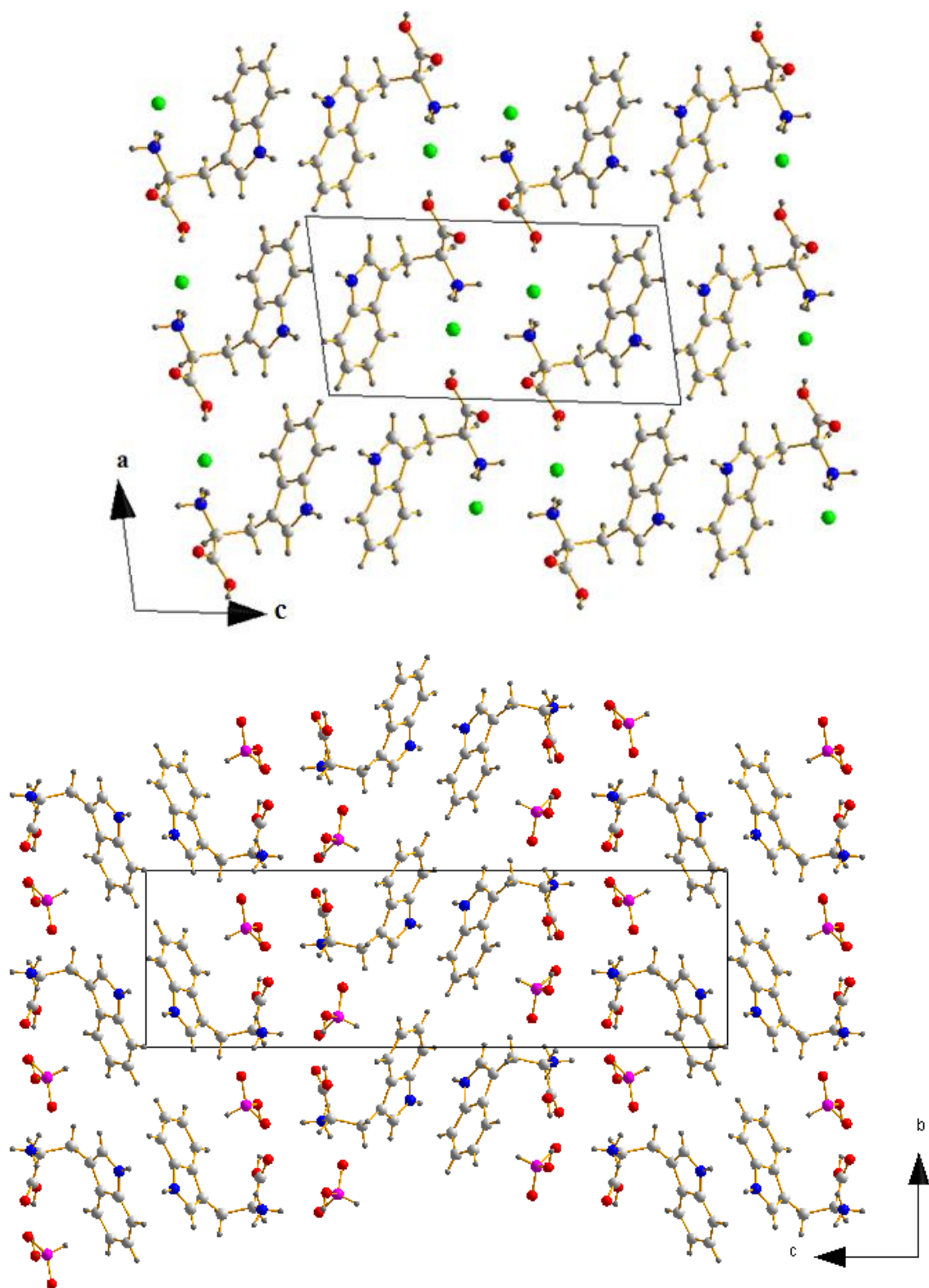
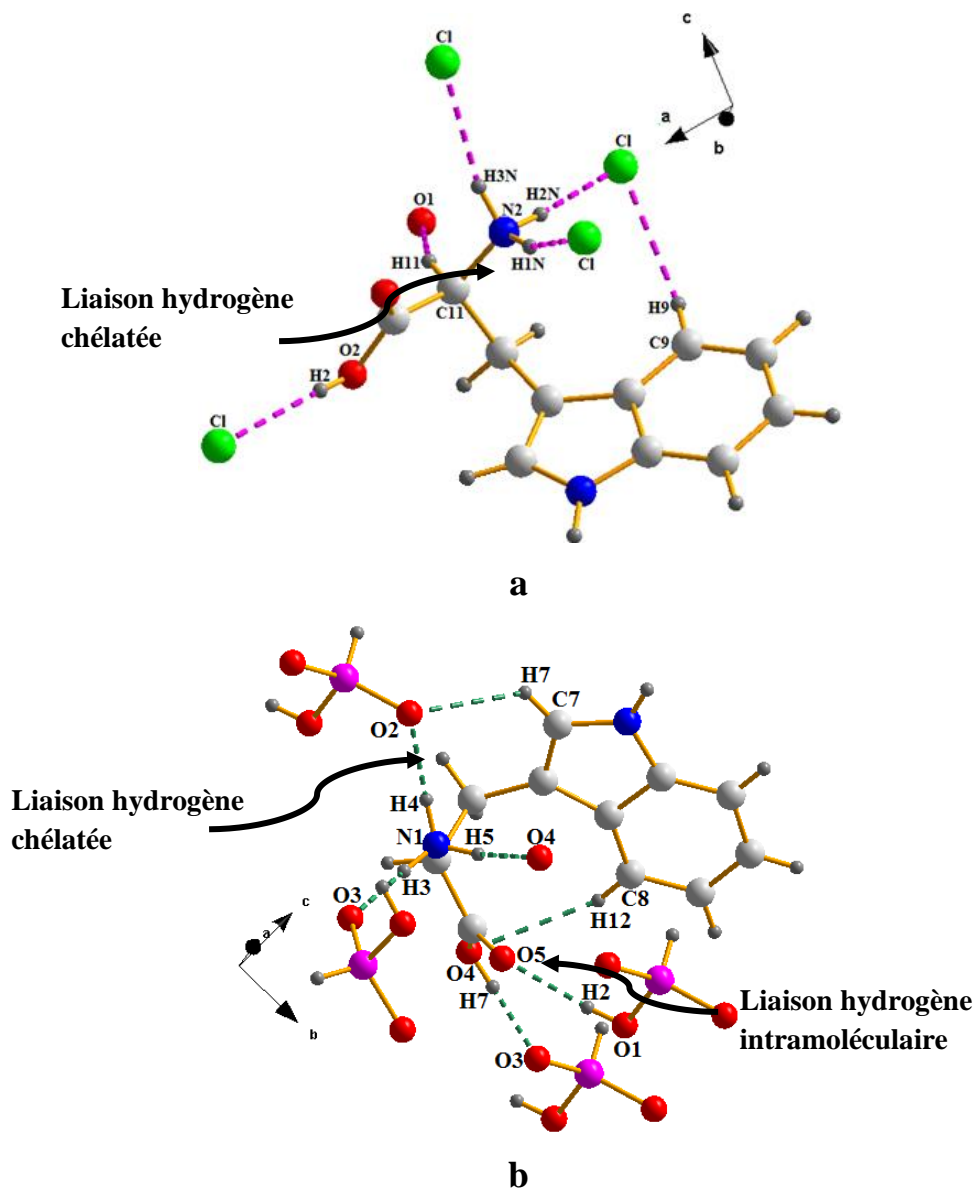


Figure 15 : Empilement cristallin des deux structures.

- Les cations tryptophanium sont entourés d'un seul cation  $\text{TryH}^+$  et de quatre anions (chlorure et phosphite) respectivement pour la structure du présent travail (Figure 16a), et L-tryptophanium phosphite (Figure 16b). On note la présence pour chaque composé d'une liaison hydrogène chélatée mise en jeu entre les atomes H2N, H9 et Cl et entre H4, H7 et O2. Les liaisons hydrogène pour chaque composés sont à deux centres.
- On note la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire de type C-H...O dans le composé L-tryptophanium phosphite (Figure 16b). Ceci est dû à la différence de conformation qu'adopte chaque composé.



**Figure 16: Environnement du cation tryptophanium.**

- Dans les deux structures le cation tryptophanium forme des chaînes finies **D** et une chaîne infinie C(4) et C(5). Le graphe unitaire pour chaque structure s'écrit : **N1= DDDDDC(4)** et



**N1 = DDDDDC(5)S.** Le nombre de liaison hydrogène dans la structure du présent travail est légèrement inférieur à celui de composé L-tryptophanium phosphite. Ce si est dû à la différence des deux anions chlorure et phosphite.

## **VII- Conclusion :**

Des monocristaux de couleur marron sont obtenus par évaporation lente à température ambiante d'un mélange équimolaire du tryptophane et de l'acide chlorhydrique.

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

La structure est constituée d'une entité cationique L-tryptophanium  $C_{11}H_{13}N_2O_2^+$ , et d'une entité anionique chlorure  $Cl^-$ . L'édifice cristallin est principalement basé sur des liaisons hydrogène modérées de type N-H...Cl et O-H...Cl et faibles de type C-H...Cl et C-H...O.

Le réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène présentes dans ce composé confère à ce dernier une structure en doubles couches cationiques et doubles couches anioniques qui se déploient et s'alternent suivant les deux axes cristallographiques  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$

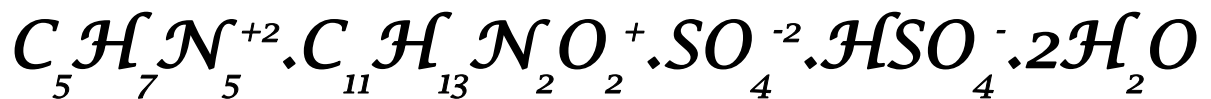
L'étude comparative de notre composé avec un autre en substituant l'anion chlorure par l'anion phosphite a révélé l'effet de cette substitution sur les graphes unitaires et binaires. Cette influence est essentiellement due à la géométrie des atomes accepteurs et/ou donneurs au niveau de l'anion.

# CHAPITRE III

*Synthèse, étude structurale et liaisons  
hydrogène*

*du nouveau composé mixte*

*Adéninium tryptophanium sulfate  
bisulfate dihydrate.*

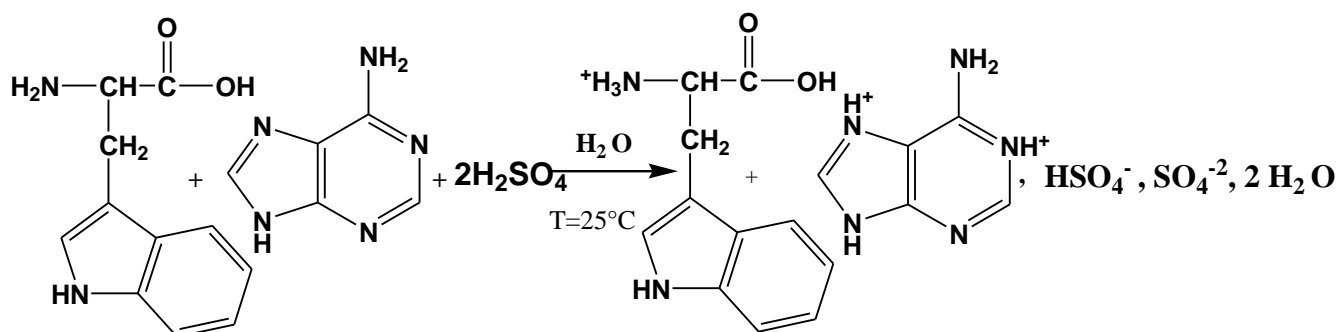


## I-Introduction :

Au cours de notre investigation sur les acides aminés et/ou les bases azotées et leurs liaisons hydrogène qu'elle établissent avec leur environnement, une série de synthèses utilisant deux matrices organiques et différents acide minéraux a été réalisée. Cette série de synthèses a abouti à trois nouveaux composés mixtes: m-carboxyphenylammonium adéninium diperchlorate trihydrate<sup>[11]</sup>, adéninium cytosinium sulfate<sup>[44]</sup>, et l'adéninium L-tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate (objet de cette étude).

## II - Partie expérimentale:

Les cristaux du composé hybride adéninium L-tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate ont été obtenus après plusieurs semaines d'évaporation lente d'une solution aqueuse avec une stœchiométrie 1/1/2 de tryptophane, d'adénine et d'acide sulfurique. La réaction est maintenue sous agitation à une température de 25°C pendant 20 minutes.



## III- Etude cristallographique :

### III-1-Enregistrement des intensités :

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions 0.04 x 0.08 x 0.2 mm<sup>3</sup> ont été mesurées à basse température 100K, sur un diffractomètre à quatre cercles Kappa CCD, utilisant la radiation monochromatique K<sub>α</sub> de Mo (λ = 0.71073Å).

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau ci-dessous (tableau I).

**Tableau I : Données cristallographiques, Conditions d'enregistrement et Affinement de la Structure.**

<p><b>Donnes cristallographiques :</b>  <math>C_5H_{11}N_5^{+2}, C_{11}H_{13}N_2O_2^+, SO_4^{-2}, HSO_4^-, 2H_2O</math>            Monoclinique <math>P 2_1</math>  <math>a = 6.5004(5) \text{ \AA}</math>  <math>b = 19.1630(5) \text{ \AA}</math>  <math>c = 9.4910(5) \text{ \AA}</math>  <math>\beta = 104.969(5)^\circ</math>  <math>V = 1142.78(19) \text{ \AA}^3</math>  <math>Z = 2</math>  <math>D_x = 1.66 \text{ g/cm}^3</math></p> <p><b>Conditions d'enregistrement :</b></p> <p>Diffractomètre BRUCKER APEX II CCD            Réflexions indépendantes : 3475            Réflexions mesurées: 6182            Réflexions avec <math>I &gt; 2 \sigma(I)</math>: 2843</p> <p><b>Affinement</b>            Affinement en <math>F^2</math>  <math>R [F^2 &gt; 2\sigma(F^2)] = 0.071</math>  <math>R_w (F^2) = 0.179</math>  <math>S = 1.047</math>            2843 Réflexions            346 Paramètres</p>	<p><math>F000 = 595.9</math>            Radiation <math>K\alpha</math> du Mo, <math>\lambda = 0.71073 \text{ \AA}</math>            Maille à partir de 6182 réflexions  <math>\theta = 2.5-25.1^\circ</math>  <math>\mu = 0.313 \text{ mm}^{-1}</math>  <math>T = 100K</math>            plaquettes, marron  <math>0.06 \times 0.08 \times 0.2 \text{ mm}^3</math></p> <p><math>R_{int} = 0.071</math>  <math>h = -7 \rightarrow 7</math>  <math>k = -22 \rightarrow 22</math>  <math>l = -11 \rightarrow 11</math></p> <p><math>w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1041P)^2]</math>  <math>P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3</math>  <math>(\Delta / \sigma)_{max} = 0.000</math>  <math>\Delta\rho_{max} = 0.727 \text{ e \AA}^{-3}</math>  <math>\Delta\rho_{min} = -0.723 \text{ e \AA}^{-3}</math>            Paramètre de Flack<sup>[40]</sup> = 0.031(11)</p>
---	--

### III-2-Résolution et affinement de la structure :

L'étude structurale a été réalisée à l'aide de l'ensemble de programme disponible dans le logiciel WingX [37]. Le modèle structural a été proposé par les méthodes directes à l'aide du programme Sir(2002) [38]. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des cartes de Fourier différences et affinés en mode rigide. Après une série d'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97 [39], en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes, conduit aux facteurs de reliabilités non pondéré  $R = 7.1\%$  et pondéré  $R_w = 17.9\%$  avec une estimée de la variance de 1.047 (tableau II).

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique, les distances et angles de liaisons de tous les atomes sont consignés dans les tableaux (1, 2, 3 et 4) (annexe III).

### IV - Description de la structure :

#### IV-1 - L'unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate est constituée de deux cations: l'adéninium  $C_5H_7N_5^{+2}$  et le tryptophanium  $C_{11}H_{13}N_2O_2^+$ ; de deux anions: un sulfate  $SO_4^{2-}$  et un bisulfate  $HSO_4^-$ ; et deux molécules d'eau. La jonction entre les différentes entités est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et faibles de type : N-H...N, N-H...O, O-H...O et C-H...O (Figure 1).

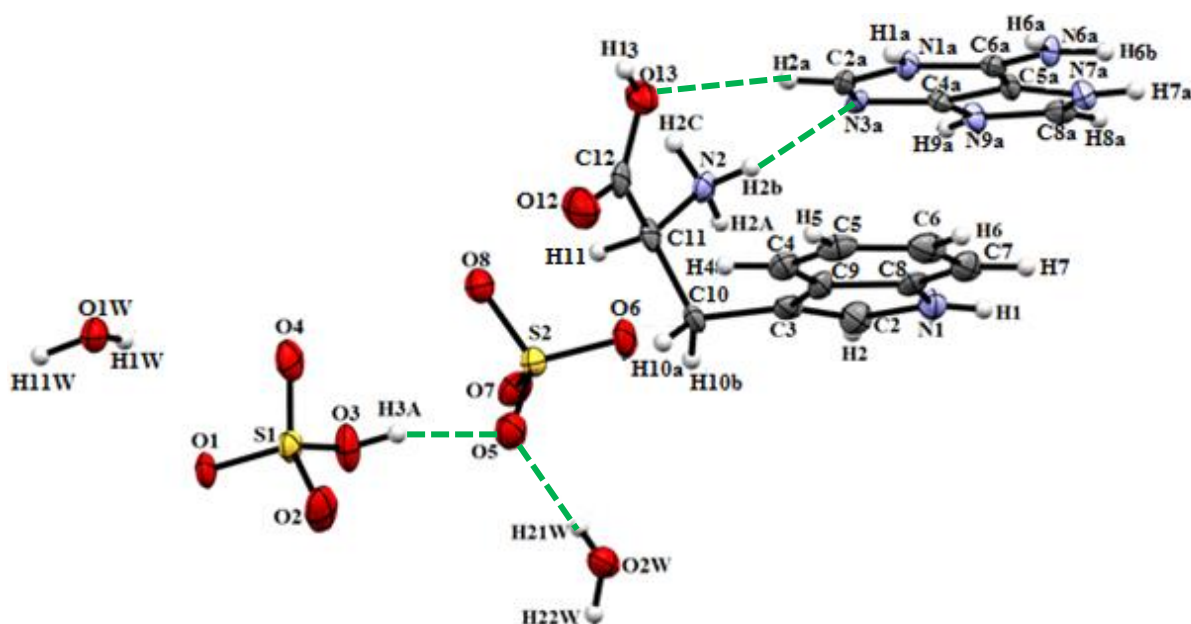


Figure 1 : L'unité asymétrique du composé  
adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate

La protonation des deux cations a eu lieu sur les sites susceptibles de recevoir des protons. Une diprotonation pour le cation adéninium au niveau des atomes N1a et N7b et une monoprotation pour le tryptophane au niveau de l'atome N2. La protonation de ces deux cations est mise en évidence par l'augmentation des angles autour de l'atome porteur du proton ainsi que la localisation des trois protons dans la Fourier différence et leur affinement.

La structure présente deux anions dont un sulfate et un bisulfate. L'anion sulfate est sous la forme  $\text{SO}_4^{2-}$ , ceci se traduit par les valeurs équivalentes des liaisons S-O autour de l'atome de soufre S2 (Figure 2a). L'anion bisulfate est sous la forme  $\text{HSO}_4^-$ , ceci se traduit par la présence d'une longue liaison S-O autour de l'atome de soufre S1 qui indique la présence du proton au niveau de cet anion et confirme la formule  $\text{HSO}_4^-$  (Figure 2b).

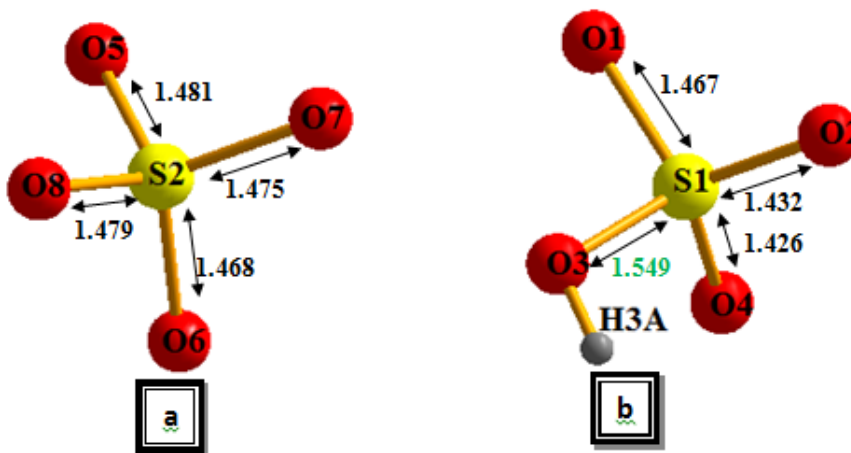
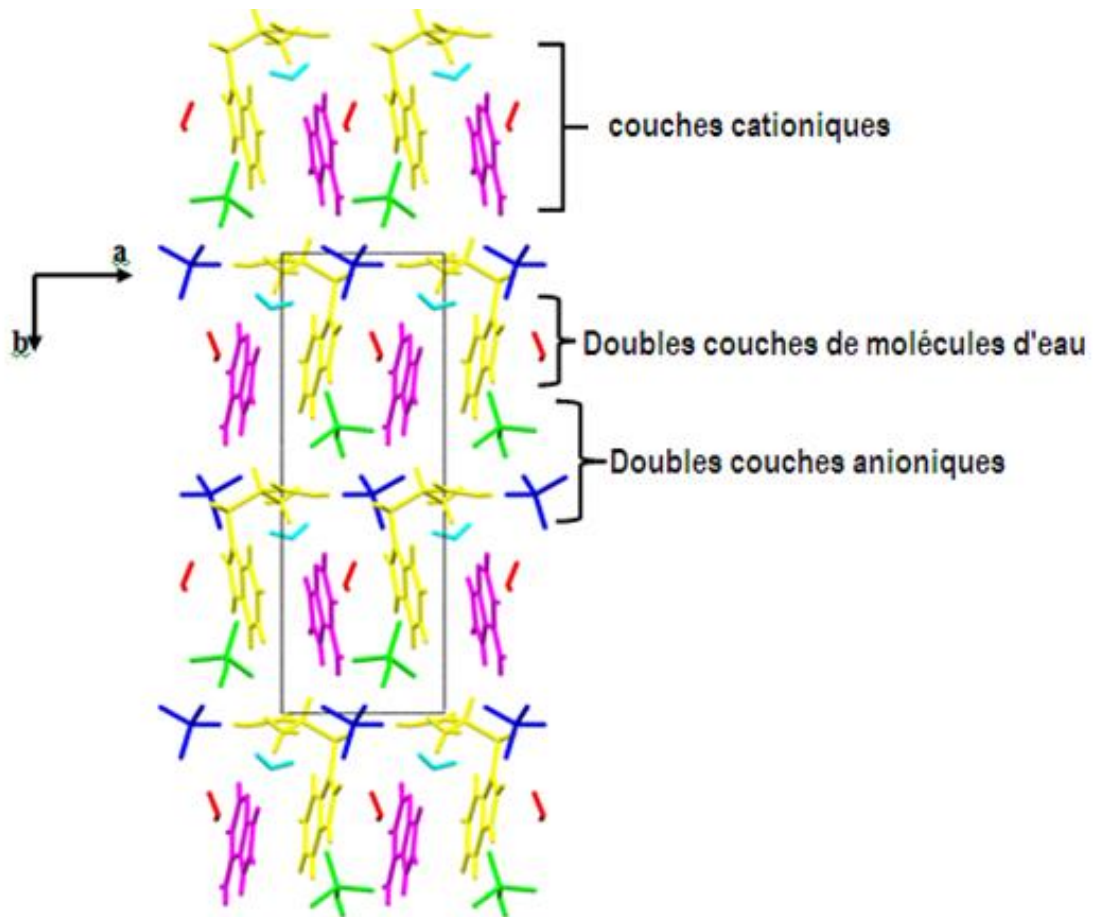


Figure 2 : Géométrie de l'anion sulfate(a) et l'anion bisulfate(b).

#### IV-2 - Empilement de la structure :

L'empilement cristallin de cette structure est formé par des couches cationiques formées sur la base de chaînes cationiques emprisonnant entre elles des anions et des molécules d'eau. Ces chaînes cationiques qui se déploient le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $b = 1/4$  et  $3/4$  sont formées par succession alternée d'un cation tryptophanium et d'un cation adéninium (Figure 3).



**Figure 3: Empilement de la structure adéninium tryptophanium sulfate bisulfate Dihydrate.**

#### **V -Les liaisons hydrogène:**

La structure du composé adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate est très riche en liaisons hydrogène, elle présente vingt liaisons hydrogène moyennes et faibles (Tableau II) de type:

- N-H...N entre cations.
- N-H...O entre cations, cation-anion et cation- molécules d'eau.
- O-H...O entre anions, anion-molécules d'eau et entre molécules d'eau.
- C-H...O entre cations-anion.

**Tableau II : Liaisons hydrogène du composé adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate.**

Liaisons hydrogène	D-H(Å)	H...A(Å)	D- A(Å)	D-H...A(°)
N2-H2B...N3a <sup>(i)</sup>	0.890	2.160	3.043(8)	172
N1-H1...O1 <sup>(vi)</sup>	0.860	2.100	2.853(8)	145
N1-H1...O3 <sup>(vi)</sup>	0.860	2.400	3.192(9)	153
N6a-H6a...O4 <sup>(iv)</sup>	0.860	2.090	2.944(9)	176
N6a-H6b...O7	0.860	2.090	2.871(8)	150
N7a-H7a...O8 <sup>(iv)</sup>	0.860	1.860	2.703(8)	168
N2-H2C...O2	0.890	1.880	2.670(9)	148
N2-H2A...O2W <sup>(vi)</sup>	0.890	2.030	2.833(8)	149
N9-H9a...O2W <sup>(vii)</sup>	0.860	1.850	2.670(8)	160
N1a-H1a...O1W <sup>(vii)</sup>	0.860	1.890	2.685(9)	154
N6a-H6b...O12 <sup>(vi)</sup>	0.860	2.590	3.007(9)	111.00
O3-H3A...O5 <sup>(xi)</sup>	0.820	1.760	2.544(8)	158
O13-H13...O7 <sup>(iii)</sup>	0.820	1.830	2.576(7)	151
O1W-H11W...O6 <sup>(ii)</sup>	0.96	1.85	2.788(9)	165(7)
O2W-H21W...O5	0.85	1.98	2.800(8)	163(7)
O2W-H22W...O6 <sup>(viii)</sup>	0.86	2.02	2.861(8)	167(7)
C5-H5...O1 <sup>(x)</sup>	0.930	2.590	3.243(10)	128
C2-H2...O6 <sup>(i)</sup>	0.930	2.600	3.513(10)	169
C11-H11-O4 <sup>(i)</sup>	0.980	2.360	3.228(9)	147
C2a-H2a...O13	0.930	2.480	3.223(9)	137

*Code de symétrie* : ( i )  $x, y, 1+z$ ; ( iii )  $x-1, y, z$ ; ( iv )  $-x, y-1/2, -z$ ; ( vi )  $1-x, y-1/2, 1-z$ ; ( vii )  $x-1, y, 1+z$ ; ( viii )  $1+x, y, z$ ; ( ii )  $1-x, y+1/2, -z$ ; ( xi )  $-x, y-1/2, 1-z$ ; ( x )  $1-x, y-1/2, -z$

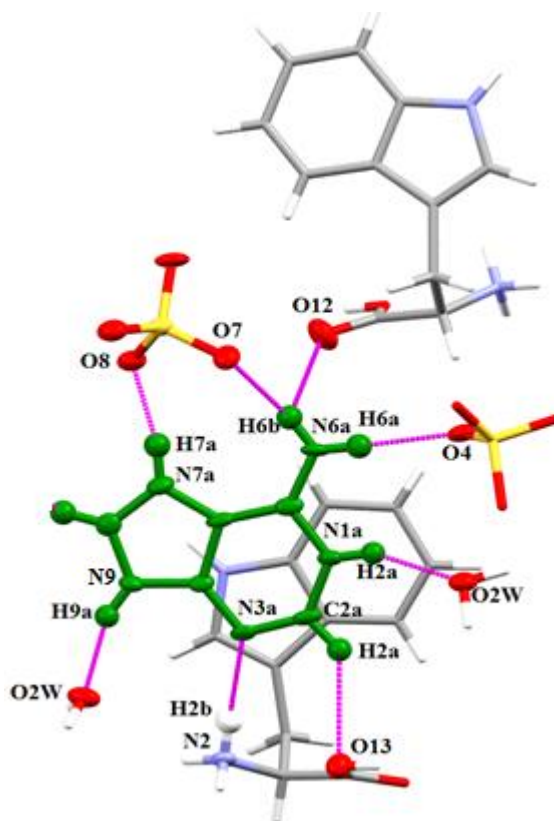
### V-1-Environnement des entités cationiques:

#### V-1-a- Environnement du cation adéninium:

L'entité cationique adéninium se trouve entourée par deux cations tryptophanium, trois anions, dont deux bisulfate et un sulfate; et deux molécules d'eau, établissant ainsi une liaison de type N-H...N, cinq liaisons de type N-H...O et trois liaisons hydrogène faible de type C-H...O (Figure 4). Le cation adéninium présente une liaison hydrogène à trois



centres où l'atome d'hydrogène H6a forme deux interactions intermoléculaires avec les atomes d'oxygène O7 et O12 respectivement de l'anion sulfate et du cation tryptophanium.



**Figure 4 : Liaisons hydrogène formées par le cation adéninium.**

#### **V-1-b- Environnement du cation L-tryptophanium:**

Le cation tryptophanium forme 12 liaisons hydrogène avec quatre anions bisulfate, deux anions sulfates, une molécule d'eau et deux entités cationiques adéninium. Cette entité présente une liaison hydrogène à trois centres chélatée où l'atome d'hydrogène H1 forme deux liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène O1 et O3 de l'anion bisulfate. Les autres liaisons sont à deux centres (Figure 5).

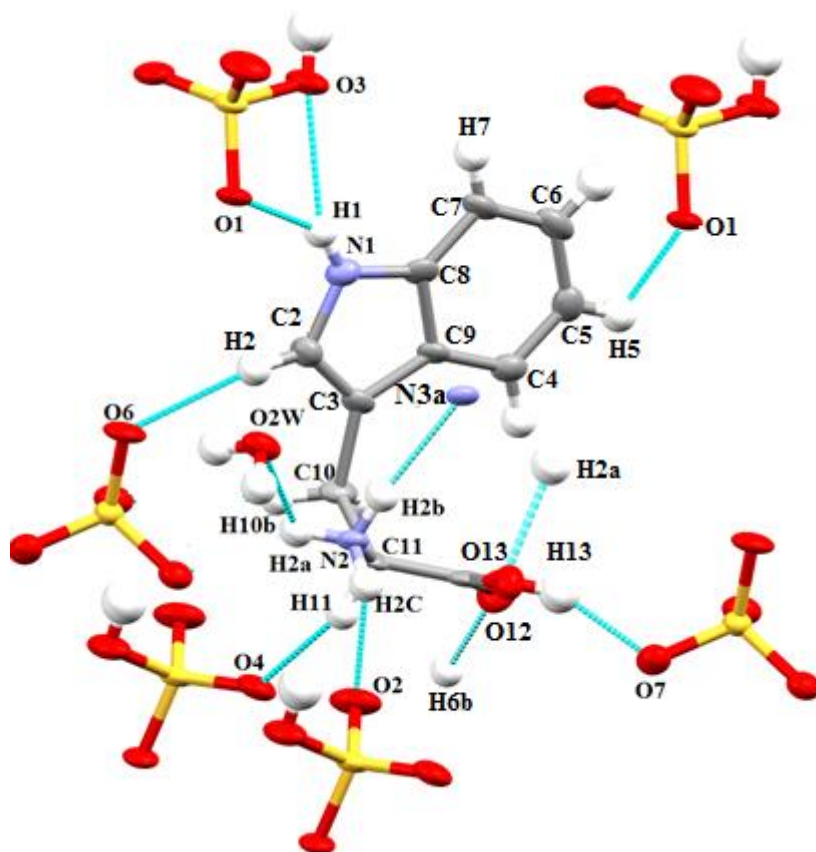


Figure 5 : Liaisons hydrogène formées par le cation tryptophanium.

**V-1-c- Environnement de l'anion sulfate:**

En plus des liaisons hydrogène décrites ci-dessus avec les cations adéninium et tryptophanium, on relève dans cette structure quatre liaisons hydrogène moyennes entre les anions, bisulfate et le sulfate; et entre l'anion sulfate et les deux molécules d'eau (Figure 6). Il à noter que toutes ces liaisons sont à deux centres.

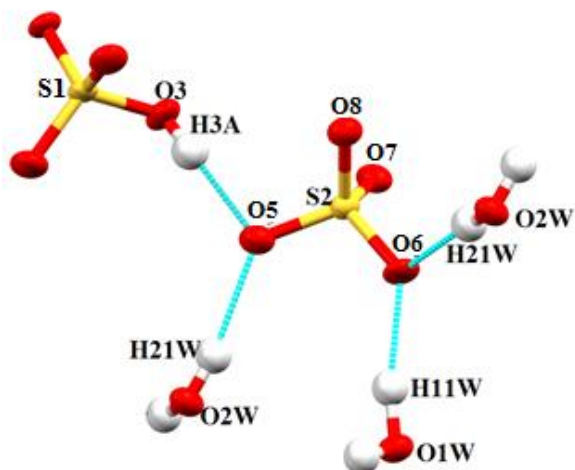


Figure 6 : Environnement de l'anion sulfate.

### V-2-Graphes et motifs des liaisons hydrogène :

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires de la structure adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate a mis en évidence la présence de quatre types de liaisons hydrogène à savoir N-H...N, N-H...O, O-H...O, et C-H...O.

#### V-2-1-Liaisons hydrogène de type N-H...N :

La structure étudiée présente une seule liaison hydrogène moyenne de type N-H...N, établie entre les cations adéninium et tryptophanium. C'est une chaîne finie **D** (Figure 7), le graphe unitaire s'écrit :  $N_1 = \mathbf{D}$ . Cette liaison assure la jonction entre les couches cationiques  $\text{AdenH}^{2+}$ - $\text{TyrpH}^+$ .

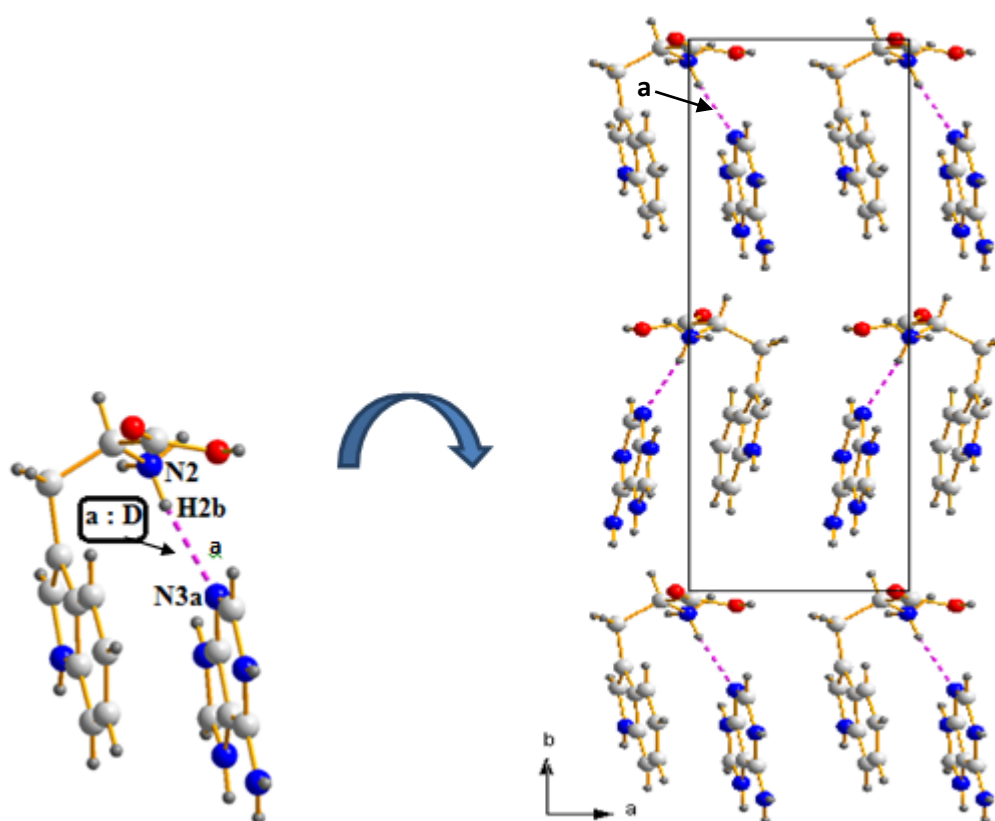


Figure 7 : Motif de la liaison hydrogène de type N-H...N entre cations.

#### V-2-2- Liaison hydrogène de type O-H...O :

Le composé étudié est riche en liaisons O-H...O, suite à l'existence de deux molécules d'eau et deux anions: un sulfate et un bisulfate. Les liaisons notés b, c, d, e, f, ont comme motif **D**, avec un atome donneur et un atome accepteur, le graphe unitaire est:  $N_1 = \mathbf{DDDDDD}$ . La combinaison binaire donne des chaînes finies avec des degrés variables (Figure 8).

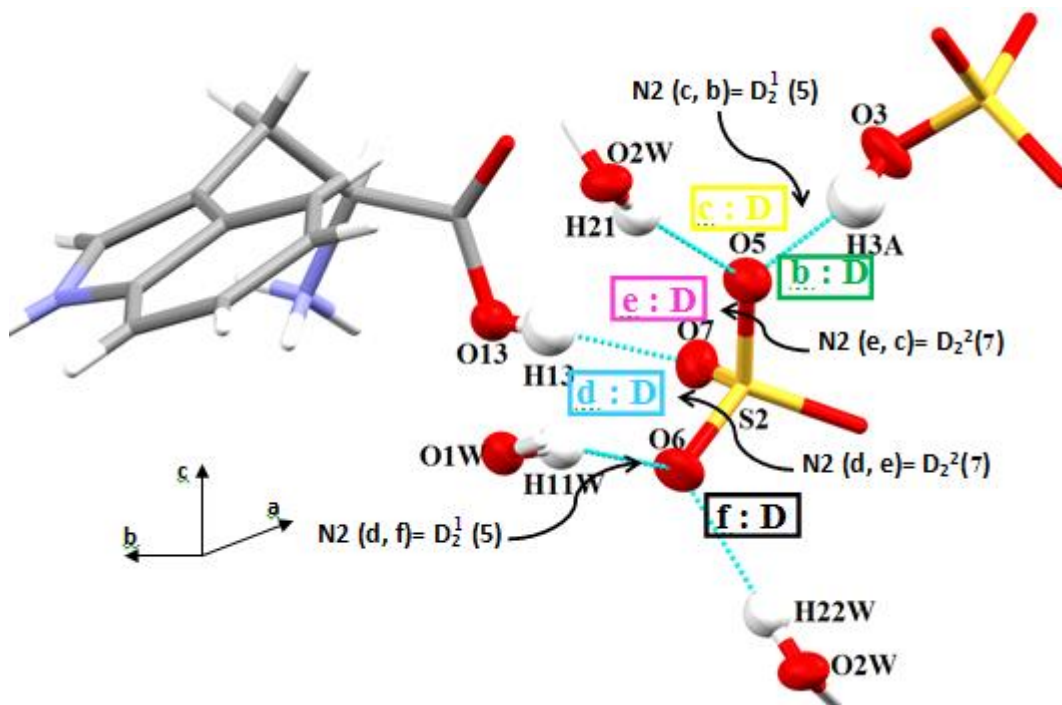


Figure 8 : Motifs et graphes binaires de la liaison de type O-H...O.

La combinaison binaire et ternaire de ces liaisons donne respectivement un cycle  $R_1^2(4)$  et des chaînes finies (Figure 9), qui assurent la jonction entre:

- Les couches cationiques TyrpH<sup>+</sup>.
- Les doubles couches de molécules d'eau
- Les couches cationiques TyrpH<sup>+</sup> et anions bisulfate.
- Les couches bisulfate et les couches de molécules d'eau.

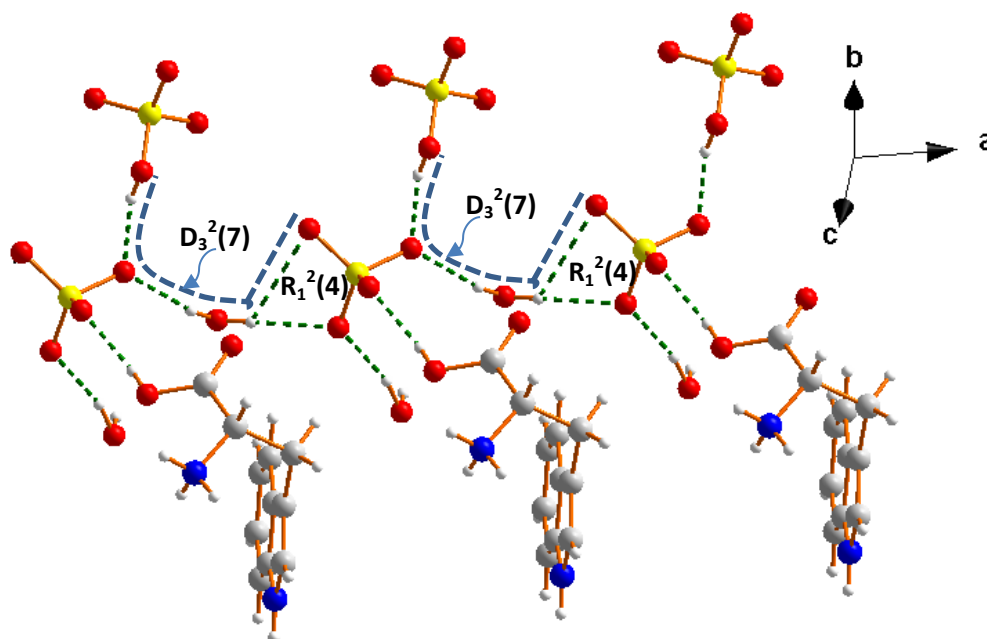


Figure 9 : Graphes binaires et ternaires de la liaison Hydrogène de type O-H...O.

### V-2-3- Liaison hydrogène de type N-H...O:

L'édifice cristallin du composé est principalement basé sur des liaisons hydrogène de type N-H...O, qui sont les plus importantes et qui sont au nombre de dix, suite à l'existence de deux cations le tryptophanium et l'adéninium d'une part et à l'existence de deux anions et deux molécules d'eau d'autre part. Ces liaisons sont entre cations-cations, anions-cations et cations-molécules d'eau.

#### V-2-3-a-Liaison hydrogène de type N-H...O entre cation-molécule d'eau:

Les trois liaisons noté **g**, **h**, **i**, de type N-H...O entre cations-molécule d'eau se présentent sous forme de chaînes finies, les motifs de ces liaisons sont sous la forme **D** (Figure 10). La combinaison binaire de ces liaisons donne des chaînes finies :  $D_1^2(5)$  qui assurent la cohésion entre les couches cationiques  $AdenH^{2+}$ - $TyrpH^+$ .

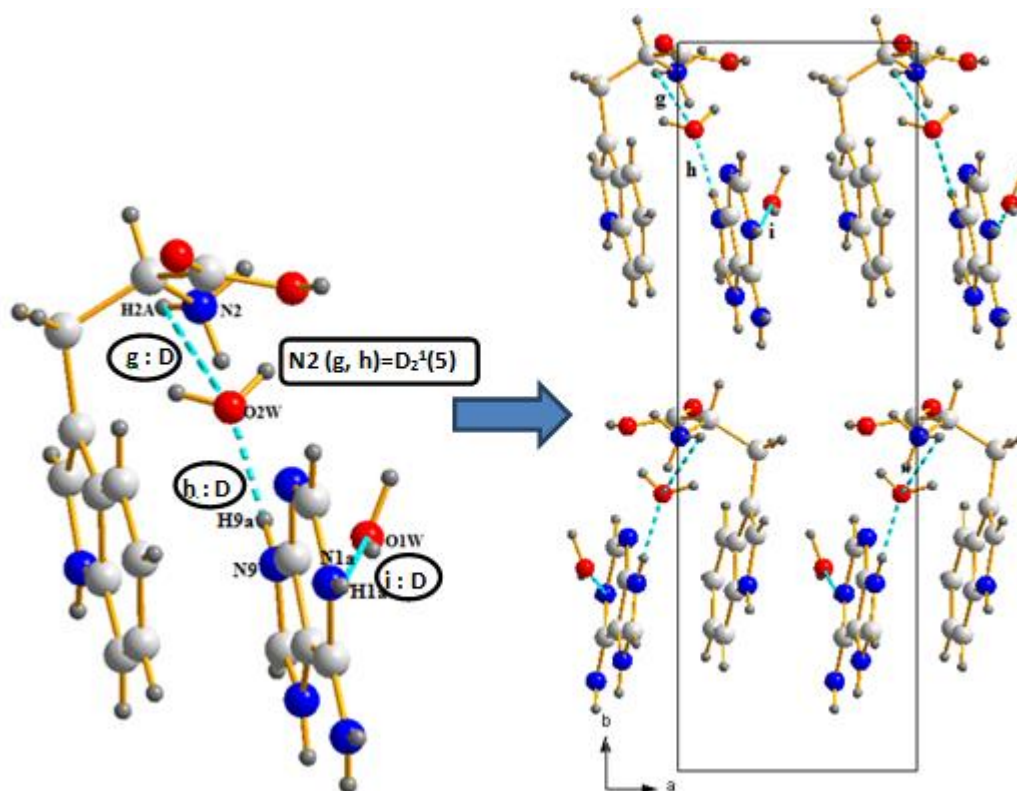
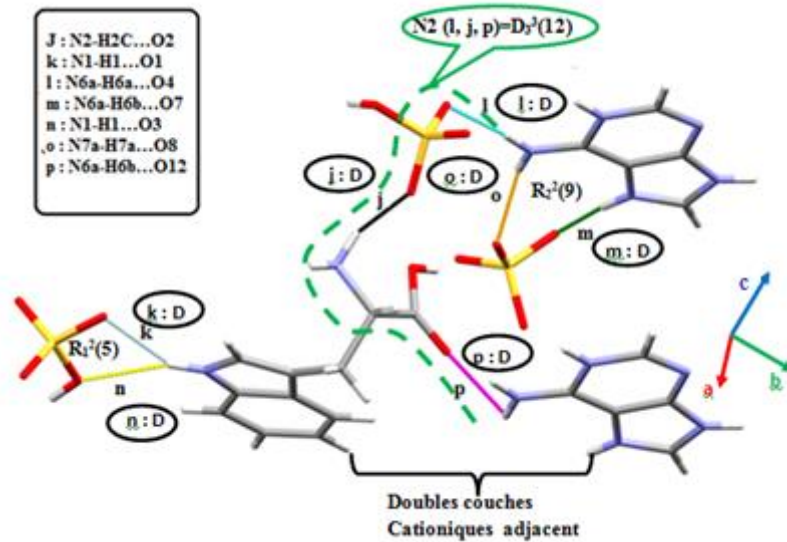


Figure 10 : Graphes binaires de la liaison de type N-H...O entre cations- molécules d'eau.

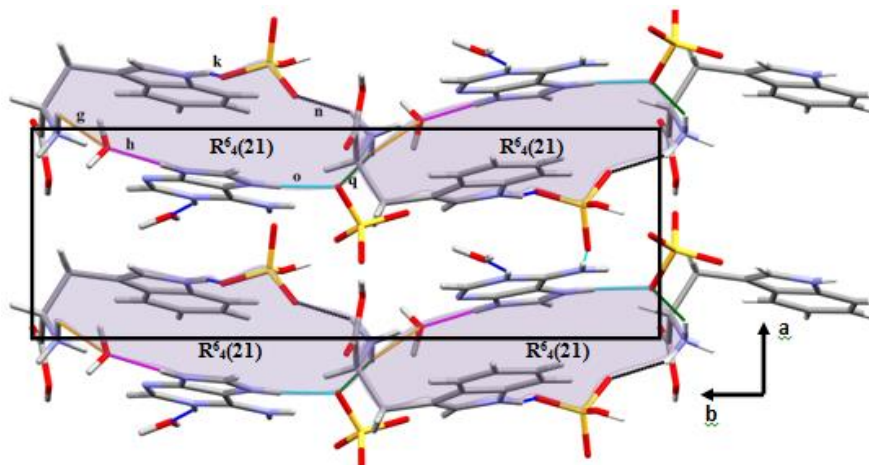
### V-2-3-b-Liaison hydrogène de type N-H...O entre cations et entre cation-anion :

Les liaisons hydrogène notés **j**, **k**, **l**, **m**, **n**, **o**, **p** ont comme motif **D**. La combinaison binaire et tertiaire de ces liaisons donne des cycles avec des degrés variables qui assurent la jonction entre les différentes doubles couches, ainsi que des chaînes finies qui assurent la cohésion entre les couches cationiques adjacentes (Figure 11).



**Figure 11 : Motifs et graphes binaires et tertiaire des liaisons N-H...O**

Les doubles couches anioniques et les doubles couches de molécules d'eau assurent la jonction entre les couches cationiques  $\text{AdenH}^{2+}\text{-TrypH}^+$ , via des cycles  $\mathbf{R}_4^6(21)$  qui se déploient le long de l'axe  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ , suite à la combinaison sénaire des liaisons hydrogène de type N-H...O (Figure 12).



**Figure 12: Combinaison sénaire des liaisons N-H ...O.**



#### V-2-4- Liaison hydrogène de type C-H...O :

Les liaisons hydrogène de type C-H...O qui sont au nombre de quatre, renforcent la cohésion entre cations et entre cations-anions. Les liaisons notés **q**, **r**, **s**, **t** ont comme motif **D**. Le graphe unitaire est noté  $N_1 = \mathbf{DDDD}$ . La combinaison binaire de ces liaisons donne des chaînes finies avec différents degrés et une chaîne infinie  $C_2^2(11)$  (Figure 13).

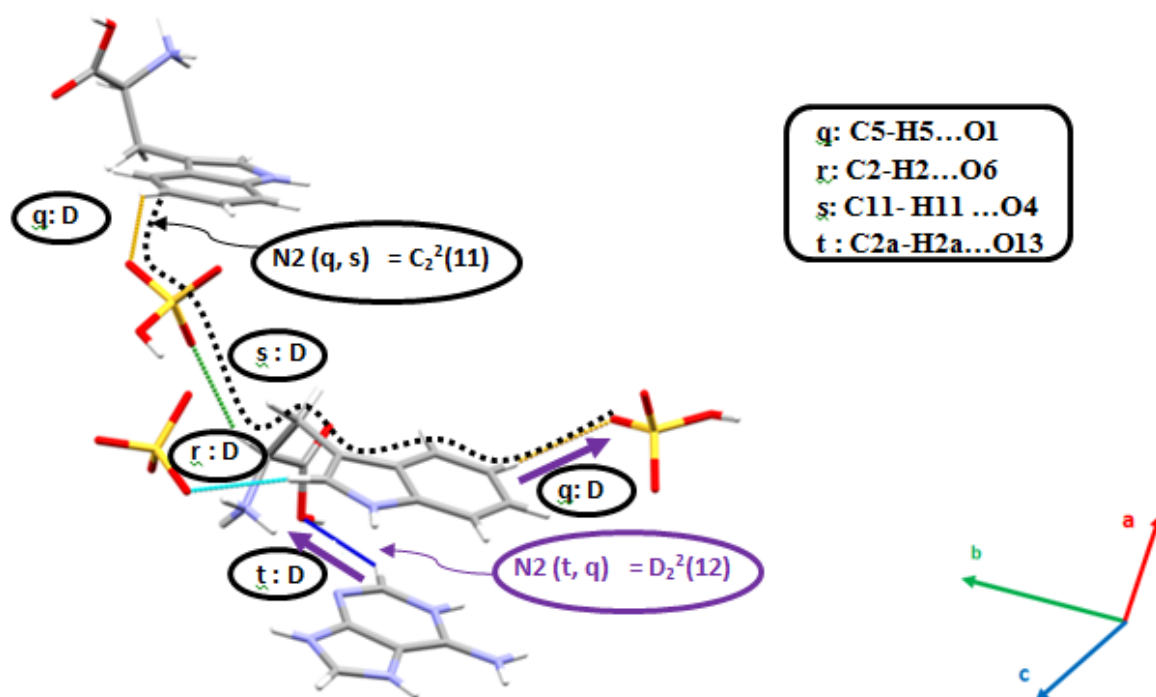


Figure 13 : Motifs et combinaison des liaisons C-H...O.

L'association des quatre types de liaisons hydrogène à savoir : N-H...N, O-H...O, N-H...O et C-H...O conduit à un réseau tridimensionnel qui assure la jonction entre les différentes entités et maintient la stabilité de la structure (Figure 14).

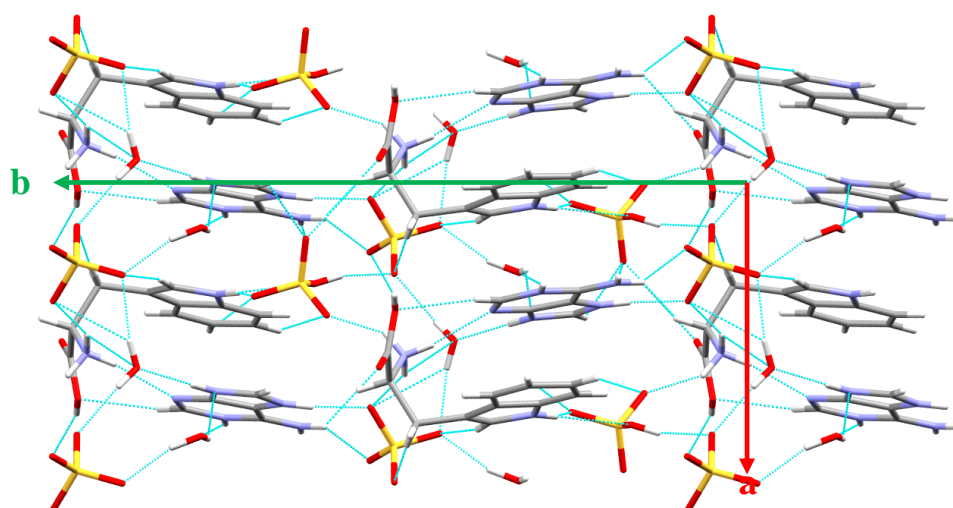


Figure 14: Réseau de liaisons hydrogène dans le composé.

Le graphe unitaire du modèle des liaisons hydrogène du composé adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate étant la somme des graphes unitaires des différents types de ces liaisons, il s'écrit sous la forme  $N_1 = 20 D$ .

La combinaison binaire des liaisons donne des chaînes finies, infinies et des cycles avec des degrés variables (tableau III-a, tableau III-b, tableau III-c, Annexe IV).

## VI - Étude comparative :

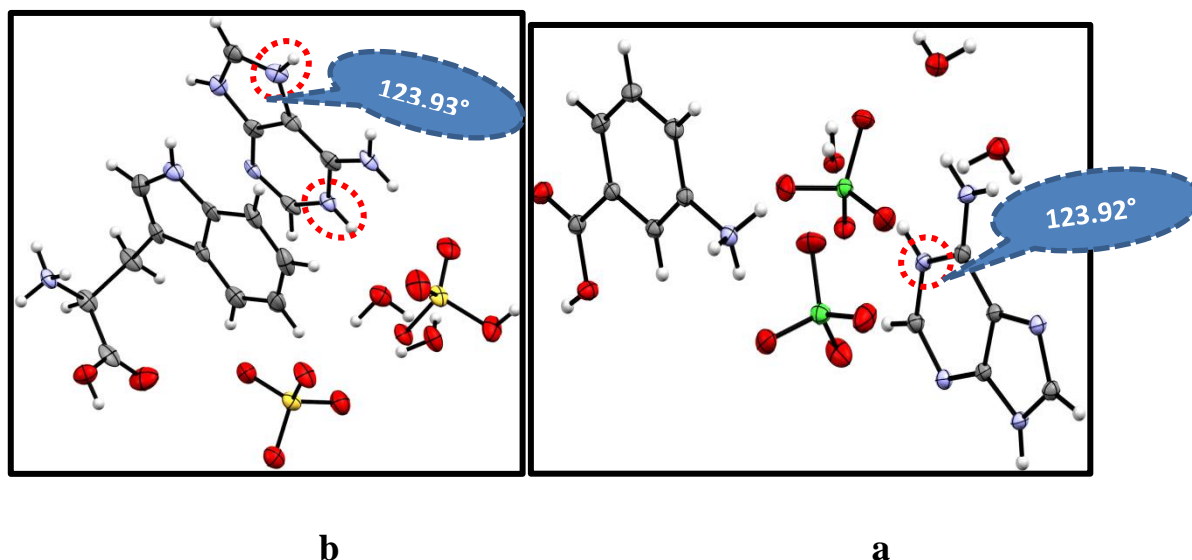
L'étude comparative entre les deux composés mixtes à savoir : le composé étudié et m-carboxyphenyl ammonium adéninium diperchlorate trihydrate<sup>[11]</sup> est réalisée dans cette partie.

**Tableau IV : Données cristallographiques des deux composés.**

Composés	Groupe d'espace et <i>Z</i>	Paramètres de maille
m-carboxyphenylammonium adéninium bis (perchlorate) trihydrate	Triclinic , P-1, Z=2	a = 8.95610 (10) Å b = 10.5563 (2) Å c = 11.7362 (2) Å $\alpha$ = 71.431 (7)° $\beta$ = 85.800 (5)° $\gamma$ = 78.192 (4)° V = 1029.52 (5) Å <sup>3</sup>
adéninium L-tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate	Monoclinique, P21 , Z=2	a = 6.5004(5) Å b = 19.1630(6) Å c = 9.4910(2) Å $\beta$ = 104.969(5) ° V = 1142.78(19) Å <sup>3</sup>

- L'unité asymétrique du composé m- carboxyphenylammonium adéninium diperchlorate trihydrate (mCBPTH) est formée de deux entités cationiques, l'adéninium( monoprotoné sur le site N1) et le m-carboxyphenylammonium; de deux anions perchlorate et trois molécules d'eau (Figure15a). L'unité asymétrique du composé étudié est formée de deux entités cationiques, l'adéninium (diprotoné sur les deux sites N1 et N7) et le tryptophanium; de deux anions, un sulfate et un bisulfate ; et de deux molécules d'eau (Figure15b).





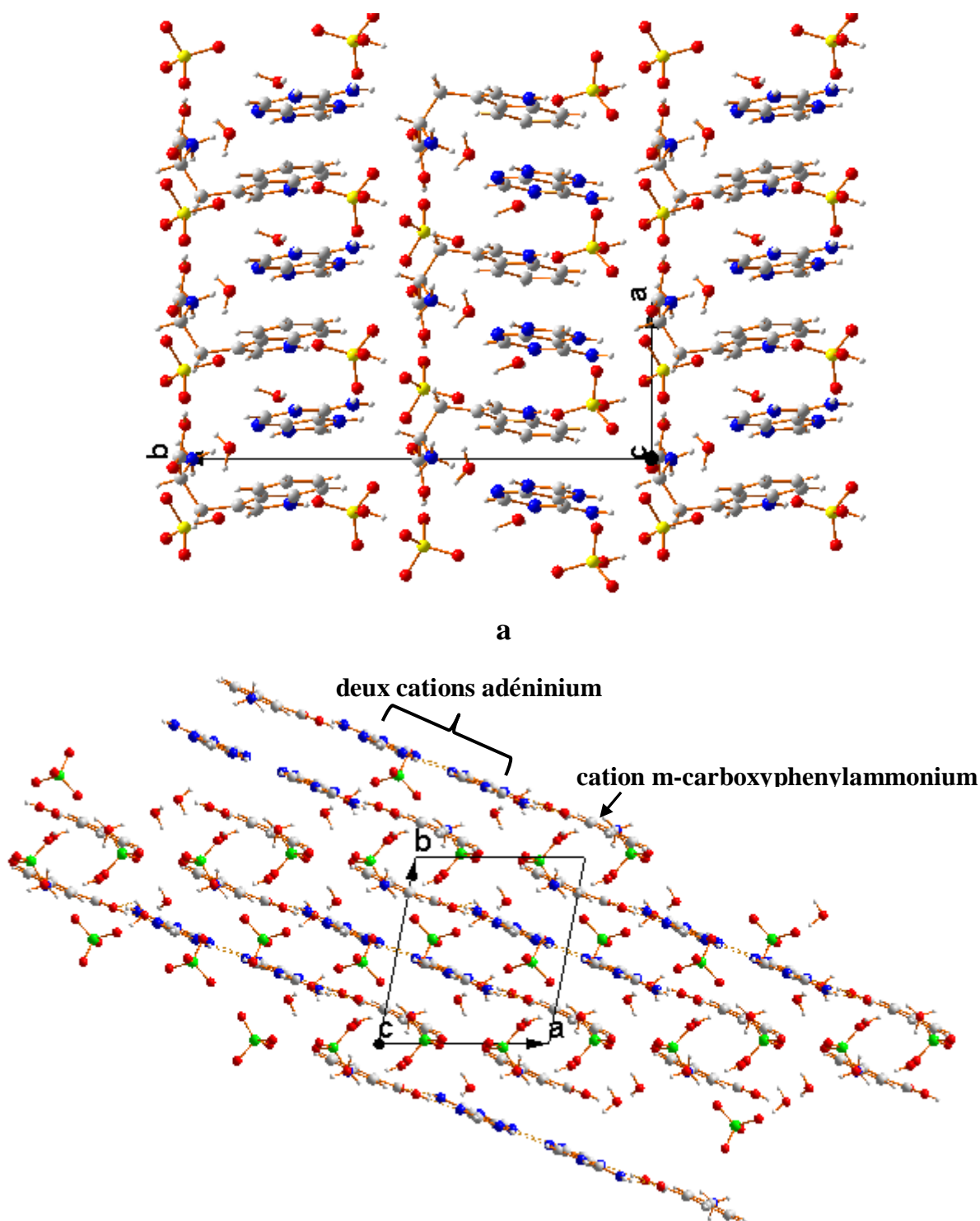
**Figure 15: L'unité asymétrique de deux composés et mise en évidence de la protonation.**

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

**Tableau V : Distances et angles du cation adéninium dans les deux structures.**

Distances (Å)	Aden-tryp-SO <sub>4</sub> -HSO <sub>4</sub> -2H <sub>2</sub> O	Aden-mcarb-ClO <sub>4</sub> -3H <sub>2</sub> O
<b>N1a-C2a</b>	1.358(9)	1.361(14)
<b>N1a-C6a</b>	1.361(9)	1.368 (14)
<b>Angles (°)</b>		
<b>C2a-N1a-C6a</b>	123.93(6)	123.92(10)

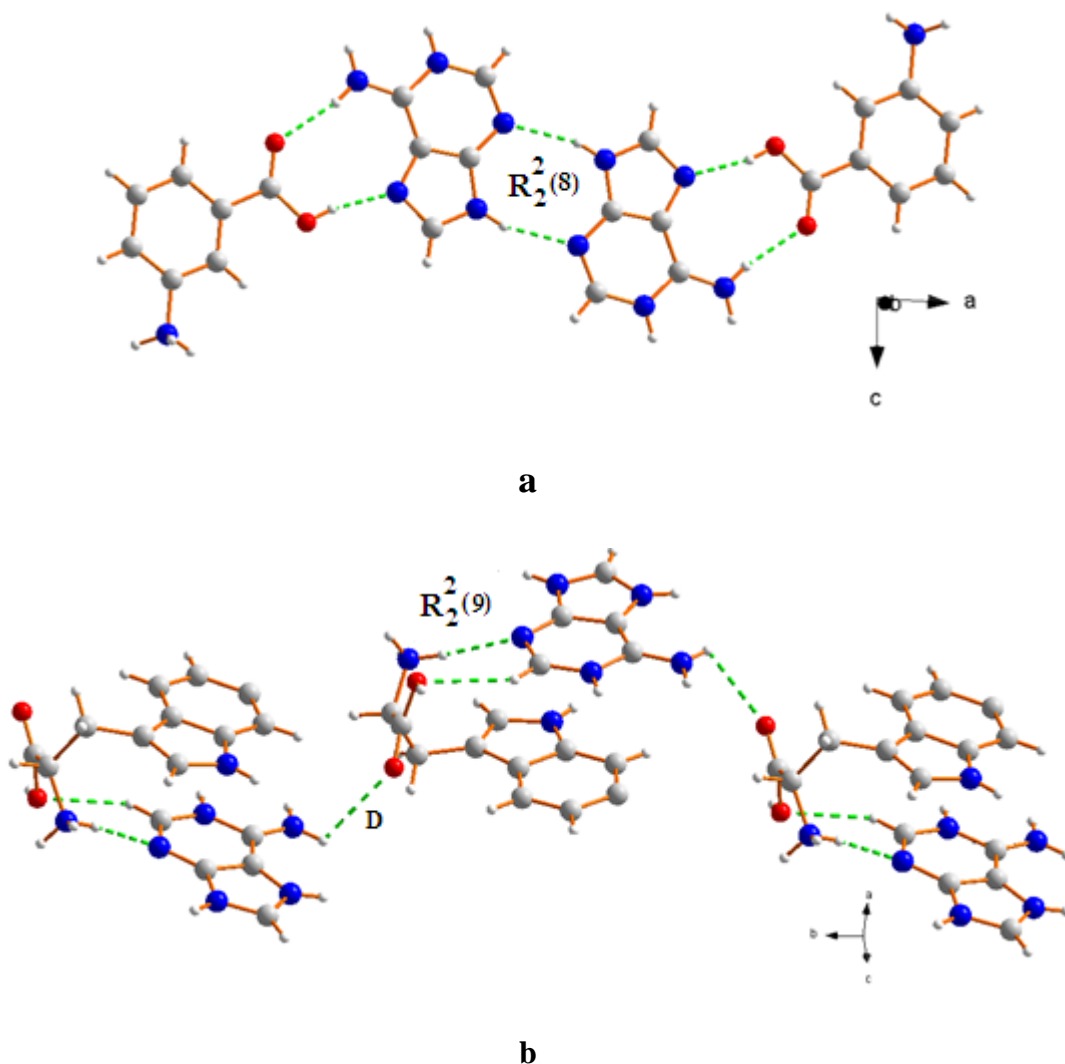
L'empilement cristallin des deux structures est formé par des couches cationiques formées sur la base de chaînes cationiques emprisonnant entre elles des anions et des molécules d'eau. Ces chaînes cationiques qui se déploient le long de la rangée [-110] sont formées dans le cas du mcarb-aden-ClO<sub>4</sub>-3H<sub>2</sub>O par une succession alternée d'un cation m-carboxyphenylammonium et de deux cations adéninium (Figure 16b). Alors que dans le cas de la structure du présent travail, les chaînes cationiques qui se développent le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $b = 1/4$  et  $3/4$  sont formées par succession alternée d'un cation tryptophanium et d'un cation adéninium (Figure 16a).



**Figure 16: Empilement cristallin des deux structures.**

Dans les deux structures le cation adéninium forme des chaînes finies D. Toute fois on note la présence d'un cycle  $R^2_2(8)$  dans la structure mcarb-aden-ClO<sub>4</sub>-3H<sub>2</sub>O, suite à la formation de dimères cationiques (Figure 17a). Ces chaînes de dimères cationiques sont cassées dans la structure du présent travail, ceci est dû à la présence d'une entité cationique tryptophanium non plane et à l'encombrement stérique d'autre part. Les liaisons cycliques entre cations

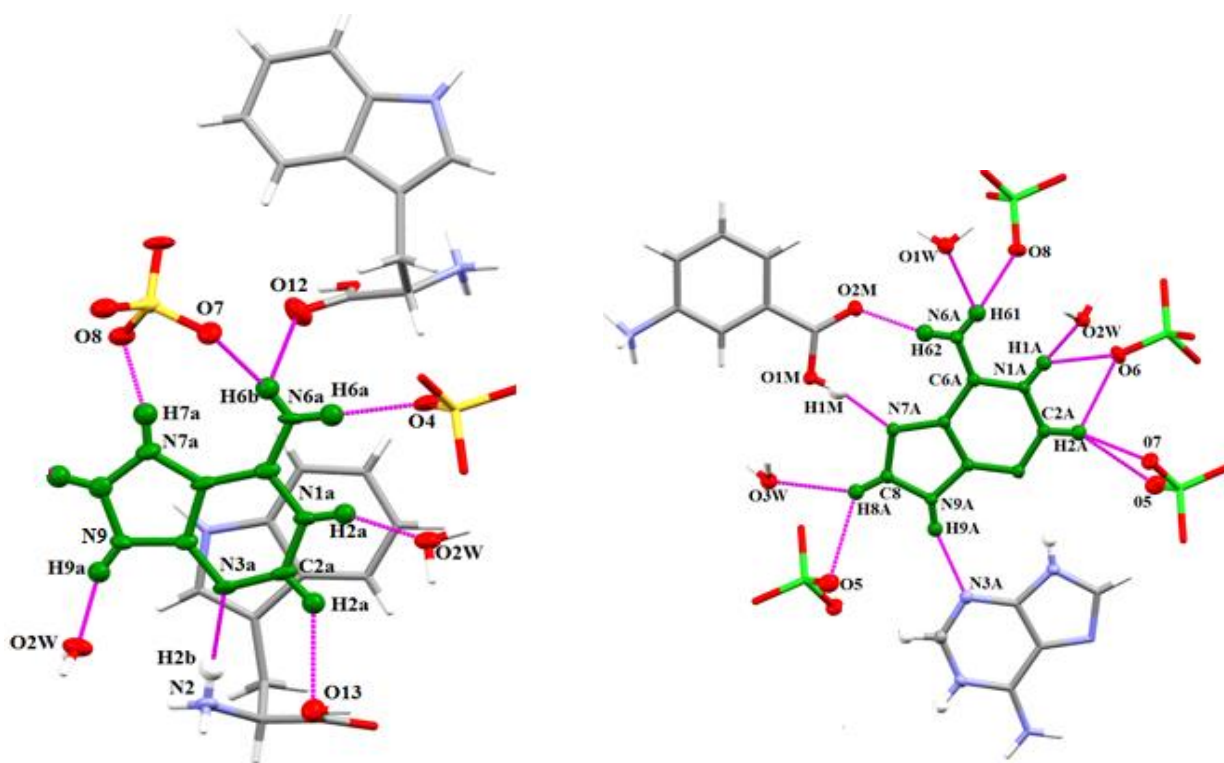
adéninium sont devenues entre cations adéninium-tryptophanium avec un motif **D** (Figure 17b).



**Figure 17 : Formation et rupture des chaînes de dimères cationiques des deux composés**

La présence d'une troisième molécule d'eau dans le composé mcarb-aden-ClO<sub>4</sub>-3H<sub>2</sub>O, conduit à un environnement différents des cations (Figure 18), et augmente le nombre de liaisons hydrogène de 20 à 25. Les graphes unitaires s'écrivent respectivement :

$N1 = 20D$  et  $N1 = 24DR_2^2(8)$ .



**Figure 18 : Environnement des deux entités cationiques adéninium.**

## VII- Conclusion :

Un nouveau composé hybride mixte très riche en liaison hydrogène, a été isolé par évaporation lente d'un mélange équimolaire adénine, tryptophane avec l'acide sulfurique.

L'analyse par diffraction des RX a permis l'identification du système cristallin  $P2_1$  et l'étude structurale de ce composé.

L'unité asymétrique du composé adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate est formé par deux entités cationiques (cation adéninium, cation tryptophanium); de deux entités anioniques (anion sulfate, anion bisulfate) et deux molécules d'eau.

L'empilement cristallin est formé par des couches cationiques formées sur la base de chaînes cationiques emprisonnant entre elles des anions et des molécules d'eau. Les chaînes cationiques qui se développent le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $b = 1/4$  et  $3/4$  sont formées par succession alternée d'un cation tryptophanium et d'un cation adéninium

La cohésion dans l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène modérées et faibles de type : N-H...N, N-H...O, O-H...O et C-H...O.

La construction des graphes des différentes liaisons hydrogène du composé en utilisant la théorie des graphes a conduit à un graphe unitaire  $N_1 = 20D$ .

L'étude comparative entre le composé m-carboxyphenylammonium adéninium diperchlorate trihydrate et le présent travail fait ressortir que les chaînes de dimères cationiques sont rompues à cause de la non planéité du cation tryptophanium, ce qui conduit à des couches cationiques différentes. Le composé m-carboxyphenylammonium adéninium diperchlorate trihydrate présente plus des liaisons hydrogène, ceci est due essentiellement à la présence d'une troisième molécule d'eau.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

L'axe de recherche sur les composés dits hybrides à matrice organique, nous a permis de synthétiser par voie humide et de caractériser par diffraction de Rayons X trois nouveaux composés très riches en interactions intermoléculaires via les ponts hydrogène assurant la cohésion de l'édifice cristallin et la jonction des différentes entités dans le cristal.

Le premier composé étudié est l'adéninium hémisulfate hydrate de formule  $C_5H_7N_5^{+2}, SO_4^{-2}, 2H_2O$  qui cristallise dans le système monoclinique. Ce composé est formé d'une entité cationique adéninium, une entité anionique sulfate et deux molécules d'eau.

La structure peut être décrite comme une alternance de couches cationiques suivant les deux plans (011) et (0-11) et des couches mixtes anion sulfate-molécule d'eau suivant l'axe  $\vec{c}$  à  $b = 1/4$  et  $3/4$ . La jonction entre ces couches cationiques et anioniques est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et faibles de type N-H...O, N-H...N, O-H...O, O-H...N et C-H...O.

Le deuxième composé, Chlorure de L- tryptophanium  $C_{11}H_{13}N_2O_2^+, Cl^-$ , cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1$  du système monoclinique. La structure est constituée par une alternance en zigzag respectivement le long de l'axe  $\vec{c}$  et l'axe  $\vec{b}$ , de doubles couches cationiques tryptophanium et de doubles couches anioniques chlorure, où la cohésion cristalline est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et faibles de type N-H...Cl, O-H...Cl, C-H...Cl et C-H...O établies entre cations et entre cation-anion.

Le troisième composé adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate  $C_5H_{11}N_5^{+2}, C_{11}H_{13}N_2O_2^+, SO_4^{-2}, HSO_4^-, H_2O$  cristallise dans le système monoclinique. L'empilement cristallin du composé se présente comme une alternance de plans cationiques et de plans mixtes qui se déploient le long de l'axe  $\vec{a}$  respectivement à  $b = 1/4$  et  $3/4$ ;  $b = 0$  et  $1/2$ . Les doubles chaînes cationiques et anionique sont formées respectivement par une alternance de cation adéninium et tryptophanium et une alternance de l'anion sulfate et bisulfate. Entre les doubles chaînes anioniques existe deux chaînes des molécules d'eau à  $1/4$  et  $3/4$  de  $\vec{b}$ , où la cohésion cristalline est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et faibles de type N-H...N, N-H...O, O-H...O, C-H...O entre cations, entre cation-anion, cation- molécules d'eau, entre anions, entre anion-molécules d'eau et entre molécules d'eau.

Nous avons utilisé la méthode des graphes du modèle des liaisons hydrogène pour étudier ce type de composé car c'est un moyen efficace pour pénétrer à l'intérieur de la structure et comprendre l'agencement des atomes par le biais des liaisons hydrogène dans l'édifice cristallin. Cette méthode facilite ainsi la comparaison entre différents composés à base de même cation.



# *Références*

## Références

- [1]- Mazeaud, A., Dromzee, Y. &Thouvenot, R. (2000). Inorg.Chem. 39, 6152-6158.
- [2]- Soghomonian, V., Chem, Q., Haushalter, R. C. &Zubieta, J. (1995). Angew.Chem.107,229-232.
- [3]- Mayer, C. R., Herson, P. &Thouvenot, R. (1999). Inorg.Chem. 38, 4159-4163.
- [4]- Pérez, Jo. Matériaux non cristallins et science du désordre P 390-395.
- [5]- Ghosh, A. and Bansal, M. (2003). ActaCryst. D59, 620-626.
- [6]- Ghosh A. and Bansal, M. (1999). ActaCryst. D55, 2005-2012.
- [7] - Guenifa, F., Bendjeddou, L., Cherouana, A., Dahaoui S. and Lecomte, C. Acta Cryst. (2012). E68, o3266–o3267.
- [8] - Guenifa, F., Bendjeddou, L., Cherouana, A., Dahaoui S. and Lecomte, C. Acta Cryst. (2012). E68, o3227–o3228.
- [9] - Zeghouan, O., Bendjeddou, L., Cherouana, A., Dahaoui S. and Lecomte, C. Acta Cryst. (2012). E68, o2959–o2960.
- [10] - *Bendjeddou, L., Cherouana A., Hadjadj N., Dahaoui S. and Lecomte C.* Acta Cryst. (2009). E65, o1770–o1771.
- [11] - *Bendjeddou, L., Cherouana A., Hadjadj N., Dahaoui S. and Lecomte C.* Acta Cryst. (2009). E65, o2303–o2304.
- [12] - *Bendjeddou L., Farah, S. and Cherouana, A.* Acta Cryst. (2009). E65, o1839–o1840.
- [13] - Guenifa, F., Bendjeddou, L., Cherouana, A., Dahaoui S. and Lecomte, C. Acta Cryst. (2009). E65, o2264–o2265.
- [14] - *Bendjeddou L., Cherouana A., Berrah, F. & Benali-cherif, N.* Acta Cryst E(2003). 59, o574-o576.
- [15] - *Bendjeddou L., Cherouana A., Dahaoui, S., Benali-cherif, N. & Lecomte C.* Acta Cryst E(2003). 59, o649-o651.
- [16] - Bernstein, J.,R.E. Davis, L. Shimoni, and N. –L. AngewChemint ED Engl 34: 1555-73, 1995.
- [17] - Grell, J. ,Bernstein,J. &Tinhofer,G.(1999).Acta Crist.B55,1030-1043.
- [18] - Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel et Nickolas Brosse, Chimie Organique 17 emeEdition , Dunod, paris, 2004 ;p(576- 582).
- [19] - Jean Delaunay, Biochimie, numéro d’édition 6060,(1988).

- [20]-Serge Weinman et Pierre Méhul, biochimie, Dunod, Paris, p.2-13.
- [21]- The hydrogen bond: an electrostatic interaction, A.D. Buckingham, Theoretical treatments of hydrogen bonding, D.Hadžić Ed. (1997), 1-12.
- [22] - Liaisons intermoléculaires, A.Gerschel, InterEditions/CNRS Editions, (1995).
- [23]- Biochemistry, C.K.Mathews, K.E.VanHolde, K.G.Ahern, Hardcover, troisième édition (2001).
- [24]- C. B. Aakeröy., K. R. Seddon. (1993). Chem. Soc. Rev. 397.
- [25]- A. D. Burrows., C. W. Chan., M. M. Chowdhry., J. E. McGrady., D. M.P. Mingos. (1995). Chem. Soc.
- [26] - G. A. Jeffrey. (1997). an Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press. Oxford.
- [27] - E. M. Arnett & E. J. Mitchell. (1971). Hydrogen bonding VI. A dramatic between proton
- [28] - M. Bagieu-Beucher. (1990). Acta Cryst. C46, 238-240.
- [29] - M. E. Balis. (1968). Antagonists and Nucleic acids. New York. American Elsevier.
- [30] -C. N. Pace., B. A. Shirley., M. McNutt & K. Gajiwala. (1996). Forces Contributing to the Conformational Stability of Proteins.Faseb. J. 10, 75-83.
- [31] -J.Gaultier, and C. Hauw, (1969). La liaison hydrogènebifide. Actacryst B25: 546-48.
- [32]- G.S.Ravishanker. Vijayakumar, and D. I. Berveridge. —STRIPS. An Algorithm for generating Two-Dimensional hydrogen-Bond Topology Diagrams for Proteins||. In: Modeling the hydrogen bond. Edited by D. A. Smith. Am Chem Soc Symp Ser 569. Washing
- [33]- L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii. (1980).Acta Cryst.B36, 2113-2115.
- [34]- M. C. Etter. (1990). Acc. Chem.Res. 95, 4601-4610.
- [35]- M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein.(1990). Acta Cryst. B46, 256-262.
- [36]- J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. Chang. (1995). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 1555-1573.
- [37] *L. J. Farrugia. (1999). J. Appl. Cryst. 32, 837-838.*
- [38] *M. C. Burla., M. Camalli., B. Carrozzini., G. L. Cascarano., C. Giacovazzo., G. Polidori & R. Spagna. (2003). J. Appl. Cryst. 36, 1103.*
- [39]-G. M, Sheldrick (1997). SHELXL97 and SHELXS97. University of Gottingen, Germany.
- [40]- H. D. Flack (1983). "On Enantiomorph-Polarity Estimation". Acta Cryst A39: 876–881.
- [41]- C.L. Thomas and D. A. Tocher Acta Cryst. (2005). E61, o1052–o1054

[42]- D.L. Nelson., M.C. Michael. (2005), *Principes de Biochimie* (4e éd.), New York: WH Freeman

*Acta Cryst.* (2009). C65, o607-o611

[43]- M. Ramos Silva, J. A. Paixão and A. Matos Beja Z. Kristallogr. NCS **220** (2005) 487-488

[44]- M. A. Bensegueni, A. Cherouana, L. Bendjeddou, C. Lecomte and S. Dahaoui

# *Annexes*

# *Annexe I*

## Adéninium hemisulfate hydrate

**Tableau 1**  
**Facteurs d'agitation thermiques anisotropes**

	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U</b>
S	0.61889 (12)	0.25000	0.55850 (9)	0.015
O (1)	0.7600 (4)	0.2500	0.7413 (3)	0.026
O (2W)	0.4243 (4)	0.2500	1.0553 (3)	0.022
O (3)	0.3434 (4)	0.2500	0.5464 (3)	0.040
O (1W)	0.9824 (5)	0.2500	0.1863 (3)	0.056
O (2)	0.6880 (4)	0.3078 (1)	0.4728 (3)	0.043
N (1)	0.4173 (3)	0.1373 (1)	0.8632 (2)	0.019
H (1)	0.42513	0.17862	0.93197	0.022
N (6)	0.8291 (3)	0.1061 (1)	1.0235 (2)	0.022
H (62)	0.85019	0.14899	1.07608	0.036 (7)
H (61)	0.94699	0.07349	1.04487	0.034 (7)
N (9)	0.3291 (3)	-0.0378 (1)	0.6189 (2)	0.023
H (9)	0.19437	-0.05605	0.53434	0.027
N (3)	0.1346 (3)	0.0704 (1)	0.6468 (2)	0.023
N (7)	0.7105 (3)	-0.0263 (1)	0.8170 (2)	0.022
H (7)	0.87684	-0.03680	0.86494	0.026
C (4)	0.3267 (4)	0.0242 (1)	0.6887 (3)	0.021
C (8)	0.5617 (4)	-0.0656 (1)	0.7005 (3)	0.025
H (8)	0.60525	-0.11040	0.66875	0.029
C (2)	0.1947 (4)	0.1253 (1)	0.7399 (3)	0.022
H (2)	0.06053	0.16151	0.72192	0.026
C (6)	0.6122 (4)	0.0918 (1)	0.9036 (3)	0.019
C (5)	0.5645 (4)	0.0311 (1)	0.8113 (3)	0.021
H (1W)	1.031 (9)	0.250	0.299 (3)	0.08 (2)

H (2W)	1.113 (7)	0.250	0.141 (6)	0.08 (2)
H (22W)	0.573 (6)	0.250	1.124 (6)	0.08 (2)

**Tableau 2**

**Facteurs d'agitation thermiques anisotropes**

	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U12</b>	<b>U13</b>	<b>U23</b>
S	0.0118 (3)	0.0151 (3)	0.0154 (3)	0.0000	0.0009 (3)	0.0000
O (1)	0.018 (1)	0.036 (1)	0.021 (1)	0.000	0.001 (1)	0.000
O (2W)	0.020 (1)	0.023 (1)	0.022 (1)	0.000	0.001 (1)	0.000
O (3)	0.015 (1)	0.074 (2)	0.029 (1)	0.000	0.001 (1)	0.000
O (1W)	0.021 (1)	0.128 (3)	0.018 (1)	0.000	0.003 (1)	0.000
O (2)	0.042 (1)	0.038 (1)	0.043 (1)	-0.013 (1)	-0.009 (1)	0.020 (1)
N (1)	0.0182 (8)	0.0155 (8)	0.0216 (9)	0.0018 (7)	0.0060 (7)	0.0023 (7)
N (6)	0.0189 (9)	0.0238 (10)	0.0222 (9)	0.0026 (7)	0.0012 (7)	0.0009 (7)
N (9)	0.0253 (9)	0.0207 (9)	0.0217 (9)	-0.0049 (7)	0.0073 (7)	-0.0011 (7)
N (3)	0.0217 (9)	0.0229 (9)	0.0228 (9)	-0.0033 (7)	0.0069 (7)	0.0021 (7)
N (7)	0.0213 (9)	0.0198 (9)	0.0241 (9)	0.0042 (7)	0.0068 (7)	0.0043 (7)
C (4)	0.022 (1)	0.020 (1)	0.021 (1)	-0.002 (1)	0.010 (1)	0.004 (1)
C (8)	0.031 (1)	0.018 (1)	0.025 (1)	0.001 (1)	0.012 (1)	0.002 (1)
C (2)	0.022 (1)	0.020 (1)	0.023 (1)	-0.001 (1)	0.008 (1)	0.003 (1)
C (6)	0.0171 (9)	0.0212 (10)	0.0186 (10)	0.0005 (8)	0.0070 (8)	0.0058 (8)
C (5)	0.023 (1)	0.018 (1)	0.020 (1)	0.000 (1)	0.010 (1)	0.005 (1)



### Tableau 3

#### Les distances interatomiques (Å)

S - O(1)	1.436 (3)	S - O(1)	1.436 (3)
S - O(3)	1.433 (3)	S - O(3)	1.433 (3)
S - O(2)	1.425 (2)	S - O(2)	1.425 (2)
O(2W) - H(22W)	0.84 (4)	O(2W) - H(22W)	0.84 (4)
O(1W) - H(1W)	0.85 (2)	O(1W) - H(1W)	0.85 (2)
O(1W) - H(2W)	0.84 (4)	O(1W) - H(2W)	0.84 (4)
N(1) - H(1)	0.981 (2)	N(1) - C(2)	1.349 (3)
N(1) - C(6)	1.355 (3)	N(6) - H(62)	0.947 (2)
N(6) - H(61)	0.890 (2)	N(6) - C(6)	1.324 (3)
N(9) - H(9)	0.920 (2)	N(9) - C(4)	1.357 (3)
N(9) - C(8)	1.359 (3)	N(3) - C(4)	1.355 (3)
N(3) - C(2)	1.313 (3)	N(7) - H(7)	0.893 (2)
N(7) - C(8)	1.310 (3)	N(7) - C(5)	1.379 (3)
C(4) - C(5)	1.390 (3)	C(8) - H(8)	0.973 (3)
C(2) - H(2)	1.000 (3)	C(6) - C(5)	1.403 (3)

### Tableau 4

#### Les angles de liaisons (°)

O(1)-S-O(3)	110.3 (2)	O(1)-S-O(3)	110.3 (2)
O(1)-S-O(2)	109.2 (1)	O(1)-S-O(2)	109.2 (1)
O(1)-S-O(3)	110.3 (2)	O(1)-S-O(3)	110.3 (2)
O(1)-S-O(2)	109.2 (1)	O(1)-S-O(2)	109.2 (1)
O(3)-S-O(3)	0.0	O(3)-S-O(2)	109.6 (1)
O(3)-S-O(2)	109.6 (1)	O(3)-S-O(2)	109.6 (1)
O(3)-S-O(2)	109.6 (1)	O(2)-S-O(2)	108.8 (2)
H(1W)-O(1W)-H(2W)	110.7 (43)	H(1W)-O(1W)-H(2W)	110.7 (43)

H (1W) -O (1W) -H (2W)	110.7 (43)	H (1W) -O (1W) -H (2W)	110.7 (43)
H (1) -N (1) -C (2)	116.9 (2)	H (1) -N (1) -C (6)	120.8 (2)
C (2) -N (1) -C (6)	122.0 (2)	H (62) -N (6) -H (61)	125.6 (2)
H (62) -N (6) -C (6)	119.6 (2)	H (61) -N (6) -C (6)	114.8 (2)
H (9) -N (9) -C (4)	124.7 (2)	H (9) -N (9) -C (8)	128.9 (2)
C (4) -N (9) -C (8)	106.4 (2)	C (4) -N (3) -C (2)	111.9 (2)
H (7) -N (7) -C (8)	120.9 (2)	H (7) -N (7) -C (5)	134.1 (2)
C (8) -N (7) -C (5)	107.0 (2)	N (9) -C (4) -N (3)	127.5 (2)
N (9) -C (4) -C (5)	105.8 (2)	N (3) -C (4) -C (5)	126.7 (2)
N (9) -C (8) -N (7)	113.7 (2)	N (9) -C (8) -H (8)	120.1 (3)
N (7) -C (8) -H (8)	126.2 (3)	N (1) -C (2) -N (3)	126.5 (2)
N (1) -C (2) -H (2)	116.0 (2)	N (3) -C (2) -H (2)	117.5 (2)
N (1) -C (6) -N (6)	119.9 (2)	N (1) -C (6) -C (5)	115.6 (2)
N (6) -C (6) -C (5)	124.6 (2)	N (7) -C (5) -C (4)	110.2 (2)
N (7) -C (5) -C (6)	132.5 (2)	C (4) -C (5) -C (6)	117.3 (2)

# *Annexe II*

## Chlorure de tryptophanium

**Tableau 1**  
**Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents (Å).**

	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U</b>
C1	0.6123 (1)	0.8425 (1)	0.6218 (1)	0.020 (1)
O (1)	0.978 (2)	0.6881 (3)	0.5695 (1)	0.024 (1)
O (2)	-0.820 (2)	0.4583 (3)	0.6477 (1)	0.029 (1)
N (2)	0.3671 (2)	0.3431 (4)	0.5938 (1)	0.018 (1)
N (1)	0.3536 (2)	0.7168 (3)	0.8935 (1)	0.019 (1)
C (9)	6556 (2)	2511 (3)	8282 (1)	18 (1)
C (4)	5022 (2)	3971 (3)	8373 (1)	15 (1)
C (8)	8198 (2)	3200 (4)	8784 (1)	21 (1)
C (3)	3137 (2)	3843 (3)	7965 (1)	15 (1)
C (5)	5217 (2)	6089 (4)	8975 (1)	16 (1)
C (2)	2299 (3)	5819 (4)	8329 (1)	19 (1)
C (10)	2289 (2)	1879 (4)	7285 (1)	16 (1)
C (11)	1934 (2)	2765 (3)	6266 (1)	16 (1)
C (7)	8376 (3)	5293 (4)	9380 (1)	22 (1)
C (6)	6892 (3)	6769 (4)	9487 (1)	20 (1)
C (12)	661 (2)	4999 (4)	6107 (1)	18 (1)
H1	0.68225	1.35800	0.07108	0.0226

H1	0.68225	1.35800	0.07108	0.0226
H1N	0.56773	0.99112	0.38274	0.0217
H2	1.15020	1.08039	0.36189	0.0439
H2N	0.55673	0.70558	0.39538	0.0217
H3N	0.64573	0.85308	0.46968	0.0217
H6	0.29864	1.33214	0.00715	0.0248
H7	0.04170	1.07491	0.02738	0.0265
H8	0.07161	0.69879	0.12785	0.0255
H9	0.34917	0.60712	0.21266	0.0207
H10A	0.89187	0.64105	0.25800	0.0186
H10B	0.69217	0.55440	0.26634	0.0186
H11	0.85384	0.65128	0.41002	0.0184

## Tableau 2

### Facteurs d'agitation thermiques anisotropes .

	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U12</b>	<b>U13</b>	<b>U23</b>
C1	22 (1)	20 (1)	20 (1)	-2 (1)	4 (1)	5 (1)
O (1)	29 (1)	15 (1)	28 (1)	4 (1)	1 (1)	3 (1)
O (2)	20 (1)	29 (1)	40 (1)	11 (1)	7 (1)	8 (1)
N (2)	24 (1)	16 (1)	15 (1)	3 (1)	5 (1)	4 (1)
N (1)	27 (1)	14 (1)	17 (1)	-3 (1)	6 (1)	1 (1)
C (9)	22 (1)	18 (1)	13 (1)	-1 (1)	4 (1)	1 (1)
C (4)	21 (1)	13 (1)	10 (1)	3 (1)	4 (1)	-3 (1)
C (8)	19 (1)	27 (1)	17 (1)	2 (1)	4 (1)	5 (1)
C (3)	20 (1)	13 (1)	11 (1)	4 (1)	4 (1)	-1 (1)

C (5)	23 (1)	14 (1)	13 (1)	2 (1)	6 (1)	0 (1)
C (2)	20 (1)	20 (1)	15 (1)	5 (1)	3 (1)	2 (1)
C (10)	17 (1)	14 (1)	15 (1)	2 (1)	2 (1)	0 (1)
C (11)	18 (1)	14 (1)	14 (1)	-2 (1)	-1 (1)	-2 (1)
C (7)	19 (1)	31 (1)	16 (1)	3 (1)	0 (1)	-8 (1)
C (6)	31 (1)	17 (1)	13 (1)	-1 (1)	5 (1)	-8 (1)
C (12)	21 (1)	16 (1)	13 (1)	-1 (1)	-4 (1)	1 (1)

### Tableau 3

#### Les distances interatomiques (Å)

O (1) -C (12)	1.204 (2)	O (2) -C (12)	1.317 (2)
N (2) -C (11)	1.488 (2)	N (1) -C (5)	1.367 (2)
N (1) -C (2)	1.370 (2)	C (9) -C (8)	1.372 (2)
C (9) -C (4)	1.401 (2)	C (4) -C (5)	1.414 (2)
C (4) -C (3)	1.437 (2)	C (8) -C (7)	1.399 (3)
C (3) -C (2)	1.366 (3)	C (3) -C (10)	1.503 (2)
C (5) -C (6)	1.396 (3)	C (10) -C (11)	1.537 (2)
C (11) -C (12)	1.509 (2)	C (7) -C (6)	1.380 (3)
N (1) - H1	0.9700	C (7) -H7	0.9900
N (2) -H3N	0.9200	C (8) -H8	1.0400
N (2) -H1N	0.9500	C (9) -H9	0.9600
N (2) -H2N	0.9200	C (10) -H10B	0.9100
C (6) -H6	1.0400	C (11) -H11	0.8900

## Tableau 4

### Les angles de liaisons (°)

C (5) -N (1) -C (2)	109.25 (15)	C (8) -C (9) -C (4)	118.36 (17)
C (9) -C (4) -C (5)	119.18 (16)	C (9) -C (4) -C (3)	133.77 (16)
C (5) -C (4) -C (3)	107.05 (15)	C (9) -C (8) -C (7)	122.01 (18)
C (2) -C (3) -C (4)	106.17 (15)	C (2) -C (3) -C (10)	127.83 (16)
C (4) -C (3) -C (10)	125.99 (15)	N (1) -C (5) -C (6)	130.57 (17)
N (1) -C (5) -C (4)	107.34 (15)	C (6) -C (5) -C (4)	122.09 (17)
C (3) -C (2) -N (1)	110.19 (16)	C (3) -C (10) -C (11)	114.52 (15)
N (2) -C (11) -C (12)	108.72 (15)	N (2) -C (11) -C (10)	110.70 (14)
C (6) -C (7) -C (8)	121.11 (17)	C (7) -C (6) -C (5)	117.24 (18)
O (1) -C (12) -O (2)	125.59 (17)	O (1) -C (12) -C (11)	123.81 (16)
O (2) -C (12) -C (11)	110.59 (16)	C (5) - N (2) -H (1)	129.00
H (1N) - N (2) -H (3N)	106.00	H (2N) - N (2) -H (3N)	100.00
C (7) -C (6) -H (6)	122.00	C (5) - C (6) -H (6)	121.00
C (6) -C (7) -H (7)	119.00	C (8) -C (9) -H (9)	119.00
C (8) -C (7) -H (7)	120.00	C (3) -C (10) -H (10A)	110.00
C (3) -C (10) -H (10B)	106.00	C (11) -C (10) -H (10A)	104.00
C (11) -C (10) -H (10B)	109.00	C (7) -C (8) -H (8)	123.00
H (10A) -C (10) -H (10B)	113.00	N (2) -C (11) -H (11)	105.00
C (9) -C (8) -H (8)	115.00	C (4) -C (9) -H (9)	123.00
C (10) -C (11) -H (11)	110.00	C (12) -C (11) -H (11)	108.00

# *Annexe III*



## Adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate

**Tableau 1**  
**Les coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs de déplacement isotropes équivalents (Å)**

	<b>x/a</b>	<b>y/b</b>	<b>z/c</b>	<b>U</b>
S (1)	0.6577 (3)	0.6223 (1)	-0.1232 (2)	0.023 (1)
S (2)	0.4419 (3)	0.4757 (1)	0.1818 (2)	0.022 (1)
O (6)	0.3806 (9)	0.4038 (2)	0.2058 (6)	0.33 (1)
O (1)	0.7223 (8)	0.6958 (2)	-0.1048 (6)	0.026 (1)
O (7)	0.5103 (8)	0.5139 (3)	0.3210 (5)	0.030 (1)
O (4)	0.4465 (9)	0.6145 (2)	-0.2133 (6)	0.034 (1)
O (1W)	0.3918 (9)	0.7789 (3)	-0.2434 (6)	0.029 (1)
O (5)	0.6132 (8)	0.4752 (3)	0.1050 (6)	0.032 (1)
N (1)	0.2881 (9)	0.2549 (3)	0.8308 (7)	0.025 (1)
N (1A)	-0.3033 (9)	0.2436 (3)	0.5265 (6)	0.020 (1)
O (12)	0.613 (10)	0.4989 (3)	0.4598 (6)	0.043 (2)
O (3)	0.6618 (10)	0.6012 (3)	0.350 (6)	0.36 (1)
N (7A)	-0.2360 (9)	0.1520 (3)	0.8739 (6)	0.24 (1)
O (2W)	0.9344 (8)	0.3807 (3)	0.887 (6)	0.30 (1)
N (3A)	-0.2117 (9)	0.3203 (3)	0.7294 (6)	0.19 (1)
O (8)	0.2556 (8)	0.5125 (3)	0.893 (5)	0.28 (1)
O (2)	0.8126 (10)	0.5816 (3)	-0.1699 (7)	0.043 (2)

N (6A)	-0.3448 (9)	0.1234 (3)	0.5335 (7)	0.024 (1)
C (8)	0.2363 (11)	0.2471 (4)	0.6826 (8)	0.024 (2)
O (13)	-0.2135 (8)	0.4736 (3)	0.5532 (5)	0.030 (1)
C (11)	0.1268 (11)	0.4828 (4)	0.7172 (8)	0.025 (2)
C (6A)	-0.3059 (11)	0.1836 (4)	0.6027 (8)	0.022 (2)
C (5A)	-0.2541 (11)	0.1943 (3)	0.7533 (8)	0.21 (2)
C (10)	0.3315 (11)	0.4405 (4)	0.7345 (9)	0.25 (2)
C (12)	-0.95 (12)	0.4855 (3)	0.5620 (9)	0.029 (2)
C (2A)	-0.2593 (12)	0.3074 (3)	0.5892 (8)	0.022 (2)
C (3)	0,2998 (11)	0.3623 (4)	0.7410 (8)	0.022 (2)
N (9A)	-0.1764 (9)	0.2581 (3)	0.9569 (6)	0.021 (1)
C (9)	0.2430 (11)	0.3146 (3)	0.6197 (8)	0.021 (2)
C (4)	0.1962 (12)	0.3208 (4)	0.4679 (9)	0.027 (2)
C (5	0.1480 (12)	0.2620 (4)	0.3844 (9)	0.029 (2)
C (4A)	-0,2145 (10)	0.2625 (3)	0.8076 (7)	0.019 (1)
C (6)	0.1459 (12)	0.1960 (4)	0.4468 (9)	0.033 (2)
C (2)	0.3239 (12)	0.3250 (4)	0.8637 (8)	0.026 (2)
C (7)	0.1904 (12)	0.1875 (4)	0.5969 (9)	0.28 (2)
C (8A)	-0.1931 (11)	0.1915 (4)	0.9924 (8)	0.023 (2)
H (1)	0.29707	0.22180	0.89321	0.00000

H(3)	-0.33122	0.24096	0.43297	0.00000
H(3A)	0.62419	0.56037	0.03627	0.00000
H(7A)	-0.25033	0.10738	0.87223	0.00000
H(6A)	-0.36858	0.12210	0.44011	0.00000
H(6B)	-0.34640	0.08556	0.58177	0.00000
H(13)	-0.28205	0.47542	0.46764	0.00000
H(11)	0.17107	0.53089	0.74418	0.00000
H(10A)	0.39134	0.45089	0.65328	0.00000
H(10B)	0.43384	0.45518	0.82318	0.00000
H(17)	-0.26331	0.34530	0.52719	0.00000
H(9A)	-0.14686	0.29255	1.01697	0.00000
H(4)	0.19773	0.36422	0.42449	0.00000
H(5)	0.11570	0.26597	0.28342	0.00000
H(2A)	0.09286	0.45881	0.91012	0.00000
H(2B)	-0.04464	0.41705	0.79604	0.00000
H(2C)	-0.10000	0.48904	0.81749	0.00000
H(6)	0.11420	0.15708	0.38659	0.00000
H(2)	0.35950	0.34351	0.95744	0.00000
H(7)	0.18942	0.14361	0.63847	0.00000
H(8A)	-0.17702	0.17513	1.08681	0.00000

H(22W)	1.06193	0.39161	0.13268	0.00381
H(21W)	0.84878	0.40892	0.11311	0.00804
H(1W)	0.40446	0.76912	-0.15406	0.01402
H(11W)	0.44559	0.82564	-0.23336	0.01315

## Tableau 2

### Facteurs d'agitation thermiques anisotropes .

	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U12</b>	<b>U13</b>	<b>U23</b>
S1	0.0288 (9)	0.0111 (8)	0.0318 (9)	-0.0006 (7)	0.0113 (7)	0.0013 (7)
S2	0.0219 (9)	0.0161 (8)	0.0265 (9)	0.0000 (7)	0.0048 (7)	-0.0009 (7)
O6	0.038 (3)	0.010 (2)	0.052 (3)	-0.001 (2)	0.016 (3)	-0.002 (2)
O1	0.033 (3)	0.010 (2)	0.036 (3)	0.002 (2)	0.010 (2)	-0.003 (2)
O7	0.032 (3)	0.028 (3)	0.031 (3)	-0.001 (2)	0.008 (2)	0.008 (2)
O4	0.044 (3)	0.015 (3)	0.042 (3)	-0.006 (2)	0.013 (3)	-0.004 (2)
O1W	0.031 (3)	0.018 (3)	0.036 (3)	0.000 (2)	0.007 (3)	0.001 (2)
O5	0.035 (3)	0.022 (2)	0.041 (3)	-0.002 (2)	0.014 (2)	0.002 (2)
N1	0.025 (3)	0.022 (3)	0.031 (3)	0.006 (3)	0.012 (3)	0.003 (3)
N1A	0.022 (3)	0.012 (3)	0.028 (3)	0.000 (2)	0.009 (2)	0.001 (2)
O12	0.044 (3)	0.049 (4)	0.037 (3)	0.014 (3)	0.014 (3)	-0.006 (3)
O3	0.059 (4)	0.015 (3)	0.039 (3)	0.002 (2)	0.023 (3)	-0.001 (2)
N7A	0.022 (3)	0.017 (3)	0.032 (3)	0.004 (3)	0.005 (3)	-0.004 (2)
O2W	0.025 (3)	0.021 (3)	0.046 (3)	-0.007 (2)	0.014 (3)	-0.001 (2)
N3A	0.015 (3)	0.012 (3)	0.031 (3)	0.002 (2)	0.010 (2)	0.004 (2)

O8	0.030 (3)	0.020 (3)	0.035 (3)	-0.002 (2)	0.007 (2)	-0.002 (2)
O2	0.055 (4)	0.021 (3)	0.063 (4)	0.000 (3)	0.032 (3)	0.009 (3)
N6A	0.024 (3)	0.008 (3)	0.037 (3)	-0.002 (3)	0.007 (3)	0.001 (3)
C8	0.016 (3)	0.021 (3)	0.038 (4)	0.002 (3)	0.011 (3)	0.008 (3)
O13	0.029 (3)	0.031 (3)	0.027 (3)	0.002 (2)	0.004 (2)	-0.005 (3)
C11	0.028 (4)	0.008 (3)	0.038 (4)	-0.003 (3)	0.008 (3)	-0.005 (3)
C6A	0.012 (3)	0.017 (3)	0.037 (4)	0.002 (3)	0.006 (3)	-0.001 (3)
C5A	0.018 (3)	0.011 (3)	0.037 (4)	0.004 (3)	0.010 (3)	-0.001 (3)
C10	0.020 (4)	0.013 (3)	0.045 (4)	0.004 (3)	0.013 (3)	-0.004 (3)
C12	0.034 (4)	0.007 (3)	0.046 (5)	0.002 (3)	0.012 (4)	0.002 (3)
C2A	0.016 (4)	0.012 (3)	0.039 (5)	0.005 (3)	0.008 (3)	0.002 (3)
C3	0.016 (3)	0.017 (4)	0.035 (4)	-0.005 (3)	0.010 (3)	0.003 (3)
N9A	0.021 (3)	0.014 (3)	0.027 (3)	-0.004 (2)	0.005 (3)	-0.004 (2)
C9	0.021 (4)	0.014 (3)	0.030 (4)	-0.002 (3)	0.010 (3)	0.005 (3)
C4	0.022 (4)	0.023 (4)	0.039 (5)	0.002 (3)	0.011 (3)	0.004 (3)
C5	0.020 (4)	0.038 (5)	0.030 (4)	-0.004 (3)	0.007 (3)	0.007 (3)
N2	0.025 (3)	0.012 (3)	0.029 (3)	0.000 (2)	0.009 (3)	0.004 (2)
C4A	0.011 (3)	0.016 (3)	0.028 (4)	0.001 (3)	0.003 (3)	-0.003 (3)
C6	0.024 (4)	0.027 (4)	0.049 (5)	-0.015 (4)	0.013 (4)	0.001 (3)
C2	0.028 (4)	0.025 (4)	0.028 (4)	-0.004 (3)	0.010 (3)	0.002 (3)
C7	0.024 (4)	0.018 (3)	0.044 (5)	-0.009 (3)	0.012 (3)	0.003 (3)
C8A	0.015 (3)	0.026 (4)	0.029 (4)	0.002 (3)	0.007 (3)	0.002 (3)

**Tableau 3**  
**Les distances inter atomiques (Å)**

S (1) - O (4)	1.426 (6)	N (1) - C (2)	1.384 (10)
S (1) - O (2)	1.432 (6)	N (1A) - C (2A)	1.358 (9)

S (1) -O (1)	1.467 (5)	N (1A) -C (6A)	1.361 (9)
S (1) -O (3)	1.549 (6)	O (12) -C (12)	1.204 (9)
S (2) -O (6)	1.468 (5)	N (7A) -C (8A)	1.324 (10)
S (2) -O (7)	1.475 (5)	N (7A) -C (5A)	1.383 (9)
S (2) -O (8)	1.479 (5)	N (3A) -C (2A)	1.310 (9)
S (2) -O (5)	1.481 (5)	N (3A) -C (4A)	1.336 (9)
N (1) -C (8)	1.367 (10)	N (6A) -C (6A)	1.318 (9)
C (8) -C (7)	1.389 (11)	C (10) -C (3)	1.516 (9)
C (8) -C (9)	1.430 (10)	C (3) -C (2)	1.341 (11)
O (13) -C (12)	1.328 (9)	C (3) -C (9)	1.441 (10)
C (11) -N (2)	1.468 (10)	N (9A) -C (8A)	1.332 (10)
C (11) -C (12)	1.511 (11)	N (9A) -C (4A)	1.377 (9)
C (11) -C (10)	1.531 (10)	C (9) -C (4)	1.398 (11)
C (6A) -C (5A)	1.397 (10)	C (4) -C (5)	1.367 (11)
C (5A) -C (4A)	1.403 (10)	C (5) -C (6)	1.397 (12)
C (6) -C (7)	1.388 (11)	H (1) -N (1)	0.8599
N (1A) -H (3)	0.8599	C (4) -H (4)	0.9300
O (1W) -H (1W)	0.8515	O (1W) -H (11W)	0.9577
N (1) -H (1)	0.8599	N (1A) -H (3)	0.8599

N (7A) -H (7A)	0.8600	O (2W) -H (22W)	0.8525
O (2W) -H (21W)	0.8502	N (6A) -H (6A)	0.8600
N (6A) -H (6B)	0.8600	O (13) -H (13)	0.8199
C (11) -H (11)	0.9800	C (10) -H (10A)	0.9700
C (10) -H (10B)	0.9700	C (2A) -H (2A)	0.9300
N (9A) -H (9A)	0.8601	C (5) -H (5)	0.9301
N (2) -H (2A)	0.8900	N (2) -H (2B)	0.8899
N (2) -H (2C)	0.8900	C (6) -H (6)	0.9300
C (2) -H (2)	0.9300	C (7) -H (7)	0.9299
C (8A) -H (8A)	0.9300	H (22W) -O (2W)	0.8525
H (21W) -O (2W)	0.8502	H (1W) -O (1W)	0.8515
H (11W) -O (1W)	0.9577		

**Tableau 4**  
**Les angles de liaisons (°)**

O (4) -S (1) -O (2)	113.7 (3)	O (7) -S (2) -O (8)	107.9 (3)
O (8) -S (2) -O (5)	108.4 (3)	O (6) -S (2) -O (5)	109.9 (3)
O (4) -S (1) -O (1)	112.0 (3)	C (8) -N (1) -C (2)	108.7 (6)
O (2) -S (1) -O (1)	110.9 (3)	C (2A) -N (1A) -C (6A)	123.9 (6)
O (4) -S (1) -O (3)	109.1 (3)	C (8A) -N (7A) -C (5A)	108.7 (6)

O (2) -S (1) -O (3)	108.7 (3)	O (7) -S (2) -O (5)	110.7 (3)
O (1) -S (1) -O (3)	101.7 (3)	C (2A) -N (3A) -C (4A)	112.0 (6)
O (6) -S (2) -O (7)	111.0 (3)	N (1) -C (8) -C (7)	130.6 (7)
O (6) -S (2) -O (8)	109.0 (3)	N (1) -C (8) -C (9)	107.7 (6)
C (7) -C (8) -C (9)	121.6 (7)	C (6A) -C (5A) -C (4A)	119.1 (6)
N (2) -C (11) -C (12)	112.5 (6)	C (3) -C (10) -C (11)	113.8 (6)
N (2) -C (11) -C (10)	111.4 (6)	O (12) -C (12) -O (13)	124.8 (7)
C (12) -C (11) -C (10)	113.4 (6)	O (12) -C (12) -C (11)	122.9 (7)
N (6A) -C (6A) -N (1A)	120.1 (7)	O (13) -C (12) -C (11)	112.3 (7)
N (6A) -C (6A) -C (5A)	127.1 (7)	N (3A) -C (2A) -N (1A)	125.6 (6)
N (1A) -C (6A) -C (5A)	112.7 (6)	C (2) -C (3) -C (9)	107.7 (6)
N (7A) -C (5A) -C (6A)	135.0 (6)	C (2) -C (3) -C (10)	125.1 (7)
N (7A) -C (5A) -C (4A)	105.9 (6)	C (9) -C (3) -C (10)	127.1 (7)
C (8A) -N (9A) -C (4A)	108.2 (6)	N (3A) -C (4A) -N (9A)	126.6 (6)
C (4) -C (9) -C (8)	119.0 (6)	N (3A) -C (4A) -C (5A)	126.6 (7)
C (4) -C (9) -C (3)	135.4 (7)	N (9A) -C (4A) -C (5A)	106.8 (6)
C (8) -C (9) -C (3)	105.6 (6)	C (7) -C (6) -C (5)	121.3 (7)
C (5) -C (4) -C (9)	118.9 (7)	C (3) -C (2) -N (1)	110.2 (6)
C (4) -C (5) -C (6)	121.7 (8)	C (6) -C (7) -C (8)	117.4 (7)
N (7A) -C (8A) -N (9A)	110.3 (6)	H (1) -N (1) -C (8)	125.65 (6)
H (1) -N (1) -C (2)	125.65 (6)	H (1W) -O (1W) -H (11W)	99.64 (7)
H (1) - N (1) -C (8)	125.65	H (1) -N (1) -C (2)	125.65



H (3) -N (1A) -C (6A)	118.04	S (1) -O (3) -H (3A)	109.48
H (3) -N (1A) -C (2A)	118.04	H (22W) -O (2W) -H (21W)	109.50
H (6A) -N (6A) -H (6B)	119.99	H (11) -C (11) -C (10)	106.32
H (13) -O (13) -C (12)	109.48	H (11) -C (11) -C (12)	106.32
H (11) -C (11) -N (2)	106.32	C (11) -C (10) -H (10A)	108.80
C (11) -C (10) -H (10B)	108.79	H (10A) -C (10) -H (10B)	107.68
H (10A) -C (10) -C (3)	108.79	H (10B) -C (10) -C (3)	108.79
N (1A) -C (2A) -H (2A)	117.19	N (3A) -C (2A) -H (2A)	117.19
H (9A) -N (9A) -C (4A)	125.87	H (9A) -N (9A) -C (8A)	125.88
C (9) -C (4) -H (4)	120.54	H (4) -C (4) -C (5)	120.53
C (4) -C (5) -H (5)	119.13	H (5) -C (5) -C (6)	119.12
C (11) -N (2) -H (2A)	109.47	N (7A) -C (8A) -H (8A)	124.85
N (9A) -C (8A) -H (8A)	124.85	C (11) -N (2) -H (2B)	109.47
C (11) -N (2) -H (2C)	109.47	H (2A) -N (2) -H (2B)	109.48
C (8) -C (7) -H (7)	121.29	C (6) -C (7) -H (7)	121.29
H (2A) -N (2) -H (2C)	109.47	H (2B) -N (2) -H (2C)	109.47
N (1) -C (2) -H (2)	124.88	C (3) -C (2) -H (2)	124.88
C (5) -C (6) -H (6)	119.38	H (6) -C (6) -C (7)	119.37

# *Annexe IV*

Tableau II: Graphe binaire et motifs unitaires (en diagonale) du composé Chlorure de Tryptophanum.

Type de L H Atomes participants	a	b	c	d	e	f
<sup>a</sup> N2-H1N...Cl	<b>D</b>					
<sup>b</sup> N2-H2N...Cl		<b>D</b>				
<sup>c</sup> N2-H3N...Cl			<b>D</b>			
<sup>d</sup> O2-H2...Cl				<b>D</b>		
<sup>e</sup> C9-H9...Cl					<b>D</b>	
<sup>f</sup> C11-H11...O1						<b>C</b> (4)

Tableau III: Graphe binaire et motifs unitaires (en diagonale) du composé Adénium hémisulfate hydrate.

Type de L H Atomes participants	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
N9 - H9...N3	$R_2^2(12)$	$D_3^2(14)$	$D_2^2(7)$	$D_2^2(9)$	[N]	[N]	$D_2^2(7)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$
N6-H61...N7	$R_2^2(10)$	$D_2^2(7)$	<b>D</b>	$D_2^2(5)$	[N]	[N]	[N]	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(9)$
N1-H1...O2W				$R_2^2(12)$	$D_2^2(5)$	[N]	[N]	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(9)$
N6-H62...O1W			<b>D</b>	<b>D</b>	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	[N]	$D_2^2(8)$	$D_2^2(8)$	$D_2^2(9)$
O1W-H1W...O3				<b>D</b>	$D_2^2(6)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(5)$	$D_2^2(6)$	[N]
O1W-H2W...O2W					<b>D</b>	[N]	[N]	[N]	$D_2^2(5)$	$D_2^2(7)$
O2W-H22W...N1						<b>D</b>	<b>D</b>	$D_2^2(6)$	$D_2^2(6)$	$D_2^2(9)$
C2-H2...O1								<b>D</b>	$D_2^2(4)$	$D_2^2(5)$
C2-H2...O2									<b>D</b>	$D_2^2(7)$
C8-H8...O2										<b>D</b>

[N] : Pas de contact

Tableau III-9 : Graphe binaire et motifs unitaires (en diagonale) du composé adéninium, tryptophanum, sulfate bisulfate dihydrate.

[N] : Pas de contact

Type de L H Atomes participants	a	b	c	d	e	f	g	h	i
N2-H2B...N3a	D	[N]	[N]	[N]	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)
O3-H3A...O5	D	D	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6)	[N]	[N]	[N]
O2W-H21W...O5	C		D	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	C <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6)	[N]	[N]	[N]
O1W-H11W...O6	d			D	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)
O13-H13...O7	e				D	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	[N]	[N]
O2W-H22W...O6	f					D	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	[N]
N2-H2A...O2W	g						D	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	[N]
N9-H9a...O2W	h							D	[N]
N1a-H1a...O1W	i								D

[N] : Pas de contact.

Tableau III-b : Graphe binaire et motifs unitaires (en diagonale) du composé **adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate**.

Type de L H Atomes participants	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t
N2-H2C...O2	<b>D</b>	[N]	[N]	[N]	D <sup>2</sup> <sub>2(7)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(9)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(9)</sub>	C <sup>2</sup> <sub>2(11)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(9)</sub>	C <sup>2</sup> <sub>2(6)</sub>	[N]
N1-H1...O1	<b>D</b>	D <sup>2</sup> <sub>2(8)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(8)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(8)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(7)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(8)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(9)</sub>	<b>D</b>	D <sup>2</sup> <sub>2(6)</sub>	C <sup>2</sup> <sub>2(10)</sub>	[N]
N6a-H6a...O4		<b>D</b>	D <sup>2</sup> <sub>2(5)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(5)</sub>	[N]	[N]	D <sup>2</sup> <sub>2(4)</sub>	[N]	[N]	C <sup>2</sup> <sub>2(5)</sub>	[N]
N6a-H6b...O7			<b>D</b>	<b>D</b>	[N]	[N]	[N]	[N]	[N]	[N]	C <sup>2</sup> <sub>2(7)</sub>
N1-H1...O3				<b>D</b>	D <sup>2</sup> <sub>2(8)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(8)</sub>	R <sup>2</sup> <sub>2(9)</sub>	R <sup>2</sup> <sub>2(5)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(6)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(7)</sub>	[N]
N7a-H7a...O8					<b>D</b>	<b>D</b>	D <sup>2</sup> <sub>2(7)</sub>	[N]	D <sup>2</sup> <sub>2(7)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(7)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(9)</sub>
N6a-H6b...O12						<b>D</b>	<b>D</b>	D <sup>2</sup> <sub>2(4)</sub>	[N]	D <sup>2</sup> <sub>2(7)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(8)</sub>
N1-H1...O1								<b>D</b>	D <sup>2</sup> <sub>2(6)</sub>	C <sup>2</sup> <sub>2(11)</sub>	D <sup>2</sup> <sub>2(12)</sub>
C2-H2...O6								<b>D</b>	[N]	[N]	[N]
C11-H11-O4									<b>D</b>	<b>D</b>	[N]
C2a-H2a...O13											<b>D</b>

[N] : Pas de contact

Tableau III-c : Graphe binaire et motifs unitaires (en diagonale) du composé adénium, cryptophanum sulfate bisulfate dihydrate.

Type de L H Atomes participants	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t
N2-H2B...N3a	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (10)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (10)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (8)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (11)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6)	R <sub>2</sub> <sup>+</sup> (8)
O3-H3A...O5	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	C <sub>2</sub> <sup>-</sup> (9)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]
C	[N]	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	[N]
O2W-H21W...O	[N]	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	[N]
O1W-H11W...O	[N]	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	[N]
e	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	C <sub>2</sub> <sup>-</sup> (10)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6)
O13-H13...O7	[N]	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6)	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	[N]	[N]
f	[N]	[N]	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (10)	[N]	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (11)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (8)
O2W-H22W...O	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6)	[N]	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (10)	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (11)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (8)
N2-H2A...O2W	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	[N]	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (8)
N9-H9a...O2W	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (9)	[N]	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6)
N1a-H1a...O1W	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (8)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6)
N2-H2C...O2	D	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (7)	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (8)
N1-H1...O1	[N]	D	[N]	[N]	R <sub>2</sub> <sup>+</sup> (4)	[N]	[N]	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (5)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6)	C <sub>2</sub> <sup>-</sup> (10)	D <sub>2</sub> <sup>+</sup> (11)

[N]: Pas de contact

# *Résumés*



## Résumé

Le présent travail réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) du Département de Chimie à l'université Constantine 1, dans le cadre de l'étude sur les composés hybrides à base d'acides aminés et base azotés comme matrices organiques et différents acides minéraux.

Au cours de ce travail nous avons synthétisé par voie aqueuse trois nouveaux composés hybrides à base d'adénine, de tryptophane comme matrice organique et d'acide sulfurique et chloridrique.

La structure du premier composé adéninium hémisulfate hydrate, est formée par une entité cationique monoprotonée, d'une entité anionique et deux molécules d'eau. L'étude détaillée des interactions intermoléculaires de ces composés a mis en évidence la présence de quatre type de liaisons hydrogène modérées à savoir: O-H...N, N-H...O, N-H...N et O-H...O, et faibles de type C-H...O établies entre molécule d'eau- molécule d'eau, anion-molécules d'eau, cation-cation, cation-molécules d'eau et cation-anion.

Le deuxième composé chlorure de L-tryptophanium est formé d'un cation tryptophanium et d'un anion chlorure. La cohésion de la structure est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type N-H...Cl, O-H...Cl, C-H...Cl et C-H...O.

Le troisième composé adéninium L-tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate est formé de deux cations adéninium, d'un cation tryptophanium, un anion sulfate et un bisulfate et de deux molécules d'eau. La cohésion de la structure est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type : N-H...N, N-H...O, O-H...O et C-H...O.

La théorie de Bernstein nous a permis de construire les graphes du modèle des liaisons hydrogène de ces trois composés pour mieux comprendre leurs empilements cristallin.

## Abstract

The present work has been realized in the unit of research for chemistry of the environment and molecular structural (URCHEMS) belong to chemistry Department in the Constantine university 1, within the framework of the study of the hybrid compounds based on amino acids and nitrogenous base as organic moieties and mineral acids.

During this work, we have synthesis and crystallize tree new hybrids compounds based on and sulfate acid and chloride.

The structure of the first compound Adéninium hemisulfate hydrate, is formed by one anionic, one cationic entities and two water molecules. The detailed study of intermolecular interactions of these compounds showed the presence of four moderated types of hydrogen bonds: O-H ... N , N-H ... O , N-H ... N and O-H ... O and weak C-H ... O, established between water molecules , molecules of water - anion , cation - cation , water - cation and anion - cation.

The second compound chlorure de L-tryptophanium is formed of a cation tryptophanium and an anion chloride. The cohesion of the structure is provided by a three dimensional network of hydrogen bonds of the type N-H...Cl, O-H...Cl, C-H...Cl et C-H...O.

The third compound adéninium tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate comprises two cations: adéninium and tryptophanium, two anions: sulfate and bisulfate; and two water molecules. The cohesion of the structure is provided by a three dimensional network of hydrogen bonds of N-H...N, N-H...O, O-H...O and C-H...O.

Bernstein's theory has allowed us to build the graphs model hydrogen bonds of these three compounds to better understand their crystalline stacks.

هذا العمل المقدم والمنجز على مستوى وحدة بحوث الكيمياء البيئية والجزئية الإنشائية بجامعة قسنطينة 1، يدخل في إطار دراسة المركبات الهجينة القائمة على أساس الأحماض الأمينية والقواعد النيتروجينية كمصفوفة عضوية ومختلف الأملاح المعدنية.

قد قمنا ببلورة ثلاثة مركبات تتكون أساسا من ادينين و تريبتوفان حض الكبريت والكلور.

-بنية المركب الأول 'ادينينيوم هميسولفات هيدرات' تتكون من جزء كاتيوني، جزء أنيوني وجزئي ماء. الدراسة المفصلة للتفاعلات الواقعة بين الجزيئات بينت وجود أربع أنواع من الروابط الهيدروجينية المتوسطة من نوع  $N-H \dots O, O-H \dots O$

$N-H \dots N$  و  $O-H \dots N$  و الضعيفة من نوع  $C-H \dots O$ .

- المركب الثاني يتألف من جزئيتين، جزء كاتيوني تريبتوفانيوم وجزء أنيوني كلورور. تماسك البنية مؤمن بواسطة شبكة ثلاثية الأبعاد من الروابط الهيدروجينية المتوسطة من نوع  $N-H \dots Cl, C-H \dots Cl, C-H \dots O$  و  $O-H \dots Cl$ . الشبكة ثلاثية الأبعاد المكونة من هذه الروابط الهيدروجينية المختلفة تحقق الترابط بين مختلف جزيئات هذه البنية

المركب الثالث يتألف من جزئيتين كاتيونيين وجزئيتين أنيونيتين وجزئي الماء. تماسك البنية مؤمن بواسطة شبكة ثلاثية الأبعاد من الروابط الهيدروجينية المتوسطة من نوع  $N-H \dots N, O-H \dots O, N-H \dots O$  و  $C-H \dots O$ .

نظرية برنشتاين أو طريقة المخططات سمحت لنا بإنشاء الرسوم البيانية لهذه المركبات من أجل فهم أفضل لبنيتهم البلورية.

## Résumé

Le présent travail réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) du Département de Chimie à l'université Constantine 1, dans le cadre de l'étude sur les composés hybrides à base d'acides aminés et base azotés comme matrices organiques et différents acides minéraux.

Au cours de ce travail nous avons synthétisé par voie aqueuse trois nouveaux composés hybrides à base d'adénine, de tryptophane comme matrice organique et d'acide sulfurique et chloridrique.

La structure du premier composé adéninium hémisulfate hydrate, est formée par une entité cationique monoprotonée, d'une entité anionique et deux molécules d'eau. L'étude détaillée des interactions intermoléculaires de ces composés a mis en évidence la présence de quatre type de liaisons hydrogène modérées à savoir: O-H...N, N-H...O, N-H...N et O-H...O, et faibles de type C-H...O établies entre molécule d'eau- molécule d'eau, anion-molécules d'eau, cation-cation, cation-molécules d'eau et cation-anion.

Le deuxième composé chlorure de L-tryptophanium est formé d'un cation tryptophanium et d'un anion chlorure. La cohésion de la structure est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type N-H...Cl, O-H...Cl, C-H...Cl et C-H...O.

Le troisième composé adéninium L-tryptophanium sulfate bisulfate dihydrate est formé de deux cations adéninium, d'un cation tryptophanium, un anion sulfate et un bisulfate et de deux molécules d'eau. La cohésion de la structure est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de type : N-H...N, N-H...O, O-H...O et C-H...O.

La théorie de Bernstein nous a permis de construire les graphes du modèle des liaisons hydrogène de ces trois composés pour mieux comprendre leurs empilements cristallin.