Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE EL-HADJ LAKHDAR DE BATNA Faculté des Sciences Département de Chimie

MEMOIRE Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister en Chimie Option : Chimie des matériaux

Par Wahiba Falek

Intitulé

Synthèse et Caractérisation de Nouveaux Composés à Transfert de Protons

Soutenu le:

devant la commission d'examen

Mr. LABASSI MOHAMED Prof. Université de Batna Mr. BENALI-CHERIF.N Prof. Au C. U. de Khenchela Mr. DJEBAILI ABDELBAKI Prof. Université de Batna Mr. A. DIBI Prof. Université de Batna Mr. BOUZAHER VASSINE Prof. Université de Batna

Président

Rapporteur

Examinateur

Examinateur

Examinateur



Ce travail a été effectué au Laboratoire de des *S*tructures, *Propriétés et Interactions Inter A*tomiques, $LAPSI^{2}A^{r}$ que dirige M^r. le Professeur *Nourredine BENALI-CHERIF*. L'occasion m'est offerte ici pour lui exprimer mes sincères remerciements et toute ma gratitude pour m'avoir encadrée et dirigé ce travail avec compétence et rigueur scientifiques. C'est à lui que je dois mes connaissances en cristallographie.

Je tiens à présenter mes sincères remerciements au *Pr. labassi mohamed* qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de thèse aux *Dr. DJEBAILI ABDELBAKI*, *Dr. A DIBI* et *Dr BOUZAHER YASSINE* qui ont accepté de juger ce travail en qualité d'examinateurs. J'adresse mes plus sincères remerciements.

Je tiens aussi à remercier l'enseignante d'Anglais \mathcal{M}^r . Mes vifs remerciements à la Direction du Centre universitaire de Khenchela et celle de l'institut des Sciences Exactes pour leur professionnalisme et moyens mis en place pour réussir cette post-graduation de cristallographie.

À toutes mes amies: *Amani Dalila*, *Fatima, Houda, Alima,* et *Kawther, Djamila, Sameh, Najet* qui se sont mobilisées en m'apportant leur soutien pendant toutes les phases de la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Mr Abdalkeder DJELLOUL, Maître de conférences au Centre Universitaire de Khenchela. Pour sa gentillesse, sa générosité et sa contribution à la réalisation de mon travail surtout au niveau des expérimentations.

Mes remerciements spéciaux vont à ma sœur et amie *Zina* pour ses encouragements incessants et qui m'ont aidé à faire les graphes.

Il m'est agréable d'exprimer mes remerciements *HARRAMI et Elwardi Cad* pour leurs grande contribution à la traduction, *M*^r. *Aouf* pour son aide en chimie organique.

Je termine par un grand remerciement à ma petite famille pour leur soutien constant et leur patience qu'ils m'ont témoigné

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents AbdElali et NourElhouda;

Ma belle mère et mon 2^{eme} père Bachir

«Jamais je n'oublierai vos sacrifices pour moi, vous étiez toujours avec moi par vos encouragements et vos conseils. Que vous trouviez dans ce travail une expression de mon grand amour envers vous et de ma grande reconnaissance ! Que dieu tout puisant vous protège et vous offre la santé et une longue vie ! »

Mon cher et humble mari

« Tu étais toujours à mes cotés. Je ne pourrais jamais imaginer ma vie sans toi. Que dieu te garde, te protège et t'offre une vie pleine de bonheur et de succès! Que tu trouves dans ce travail mes vifs sentiments d'amour et d'affection! »

Aux lumières de ma vie, ma fille Rytedj et mon petit Malik

Mon cher frère Brahim et mes chères Sœurs

Mes nièces et neveux qui sont la joie de vivre

Mes beaux frères et belle sœur Nadia, Amina

Toute ma famille et Mes amies : .Alla, Hafida, Zina, Sanaa

«Vous êtes toujours dans mon cœur. Je ne vous oublierai jamais. Veuillez trouver dans ce travail mon expression d'amour et d'amitié pour vous !»

Et à tous ceux qui croient à l'importance de la cristallographie.

A tous je dédie ce modeste travail.

Sommaire

Introduction Générale

Chapitre 1: Calculs en CristallographieI. IntroductionI. IntroductionII. Notions De BaseII. Notions De BaseII. facteur de structure:III. Facteur de structure:IV. Facteur d'agitation thermiqueIV. Facteur d'agitation thermiqueIV.1. Déplacement atomiques et moléculairesIV.1.1. L'équation de Debye-Waller:IV.1.2. Représentation des paramètres de déplacementV. Affinement des structuresV.1. Méthode des moindres carrésVI. ConclusionIChapitre 2:L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques)	94 94 97 99 0 0 2 4 5 6
I. IntroductionI.II. Notions De BaseII.II. Notions De BaseII.II. Serepères cristallographiquesII.III. Facteur de structure:II.IV. Facteur d'agitation thermiqueII.IV. Facteur d'agitation thermiqueII.IV. I. Déplacement atomiques et moléculairesII.IV. I.1. L'équation de Debye-Waller:II.IV.1.2. Représentation des paramètres de déplacementII.V. Affinement des structuresII.V.1. Méthode des moindres carrésII.VI. ConclusionII.Chapitre 2:L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques)	94 94 97 99 0 0 2 4 5 6
II. Notions De Base0II.1 les repères cristallographiques0III. Facteur de structure:0IV. Facteur d'agitation thermique0IV.1. Déplacement atomiques et moléculaires1IV.1. Déplacement atomiques et moléculaires1IV.1.2. Représentation de Debye-Waller:1IV.1.2. Représentation des paramètres de déplacement1V. Affinement des structures1V.1. Méthode des moindres carrés1VI. Conclusion1Chapitre 2:L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques)	94 94 99 90 00 2 4 5 6
II.1 les repères crístallographíquesoIII. Facteur de structure:oIV. Facteur d'agitation thermiqueoIV. Facteur d'agitation thermiqueoIV.1. Déplacement atomiques et moléculairesiIV.1. Déplacement atomiques et moléculairesiIV.1.1. L'équation de Debye-Waller:iIV.1.2. Représentation des paramètres de déplacementiV. Affinement des structuresiV.1. Méthode des moindres carrésiVI. ConclusioniChapitre 2:L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques)	94 97 99 00 2 4 5 6
III. Facteur de structure:OIV. Facteur d'agitation thermiqueOIV.1. Déplacement atomiques et moléculairesIIV.1. Déplacement atomiques et moléculairesIIV.1.1. L'équation de Debye-Waller:IIV.1.2. Représentation des paramètres de déplacementIV. Affinement des structuresIV.1. Méthode des moindres carrésIVI. ConclusionIChapitre 2:L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques)	97 99 00 22 4 55 6
 IV. Facteur d'agitation thermique IV.1. Déplacement atomiques et moléculaires IV.1. L'équation de Debye-Waller: IV.1.2. Représentation des paramètres de déplacement V. Affinement des structures V.1. Méthode des moindres carrés VI. Conclusion II Chapitre 2: L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques) 	99 0 2 4 5 6
IV.1. Déplacement atomíques et moléculaíres1IV.1.1. L'équation de Debye-Waller:1IV.1.2. Représentation des paramètres de déplacement1V. Affinement des structures1V.1. Méthode des moindres carrés1VI. Conclusion1Chapitre 2:L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques)	0 2 4 5 6
IV. 1.1. L'équation de Debye-Waller:1IV.1.2. Représentation des paramètres de déplacement1V. Affinement des structures1V.1. Méthode des moindres carrés1VI. Conclusion1Chapitre 2:L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques)	0 2 4 5 6
IV.1.2. Représentation des paramètres de déplacement11.V. Affinement des structures12.V.1. Méthode des moindres carrés13.VI. Conclusion14.Chapitre 2:L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques)	2 4 5 6
V. Affinement des structures1.V.1. Méthode des moindres carrés1.VI. Conclusion1Chapitre 2: L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques)	4 5 6
V.1. Méthode des moindres carrés1VI. Conclusion1Chapitre 2: L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques)	5 6
VI. Conclusion 1 Chapitre 2: L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques)	6
Chapitre 2: L'interprétation de X, Y, Z (Les coordonnées atomiques)	
I. Introduction 1,	7
II. Calcule de la géométrie moléculaire	7
II.1. Les tableaux x, y, z pour une structure crístallíne 1,	7
II.2. La connectivité atomique 2	3
II.3. Calculs de longueurs de líaísons 2	4
II.3.1. Calculs des coordonnées cartésiennes à partir des coora	Connes
partíelles 2	4
II.3.2. Calcul des distances interatomiques dans une structure d	ɗun
cristal triclinique 2	6
II.3. 3. Calcul des angles de líaísons: 2	9
III. déviation standard estimée de la géométrie 3	0
III.1. Calcul de la Déviation Standard Estimée (E.S.D) pou	ır les
longueurs de líaísons et les angles 3	1
III.1.1. l'E.S.D des longueurs de liaisons entre A et B est 3	1
III.1.2. l'E.S.D des angles de liaison 3	2
IV. Conclusion 3.	3

Chapitre 1:	la liaison hydrogène.	
I. Introd	fuction	34
II. Défin	nítíon de La líaíson d'hydrogène et ces trois types.	35

II.1. Líaísons hydrogène fortes	36
II.2. Liaisons hydrogène modérées	37
II.3 Liaisons hydrogène faibles	37
III. Caractérístíques des líaísons hydrogène	39
III.1. Liaison hydrogène à trois centres	39
III.2. Líaíson hydrogène chélates	40
III.3. Líaíson hydrogène bífurquée	40
III.4. Liaison hydrogène à quatre centres	41
III.5. Líaíson hydrogène Tandem	42
IV. La Méthode des graphes	42
V. Techniques Expérimentales POUR l'Étude des Liaisons	Hydrogène
	45
VI. conclusion	46
Chanitre 2: étude structurale de (28)-3-carboxy-2-(nvridinium-1	-vl) propanoate
I. Introduction	<i>47</i>
I.1. Propriétés basiques et réaction sur l'azote de la	pyrídíne 48
I.2. L'acíde fumaríaue	, j 1 48
II. Partie Expérimentale	50
II.1. synthèse	50
III. Etude Crístalloaraphíque	51
III.1. Conditions d'enregistrement des intensités	.51
III.2. Résolution et Affinement de la structure	52
IV. Description de la structure	53
IV.1. Les líaísons ínteratomíques	54
IV.2. Líaísons hydrogène dans le (2s)-3-carboxy-2-(py	rídíníum-1-yl)
propanoate	57
\mathcal{V} . Graphes et Motífs des líaísons hydrogène	58
$\tilde{\mathcal{V}}$.1. Liaisons hydrogène de type \tilde{O} -H O	58
V.1.1. Les graphes unitaires	58
\mathcal{V} .2. Líaísons hydrogène de type C-HO	59
V.2.1. Les graphes unitaires	59
V.2.2. Les graphes binaires	60
V.2.3. Les graphes ternaíres	63
V.2.4. <i>Les graphes quaternaires</i>	64
V.3. La combinaison entre les liaisons de type C-HO	et 0-H0
	64
V.3.1 Les graphes binaires	64
V.3.2 Les graphes ternaíres	65
VI. Conclusion	66

Chapitre 3 : Etude structurale et liaisons hydrogène dans le composé ma	ıléate de
cytosinium cytosine	
I. Introduction	67
I.1. La cytosíne	67
I.2. L'acide maléique	68
II. Partie Expérimentale	69
II.1. Synthèse de composé maléate de cytosínium cytosine:	69
II.2. Protonation du cation organique	69
III. Etude cristallographique	70
III.1. Conditions d'enregistrement des intensités	70
III.2. Résolution et Affinement de la structure	71
III.3. Description de la structure	72
III.3.1. Partie anionique	73
III.3.2. Partie cationique	73
III.4. Liaisons hydrogène dans le CYTMAL	74
III.4.1. Environnement des différentes entités	75
III.4.1.1. Environnement de l'ion maléate CHO	75
III.4.1.2. Envíronnement de l'íon cytosíníum $\int \mathcal{N}_{\mathcal{O}} \mathcal{H}_{\mathcal{E}}^{\dagger}$	76
III.5. Graphes et Motífs des líaísons hydrogène	77
III.5.1. Liaisons hydrogène de type O-HO	77
III.5.1.1. Les graphes unitaires	77
III.5.2. Liaisons hydrogène de type N-HN	77
III.5.2.1. Les graphes unitaires	77
III.5.3. Líaísons hydrogène de type N-HO	78
III.5.3.1. Les graphes unitaires	78
III.5.3.2. Les graphes bínaíres	79
III.5.3.3. Les graphes ternaíres	82
III.5.3.4. Les graphes quaternaíres	83
IV. Conclusion	84
CONCLUSION GÉNÉRALE	85
Annexes	
Annexe 1 : les tables du composé 2S-CPYRPRO	87
Annexe 2 : les tables du composé CYTMAL	90
Ensemble des Références du manuscrit	94

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

La cristallographie est la science des cristaux, au sens large. Elle étudie : la formation, la croissance, la forme extérieure, la structure interne, et les propriétés physiques de la matière cristallisée. Le mot "cristal" est d'origine grecque, et provient de : kruos (froid) et stellesoai (solidifier). En effet, les anciens croyaient que les cristaux des roches avaient été solidifiés par un refroidissement général (comme la glace) et avaient conservé leur état.

La cristallographie est devenue, depuis la fin du XIXe siècle, une science indépendante grâce aux développements de la chimie où il a été montré que de très nombreux compsés nonminéraux peuvent prendre la forme cristalline. C'est maintenant une branche importante des Sciences Physico-chimiques, destinée à pouvoir mener l'étude de la morphologie, de la texture et de la structure des cristaux:

- La morphologie : est la description complète de la forme extérieure (macroscopique) d'un monocristal au moyen de la mesure et du repérage des angles des facettes limitant de la matière (dièdres).
- La texture : est la description de la forme, des dimensions, et de l'orientation mutuelle des monocristaux dans un matériau polycristallin (constitué d'un ensemble de monocristaux) tel qu'un métal, une poudre, un sol, une céramique, etc.
- La structure : est la description complète de l'empilement des individus (atomes, ions, ou molécules) constituant le cristal lui-même (phase homogène).

La science moderne définit l'état cristallin comme l'un des états caractéristiques de la matière, celui où elle apparaît avec un maximum d'ordre.

La toute première loi de la cristallographie est celle de la constance des angles entre les faces des cristaux (c'est-à-dire des angles dièdres); elle a été énoncée par STENON (XVIIe siècle).

La deuxième loi fondamentale de la cristallographie, dite des caractéristiques entières, a été découverte au 18ème siècle, par l'abbé HAUY, à la suite de l'observation de cristaux de calcite se morcelant toujours suivant des directions planes déterminées identiques, ou clivages, en donnant des surfaces brillantes.

C'est ensuite MILLER, au XIXème siècle qui, appliquant à la cristallographie les méthodes de la géométrie analytique, créa un système de notations rationnelles (indices de Miller) pour désigner l'orientation des faces

Enfin, on doit à Wulff, au début du siècle, passé d'avoir mis au service de la cristallographie un outil géométrique remarquable, la projection stéréographique, et de l'avoir rendu commode à utiliser grâce à son canevas, Celui-ci permet de faciliter grandement les études morphologiques et simplifie les calculs préliminaires sur les réseaux.

'Jusqu'au début du XX^e siècle, la cristallographie était purement axiomatique. Les premières expériences de diffraction des rayons X réalisées en 1912 par *W. Friedrich* et *P. Knipping* selon les idées de *M. Von Laue*, puis les travaux de W. et L. Bragg¹ sont venus confirmer la justesse du postulat de *Bravais*. Les mesures de diffraction ont apporté la preuve expérimentale directe de la nature ordonnée et périodique de l'arrangement cristallin.

Les structures atomiques de plusieurs composés minéraux simples, comme le NaCl, ont été assez facilement établies par Bragg en 1913. Le premier diagramme de diffraction X d'une protéine, une pepsine cristallisée, fut obtenu en 1934 par John Desmond Bernal et Dorothy Crowfoot Hodgkin. La saga de la découverte du principe de la structure de l'ADN en 1953 par James Watson et Francis Crick (lauréats du prix Nobel de médecine en 1962), avec l'aide des résultats de diffraction X de cristaux d'ADN de Maurice Wilkins (lui aussi lauréat en 1962) et de Rosalind Franklin, est un grand exemple spectaculaire du pouvoir de la technique X pour déchiffrer les arrangements de l'infiniment petit. Mais l'histoire met aussi en valeur l'importance de l'imagination des chercheurs dans la construction des modèles qui permettent de simuler par le calcul les résultats expérimentaux.



Figure 01. Cliché de l'ADN par Watson et Crick

L'invention de nouvelles techniques expérimentales de diffraction va permettre un développement rapide de la radiocristallographie, et depuis 1960 on utilise de manière systématique les outils informatiques pour le traitement des données obtenues dans les expériences de diffraction par les cristaux.

^[1] Bragg, W. H. (1912). Nature (London). PP. 90, 219.

Définition de la protonation:

La protonation est une réaction chimique au cours de laquelle un proton (H+) est ajouté à un atome, une molécule ou un ion, Le transfert de proton à travers des liaisons hydrogène est d'importance fondamentale pour beaucoup de processus physico, chimiques, et biophysiques.

Un nombre infini de réactions, tant au laboratoire que dans l'industrie ou la vie courante, ont lieu en solution. La notion de solution implique obligatoirement une phase liquide en excès, dans laquelle est dissous le soluté solide, liquide ou gazeuse.

Différents types de réactions sont regroupées sous le vocable "acide-base". Suivant le milieu d'étude et les composés en présence, une définition sera plus pratique qu'une autre.

Les structures à transfert de protons riches en liaison hydrogène ont des propriétés très différentes de celles des autres cristaux ioniques. Les composés chimiques qui contiennent le cation H⁺ sont les acides, les sels acides, l'eau. Nous nous intéressons dans cette étude aux structures solides sujettes de transfert des protons via les groupements -NH₂, -OH, -NOH, -NH.^[1] Ce manuscrit est structuré en deux parties principales: une partie bibliographique rassemblant quelques concepts pour étudier: une structure cristalline et une partie expérimentale détaillant la: structure de deux nouveaux composés.

La première partie comprend deux chapitres: Le premier chapitre est constitué de rappels sur les calculs en Cristallographie et le principe de l'affinement des structures.

Le second chapitre est consacré à la géométrie moléculaire et aux coordonnées atomiques. La deuxième partie comprend trois chapitres:

Le premier chapitre, contient quelques rappels sur la liaison hydrogène, la théorie des graphes et les deux autres chapitres portent sur la synthèse et l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal de deux nouveaux composés à base de l'acide organique, la pyridine, et la cytosine.

^[1] Evans, R. C. (1954). Chimie et Structure Cristalline. (Paris). P. 249.



Chapitre 1 Calculs en Cristallographie

I. Introduction

Les progrès de la cristallographie sont étroitement liés à l'accroissement des capacités de calcul numérique. Les cristallographes disposent aujourd'hui d'outils informatiques performants qui ont été développés et améliorés au cours des quarante dernières années.

La puissance des ordinateurs personnels actuels permet d'envisager le traitement des problèmes comme la représentation de structure simples ou la simulation des positions de tâches de diffraction d'un cristal de structure connue.

Le volume des données à traiter pour effectuer la détermination d'une structure suppose l'utilisation de logiciels complexes implantés sur des machines performantes.

Après une présentation rapide des notions de base et quelques calculs nous examinerons le principe de l'affinement des structures

II. Notions de Base:

II.1. Les repères cristallographiques:

II.1.1. Réseau direct:

Le repère «naturel» est celui de vecteurs de base dans lequel les translations de réseau sont représentées par des triplets de nombres entiers. Pour les mailles de basse symétrie, le choix de vecteurs de base n'est pas unique. Il existe une maile (dite maille de Niggli) qui permet une description univoque du réseau. C'est une maille simple construite sur les trois translations de réseau les plus courtes.

Les grandes caractéristiques du réseau direct sont: a, b, c (longueur des vecteurs de base) α , β , γ (angles entre ces vecteurs) et le volume de la maille défini par:

$$\mathbf{V} = \alpha b c [1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma - 2 \cos \alpha - 2 \cos \beta - 2 \cos \gamma]^{1/2}$$
(1)

Dans ce repère, une rangée directe [uvw] est représentée par le vecteur :

$$n = \vec{r} = u.\vec{a} + w$$

En programmation, on utilise souvent la représentation matricielle des vecteurs :

~ 4~

$$\vec{r} = u.\vec{a} + v.\vec{b} + 1 = (u,v) \begin{bmatrix} i \\ i \end{bmatrix} (\vec{a},\vec{b}) = \begin{bmatrix} i \\ i \end{bmatrix}$$

La formulation matricielle du produit scalaire est:

$$r_1 r_2 = (u_1, v_1, w_1) \begin{bmatrix} \mathbf{a}^2 & \mathbf{a}, \mathbf{b} & \mathbf{a}, \mathbf{c} \\ \mathbf{a}, \mathbf{b} & \mathbf{b}^2 & \mathbf{b}, \mathbf{c} \\ \mathbf{a}, \mathbf{c} & \mathbf{b}, \mathbf{c} & \mathbf{c}^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{u}_2 \\ \mathbf{v}_2 \\ \mathbf{w}_2 \end{bmatrix} = (u_1^T M u_2)$$

II.1.2. Réseau réciproque:

Les grandeurs caractéristiques du réseau réciproque s'expriment en fonction des grandeurs directes par les relations suivantes:

$$\begin{cases} A^* = \|A^*\| = b \cdot c \sin \alpha \cdot V^{-1} \\ B^* = \|B^*\| = a \cdot c \sin \beta \cdot V^{-1} \\ C^* = \|C^*\| = a \cdot b \sin \gamma \cdot V^{-1} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \cos \alpha^* = \frac{\cos \gamma \cdot \cos \beta - \cos \alpha}{\sin \gamma \cdot \sin \beta} \\ \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \gamma} \\ \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta} \end{cases}$$

II.1.3. Calculs dans les réseaux :

Le produit scalaire permet le calcul de la norme des rangées et de l'angle entre celles-ci. Pour le réseau direct, la norme d'une rangée est la racine carrée du produit scalaire \cdot ; l'inverse de cette norme est égal à l'équidistance D^*_{UVW} entre les plans (uvw)^{*}du réseau réciproque auxquelles est normale la rangée

La norme d'une rangée réciproque est la racine carrée du produit scalaire ${}^*_{hkl} \cdot {}^*_{hkl}$; l'inverse de cette norme est égal à l'équidistance d _{hkl} entre les plans de la famille (h k l) du réseau direct.

II.1.4. Changements de repère:

La description d'une structure dans le repère choisi selon les normes des cristallographes n'est pas toujours la mieux adaptée. Par exemple le physicien qui étudie la transition entre une

phase monoclinique 2/m et une phase tétragonale 4/m, préfère décrire la phase monoclinique avec l'axe binaire orienté suivant Oz plutôt que selon Oy qui est le choix conventionnel.

Les changements de repères interviennent de manière fréquente lors des calculs. Dans le cas général, le repère des vecteurs de base lié au cristal n'est pas orthonormé et n'est donc pas adapté au calcul numérique. Par exemple dans ce repère, la distances D entre deux atomes de coordonnées (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) est:

$$D^2 = X^2 + Y^2 + Z^2 2XY \cos \gamma + 2YZ \cos \alpha + 2XZ \cos \beta$$

Avec:

$$\begin{cases} X = a(x_1 - x_2) \\ Y = b(y_{1-}y_2) \\ Z = c(z_1 - z_2) \end{cases}$$

Les calculs seront donc conduits dans un repère orthonormé lié au cristal. Il existe une infinité de possibilités pour orthogonaliser le repère du cristal mais souvent, on utilise le repère «international» noté RI

II.1.5. Repère international:

Ce repère orthonormé direct (O, i, j, k) est défini par:

$$A = \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{bmatrix} \quad I = \begin{bmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{i} \end{bmatrix} = \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{a}} \quad \mathbf{j} = \frac{\mathbf{i} \mathbf{A} \mathbf{c}^*}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^*} \quad \mathbf{k} = \frac{\mathbf{c}^*}{\mathbf{c}^*}$$

(M) est la matrice du changement de repère I = (M). A et son inverse respectivement:

$$(M) = \begin{bmatrix} 1/a & 0 & 0 \\ -\cos\gamma/(a.\sin\gamma) & \frac{1}{b} \cdot \sin\gamma & 0 \\ A^* \cdot \cos B^* & B^* \cdot \cos\alpha^* & c^* \end{bmatrix}$$
$$A = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ b.\cos\gamma & b\sin\gamma & 0 \\ c.\cos\beta & -c\sin\beta \cdot \cos\alpha^* & 1/c^* \end{bmatrix} \qquad I = (h).I$$

Pour la mise en œuvre de cette transformation, il faut tenir compte du caractère covariant des indices de Miller des plans réticulaires et du caractère contra variant des indices de rangées. Soit une rangée OD = n.a + v.b + du réseau direct. Les coordonnées du D dans RI sont:

 $\begin{cases} x = u. \alpha + v. b. \cos \gamma + w. c. \cos \beta \\ y = v. b. \sin \gamma - w. c. \sin \beta. \cos \alpha^* \\ z = w. c. \sin \beta. \sin \alpha^* \end{cases}$

Soit la range réciproque **OE**: $N_{hkl}^* = hA^* + kB^* + lC^*$

Les coordonnées E dans RI sont:

 $\begin{cases} x = h.A^* \sin \beta^* \sin \gamma \\ y = -h.A^* \sin \beta^* \cos \gamma + kB^* \sin \alpha^* \\ z = hA^* \cos \beta^* + kB \cos \alpha^* + l.C^* \end{cases}$

Dans RI, la distance entre deux atomes de coordonnées (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) est simplement (norme cartésienne):

$$D^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$$

Avec:

$$\begin{cases} X = (x_1 - x_1 - y_1 - y_1$$

II.1.6. réseau trigonal:

Pour ce réseau, il est préférable de procéder à la transformation trigonal-hexagonal avant de passer dans RI. On rappelle que les vecteurs de base de la maille hexagonale s'expriment en fonction de ceux de la maille trigonale par^[1]:

 $\begin{vmatrix} A \\ B \\ C \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix}$

S'il est nécessaire d'exprimer les résultats dans le repère trigonal, il suffit d'effectuer les transformations inverses.

III. Facteur de structure:

III.1. Définition :

Lors d'une expérience de diffraction de rayons X, c'est l'interaction entre photons incidents et électrons du matériau qui crée la diffusion des rayons X et via des interférences constructives (ou destructives) le phénomène de diffraction est observé ou non observé ^[1] (**figure 02**).

^[1]Rousseau, J. J. (2000). Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie. In: International Tables for Crystallography. Mathematical, Physical and Chemical Tables. Vol. C. Dordrecht: Reidel.



Figure 02: phénomène de diffraction

Toute fonction périodique peut être représentée par la somme des fonctions sinusoidales, d'amplitudes différentes et de longeurs d'onde harmoniques, c'est-à-dire des sous-multiples d'une méme longueur d'onde dite fondamentale, dans le phénomène de diffraction, on effectue une transformée de fourier de la répartition périodique tridimensionnelle des densités dans le volume du cristal réel. De plus les amplitudes des ondes X difractées sont reliées au développement en série de fourier de la densité, dans le cristal examiné, à travers une qauntité comlexe appelée facteur de structure dont la valeur globale dépend des facteurs de diffusion caractéristiques des atomes diffractants.

$$F_{hkl} = \sum_{1}^{N} f_j exp 2\pi i (hx_j + ky_j + l)$$
(I.1)

En notant par **4** la phase associée au facteur de structure **1** on aura :

$$\boldsymbol{F}_{hkl} = |\boldsymbol{F}_{hkl}| \exp\left(i\boldsymbol{\varphi}\right) \quad (I.2)$$

Avec:

f_j: Facteur de diffusion atomique.

F: Module du facteur de structure.

x_j, *y_j*, *z_j*: Coordonnées de l'atome *j*.

Pour alléger l'écriture on abrège les trois indices h, k et l en un seul: h et les coordonnées x_j , y_j , z_j en une seule \mathbf{r}_j de sorte que les relations (**I.1**) et (**I.2**) deviennent:

$$F_h = \sum_i f_j \exp(2\pi i l \quad (I.3)$$

Et

^[1] Meerssch, V., Dupont, M. J. f., (1984). Introduction à la Cristallographie et à la Chimie Structurale. 3^e édition, Paris: Edition Peeters. **pp**. 489-490.

 $F_h = |F_h| \exp(i \qquad (I.4)$

Où

: Vecteur de position.

h: Vecteur du réseau réciproque désignant le maximum de diffraction.

Le facteur de structure F_h peut être exprimé comme étant la somme vectorielle des facteurs de diffusion atomique f_j associés à chaque atome de la maille cristalline ^[1] (figure 03).



Figure 03 : facteur de structure en fonction des facteurs de diffusion atomique.

IV. Facteur d'agitation thermique:

Les atomes ne restent pas fixes; ils se déplacent autour de leur position moyenne d'équilibre, l'amplitude de ces déplacements est fonction de la température. En prenant en considération la contribution de l'agitation thermique à l'expression du facteur de structure, l'équation (I.3) devient :

$$F_h = \sum_{i} f_j^0 exp(2\pi i h r_j + 8\pi^2 U_j sin^2 \theta_j)$$
(I.5)

Si la vibration est isotrope, chaque atome j sera caractérisé par un facteur de diffusion f_i.

$$\boldsymbol{f}_i = \boldsymbol{f}_j^0 \exp\left(-\boldsymbol{B}_j \boldsymbol{sin}^2 \boldsymbol{\theta}\right) \tag{I.6}$$

Et

 $B_j = 8\pi^2 U_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle$ Où :

: Facteur de diffusion du j^{ème} atome, considéré immobile.

: Facteur de température isotrope de l'atome j, paramètre thermique, paramètre de vibration ou facteur de déplacement atomique ^[1].

^[1] Giacovazzo, C. (2002). The diffraction f x-rays by crystals.In : Fundamentals of Crystallography,2^e edition(Ed. C. Giacovazzo).Oxford University press: Oxfofd.pp.157-158.

Les valeurs de B varient de 1 à 6 $Å^2$ pour les molécules minérales et organiques, quant aux macromolécules ^[2]; elles sont en général plus élevées.

: Angle de diffraction.

U_j: Facteur d'agitation thermique isotrope.

 $\langle \mathbf{u}_{j}^{2} \rangle$: Moyenne quadratique du déplacement (vibration atomique) de chaque atome par rapport à sa position d'équilibre.

Le terme en exponentielle, (- $B_j \sin^2\theta/\lambda^2$), représente le facteur de Debye-Waller ^[3] ou facteur de température.

Quelques valeurs du facteur de diffusion atomique en fonction de $\sin\theta/\lambda$ sont représentées dans le **tableau 01.**

Tableau.01 : valeurs de facteur de diffusion atomiques, en fonction de sin θ/λ pour quelques atomes^[4]

Sinθ/λ (A ^{\$1})	Η	С	Ν	0	Р	S
0.0	1.000	6.000	7.000	8.000	15.00	16.00
0.1	0.811	5.126	6.203	7.250	13.17	14.33
0.2	0.481	3.581	4.600	5.634	10.34	11.21
0.3	0.251	2.502	3.241	4.094	8.59	8.99

IV.1. Déplacement atomiques et moléculaires:

IV. 1.1. L'équation de Debye-Waller:

La baisse de l'intensité des réflexions Bragg en fonction de la température I_T , peut être exprimée dans le cas le plus simple (Cristaux cubiques, composés d'un seul type d'atomes) par la fonction exponentielle.

$$I_T = I_0 \exp\left(-2\right) \tag{I.7}$$

Où l'équation I.7 est nommée l'équation Debye-Waller, modifiée.

Et :

: est l'intensité si l'atome était stationnaire.

 I_T : est l'intensité réelle mesurée (réduite de I_0 par un facteur exponentiel (-2M)).

^[1] Dunitz, J. D., Schomaker, V., & Trueblood, K. N. (1988). Interpretation of atomic displacement parameters from diffraction studies of crystals. J. Phys. Chem. 92, 856-867.

^[2] Ringe, D., Kuriyan, J., Petsko, G. A., Karplus, M., Frauenfelder, H., Tilton, R. F., & Kuntz, I. D. (1984). Temperature dependence of protein structure and mobility. Trans. Amer. Cryst. Assn. 20, 109-122.

^[3] Debye, P. (1913). Influence of heat motion on the interference phenomena of Röntgen rays. Verhandlungen der Deutschen Physicalischen Gesellschaft. 15, 678-689.

^[4] International Tables for Crystallographiy.Mathematical,Physical and Chemical Tables .Vol. C.Dordrecht :Reidel

Le terme (-2M) est en rapport avec (U^2) la moyenne carrée de déplacement de chaque atome de sa position moyenne, de la manière suivante :



Figure 04: L'effet de différents paramètres de déplacement atomique sur la résolution structurale.

Quand le facteur B de déplacement augmente, les facteurs de diffusion diminuent et tendent vers zéro avec des angles de diffusion θ de plus en plus petits, limitant ainsi la résolution.

Par conséquent l'équation (I.7) peut être réécrite pour un facteur de diffusion f_T à une température T comme suit:

$$f_T = f_0 \exp(-M) = f_0 \exp(-Bsin^2\theta/A)$$
(I.9)

Où

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{8}\pi^2 \boldsymbol{(} \tag{I.10)}$$

C'est la forme utilisée pour calculer le facteur de structure. B ou U est généralement utilisé comme un paramètre de déplacement ^[1]

^[1] Ringe, D., Kuriyan, J., Petsko, G. A., Karpulus, M., Frauenfelder, H., Tilton, R. F., and Kuntz, I. D. (1984). Temperature dependence of protein structure and mobility. Trans Amer. Cryst. Assn. **20**, 109-122

IV.1.2. Représentation des paramètres de déplacement:

La manière la plus simple d'imaginer les déplacements atomiques, c'est qu'ils soient les mêmes dans toutes les directions, c'est à dire isotopes ^[1], pour les décrire on a besoin d'un seul terme: le facteur exponentiel [$\exp \left(-B_{150} \sin^2\theta\right)/$.

Où

E: est le facteur de déplacement isotope.

$B_{ISO}=8\pi^2(U^2)$

L'équation (I.10) et (U²) est le carré moyen de déplacement de l'atome de sa position d'équilibre.

$$B_{iso} = 8\pi^2 U_{iso} = 8\pi^2 (U^2) = 79(U^2).$$

Exemple: β-cyclodextrin



Figure 05. Les courbes de diffusion pour les molécules «hôtes et invitées» dans le composé cyclodextrin (hôtes) porteur et un ester complexe -2N acetyl phenylanine (invité)^[2]

Puisque $U_{iso} = (U^2)$, c'est la meilleure forme du paramètre de déplacement à retenir dans le (**tableau 02**), parce qu'elle représente un aspect physique de la structure

^[1] Waller, I. (1927). The influence of thermal agitation of crystal atoms upon the intensity, position and sharpness of X-ray spectral lines. Annalen der Physik **83**,153-183

^[2] Stezowski, J. J. (1984).molecular motion in host-substrate complexes: the β -cyclodextrin: N-acetylphenylalanine methyl ester system. Trans. Amer Cryst. Assn. **20**, 73-82

Tableau.02: les équations utilisées pour les paramètres de déplacement.

Déplacement isotrope:

$$\exp \left(-Bsin^2\theta\right) \quad (I.12)$$
$$\exp \left(-8\pi^2 Usin^2\theta\right) \quad (I.13)$$

Déplacement anisotrope:

$$\begin{split} exp[-(h^{2}\beta_{11}+k^{2}\beta_{22}+l^{2}\beta_{33}+2hk\beta_{12}+2hl\beta_{13}+2kl\beta_{1}(I.14)\\ exp[-1/4(h^{2}B_{12}(a^{*})^{2}+k^{2}B_{22}(b^{*})^{2}+l^{2}B_{33}(c^{*})^{2}+2hkB_{12}(a^{*})(b^{*})+\\ 2hlB_{13}(a^{*})(c^{*})+2klB_{23}(b^{*})(c^{*}))] \\ (I.15)\\ exp[-2\pi^{2}(h^{2}U_{11}(a^{*})^{2}+k^{2}U_{22}(b^{*})^{2}+l^{2}U_{33}(c^{*})^{2}+2hkU_{12}(a^{*})(b^{*})+2hlU_{13}(a^{*})(c^{*})\\ +2klU_{23}(b^{*})(c^{*}))] (I.16) \end{split}$$

Dans les cristaux, les atomes ont rarement un environnement isotrope, et une meilleure approximation consiste à décrire leurs mouvements atomiques par un ellipsoïde, avec des amplitudes de vibration différentes suivant les directions ^[1] (**figure06**).



Figure 06: diverses directions de vibration

On' a six paramètres de vibration anisotrope où les paramètres de déplacement sont introduits pour chaque atome, trois de ces paramètres donnent l'orientation des axes principaux de l'ellipsoïde par rapport aux axes de la maille élémentaire l'un de ces principaux axes est la direction du mouvement maximal et les deux autres sont perpendiculaires à celui-ci, et entre eux les trois autres paramètres par atome représentent la quantité de déplacement le long des trois axes ellipsoïdaux ^[2]. Quelque équations utilisées pour exprimer les paramètres de déplacement isotrope sont représentées par B_{ij} ou U_{ij} , β_{ij} figurent dans le tableau (I.2), la plupart des

^[1]Woolfson, M. M. (1997). An Introduction to X-ray Crystallography. 2^e édition. Cambridge University

Press:Cambridge. pp. 175-179

^[2]Fischer, R. X., and Tillmanns, E. (1988). The equivalent isotropic displacement factor Acta Cryst. C44, 775-776.

déterminations de structures des cristallines, sauf les macromolécules, incluent des paramètres de température anisotropes pour tous les atomes, sauf l'hydrogène, dans l'affinement moindrescarrés et le facteur de déplacement isotrope^[1] u_{eq} est calculé par:

$$\boldsymbol{U}_{eq} = 1/3 \sum_{i} \sum_{j} u \ \boldsymbol{a}_{i}^{*} \boldsymbol{a}_{j}^{*} \boldsymbol{a}_{i} \boldsymbol{a}_{j} = 1/24 \pi^{2} \sum_{i} \sum_{j} \boldsymbol{B}_{ij} \boldsymbol{a}_{i}^{*} \boldsymbol{a}_{j}^{*} \boldsymbol{c}$$
(I.17)

V. Affinement des structures:

Au cours de l'affinement il est nécessaire d'analyser les résultats. Il faut en particulier vérifier que toutes les distances interatomiques et les angles entre les liaisons ont des valeurs plausibles et conformes aux données de la stéréochimie. De même les ellipsoïdes d'agitation thermique doivent avoir des volumes compatibles avec ceux des atomes voisins.

L'affinement est réalisé par le programme SHELXL97 qui ajuste les carrés des facteurs F_{hkl} par la méthode des moindres carrés. Pour caractériser la confiance que l'on peut accorder à une hypothèse structurale, on utilise les facteurs de reliabilité R et R_w défini par ^[2]:

$$R = \sum_{hkl} (|F_0| - K|F_c|) / \sum_{hkl} |$$
(I.18)
$$R_w = \sum_{hkl} [w_{hkl} (|F_0| - K|F_c|)^2] = \sum_{hkl} w_{hkl} \Delta F$$
(I.19)

Où les indices o et c se rapportent aux données observées, et calculées.

R et $\mathbf{R}_{\mathbf{w}}$ dépendent des positions atomiques x_j , y_j , z_j et **de K le** facteur d'échelle qui découle de l'affinement de la structure.

$$K = \sum_{hkl} \sqrt{F_0} / \sum_{hkl} \sqrt{F_c}$$

La bonne qualité de R et R_w est donnée par S^[3]:

$$G_{off} = S = \left\{ \sum_{hkl} [w_{hkl} (F_0^2 - F_c^2)]^2 / n - p \right\}^{1/2}$$

Où

 w_{hkl} : est le poids attribué à la tache de diffraction de vecteur réciproque

^[1] Schomaker, V., and Marsh, R. E. (1983). E.s.d of equivalent isotropic temperature factor Acta Cryst. A39, 819-820

^[2] Benali-cherif, N. (1984). Etude Structurale des Complexes: Homobimétallique du Fer et Hétéro-bimétallique du Platine et du Molybdène. Thèse de magister. Université de Constantine. pp. 77-100.

^[3] Giacovazzo, C. (2002). The diffraction of X-rays by crystals. In: Fundamentals of Crystallography, 2^e edition (Ed. Giacovazzo, C). Oxford University Press: Oxford. p.468.

n: est le nombre des réflexions.

p: est le nombre total des paramètres affinés.

Avec les appareils de mesure actuels, on peut s'attendre à ce que R soit l'ordre de 0,03 à 0,04 et en général inférieur à 0.07 pour une bonne structure.

Pour l'affinement des structures, la méthode d'optimisation la plus fréquente est celle des moindres carrés^[1]

V.1. Méthode des moindres carrés:

Le but de l'affinement d'une structure est, d'une part de compléter les atomes manquants dans la maille et d'autre part, d'ajuster les paramètres de chaque atome de sorte que le modèle de la structure reproduise au mieux les observations expérimentales. Les paramètres atomiques sont essentiellement les trois coordonnées relatives à l'origine de la maille ainsi que les six paramètres représentant les déplacements anisotropes moyens, comme toutes les mesures d'intensité sont données à une échelle relative, le facteur d'échelle est aussi un paramètre qui doit être affiné.

R est une fonction des N paramètres x_i (9 paramètres par atome dans un modèle d'agitation thermique anisotrope et 4 avec un modèle isotrope):

$$R = (x_1 \dots \dots x_i \dots \dots x_N)$$

Quand le minimum de R est atteint, toutes les dérivées sont nulles et:

$$\sum_{hkl} w_{hkl} \cdot \Delta F_{hkl} \partial \Delta F_{hkl} / \partial x_i = \mathbf{0} \rightarrow \sum_{hkl} w_{hkl} \cdot \Delta F_{hkl} \partial |K \cdot F_{hkl}^c| / \partial x_i = \mathbf{0}$$

La détermination de la structure brute donne les valeurs approchées x'_i des paramètres x_i . Il faut trouver l'ensemble des meilleurs $\Delta x_i = x_i - x'_i$.

Pour les valeurs initiales, on a:

$$\frac{\partial R}{\partial x_{t}} = -\sum_{hkl} w_{hkl} \cdot \Delta F_{hkl} \partial |K.F_{hkl}^{c}| / \partial x_{t} \neq 0$$

^[1] Dieter Schwarzenbach., Geravais Chapuis. (2006). Cristallographie. 2^e édition. revue et augmentée. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

Au premier ordre, on peut écrire:

$$\Delta\left(\frac{\partial R}{\partial x_i}\right) = \sum_i \partial/\partial x_i \left[\left(-\sum_{hkl} w_{hkl} \cdot \Delta F_{hkl} \partial |K.F_{hkl}^c| / \partial x_i\right) \right] \cdot \Delta x_i$$

Les meilleurs Δx_i sont les solutions du système de N équations linéaires (équations normales):

$$\sum_{i} \Delta x_{i} \cdot \sum_{hkl} w_{hkl} \cdot \partial |K.F_{hkl}^{c}| / \partial u_{i} \cdot \partial |K.F_{hkl}^{c}| / \partial u_{i} = \sum_{hkl} w_{hkl} \cdot \partial |K.F_{hkl}^{c}| / \partial u_{i}$$

En posant:

$$\alpha_{ij} = \sum_{hkl} w_{hkl} \cdot \partial |K.F_{hkl}^c| / \partial u_i \cdot \partial |F_{hkl}^c| / \partial u_i$$
$$y_j = \sum_{hkl}^{kkl} w_{hkl} \, \partial |K.F_{hkl}^c| / \partial u_i$$

Le système des équations normales s'écrit: $\Delta x_i =$ La résolution de ce système suppose l'inversion de la matrice α_{ij} qui est symétrique:

$$\Delta x_i = y_j \cdot (\alpha_{ij})^{-1}$$

Plusieurs logiciels sont utilisés pour les affinements cristallographiques via les méthodes moindres-carrés, tel que SHELXL, SIR 97^[1], CRYSTAL, XTAR etc.

VI. Conclusion:

La résolution de la structure conduit aux coordonnées des positions atomiques x_j , y_j , z_j ainsi que leurs facteurs d'agitations thermiques et les taux d'occupation. Ce qui intéresse le chimiste, c'est l'agencement des atomes, c'est-à-dire leurs dispositions les uns par rapport aux autres. Aussi décrit-on la structure par les longueurs et angles des liaisons chimiques ce qu'on va présenter dans le prochain chapitre.

^[1] Giacovazzo, C. (2002). The diffraction of X-rays by crystals. In: Fundamentals of Crystallography, 2^e edition (Ed. Giacovazzo. C). Oxford University Press: Oxford. p.467.

Chapitre 2

L'interprétation de X, Y, Z

(Les coordonnées atomiques)

I. Introduction

Quand les positions des atomes dans un Cristal sont connues, elles peuvent êtres utilisées pour décrire les géométries de ses composants. Les structures moléculaires détaillées qui en résultent sont des découvertes en chimie et en biochimie, elles ont aidé dans le développement de plusieurs domaines. Dans ce chapitre on va discuter comment calculer la géométrie moléculaire à partir d'informations obtenues par les méthodes de détermination des structures, par diffraction des RX la signification des tables de valeurs x, y, z sera examiné et on vise aussi à présenter un concept de précision qui résulte de l'expérience de diffraction, et ce qu'une structure peut révéler, les valeurs E.S.D (estimated standard deviations), des paramètres atomiques de l'affinement par moindres carrés sont aussi utilisés pour estimer les erreurs des paramètres géométriques dérivés, cela rend possible l'évaluation de la précision avec laquelle ces paramètres ont été mesures ^[1]

II. Calcule de la géométrie moléculaire:

Des coordonnées X, Y, Z on peut dériver de l'information géométrique telle que la distance de liaison, les angles de liaisons, les angles de torsion et les plans moyens à travers des groupes d'atomes, on décrit ainssi la géométrie de la molécule ou de l'ion. Puisque les atomes sont toujours en vibration, les positions atomiques trouvées représentent des positions moyennes des atomes, les paramètres atomiques incluent les paramètres de déplacement qui donnent en quelque sorte la mesure de l'amplitude de cette vibration et de tout désordre dans les positions atomiques d'une maille élémentaire à l'autre.

II.1.Les tableaux x, y, z pour une structure cristalline.

Trois coordonnées atomiques x, y, z décrivent les positions d'un atome de l'unité asymétrique dans la structure, chacune d'elles est mesurée comme une fraction par rapport au paramètre de la maille, et pour cela est appelée coordonnée fractionnelle.

x est mesuré en par rapport à l'axe **a**, y par rapport à l'axe **b** et z par rapport à l'axe **c**. (**Figure** 07).

^[1] Glusker, j. p., Lewis, M., Rossi, M. (1994). Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists.



Figure 07 : Coordonnées x, y, et z pour trois atomes dans une maille élémentaire.

Puisque les arrangements atomiques dans les structures des cristaux sont périodiques d'une maille élémentaire à l'autre, une partie de la molécule peut se trouver dans une maille élémentaire, et une autre partie dans une maille adjacente. S'il y a un atome z, à cause de cette symétrie translationnelle, il y a un autre atome à 1 + x, et un nième à n + x, où **n** est un nombre entier.

Les valeurs de x, y, et z correspondent d'habitude à une molécule entière et distincte, de sorte que pour des raisons de simplicité, une coordonnée atomique peut avoir des valeurs négatives, et une autre coordonnée peut avoir des valeurs plus grandes que l'unité.

La symétrie du groupe d'espace et les contenus identiques des mailles élémentaires adjacentes peut amener à une structure complète du cristal et à une analyse non seulement de la structure moléculaire, mais aussi de son environnement.

On va prendre comme exemple la structure du cristal de sulfate de cuivre penta hydrate (CuSO₄, 5H₂O) (**Figure 08**), elle est déterminée par C. Arnold Beevers et Henry. S. Lipson ^[1]. Les atomes d'hydrogènes sont localisés plus tard par la diffraction neutronique ^[2].

Les cristaux du composé sont facilement obtenus par l'évaporation d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre. Ils ont une jolie couleur bleue clair. L'anion sulfate est tétraédrique, le cuivre est entouré de six atomes d'oxygène dans une disposition presque octaédrique; quatre sont des atomes d'oxygène de l'eau, tandis que les deux autres atomes d'oxygène sont des anions sulfate.

^[1] Beevers, C. A., Lipson, H. (1934). Crystal Structure of CuSO₄. 5H₂O. Proc. Roy. Soc London. A146, 570-582.

^[2] Bacon, G.E., Curry, N. A. (1934) . The Water Molecules in CuSO₄. 5H₂O. Proc. Roy. Soc London. A266, 95-108.



Figure 08 : Contenus de la maille élémentaire de CuSO₄, 5H₂O

La 5^{éme} molécule d'eau est maintenue dans une géométrie tétraédrique avec 4 liaisons hydrogène à deux molécules d'eau (liées au Cu^{2+}) et à deux atomes d'oxygène de l'anion sulfate (ceux-là qui ne sont pas coordonnées avec le cation du cuivre). Puisque la 5^{éme} molécule d'eau est maintenue par des liaisons d'hydrogène, qui sont plus faibles que les liaisons de coordination au cuivre, cette molécule d'eau peut être facilement perdue par chauffage, par conséquent, la structure du cristal est détruite et les cristaux bleus sont réduits en poudre de composition CuSO₄, 4H₂O. Comme il est montré dans la **figure09**, les liaisons de coordination à l'ion de cuivre ne sont pas identiques, conséquence de la distorsion John-Teller causée par la structure de valence d⁹ de Cu²⁺, cet effet est aussi observé dans la structure tri hydratée du cristal.



Figure 09 : Distorsion John – Teller des longueurs des liaisons de l'oxygène à

Les coordonnes atomiques pour le sulfate de cuivre penta hydrate, CuSO₄, 5H₂O sont représentées dans le **tableau 03**.

- -

atome	Х	У	Z	atome	х	У	Z
Cu	0.000	0.000	0.000	H5a	0.103	0.859	0.750
S 1	0.011	0.287	0.624	H5b	0.281	0.989	0.771
O1	0.093	0.848	0.325	Нба	0.300	0.202	0.067
O2	0.757	0.682	0.203	H6b	0.335	0.128	0.322
O3	0.141	0.627	0.365	H7a	0.320	0.378	0.342
O4	0.045	0.300	0.384	H7b	0.397	0.606	0.575
O5	0.817	0.074	0.154	H8a	0.147	0.616	0.841
O6	0.290	0.118	0.149	H8b	0.195	0.600	0.112
07	0.465	0.405	0.299	H9a	0.410	0.196	0.697
08	0.756	0.416	0.019	H9b	0.601	0.132	0.670
O9	0.434	0.125	0.630				

Tableau 03: coordonnées atomiques du sulfate de cuivre penta hydrate, $CuSO_4$, $5H_2O^{[1]}$

Les dimensions de la maille élémentaire:

$$\begin{cases} a = 6.141 \\ b = 10.73 \\ c = 5.986 \end{cases}$$
 Et
$$\begin{cases} \alpha = 82.2 \\ \beta = 107. \\ \gamma = 102. \end{cases}$$

Un autre exemple sur Le caractère isostructural des structures des cristaux de chlorure de sodium et de potassium et bien souligné dans le (**tableau 04**) Ces deux structures des cristaux ont des coordonnées fractionnelles identiques car les ions différents se différencient seulement par les dimensions de leurs mailles élémentaires.

- a- NaCl (face centrée) du groupe d'espace Fm3m a = 5.840 Å. Na⁺...Cl⁻ = 2.820 Å.
- b- KCl (face centrée) du groupe d'espace. Fm3m a = 6.29 Å, K^+ ...Cl⁻ = 3.146 Å.
- c- CsCl (primitive) groupe d'espace Pm3m. a = 4.121 Å, Cs ...Cl⁻ = 4.874 Å

^[1] Beevers, C. A., Lipson, H. (1934). Crystal Structure of CuSO₄. 5H₂O. Proc. Roy. Soc London. A146, 570-582.

Tableau 04 : les coordonnées atomiques pour les chlorures de (a) sodium, (b) potassium et (c) césium

	Atome	x	у	z
	Na	0.00	0.00	0.00
a	Cl	0.50	0.00	0.00
,	K	0.00	0.00	0.00
D	Cl	0.50	0.00	0.00
	Cs	0.00	0.00	0.00
c	Cl	0.50	0.50	0.50

La structure du chlorure de Césium est différente de celles des chlorures de sodium et de potassium, puisque les dimensions de la maille élémentaire sont différentes pour ces deux sels, les distances entre anions et cations ne sont pas les mêmes dans les deux structure.

Parfois les coordonnées atomiques sont converties en coordonnées cartésiennes ou orthogonales, en relation avec leurs axes perpendiculaires mutuels avec des valeurs en Å (**tableau 07**).

La conversion est utile pour des calculs simples des distances inter atomiques.

^[1] Bragg, W. L. (1913). The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. Proc. R. Soc. London Ser. A. 89, 248-277.

^[2] Broch, E., Oftedal, I., Pabst, A. (1929). New Determination of the Lattice Constants of Potasium Fluoride Cesium Chloride and Barium Fluoride. Z.physik. Chem. Ser. B3, 209-214.

Mais si de telles coordonnées sont reportées, l'information sur le cristal compact est perdue. Donc, les structures des cristaux sont reportées en termes maille élémentaire plutôt qu'en termes de géométrie orthogonale.

La longueur de la liaison entre deux atomes n'est pas seulement en fonction de la nature.

Par exemple: la longueur de la liaison simple C-C, mesurée dans des composés organiques comme il est montré dans le **tableau 05**, n'est pas une valeur constante. La longueur d'une liaison simple C-C dans le diamant est 1.54 Å, mais la plupart des liaisons simple C-C dans les composés organiques sont un peu plus courtes. Quelques exemples représentatifs des longueurs des liaisons sont dans le **tableau 0.5**.

Type de liaison	hybridation	Longueur de liaison	Nombre d'atomes et
	-	en A°	de coordinations
C–Cglobal		1.53	2
$C_{3}-C_{*}^{*}-C_{*}^{*}-C_{3}$	Csp ³ –Csp ³	1.59	3
$C_2 - C^* - C_2$		1.54	1
C-CH ² -CH ² -C		1.52	1
	Csn^3-Csn^2	1 51	2
$C^{*} - C^{*} = C^{*} - C^{*} = N$	Csp - Csp	1.47	1
	Csp –Csp		
C=C	$Csp^2 = Csp^2$	1.32	1
C=C aromatique C-C		1.38	1
		1.10	1
C=C	$\operatorname{Csp}^{\Gamma}\operatorname{Csp}^{1}$	1.18	2/4
C-F alkyl/aryl		1.40/1.30	2/4
C-Cl alkyl/aryl		1.79/1.74	
C-Br alkyl/aryl		1.97/1.90	3/1
C-I alkyl/aryl		2.10/2.10	
C-0		1.43	1
alcohols, ethers	$C e^{3}$	1.45	1
epoxides	Csp –O	1.31	1
acids carboxylique		1.34	1
esters			
			2
C _{Arom} -O		1.36	1
phenols		1.37	1
alkyl/aryl ethers	Csp ² =O	1.19	
aldehydes		1.21	2
Cétones		1.25	2 /1
carboxylates	2	1.47	5/1
C-N	Csp ³ –N/C–Nsp ³	1.47	1
C-C-C=N	Csp ¹ ≡N	1.17	(3)/[6]
Cations de l'ammoniaque		2.07	(2)/[6]
Cr N		2.13	(3)/[6]
Ru N		1.96	
CoN			
Cations de carboxylates		2.00	(4)/[6]
TiO		1.96	(2)/[6]
CuO		1.95	(2)/[4]
ZnO		2.16	(2)/[6]
MnO		2.02	(3)/[6]
FeO			

Tableau 05: longueurs de liaisons ^[1] en Å, Le nombre de coordination des ions de métaux est indiqué par [].

^[1] Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A.G., Taylor, R. (1987). Tables of Bond Lengths Determined by X-ray and Neutron Diffraction. Part1. Bond Lengths in Organic Compounds. J.Chem. Soc.,Perkin Trans.II, S1-S19.

Beaucoup de nos connaissances actuelles sur les liaisons des atomes dérivent des déterminations des structures des cristaux par diffraction des RX. En général l'information obtenue par les rayons X confirment les résultats obtenus avec méthodes expérimentales, comme la diffraction électroniques^[1].

II.2. La connectivité atomique:

Pour beaucoup de composés la connectivité atomique n'était pas connue avant les analyses de diffraction par les rayons X.

La première information obtenue de la détermination d'une structure est la connectivité des atomes. Cela mène aux formules chimiques, si elles ne sont pas encore connues. La pénicilline et la vitamine B_{12} (**figure10**), sont des exemples des composés pour lesquels les analyses par diffraction par les rayons X ont établi la connectivité atomique et par conséquent, les formules chimiques et les géométries de ces molécules, d'autres exemples comme les hydrures de bore qui présentent des arrangements d'atomes inattendus ont été élucidé par diffraction des rayons X.



Figure 10 : (a) la structure de pénicilline; (b) la structure de B_{12}

Une fois les coordonnées atomiques déterminées, souvent avant tout affinement, il est d'usage de calculer les distances inter atomiques, pour vérifier la connectivité des atomes, c'est à dire, pour déterminer quel atome est lié à l'autre. Cela montre si la formule chimique est correcte ou non. La connectivité montre aussi si les positions atomiques expérimentales sont (ou ne sont pas) pour des atomes connectés dans une seule molécule ou dans des molécules différentes (en rapport avec la symétrie du groupe d'espace). Enfin si le calcul de la connectivité comprend de longues

^[1] Allen, F.H., Bellar, S., Brice. M. D., Cartwright, B.A, Doubleday, A, Higgs. H., Hummelink, T., Hummelinkpeters, B. G., Kennard, O., Motherwell, W. D. S., Rodgers, J.R., Watson, D.G. (1979): The Cambridge Crystallographic Data Centre: Computer-based Search, Retrieval, Analysis and Display of Information. Acta Cryst. **B35**, 2331-2339.

distances, il montre comment les molécules où les ions s'empilent les uns par rapport aux autres dans le cristal. L'information sur les différentes interactions intermoléculaires, comme par exemple; les liaisons hydrogène présentes dans le cristal, est ainsi obtenue. Si une distance intermoléculaire est beaucoup plus petite que la valeur attendue (**tableau 06**), ce qui implique, la structure du cristal enregistrée peut être incorrecte.

	Н	1.2	Ν	1.5	0	1.4
	F	1.35	Р	1.9	S	1.85
	Cl	1.8	As	2.0	Se	2.0
	Br	1.95	Sb	2.2	Те	2.2
	Ι	2.15	méthyle	2.0	aromatique	2.15
I			-			

Tableau 06: rayons de Van Der Waals en Å, après Pauling^[1]

II.3. Calculs de longueurs de liaisons :

La longueur d'une liaison est la distance entre les centres de gravité des deux atomes joints ensemble par une sorte de liaison électronique.

Puisque les atomes subissent une vibration ou autre type de mouvement, les longueurs de liaisons enregistrées sont la moyenne des longueurs de liaisons (des atomes) en équilibre, si la température est baissée, les amplitudes de la vibration sont réduites, et les positions atomiques peuvent être localisées avec précision. La distance interatomique en équilibre est le résultat des forces inter atomiques attractives et /ou répulsives.

L'effet majeur de la température est de changer les distances entre les molécules, plutôt que d'influencer les longueurs des liaisons. La géométrie moléculaire à basse température ne change pas sensiblement de celle à température ambiante (elles sont convenablement corrigées pour le mouvement thermique), mais à une température plus basse, les atomes sont localisés avec précision. Ainsi, les distances à basse température sont d'habitude meilleures, puisqu'elles sont plus précises. Pour calculer les distances interatomiques, il est nécessaire de connaitre les valeurs x, y, z de chaque atome, les dimensions de la maille élémentaire et le groupe d'espace dans lequel cristallise le composé.

II.3.1. Calculs des coordonnées cartésiennes à partir des coordonnes partielles:

Les équations reliant les coordonnées partielles x, y z, aux coordonnées cartésiennes X, Y, Z, du système orthogonal sont:

^[1] Pauling, L. (1973). The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press: Ithaca.
$$\begin{cases} X = ax + by \cos \gamma + cz \cos \beta \\ Y = by \sin \gamma + cz (\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma) / \sin \gamma \\ Z = zV / absin \gamma \end{cases}$$

(a, b, c) et (a, β, γ) les paramètres de la maille élémentaire, avec un volume V:

$V = (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} abc$

calculs des coordonnées cartésiennes du sulfate de cuivre pentahydrate (CuSO₄, 5H₂O).

$\begin{cases} a = 6.141 \\ b = 10.73; \\ c = 5.986 \end{cases}$	et	$\begin{cases} \alpha &= \\ \beta &= \\ \gamma &= 1 \end{cases}$	82.2 107. 102.1
$\sin\alpha = 0.9909$	$\sin\beta = 0.95$	541	$\sin \gamma = 0.9756$
$\cos \alpha = 0.1345$	$\cos\beta = 0.2$	995	$\cos \gamma = 0.2193$
$V = 0.9283 abc Å^3 = 3$	66.36 Å ³		
$\begin{cases} X = 6.141x - 2.35 \\ Y = 10.474y - + \\ 7 = 5.696z \end{cases}$	5y – 1.793z D.422z		

Les valeurs des coordonnées atomiques converties en coordonnées cartésiennes, présenté dans le **Tableau 07.**

coordonnes partielles				coordonne	s cartésienn	es	
atome	Х	Y	Z	atome	X	Y	Z
Cu	0.000	0.000	0.000	Cu	0.00	0.00	0.00
Cu	1.000	0.000	0.000	Cu	6.14	0.00	0.00
Cu	0.000	1.000	0.000	Cu	-2.36	0.00	0.00
Cu	1.000	1.000	0.000	Cu	3.78	10.47	0.00
Cu	0.500	0.500	0.000	Cu	1.89	5.28	0.00
S 1	0.011	0.287	0.624	S1	-1.73	3.28	3.55
01	0.093	0.848	0.325	O1	-2.01	9.02	1.85
O2	0.757	0.682	0.203	O2	2.68	7.24	1.16
O3	0.141	0.627	0.365	O3	-1.26	6.72	2.08

Tableau 07: les coordonnées partielles et cartésiennes d'un système orthogonal.

^[1] Beevers, C. A., Lipson , H. (1934). Crystal Structure of CuSO₄. 5H₂O. Proc. Roy. Soc London. A. 146, 570-582.

^[2] Bacon, G.E., Curry, N. A. (1934). The Water Molecules in CuSO₄. 5H₂O. Proc. Roy. Soc London. A. 266, 95-108.

II.3.2. Calcul des distances interatomiques dans une structure d'un cristal triclinique:

En utilisant l'équation **II.1**, si deux atomes à x_1 , y_1 , z_1 et x_2 , y_2 , z_2 se situent dans une maille élémentaire qui a des paramètres a, b et c et des angles α , β , et γ , le carré de la distance **r** entre ces deux atomes est:

$$r^{2} = [a(x_{1} - x_{2})]^{2} + [b(y_{1} - y_{2})]^{2} + [c(z_{1} - z_{2}) +]^{2} + [(2ab\cos\gamma(x_{1} - x_{2})(y_{1} - y_{2})] + [(2a\cos\gamma(x_{1} - z_{2})] + [(2b\cos\alpha(y_{1} - y_{2})(z_{1} - z_{2})]]$$
(II.1)

La notation peut être simplifiée en posant $\Delta_x = x_1 - x_2$; $\Delta_y = y_1 - y_2$; $\Delta_z = z_1 - z_2$ ce qui donne:

$$r^{2} = (a\Delta x)^{2} + (b\Delta y)^{2} + (c\Delta z)^{2} + 2ab\cos\gamma\Delta x\Delta y + 2a\cos\beta\Delta x\Delta z + 2b\cos\alpha\Delta y\Delta z$$
(II.2)

Un exemple du calcul de la distance des liaisons d'un cristal triclinique (CuSO₄, 5H₂O) est donné dans le tableau 08.

Où dans CuSO₄, $5H_2O$ Le groupe d'espace est (x, y, z. et -x, -y, -z).

Les distances dans l'ion sulfate sont importantes, mais il est nécessaire d'avoir tous les atomes dans un seul ion de sulfate (x', y', z').^[1,2]

$$\begin{cases} \Delta x = x'_{1} - x'_{2} \\ \Delta y = y'_{1} - y'_{2} \\ \Delta z = z'_{1} - z'_{2} \end{cases}$$

Atomes	Х	у	Z	atomes	x'	у'	z'
S1 ⁽ⁱ⁾	0.011	0.287	0.624	S 1	0.011	0.287	0.624
O1 ⁽ⁱⁱ⁾	0.093	0.848	0.325	01	-0.093	0.848	0.302
O2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.757	0.682	0.203	O2	0.757	0.682	0.203
O3 ⁽ⁱⁱ⁾	0.141	0.627	0.365	03	-0.141	0.627	0.365
O4 ⁽ⁱ⁾	0.045	0.300	0.384	O4	0.045	0.300	0.384
liaison	Δ	x	$ \Delta$	y	$ \Delta$	z	longueur(Å)
S1-01	0.1	04	0.1	35	0.0)51	1.841
S1-O2	0.2	.32	0.0	31	0.1	.73	1.488
S1-O3	0.1	30	0.0	86	0.0)11	1.470
S1-O4	0.0	34	0.0	013	0.2	240	1.497

Tableau 08: les longueurs de liaisons dans le cristal triclinique

^[1] Beevers, C. A., Lipson, H. (1934). Crystal Structure of CuSO₄. 5H₂O. Proc. Roy. Soc London. A146, 570-582.

^[2] Baco, G.E., Curry, N. A. (1934). The Water Molecules in CuSO₄. 5H₂O. Proc. Roy. Soc London. A266, 95-108.

(*i*) x, y, z; (*ii*) -x, 1 - y, 1 - z; (*iii*) 1 - x, 1 - y, 1 - z.

Parfois, une molécule contient une symétrie qui est déterminée par le groupe d'espace, par conséquent, une fraction seulement de la molécule constitue l'unité asymétrique.

Par exemple, le benzène ^[1,2] cristallise dans le groupe d'espace Pbca avec 8 unités Asymétriques, dans la maille élémentaire, ce qui implique que l'unité asymétrique est une demi molécule seulement, puisqu'il y a seulement quatre molécules de benzène par maille élémentaire.

Les paramètres de cette maille élémentaire et les huit positions équivalentes dans le groupe

d'espace Pbca sont:

a sont:
$$\begin{cases} b = 9.37 \\ c = 6.70 \end{cases}$$

1)	х, у, г	5)	- <i>x</i> , - <i>y</i> , - <i>z</i>
2)	$1/2 - x, y^{1/2} + z$	6)	1/2+x, y, 1/2-z
3)	1/2+ x, 1/2- y, z	7)	1/2-x, 1/2+y, z
<i>4</i>)	-x, 1/2+y, 1/2-z	8)	x, 1/2-y, 1/2+z

(a = 7.36)

Quelquefois, les distances interatomique sont calculées, il est constaté que les coordonnées x, y, z doivent être complétés par ceux en -x,-y,-z pour obtenir la molécule. Les deux moitiés sont liées par un centre de symétrie à l'origine (0.0, 0.0, 0.0) et donnent six atomes de carbone et six atomes d'hydrogène de la molécule de benzène (**figure11**).



Figure 11 : Molécule de benzène montrant des interactions intermoléculaire

^[1] Cox, E. G., Smith, J. A. S. (1954). Crystal Structure of Benzène At-3°c. Nature (London). **173**. 75

^[2] Jeffrey, G. A., Ruble, J. R., McMullan, R. K., Pople, J. A. (1954). The Crystal Structure of Deuterated Benzène. Proc. Roy. Soc. (London). **A414**. 47-57.

Les atomes de carbone et d'hydrogène dessinés en cercles pleins, sont ceux de l'unité asymétrique les positions de tous les autres atomes sont générées de celle-ci en appliquant les opérations de symétrie du groupe d'espace

Le rayon de Van Der Waals d'un atome ^[1,2] est la moitié de la distance qui sépare deux atomes contigus non lies ayant le même nombre atomique. Le rayon de Van Der Waals d'un groupe méthyle est 2.0 Å et celui d'un atome d'hydrogène est 1.2 Å par conséquent, la distance H...H non liée sera d'environ 2.4Å

Les valeurs des coordonnées atomiques de l'unité asymétrique du benzène et celle générés par symétrie sont montrées dans le **tableau 09**.

Tableau 09: Les coordonnées atomiques de l'unité asymétrique et générés par symétrie du benzène.

Unité asymétrique				gén	érés par syr	nétrie	
Atome	Х	У	Z	Atome	Х	У	Z
C1 C2	- 0.061 - 0.140	0.141 0.044	- 0.006 0.127	C1' C2'	0.061 0.140	- 0.141 - 0.044	0.006 - 0.127
C3	- 0.078	0.096	0.133	C3'	0.078	0.096	- 0.133
H1	- 0.109	0.251	- 0.011	H1'	0.109	- 0.251	0.011
H2	- 0.249	0.077	0.226	H2'	0.249	- 0.077	- 0.226
H3	- 0.138	- 0.171	0.238	H3'	0.138	- 0.171	- 0.238

De ces coordonnées, les distances des liaisons C=C et C-H peuvent être calculées pour la maille élémentaire orthorhombique (cas du cristal de benzène), tétragonale ou cubique, ($\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$), l'équation II.1 peut être simplifiée à:

$$r^{2} = (\boldsymbol{a}\Delta_{x})^{2} + (\boldsymbol{b}\Delta_{y})^{2} + (\boldsymbol{c}_{1} \qquad (\text{II.3})$$

D'autres molécules se situent à: x+1, y, z; 1–x, -y, -z; x+1, y+1, z; 1–x, 1-y, -z; etc.

Les distances entre les atomes non lies peuvent être calculées en appliquant l'équation (II.3), par exemple dans la molécule de benzène, les coordonnées du carbone C1 à x, y, z et de H3 à -1/2 - x, -y, z - 1/2 dans des molécules différentes sont:

atomes	Х	У	Z
C1	-0.061	0.141	-0.006
H3	-0.362	0.171	-0.262

^[1] Pauling, L. (1948). The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca: NY.

^[2] Bondi, A. (1964). Van Der Waals Volumes and Radii. J. Phys. Chem. 68, 441-451.

De sorte que

$$\begin{cases} \Delta x = (0.301 \ x \ 1.360 A^{\circ}) = 0.421 \ \text{\AA} \\ \Delta y = (0.030 \ x \ 9.375 A^{\circ}) = 0.2812 \ \text{\AA} \\ \Delta z = (0.256 \ x \ 6.703 A^{\circ}) = 1.7159 \ \text{\AA} \end{cases}$$

La distance r entre Cl et H3 sélectionné est 2.816 Å

L'application de l'équation II.3 aux coordonnées atomiques trouvées pour le benzène donne sa géométrie moléculaire (**tableau 10**).

a- Distance intramoléculaire et longueurs de liaison.				
		C		
C1. C2	1 400	C1 111	1.001	
C1-C2	1.400	CI-HI	1.091	
C2-C3	1.390	C2-H2	1.086	
C1-C3	1.396	С3-Н3	1.088	
b- L'opér	ation de symétrie et	les interactions interm	oléculaires.	
H1C3	-x - 1/2	1/2 + y, z	2.880	
H2C1	-x - 1/2, -y, 1/2 + z		3.059	
H2C2	-x - 1/2, -y, 1/2 + z		3.030	
H2C2	x - 1/2, y, 1/2 - z		3.025	
H2C3	-x - 1/2, -y, 1/2 + z		3.016	
H2C3	x - 1/2, y, 1/2 - z		3.062	
H1C1	-x - 1/2, -y, 1/2 + z		2.816	
H1C1	- x, y – 1	2.912		

Tableau 10: la distance intramoléculaire et intermoléculaire dans le cristal du benzène

II.3. 3. Calcul des angles de liaison

L'angle de liaison interatomique A–B–C, est l'angle entre les liaisons A–B et B–C formé par 3 atomes A, B et C liés dans cet ordre dans un système orthorhombique.

La longueur A–B=I₁, B–C=I₂, A–C=I₃, l'angle A–B–C= δ peut être calculé de la formule:

$$\cos \delta = \frac{I_1^2 + I_2^2}{2I_1}$$
 (II

Le calcul des angles de liaison dans le sulfate de cuivre $CuSO_{4,} 5H_2O$ est montré dans le **tableau** 11.

liaison	Langueur	liaison	Langueur	Angle	Angle δ
	$l_1, l_2(Å)$		$l_3(\text{\AA})$	C	(degrees)
S1-01	1.481	01-02	2.409	O1-S1-O2	108.4
S1-O2	1.488	01-02	2.426	O1-S1-O2	110.6
S1-O3	1.470	01-04	2.414	O1-S1-O4	108.3
S1-O4	1.497	O2-O3	2.436	O2-S1-O3	110.9
		O2-O4	2.419	O2-S1-O4	108.3
		03-04	2.432	O3-S1-O4	110.1

Tableau 11: Angle de liaison dans l'i	ion sulfate CuSO ₄	$5H_2O$.
---------------------------------------	-------------------------------	-----------

L'atome de soufre se situe au centre d'un tétraèdre, avec 4 liaisons dirigées vers les sommets du tétraèdre, avec des angles proches de 109,5° (figure10). La situation est la même pour un atome de carbone saturé (tétravalent), par exemple; le méthane CH₄ a des angles H-C-H de 109.5°, c'est l'écartement maximal dans un tétraèdre.

L'égalité des angles de liaisons est fortement perturbée quand un atome d'hydrogène (ou autre) est remplacé par un autre atome. Un déterminant majeur de la valeur de l'angle de liaison est la grandeur (volume) de différents ligands attachés à un atome.

Les variations des angles de liaison dans un tétraèdre dans des composés avec des chaînes alkyl plus longues peuvent être expliquées par les effets de rayons Van Der Waals des atomes, ou des groupes d'atomes.

Un autre paramètre qui affecte les angles de liaison est la présence d'une paire d'électrons libres, non liés dans la couche de valence^[1]. Cette paire occupe un espace plus grand que celui occupé par une paire d'électrons ^[2] liée. Par exemple, l'eau et l'ammoniac ont des angles de liaison inferieur à 109.5°. L'ammoniac contient un atome d'azote avec une paire d'électrons libre, et des angles H-N-H de 107°. Dans l'eau, l'atome d'oxygène a deux paires d'électrons, et les angles H-O-H de 104.5°.

III. déviation standard estimée de la géométrie:

Une manière d'évaluer la précision de la détermination d'une structure est d'utiliser la déviation standard estimée, (E.S.D) de paramètres géométriques, cela est obtenu de l'affinement par moindres carrés. Plus une mesure est précise, plus petit sera son E.S.D. Les valeurs de la longueur d'une liaison et de l'angle de liaison sont données par l'équation II.5.1et II.5.2.

^[1] Herzberg, G. (1945). Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand: New York

^[2] Gillespie, R. J., Nyholm, R. S. (1957). Inorganic Stereochemistry. Qurt. Rev. (Chem. Soc, London). **11**, 339-380

Dans l'évaluation de la précision, il est important de décider si deux liaisons qui sont différentes en longueur sont réellement différentes, ou si la différence observée est simplement celle due à l'imprécision des mesures (indiquée par l'E .S.D, de chaque position atomique).

Par exemple, si deux longueurs de liaisons différentes de 0.04Å, et l'E.S.D est de 0.005Å pour les deux atomes; l'E.S.D d'une liaison est:

$$\sigma = \sqrt{(0.005)^2 + (0.005)^2} = 0.007$$

La différence de la longueur de liaison de 0.04Å est 6 fois l'E.S.D de sorte que P (**tableau II.10**) Soit inférieure à 0.001, et les deux longueurs de liaisons sont significativement différentes.

Les valeurs E.S.D, contiennent une mesure de l'erreur aléatoire dans chaque coordonnée atomique. Elles ne donnent pas d'indication des erreurs systématiques comme les mauvaises dimensions de la maille élémentaire, les facteurs incorrects de dispersion, ou le mauvais choix d'un groupe d'espace. Pour un cristal bien déterminé, les E.S.D dans les distances des liaisons sont inférieurs à 0.01 Å et celles dans les angles de torsion des liaisons à 0.1Å Les E.S.D, d'un atome individuel sont approximativement inversement proportionnelle au nombre d'électrons dans cet atome.

III.1. Calcul de la Déviation Standard Estimée (E.S.D) pour les longueurs de liaisons et les angles.

Les valeurs E.S.D, sont obtenues de l'affinement par moindres-carrés

III.1.1. l'E.S.D des longueurs de liaisons entre A et B est:

L'E.S.D des longueurs de liaisons entre les atomes A et B est calculée par l'équation suivante:

$$\sigma_{r}^{2} = (\sigma_{xA}^{2} + \sigma_{xB}^{2}) \left[\frac{\Delta x + \Delta y \cos y + \Delta z \cos \beta}{r}\right]^{2} + (\sigma_{yA}^{2} + \sigma_{yB}^{2}) \left[\frac{\Delta y + \Delta x \cos y + \Delta z \cos \alpha}{r}\right]^{2} + (\sigma_{zA}^{2} + \sigma_{zB}^{2}) \left[\frac{\Delta z + \Delta x \cos \beta + \Delta y \cos \alpha}{r}\right]^{2}$$
(II.5.2)

Chapitre 2

III.1.2. l'E.S.D des angles de liaison.

L'E.S.D des angles interatomique (A-B-C) est calculée par l'équation:

$$= \left[\frac{\sigma^{2}A}{(AB)^{2}} + \frac{\sigma^{2}B(AC)^{2}}{(AB)^{2}(BC)^{2}} + \frac{\sigma^{2}C}{(BC)^{2}}\right]$$
(II.5.2)
$$\begin{cases} \Delta x = xB - \\ \Delta y = yB - \\ \Delta z = zB - \end{cases}$$

Où

 σ_A , σ_B , et σ_C sont les E.S.D des positions des atomes A, B, et C.

Si les erreurs ne sont pas égales dans toutes les directions, l'expression est plus compliquée.

Si deux valeurs moyennes (x₁) et (x₂) avec les valeurs E.S.D de σ_1 , et σ_2 , alors

$$q = \frac{(x_1) - (x_2)}{(\sigma^2_1 + \sigma^2_2)^{\frac{1}{2}}}$$

Où q est une mesure du rapport de la différence $[(x_1) - (x_2)]$ aux E.S.D respectives.

On donne ci-dessous les probabilités P que (x_1) et (x_2) sont les mêmes, la différence entre (x_1) et (x_2) est insignifiante. Si P se situe entre 0.01Ået 0.05Å, la différence peut être signifiante, si elle est inférieure à 0.01, la différence est probablement significative.

Quand la structure du cristal contient des atomes avec nombres atomiques largement différents par exemple; métal-métal, métal-carbone ou métal-oxygène qui sont souvent inférieure à 0.001Å.

D'autre part, dans la même structure les E.S.D dans les liaisons C-C ou C-O sont typiquement entre 0.005 et 0.015 Å tandis que ceux-ci pour les liaisons C-H et O-H peuvent être de l'ordre de 0.05 A° ou plus.

Généralement, les valeurs E.S.D pour les atomes d'hydrogène sont 8-10 fois plus grandes que ceux pour les atomes de carbone dans la même structure du cristal, si une localisation plus précise des atomes d'hydrogène est requise, il faut utiliser les méthodes de diffraction neutronique.

VI. Conclusion

Des méthodes variées peuvent être employées pour montrer les résultats de détermination structurale et dessiner les molécules obtenues avec une variété de styles (ball-and-stick models, de space-filling models, et simple or sophisticated diagrammes).

Les vues stéréo des molécules où la disposition des molécules dans un cristal donne une méthode simple et pratique pour illustrer les molécules à trois dimensions.

Pour la description, nous utilisons généralement les modèles ball-and-stick pour les molécules ou les structures des cristaux, ils sont simples informatifs et facilement compréhensibles, mais incomplètes puisque la vibration et d'autres types de mouvement sont ignorés dans ces représentations^[1,2].

En examinent les structures des cristaux dans la littérature scientifique, les effets de mouvement théorique et de désordre léger sont illustrés par l'utilisation du logiciel ORTEP. Les amplitudes de la vibration anisotrope sont indiquées par un ellipsoïde pour chaque atome, et cet ellipsoïde est coupé ouvert pour révéler les trois axes principaux. Un diagramme ORTEP typique est montré dans la **figure 12**. La présentation d'un dessin ORTEP donne plus d'informations à un cristallographe avisé sur la précision et même la justesse de la détermination de structure d'un cristal. Plusieurs logiciels ont été écrits, pour une variété d'outils sophistiqués, des diagrammes stéréo peuvent être facilement vus, même sans une stéréo visionneuse, si les centres de deux images, l'une pour l'œil gauche et l'autre pour l'œil droit, sont écartés d'une juste distance (45-55 mm)^[3].



Figure 12: Un diagramme ORTEP d'une molécule organique ellipsoïde.

^[1] Carrell, H.(1976).Lcomputer program VIEW The institue for cancer research, the fox chase cancer center, philadelphia, PA

^[2] Keller, E. (1989). Some computer drawings of molecular and solid-state structures. J. Appl. Cryst. 22 19-22

^[3] Dickerson, R. E., and kopka, M. L.(1987). Rational desing of DNA-binding drugs or How to read a helix. In: patterson and pattersons. Fifty years of the patterson function. (**Eds.**, Glusker, J. P., patterson, B. K. and Rossi, M.)ch. 12, pp. 252-278. International union of Crystallography/Oxford University press: Newyork.





I. Introduction

Liaison hydrogène. Une liaison chimique électrostatique faible qui est formé entre un atome d'hydrogène engagé dans une liaison covalente et un atome fortement électronégatif possédant une seule paire d'électrons. La liaison hydrogène est d'une grande importance dans les processus biochimiques, particulièrement les liaisons de types N-H...N et N-H... O qui permettent la construction des structures de protéines complexes. La vie serait impossible sans ce type de liaisons"

« Dictionnaire des sciences de Penguin »

L'arrivée de la diffraction des rayons X a permis la publication d'un certain nombre d'études de composés, qui sont connus maintenant possédant des structures basées sur les liaisons hydrogène, mais dans lesquels le terme "liaisons hydrogène" n'a jamais été utilisé par leurs auteurs. La notion de liaisons hydrogène est apparue après 1930. Pauling écrivit un papier sur une étude générale de la nature des liaisons chimiques dans lequel il utilisa pour la première fois le terme "liaison hydrogène"^[1]. Il releva dans ce papier que ces liaisons sont formées par l'atome d'oxygène dans certains cas et par l'atome d'azote dans d'autres cas. Huggins discuta le rôle de l'hydrogène dans la conduction des ions hydrogène et hydroxyle dans l'eau, et a employé le terme "liaison hydrogène"^[2]. Quatre papiers définitifs sur les liaisons hydrogène ont été édités entre 1935 et 1936, sur les liaisons hydrogène dans l'eau et la glace ^[3] et sur les liaisons du groupement hydroxyle dans les hydroxydes métalliques ^[4]. Une année plus tard, deux articles, l'un sur les ponts hydrogène dans la glace et l'eau et l'autre sur les ponts hydrogène dans les composés organiques ont été publiés ^[5,6] Dans le deuxième article, qui est le plus long, l'auteur décrivit une grande variété de liaisons intra et intermoléculaires, avec O-H et N-H comme donneurs et N et O comme atomes accepteurs.

^[1] Pauling, L.(1931). The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. J. Am. Chem. Soc. 57: 1367-1400.

^[2] Huggins, M. L. (1931). The role of hydrogen bonds in conduction by hydrogen and hydroxyl ions. J. Am. Chem. Soc. 53: 3190-91.

^[3] Pauling, L. (1935). The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. J. Am. Chem. Soc. 57: 2680-84.

^[4] Bernal, J. D., & Megaw, H. D. (1935). Fonction of hydrogen in intermolecular forces. Proc Roy Soc (London) 151A: 384-410. ^[5] Huggins, M. L. (1936a). Hydrogen bridges in ice and liquid water. J. Phys. Chem. 40: 723-31.

^[6] Huggins, M. L. (1936b). Hydrogen bridges in organic compounds. J. Org. Chem. 1: 405-56.

Les méthodes d'études de la liaison hydrogène peuvent être classées par catégorie comme suit :

1^{er} spectroscopique, 2^{eme} diffraction, 3^{eme} thermochimie, et 4^{eme} théorique. Les méthodes spectroscopiques incluent l'infrarouge, le Raman, et la RMN. La diffraction inclut la diffraction de rayon X et des neutrons.

II. Définition de La liaison d'hydrogène et ces trois types.

La liaison d'hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. Elle est formée quand l'électronégativité définie par Pauling^[1], de (D) relativement à H dans la liaison covalente D -H est de telle sorte que l'électron de H est déplacé vers (**D**) de façon à ce que l'atome d'hydrogène soit partiellement chargé. Pour qu'un atome (**A**) soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons p polarisables. La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de Van Der Waals et les liaison covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente et une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals.

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

-La distance donneur-hydrogène : D-H.

-L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.

-L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A.

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. Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes : liaisons fortes, liaisons modérées et liaisons faibles (**Tableau 12**).



^[1] Pauling, L. (1939). The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca: NY. pp. 2-3; p.29.

Figure 13: les trois paramètres géométriques [1]

^[1] Desiraju, G. R., Steiner, T. (1999). The Weak Hydrogen Bondin in Structural Chemistry and Biology. IUCr Monographis on Crystallography n°9, Oxford University press.

	Très Forte	Forte	Faible
Énergie de liaison (-kcal/mol)	15-40	4-15	<4
-Exemples	[FHF]	0–H0=C	С-НО+
	[NHN]	N-HO=C	О–Нр
	P-OHO=P	О-НО-Н	Os-HO
Vibration v _s en IR	>25%	5-25%	<5%
Longueurs de liaison	H-A [~] D-H	HA >D-H	HA >>D-H
D–H (Å)	0.05-0.2	0.01-0.05	=0.01
DA (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.0-4.0
HA (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.0-3.0
Liaisons inférieures à l'inter-	100%	~ 100%	30-80%
action de Van Der Walls			
L'angle (D–HA) (θ) (°)	175-180	130-180	90-180

Tableau 12 : Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles.

II .1. Liaisons hydrogène fortes:

Les liaisons hydrogène fortes sont formées quand il y'a déficience en électrons au niveau du donneur ou excès d'électrons au niveau de l'accepteur. Les exemples de groupes donneurs et de groupes accepteurs sont consignés dans (**Tableau 13**).

Une déficience d'électrons dans l'atome donneur, provoque une attirance de l'électron de l'atome d'hydrogène vers cet atome, augmentant ainsi la charge positive du proton, alors que l'excès d'électron dans le groupe accepteur augmente la charge négative le poussant à créer ainsi une interaction avec le proton. Cette façon de se lier, fait que la liaison hydrogène forte est parfois appelée liaisons hydrogène ionique.

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

II.2. Liaisons hydrogène modérées.

Les liaisons hydrogène modérées sont formées entre un donneur et un accepteur généralement neutres. L'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène est l'atome accepteur possède un doublet libre d'électrons. Ce sont les liaisons les plus communes en chimie et dans la nature. Les exemples de groupes donneurs et de groupes accepteurs sont consignés dans (**Tableau 13**).

II.3. Liaisons hydrogène faibles:

Les liaisons hydrogène faibles sont formées quand l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison covalente avec un atome légèrement plus électropositif que lui comme dans C-H ou Si-H, ou quand l'accepteur n'a pas de doublets d'électrons libres, mais des électrons p comme dans un cycle aromatique. Les exemples de groupes donneurs et de groupes accepteurs engageant une liaison hydrogène faibles sont donnés dans le (**Tableau 13**).

Liaisons hydrogène forte	S.
Donneurs et accepteurs	
[FHF] ⁻	Ion symétrique d'hydro bi fluorure (ion hydro bi fluorure)
$[H-F-H]_{n}^{-}$	Anions dans les composés contenant HF
[O-HO ⁻]	Anions organiques contenant de l'hydrogène,
	hydrogène phosphates et sulfates, ions carboxylates
[O ⁺ -HO]	
$[N^+-HN]$	Ions hydroxonium, pseudo hydrates, éponges de protons
[N-HN]	
Liaisons hydrogène mod	érées.
Donneurs et accepteurs	
О–Н, Р–О–Н, Н–О _w -Н	Eau, hydrates, alcools, acides carboxyliques, phénols
carbohyc	lrates, oligo et polysaccharides nucléosides éotides et acides
nucléiques.	
C N	
c ^{N-H} c ^{N-H}	
· · · ·	Amines secondaires, amides, carbamates, hydrazide
	purines, pyrimidines, bar biturates, nucléosides, nucléotide
Donneurs seulement	
-NH ₃	Sels d'ammonium
NH ₂	Acides amines sous forme de zwitterions
Accepteurs seulement	
_C=0	Carboxylates Acides aminés sous forme de zwitterions
	acides carboxyliques, cétones esters N-oxides pyrimidines
	actues carboxynques, cetones, esters, in-oxides, pyrimumes
N	purmes, nucleosides, nucleotides, acides nucleiques
≥N	Duringe nurimidinge herbiturîtee nucléosidee nucléotidee
Ligicons hydrogòng faible	r unnes, pyrminumes, barbiturates, nucleosides, nucleotides
Donneurs	53.
C H	
Acceptents	
U≡U , U	

Tableau 13: Groupes donneurs et accepteurs des différentes catégories de liaisons hydrogène

III. Caractéristiques des liaisons hydrogène

A l'état solide, l'empilement des molécules est déterminé par leur forme ainsi qu'une variété de forces intermoléculaires, dont les premiers sont les liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène fortes sont presque linaires avec un seul accepteur, les liaisons hydrogène moyennes peuvent avoir deux ou trois accepteurs.

III.1. Liaison hydrogène à trois centres

On dit des liaisons hydrogène moyennes comme étant tri-centrées ou à trois centres, quand l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes: une liaison covalente et deux liaisons hydrogène. Du fait que ce sont des forces attractives, l'hydrogène devrait être proche du plan de A, B₁ et B₂ dans ce cas la somme des angles est proche de 360° ($\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 360^{\circ}$). Les liaisons à trois centres sont usuellement non symétriques où $r_1 \neq r_2$ (figure 14).



Figure 14: Liaison hydrogène à trois centres

Gaultier et Hauw ^[1] ont mis en évidence l'existence de liaisons hydrogène intra et intermoléculaire à trois centres, (b) dans quelques composés de naththaquinone.



Figure 15: Liaison hydrogène intra et intermoléculaire à trois centres

~ 40 ~

^[1] Gaultier, J., Hauw, C. (1969). La liaison hydrogène bifide. Acta Cryst B25 : 546+48,

III.2. Liaison hydrogène chélates

Une liaison hydrogène chélatée est une liaison à trois centres, où l'atome d'hydrogène est lié à trois atomes : un à partir d'une liaison covalente et deux par deux liaisons hydrogène avec deux atomes accepteurs qui sont liés au même atome X (figure 16).

Jamvoz et Dobrowolski ^[1] ont utilisé le terme doubles liaisons hydrogène pour la configuration (f) entre CH₂Cl₂ et CH₂Br₂



Figure 16: Liaison hydrogène chélatée

III.3 Liaison hydrogène bifurquée.

Les liaisons tri-centrées ou à trois centres sont aussi décrites comme étant bifurquées, cette description fut utilisée d'abord dans la structure de la α -glycine par Albrecht et Corey^[2], et confirmée par la diffraction des neutrons par Jönsson et Kvick^[3]. Pimental et Mc Clellan^[4]. ont utilisé le terme bifurqué pour décrire la configuration (d) pour les liaisons hydrogène dans la molécule d'eau. Cette configuration est aussi possible pour le groupement amine (-NH2) configuration (e). 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 50 (Configuration h).

^[1] Jamvoz, M. H., Dobrowolski, Jan. Cz. (1993). IR study of CH2X2 double hydrogen bonding. J Molec Struct 293: 143-46 ^[2] Albrecht, G., Corey, R. B. (1939). The crystal structure analysis of glycine. J Am Chem Soc 61:1087-103,

^[3] Jönsson, P. G., Kvick, A. (1972). Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components, III. Crystal and molecular structure of the amino acid, α glycine. Acta Cryst B28: 1827 33 ^[4]Pimental, G. C., McClellan, A. L. (1960). The Hodrogen bond. San Francisco: Freeman.



Figure 17: Configuration bifurquée

Un calcul ab-initio sur les orbitales moléculaires de Newton, Jeffrey et Takagi ^[1] a prévoit des énérgies comparables pour une liaison hydrogène à deux centres de type O-H...O avec une distance H...O de 1.95 Å et un angle O- H...O = 180° , et une liaison à trois centres avec une distance H...O qui varie entre 1.95 et 2.50 Å, et des angles O-H...O variant entre 150 et 110°. Le fait que ces liaisons ont toujours lieu en même temps appuie la théorie que les liaisons à trois centres et deux centres peuvent avoir des énergies comparables. Dans certaines structures cristallines, telle que les acides aminés à l'état de zwitterion, ces liaisons à trois centres (figure 18).



Figure 18. Configurations de la liaison hydrogène à deux et trois centres autour du groupement – NH3⁺ des acides aminés à l'état de zwitterion

III.4. Liaison hydrogène à quatre centres

Les liaisons à quatre centres, à trois groupements accepteurs, sont rarement observés dans des structures cristallines (<5%). Les distances H...B sont généralement plus longues que les liaisons hydrogène à trois centres et tous les angles X-H...A doivent être supérieur à 90°.

^[1] Jeffrey, G. A., Gress, M. E., Takagi, S. (1977). Some experimental observations on the H...Ohydrogen bond lengths in carbohydrate crystal structures. J Am Chem Soc 99: 609-11



Figure 19: Liaison hydrogène à quatre centres

III.5. Liaison hydrogène Tandem:

La liaison hydrogène tandem (j) est surtout observée dans la structure de la molécule d'eau où les atomes d'hydrogène sont désordonnés.



Figure 20: Liaison hydrogène Tandem.

Il existe une corrélation entre les longueurs de liaisons et les angles, plus l'angle est large plus la liaison est courte. Par conséquent, les distances H...O peuvent varier de 1.6 à 3.0 Å.

IV.La Méthode des graphes.

Pour caractériser les différents types d'interactions par pont hydrogène dans les composés étudiés nous avons utilisé la méthode des graphes ^[1] développée par Etter, McDonald et Bernstein en 1990, ^{[2] [3]} puis par Etter et par Bernstein en 1991et ensuite par Bernstein et ses collaborateurs en 1995^[4], Cette méthode permet de simplifier la description des réseaux complexes de liaisons hydrogène on les décomposant en modèles simples. On associe à chaque modèle a simple un indicateur spécifique G^{c}_{o} où G représente le type de modèle, d et a représentent respectivement le nombre de accepteurs et donneurs et n est le degré de modèle ou le nombre d'atome constituant le modèle. Selon le type d'interaction on peut

^[1] Etter, M. C. (1990). Decoding hydrogen-bond patterns. Chem. Res. 23, 120-126.

^[2] Etter, M. C., MacDonald, J. C., Bernstein, J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen bond patterns in organic crystals. Acta Cryst. B46, 256-262.

^[3] Etter, M. C. (1991). Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. J. Phys. Chem. 95, 4601-4610.

^[4] Bernstein, J. (1991). Polymorphism of L-glutamic acid. Decoding the a-ß phase relationships using graph-set analysis. Acta Cryst. B47, 1004-1010.

distinguer quatre modèles simples (**Figure 21**): Les chaînes (C), les interactions intramoléculaires (S), les cycles (R) et (D) pour les modèles finis. La combinaison entre ces différents modèles constitue les graphes de liaisons hydrogène.



Figure 21. Les quatre types d'indicateurs.

Pour éviter les ambiguïtés dues à l'application de cette approche simple sur les modèles de liaisons hydrogène, des niveaux plus hauts doivent être obtenus en combinant les différentes liaisons. Ces niveaux sont définit par les symboles: N_n (a, b, c...), où n représente le niveau et a, b, c dénotent les différents types de liaisons hydrogène (**Figure 22**)^[1].

Le niveau 1, ou motif, $N_1(a)$ est défini comme étant le modèle qui contient un seul type de liaison hydrogène. Le niveau binaire N_2 (ab) contient par définition deux types de liaisons hydrogène et le niveau ternaire N_3 (abc) est constitué au moins par trois types de liaisons hydrogène.

^[1] Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L., Chang, N. L. (1995). Patterns in hydrogen bonding: Functionality and raph set analysis in crystals. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 1555-1573.



Figure 22. a) Graphe Unitaire N_1 : C(4) $R_2^2(8)$ et b) Graphe Binaire N_2 : $R_4^2(8)^{[1]}$

Dans le cas d'un graphe formé par les mêmes liaisons hydrogène avec deux degrés différents, on utilise les termes basiques et complexe pour décrire respectivement le graphe avec le degré le plus bas et le degré le plus haut. Un exemple du niveau binaire dans la α -Glycine est donné dans la (**Figure 23**)



Figure 23: Graphe binaire de base $C_{2}^{2}(6)$ et graphe binaire complexe $C_{2}^{2}(10)$ dans la α -Glycine.^[2]

^[1]Bernstein, J., Etter, M. C., Leiserowitz, L. (1994). The Role of Hydrogen Bonding in Molecular Assemblies. n: Structure Correlation. (Eds. H.-B. Bürgi & J.D. Dunitz). Volume 2. VCH: Weinheim. pp. 431-507.

^[2] Davis, R. E., Bernstein, J. (1998). Graph Set Analysis of Hydrogen-Bond Patterns in Molecular Crystals. American Crystallographic Association. 33, 7-19.

V. Techniques Expérimentales dans l'Étude des Liaisons Hydrogène:

La diffraction des rayons X est une technique expérimentale de choix pour caractériser la structure tridimensionnelle d'un composé à l'état cristallin, en association ou non avec d'autres molécules. En effet, la localisation des positions atomiques constituant un édifice moléculaire cristallin permet, d'une part, de décrire la géométrie d'une conformation stable (de basse énergie) du système en termes de longueur de liaison, d'angle de valence et d'angle de torsion. D'autre part, l'examen des forces intermoléculaires (interactions électrostatiques, ponts hydrogène, interactions π , contacts de van der Waals...) assurant la cohésion cristalline fournit des indications sur les liaisons faibles susceptibles d'être mises en jeu lors des différentes interactions intermoléculaires (interaction d'un ligand avec son récepteur, par exemple) ^{[1].}

Dans le cadre de ce travail, nous avons employé un diffractomètre automatique Mach3 pour la collecte des données. Le diffractomètre kappa CCD (**Figure 24**) est conçu pour des mesures précises de diffraction des rayons X sur monocristal, il a la particularité de posséder une géométrie kappa, c'est-à-dire que la tête du goniomètre est montée sur un bras qui peut tourner autour d'un axe, l'axe κ , qui fait un angle de 50° avec l'axe ω -2 θ .



Figure 24. Schéma du diffractomètre automatique à géométrie kappa (Mach3).

Ce dispositif expérimental comprend quatre éléments principaux :

• une source de rayons X : C'est un tube scellé dont l'anticathode est en molybdène (MoK_{α}, λ =0.71069 Å) et le monochromateur en graphite.

^[1] Kheiker, D. M. (1994). Experimental Technique of X-Ray Structure Analysis of Single Crystals. In:Fundamentals of Crystals. 2e edition. (Ed. B. K. Vainshtein). Springer-Verlag. pp. 278-283.

• un goniomètre : qui permet la rotation du cristal autour de 3 axes ω , κ et ϕ . Ce dispositif mécanique permet d'amener n'importe quel plan réticulaire du cristal dans une position de diffraction.

• le détecteur : qui est un détecteur CCD.

• un ordinateur : qui met en œuvre les opérations mathématiques requises pour positionner le cristal et le détecteur (2θ , ω , κ , φ). Il accumule également les données sur un disque dur ^[1].

VI. Conclusion:

La liaison hydrogène est la plus intense des forces intermoléculaires : en effet, l'atome d'hydrogène étant très petit, il peut s'approcher tout près d'une autre molécule. Elle résulte d'une interaction entre : un atome d'hydrogène H lié à un atome électronégatif A et un atome électronégatif B porteur d'un doublet d'électrons libres ou bien des électrons π polarisables. Les analyses de structures cristallines ont un rôle spécifique dans l'étude des liaisons hydrogène parce qu'elles fournissent des informations directes concernant la stéréochimie. La localisation des atomes d'hydrogène est essentielle pour la compréhension de la nature des liaisons hydrogène. Ensemble avec la spectroscopie IR, l'analyse de la structure cristalline fournit une base pour distinguer entre les liaisons fortes, modérées et faibles. Elle fournit aussi l'information nécessaire pour distinguer entre les liaisons hydrogène à deux, trois et quatre centres. Les cristallographes observent quand à eux les caractéristiques des longueurs de liaisons ainsi que leur angles associés, en effet les liaisons hydrogène fortes ou les liaisons A-H...B sont presque co-linéaires, la liaison covalente A-H s'étendant pour devenir presque égale à celui des liaisons hydrogène. Dans les liaisons d'hydrogène modérées et faibles l'extension de la liaison covalente A-H, les angles A-H...B par contre sont déviés considérablement de 180°. La diffraction des électrons et des rayons X des liquides ne fournit aucune information concernant la position des atomes hydrogène, même la diffraction du neutron de l'eau est difficile à interpréter en termes de géométrie de liaisons hydrogène, phénomène discuté par Dore (Dore. 1985).

^[1] Monaco, H. L., Artioli, G. (2002). Experimental methods in X-ray and neutron crystallography. In: Fundamentals of Crystallography. 2e edition (Ed. C. Giacovazzo). Oxford University Press. pp. 344-347.



I. Introduction

La pyridine a été découverte en 1851 par le chimiste Thomas Anderson grâce à des études sur la distillation de l'huile d'os et de matières animales. Le mot pyridine provient du grec "pyr" le feu et "idine" est le suffixe utilisé pour les bases aromatiques, sa formule brute est C_5H_5N , c'est un composé hétérocyclique simple et fondamental qui se rapproche de la structure du benzène où un des groupements CH est remplacé par un atome d'azote et existe sous la forme d'un liquide limpide, légèrement jaunâtre ayant une odeur désagréable et pénétrante (aigre, putride et évoquant le poisson). Elle peut également être formée de beaucoup de matériaux dans l'environnement.



Figure 25: la pyridine

Elle est employée comme dissolvant dans la préparation de peinture et en caoutchouc et dans des laboratoires de recherche pour des fonctions telles que l'extraction des hormones. Approximativement la moitié de la pyridine produite est employée comme intermédiaire dans la fabrication des insecticides et des herbicides pour des applications agricoles. Approximativement 20% de pyridine produite entre dans la production de la pipéridine, qui entre dans la préparation des produits chimiques utilisés dans la vulcanisation caoutchouc. Elle est également employée directement dans la dénaturation de l'alcool.

La pyridine est inflammable et volatile; elle se mélange très facilement avec l'eau et est soluble dans alcool, l'éther, et le benzène. Une fois exposée à la chaleur, à la flamme, ou aux oxydants, la pyridine présente des risques d'incendie, chauffée elle se décompose et émet des vapeurs fortement toxiques contenant des cyanures.

I.1. Propriétés basiques et réaction sur l'azote de la pyridine:

Le doublet de l'azote n'étant pas délocalisé, confère à la pyridine des propriétés basiques. La pyridine est une base faible avec un pka de 5,23. Cette basicité est en contradiction avec le fait que le doublet semble disponible pour capter un proton, l'explication vient de l'hybridation de l'azote. Un composé hybridé sp³ a un effet inductif attracteur plus faible que l'azote hybridé sp². Le doublet est donc plus retenu à l'azote sp² ce qui ne facilite pas sa protonation et diminuerait sa basicité. La basicité de l'azote permet la même réaction que pour les amines tertiaires.

Les acides minéraux et organiques forts forment des sels avec la pyridine en protonant l'azote.

I.2. L'acide fumarique:

L'acide fumarique ou E-butènedioïque (C₄H₄O₄) est un acide organique naturel présent dans la plupart des fruits et dans de nombreux légumes, il réduit des bactéries aérobies, les levures et les moisissures, les coliformes, l'acide fumarique peut être utilisé comme un obstacle pour l'extension de la durée de vie de germes de brocoli pendant le stockage ^[1]



Figure 26: L'acide fumarique

Commercialement fabriqué par synthèse chimique, il fait partie de la voie métabolique de chaque cellule vivante. C'est l'isomère **trans** de l'acide maléique mais il est plus stable que ce dernier. L'acide fumarique est obtenu en chauffant l'acide maléique en présence d'un catalyseur, tel que l'acide chlorhydrique (HCl). La double liaison entre les deux carbones se brise et se reforme en favorisant l'isomère **trans**, qui'est l'acide fumarique.

^[1] Kim, Y. J., Kim, M. H., Song, K.B. (2009). Food Control. 20. 1002–1005

I.2.1. La liaison H dans l'acide fumarique:

Les acides carboxyliques se présentent sous une forme dimère à l'état pur ou en solution concentrée. En effet, la liaison hydrogène entre le proton du groupement OH et l'oxygène du carbonyle d'un autre groupement acide carboxylique est très forte, au point que la température de fusion de l'acide correspond en fait à celle du dimère



Figure 27: La liaison hydrogène dans l'acide carboxylique

Les acides aliphatiques sont liquides jusqu'à C_{10} , puis solides (les cires de bougie par exemple), Les acides aromatiques sont tous solides. Les diacides donnent souvent des liaisons H intramoléculaires donc l'acide fumarique peut former des ponts hydrogène avec ses deux groupes -COOH qui sont opposés. Sa molécule est fortement retenue à ses voisins.



Figure28: La liaison hydrogène dans l'acide fumarique

a) Intramoléculaire

b) intermoléculaire

II. Partie Expérimentale:

II.1. synthèse:

De beaux cristaux rose claire, prismatiques (**figure 29**) correspondant au composé (2S)-3-carboxy-2-(pyridinium-1-yl) propanoate ont été obtenus après un mois d'évaporation d'une solution équimolaire de pyridine et d'acide fumarique, préparée en faisant dissoudre de la l'acide fumarique dans un minimum d'eau distillée à température ambiante et en rajoutant de la pyridine La solution est maintenue en agitation pendant 45 minutes.



Figure 29: Monocristaux rose claire du composé 2S-CPYRPRO.

Le (2S)-3-carboxy-2-(pyridinium-1-yl) propanoate est produit par une réaction d'addition de la pyridine (figure30).



Figure 30 : Site d'addition de l'acide fumarique

Et elle se fait sur la double liaison de l'acide fumarique selon l'équation suivante



Le processus est un exemple typique dans la réaction de l'acide fumarique (trans-éthylène - 1,2-dicarboxylique) qui est transformé en acide malique (acide hydroxy-acide succinique) (**figure 31**) par l'addition d'une molécule d'eau à la double liaison.^[1]



Figure 31 : L'acide malique

III. Etude Cristallographique:

III.1. Conditions d'enregistrement des intensités:

L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal de couleur rose clair et de dimensions (0.4 x 0.15 x 0.15 mm³) a été réalisé à température ambiante sur un diffractomètre Mach3 automatique à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD (**Figure 32**), utilisant la radiation K α du molybdène dans un domaine angulaire en θ allant de 2.72 à 28.66°



Figure 32: Diffractomètre Kappa CCD.

^[1] Bélafi-Bako, K., Nemestothy, N., Gubicza, L. (2004). Desalination. 162, 301-306

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le **Tableau15**.

Données cristallographiques	
$C_9H_9NO_4$	Z = 4
Mr = 195.17	$D_x = 1.441 \text{g/cm}$
Orthorhombique	Radiation Ka du Mo
P 21 21 21	$\lambda = 0.71073$ Å
a =7.7290(3) Å	$\theta = 2.72-28.66^{\circ}$
b = 7.7720(3) Å	$\mu = 0.115 mm$
c =14.9740(3) Å	T = 293(2) K
	Prismatiques, rose clair
$V = 899.48(5) \text{ Å}^3$	0.4 x 0.15 x 0.15 mm
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre Kappa CCD	$R_{int}=\ 0.0483$
Mode de balayage W- 20	h = -10 -> 9
6512 réflexions mesurées	k = -9 -> 9
2222 réflexions indépendantes	l = -16-> 20
1902 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	

Tableau 15: Données cristallographiques et Conditions d'enregistrement.

III.2. Résolution et Affinement de la structure :

Le traitement des données enregistrées, la localisation des atomes et l'affinement de la structure ont été effectués en utilisant l'ensemble des programmes disponibles dans le

package WinGX^[1], où le modèle structural a été proposé en utilisant les méthodes directes à l'aide du programme SIR 2004^[2]. Tous les atomes d'hydrogènes présents dans le composé (*2S-CPYRPRO*) ont été localisés sur des cartes de densité électronique tridimensionnelles, après une série d'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL 97^[3], en fixant les distances \tilde{C} H; \tilde{N} H et \tilde{O} H à 0.96 Å; 0.89 Å et 0.82 Å, respectivement, et les facteurs thermiques isotropes Uiso (H) à 1.2 Ueq (C) et 1.5 Ueq (N, O).

Le dernier affinement a conduit aux facteurs de reliabilité pondéré et non pondéré de 11.10 % et 3.9 %, et une estimée de la variance de 1.09 (**Tableau 16**).

	Affinement en F ²	$w = 1/[\sigma^2(F^2_o) + (0.0645P)^2 + 0.0524P]$	
	R = 0.039	où P = $(F_0^2 + 2 F_c^2)/3$	
	wR = 0.111	$(\Delta/\sigma)_{\rm max} = 0.000$	
	S = 1.09	$\Delta_{\text{max}} = 0.187 \text{e}/\text{\AA}^3$	
Les			
coordonn			
ées			
atomiques	2222 réflexions	$\Lambda_{min} = -0.235 \text{ e/ } \text{Å}^3$	
, les			
facteurs			
de			
déplacem			

Tableau 16: Affinement de la structure

ent thermiques équivalents, isotropes et anisotropes des différents atomes de (2S-CPYRPRO)

dans le Tableau 1. Annexe 1.

Le Tableau 2. annexe1, contient les facteurs d'agitation thermiques anisotropes.

^[1] Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a GraphicaUser Interface (GUI). J. Appl. Cryst. 30, 565.

^[2] Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C.,

Polidori, G., & Spagna, R. (2005). SIR2004: an improved tool for crystal structure determination and refinement. J. Appl. Cryst. 38, 381-388.

^[3] Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL97. University of Göttingen, Germany.

VI. Description de la structure:

L'unité asymétrique du composé organique $C_9H_9NO_4$, est formée d'une entité organique sous la forme zwitterionique



Figure 33: Vue ORTEP3 de l'unité asymétrique du composé (2S-CPYRPRO).

L'arrangement atomique du composé (*2S-CPYRPRO*) est décrit par un empilement tridimensionnel Les plans de ce composé sont formés de doubles couches, chaque couche est formée par deux zwitterions (**figure34**).



Figure 34: Projection de la structure du (2S-CPYRPRO) suivant l'axe a.

L'unité asymétrique est formée par des doubles chaines zwitterions qui se développent le long de l'axe b et sont liées par la présence d'un axe hélicoïdal 2_1 suivant b.



Figure 35: Projection de la structure du (2S-CPYRPRO) suivant l'axe b.

VI.1. Les liaisons interatomiques:

On compare les liaisons dans la (2S-CPYRPRO) et l'acide fumarique, la pyridine avant la synthèse, les liaisons carbone-carbone sont de longueur variant de 1.42 à 1.40Å, intermédiaire entre la longueur d'une liaison C-C simple (1.54Å) et d'une liaison double C=C (1.34Å). Les deux liaisons carbone-azote ont la même longueur (1.32Å)^[1], plus courte qu'une liaison simple C-N (1.47Å) et plus longues qu'une liaison double C=N (1.28Å) (**tableau 17**).



Figure 36: Distances interatomiques dans: a) l'acide fumarique b) la pyridine - c) la (2S-CPYRPRO

Tableau 17: les distances interatomiques dans l'acide fumarique - la pyridine -la (2S-CPYRPRO)

^[1]Rérat, C. (1962). Acta Cryst. 15, 427

	Acide fumarique	Pyridine	2S-CPYRPRO
Distance (Å)			
C1-C2		1.42	1.366(3)
C2-C3		1.40	1.374(3)
C3-C4		1.40	1.372(3)
C4-C5		1.42	1.372(3)
C6-C7	1,469		1.5457(9)
C7-C8	1,337		1.525(2)
C8-C9	1,469		1.5118(19)
N- C1		1.32	1.337(2)
N- C5		1.32	1.346(2)
N- C7			1.4860(19)
O1 -C6	1,234		1.257(2)
O2-C6	1.364		1.233(2)
O3 -C9	1.364		1.301(2)
O4 -C9	1.234		1.2074(19)

Après l'addition de la pyridine sur la double liaison de l'acide fumarique nous avons observé une diminution des distances de liaisons du noyau pyridinique (**C1-C2** avant l'addition =1.42Å, après l'addition=1.366Å), >qui peut être due à la délocalisation des électrons du cycle dans le composé (*2S-CPYRPRO*).

- L'augmentation de la distance de liaison C7-C8 confirme que l'addition s'est faite sur la double liaison
- L'augmentation au niveau des liaisons C6-C7 et C8-C9, est expliquée par les interactions entre les atomes d'oxygène comme accepteurs et les hydrogènes de l'azote (N) et du carbone (C) comme donneurs.

Les angles dans la pyridine isolée ont les valeurs suivantes: C5-N-CI= 128 °; N-C1-C2 = 118° ; C1-C2-C3= 115° ; C2-C3-C4 = 125° qui diffèrent dans le composé (*2s-CPYRPRO*), il y a quatre angles de liaisons *C-C-C* varient de *111,79* (12) ° à *120,49* (*18*)° et Trois angles formés par l'atome d'azote et l'atome du carbone < C-N-C > de la valeur moyenne est de 119.99°. Les six angles formés par l'atome d'oxygène et l'atome du carbone O-C-C .variant de 112.94(13) ° à127.99(12) ° (**figure37**).


Figure37: Angles de liaison dans le composé (2S-CPYRPRO)

Les angles de liaisons dans le composé (2S-CPYRPRO) sont représentés dans le tableau 18

Liaisons	Angle	Liaisons	Angle
<i>C1-N-C7</i>	120.51•(12)	02-C6-C7	114.85•(13)
C5-N-C7	118.97•(14)	01-C6-02	127.99•(14)
C1-N-C5	120.50•(15)	<i>N-C7-C8</i>	110.82•(12)
<i>N-C1-C2</i>	120.98•(16)	<i>C6-C7-C8</i>	109.78•(12)
<i>C1-C2-C3</i>	119.8•(2)	N-C7-C6	112.24•(11)
<i>C2-C3-C4</i>	118.5•(2)	С7-С8-С9	111.79•(12)
<i>C3-C4-C5</i>	120.49•(18)	03-C9-C8	112.94•(13)
N-C5-C4	119.79•(18)	04-C9-C8	122.55•(14)
01-C6-C7	117.06•(13)	03-C9-04	124.50•(14)

Tableau 18: Angles de liaison dans le composé (2S-CPYRPRO)(•).

VI.2. Liaisons hydrogène dans le (2s)-3-carboxy-2-(pyridinium-1-yl) propanoate:

La structure cristalline du (2S-CPYRPRO) est principalement construite sur la base d'un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogènes intermoléculaires fortes et modérée de type O-H...O et C-H...O, respectivement (figure 38).



Figure 38: réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène a) type O-H...O et b) type C-H...O

Les liaisons hydrogène caractéristiques de ce composé sont reportées dans le Tableau suivant 1

Fableau 19: Liaisons hy	drogène dans l	le composé (I	2S-Cpyrpro) Å	i, •).
-------------------------	----------------	---------------	---------------	--------

D—HA	D—H (Å)	HA (Å)	DA (Å)	D — HA (°)
O3 H1O O1 ⁽ⁱ⁾	0.8800	1.6600	2.5355(18)	174.00
C1 H1 O2 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9300	2.2500	3.171(2)	170.00
C2 H2 O2 ⁽ⁱ⁾	0.9300	2.5400	3.283(3)	137.00
C3 H3 O4 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9300	2.5400	3.313(3)	141.00
C5 H5 O2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9300	2.5900	3.258(2)	129.00

C5 H5 O4 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9300	2.4500	3.162(3)	134.00

Les coordonnées asymétriques: (i) x, + y+1, + z. (ii) x-1, + y, + z. (iii) -x, + y+1/2, -z+1/2

V. Graphes et Motifs des liaisons hydrogène :

La cohésion dans l'arrangement atomique du composé (2S-CPYRPRO) est assurée par six liaisons hydrogène différentes (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*) dont une forte (*O*-*H*...*O*) et cinq modérées et faibles (*C*-*H*...*O*). Pour étudier la corrélation entre ces liaisons, on a utilisé la théorie de Bernstein.

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

V.1.1. Les graphes unitaires:

• Les chaines infinies:

La structure cristalline du (2*S*-*CPYRPRO*) comporte une liaison hydrogène forte de type **O-H...O** qui est une liaison intra-unité asymétrique établie entre l'oxygène **O1** et l'hydrogène **H10** lié à l'atome **O3**. Cette liaison notée *a* (Figure 34), est caractérisée par une chaine infinie $NI = C_1^4$ de sept motifs, mettant en jeu un donneur et un accepteur.



Figure 39: chaine infinie de la liaison a

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

V.2.1. Les graphes unitaires:

• Les chaines infinies

Les deux liaisons hydrogène faibles sont formées à partir de l'atome d'oxygène O2 et Les deux hydrogènes H1 et H5, ces liaisons notés b ou e sont caractérisées par une chaine infinie $NI(b) = C_1^4$ de six motifs, mettant en jeu un donneur et un accepteur (figure 40).



Figure 40: chaine infinie de la liaison b

Les deux autres liaisons hydrogène notée c ou f sont formées à partir de l'oxygène O2, O4 et l'hydrogène H2, H5, ces liaisons sont caractérisées par une chaine infinie $NI = C_1^4$ de sept motifs, mettant en jeu un donneur et un accepteur (figure 41)



Figure 41: chaine infinie de la liaison f

• Les cycles :

La structure cristalline du (2S-CPYRPRO) comporte une liaison hydrogène faible de type C-H...O qui est une liaison inter-unité asymétrique établie entre l'oxygène O4 et l'hydrogène H3. Cette liaison notée d, est caractérisée par un cycle $NI = \mathbb{R}_2^2$ (ide dix sept motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 42).



Figure 42: cycle de liaisons d

V.2.2 Les graphes binaires:

• Les chaines finies:

Les deux liaisons (b, d), (b, f) et (d, e) forment une chaîne finie D_2^2 de sept motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 43).



Figure 43: Chaine finie \mathbf{D} des liaisons (\mathbf{b}, \mathbf{d}) , et (\mathbf{b}, f) .

Les deux liaisons (b, e)et(d, f) forment une chaîne finie D_2^2 de sept motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 44).



Figure 44: Chaine finie **D** des li

 \mathbf{D} des liaisons (**b**, **e**)et (**d**, **f**).

• Les chaines infinies :

La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires (a, b) conduit une chaîne infinie C_2^2 (ide treize motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 45).



La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires c et d conduit à une chaîne infinie C_2^2 (de quinze motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 46).



• Les cycles :

La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires e et f conduit un cycle R_2^2 (de treize motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 47).



Figure 47: Cycle R_2^2 (formés par les liaisons e et f

V.2.3 Les graphes ternaires:

La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires (a, e)et (a, f) conduit à un cycle \mathbb{R}^3_3 (de dix sept motifs, mettant en jeu trois donneurs et trois accepteurs (Figure 48).



Figure 48: Cycle \mathbb{R}^3_3 (formés par les liaisons (a, e)et (a, f)

La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires b et c, conduit à un cycle R_3^2 (d'onze motifs, mettant en jeu trois donneurs et deux accepteurs (Figure 49).



Figure 49: Cycle $R_3^{\mathbb{Z}}$ (formés par les liaisons b et c

V.2.4 Les graphes quaternaires :

La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires c et e, conduit un cycle \mathbf{R}_{4}^{3} (de vingt motifs, mettant en jeu quatre donneurs et trois accepteurs (Figure 50).



Figure 50: Cycle \mathbf{R}_4^3 (formés par les liaisons c et e

V.3.La combinaison entre les liaisons de type C-H...O et O-H...O

V.3.1 Les graphes binaires:

• Les chaines infinies :

La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires (a, c) conduit une chaîne infinie C_2^2 (de quatorze motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 51).



V.2.2 Les graphes ternaires:

• Cycles

La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires a et d conduit un cycle R_3^3 (de vingt et un motifs, mettant en jeu trois donneurs et trois accepteurs (Figure 52).



Figure 52: Cycle R_3^3 (formés par les liaisons *a* et *d*

La structure de (2S-CPYRPRO) présente six liaisons hydrogène, le graphe unitaire est : N1= $C_1^1(7)C_1^1(6)C_1^1(7)R_2^2(17)C_1^1(6)C_1^1$

La combinaison de toutes les liaisons, donne une infinité de graphes à plusieurs niveaux pour ce la nous nous somme limités à la combinaison binaire des liaisons, qui donne des chaînes finies et des cycles avec des degrés variables (**Tableau 20**). On utilise le terme basique pour décrire le graphe contenant le plus petit degré et le terme complexe pour décrire le graphe ayant le plus haut degré. Le graphe binaire de base de la structure étudiée est D_2^2

le graphe binaire complexe est C_2^2 (, Ainsi la cohésion du cristal est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de différents types à différentes combinaisons

	а	b	с	d	е	f
03- H1001 a	C ₁ ¹ (7)	C ₂ ² (13)	C2(14)	R ₃ ³ (20)	R ₃ ³ (17)	$R_3^3(17)$
C1- H1O2 b	C ₂ ² (13)	$C_{1}^{1}(6)$	$R_3^2(11)$	$D_2^2(7)$	D ₂ ² (7)	$D_2^2(7)$
C2- H2O2 c	C ₂ ² (14)	R ₃ ² (11)	C ₁ ¹ (7)	C ₂ ² (15)	$R_4^3(20)$	R ₄ ⁴ (25)
C3- H3O4 d	R ³ (20)	D ₂ ² (7)	C22(15)	R ² (17)	D ₂ ² (7)	$D_2^2(7)$
C5- H5O2 e	R ³ ₃ (17)	D ₂ ² (7)	R ₄ ³ (20)	D ₂ ² (7)	$C_1^1(6)$	R ² ₂ (13)
C5- H504 f	R ³ ₃ (17)	D ₂ ² (7)	R ₄ ⁴ (25)	D ₂ ² (7)	R ₂ ² (13)	C ₁ ¹ (7)

Tableau 20: Motifs unitaires et graphes binaires dans la structure étudiée

VI. Conclusion:

Après avoir synthétisé un nouveau composé zwitterion organique $C_9H_9NO_4$ formé d'une entité organique on a réalisé une étude structurale détaillée afin d'étudier la conformation et les différentes interactions intermoléculaires.

La cohésion dans l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène fortes de type $\tilde{O}H...O$, et faibles de type $\tilde{C}H...O$, ce qui nous a permis de déterminer leurs graphes binaires, formés principalement par des cycles et des chaînes infinies.

La construction des graphes du modèle des liaisons hydrogène du composé étudié donne un graphe unitaire $N1 = C_1^1(7)C_1^1(6)C_1^1(7)R_2^2(17)C_1^1(6)C_1^1$ La combinaison deux à deux des six liaisons hydrogène conduit à 15 graphes binaires. Le graphe binaire de base de cette structure est partagé entre $C_2^2(, D_2^2, D_2^2)$



I. Introduction

I.1. La cytosine:

La cytosine ou 6-aminopyrimidine-2-one, (figure 53) est une base azotée, et plus exactement une base pyrimidique principale constituant de l'ADN. Elle est toujours appariée avec la guanine par des liaisons hydrogène, contribuant ainsi à l'élaboration de la double hélice de l'ADN. Dans le but d'étudier la réactivité de cette base et les modèles de liaisons hydrogène qu'elle établit avec son environnement, une synthèse à base de la cytosine et de l'acide maléique a été réalisée. Cette synthèse a abouti à un nouveau composé maléate de cytosinium cytosine: Une recherche bibliographique a mis en évidence quelques composés, à base de cytosinium qui sont: le cytosinium bisulfate^[1], le di(1-methylcytosinium) tetrachlorocobaltate (II)^[2], 2-(2-Pyridyl) pyridinium triiodide^[3], le bis(cytosinium) tetrachlorodimethylstannate(IV)^[4], le bis(1methylcytosinium) tetrachlorocuprate(II)^[5], le 5-fluorocytosinium salicylate^[6]. le cytosinium nitrate^[8], le hydrochloride^[7], le cytosinium bis(5-bromocytosinium) tetrachloropalladate(II)^[9], le tri dicytosinium tetrachlorozincate^[10], le bis(1-methylcytosinium) tetrachlorocuprate^[11], le cytosinium hemitetrachlorozincate-cytosine^[12] et le cytosinium dihydrogenmonophosphate^[13].



Figure 53: La cytosine

^[4] Cassellato, U., Graziani, R., Martelli, M., plazzogna, G. (1995). Acta Cryst . C51, 2293-2295.

- ^[8] Cherouana, A., Benali-Cherif, N., Bendjeddou, L. (2003). Acta Cryst. E59, o180-o182.
- ^[9] Casellato, U., Ettorre, R., Graziani, R., (1993). Acta Cryst.C49, 956-957.
- ^[10] Bourne, P. E., Taylor, M. R. (1983). Acta Cryst. C39, 430-432.

^[1] Cherouana, A. (2004). Thèse D'état .Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine.

^[2] Hillgeris, E. C., Lippert, B. (1994). Acta Cryst. C50, 670-671.

^[3] Fialho De Assis, E., Howie, A., Wadell, L. (1996). Acta Cryst. C52, 955-957.

^[5] Valle, G., Ettorre, R., Peruzzo, V. (1995). Acta Cryst . C51, 2273-2275.

^[6] Parabakaran, P., Murugesan. S., Muthiah, P. T., Bocelli, G., Righi, L. (2001). Acta Cryst. E57, o933-o936.

^[7] Neil, S. M. (1977). Acta Cryst. B33, 1079-1082.

^[11]Ogawa, K., Nishitani, K., Fujiwara, T., Shirotake, S., Tomita, K.-L. (1979). Acta Cryst. B35, 965-967.

^[12] Fujinami, F., Ogawa, K., Arakawa, Y., Shirotake, S., Fujii, S., Tomita, K. I. (1979). Acta Cryst . B35, 968-970.

^[13] Bagieu-Beucher, M. (1990). Acta Cryst . C46, 238-240.

I.2. L'acide maléique:

L'acide maléique est un diacide carboxylique, l'acide Z-butènedioïque. Cette molécule est le diastéréoisomère de l'acide fumarique, la configuration montre que les groupements carboxyles, caractéristiques des acides organiques sont placés sur un plan du même côté de la liaison éthylénique, (**figure54**) c'est-à-dire de la double liaison carbone-carbone, rigide. Les sels de ses anions et les esters sont appelés maléates.

L'acide maléique est moins stable que son isomère fumarique, car la proximité des groupements carboxyles rend aisée une deshydratation en anhydride maléique, découverte par le chimiste Kekulé. L'acide maléique, par sa double liaison est susceptible de réaction d'addition radicalaire, est aussi un monomère. Associé à l'acide acrylique (CH₂=CHCOOH), il permet d'obtenir des copolymères acrylomaléiques, qui présentent malgré un coût élevé un intérêt en tant qu'adjuvant actifs de détergents. L'acide maléique est plus stable que son isomère Z, il est totalement plan et la planéité favorise la mésomérie O=C-C=C-C=O.



Figure 54: L'acide maléique

II. Partie Expérimentale:

II.1. Synthèse de composé maléate de cytosinium cytosine:

A une quantité de cytosine préalablement dissoute dans de l'eau distillée sous agitation pendant 5minutes, est rajoutée de l'acide maléique (aussi dissout dans de l'eau distillée, (1M) avec une stœchiométrie 1/1.



La solution est laissée sous agitation pendant 20 minutes à une température ambiante. L'évaporation lente conduit, quelques jours après, à des beaux cristaux prismatiques incolores, de **maléate de cytosinium cytosine (Figure 55).**



Figure 55: Monocristaux incolores, du composé CYTMAL

II.2. Protonation du cation organique

L'utilisation de l'acide maléique laisse prévoir une libération partielle des protons ce qui conduit par conséquent à une protonation de la matrice organique sur le site susceptible d'accepter un proton à savoir les atomes d'azote N3.



Figure 56: Site de protonation de la cytosine $\sim 70 \sim$

La recherche bibliographique sur tous les composés hybrides ayant comme matrice organique la cytosine, a révélé que cette dernière est toujours monoprotonée au niveau de l'atome N(3), une étude comparative des distances est angles de liaison du composé étudié avec la structure du cytosinium nitrate^[1], et cytosinium perchlorate^[2] a été établie, on remarque que le cation cytoinium présente des distances et angle de liaison comparables avec ceux cités dans la littérature (**tableau 21**).

Distance (Å)	Présent travail	Sytosinium perchlorate	cytosinium nitrate
O7b-C2b	1.233(2)	1.212(3)	1.2084(18)
N3b-C4b	1.353(3)	1.361(3)	1.3510(19)
N3b-C2b	1.369(2)	1.377(3)	1.3799(19)
N1b-C6b	1.351(3)	1.356(3)	1.355(2)
N1b-C2b	1.361(3)	1.358(3)	1.3670(18)
N4b-C5b	1.318(3)	1.304(3)	1.310(2)
C4b-C5b	1.418(3)	1.421(3)	1.415(2)
C5b-C6b	1.336(3)	1.343(3)	1.339(2)
Angle(°)			
C2b-N3b-C4b	121.58(16)	125.26(19)	125.29(12)
C2b-N1b-C6b	122.36(15)	123.3(2)	122.86(13)
N3b-C4b-N8b	117.62(17)	119.7(2)	118.85(13)
N8b-C4b-C5b	122.5(2)	123.2(2)	123.60(14)
N3b-C4b-C5b	119.88(19)	117.1(2)	117.55(13)
C6b-C5b-C4b	117.6(2)	118.3(2)	118.11(14)
O7b-C2b-N1b	121.43(15)	124.3(2)	123.60(13)
O7b-C2b-N3b	121.44(17)	121.2(2)	122.19(13)
N1b-C2b-N3b	117.13(14)	114.50(18)	114.21(21)
N1b-C6b-C5b	121.47(18)	121.6(2)	121.97(14)

Tableau 21: Comparaison des distances (Å) et angles (•) de liaisons du cation organique cytosinium :Présent travail, cytosinium perchlorate et cytosinium nitrate.

III. Etude cristallographique

III.1. Conditions d'enregistrement des intensités:

L'enregistrement des intensités diffractées par un cristal de couleur blanche et de dimensions ($0.3 \times 0.15 \times 0.1$) mm a été réalisé à température ambiante sur un diffractomètre *Mach3* automatique à géométrie Kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD,

^[1] Benali-Cherif. N, Cherouana, A., Bouchouit, K., Bendjeddou, L. (2003). Acta Cryst. E59, o983-o985

^[2] Bendjeddou, L. (2004). Synthèse et caractérisation par diffraction des RX de nouveaux composés hybrides. Thèse de docteur. Université de Constantine.

utilisant la radiation K α de Mo (λ = 0.71073 Å) dans un domaine angulaire en θ allant de 2.36 à 30.89°.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le **Tableau 22.**

Données cristallographiques	
$C_4OH_6N_3^+$. $C_4H_3O_4^-$. $C_4OH_5N_3$	Z = 4
Mr = 195.17	$D_x = 1.53 g/cm$
monoclinique	
C2 /c	Radiation Ka du Mo
$\lambda = 0.71073$ Å	
a =27.3230 Å	$\theta = 2.36 - 30.89^{\circ}$
b = 7.3620 Å	$\mu = 0.125 \text{mm}^{-1}$
c =14.6740 Å	T = 293(2) K
$\beta = 93.90 \text{ Å}$	Prismatiques, incolore
$V = 2944.85(5) Å^3$	0.3 x 0.15 x 0.1 mm
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre Kappa CCD	$R_{int} = 0.085$
Mode de balayage ω ,	h = 0 -> 35
3631 réflexions mesurées	k = 0 -> 9
26 réflexions indépendantes	1 = -19-> 19
3662 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	1 19719
3002 Tenexions avec 1 > 20(1)	

Tableau 22: Données cristallographiques	s et Conditions d'enregistrement.
---	-----------------------------------

III.2. Résolution et Affinement de la structure:

La résolution structurale et les calculs d'affinement, du composé **CYTMAL**, ont été effectués en réalisant le traitement des données de diffraction à l'aide des différents programmes disponibles dans le package WinGX.

La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes, dans le système monoclinique, à l'aide du programme SIR2004.

Les atomes d'hydrogène du cycle aromatique cytosinium, cytosine, et maléate ont été localisés sur des cartes de Fourier différence tridimensionnelles, en fixant les distances C-H; N-H et O-H à 0.96 Å; 0.89 Å et 0.82 Å, respectivement avec un facteur thermique isotrope Uiso [Uiso (H) = 1.2 Ueq (C) et Uiso (H) = 1.5 Ueq (N, O)].

Affinement en F^2 R = 0.056 wR = 0.166	$w = 1/[\sigma^{2}(F_{o}^{2}) + (0.1228P)^{2} + 1.0732P]$ où P = (F_{o}^{2} + 2F_{c}^{2})/3
S = 1.09	(Δ/) _{max} < 0. 499
2662 réflexions	(Δ /) _{min} = -0.490 e/ Å ³

Tableau 23: Affinement de la structure

Les coordonnées atomiques, les facteurs de déplacement thermiques équivalents, isotropes et anisotropes des différents atomes de **CYTMAL** dans *le Tableau 1. Annexe 2. Le Tableau 2. Annexe2*, contient les facteurs d'agitation thermiques anisotropes.

III.3. Description de la structure:

L'unité asymétrique du composé hybride **maléate de cytosinium cytosine** est constituée d'un anion maléate $C_4H_3O_4^-$ et un cation organique cytosinium ($C_4H_4O^+$ - NH_2), et d'une molécule neutre la cytosine (**Figure 57**).



Figure 57: L'unité asymétrique du composé(CYTMAL)

La structure étudiée est formée par une alternance de couches anioniques et de couches cationiques (**Figure 58**).



Figure 58: Vue en perspective de la structure.

III.3.1. Partie anionique:

L'entité anionique se déploie en zigzag le long de l'axe c à x = 0 et x = 1/2, donnant naissance a des couches parallèles au plan (ac) (**figure 59**).



Figure 59: Vue en perspective de l'entité anionique

III.3.2. Partie cationique:

L'entité cationique contient le cytosinium, elles s'enchaînent en zigzague le long de l'axe c à x = 1/4 et x = 3/4, et se développe sous forme de plans en alternance de cytosinium, cytosine suivant l'axe b (figure 60).



Figure 60: Vue en perspective de l'entité cationique

III.4. Liaisons hydrogène dans le CYTMAL:

Des réseaux tridimensionnels de liaisons hydrogène, formés à partir des groupements de cytosinium, cytosine et maléate sont observés dans le composé organique étudié.Les liaisons hydrogène caractéristiques de ce composé sont reportées dans le **Tableau 24**

		• •	-	
D-HA	D-H	HA	DA	D-HA
O1H3O3 ⁽ⁱ⁾	1.2700	1.1500	2.414(2)	173.00
N3BH3BN3A ⁽ⁱ⁾	0.8700	1.9700	2.836(2)	176.00
N1AH1AO4 ^(v)	0.9400	1.8100	2.743(2)	172.00
N8AH1NO7A ^(vi)	0.8300	2.0600	2.834(2)	156.00
N8AH2NO7B ⁽ⁱ⁾	0.8700	2.0000	2.857(2)	170.00
N1BH1BO2 ⁽ⁱⁱ⁾	1.0100	1.7700	2.769(2)	174.00
N8BH3NO7B ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9300	2.0000	2.847(2)	151.00
N8BH4NO7A ⁽ⁱ⁾	0.9100	1.9300	2.843(2)	173.00

Tableau 24: Liaisons hydrogène dans le composé CYTMAL (Å, •).

Les coordonnées asymétriques: (i) x, y, z. (ii) -x, +y, -z+1/2. (iii) x, +y-1, +z. (iv) -x, +y-1, -z+1/2. (v) -x+1/2, -y+1/2, -z. (vi) x, +y+1, +z.

L'arrangement structural du composé **maléate de cytosinium cytosine** est caractérisé par deux types de liaisons hydrogène modérées *N-H...O* et *O-H...O*, entre les anions et les cations, assurées par quatre donneurs et six accepteurs. Une interaction intramoléculaire forte de type *O-H...O*, une interaction intra unité asymétrique forte de type *N-H...N* et six interactions intermoléculaires modérées de type *N-H...O* sont formées à partir de deux cations **cytosinium** deux **cytosines** et deux anions **maléate**. Les interactions entre l'anion et le cation organique dans l'unité asymétrique est assurée par des liaisons hydrogènes de type *N-H...O*, *N-H...N* et

O-H...O Ces trois interactions sont observées entre le cation **cytosinium**, la cytosine et l'anion *maléate* (Figure 61).



Figure 61: Liaisons hydrogène intra-unité asymétrique.

III.4.1. Environnement des différentes entités :

III.4.1.1. Environnement de l'ion maléate $C_4H_3O_4$:

L'ion maléate est attaché par l'entité cytosinium; cytosine suite à l'existence de deux interactions intermoléculaires de type N-H...O. On remarque que les atomes d'oxygène O2, et O4 sont engagés dans les deux liaisons hydrogène N-H...O.



Figure 62: Les différentes interactions intermoléculaires et intramoléculaires avec l'anion maléate $C_4H_3O_4^-$

III.4.1.2. Environnement de l'ion cytosinium $C_4N_3OH_6^+$.

L'entité cationique du composé étudié, est engagée dans cinq interactions intermoléculaires via tous les -NH2, -NH, -CO et On note aussi qu'il existe :

-Une interaction cation-cation, de type N-H..O donneur et accepteur, le même type d'interaction intermoléculaires est observé dans les composés dibromo bis(cytosine) cadmium, fluoro cytosinium salicylate^[1], bis (1methyl cytosinium) tetra chloro cuprate^[2], bis (cytosinium) tetrachloro dimethyl stannate^[3], di (1-methyl cytosinium) tetra chloro cobaltate^[4], cytosinium hydrochloride^[5].

-Une interaction cation-anion de type N-H...O.

-Trois interactions cytosinium- cytosine de type N-H...O et N-H...N.



Figure 63: Les différentes interactions intermoléculaires avec le cation cytosinium.

^[1] Parabakaran, P., Murugesan, S., Muthiah, P. T., Bocelli, G., Righi, L. (2001). Acta Cryst.E57, o933-o936.

 ^[2] Ogawa, K., Nishitani, K., Fujiwara, T., Shirotake, S., Tomita, K. L. (1979). Acta Cryst.B35, 965-967.
^[3] Cassellato, U., Graziani, R., Martelli, M., plazzogna, G. (1995). Acta Cryst. C51, 2293-2295.

^[4] Hillgeris, E. C., Lippert, B. (1994). Acta Cryst. C50, 670-671.

^[5] Neil, S. M. (1977). Acta Cryst. B33, 1079-1082.

III.5. Graphes et Motifs des liaisons hydrogène:

La cohésion dans l'arrangement atomique du composé *CYTMAL* est assurée par l'existence de huit liaisons hydrogène différentes (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*), dont deux sont fortes de type *O-H...O et N-H..N* et six modérées de type *N-H...O*. Pour étudier la corrélation de ces liaisons, on utilise la théorie des graphes de Bernstein.

III.5.1. Liaisons hydrogène de type O-H...O:

III.5.1.1.graphe unitaires

L'anion maléate forme une liaison hydrogène intramoléculaire de type O-H...O. conduit ainsi à un graphe unitaire N1 = S (Figure 64).



Figure64:Graphe unitaires de la liaison a

III.5.2. Liaisons hydrogène de type N-H...N:

III.5.1.1.graphe unitaires :

La liaison hydrogène intra unité asymétrie entre la cytosine et le cytosinium de type N-H...N est décrite un graphe unitaire N1 = D





III.5.3. Liaisons hydrogène de type N-H...O : III.5.3.1. Les graphes unitaires :

• Les chaines finies :

La structure maléate de cytosinium cytosine présente six liaisons hydrogène, de type N-

H...O, les liaisons notés respectivement c, d, e, f, g, h.

Les liaisons hydrogène c, e, f et h donne le graphe unitaire correspondant est NI = D avec un atome donneur et un atome accepteur (figure 66).



Figure 66: Graphe unitaires de la liaison e et h

• Les chaines infinies:

Les deux liaisons hydrogène d et g conduit à une chaîne infinie $C_{\frac{1}{4}}^{\frac{1}{4}}$ de six motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 67).



Figure 67: Chaîne infinie formée par la liaison hydrogène d ou g.

III.5.3.2. Les graphes binaires:

Les deux liaisons (a, c), (a, f) et (c, d) forment une chaîne finie D_2^2 de six motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 68).



Figure 68: Graphe binaire des deux liaisons

Les deux liaisons (b, c), (b, d) (b, f) et (b, g) (e, f) forment une chaîne finie D_2^2 de sept motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 69).



Figure 69 : Graphe binaire des paires de liaisons (b, d) et (b, g)

La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires (b, e) et (b, h) conduit à un cycle R_2^2 de huit motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 70).



Figure 70 : Graphe binaire des paires de liaisons (b, e)et(b, h)

Les deux liaisons (*c*, *d*) *et* (*h*, *f*) forment une chaîne finie D_2^2 de neuf motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 71).



Figure 71 : Graphe binaire de deux liaisons (c, d) et (h, f)

Les deux liaisons (c, h) forment une chaîne finie D_2^2 de huit motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 72).



Figure 72 : Graphe binaire de deux liaisons c et h

Les deux liaisons (d, e) (g, h) forment une chaîne finie D_2^2 de cinq motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 73).



Figure 73 : Graphe binaire des deux liaisons d et e

Les deux liaisons (d, h) et (e, g) forment une chaîne finie D_2^1 de cinq motifs, mettant en jeu deux donneurs et un accepteur (Figure 74).



Figure 74: Graphe binaire des deux liaisons d et h

La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires (e, h) conduit à un cycle R_2^2 (de douze motifs, mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs (Figure 75).



Figure 75: Graphe binaire des deux liaisons e et h

III.5.3.3. Les graphes ternaires:

La combinaison de trois liaisons hydrogène intermoléculaires (bgb) conduit à une chaine D_3^3 (de dix motifs, mettant en jeu trois donneurs et trois accepteurs (Figure 76).



Figure 76: Graphe ternaire des liaisons b, g et b

La combinaison de trois liaisons hydrogène intermoléculaires (*ach*) conduit à une chaine D_3^3 (de onze motifs, mettant en jeu trois donneurs et trois accepteurs (Figure 77).



Figure 77: Graphe ternaire des liaisons a, c et h

III.5.3.4. Les graphes quaternaires:

La combinaison des deux liaisons hydrogène intermoléculaires (d, h et g) conduit à un cycle R_3^3 (de seize motifs, mettant en jeu trois donneurs et trois accepteurs (Figure 78).



Figure 78: Graphe ternaire des liaisons d, h et g

L'interconnexion entre ces groupements permet la formation de clusters (Figure 79).



Figure 79: Graphe ternaire des deux liaisons.

Le graphe unitaire du composé maléate de cytosinium cytosine, est N1 =

SDD C_{1}^{1} DDD C_{1}^{1}

Le graphe binaire de base caractérisant la structure **CYTMAL** est formée par une chaîne finie de huit motifs D_2^2 quant au graphe binaire complexe, il contient un cycle de huit motifs R_2^2 mettant en jeu deux donneurs et deux accepteurs et un cycle de 12 motifs R_2^2 (Les différents graphes binaires présents dans la structure étudiée sont sous forme de cycles et de chaînes infinies et finies et représentés dans le **Tableau 25**.

	a	b	С	d	е	f	g	h
01-	S	Pas de	$D_{a}^{2}(6)$	Pas de	Pas de	$D_{2}^{2}(6)$	Pas de	Pas de contact
H3O3		contact	-2	contact	contact	-2/	contact	
N3B-		D	$D_{2}^{2}(7)$	$D_{2}^{2}(7)$	$R_{2}^{2}(8)$	$D_{2}^{2}(7)$	$D_{2}^{2}(7)$	$R_{2}^{2}(8)$
H3BN3		D	-2007	-2007	2	-2007	-2	22
A								
h								
NI A			D	$\mathbf{n}^2(\mathbf{c})$	$p^2(0)$	$p^{2}(10)$	Pas de	n2(o)
			D	$D_{2}(0)$	$D_{2}(9)$	$D_2(10)$	i us ue	$D_{2}(0)$
				<u></u>	n2(=)	p2(4p)	D 1	n1 (=)
INðA-				$C_{1}^{1}(6)$	$D_{2}^{2}(5)$	$D_{2}^{2}(10)$	Pas de	$D_2^{+}(5)$
H1N07							contact	
N8A-					D	$D_2^2(7)$	$D_2^1(5)$	$R_2^2(12)$
H2N07						-		
N1B-						D	$D_{0}^{2}(9)$	$D_{2}^{2}(9)$
H1B02							-2/	-25-2
N8B-							$C^{1}(6)$	$D_{2}^{2}(5)$
H3N07							~1(0)	-2.57
N8B-								D
H4N07	_							D

Tableau 25: Motifs unitaires et graphes binaires dans la structure étudiée

IV. Conclusion :

La structure cristalline du composé **maléate de cytosinium cytosine** cristallise dans le groupe d'espace $C_{2/C}$ du système monoclinique, est construite à la base d'une unité asymétrique constituée de cations *cytosinium C*₄N₃OH₆⁺, *l'ion maléate* C₄H₃O₄⁻et la **cutosyne** C₄N₃OH₅.

La cohésion intermoléculaire entre les anions et les cations est assurée par un réseau de liaisons hydrogène forte (*O-H...O*), modéré (*N-H...O*) entre le cation organique *cytosinium* et l'anion *maléate*.

Dans la structure une étude détaillée des différentes liaisons hydrogène, assurant la cohésion dans l'édifice cristallin, nous a permis de déterminer leurs graphes binaires, formés principalement par des cycles et des chaînes finies et infinies, ainsi que les graphes d'ordre supérieurs entre plusieurs types de liaisons.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'intègre dans le cadre d'un programme de recherche ayant pour objectif la synthèse et la caractérisation structurale de nouveaux matériaux à base d'anions et de cations organiques. Cet axe de recherche vise l'obtention de composés organiques ayant des propriétés intéressantes et pouvant servir de mimes pour expliquer certains mécanismes bio-organiques vu de leur richesse de liaisons hydrogène. Dans ce contexte, notre travail s'intéresse plus particulièrement aux diacides organiques (fumarique, maléique) aux bases azoté (pyridine, cytosine) où deux nouveaux composés organiques ont été synthétisés et caractérisés par la technique de diffraction des RX sur monocristaux.

Avant d'entreprendre l'étude structurale des composés obtenus, nous avons abordé une présentation rapide des notions de base et quelques calculs pour examiner le principe de l'affinement des structures, aussi on a discuté comment calculer la géométrie moléculaire à partir des informations obtenues par les méthodes de détermination structurales par diffraction des rayions X.

Une étude structurale sur deux composés originaux à savoir le 2S-CPYRPRO et le CYTMAL, est présentée afin de déterminer les différentes interactions possibles entre les groupes fonctionnels. Dans le composé 2S-CPYRPRO. L'unité asymétrique du composé est formée d'une entité organique sous forme zwitterionique.

L'unité asymétrique est formée par des doubles chaines de zwitterions qui se développent le long de l'axe b par symétrie d'un axe hélicoïdal **2**₁parallèle à b.

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

La construction des graphes du modèle des liaisons hydrogène du composé étudié donne un graphe unitaire N1 = $C_1^1(7)C_1^1(6)C_1^1(7)R_2^2(17)C_1^1(6)C_1^1$. Le graphe binaire de base de cette structure est partagé entre $C_2^2(, D_2^2)$ graphe binaire complexe est $R_2^2(.$

La synthèse du deuxième composé **maléate de cytosinium cytosine** permet d'étudier les différents types d'interactions intermoléculaires présents dans ce composé organique.

L'étude structurale et l'interprétation détaillée des liaisons hydrogène a mis en évidence l'existence de deux types de liaisons hydrogène moyennes N-H...N, N-H...O entre le cation, l'anion et la cytosine.

L'anion organique maléate de ce composé forme une liaison hydrogène forte intramoléculaire forte de type O-H...O.

La construction des graphes binaires des liaisons de type O-H...O, N-H...O et N -H...N et leurs combinaisons conduit à des chaînes finies et infinies, et aussi à un enchaînement cyclique de liaisons hydrogène.

Le graphe unitaire de la structure N1 =SDD $C_{1}^{1}DDD$ C_{1}^{1} . Le graphe binaire de base de la structure étudiée est partagé entre D_{2}^{1} et le graphe binaire complexe est R_{2}^{2} (.


Autres réactions chimiques non abouties

Durant la préparation de ce magister, on a réalisé une série de synthèse dans le bute d'obtenir des composés à transfert de protons, ces réaction n'ont pas aboutie et on retrouve souvent les produits de départ ou des formes « zuitterion », il s'agit des réactions avec les acides organiques suivants :

- Le maléique
- Le succinique
- L'adipique
- Le citrique

Et les bases azotés suivantes :

- L'Adénine
- La guanine
- La thymine

(2S)-3-carboxy-2-(pyridinium-1-yl)propanoat®

Tableau 1. Positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes correspondants ($A^2 x 10^3 U(eq)$ est définie comme le 1/3 du tenseur.

Atome	x	у	z	U(eq) [Ang^2]
01	0.31698(19)	0.08472(15)	0.41373(10)	0.0518(5)
02	0.59946(17)	0.14763(15)	0.41128(9)	0.0450(4)
03	0.3777(2)	0.78363(16)	0.47088(9)	0.0548(5)
O4	0.4443(2)	0.71582(17)	0.33098(8)	0.0515(4)
Ν	0.23163(16)	0.37954(15)	0.32533(8)	0.0289(3)
C1	0.0912(2)	0.3683(3)	0.37719(11)	0.0441(5)
C2	-0.0712(3)	0.3779(3)	0.34148(15)	0.0581(7)
C3	-0.0913(3)	0.3990(3)	0.25094(14)	0.0588(7)
C4	0.0542(3)	0.4100(3)	0.19873(13)	0.0599(7)
C5	0.2157(3)	0.4009(3)	0.23650(11)	0.0440(5)
C6	0.4452(2)	0.17968(17)	0.39844(9)	0.0322(4)
C7	0.40754(19)	0.36376(18)	0.36454(10)	0.0292(4)
C8	0.4324(2)	0.49234(17)	0.44036(10)	0.0328(4)
C9	0.4195(2)	0.67607(18)	0.40787(10)	0.0344(4)
H1	0.10431	0.35369	0.43846	0.0529
H10	0.36371	0.88955	0.45121	0.0822
H2	-0.16775	0.37030	0.37831	0.0698
H3	-0.20094	0.40556	0.22565	0.0705
H4	0.04320	0.4238	0.13730	0.0719
Н5	0.31384	0.40934	0.20083	0.0528
H6	0.49187	0.39082	0.31772	0.0351
H7	0.34510	0.47249	0.48575	0.0393
H8	0.54495	0.47435	0.46745	0.0393

<u>**Tableau 2:**</u> Facteurs d'agitation thermique anisotropes $(A^2 \times 10^3)$

Atome	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
01	0.0512(8)	0.0254(5)	0.0787(10)	0.0084(6)	-0.0061(7)	-0.0016(5)
02	0.0413(7)	0.0432(6)	0.0504(7)	0.0051(5)	-0.0052(5)	0.0110(5)
03	0.0878(10)	0.0255(6)	0.0511(7)	-0.0004(5)	0.0064(7)	0.0041(6)
			~ {	88~		

	Annexe						
04	0.0772(10)	0.0365(6)	0.0409(6)	0.0078(5)	0.0023(6)	-0.0067(6)	
Ν	0.0325(6)	0.0271(5)	0.0271(6)	0.0022(4)	-0.0017(4)	-0.0010(4)	
C1	0.0384(9)	0.0593(11)	0.0347(8)	0.0100(7)	0.0029(7)	-0.0010(8)	
C2	0.0359(9)	0.0799(14)	0.0586(11)	0.0112(10)	0.0029(9)	-0.0059(10)	
C3	0.0433(10)	0.0707(13)	0.0623(12)	0.0105(10)	-0.0185(10)	-0.0064(9)	
C4	0.0613(13)	0.0824(15)	0.0361(9)	0.0085(9) -0	.0154(9)	-0.0012(12)	
C5	0.0496(9)	0.0551(10)	0.0274(7)	0.0046(7) -0	.0024(7)	0.0012(8)	
C6	0.0421(8)	0.0242(6)	0.0302(7)	-0.0026(5) -0	0.0025(6)	0.0059(5)	
C7	0.0300(7)	0.0279(7)	0.0297(6)	0.0013(5) -0	.0007(6)	0.0019(5)	
C8	0.0416(8)	0.0248(7)	0.0321(7)	0.0009(5) -0	.0051(6)	-0.0001(6)	
С9	0.0379(7)	0.0270(7)	0.0382(7)	0.0021(6) -0	.0041(7)	-0.0037(6)	

<u>**Tableau 3**</u>: Distances interatomiques [Å]

O1-C6	1.257(2)	C6-C7	1.5457(19)
O2-C6	1.233(2)	C7-C8	1.525(2)
O3-C9	1.301(2)	C8-C9	1.5118(19)
O4-C9	1.2074(19)	C1-H1	0.9300
03-H10	0.8800	С2-Н2	0.9300
N-C5	1.346(2)	С3-Н3	0.9300
N-C7	1.4860(19)	C4-H4	0.9300
N-C1	1.337(2)	С5-Н5	0.9300
C1-C2	1.366(3)	С7-Н6	0.9800
C2-C3	1.374(3)	С8-Н7	0.9700
C3-C4	1.372(3)	С8-Н8	0.9700
C4-C5	1.372(3)		

Tableau 4: Angles de liaisons [°]

С9-О3-Н1О	113.00	N-C1-H1	119.00
C1-N-C7	120.51(12)	С2-С1-Н1	120.00
C5-N-C7	118.97(14)	С1-С2-Н2	120.00
C1-N-C5	120.50(15)	С3-С2-Н2	120.00
N-C1-C2	120.98(16)	С2-С3-Н3	121.00
C1-C2-C3	119.8(2)	С4-С3-Н3	121.00
C2-C3-C4	118.5(2)	С3-С4-Н4	120.00
C3-C4-C5	120.49(18)	С5-С4-Н4	120.00
N-C5-C4	119.79(18)	N-C5-H5	120.00
O1-C6-C7	117.06(13)	C4-C5-H5	120.00
O2-C6-C7	114.85(13)	N-C7-H6	108.00
O1-C6-O2	127.99(14)	С6-С7-Н6	108.00
	00		

	Anne.	xe		
N-C7-C8	110.82(12)	С8-С7-Н6	108.00	
C6-C7-C8	109.78(12)	С7-С8-Н7	109.00	
N-C7-C6	112.24(11)	С7-С8-Н8	109.00	
C7-C8-C9	111.79(12)	С9-С8-Н7	109.00	
03-C9-C8	112.94(13)	С9-С8-Н8	109.00	
O4-C9-C8	122.55(14)	H7-C8-H8	108.00	
03-C9-O4	124.50(14)			

Tableau 5: les liaisons hydrogène

03H10 01	0.8800	1.6600	2.5355(18)	174.00	1_565
C1H1 O2	0.9300	2.2500	3.171(2)	170.00	3_456
С2Н2 О2	0.9300	2.5400	3.283(3)	137.00	1_455
С3НЗ О4	0.9300	2.5400	3.313(3)	141.00	4_545
С5Н5 О2	0.9300	2.5900	3.258(2)	129.00	4_655
С5Н5 О4	0.9300	2.4500	3.162(3)	134.00	4_645

Annexe 2 Maléate de cytosinium sytosin[©]

<u>Tableau 1.</u> Positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes correspondants ($A^2 \times 10^3 U$ (eq) est définie comme le 1/3 du tenseur.

Atome	x	у	Z.	U(eq) [Ang^2]
O7B	0.16072(5)	0.56430(18)	0.20732(10)	0.0424(4)
N1B	0.09917(6)	0.4006(2)	0.26252(11)	0.0381(5)
N3B	0.16405(6)	0.2569(2)	0.19675(11)	0.0351(5)
N8B	0.16704(7)	-0.0524(2)	0.18542(14)	0.0486(6)
C2B	0.14220(7)	0.4151(2)	0.22151(13)	0.0341(5)
C4B	0.14336(7)	0.0931(3)	0.21070(13)	0.0372(6)
C5B	0.09797(7)	0.0829(3)	0.25181(14)	0.0426(6)
C6B	0.07770(7)	0.2387(3)	0.27685(14)	0.0426(6)
O7A	0.26229(5)	-0.02599(18)	0.11978(11)	0.0463(5)
N1A	0.32423(6)	0.1360(2)	0.06504(12)	0.0401(5)
N3A	0.25685(6)	0.2821(2)	0.12209(12)	0.0366(5)
N8A	0.25195(7)	0.5912(2)	0.12395(14)	0.0501(6)
C2A	0.28037(6)	0.1236(2)	0.10314(13)	0.0351(5)
C4A	0.27650(7)	0.4447(3)	0.10339(14)	0.0375(5)
C5A	0.32209(7)	0.4551(3)	0.06307(15)	0.0424(6)
C6A	0.34461(7)	0.2982(3)	0.04544(15)	0.0430(6)
01	0.00030(5)	0.4864(2)	0.12968(10)	0.0444(5)
02	-0.05074(5)	0.6993(2)	0.17253(11)	0.0533(5)
03	0.07416(5)	0.46892(18)	0.04872(10)	0.0416(4)
04	0.12217(5)	0.6614(2)	-0.01921(11)	0.0538(5)
C1	0.08602(7)	0.6294(3)	0.02459(13)	0.0382(6)
C2	0.05598(8)	0.7886(3)	0.04882(16)	0.0493(7)
C3	0.01546(8)	0.7985(3)	0.09370(17)	0.0496(7)
C4	-0.01361(7)	0.6525(3)	0.13491(13)	0.0395(6)
H1B	0.08241	0.51418	0.28254	0.0457
H3B	0.19219	0.26008	0.17230	0.0421
H3N	0.15402	-0.16544	0.19786	0.0584
H4N	0.19671	-0.04883	0.16026	0.0584
H5B	0.08286	-0.02812	0.26102	0.0511
H6B	0.04815	0.23560	0.30476	0.0512
H1A	0.34001	0.02746	0.04959	0.0481
H1N	0.25971	0.69534	0.10954	0.0601
			~ 91 ~	

Annexe					
H2N	0.22261	0.58894	0.14344	0.0601	
H5A	0.33588	0.56640	0.04934	0.0509	
H6A	0.37468	0.30074	0.01935	0.0516	
H1	0.06751	0.89984	0.02927	0.0591	
H2	0.00328	0.91531	0.10046	0.0595	
H3	0.03830	0.46907	0.08517	0.0624	

<u>Tableau 2:</u> Facteurs d'agitation thermique anisotropes $(A^2 \chi 10^3)$

Atome	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O7B	0.0440(7)	0.0232(7)	0.0610(9)	0.0013(6)	0.0117(6)	-0.0017(5)
N1B	0.0397(8)	0.0322(8)	0.0435(9)	0.0020(7)	0.0100(7)	0.0018(6)
N3B	0.0348(8)	0.0238(8)	0.0473(9)	0.0008(6)	0.0079(7)	-0.0008(5)
N8B	0.0534(10)	0.0250(8)	0.0692(12)	-0.0008(8)	0.0164(9)	-0.0024(7)
C2B	0.0367(9)	0.0264(9)	0.0390(9)	0.0015(7)	0.0022(7)	-0.0006(7)
C4B	0.0437(10)	0.0255(9)	0.0420(10)	0.0022(7)	0.0009(8)	-0.0018(7)
C5B	0.0434(10)	0.0355(10)	0.0496(11)	0.0026(8)	0.0088(9)	-0.0105(8)
C6B	0.0409(10)	0.0422(11)	0.0458(11)	0.0029(8)	0.0107(8)	-0.0055(8)
O7 A	0.0445(8)	0.0236(7)	0.0720(10)	0.0009(6)	0.0139(7)	0.0000(5)
N1A	0.0373(8)	0.0315(9)	0.0524(10)	0.0027(7)	0.0095(7)	0.0042(6)
N3A	0.0373(8)	0.0209(8)	0.0519(9)	-0.0004(6)	0.0062(7)	-0.0009(5)
N8A	0.0495(10)	0.0226(8)	0.0798(13)	0.0007(8)	0.0158(9)	-0.0007(7)
C2A	0.0357(9)	0.0251(9)	0.0446(10)	0.0004(7)	0.0036(7)	-0.0004(7)
C4A	0.0391(9)	0.0268(9)	0.0465(10)	0.0015(7)	0.0022(8)	-0.0024(7)
C5A	0.0410(10)	0.0316(10)	0.0551(12)	0.0062(8)	0.0063(8)	-0.0071(8)
C6A	0.0363(10)	0.0421(11)	0.0514(11)	0.0058(9)	0.0082(8)	-0.0027(8)
01	0.0401(7)	0.0387(8)	0.0562(9)	0.0035(6)	0.0156(6)	0.0012(6)
02	0.0450(8)	0.0483(9)	0.0692(10)	-0.0023(8)	0.0239(7)	0.0050(7)
03	0.0417(7)	0.0343(7)	0.0504(8)	0.0028(6)	0.0140(6)	0.0035(5)
04	0.0521(8)	0.0456(9)	0.0673(10)	0.0063(7)	0.0294(7)	0.0002(7)
C1	0.0373(9)	0.0376(10)	0.0403(10)	0.0005(8)	0.0079(8)	0.0010(7)
C2	0.0525(12)	0.0307(10)	0.0669(14)	0.0025(9)	0.0210(10)	-0.0017(8)
C3	0.0511(12)	0.0304(10)	0.0693(14)	-0.0010(9)	0.0188(10)	0.0040(8)
C4	0.0362(9)	0.0384(10)	0.0446(10)	-0.0009(8)	0.0075(8)	0.0018(8)

<u>**Tableau 3**</u>: Distances interatomiques [A]

O7B-C2B	1.233(2)	N3A-C2A	1.370(2)
O7A-C2A	1.238(2)	N3A-C4A	1.348(3)
O1-C4	1.284(3)	N8A-C4A	1.316(3)

~ 92 ~

		Annexe		
O2-C4	1.237(2)	N1A-H1A	0.9400	
O3-C1	1.281(3)	N8A-H2N	0.8700	
O4-C1	1.237(2)	N8A-H1N	0.8300	
01-Н3	1.2700	C4B-C5B	1.418(3)	
О3-Н3	1.1500	C5B-C6B	1.336(3)	
N1B-C6B	1.351(3)	C5B-H5B	0.9300	
N1B-C2B	1.361(3)	C6B-H6B	0.9300	
N3B-C2B	1.369(2)	C4A-C5A	1.417(3)	
N3B-C4B	1.353(3)	C5A-C6A	1.342(3)	
N8B-C4B	1.318(3)	C5A-H5A	0.9300	
N1B-H1B	1.0100	С6А-Н6А	0.9300	
N3B-H3B	0.8700	C1-C2	1.488(3)	
N8B-H4N	0.9100	C2-C3	1.328(3)	
N8B-H3N	0.9300	C3-C4	1.489(3)	
N1A-C2A	1.360(2)	С2-Н1	0.9300	
N1A-C6A	1.357(3)	С3-Н2	0.9300	

<u>**Tableau 4:**</u> Angles De Liaisons [°]

С4-01-Н3	112.00	C4B-C5B-H5B	121.00
С1-О3-Н3	112.00	N1B-C6B-H6B	119.00
C2B-N1B-C6B	122.36(15)	C5B-C6B-H6B	119.00
C2B-N3B-C4B	121.58(16)	O7A-C2A-N1A	121.03(15)
C6B-N1B-H1B	118.00	N1A-C2A-N3A	117.72(14)
C2B-N1B-H1B	119.00	O7A-C2A-N3A	121.25(16)
C2B-N3B-H3B	120.00	N3A-C4A-N8A	117.70(18)
C4B-N3B-H3B	118.00	N8A-C4A-C5A	121.9(2)
C4B-N8B-H4N	124.00	N3A-C4A-C5A	120.44(19)
H3N-N8B-H4N	118.00	C4A-C5A-C6A	117.5(2)
C4B-N8B-H3N	118.00	N1A-C6A-C5A	121.10(18)
C2A-N1A-C6A	122.16(15)	С6А-С5А-Н5А	121.00
C2A-N3A-C4A	121.09(16)	С4А-С5А-Н5А	121.00
C2A-N1A-H1A	118.00	N1A-C6A-H6A	119.00
C6A-N1A-H1A	120.00	С5А-С6А-Н6А	119.00
C4A-N8A-H2N	124.00	O3-C1-O4	123.03(19)
C4A-N8A-H1N	124.00	O4-C1-C2	116.56(19)
H1N-N8A-H2N	111.00	O3-C1-C2	120.42(17)
N1B-C2B-N3B	117.13(14)	C1-C2-C3	130.8(2)
O7B-C2B-N3B	121.44(17)	C2-C3-C4	130.4(2)
O7B-C2B-N1B	121.43(15)	O2-C4-C3	117.18(19)
N8B-C4B-C5B	122.5(2)	O1-C4-O2	123.17(19)
N3B-C4B-N8B	117.62(17)	O1-C4-C3	119.66(17)

Annexe						
N3B-C4B-C5B	119.88(19)	С1-С2-Н1	115.00			
C4B-C5B-C6B	117.6(2)	С3-С2-Н1	115.00			
N1B-C6B-C5B	121.47(18)	С2-С3-Н2	115.00			
С6В-С5В-Н5В	121.00	С4-С3-Н2	115.00			

<u>**Tableau 5**</u>: les liaisons hydrogène [Å et °]

N1A H1A O4	0.9400	1.8100	2.743(2)	172.00	7_555
N1B H1BO2	1.0100	1.7700	2.769(2)	174.00	2_555
N8A H1N07A	0.8300	2.0600	2.834(2)	156.00	1_565
N8A H2NO7B	0.8700	2.0000	2.857(2)	170.00	•
O1 H3O3	1.2700	1.1500	2.414(2)	173.00	•
N3B H3BN3A	0.8700	1.9700	2.836(2)	176.00	•
N8B H3NO7B	0.9300	2.0000	2.847(2)	151.00	1_545
N8B H4NO7A	0.9100	1.9300	2.843(2)	173.00	•

electronic reprint

Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online ISSN 1600-5368 Editors: W.T.A. Harrison, J. Simpson and M. Weil

Cytosinium-hydrogen maleate-cytosine (1/1/1)

Nourredine Benali-Cherif, Wahiba Falek and Amani Direm

Acta Cryst. (2009). E65, o3058-o3059

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





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

Crystallography Journals Online is available from journals.iucr.org

Acta Cryst. (2009). E65, o3058-o3059

Benali-Cherif et al. + C4H6N3O++C4H3O4++C4H5N3O

Résumé

Dans ce travail nous avons abordé un coté de la cristallographie qui est le principe de l'affinement et La résolution de la structure qui conduit aux coordonnées des positions x_j , y_j , z_j d'un atome j ainsi que ses facteurs d'agitations thermiques et son taux d'occupation. Le résultat même à la description de la structure par les longueurs et angles des liaisons chimiques

Nous présentons aussi une étude détaillée des différentes liaisons hydrogène par transfert de protons dans deux nouveaux composés organique où on a définit le site préférentiel, d'addition de la pyridine, sur la double liaison de l'acide fumarique, et de protonation dans la cytosine avec l'acide maléique, nous avons synthétisé et résolu par diffraction des RX deux originaux qui sont :

• (2S)-3-carboxy-2-(pyridinium-1-yl)propanoate.

• maléate de cytosinium cytosine.

Le (2S)-3-carboxy-2-(pyridinium-1-yl) propanoate cristallise dans le groupe d'éspase P $2_1 2_1 2_1$ du système Orthorhombique et la structure révèle une réaction d'addition de la pyridine sur la double liaison de l'acide fumarique. La cohésion dans l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène fortes de type OH...O, et faibles de type CH...O.

Le composé *maléate de cytosinium cytosine* cristallise dans le groupe d'éspase $C_{2/C}$ du système monoclinique.

La cohésion intermoléculaire entre les anions et les cations est assurée par un réseau de liaisons hydrogène forte (*O*-*H*...*O*) modéré (*N*-*H*...*O*).

Mots clés : liaisons hydrogène, (2S)-3-carboxy-2-(pyridinium-1-yl)propanoate, maléate de cytosinium, transfert de proton.

Abstract

In this work we have addressed an aspect of crystallography which is the principle of affinement and the resolution of the structure that leads to the coordinates of the positions x_j , y_j , z_j of an atom j as well as its factors of thermal agitation and the quantity of occupation. The result itself requires the description of the structure and angles of chemical Bonds.

We also present a detailed study of different hydrogene links by transfer of protons into two new organic entities where we have defined the preferential site, adding pyridine onto the double link of the fumaric acide. And for the second molecule, the protonation in the cytosine with maleic acide. We have synthesized and resolved by diffraction of the two original RX :

- (2S)-3-carboxy-2-(pyridinium-1-yl)propanoate.
- maléate de cytosinium cytosine.

The (2S)-3-carboxy-2-(pyridinium-1-yl)propanoate crystalizes in the group of space P 2₁ 2₁ 2₁ of orthhombic system and the structure revealed a reaction of addition of the pyridine on the double link of the fumeric acide.

The cohesion in the cristallin edifice is assured by the strong hydrogene bond of the type OH...O, and of the weak type CH...O,

The entity *maléate de cytosinium cytosine* crystalize in the group of space C_{2/C} of the monoclinic system.

The inter-molecular cohesion between the « anions » and « cations » is assured by a circuit of strong hydrogene bonds (O-H...O) and moderate (N-H...O).

Key Words: Hydrogen Bonds, (2S)-3-carboxy-2-(pyridinium-1-yl)propanoate, maleats of cytosinium, transfer of protons.

الملخص

في هذا العمل قمنا بنتاول جانب من جوانب كيمياء البلورات و المتمثل في مبدأ التتقيح وتحليل البنية الكيميائية الذي يعطي مواقع ¡x z، y، لي ذرة j وعوامل الإثارة الحرارية و نسبة الشغور.

حُيْثُ يتم تحديد البنية بتحديد الأطوال وزوايا الروابط الكيميائية.

وقمنا أيضًا بدراسة مفصلة للروابط الهيدروجينية المختلفة عن طريق تحويل البروتون في المركبات العضوية الجديدة أين نحدد الموقع بإضافة البيريدين على الرابطة المزدوجة لحمض الفماريك fumarique ، و تحويل البروتون في السيتوزين مع حمض المالييك maléique ،بو اسطة التجارب ألمخبريه و نتائج RX وجدنا مركبين أصليين هم:

• (2S)-3-carboxy-2-(pyridinium-1-yl)propanoate.

• maléate de cytosinium cytosine.

الكلمات المفاتحية: الروابط الهيدروجينية, propanoate), ،تحويل ، متعويل الكلمات المفاتحية: الروابط الهيدروجينية, maléate de cytosin) البروتون,